

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11 21	NUMERO 462016	10 AT
	22	FECHA DE PRESENTACION 31-8-77	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 727,811	32 FECHA 29-9-76	33 PAIS Estados Unidos
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J, C07C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE SELENIO A PARTIR DE SOLUCIONES DE URETANO.		
71 SOLICITANTE (S) ATLANTIC RICHFIELD COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Arco Plaza, 515 S. Flower Street, Los Angeles, California, Estados Unidos		
72 INVENTOR (ES) Thomas Anthony Washall y Harry Morgan, ambos de nacionalidad estadounidense		
73 TITULAR (FS)		
74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

PLAN GENERAL Y ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 En la patente de EE.UU. No. 3,895.054 se describe un procedimiento para la fabricación de uretanos (ésteres de ácido carbámico) haciendo reaccionar un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo hidroxilo, por ejemplo alcohol etílico, con monóxido de carbono y un compuesto orgánico ni-

10 La presente invención se refiere a un método efectivo para recuperar el selenio de soluciones de uretano producidas, por ejemplo, por el procedimiento mencionado anteriormente y que contienen selenio que puede ser en forma de selenio per se, compuestos de selenio inorgánico y compuestos

15 de organo-selenio. En razón de la gran reactividad del selenio, cuando se utiliza como catalizador como en la anterior reacción su combinación con compuestos orgánicos se traduce muy frecuentemente en la formación de compuestos de organo-

20 selenio, tales como benzoselenazol, dietil diseleniuro y otros compuestos de selenio solubles que permanecen en solución con el producto de reacción de uretano. En tal reacción, una porción del catalizador selenio, tal como el selenio per se o dióxido de selenio, disulfuro de selenio, etc., se convierte a uno o varios compuestos de organoselenio que pueden

25 clasificarse generalmente como selenoles, seleniuros, benzoselenazoles, ésteres de ácido seleno-carbónico, ácido selénico y ácido selenioso, selenonas y similares. El tipo y número de compuestos de organoselenio que pueden formarse es función de las condiciones de reacción utilizadas para producir los

30 uretanos tales como tiempo, temperatura, presión y disolvente.

Además, los compuestos de selenio inorgánico usados como catalizadores o formados en la reacción pueden también permanecer en solución con el producto uretano.

5 En razón del coste y toxicidad del selenio, es esencial que sea recuperada la mayor cantidad posible del selenio a partir del producto de reacción de uretano y a partir de los compuestos de selenio inorgánicos u orgánicos en forma apropiada para su aprovechamiento como catalizador.

10 En la técnica anterior se han propuesto procedimientos para la recuperación de selenio a partir de ciertos productos de reacción orgánicos y de soluciones acuosas o acídicas. Sin embargo, tales procedimientos de la técnica anterior son generalmente estrechos en ámbito y aplicación y han demostrado poseer poco o ningún valor para la recuperación de selenio
15 a partir de soluciones de uretano que lo contengan.

La patente de EE.UU. No. 3,387.928, por ejemplo, propone disolver un material contentivo de selenio (concentrados y soluciones de minerales) en un ácido acuoso particular y mezclar la solución acídica acuosa con un 2-hidroxietil-n-
20 alquil éter y permitir que la solución resultante repose para efectuar una separación de los valores de selenio dentro de una fase orgánica.

La patente de EE.UU. No. 3,577.216 describe un procedimiento para la recuperación de selenio IV utilizado como
25 catalizador en la producción oxidativa de ácidos carboxílicos. Se describe la extracción selectiva de ácido selenioso en presencia de una solución acuosa de sales inorgánicas, en la cual puede separarse el ácido selenioso por extracción líquido-líquido a contracorriente con un disolvente y tratamiento químico.
30 No se dan detalles de la extracción o del disolvente.

RESUMEN DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un procedimiento para la retirada y recuperación de selenio a partir de soluciones orgánicas que contengan selenio o compuestos respectivos.

5 Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la extracción líquido-líquido de compuestos de selenio a partir de uretanos obtenidos de la conversión catalizada por selenio de un nitrocompuesto orgánico para producir un uretano como se describe por ejemplo en la patente No.
10 3,895.054 mencionada anteriormente e incorporada aquí por referencia. Los productos de uretano crudos producidos por tal procedimiento, que pueden contener uno o varios compuestos de organoselenio así como compuestos de selenio metálicos y/o compuestos de selenio inorgánicos, se destilan para retirar y re-
15 cuperar disolventes de reacción, alcohol no reaccionado y cualquier base de amina tal como trietilamina que pueda hallarse presente. El uretano/selenio restante se pone luego en contacto con o el destilado se intercambia con un hidrocarburo esencialmente insoluble en agua, tal como benceno, xileno, etc.,
20 y después una solución acuosa de hidróxido metálico amónica o alcalina, sin afectar al producto de uretano y minimizar la solubilidad y pérdida de uretano mientras se remueven sustancialmente los compuestos de selenio. Mediante tal procedimiento de la invención se extraen importantes cantidades de los
25 compuestos de selenio dentro de una fase acuosa de hidróxido en tanto que el uretano esencialmente deselenizado permanece en una fase de hidrocarburo. La fase acuosa enriquecida por selenio puede ser separada de la fase de hidrocarburo por un método de separación en fase líquida apropiado, tal como decantación, y la fase cáustica acuosa enriquecida por selenio
30

nuevamente procesada dejando un concentrado de compuesto de selenio que puede tratarse para recuperar el selenio en forma idónea para su reutilización en la reacción de síntesis de uretano.

5 Las ventajas aportadas por el procedimiento de la presente invención, en comparación con los procedimientos conocidos de remoción de selenio, son (1) la relativa simplicidad de agregar un hidrocarburo aromático a un producto de reacción de uretano seguida por una extracción líquido-líquido de
10 compuestos de selenio con una solución acuosa de hidróxido a bajas temperaturas y (2) una extracción relativamente rápida del selenio a partir del uretano sensiblemente sin pérdida alguna del uretano. Los hidrocarburos empleados pueden ser esencialmente insolubles en agua y formar un sistema de dos fases
15 con la solución acuosa de hidróxido.

Por consiguiente, un objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para la recuperación sustancial de selenio valioso a partir de soluciones de uretano contentivas de selenio y la purificación final del uretano.

20 Otro objeto de esta invención es aportar un procedimiento para la recuperación de selenio en una forma apropiada para ser reciclado y reutilizado como catalizador para la síntesis de uretanos a partir de un compuesto orgánico que contenga al menos un grupo hidroxilo con monóxido de carbono y un
25 compuesto orgánico nitrogenado.

