



412656

Case B.1659

F.C. 25-3-75

CL.:	801J

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE SISTEMAS CATALÍTICOS" a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la recuperación de sistemas catalíticos. Más particularmente, se refiere a un procedimiento para la recuperación de sistemas catalíticos solubles en el medio de reacción y constituidos por complejos de metales de transición con ligandos orgánicos que contienen en la moléculas grupos nitrogenados básicos.

Progresos recientes en la catálisis homogéneas han conducido al uso, como catalizadores, de complejos solubles de metales de transición que contienen también ligandos orgánicos, como fosfinas, estibinas, arsinas y bis-

412656



mutinas, simples o substituídas. Tales complejos se utilizan con la mayor frecuencia en presencia de un exceso de ligando orgánico.

- Estos complejos son útiles en diversas reacciones, particularmente en la hidroformilación de olefinas, en la hidrogenación de compuestos etilénicos, acetilénicos y carbonílicos, en la condensación de alcoholes, en la isomerización y la dimerización de olefinas y diolefinas, etcétera.
- 5.
10. Un inconveniente con que se tropieza en la práctica industrial cuando se usan tales sistemas catalíticos consiste en la dificultad de recuperar por completo el sistema catalítico empleado. Esta recuperación resulta particularmente necesaria tanto a causa del coste, con frecuencia muy alto, de los metales utilizados (en especial cuando se trata de metales nobles) como por el coste de los ligandos orgánicos. Se conocen ya procedimientos para la recuperación parcial de tales sistemas catalíticos. Uno de los métodos a que se recurre consiste en someter los productos de reacción a una destilación para separar los productos útiles aparte del sistema catalítico, el cual se recicla luego junto con las colas de la destilación.
- 15.
- 20.
25. Sin embargo, este procedimiento manifiesta con frecuencia el inconveniente de una descomposición parcial o total del sistema catalítico en el caso de que no intervengan condiciones de destilación suficientemente suaves.

Además, la posible presencia en los produc-

412656



tos de reacción de productos de punto de ebullición alto implica la acumulación gradual de éstos en los residuos de la destilación, lo que hace necesario desechar parte de las colas que contienen los complejos catalíticos que deben ser extraídos de dichas colas.

5.

Por otra parte, se conocen también procedimientos para recuperar el metal cuantitativamente por medio de una descomposición oxidativa del sistema catalítico; en tal caso es posible recuperar el metal como sal (en forma insoluble o como solución acuosa), siempre que todo el ligando o parte de él sea degradado por oxidación.

10.

Se conoce también un procedimiento para la recuperación de complejos que contengan metales del grupo VIII del Sistema Periódico empleados en la reacción de hidroformilación, mediante tratamiento con peróxidos, y más particularmente peróxidos de hidrógeno, de la solución que contiene aquéllos. Sin embargo, en este caso se modifica irreversiblemente el ligando orgánico que se halla en el complejo, por lo cual, después de la separación del compuesto metálico, la restauración del complejo originario exige añadir cantidades importantes de dicho ligando orgánico o de otros ligandos.

15.

20.

Un objeto del invento que aquí se expone es proporcionar un método para la recuperación total, del sistema catalítico inalterado a partir de los productos de reacción, en los cuales dicho sistema se disuelve, y la posible reciclización de éste por medio de operaciones químicas sencillas, perfectamente reversibles y fundamentalmente cuantitativas.

25.

412656

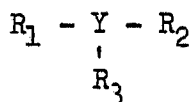


Se ha descubierto ahora que si en los sistemas catalíticos mencionados antes un ligando, a lo menos, está constituido por un compuesto orgánico de P, As, Sb, o Bi que contiene en la molecula grupos nitrogenados básicos, resulta posible recuperar inalterado el sistema catalítico por tratamiento con soluciones acuosas diluidas de ácidos.

5.

Objeto de este invento es pues proporcionar un procedimiento para la recuperación de sistemas catalíticos constituidos por complejos de metales de transición del grupo VIII del Sistema Periódico con ligandos, uno de los cuales, a lo menos, esté formado por un compuesto orgánico de la fórmula general

10.



