

358 749

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. H.20564.

Cof C oo/oo

*Memoria Descriptiva* 16 13



*sobre:*

"Procedimiento para recuperar las pérdidas de cobre y paladio de un catalizador de oxidación".

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en: Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a la recuperación de un catalizador de oxidación usado en la oxidación de un compuesto olefínico.

5. En la oxidación de compuestos olefínicos, se utilizan en gran escala catalizadores que contienen un

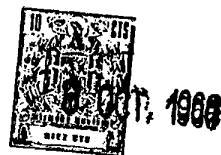


- compuesto de paladio, por ejemplo cloruro paladioso y un compuesto de cobre, tal como cloruro cúprico. Así, en el procedimiento descrito en la Memoria de la Patente británica nº 964.001, las  $\alpha$ -olefinas se oxidan en presencia de iones carboxilato, empleando un catalizador de esta naturaleza para obtener esteres insaturados. Específicamente, el etileno y el propileno pueden oxidarse al estado de acetato de acetato de vinilo y de acetato de alilo, respectivamente. Otra reacción de oxidación en la que se utiliza el catalizador de paladio/cobre antes citado, es la oxidación de olefinas a aldehídos ó cetonas en sistemas acuosos. Este tipo de procedimiento se describe en la Memoria de la Patente británica nº 898.790 en la que se detallan las oxidaciones del etileno y del propileno para obtener acetaldehído y acetona, respectivamente.
- 5.
- 10.
- 15.

- En los procedimientos antes descritos, el compuesto de paladio que se reduce durante la oxidación, se re-oxida por el compuesto de cobre que, a su vez, se reduce a la forma cuprosa. Es costumbre re-oxidar la forma cuprosa nuevamente a la forma cúprica continuamente, por el empleo de oxígeno molecular. Sin embargo se ha comprobado que a pesar de la presencia del compuesto cúprico, se realiza alguna reducción del compuesto de paladio a paladio metálico insoluble. Además, se forma también, como sub-producto, oxalato de cobre insoluble, junto con un sub-producto orgánico insoluble y resinoso que aparte de ser polimero y de contener insaturación olefínica, es de composición desconocida. Estos residuos insolubles han de eliminarse del recipiente de reacción y en vista del valor del cobre y, especialmente del paladio, es esencial recuperar los dos
- 20.
- 25.
- 30.



- metales del residuo. En un método de recuperación, el residuo se trata primero con un hidróxido de metal alcalino, con preferencia hidróxido sódico, para convertir el oxalato de cobre en hidróxido/óxido de cobre y oxalato sódico,
5. ó sea, en un compuesto de cobre susceptible de disolverse en un componente ácido del medio de reacción de oxidación del compuesto olefínico, tal como ácido acético o clorhídrico y una sal, soluble en agua, de ácido oxálico, separable del mismo por filtración. Después de la disolución en
10. el componente ácido y de la filtración del subproducto orgánico, el cobre y el paladio se hacen circular nuevamente al reactor de oxidación del compuesto olefínico. Se ha observado, sin embargo, que la filtración de la solución ácida desde el subproducto orgánico se obstruye por
15. dificultades inesperadas, principalmente porque aunque el residuo que contiene oxalato de cobre es realmente filtrable, el tratamiento con hidróxido de metal alcalino hace el residuo de naturaleza gelatinosa y de filtración extremadamente difícil. En consecuencia, cuando el cobre y el
20. paladio se disuelven selectivamente, la solución resultante es difícil de separar del sólido orgánico. Además, aun cuando la filtración sea completa, resulta igualmente difícil el lavado con agua del residuo para eliminar el exceso de hidróxido sódico antes de la disolución ácida.
25. Este se perturba también por la presencia del sólido orgánico que tiende a rodear las partículas metálicas, especialmente las de paladio, y por tanto a resguardarlas del ácido. Como resultado, no se recupera todo el metal y se observan pérdidas elevadas.
30. Este invento reduce tales dificultades y permite



recuperar el cobre y el paladio rápida y fácilmente del precipitado retirado del reactor de oxidación de la olefina.

- De acuerdo con este invento, en un procedimiento de oxidación que comprenda la oxidación de un compuesto olefínico en presencia de un catalizador de cobre y de paladio, dicho catalizador se recupera:
- 5.