Otro objeto de esta invención es recuperar valores contenidos de selenio a partir de soluciones de uretano utilizando una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino o hidróxido amónico para extraer el selenio y recuperarlo a partir
30 de la fase acuosa resultante de solución de hidróxido en una

forma apropiada para su reciclado y reutilización en el proceso de síntesis de uretano.

Estos y otros objetos y ventajas de esta invención se evidenciarán a partir de la descripción que sigue y de las reivindicaciones.

5

DESCRIPCION DE LA INVENCION

Según la presente invención, una solución de uretano que contiene selenio o compuestos del mismo, como por ejemplo una solución de uretano obtenida haciendo reaccionar un compuesto orgánico que contenga al menos un grupo hidroxilo con monóxido de carbono y un compuesto orgánico nitrogenado que contenga al menos un grupo no cíclico, en la cual se une directamente un átomo de nitrógeno a un solo átomo de carbono y se une asimismo a través de un doble enlace a un átomo de oxígeno o de hidrógeno, a elevadas temperaturas y presiones en presencia de un catalizador de selenio metálico o compuesto de selenio y una base y/o agua, se destila para remover el alcohol contenido, por ejemplo alcohol etílico y cualquier base de amina contenida, por ejemplo trietilamina, cuyos materiales son reemplazados o intercambiados por un hidrocarburo aromático, tal como xileno dejando una solución de hidrocarburo que contiene uretanos, compuestos de selenio, y cualesquiera compuestos nitrogenados no reaccionados. Cuando sales metálicas de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y ácidos fosfóricos son usadas como base por el procedimiento de la patente No. 3,895.054, no son por supuesto destiladas, sino que precipitan al efectuarse la adición del hidrocarburo aromático y pueden ser retiradas, por ejemplo, mediante filtración. Después se somete la solución hidrocarburo/uretano;selenio a una extracción líquido-líquido con una solución acuosa de hidróxido

10

15

20

25

30

tal como hidróxido amónico, a temperaturas apropiadas, con preferencia entre 60°C y 90°C, para extraer y retirar compuestos de selenio a partir de la solución hidrocarburo/uretano/selenio a fin de proporcionar una solución de uretano esencialmente deselenizada y recuperar el selenio válido.

La destilación de la solución de uretano efluente crudo para disolver el alcohol no reaccionado y cualquier base de amina o agua puede llevarse a cabo bajo presiones subatmosféricas o atmosféricas a temperaturas de aproximadamente 10 temperaturas ambiente a 200°C y con preferencia de aproximadamente 50°C a 150°C. Los alcoholes y bases de amina pueden separarse de la solución de uretano crudo dejando un residuo de uretanos que contenga compuestos de selenio y posiblemente 15 compuestos nitrogenados no reaccionados, tales como 2,4,dinitrotolueno, que se disuelve después en el hidrocarburo esencialmente insoluble en agua, o pueden intercambiarse el alcohol y la amina con el hidrocarburo durante la destilación en tanto en cuanto el hidrocarburo posea un punto de ebullición más elevado que los alcoholes y la base de amina que se 20 retiran. Tras la adición del hidrocarburo aromático, pueden filtrarse otras bases, por ejemplo acetato potásico, que precipitan a partir de la solución dejando una solución de hidrocarburo/uretano/selenio.

Según se indica anteriormente, la solución de hidrocarburo/uretano/selenio, cuando entra en contacto con la solución acuosa de hidróxido forma dos fases, a saber, una fase 25 de hidrocarburo contentiva de uretano y una fase acuosa de hidróxido contentiva de selenio, cuyas fases se separan fácilmente, por ejemplo por decantación, para efectuar un nuevo procesamiento y recuperar el uretano, el hidrocarburo y el se- 30

lenio.

La cantidad y tipo de compuestos de selenio en el producto de reacción de uretano crudo dependerán generalmente del tipo y cantidad de compuesto de selenio, incluido el selenio per se, empleado para producir el uretano así como de las condiciones de reacción y del uretano que se produzca. Así, la cantidad de selenio en la forma de selenio per se, compuestos de selenio inorgánico o compuestos de organoselenio, puede hallarse comprendida en los límites de aproximadamente 1/2 a 5 por ciento pero será generalmente de aproximadamente 1 a 3 por ciento en peso de la solución de uretano producida, por ejemplo, por el procedimiento que se da a conocer en la patente No. 3,895.054.

Los hidrocarburos aromáticos esencialmente insolubles en agua, o mezclas de los mismos, que pueden emplearse para formar la solución hidrocarburo/uretano/selenio pueden ser benceno y los derivados de benceno alquilo y/o halógeno sustituidos tales como, por ejemplo, xilenos, tolueno, etilbenceno, trimetilbenceno, diclorobenceno, dibromobenceno, etc. Los hidrocarburos preferidos son benceno, xilenos y tolueno.

Si bien, según se indica, pueden emplearse mezclas de los hidrocarburos, es preferible utilizar hidrocarburos individuales a fin de aminorar cualquier problema de recuperación.

Se emplea generalmente desde 80 por ciento en peso y hasta 90 por ciento en peso del hidrocarburo aromático basado en la solución total de hidrocarburo/uretano/selenio para llevar a cabo la extracción líquido-líquido de los compuestos de selenio a partir de la solución al entrar en contacto con la solución acuosa de hidróxido. Pueden usarse cantidades me-

5 nores de los hidrocarburos aromáticos siempre que se produzca un sistema de dos fases en contacto con la solución acuosa de hidróxido. Pueden también usarse mayores cantidades de hidrocarburo, por ejemplo hasta 99+ por ciento, pero se evita dado que no existe ninguna mejora aparente en cuanto a los resultados y, por consiguiente, el hidrocarburo adicional solamente necesitaría la recuperación de un mayor volumen del hidrocarburo a partir del uretano, haciendo el procedimiento económicamente poco atractivo.

10 Los compuestos de hidróxido que pueden emplearse para formar las soluciones de hidróxido acuosas para uso en el procedimiento de la invención son hidróxido amónico e hidróxidos de metal alcalino que son solubles en agua hasta un límite de al menos 12 partes en peso del hidróxido por 100 partes
15 de agua a temperatura ambiente, y son esencialmente insolubles en el uretano que está siendo tratado. Los compuestos de hidróxido usados para preparar las soluciones acuosas para uso en el procedimiento de la invención incluyen hidróxido amónico, hidróxido de cesio, hidróxido de litio, hidróxido potásico, hidróxido de rubidio e hidróxido sódico, siendo preferidos los
20 hidróxidos amónico y sódico.

