CH 652 996 A5

(19) CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) CH 652 996 A5

(51) Int. Cl.⁴: C 01 B 19/02

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) FASCICULE DU BREVET A5

(21) Numéro de la demande: 3660/82

(22) Date de dépôt: 14.06.1982

(24) Brevet délivré le: 13.12.1985

(45) Fascicule du brevet publié le: 13.12.1985

(73) Titulaire(s):
Jean Orsini, Barcelona 22 (ES)

(72) Inventeur(s):
Orsini, Jean, Barcelona (ES)

(74) Mandataire:
Ernest Sallin, Avry-sur-Matran

(54) Séparation de sélénium d'une solution d'uréthane pour la confection d'une photobatterie.

(57) On décrit un procédé simple et efficace pour récupérer le sélénium à partir de solutions d'uréthane.

Le résidu d'uréthanes comme indiqué ci-dessus peut être traité directement avec de l'eau oxygénée pour élimination du sélénium du moment que l'uréthane a un point de fusion au dessous de 120°C.

Les solutions aqueuses d'eau oxygénée peuvent aussi être mises en présence de sels de métaux comme le molybdène, le tungstène ou le vanadium.

L'ensemble des éléments pourrait réaliser, par le procédé décrit, une photobatterie.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la récupération de sélénium à partir de solutions d'uréthanne contenant du sélénium résultant de la réaction catalysée par le sélénium d'un composé organique contenant au moins un groupe hydroxyle avec de l'oxyde de carbone et un composé organique azoté à des températures et pressions élevées en présence d'une base et/ou d'eau, qui comprend les étapes selon lesquelles:

on distille la solution de produits de réaction uréthanne contenant du sélénium à une température comprise entre la température ambiante et 200°C pour éliminer les composés hydroxylés n'ayant pas réagi et toutes les bases aminées et/ou toute eau contenues;

on ajoute un hydrocarbure aromatique sensiblement insoluble dans l'eau ou un hydrocarbure aromatique nitré, phénylé, alcoylé ou halogéné à la solution d'uréthanne distillée de manière à former une solution hydrocarbure-uréthanne contenant du sélénium;

on met en contact la solution hydrocarbure-uréthanne-sélénium à une température comprise entre 25 et 120°C avec une solution aqueuse d'eau oxygénée ayant une teneur en eau oxygénée comprise entre 0,5 et 50% en poids pour réaction avec les composés du sélénium et extraction de ces composés de la solution et pour formation d'une phase d'eau oxygénée aqueuse contenant du sélénium et d'une phase d'hydrocarbure contenant l'uréthanne;

on sépare la phase d'eau oxygénée aqueuse contenant du sélénium de la phase d'hydrocarbure;

on traite la phase d'eau oxygénée aqueuse de manière à en séparer les composés de sélénium, et

on recueille le sélénium.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution hydrocarbure-uréthanne-sélénium est mise en contact avec la solution aqueuse d'eau oxygénée à une température comprise entre 60 et 90°C.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydrocarbure aromatique insoluble dans l'eau est choisi parmi le nitrobenzène, le terphényle et le xylène.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'hydrocarbure aromatique est du nitrobenzène.

5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'hydrocarbure aromatique est du xylène.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute de 30 à 90% en poids d'hydrocarbure aromatique insoluble dans l'eau, par rapport à la solution totale hydrocarbure-uréthanne-sélénium, à la solution d'uréthanne distillée avant la mise en contact avec la solution aqueuse d'eau oygénée.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport en volume de la solution aqueuse d'eau oxygénée à la solution hydrocarbure-uréthanne-sélénium est compris entre 5:1 et 1:100.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le rapport est compris entre 1:1 et 1:50.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration de l'eau oxygénée dans la solution aqueuse est comprise entre 3 et 30% en poids.

10. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la phase aqueuse contenant du sélénium séparé est soumise à une distillation ou à une évaporation pour élimination de l'eau, laissant un concentré de composés du sélénium.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le concentré de composés du sélénium est traité avec de l'air ou de l'oxygène à une température comprise entre 300 et 800°C pour transformation des composés du sélénium en dioxyde de sélénium et on recueille ce dioxyde de sélénium.

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le concentré de composés du sélénium est chauffé entre 250 et 750°C dans un courant de gaz inerte pour volatiliser le sélénium et on recueille ce sélénium volatilisé.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution d'uréthanne contenant du sélénium est une solution de diéthyltoluène-2,4-dicarbamate contenant du sélénium et l'hydrocarbure aromatique insoluble dans l'eau est du xylène.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'hydrocarbure aromatique est du nitrobenzène.