(a) retirando una "purga" ó porción de la solución de reacción del compuesto olefínico;

- (b) separando esta "purga" en una fracción líquida y otra sólida que contenga oxalato de cobre, paladio metálico y un subproducto sólido, orgánico;
- 10.

(c) poniendo en contacto la fracción sólida con una solución acuosa de un hipoclorito ó hipobromito, ó con ácido hipocloroso ó hipobromoso;

- (d) separando óxido/hidróxido de cobre, paladio metálico y/o sales de paladio de la solución, por filtración ó decantación.
- 15.

Por el tratamiento con el "hipohalogenito", el oxalato de cobre se convierte en óxido de cobre, hidróxido de cobre ó una mezcla de ambos.

20.

El cobre y el paladio separados en la etapa (d) se disuelven ventajosamente en un componente del medio de la reacción de oxidación del compuesto olefínico, tal como ácido acético ó clorhídrico y se hacen re-circular.

- Se prefiere usar ácido clorhídrico si se halla presente el paladio metálico; por ejemplo, un residuo que contenga hidróxido/óxido de cobre y paladio metálico, se disuelve fácilmente en ácido clorhídrico acuoso al 2 - 10 % en peso/volumen, calentando a una temperatura del orden de 60 a 100°C.
- 25.
- 30.



AGO. 1908

La "purga" que se retira de la solución de la reacción de oxidación del compuesto olefínico, puede retirarse de modo intermitente, pero con preferencia se retira de modo continuo. La purga se separa primero en fracciones líquida y sólida, mediante filtración por ejemplo; 5. la fracción líquida se retorna directamente a la reacción de oxidación del compuesto olefínico, mientras que la fracción sólida, que comprende la mezcla de oxalato de cobre, paladio metálico y subproducto orgánico, se somete a la 10. etapa (c) del procedimiento de este invento.

Aunque no necesario, es muy conveniente poner en contacto la fracción sólida restante después de la etapa (b), con una solución acuosa de un hidróxido, carbonato ó bicarbonato de metal alcalino, antes de proceder a la etapa (c) ó simultáneamente con el tratamiento por hipohalogenito de la misma. El efecto de este tratamiento es convertir el oxalato de cobre en un oxalato de metal alcalino soluble en agua y en óxido/hidróxido de cobre, ó carbonato ó bicarbonato de este metal. Estas últimas sales de 15. cobre son fácilmente solubles en ácido clorhídrico ó acético, mientras que el oxalato soluble de metal alcalino puede separarse de las sales de cobre, por filtración en la etapa (d). La ventaja de este tratamiento se basa en una reducción de la cantidad de hipohalogenito necesaria, 20. en comparación con la precisa en ausencia del tratamiento. El hidróxido, carbonato ó bicarbonato de metal alcalino que puede usarse es con preferencia una sal sódica, muy preferentemente el hidróxido sódico, y puede utilizarse se adecuadamente en forma de una solución acuosa, de 2 a 25. 10 % en peso. La reacción con el hidróxido de metal alca 30.

13 OCT 1968



lino se lleva a cabo, con preferencia, a una temperatura de 40 a 100°C, mientras que si se usa carbonato ó bicarbonato, la temperatura es de 70 a 100°C con preferencia.