Las soluciones de hidróxido acuosas pueden agregarse a la solución de hidrocarburo/uretano/selenio a temperaturas ambiente o a temperaturas de hasta 100°C, según la temperatura a la cual haya de llevarse a cabo la extracción. En general, la concentración de la solución acuosa de hidróxido, por ejemplo, una solución al 1 por ciento o al 30 por ciento, y el contenido en compuesto de selenio de la solución hidrocarburo/uretano/selenio que ha de ser tratada determinarán el
25 porcentaje en volumen de solución de hidróxido que haya de
30

agregarse. La relación en volumen de solución de hidróxido acuosa a solución de hidrocarburo/uretano/selenio que puede emplearse para extraer compuestos de selenio por el procedimiento es de aproximadamente 10:1 a 1:100, con preferencia de 1:25 a 1:50.

5

La concentración de los hidróxidos en las soluciones acuosas empleadas puede ser de aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 50 por ciento en peso y con preferencia de aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 30 por ciento en peso.

10

El procedimiento de extracción de la invención puede llevarse a cabo a temperaturas de aproximadamente temperaturas ambiente hasta aproximadamente 100°C o no más elevadas que el azeotropo del hidrocarburo empleado, y agua. Con preferencia, las extracciones se llevan a cabo a temperaturas entre aproximadamente 60° y 90°C.

15

El tiempo de contacto de la solución acuosa de hidróxido con la solución de uretano contentiva de selenio e hidrocarburo, para permitir la extracción de los compuestos de selenio a partir del uretano, puede variar dentro de unos límites de un minuto a varias horas según el compuesto o compuestos de selenio en la solución de uretano que hayan de ser retirados y la temperatura empleada. En general, el tiempo de contacto oscilará entre aproximadamente 5 minutos y una hora. Además, la extracción de una solución de uretano contentiva de selenio puede llevarse a cabo en varias fases o tratamientos sucesivos del refinado con las mismas o distintas soluciones de hidróxido acuoso en cuanto a grado de concentración a fin de lograr óptima extracción y remoción de los compuestos de selenio solubles en hidróxido.

20

25

30

Una vez se ha separado la fase acuosa de hidróxido enriquecida con selenio de la fase hidrocarburo/uretano, por ejemplo por decantación, puede tratarse de diversas formas para recuperar el selenio en forma catalíticamente útil para nueva síntesis de uretano. Un método preferido, en especial cuando se emplean hidróxidos de metal alcalino, es extraer de nuevo los compuestos de selenio de la fase acuosa con un disolvente esencialmente insoluble en agua tras esencialmente neutralizar la solución de hidróxido con un ácido, lo cual neutralizará efectivamente la solución de hidróxido/selenio y permitirá la efectiva extracción con disolvente de los compuestos de selenio a partir de la solución neutralizada.

Los disolventes o mezcla de disolventes que pueden emplearse para extraer de nuevo los compuestos de selenio de la fase de hidróxido acuoso neutralizada incluyen los hidrocarburos saturados esencialmente insolubles en agua tales como n-pentano, isopentano, n-hexano, etil pentano, etc.; hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos halogenados tales como benceno, diclorobenceno, dibromobenceno, xilenos, tolueno, cloroformo, cloruro de metileno, trimetilbenceno, etc.; ésteres tales como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de t-butilo, etc. En la extracción posterior de los compuestos de selenio, se emplean generalmente los disolventes en una relación de disolvente a solución acuosa de hidróxido/selenio de aproximadamente 1:3. Pueden utilizarse relaciones más bajas de disolvente a solución acuosa, por ejemplo 1:5 o inferior, en tanto en cuanto se produzca un sistema de dos fases junto con una extracción efectiva de los compuestos de selenio contenidos. Pueden emplearse cantidades mayores de disolvente respecto a solución acuosa, por ejemplo 1:1, si bien se

evita dado que un exceso de disolvente precisaría de hecho la molesta recuperación de tal disolvente durante la recuperación final del selenio como concentrado a partir de la fase de hidrocarburo.

5 Los ácidos neutralizantes que pueden emplearse en distintas concentraciones incluyen, por ejemplo, ácidos acético, clorhídrico, sulfúrico, hidrobromico, fosfórico, etc., prefiriéndose los ácidos minerales.

10 Las temperaturas empleadas para extraer de nuevo los compuestos de selenio de la solución neutralizada pueden ser de aproximadamente temperatura ambiente a temperaturas de hasta aproximadamente 100°C o no más elevadas que el azeotropo del disolvente empleado y agua. Las temperaturas preferidas son de aproximadamente 60°C a 90°C.

15 Cuando se emplea una solución acuosa de hidróxido amónico para extraer compuestos de selenio de la solución de hidrocarburo/uretano/selenio, además de extraer nuevamente la fase acuosa hidróxido amónico/selenio, el amoníaco y el agua pueden simplemente vaporizarse o destilarse dejando un concentrado de compuesto de selenio para nuevo tratamiento y recuperación del selenio en forma corriente.

20 El concentrado de compuestos de selenio, contentivo de varios de éstos, tras recuperación del hidrocarburo, usado para extraer de nuevo los compuestos de selenio a partir de la solución acuosa de hidróxido o de una solución de hidróxi-
25 do amónico, puede tratarse de varias formas para recuperar el selenio en forma catalíticamente útil. Un método es calentar el concentrado a una temperatura de entre 250°C a 750°C en una corriente de gas inerte y recoger el selenio volatilizado
30 per se. Otro método apropiado para recuperación del selenio

es convertir éste, en presencia de aire u oxígeno, a dióxido de selenio a temperaturas de 300°C a 800°C, con preferencia 400°C a 650°C, y recuperar el SeO₂ de la corriente reactiva del efluente enfriándola por debajo del punto de sublimación de SeO₂ (aprox. 300°C) para recoger el SeO₂.

El selenio per se, que puede también hallarse presente en el producto de reacción de uretano crudo original o en la solución hidrocarburo/uretano/selenio trocada por disolvente, puede recuperarse fácilmente con preferencia burbujando aire a través de la solución de uretano crudo para precipitar y esencialmente remover por filtración el selenio "metálico" contenido, y recuperar después los compuestos de selenio por el procedimiento de la presente invención.