15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution d'uréthanne contenant du sélénium est une solution d'éthylphénylcarbamate contenant du sélénium et l'hydrocarbure aromatique insoluble dans l'eau est du nitrobenzène.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le solvant est du xylène.

17. Procédé pour la récupération de sélénium à partir de solutions d'uréthanne contenant du sélénium résultant de la réaction catalysée par le sélénium d'un composé organique contenant au moins un groupe hydroxyle avec de l'oxyde de carbone et un composé organique azoté à des températures et pressions élevées en présence d'une base et/ou d'eau, qui comprend les étapes selon lesquelles:

on distille la solution de produit de réaction uréthanne contenant du sélénium à une température comprise entre la température ambiante et 200°C de manière à éliminer les composés hydroxylés n'ayant pas réagi et toutes bases aminées et/ou toute eau contenues;

on chauffe l'uréthanne contenant du sélénium distillé à une température allant jusqu'à 120°C, en l'absence quasi complète de solvant, de manière à former une solution d'uréthanne fondu contenant du sélénium;

on met en contact la solution d'uréthanne fondu contenant du sélénium à une température comprise entre le point de fusion de l'uréthanne contenant du sélénium et 120°C avec une solution aqueuse d'eau oxygénée ayant une teneur en eau oxygénée comprise entre 0,5 et 50% en poids, pour réaction avec les composés du sélénium et extraction de ces composés du sélénium de la solution d'uréthanne fondu et formation d'une phase d'eau oxygénée aqueuse contenant du sélénium et d'une phase organique d'uréthanne;

on sépare la phase aqueuse contenant du sélénium de la phase organique d'uréthanne;

on sépare la phase aqueuse de manière à en séparer les composés du sélénium, et

on recueille le sélénium.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que la solution d'uréthanne contenant du sélénium est une solution d'éthylphénylcarbamate contenant du sélénium.

19. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le rapport en volume de la solution aqueuse d'eau oxygénée à la solution d'uréthanne fondu contenant du sélénium est compris entre 5:1 et 1:100.

La présente invention concerne la séparation du sélénium de solutions d'uréthanne.

Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3895054 est décrit un procédé pour la préparation d'uréthannes (esters d'acide carbamique) en faisant réagir un composé organique contenant au moins un groupe hydroxyle, par exemple de l'alcool éthylique, avec de l'oxyde de carbone et un composé organique azoté à température et pression élevées en présence d'un catalyseur en sélénium et d'une base et/ou d'eau.

La présente invention concerne un procédé simple et efficace pour récupérer le sélénium à partir de solutions d'uréthanne produites, par exemple, par le procédé décrit ci-dessus et contenant du sélénium qui peut être sous la forme de sélénium élémentaire, de composés inorganiques du sélénium et de composé organo-sélénium. En raison de la haute réactivité du sélénium, quand il est utilisé comme catalyseur comme dans la réaction ci-dessus, sa combinaison avec des composés organiques entraîne très fréquemment la formation de composés organo-sélénium, comme de benzosélénazole et de sidéléniure de diéthyle, qui restent en solution avec le produit de réaction

uréthanne. Dans cette réaction, une partie du catalyseur au sélénium tel que du sélénium élémentaire ou du dioxyde de sélénium, du disulfure de sélénium, de l'oxychlorure de sélénium, etc., est transformée en un ou plusieurs composés organo-sélénium qui peuvent être classés d'une manière générale comme étant des sélénols, des séléniures, des benzosélénazoles, des esters d'acide sélénocarboniques, d'acide sélénique et d'acide sélénieux, des sélénones, etc. Le type et le nombre des composés organo-sélénium qui peuvent se former sont fonction des conditions de réaction utilisées pour produire l'uréthanne, comme la durée, la température, la pression et le solvant. De plus, les composés inorganiques du sélénium utilisés comme catalyseurs ou formés dans la réaction peuvent aussi rester en solution avec le produit uréthanne.

En raison du coût du sélénium, il est essentiel que l'on récupère une proportion aussi forte que possible du sélénium à partir du produit de réaction uréthanne et à partir des composés inorganiques du sélénium ou organo-sélénium sous une forme convenable pour la réutilisation comme catalyseur.