15.

en la que

Y es P, As, Sb o Bi y

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, iguales o diferentes uno de otro, son alquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo con 1 a 8 átomos de carbono y uno de ellos, a lo menos, contiene en la molécula a lo menos un grupo nitrogenado básico, elegido entre un grupo amínico primario, secundario o terciario, eventualmente substituido en el nitrógeno por radicales hidrocarbúricos de 1 a 6 átomos de carbono, y un substituyente heterocíclico que contiene nitrógeno,

20.

25.

procedimiento que consiste en tratar con una solución acuo-

412656



- sa diluída de un ácido orgánico o inorgánico o de un anhídrido respectivo, en atmósfera no oxidante, la fase orgánica que contiene dichos sistemas catalíticos, separar por decantación las soluciones acuosas así obtenidas y recuperar inalterados los sistemas catalíticos mediante modificación apropiada de la acidez.
- 5.

- El procedimiento que acaba de describirse se utiliza convenientemente para extraer sistemas catalíticos de productos brutos procedentes de diversos tipos de reacción; más particularmente, de la hidroformilación de olefinas, de la hidrogenación de compuestos etilénicos, acetilénicos y carbonílicos, de la condensación de alcoholes, de la isomerización y la dimerización de olefinas y diolefinas, etcétera.
- 10.

- Los productos brutos procedentes de tales tipos de reacción están constituidos generalmente por alcoholes, aldehídos, cetonas, hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos (saturados e insaturados) y aromáticos, ésteres y éteres.
- 15.

- Según este invento, los efluentes que proceden de una de las reacciones citadas antes se tratan con soluciones acuosas diluídas de ácidos o de un anhídrido respectivo, en ausencia de oxígeno o de otros oxidantes.
- 20.

- Cuando el efluente proceda de reacciones efectuadas en presencia de óxido de carbono, es preferible mantener el efluente, antes de tratarlo con ácido, en condiciones de temperatura y presión aptas para asegurar la eliminación completa de los gases disueltos o lábilmente ligados.
- 25.

Las soluciones acuosas que contienen el sis-

412656



toma catalítico salificado, con el compuesto ácido, se separan por decantación bajo atmósfera inerte.

5. Luego se restablece inalterado el sistema catalítico original, por tratamiento de las soluciones acuosas antes formadas, optativamente en presencia de... inhibidores de la oxidación, con medios adecuados para... reducir substancialmente la acidez.

10. Esto puede lograrse mediante la adición de substancias de carácter básico o eliminando el ácido existente, en el caso de que este último sea descomponible y/o fácil de volatilizar.

El sistema catalítico así restablecido puede luego reciclizarse apropiadamente.

15. El procedimiento según este invento es aplicable a los sistemas catalíticos definidos antes de los metales de transición del grupo VIII del Sistema Periódico, más particularmente el cobalto, el rodio, el iridio, el rutenio y el paladio.

20. Todos estos metales forman complejos dotados de actividad catalítica con ligandos orgánicos que tengan grupos nitrogenados básicos y eventualmente con otros ligandos inorgánicos del tipo CO, NO, Cl, etcétera.

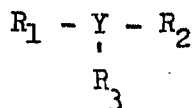
25. Con la expresión "ligando" se entiende un compuesto que presenta a lo menos un átomo con propiedades donadoras de  $\delta$  yceptoras de  $\pi$  (F.A. Cotton y G. Wilkinson en "Advanced Inorganic Chemistry", segunda edición, pág. 719, Interscience Publ.).