Aunque el procedimiento de la presente invención se refiere al tratamiento para remoción y recuperación de compuestos de selenio a partir de un uretano crudo que es una solución de dietiltolueno-2,4-dicarbamato contentiva de compuestos de selenio y producida por el procedimiento de la patente No. 3,895.054, no se pretende limitar el procedimiento a tal solución de carbamato y los expertos en la técnica reconocerán que el presente procedimiento es ampliamente aplicable al tratamiento de otros uretanos tales como metil N-fenil carbamato, dietiltolueno-2,6-dicarbamato, dibutiltolueno-2,4-dicarbamato, etc. que hayan sido preparados, por ejemplo, por el proceso catalizado por selenio que se describe en la patente 3,895.054.

Los siguientes Ejemplos se facilitan para ilustrar la recuperación de compuestos de selenio a partir de una solución de uretano según los principios de esta invención, si bien no deben considerarse como limitativos de la misma en modo alguno excepto en lo indicado por las reivindicaciones.

En los Ejemplos que siguen, las soluciones de uretano fueron obtenidas tomando el efluente a partir de una conversión con catalizador de selenio metálico de 2,4-dinitrotolueno al correspondiente diuretano según se describe en la patente de EE.UU. No. 3,895.054. Las soluciones de uretano
5 crudo contenían aproximadamente 17 por ciento de etanol, 50 por ciento de dietiltolueno-2,4-dicarbamato y correspondientes sub-productos, 30 por ciento de una mezcla de trietilamina/piridina y aproximadamente de 1/2 a 3 por ciento de selenio como selenio metálico no reaccionado, selenio inorgánico
10 no identificado y compuestos de organoselenio. Tras separación de la fase acuosa de hidróxido enriquecida por selenio, fué analizada la restante solución deselenizada de hidrocarburo/uretano mediante rayos x para determinar la remoción de selenio o sometida a un análisis cromatográfico líquido a gran velocidad para determinar el contenido en uretano.
15

EJEMPLO I

Se disolvieron 5 gramos de sólidos de dietiltolueno-2,4-dicarbamato contentivo de selenio (a partir de un uretano
20 crudo tras remoción de etanol, piridina y trietilamina) en 25 ml de benceno y se puso en contacto la solución de benceno/uretano/selenio resultante, que tenía un contenido en selenio de 1,37 por ciento, sucesivamente 3 veces a temperatura ambiente con 25 ml de porciones de una solución acuosa de hidróxido
25 amónico al 27 por ciento y se separó la fase contentiva de uretano hidrocarburo de la fase acuosa de hidróxido amónico enriquecida por selenio. El análisis de las fases de hidrocarburo después de cada extracción dió valores de 0,61, 0,62 y 0,62 por ciento que indicaban una remoción de 55 por ciento
30 de compuestos de selenio. Se recuperó esencialmente 100 por

ciento del uretano. La fase acuosa de hidróxido amónico enriquecida por selenio fué destilada para retirar amoníaco y agua dejando un concentrado de compuestos de selenio que fué nuevamente tratado mediante caldeo a una temperatura de 500°C en presencia de aire para convertir el selenio contenido en el concentrado a dióxido de selenio que fué recuperado enfriando la corriente aire efluente/SeO₂ a aproximadamente 250°C para sublimar el SeO₂.

EJEMPLO II

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I. Se disolvieron 5 gramos de sólidos de un dietiltolueno-2,4-dicarbamato contentivo de selenio en 25 ml. de benceno y se puso en contacto la solución resultante que tenía un contenido en selenio de 0,68 por ciento sucesivamente 3 veces con porciones de 5 ml de una solución acuosa de hidróxido amónico al 27 por ciento a temperatura ambiente. El análisis de las fases de hidrocarburo por rayos x indicaron una remoción de 57,4 por ciento de compuestos de selenio.

EJEMPLO III

Se destilaron 50 ml. de dietiltolueno-2,4-dicarbamato contentivo de selenio crudo para retirar etanol, piridina y trietilamina, cuyos materiales fueron reemplazados por xileno. Se introdujeron burbujas de aire a través de la solución de xileno/uretano/selenio resultante (50 ml.) y se filtró para retirar el selenio precipitado per se (13 por ciento de selenio total). Se puso en contacto la restante solución de compuesto xileno/uretano/selenio que contenía 1,64 por ciento de selenio sucesivamente dos veces a 60°C con una solución acuosa de hidróxido sódico al 30 por ciento a una relación de solución de hidrocarburo a solución de hidróxido de 40:1. El

análisis de la fase xileno/uretano tras la separación mostró una retirada de 85 por ciento de los compuestos de selenio solubles.

EJEMPLO IV

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo III utilizando la misma solución de compuestos xileno/uretano/selenio insuflada por aire. Se puso en contacto la solución sucesivamente 2 veces a 90°C con una solución acuosa de hidróxido sódico al 2,5 por ciento a una relación solución de hidrocarburo a solución de hidróxido de 10:1. El análisis por rayos x de la
10 fase xileno/uretano mostró una retirada de compuesto de selenio soluble de 90,3 por ciento. Se recuperó esencialmente 100 por ciento del uretano determinado por análisis cromatográfico líquido a gran velocidad. La fase acuosa de hidróxido sódico
15 contentiva de selenio fué sometida a una nueva extracción del selenio neutralizando esencialmente la solución de hidróxido con 3 cc. de una solución al 20 por ciento de ácido sulfúrico, lavándola con 5 cc. de agua, y poniéndola en contacto 2 veces sucesivas con 50 cc. de xileno a 90°C con agitación.
20 Las capas de xileno que contenían los compuestos de selenio extraídos fueron separadas de la capa acuosa y analizadas por rayos x indicando que se extrajo aproximadamente 97 por ciento del selenio dentro de las fases de xileno (orgánicas).

EJEMPLO V

25 Se pusieron en contacto 100 cc. de un dietiltolueno-2,4-dicarbamato que contenía 1,26 por ciento de selenio en xileno (preparado intercambiando etanol destilado y aminas con xileno a partir de una solución de reacción de uretano crudo) a 60°C con 2,7 cc. de una solución acuosa de hidróxido sódico
30 al 5 por ciento mantenida a 60°C. Tras separación de las fases,

se puso en contacto el refinado (fase orgánica) a 60°C con 2,7 cc. de una solución acuosa de hidróxido sódico al 0,5 por ciento y después 2,7 cc. de agua a 60°C. El análisis de la fase contentiva de xileno uretano mostró una remoción de 25 por ciento de compuestos de selenio a partir de la solución original de xileno/uretano/selenio. Se recuperó esencialmente 100 por ciento del uretano.