Des procédés de la technique antérieure ont été proposés pour la récupération du sélénium à partir de certains produits de réaction organiques, y compris des solutions d'uréthanne. Toutefois, ces procédés de la technique antérieure qui comportent des opérations d'extraction ainsi que l'absorption et de complexation chimique des composés du sélénium laissent encore des quantités appréciables des composés contenant du sélénium dans la solution d'uréthanne.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3084994 décrit un procédé pour la récupération du sélénium à partir d'un gaz contenant du sélénium en même temps que des aldéhydes et des nitriles en utilisant des pulvérisations d'eau pour recueillir le sélénium et l'atomisation de l'eau contenant le sélénium dans un gaz contenant de l'oxygène moléculaire en contact avec un oxyde de cuivre, de fer ou de nickel à 500° C de manière à transformer le sélénium dans la solution aqueuse en dioxyde de sélénium.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 1915703 décrit un procédé pour la récupération du sélénium usé à partir de produits de conversion d'hydrocarbures comme du naphta obtenu dans la pyrolyse des hydrocarbures en présence de sélénium, en extrayant le sélénium avec une solution alcaline et en soumettant la solution alcaline à un traitement par un agent oxydant comme de l'eau oxygénée, de l'oxygène ou de l'air pour précipiter le sélénium qui peut être séparé par filtration de la solution.

Un certain nombre de brevets délivrés récemment, à savoir les brevets des Etats-Unis d'Amérique N^{os} 4055630, 4055629, 4041139, 4038377, 4038376 et 4038375 décrivent la séparation de composés du sélénium de solutions d'uréthanne en utilisant du chlorure de cuivre I et un agent complexant amine ou nitrile, des mélanges de métaux et d'oxydes de métaux des groupes IB, IIB,VIB et VIIIB, une extraction liquide-liquide avec de l'eau et un hydrocarbure aliphatique ou acrylique saturé, une extraction liquide-liquide d'une solution dans un solvant hydrocarboné d'uréthannes contenant du sélénium au moyen d'une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium ou d'hydroxydes de métaux alcalins, d'oxydes de métaux et une solution aqueuse d'un sel mercurique, respectivement.

La présente invention concerne un procédé pour la séparation et la récupération de sélénium à partir de solutions organiques d'uréthanne contenant du sélénium ou des composés du sélénium. Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé pour séparer les composés du sélénium des uréthannes obtenus par la conversion catalysée par le sélénium d'un composé organique nitré en présence d'une base afin de produire un uréthanne comme décrit par exemple dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3895054 mentionné ci-dessus et incorporé ici par référence. Les uréthannes bruts produits par ce procédé, qui peuvent contenir un ou plusieurs composés organo-silicium ainsi que du sélénium métallique et/ou des composés inorganiques du sélénium, sont distillés pour élimination et récupération des solvants de réaction, de l'alcool n'ayant pas réagi et de toute base aminée contenue comme la pyridine et la triéthylamine qui peuvent être présentes. Le mélange uréthanne-sélénium restant est ensuite mis en contact à l'état fondu ou en solution avec un hydrocarbure insoluble dans l'eau comme du benzène, du toluène, du xylène, etc., avec une solution aqueuse d'eau oxygénée, sans altération du produit uréthanne et en réduisant au minimum la solubilité et la perte d'uréthanne tout en enlevant de manière quasi complète les composés du sélénium sous la forme, par exemple, de sélénoxyde, de dioxyde de sélénium, d'acides séléniques et sélénoniques dans la phase aqueuse. Par ce procédé selon l'invention, des quantités importantes des composés du sélénium sous la forme indiquée ci-dessus, ou transformés dans une telle forme par l'eau oxygénée, sont extraites dans la phase aqueuse tandis que l'uréthanne sensiblement désélénié reste dans une phase organique ou d'hydrocarbure. La phase aqueuse enrichie en sélénium peut être séparée de la phase organique ou d'hydrocarbure par une technique appropriée quelconque de séparation de phases liquides, comme par décantation, et la phase aqueuse d'eau oxygénée enrichie en sélénium peut être traitée encore pour recueil du sélénium dans une forme convenable pour réutilisation dans la réaction de synthèse d'uréthanne. Un avantage fourni par le procédé selon la présente invention est la simplicité relative de l'addition d'eau oxygénée à un produit de réaction uréthanne contenant du sélénium ou à une solution dans un hydrocarbure d'un tel produit de réaction uréthanne suivie d'une extraction du sélénium de l'uréthanne avec sensiblement pas de perte d'uréthanne. Les hydrocarbures qui peuvent être utilisés doivent être sensiblement insolubles dans l'eau et forment un système à deux phases avec la solution aqueuse d'eau oxygénée.

La présente invention a donc pour but de fournir un procédé pour la récupération quasi complète du sélénium intéressant à partir de solutions d'uréthanne contenant du sélénium et pour la purification finale de l'uréthanne.

Un autre but de l'invention est de fournir un procédé pour la récupération de sélénium dans une forme convenable pour recyclage et réutilisation comme catalyseur pour la synthèse d'uréthannes à partir d'un composé organique contenant au moins un groupe hydroxyle avec de l'oxyde de carbone et un composé organique azoté.