- La mezcla que queda después de la etapa (b) comprende óxido y/o hidróxido, carbonato ó bicarbonato sólidos de cobre, paladio metálico, el sub-producto orgánico sólido y, posiblemente, exceso de hidróxido, carbonato ó bicarbonato de metal alcalino. Esta mezcla se pone en contacto con un hipobromito ó hipoclorito ó con ácido hipocloroso ó hipobromoso, con preferencia a una temperatura del orden de la ambiente hasta 100°C. Los hipocloritos ó hipobromitos preferidos, son los del metal alcalino, especialmente el hipoclorito sódico. La presencia de un exceso de hidróxido, carbonato ó bicarbonato del metal alcalino, afectará la forma del "hipohalogenito" en solución, por ejemplo si se añade ácido hipocloroso a una pasta que contenga exceso de hidróxido sódico, se formará hipoclorito. Si se ha ya presente un exceso de hidróxido de metal alcalino, es posible formar un hipoclorito ó hipobromito de metal alcalino, in-situ, introduciendo cloro ó bromo, respectivamente. La concentración del "hipohalogenito" se elige para asegurar la desaparición completa del sub-producto orgánico, de pasta. Una concentración conveniente de "hipohalogenito" en solución para usarse, es la que proporciona 16 g de cloro disponible por 100 cc.
5. Comprende óxido y/o hidróxido, carbonato ó bicarbonato sólidos de cobre, paladio metálico, el sub-producto orgánico sólido y, posiblemente, exceso de hidróxido, carbonato ó bicarbonato de metal alcalino. Esta mezcla se pone en contacto con un hipobromito ó hipoclorito ó con ácido hipocloroso ó hipobromoso, con preferencia a una temperatura del orden de la ambiente hasta 100°C. Los hipocloritos ó hipobromitos preferidos, son los del metal alcalino, especialmente el hipoclorito sódico. La presencia de un exceso de hidróxido, carbonato ó bicarbonato del metal alcalino, afectará la forma del "hipohalogenito" en solución, por ejemplo si se añade ácido hipocloroso a una pasta que contenga exceso de hidróxido sódico, se formará hipoclorito. Si se ha ya presente un exceso de hidróxido de metal alcalino, es posible formar un hipoclorito ó hipobromito de metal alcalino, in-situ, introduciendo cloro ó bromo, respectivamente. La concentración del "hipohalogenito" se elige para asegurar la desaparición completa del sub-producto orgánico, de pasta. Una concentración conveniente de "hipohalogenito" en solución para usarse, es la que proporciona 16 g de cloro disponible por 100 cc.
10. Los hipocloritos ó hipobromitos preferidos, son los del metal alcalino, especialmente el hipoclorito sódico. La presencia de un exceso de hidróxido, carbonato ó bicarbonato del metal alcalino, afectará la forma del "hipohalogenito" en solución, por ejemplo si se añade ácido hipocloroso a una pasta que contenga exceso de hidróxido sódico, se formará hipoclorito. Si se ha ya presente un exceso de hidróxido de metal alcalino, es posible formar un hipoclorito ó hipobromito de metal alcalino, in-situ, introduciendo cloro ó bromo, respectivamente. La concentración del "hipohalogenito" se elige para asegurar la desaparición completa del sub-producto orgánico, de pasta. Una concentración conveniente de "hipohalogenito" en solución para usarse, es la que proporciona 16 g de cloro disponible por 100 cc.
15. La forma del "hipohalogenito" en solución, por ejemplo si se añade ácido hipocloroso a una pasta que contenga exceso de hidróxido sódico, se formará hipoclorito. Si se ha ya presente un exceso de hidróxido de metal alcalino, es posible formar un hipoclorito ó hipobromito de metal alcalino, in-situ, introduciendo cloro ó bromo, respectivamente. La concentración del "hipohalogenito" se elige para asegurar la desaparición completa del sub-producto orgánico, de pasta. Una concentración conveniente de "hipohalogenito" en solución para usarse, es la que proporciona 16 g de cloro disponible por 100 cc.
20. La concentración del "hipohalogenito" se elige para asegurar la desaparición completa del sub-producto orgánico, de pasta. Una concentración conveniente de "hipohalogenito" en solución para usarse, es la que proporciona 16 g de cloro disponible por 100 cc.
25. Una concentración conveniente de "hipohalogenito" en solución para usarse, es la que proporciona 16 g de cloro disponible por 100 cc.

El sub-producto orgánico, penetra en la solución en la etapa (c) permitiendo que la pasta se filtre fácilmente ó se decante, en la etapa (d), desechándose el filtrado. La filtración con preferencia se realiza a una temperatura elevada, y se realiza convenientemente a la

30.