Las soluciones de extracto acuoso contentivas de selenio y lavados de agua fueron combinadas, neutralizadas con una solución al 30 por ciento de ácido acético y puestas en contacto con 100 cc. de acetato de etilo con agitación a 80°C para extraer de nuevo los compuestos de selenio. El análisis del extracto de acetato de etilo/selenio mostró 98+ por ciento de retirada de selenio de la solución de extracto acuoso contentiva de selenio.

EJEMPLO VI

Se repitió el procedimiento del Ejemplo V poniendo en contacto la solución de xileno/uretano/selenio a 80°C utilizando 3,4 cc. de una solución acuosa al 2 por ciento de hidróxido sódico a 80°C, seguido por puesta en contacto a 80°C del refinado con 3,4 cc. de solución acuosa de hidróxido sódico al 0,5 por ciento y 3,4 cc. de lavado de agua. El análisis de la fase orgánica mostró una retirada de 78,6 por ciento de selenio sin ninguna pérdida de uretano. Las soluciones de extracto acuoso combinadas fueron de nuevo neutralizadas con ácido acético y extraídas posteriormente con acetato de etilo obteniéndose una recuperación de 98+ por ciento de selenio a partir de la solución de extracto acuoso contentiva de selenio.

EJEMPLO VII

Se efectuaron varios ciclos según los procedimientos del Ejemplo III, utilizando diversas concentraciones de soluciones de hidróxido de metal alcalino a 90°C con 4 extracciones sucesivas y un lavado con agua y a diversos cocientes de solución acuosa de hidróxido respecto a la solución de xileno/uretano/selenio empleada. Los resultados son tabulados en la Tabla I a continuación, que muestra ciertos valores en tanto por ciento en peso.

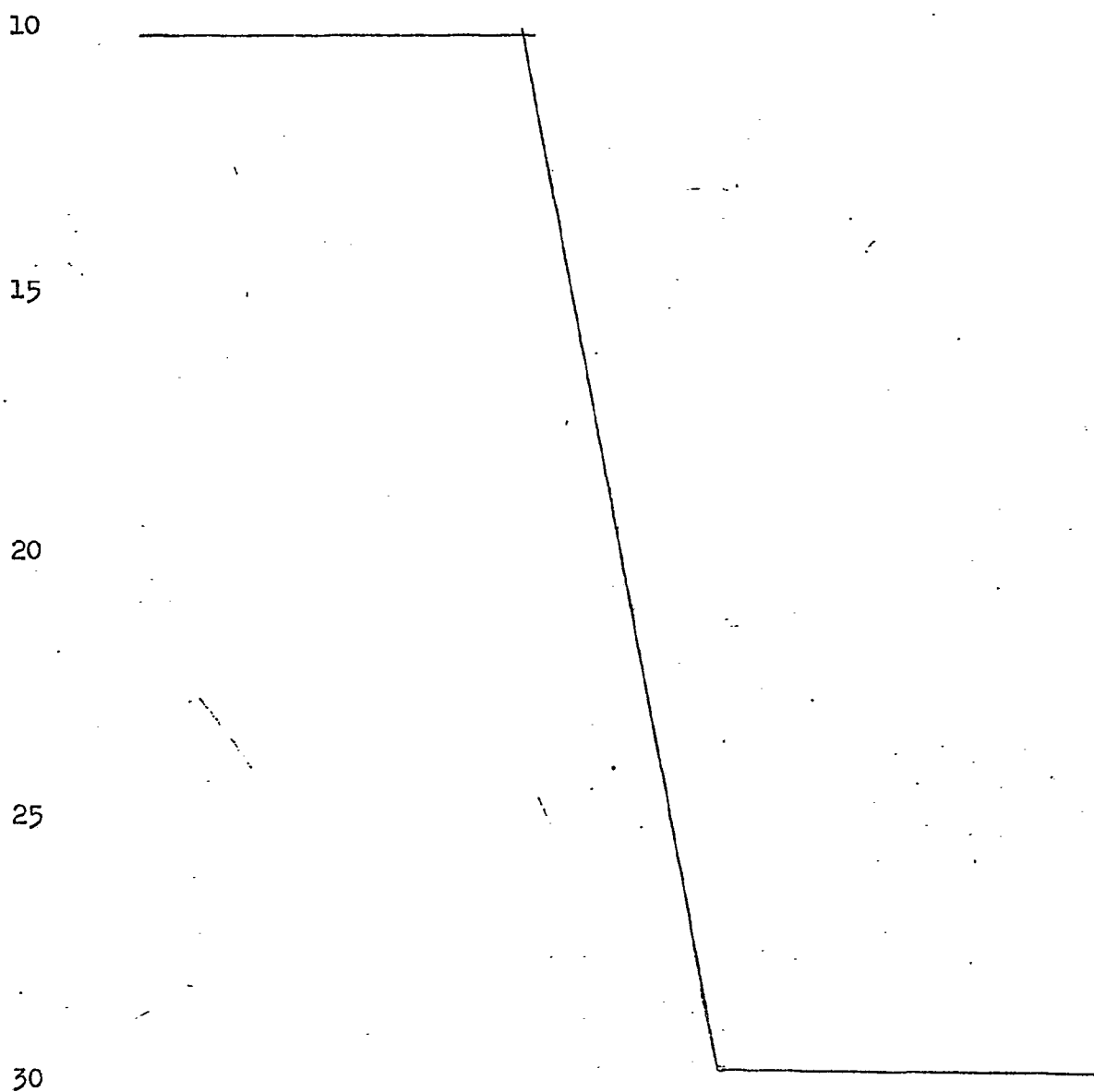
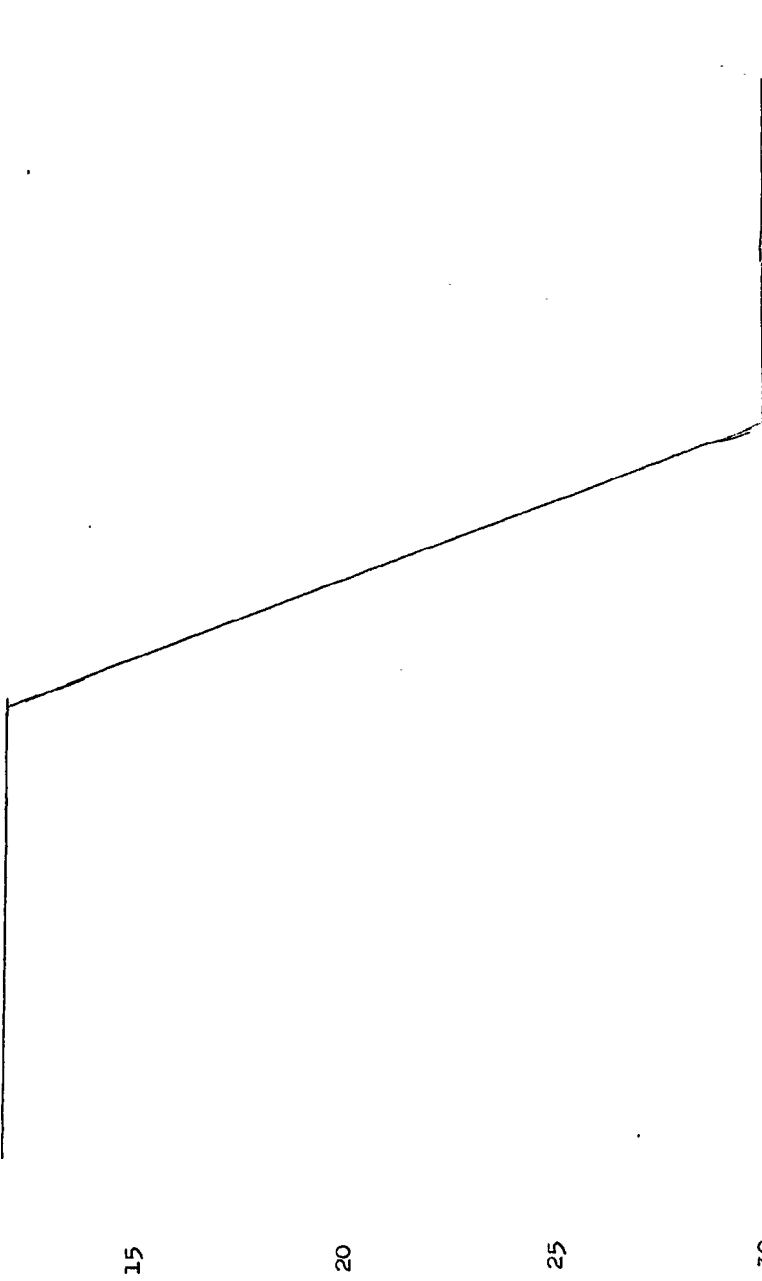