Ligandos orgánicos que tienen grupos nitrogenados básicos son los representados por la fórmula ge-

412656



neral:



en la que

$R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

mientras que

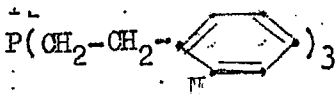
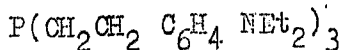
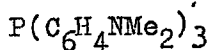
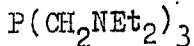
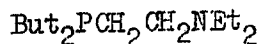
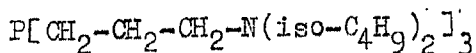
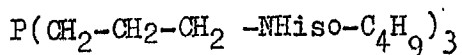
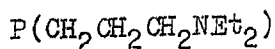
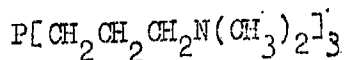
Y es P, As, Sb o Bi en estado trivalente.

De estos últimos se usan con preferencia

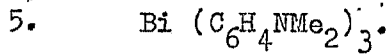
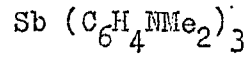
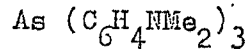
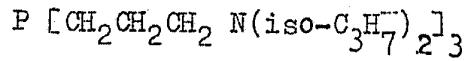
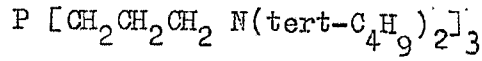
las fosfinas; sin embargo, pueden emplearse con resultados igualmente buenos las arsinas, las estibinas y las bismutinas.

Ejemplos de ligandos que pueden englobarse

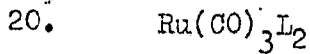
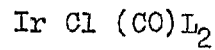
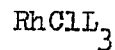
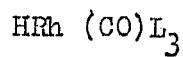
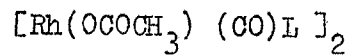
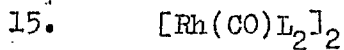
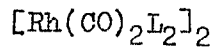
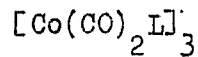
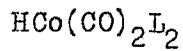
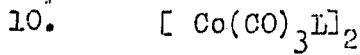
dentro de la fórmula general expuesta antes son:



412656



Ejemplos de complejos que pueden formarse con los metales y los ligandos definidos antes y a los cuales puede aplicarse el procedimiento según este invento son:



412656



donde

L representa uno de los ligandos orgánicos que se han definido antes.

5. Los ácidos ó los anhídridos utilizados en el procedimiento conforme a este invento están constituidos generalmente por todos los que no presentan propiedades oxidantes en soluciones acuosas; como, por ejemplo:

$H_2SO_4$ ,  $NaHSO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$ ,  $CH_3COOH$ ,  $CO_2$ ,  $H_3BO_3$ ,  $HCOOH$ , etc.

10. La concentración de los compuestos ácidos depende de los productos de reacción brutos: es preferible utilizar soluciones acuosas muy diluidas (sobre todo en el caso de los ácidos fuertes), cuando en condiciones fuertemente ácidas los productos de la reacción originan reacciones indeseables.

15. La cantidad de ácido necesaria para el tratamiento conforme a este invento es la que sea suficiente para neutralizar los grupos nitrogenados básicos existentes en el sistema catalítico.

20. Dado que tales sistemas catalíticos pueden usarse en presencia de un exceso de ligando orgánico, se produce también en el curso del tratamiento ácido una extracción del ligando en exceso. En consecuencia, para lograr que la extracción sea lo más completa posible, resulta preferible a veces usar una cantidad en exceso, incluso de 20 a 30 veces la cantidad mínima indicada.

25. Las substancias de carácter básico utilizadas para extraer de las soluciones ácido acuosas diluidas el sistema catalítico originario son, por ejemplo:

412656



NaOH, KOH,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_3$ , etc.