Un autre but encore de la présente invention est de récupérer le sélénium ou les composés contenant du sélénium présents dans des solutions d'uréthanne en utilisant des solutions aqueuses d'eau oxygénée et de récupérer le sélénium à partir de la phase aqueuse résultante dans une forme convenable pour recyclage et réutilisation dans la synthèse d'uréthannes.

D'autres avantages de l'invention résulteront encore de la description ci-après.

Selon la présente invention, une solution d'uréthanne contenant du sélénium ou des composés du sélénium, comme par exemple une solution d'uréthanne obtenue en faisant réagir un composé organique contenant au moins un groupe hydroxyle comme de l'éthanol avec de l'oxyde de carbone et un composé organique azoté comme du nitrobenzène contenant au moins un groupe non cyclique, dans lequel un atome d'azote est lié directement à un seul atome de carbone et est aussi lié par une double liaison à un atome d'oxygène ou d'azote, à des températures et pressions élevées en présence de sélénium métallique ou d'un composé du sélénium comme catalyseur et d'une base et/ou d'eau, est distillée pour éliminer l'alcool contenu, par exemple l'alcool éthylique et toute base aminée contenue, par exemple la pyridine et/ou la triéthylamine pouvant être présentes, lesquelles matières peuvent être remplacées par un hydrocarbure aromatique comme du xylène, laissant une solution dans l'hydrocarbure contenant des uréthannes, des composés du sélénium et tout composé azoté n'ayant pas réagi.

Quand des sels de métaux d'acides carboxyliques, d'acides sulfoniques et d'acides phosphoriques sont utilisés comme base par le procédé du brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3895054, ils ne sont évidemment pas chassés par distillation, mais précipitent lors de l'addition de l'hydrocarbure aromatique insoluble dans l'eau et peuvent être séparés par filtration, par exemple. Quand l'uréthanne doit être traité à l'état fondu, les sels peuvent être séparés de l'uréthanne brut ou distillé contenant du sélénium par simple lavage à

l'eau avant mise en contact avec l'eau oxygénée. Le produit de réaction carbamate qui est sensiblement exempt de solvant peut aussi être traité directement à l'état fondu après élimination de l'alcool et de la base du moment qu'il a un point de fusion de 120°C ou au-dessous. La solution hydrocarbure-uréthanne-sélénium ou le produit de réaction uréthanne fondu est ensuite soumis à un traitement avec une solution aqueuse de 0,5 à 50% d'eau oxygénée à des températures appropriées, de préférence entre 25 et 120°C pour réaction avec les composés du sélénium et extraction et séparation de ces composés de la solution hydrocarbure-uréthanne-sélénium ou de la solution d'uréthanne fondu dans la phase aqueuse pour obtention d'une solution d'uréthanne sensiblement déséléniée et récupération du sélénium interrant.

La distillation de la solution effluente brute d'uréthanne pour éliminer l'alcool n'ayant pas réagi et toute base aminée et/ou toute eau peut être effectuée sous des pressions réduites ou à la pression atmosphérique et à des températures comprises entre la température ambiante et 200°C environ, de préférence entre 50 et 150°C environ. Les alcools et les bases aminées pouvant être présents peuvent être chassés par strippage de la solution brute d'uréthanne, laissant un résidu d'uréthannes contenant des composés du sélénium et éventuellement des composés azotés n'ayant pas réagi, comme du 2,4-dinitrotoluène, qui peuvent être ensuite dissous dans un hydrocarbure sensiblement insoluble dans l'eau, ou l'alcool et l'amine peuvent être remplacés par l'hydrocarbure durant la distillation du moment que l'hydrocarbure a un point d'ébullition plus élevé que l'alcool et la base aminée que l'on élimine. Le résidu d'uréthannes comme indiqué ci-dessus peut être traité directement avec de l'eau oxygénée pour élimination du sélénium du moment que l'uréthanne a un point de fusion au-dessous de 120°C.

La solution hydrocarbure-uréthanne-sélénium, ou le résidu d'uréthanne fondu contenant du sélénium, lors de la mise en contact avec la solution aqueuse d'eau oxygénée, forme deux phases, à savoir une phase d'hydrocarbure contenant de l'uréthanne et une phase aqueuse de sélénium, ou une phase organique d'uréthanne et une phase aqueuse (d'eau oxygénée) contenant du sélénium, respectivement, lesquelles phases sont séparées facilement, par exemple par décantation, pour traitement ultérieur pour recueil de l'uréthanne, de l'hydrocarbure et du sélénium. On peut utiliser des techniques de traitement en discontinu, en semi-continu ou en continu.