TABLA I

Ciclo No.	1	2	3	4	5	6
Soluc. Xileno/Uretano/Se (g)	250	318	200	200	200	200
Concentración Se %	0,428	0,428	0,413	0,413	0,636	0,636
Compuestos Se %	0,39	0,419	0,36	0,36	0,37	0,37
Compuestos Sr (g)	0,276	0,38	0,190	0,190	0,16	0,16
Concentración Hidróxido	NaOH-1% KOH-1M		NaOH-1% NaOH-2% NaOH-1%	NaOH-2% NaOH-2% NaOH-1%		
cc. Hidróxido Cada Extracción	50	50	15	7,5	7,5	15
Total Se Extraído (g)	0,246	0,34	0,179	0,169	0,13	0,14
Compuestos Se Extraídos %	89,1	89,5	94,2	88,9	81,3	87,5



15

20

25

30

TABLA I

Ciclo No.	1	2	3	4
Soluc. Xileno/Tretano/Se (g)	250	318	200	200
Concentración Se %	0,428	0,428	0,413	0,413
5 Compuestos Se %	0,39	0,419	0,36	0,36
Compuestos Sr (g)	0,276	0,38	0,190	0,190
Concentración Hidróxido	NaOH-1%	KOH-1M	NaOH-1%	NaOH-2%
cc.Hidróxido Cada Extracción	50	50	15	7,5
Total Se Extraído (g)	0,246	0,34	0,179	0,169
10 Compuestos Se Extraídos %	89,1	89,5	94,2	88,9