- temperatura del tratamiento en la etapa (c). El residuo de la filtración comprende hidróxido/óxido, carbonato ó bicarbonato de cobre y paladio metálico y/o sales de paladio, y se lava con agua adecuadamente antes de la disolución, como antes se describe.
5. En una aplicación del proceso de este invento, el etileno se oxida continuamente con oxígeno molecular en la fase líquida, en una solución que contenga ácido acético, acetato lítico, cloruro lítico, cloruro de cobre y/o acetato de cobre, y cloruro paladioso ó acetato paladioso. Una "purga" que se extrae continuamente de la solución de reacción, comprende la solución antes descrita con oxalato de cobre, paladio metálico y sub-producto orgánico insoluble. Los tres últimos componentes se filtran para librarlos de la solución que se hace re-circular a la reacción. El residuo sólido que contiene típicamente 70 a 80 % de oxalato de cobre, 0,2 a 0,3 % de paladio metálico y el resto el sólido orgánico de la filtración, se digiere con un exceso de solución de hidróxido sódico, a una temperatura de 40 a 100°C, y la pasta resultante se pone en contacto con hipoclorito sódico, también a una temperatura de 40 a 100°C, cuando el sólido orgánico pasa a la solución. Como variante, el residuo puede tratarse simultáneamente con el hidróxido sódico y el hipoclorito de sodio. La pasta se filtra y el residuo de hidróxido/óxido de cobre y paladio metálico, se disuelve en ácido clorhídrico y se hace re-circular al reactor de oxidación de etileno. En esta aplicación se tratan adecuadamente 10 g de residuo sólido, con 15 cc de una solución de hipoclorito sódico que contenga 16 g de cloro
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



1968

disponible por 100 cc.

Este invento se describirá más detalladamente haciendo referencia a los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1.

5. El sólido obtenido como sub-producto en la oxidación de etileno a acetato de vinilo en presencia de cloruro paladioso y cloruro de cobre, contenía 75 % en peso de oxalato de cobre, 0,2 % en peso de paladio metálico y el resto era un sólido orgánico insoluble, de naturaleza resinosa.
10. Durante 30 minutos se agitaron a 60°C 10 g de este sólido con una solución de 7,6 g de hidróxido sódico en 260 cc de agua. A continuación se añadieron 30 cc de una solución de hipoclorito sódico (que contenía 16 g de cloro disponibles por 100 cc) y la mezcla se agitó a 60°C durante otros 20 minutos. La mezcla resultante se filtró en caliente y el residuo sólido, después de lavarse con agua, se disolvió en una solución de ácido clorhídrico al 4 % peso/volumen, a 80°C. La recuperación de cobre y paladio fué aproximadamente de 100 %.

20. EJEMPLO 2.

- El residuo sólido utilizado en los experimentos descritos a continuación, se obtuvo de la oxidación en fase líquida de etileno, mediante oxígeno molecular, en una solución que comprendía ácido acético, acetato lítico, cloruro de cobre, cloruro lítico y cloruro paladioso. Se retiró una "purga" de la solución de reacción, y se filtró. El filtrado se recicló y el residuo se lavó en ácido acético glacial, se secó en vacío, se pulverizó y se homogeneizó.

En cada experimento se usaron 10 g de sólido.

30. Este, se agitó en un baño dotado de termostato, a 60°C, du-



rante 30 minutos con una solución de hidróxido sódico que contenía 7,9 g de hidróxido sódico en 270 g de agua. El hipoclorito sódico se añadió a continuación y la mezcla se agitó durante otros 30 minutos. Después de la reacción, la mezcla se filtró en caliente a través de un teco auxiliar de filtro de celita.

El filtro de ayuda y el residuo se calentaron luego con 120 g de agua, a 60°C, con agitación y el filtrado del agua se desechó. El lavado con agua se repitió y el filtrado alcalino combinado y los lavados de agua se combinaron y se evaporaron a un pequeño volumen. El concentrado se analizó con respecto al paladio y al cobre.

El sólido lavado se agitó con solución de ácido clorhídrico al 5 %, a 80°C durante 30 minutos, se filtró y la torta de filtro se lavó dos veces con agua a 80°C. El producto ácido combinado y los lavados de agua, se concentraron también y se analizaron con respecto al paladio y al cobre en solución. El filtro de ayuda lavado, se seco finalmente en vacío y se analizó con respecto al paladio y al cobre.

Los resultados de utilizar cantidades distintas de hipoclorito sódico, fueron los siguientes:

	cc. de solución de hipoclorito sódico.	% porcentaje en peso de paladio en el sólido.	% porcentaje en peso de cobre en el sólido.	Recuperación %	
				Paladio	cobre
1	0	0.085	32.0	65.1	96.8
2	5	0.085	32.0	85.8	92.5
3	10	0.085	32.0	90.8	99.5
4	15	0.085	32.0	94.4	99.8
5	20	0.085	32.0	94.1	99.9
6	30	0.085	32.0	94.0	99.8



La solución de hipoclorito sódico, contenía 16 g de cloro disponible por 100 cc.