La quantité et le type des composés du sélénium dans le produit de réaction uréthanne brut dépendront généralement du type et de la quantité du composé du sélénium, y compris le sélénium élémentaire, utilisé pour produire l'uréthanne, ainsi que des conditions de réaction et de l'uréthanne produit. Ainsi, la quantité de sélénium sous la forme de sélénium élémentaire, de composés inorganiques du sélénium ou de composés organo-sélénium peut être comprise entre 0,5 et 9% environ, mais sera comprise en général entre 1 et 3% environ du poids de la solution d'uréthanne produite.

Les hydrocarbures aromatiques sensiblement insolubles dans l'eau, ou leurs mélanges, qui peuvent être utilisés pour former une solution hydrocarbure-uréthanne-sélénium peuvent être par exemple du benzène et les dérivés nitrés, phénylés, alcoylés et/ou halogénés du benzène comme par exemple des xylènes, le toluène, le nitrobenzène, l'éthylbenzène, le triméthylbenzène, le dichlorobenzène, les o-, m- et p-terphényle, etc. Les hydrocarbures préférés sont le nitrobenzène et les xylènes.

Bien que, comme indiqué, des mélanges des hydrocarbures puissent être utilisés, il est préférable d'utiliser des hydrocarbures individuels de manière à réduire tout problème de récupération.

Généralement, on utilise de 30% en poids et jusqu'à 90% en poids de l'hydrocarbure aromatique par rapport à la solution totale hydrocarbure-uréthanne-sélénium pour effectuer l'extraction des composés du sélénium de la solution d'uréthanne lors du contact avec la solution aqueuse d'eau oxygénée. On peut utiliser des quantités moindres des hydrocarbures aromatiques du moment qu'un système à deux phases est produit lors du contact avec la solution aqueuse d'eau oxygénée. On peut aussi utiliser de plus grandes quantités d'hydrocarbures, à savoir jusqu'à plus de 99%, mais on l'évite en général car cela n'entraîne pas d'amélioration apparente des résultats et, en conséquence, la présence de l'hydrocarbure suplémentaire aurait pour seul effet de rendre nécessaire la récupération d'un plus grand volume de l'hydrocarbure à partir de l'uréthanne, rendant le procédé économiquement peu attrayant.

Le traitement de l'uréthanne brut contenant du sélénium, c'est-à-dire d'un uréthanne effluent obtenu, par exemple, par le procédé catalysé au sélénium décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3895054 utilisant une base et/ou de l'eau, duquel l'alcool en réaction et toute amine pouvant être présente ont été éliminés et dans lequel il peut rester un peu de solvant de réaction, par exemple du nitrobenzène, est effectué en chauffant l'uréthanne résiduel jusqu'à ce qu'il soit liquide et en ajoutant de l'eau oxygénée aqueuse qui est chauffée au point de fusion de l'uréthanne que l'on traite et au pourcentage en poids désiré tandis qu'on agite pour faire passer les composés du sélénium dans la phase aqueuse (d'eau oxygénée) résultante. La phase aqueuse est séparée de la phase organique résultante contenant l'uréthanne déséléniê aux températures de réaction (état fondu) ou après refroidissement et traitement ultérieur pour récupération du sélénium sous une forme désirée pour réutilisation. Dans un procédé continu, par exemple, de l'uréthanne fondu pourrait être introduit dans un réacteur agité en même temps que de l'eau oxygénée aqueuse chauffée et dans un séparateur pour traitement ultérieur.

La solution aqueuse d'eau oxygénée peut être ajoutée à la solution hydrocarbure-uréthanne-sélénium ou à la solution d'uréthanne fondu à des températures comprises entre 25 et 120°C, de préférence entre 60 et 90°C, suivant l'uréthanne à traiter. Généralement, la concentration de la solution aqueuse d'eau oxygénée, par exemple une solution à 1 ou à 50%, et la teneur en composé du sélénium de la solution hydrocarbure-uréthanne-sélénium ou de la solution d'uréthanne fondu à traiter déterminera le rapport en volume de solution d'eau oxygénée à ajouter. Le rapport en volume de la solution aqueuse d'eau oxygénée à la solution hydrocarbure-uréthanne-sélénium ou à la solution d'uréthanne fondu que l'on peut utiliser pour extraire les composés du sélénium dans la phase aqueuse par le procédé est compris entre 5:1 et 1:100 environ, de préférence entre 1:1 et 1:50. Les solutions aqueuses d'eau oxygénée selon la présente invention peuvent aussi être en présence de sels de métaux comme le molybdène, de tungstène, de vanadium, etc.

La concentration de l'eau oxygénée dans les solutions aqueuses utilisées peut être comprise entre 0,5 et 50% environ en poids et de préférence entre 3 et 30% environ en poids.