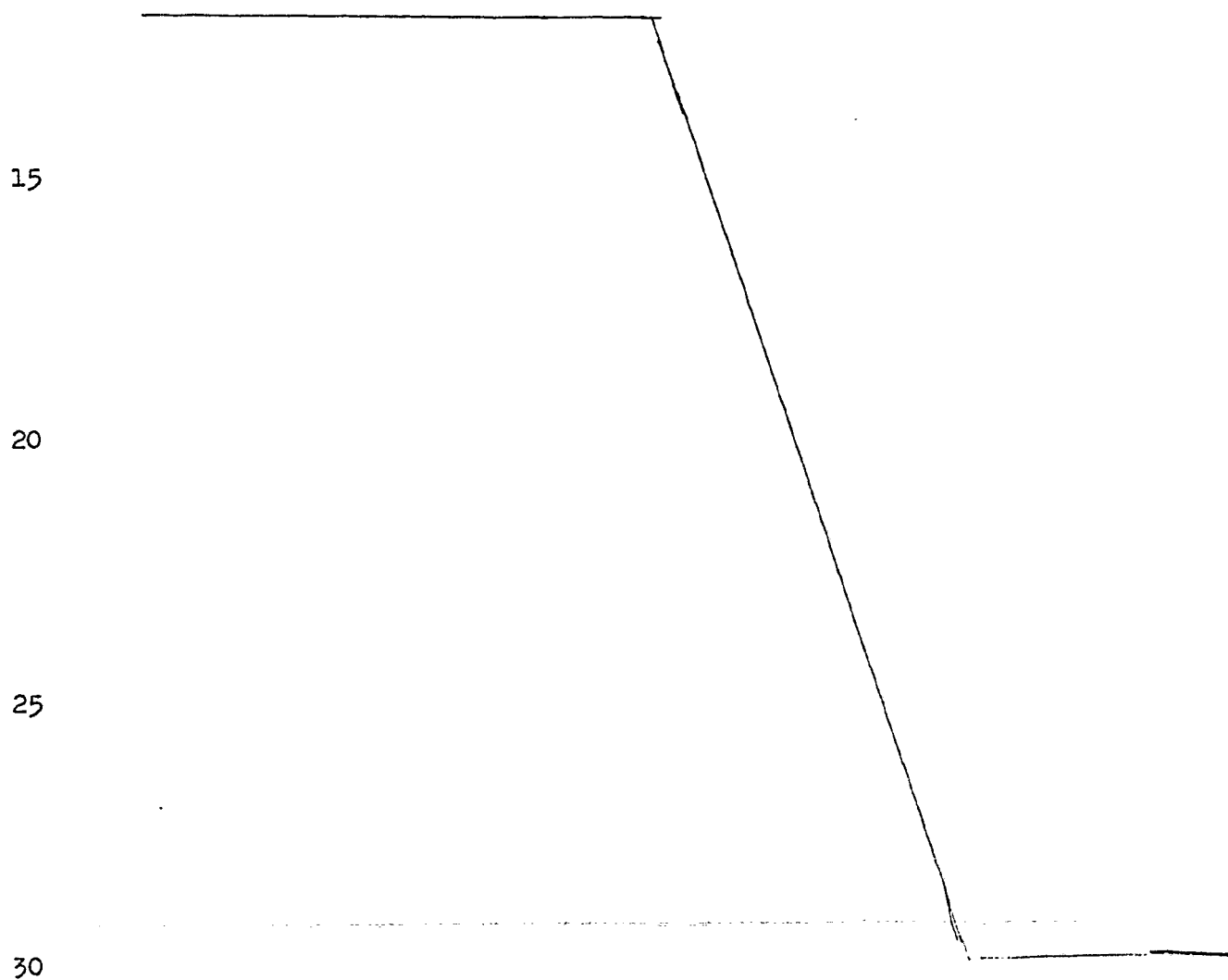
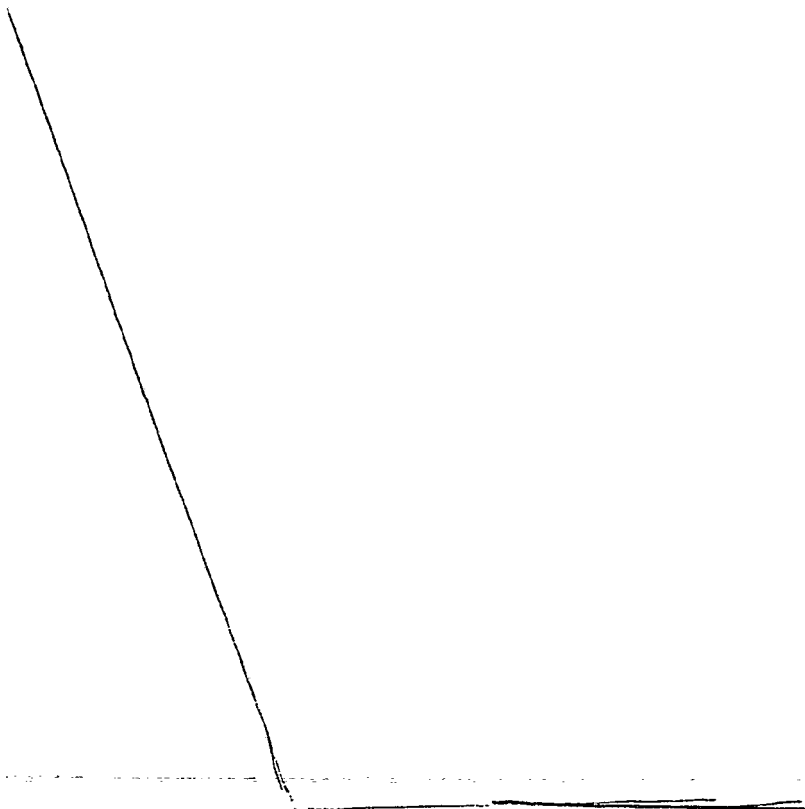


TABLA I

1	2	3	4	5	6
250	318	200	200	200	200
0,428	0,428	0,413	0,413	0,636	0,636
0,39	0,419	0,36	0,36	0,37	0,37
0,276	0,38	0,190	0,190	0,16	0,16
NaOH-1%	KOH-1M	NaOH-1%	NaOH-2%	NaOH-2%	NaOH-1%
50	50	15	7,5	7,5	15
0,246	0,34	0,179	0,169	0,13	0,14
89,1	89,5	94,2	88,9	81,3	87,5



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

REIVINDICACIONES

- 5 a partir de soluciones de uretano contentivas de selenio derivadas de la reacción catalizada por selenio de un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo hidroxilo con monóxido de carbono y un compuesto orgánico nitrogenado a elevadas temperaturas y presiones en presencia de una base y/o agua, que
- 10 comprende las fases de:
- destilar la solución de uretano contentiva de selenio producto de la reacción para retirar compuestos de hidroxilo que no han reaccionado y cualesquiera compuestos con base de amina contenidos y/o agua;
- 15 agregar un hidrocarburo aromático esencialmente insoluble en agua o hidrocarburo aromático alquilo o halógeno sustituido a dicha solución de uretano destilada formando una solución contentiva de hidrocarburo-uretano-selenio;
- 20 poner en contacto la solución de hidrocarburo-uretano-selenio con una solución acuosa de hidróxido amónico o hidróxido de metal alcalino para extraer compuestos de selenio a partir de dicha solución y formar una fase acuosa de hidróxido contentiva de selenio y una fase de hidrocarburo contentiva de uretano;
- 25 separar la fase acuosa de hidróxido contentiva de selenio de la fase de hidrocarburo;
- tratar la fase acuosa de hidróxido para separar de la misma compuestos de selenio; y
- recuperar dicho selenio.
- 30 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el

~~B~~

cual se lleva a cabo la destilación a una temperatura de aproximadamente ambiente a aproximadamente 200°C.

5 3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el cual la temperatura se halla comprendida entre aproximadamente 50°C y 150°C.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se selecciona el hidrocarburo aromático insoluble en agua entre el grupo consistente en benceno, tolueno y xileno.

10 5. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el cual el hidrocarburo aromático es xileno.

6. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el cual el hidrocarburo aromático es benceno.

15 7. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se agrega de 80 a 90 por ciento en peso de hidrocarburo aromático insoluble en agua basado en la solución total de hidrocarburo-uretano-selenio a la solución de uretano destilada antes de la puesta en contacto con la solución acuosa de hidróxido.

20 8. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el compuesto de hidróxido de metal alcalino usado para preparar las soluciones acuosas de hidróxido se selecciona entre el grupo consistente en cesio, litio, potasio, rubidio e hidróxidos sódicos.