- La cantidad de sustancias de carácter básico necesaria para tal operación depende del método que se adopte para reducir la acidez. Así, si para el tratamiento ácido se ha utilizado un compuesto ácido que requiere neutralización, la cantidad de sustancia básica se hallará en relación estequiométrica con el compuesto ácido empleado o en exceso.
- 5.
10. Si para el tratamiento ácido se ha utilizado un compuesto ácido volátil o descomponible, también es posible no utilizar sustancias de carácter básico.
- El procedimiento de este invento ofrece varias ventajas. Una de ellas radica en que el procedimiento permite la recuperación fundamentalmente cuantitativa del sistema catalítico inalterado, sin pérdida de ligando ni de complejo metálico.
- 15.
- Además, durante el ciclo de separación de fases y el ciclo de recuperación, el sistema catalítico no es nunca subdividido en sus componentes.
- 20.
- Otra ventaja todavía la representa la posibilidad de reciclar el sistema catalítico así recuperado. Otra ventaja más consiste en que la reciclización se halla ya un catalizador en su forma activa, lo que elimina eventuales operaciones químicas que serían necesarias en el caso de que el metal y el ligando tubieran que recuperarse por separado.
- 25.
- Es también una ventaja el uso de reactivos baratos.

412656

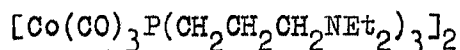


A continuación se describe todavía el invento por medio de unos ejemplos.

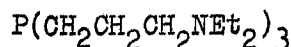
Ejemplo 1

5. Este ejemplo describe la recuperación de un sistema catalítico que contiene cobalto, empleado en una reacción de hidroformilación.

En una autoclave de 250 cc de capacidad, se introdujeron 2,064 g de una solución de

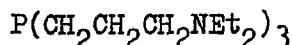


10. (2 milimoles) preparada por el método descrito por F. Piacenti, M. Bianchi y E. Benedetti, *Chim. Ind.* 49, 245, 1967, y 0,75 g (2 milimoles) de



en 80 cc de 1-octeno (56,0 g, 0,5 moles)

15. El compuesto



20. había sido preparado según el método general descrito por M.M. Rauhut, H.A. Carrier, A.M. Semsel y V.P. Wystrach (*Journ. Org. Chem.* 26, 5138 - 1961 -). La hidroformilación se efectuó en las condiciones siguientes: Temperatura = 175°C; presión = 55 atmósferas; relación de  $\text{H}_2/\text{CO}$  = 1,8/1; duración: 4 horas y 10 minutos.

25. Después de enfriar y de dejar escapar los gases residuales, se mantuvo el producto bruto a 110°C por 30 minutos, a la presión atmosférica. Luego se enfrió el producto y se le extrajo tres veces con soluciones

412656



- de 0,9 g de  $H_2SO_4$  (9,2 milimoles) en 20 cc de agua des-  
aireada; se obtuvieron así una fase orgánica, practica-  
mente exenta de fósforo y que tenía menos de 2 ppm de  
cobalto, más una solución acuosa que contenía el siste-  
ma catalítico. La fase orgánica, analizada por cromato-  
grafía de gas-líquido (c.g.l.), demostró contener 62,7  
milimoles de octano, 62,2 milimoles de octenos, 10,5 mili-  
moles de aldehidos de  $C_9$ , 47,4 milimoles de formiatos de  
alquilo de  $C_9$  y 283,1 milimoles de alcoholes de  $C_9$ .
5. Luego se alcalinizó la solución acuosa con  
NaOH en ligero exceso (5%), actuando en presencia de pi-  
rogalol (4 mg), y al mismo tiempo se la extrajo con 80  
cc de 1-octeno, en el que el sistema catalítico origina-  
rio de volvió a disolver. La solución acuosa-alcalina,  
después de extracción del sistema catalítico por la ole-  
fina, contenía alrededor de 1 ppm de cobalto y tan sólo  
vestigios de fósforo.
10. La fase orgánica así obtenida (1-octeno +  
sistema catalítico) se hidroformiló en las mismas condi-  
ciones que se han indicado antes. Tanto el desarrollo  
cinético como los resultados obtenidos para un tiempo de  
reacción de 4 horas y 10 minutos son prácticamente idénti-  
co a los de la primera prueba.
15. Se obtuvieron resultados igualmente válidos  
utilizando un sistema catalítico análogo que contenía co-  
mo ligando orgánico

20. 
$$P[CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2]_3$$
25. Ejemplo 2

Este ejemplo se efectuó para demostrar la

412656



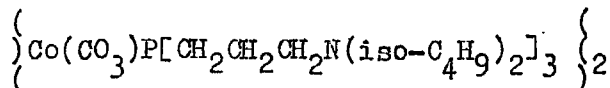
5. necesidad de apartar los gases disueltos o ligados lábilm-  
 mente en los complejos, antes de proceder a la extracción  
 del sistema catalítico, en el caso de actuarse con efluen-  
 tes que provengan de reacciones realizadas en presencia  
 de óxido de carbono.