L'extraction pour récupération du sélénium selon l'invention est conduite à des températures comprises entre 25°C environ et des températures allant jusqu'à 120°C environ. De préférence, l'extraction est conduite à des températures comprises entre 60 et 90°C environ. Généralement, on utilise des pressions atmosphériques dans le procédé selon la présente invention. Toutefois, comme on utilise un système aqueux, on peut utiliser des pressions de 1 à 5 atmosphères, spécialement à des températures de réaction de plus de 100°C.

La durée du contact de la solution aqueuse d'eau oxygénée avec la solution d'uréthanne dans un hydrocarbure contenant du sélénium, ou la solution d'uréthanne fondu, pour permettre à l'eau oxygénée de réagir avec les composés du sélénium contenus et pour permettre l'extraction des composés du sélénium de l'uréthanne dans la phase aqueuse peut varier depuis quelques minutes jusqu'à plusieurs heures suivant le ou les composés du sélénium à séparer de la solution d'uréthanne, la concentration de H_2O_2 dans la solution et la température utilisée. Généralement, la durée de contact sera comprise entre 2 min et 2 h environ. De plus, la réaction et l'extraction des solutions d'uréthanne contenant du sélénium peuvent être conduites dans un certain nombre d'étages ou de traitements successifs du raffinat avec des solutions aqueuses d'eau oxygénée de la même concentration ou de diverses concentrations de façon à optimiser

l'élimination des composés solubles du sélénium contenus dans l'uréthanne.

Une fois que la phase aqueuse (d'eau oxygénée) enrichie en sélénium a été séparée de la phase hydrocarbure-uréthanne ou de la phase organique (d'uréthanne), par exemple par décantation, elle peut être traitée d'un certain nombre de manières pour récupération du sélénium sous une forme catalytiquement utile pour synthèse supplémentaire d'uréthannes. Une technique préférée consiste à éliminer l'eau par évaporation ou par vaporisation-éclair et à recueillir le concentré de composés du sélénium restant, ce concentré pouvant être soumis à un traitement ultérieur en utilisant, par exemple, des températures de combustion, comme décrit ci-après. La phase hydrocarbure-uréthanne ou la phase organique d'uréthanne peut être lavée à l'eau pour élimination de toutes traces de sélénium et d'eau oxygénée qui peuvent être combinées avec la phase aqueuse (d'eau oxygénée) contenant du sélénium avant traitement.

Le concentré de composés du sélénium contenant divers composés du sélénium, y compris du dioxyde de sélénium, peut être traité d'un certain nombre de manières pour récupération du sélénium sous une forme catalytiquement utile. Une technique consiste à chauffer le concentré entre 250 et 750°C dans un courant de gaz inerte et à recueillir le sélénium volatilisé tel quel. Une autre technique appropriée et préférée pour la récupération du sélénium consiste à transformer tout le sélénium, en présence d'air ou d'oxygène, en dioxyde de sélénium à des températures comprises entre 300 et 800°C, de préférence entre 400 et 650°C, et à recueillir le SeO_2 à partir du courant sortant du réacteur par refroidissement au-dessus du point de sublimation de SeO_2 (300°C environ) pour recueil de SeO_2.

Le sélénium élémentaire, qui peut aussi être présent dans le produit de réaction uréthanne brut initial ou dans la solution hydrocarbure-uréthanne-sélénium obtenue par échange de solvant, peut être récupéré facilement de préférence en faisant barboter de l'air à travers la solution brute d'uréthanne pour précipiter et séparer de manière quasi complète par filtration le sélénium élémentaire contenu et les composés du sélénium sont ensuite récupérés par le procédé selon la présente invention.

Bien que le procédé selon la présente invention concerne le traitement pour séparation et récupération de composés du sélénium à partir d'un uréthanne brut qui est une solution d'éthylphénylcarbamate ou de diéthyltoluène-2,4-dicarbamate contenant des composés du sélénium et est produit par le procédé du brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3895054, il n'est pas envisagé que le procédé soit limité à de telles solutions de carbamate et l'homme de l'art comprendra que le présent procédé est applicable d'une façon générale au traitement d'autres uréthannes comme le méthyl N-phénylcarbamate, le diéthyltoluène-2,6-dicarbamate, le ditolyltoluène-2,4-dicarbamate, etc., qui ont été préparés, par exemple, par le procédé catalysé au sélénium décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3895054.

Les exemples suivants sont présentés pour illustrer la récupération de composés du sélénium à partir d'une solution d'uréthanne selon les principes de la présente invention, mais ne doivent pas être considérés comme limitant l'invention de quelque manière que ce soit.