25 9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el cual el hidróxido de metal alcalino es hidróxido sódico.

10. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el cual el hidróxido de metal alcalino es hidróxido potásico.

30 11. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el cual el compuesto de hidróxido de metal alcalino es soluble en agua hasta un límite de al menos 12 partes en peso de compuesto

~~3~~

de hidróxido por 100 partes en peso de agua a temperatura ambiente.

5 12. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la relación de solución acuosa de hidróxido con respecto a la solución contentiva de hidrocarburo-uretano-selenio es de aproximadamente 10:1 a 1:100.

13. Un procedimiento según la reivindicación 12, en el cual la relación es de aproximadamente 1:25 a 1:50.

10 14. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la concentración del compuesto de hidróxido en solución acuosa se halla comprendida en los límites de aproximadamente 1 por ciento en peso a 50 por ciento en peso.

15 15. Un procedimiento según la reivindicación 14, en el cual la concentración se halla comprendida en los límites de aproximadamente 1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso.

16. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se lleva a cabo la extracción líquido-líquido a una temperatura desde aproximadamente temperatura ambiente a una temperatura de hasta aproximadamente 100°C.

20 17. Un procedimiento según la reivindicación 16, en el cual se lleva a cabo la extracción líquido-líquido a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 60°C y 90°C.

25 18. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se neutraliza con ácido la fase acuosa de hidróxido contentiva de selenio y se pone en contacto la solución neutralizada con un disolvente esencialmente insoluble en agua para extraer de nuevo los compuestos de selenio contenidos dentro de una fase disolvente.

30 19. Un procedimiento según la reivindicación 18, en el cual el disolvente insoluble en agua es acetato de etilo.



20. Un procedimiento según la reivindicación 18, en el cual el disolvente insoluble en agua es xileno.

5 21. Un procedimiento según la reivindicación 18, en el cual se emplean los disolventes insolubles en agua con respecto a la solución neutralizada de selenio hidróxido en una relación de aproximadamente 1:3.

10 22. Un procedimiento según la reivindicación 18, en el cual se selecciona el ácido neutralizador entre el grupo consistente en ácidos acético, clorhídrico, sulfúrico, hidrobrómico y fosfórico.

23. Un procedimiento según la reivindicación 22, en el cual el ácido neutralizador es ácido sulfúrico.

15 24. Un procedimiento según la reivindicación 18, en el cual la fase disolvente es separada y el disolvente destilado o evaporado a partir de la fase disolvente dejando un concentrado de compuesto de selenio.

20 25. Un procedimiento según la reivindicación 24, en el cual el concentrado de compuesto de selenio es tratado con aire u oxígeno a una temperatura desde aproximadamente 300°C hasta 800°C para convertir los compuestos de selenio a dióxido de selenio y recuperar dicho dióxido de selenio.

26. Un procedimiento según la reivindicación 25, en el cual la temperatura es desde aproximadamente 400°C hasta 650°C.

25 27. Un procedimiento según la reivindicación 18, en el cual se calienta el concentrado de compuesto de selenio a una temperatura entre aproximadamente 250°C y 750°C en una corriente de gas inerte para volatilizar selenio y recuperar dicho selenio volatilizado.

30 28. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la solución acuosa de hidróxido es una solución de hidróxi-

do amónico y la fase acuosa de hidróxido amónico contentiva de selenio resultante es destilada para retirar amoníaco y agua dejando un concentrado de compuesto de selenio.

5 29. Un procedimiento según la reivindicación 28, en el cual se trata el concentrado de compuesto de selenio con aire u oxígeno a una temperatura de aproximadamente 300°C a 800°C para convertir los compuestos de selenio a dióxido de selenio y recuperar dicho dióxido de selenio.

10 30. Un procedimiento según la reivindicación 28, en el cual la temperatura es de aproximadamente 400°C a 650°C.

15 31. Un procedimiento según la reivindicación 28, en el cual se calienta el concentrado de compuesto de selenio a una temperatura aproximada entre 250°C y 750° en una corriente de gas inerte para volatilizar selenio y recuperar dicho selenio volatilizado.

20 32. Un procedimiento para la recuperación de selenio a partir de soluciones de dietiltolueno-2,4-dicarbamato contentivas de selenio derivadas de la reacción catalizada por selenio de alcohol etílico con monóxido de carbono y 2,4-dinitrotolueno a temperaturas y presiones elevadas en presencia de una base de piridina/trietilamina, que comprende las fases de:

25 destilar la solución de dietiltolueno-2,4-dicarbamato contentiva de selenio para retirar los compuestos con base de piridina/trietilamina y alcohol etílico que no han reaccionado; agregar xileno a dicha solución de dicarbamato destilada formando una solución contentiva de xileno/dietiltolueno-2,4-dicarbamato/selenio;

30 poner en contacto la solución contentiva de xileno/dicarbamato/selenio con una solución acuosa de hidróxido seleccionada entre el grupo consistente en hidróxido amónico, hidróxi-



do sódico e hidróxido potásico en soluciones para extraer com-
puestos de selenio a partir de dicha solución contentiva de
xileno-uretano-selenio y formar una fase acuosa de hidróxido
contentiva de selenio y una fase de hidrocarburo contentiva de
5 uretano;

separar la fase acuosa de hidróxido contentiva de se-
lenio de la fase de hidrocarburo;

tratar la fase acuosa de hidróxido para separar de la
misma compuestos de selenio; y

10 recuperar dicho selenio.

33. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el
cual la solución de uretano contentiva de selenio producto de
la reacción contiene una sal metálica de un ácido carboxílico,
ácido sulfónico, o ácido fosfórico como base, siendo precipita-
15 da dicha base a partir de la solución de uretano destilada al
efectuar la adición del hidrocarburo aromático y es retirada
de la solución contentiva de hidrocarburo-uretano-selenio por
filtración antes de la adición y extracción con la solución
acuosa de hidróxido.

20 34. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: "UN
PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE SELENIO A PARTIR DE SO-
LUCIONES DE URETANO".

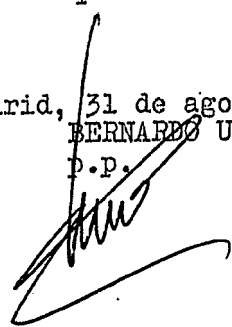
25

30



Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintiseis páginas Mecanografiadas.

Madrid, 31 de agosto de 1.977
BERNABO UNGRIA
D.P.



5

10

15

20

25

30