Los resultados evidencian el efecto ventajoso del tratamiento "hipohalogenito" con respecto a la recuperación de paladio.

5.

EJEMPLO 3.

El método usado en este ejemplo fué el mismo del ejemplo 2. El sólido contenía las mismas cantidades de cobre y de paladio y en ambos experimentos siguientes, se utilizaron 15 cc. de hipoclorito sódico que contenía 15 g de cloro disponible por 100 cc. En el experimento (a) sin embargo, el tratamiento con hidróxido sódico, se realizó antes de la adición de hipoclorito sódico y, en el experimento (b) el hidróxido sódico y el hipoclorito sódico se añadieron juntos.

10.

15.

EJEMPLO 4.

El método utilizado en este ejemplo era el mismo del ejemplo 3, (b), añadiéndose juntos el hidróxido y el hipoclorito de sodio. La temperatura a que los sólidos se trataron con el hidróxido y el hipoclorito sódico, se varió como sigue:

20.

	Temperatura	% porcentaje de recuperación	
		paladio	cobre
1	18.5	91.4	97.8
2	40	92.6	97.2
3	50	92.1	98.3
4	60	88.8	98.6
5	71	91.5	98.0
6	80	91.9	95.3
7	93.5	92.5	98.2



La eficacia de recuperación de paladio y cobre, se observa que es igualmente efectiva en esta zona de temperatura usada.

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace
10. constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Inglaterra, con fecha 3 de octubre de 1967, nº 45027/67, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que
15. se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "Procedimiento para recuperar las pérdidas de cobre y paladio de un catalizador de oxidación"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para recuperar las pérdidas de
20. cobre y paladio de un catalizador de oxidación, utilizable en la oxidación de compuestos olefínicos, caracterizado por que comprende: retirar, en una primera etapa, "una purga" de la solución de la reacción de oxidación del compuesto olefí
25. nico, separar en una segunda etapa, dicha "purga" en una fracción líquida y otra sólida, que contenga oxalato de cobre, paladio metálico y un sub-producto orgánico, sólido; poner en contacto en una tercera etapa, la fracción sólida con una solución acuosa de un hipoclorito ó hipobromito, ó con ácido hipocloroso ó hipobromoso, y separar finalmente óxido/
30. hidróxido de cobre, del paladio metálico y/o de las sales



de paladio de la solución acuosa, por filtración ó decantación.

5. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la fracción sólida que permanece después de la segunda etapa, se pone en contacto con un hidróxido, carbonato ó bicarbonato de metal alcalino, antes de pasar a la tercera etapa ó simultáneamente con el tratamiento con "hipohalogenito" en la tercera etapa.

10. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque el hidróxido de metal alcalino es hidróxido de sodio.

15. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque el hidróxido, carbonato ó bicarbonato de metal alcalino se usa en forma de una solución acuosa de 2 a 10 % en peso.

5.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque se usa un hidróxido de metal alcalino y la temperatura es de 40 a 100°C.

20. 6.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura en la tercera etapa es desde la ambiente a 100°C.

25. 7.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hipoclorito ó hipobromito es hipoclorito ó hipobromito de un metal alcalino.

8.- Procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado porque el hipoclorito de metal alcalino es el hipoclorito sódico.

30. 9.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la separa



ción en la última etapa se conduce á la temperatura de la tercera etapa de tratamiento.

5. 10.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el residuo de la última etapa se disuelve en un componente de ácido acético ó clorhídrico del medio de la reacción de oxidación del compuesto olefínico, y se recicla a la oxidación del compuesto olefínico

10. 11.- Procedimiento, según la reivindicación 10, caracterizado porque el ácido clorhídrico es una solución acuosa de 2 a 10 % peso/volumen.

12.- Procedimiento, según la reivindicación 10 ú 11, caracterizado porque la temperatura es de 60 a 100°C.

15. 13.- Procedimiento para recuperar las pérdidas de cobre y paladio de un catalizador de oxidación; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina, por una sola cara.

Madrid,

3 OCT. 1968

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY

por el Firmado F. Hernández Rote