Dans les exemples ci-après, les solutions d'uréthanne ont été obtenues en prenant l'effluent d'une conversion à l'aide d'un catalyseur sélénium métallique de nitrobenzène ou de 2,4-dinitrotoluène en l'uréthanne correspondant en utilisant une base aminée comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3895054. Les solutions d'uréthanne brutes contenaient approximativement 14-18% d'éthanol, 50-60% d'éthylphénylcarbamate ou de diéthyltoluène-2,4-dicarbamate ou de sous-produits correspondants, 25-30% de mélange triméthylamine-pyridine et de 0,5 à 3% environ de sélénium sous la forme de sélénium métallique n'ayant pas réagi, de composés inorganiques du sélénium et/ou organo-sélénium non identifiés. Sauf indication contraire, les solutions d'uréthanne brutes, c'est-à-dire contenant de l'éthylphénylcarbamate ou du diéthyltoluène-2,4-dicarbamate, du nitrobenzène ou de 2,4-dinitrotoluène n'ayant pas réagi, de l'éthanol n'ayant pas réagi, un mélange de base triéthylamine-pyridine et un mélange de sélénium élémentaire et un mélange de divers composés inorganiques du sélénium et organo-sélénium sont traitées par barbotage d'air à travers les solutions et filtrées pour séparation du sélénium élémentaire. Le filtrat est distillé pour élimination de l'éthanol, du mélange de base aminée et d'un peu du nitrobenzène ou du 2,4-dinitrotoluène n'ayant pas réagi, avec ou sans addition d'un solvant hydrocarbure. Quand on n'ajoute pas de solvant hydrocarbure, la solution d'uréthanne restante est traitée à l'état fondu. Les réactions d'élimination des composés du sélénium sont conduites dans un ballon de 250 cm^3 à trois tubulures équipé d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique pour assurer un bon contact entre les phases dans le système à deux phases et d'une enveloppe chauffante. Les corps en réaction, l'uréthanne contenant du sélénium et l'eau oxygénée d'une concentration désirée sont introduits dans le ballon, agités et chauffés à la température désirée pendant le temps de réaction spécifié, après quoi les solutions sont refroidies et on laisse séparer les phases. Après séparation de la phase aqueuse (d'eau oxygénée) enrichie en sélénium, la solution hydrocarbure-uréthanne ou la solution organique d'uréthanne déséléniée restante est analysée aux rayons X pour détermination de l'élimination du sélénium ou soumise à une analyse chromatographique en phase liquide à grande vitesse pour détermination de la teneur en uréthanne.

Exemple 1:

On fait barboter de l'air à travers 50 cm^3 de solution d'un produit de réaction diéthyltoluène-2,4-dicarbamate contenant du sélénium qui est ensuite filtrée pour séparation du sélénium élémentaire précité (18% de sélénium total) et ensuite distillée à une température de 120°C pour élimination de l'éthanol, de la pyridine et de la triéthylamine, lesquelles matières sont remplacées par du xylène. La solution xylène-uréthanne-composé du sélénium restante (43,4 g) contenant 0,156% en poids de sélénium sous la forme de composés solubles du sélénium non identifiés, 17,8% en poids d'uréthanne et environ 82% en poids de xylène qui a été chauffée à une température de 78°C est mise en contact avec 0,7 g d'une solution aqueuse à 11% d'eau oxygénée également chauffée à une température de 78°C pendant 1 min et le mélange est refroidi brusquement au moyen d'eau. La couche de xylène contenant de l'uréthanne est séparée de la couche aqueuse (d'eau oxygénée) et les couches sont analysées par fluorescence aux rayons X et chromatographie en phase liquide à grande vitesse pour détermination de l'uréthanne restant en solution et de la teneur en uréthanne. L'analyse indique l'enlèvement de 96% du sélénium avec une récupération de 100% du diuréthanne. La phase aqueuse d'eau oxygénée enrichie en sélénium est évaporée par chauffage pour élimination de l'eau, laissant un concentré de composés du sélénium qui est encore traité par chauffage à une température de 500°C en présence d'air pour transformation de tout le sélénium contenu dans le concentré en dioxyde de sélénium qui est recueilli en refroidissant le courant effluent air/SeO_2 à 250°C environ pour condenser le SeO_2.

Exemple 2:

Une quantité de 50 g d'une solution d'éthylphénylcarbamate brut contenant du sélénium (contenant 0,30% en poids de sélénium, 15,4% en poids de carbamate, 5% en poids de nitrobenzène et environ 79% en poids de xylène) qui a été traitée à l'air pour élimination du sélénium élémentaire et distillée à une température de 60°C sous 250 mm de mercure pour élimination de l'éthanol, de la pyridine et de la triéthylamine, qui ont été remplacés par du xylène, est introduite dans le ballon à réaction en même temps que 1,0 g d'une solution aqueuse à 10% d'eau oxygénée. On chauffe le mélange en l'agitant à 85°C pendant 30 min. L'analyse de la phase hydrocarbure (xylène)-uréthanne et de la phase aqueuse contenant du sélénium indique l'élimination de 98,4% des composés du sélénium avec une récupération de 100% de l'uréthanne. La phase

Tableau 1

Essai N°	Charge d'uréthanne (g)	Concentration de Se dans la charge totale (ppm)	Concentration de H_2O_2 (% en poids)	Température (° C)	Temps de réaction (min)	Rapport molaire H_2O_2/Se	Se enlevé de l'uréthanne (%)
1	15,4% EPC[1] dans le xylène (50 g)	390	10,1 (1,0 g)	85	30	12	99,1
2	8,3% EPC dans le xylène (50 g)	74	2,1 (2,0 g)	85	60	26	84,7
3	82% EPC dans le nitrobenzène (8 g)	1800	4,3 (1,0 g)	85	60	7	97
4	84% EPC dans le nitrobenzène (8 g)	690	31 (1,0 g)	90	30	130	93,2
5	comme dans l'essai N° 4	690	49 (1,0 g)	90	60	207	98
6	80% EPC dans le nitrobenzène (8 g)	1790	31 (0,90 g)	90	30	45	93,5
7	87% EPC dans le nitrobenzène (8,1 g)	1800	4,3 (1,75 g)	85	60	12	98
8	42% EPC dans le nitrobenzène 16% o-terphényl (40°) (55,8 g)	1270	11 (8,0 g)	80	30	29	92,3
9[2]	92% EPC <7% nitrobenzène (30 g)	195	3,7 (2,2 g)	90	30	32	81,9
10[2]	comme dans l'essai N° 9 (450 g)	195	11 (39 g)	80	30	110	84
11[2]	99% EPC <1% nitrobenzène (30 g)	124	10,5 (0,40 g)	80	30	26	53,8
12[2]	comme dans l'essai N° 11	124	10,5 (1,0 g)	80	30	66	59,4
13	8,7% TDU[3] dans le nitrobenzène (58,7 g)	750	1,4 (6,0 g)	50	30	4,4	88,6
14	comme dans l'essai N° 13 (58,9 g)	750	4,7 (6,06 g)	50	120	15	93
15	9% TDU dans le xylène (43,7 g)	900	1,1 (6,0 g)	90	30	3,9	83,8
16	comme dans l'essai N° 15 (45 g)	900	28,5 (0,70 g)	50	75	4	93,2
17	17,7% TDU dans le xylène (44 g)	1560	11 (0,7 g)	80	1[4]	2,7	94,5
18	14% TDU dans le xylène (44 g)	2400	11 (2,0 g)	80	1[4]	5,0	93,7

[1] EPC – éthylphénylcarbamate (contenant du sélénium)
[2] EPC traité à l'état fondu – pas de solvant ajouté
[3] TDU – diéthyltoluène-2,4-dicarbamate
[4] TDU et eau oxygénée chauffés et mélangés à chaud comme dans l'exemple 1 avec refroidissement par trempe dans l'eau.

aqueuse est traitée ensuite comme dans l'exemple 1 pour récupération du sélénium sous la forme de dioxyde de sélénium.

Exemple 3:

On répète le mode opératoire de l'exemple 2, à ceci près qu'on n'ajoute pas de solvant xylène pour remplacer l'éthanol et les amines éliminés par distillation et que l'uréthanne est traité à l'état fondu. Une quantité de 8,00 g de l'éthylphénylcarbamate contenant du sélénium (contenant 0,18% en poids de sélénium, 86% de carbamate et du nitrobenzène n'ayant pas réagi) est mise en contact avec 1,0 g d'une solution aqueuse à 4,3% en poids d'eau oxygénée à 85°C pendant une période de 60 min. Après refroidissement et séparation de la phase organique d'uréthanne résultante et de la phase aqueuse contenant du sélénium, l'analyse indique l'élimination de 97,6% du sélénium avec récupération de 100% de l'uréthanne.

Exemple 4:

On effectue un certain nombre d'essais selon les modes opératoires des exemples 1, 2 et 3 en utilisant des solutions brutes d'éthylphénylcarbamate (EPC) et de diéthyltoluène-2,4-dicarbamate (TDU) avec ou sans solvant ajouté en utilisant diverses concentrations d'eau oxygénée et diverses conditions de réaction. Les conditions de réaction et les résultats d'analyse sont indiqués dans le tableau 1, avec certaines quantités indiquées en pourcentage en poids. Dans chaque essai, la récupération de l'uréthanne est sensiblement de 100%.