10. La hidroformilación del 1-octeno se realizó  
 utilizando las mismas cantidades de reactivos y siguiendo  
 los mismos métodos que se han descrito en el Ejemplo 1.  
 El producto bruto procedente de la reacción, enfriado in-  
 mediatamente, se sometió luego a extracción con ácido.  
 En tales condiciones no se produce eliminación completa  
 del CO disuelto o ligado lábilmemente,; procediendo tal co-  
 mo aquí se ha descrito no se obtuvo decobaltación comple-  
 ta de la fase orgánica, que demostró contener 9% del metal  
 15. empleado al principio.

Ejemplo 3

Este ejemplo describe la recuperación de un  
 sistema catalítico que contiene cobalto, utilizado en una  
 reacción de hidroformilación.

20. En una autoclave de 100 cc se introdujo una  
 solución en 20 cc de 1-octeno (14,2 g, 0,127 moles) del  
 complejo



25. (0,51 milimoles), preparado según el método descrito por  
 F. Piacenti, M. Bianchi y E. Benedetti, Chim. Ind. (Milán)  
 49, 245, 1967.

La olefina se hidroformiló en las condicio-  
 nes siguientes: temperatura = 170°C; presión = 50 atmós-

412656



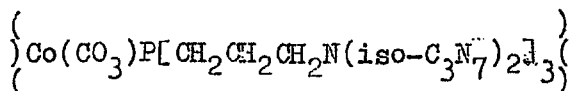
5. feras; relación de  $H_2/CO = 1,8:1$ ; tiempo = 4 horas. Después de enfriar y de expulsar los gases residuales, se calentó el producto bruto a  $100^{\circ}C$  y a la presión atmosférica por 30 minutos. Luego se extrajo el sistema catalítico tres veces con soluciones de 0,3 g de  $H_2SO_4$  (3,1 milimoles) en 3 cc de agua.

10. Se obtuvieron así una fase orgánica, que estaba prácticamente exenta de fósforo y contenía 3 ppm de cobalto, y una solución acuosa, que contenía un sistema catalítico.

15. La fase orgánica, analizada por cromatografía de gas-líquido, demostró contener 11 milimoles de octano, 35 milimoles de octenos, 19,7 milimoles de aldehído de  $C_9$ , 53,3 milimoles de alcoholes de  $C_9$  y 5,1 milimoles de formiatos de alquilo de  $C_9$ .

20. Se trató el extracto acuoso con  $NaOH$  hasta llegar a reacción alcalina, y la fase oleosa que así se separó fue recuperada completando la extracción con un poco de éter de petróleo. En el catalizador así recuperado se demostró la existencia todavía de 98% del cobalto inicial.

25. Se utilizó luego este catalizador para una nueva hidroformilación de 1-octeno, en las mismas condiciones que se han expuesto antes, y el curso de la reacción demostró ser fundamentalmente idéntico al de la reacción anterior. Se obtuvieron resultados semejantes utilizando como sistema catalítico



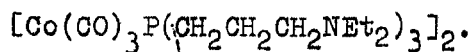


412656

Ejemplo 4

Este ejemplo describe la recuperación del sistema catalítico del Ejemplo 1 por tratamiento del producto bruto de la reacción con una solución acuosa saturada de CO<sub>2</sub>.

5. Se calentó a 110°C y a la presión atmosférica, por 30 minutos, un producto bruto procedente de la hidroformilación de 1-octeno, efectuada utilizando las mismas cantidades de reactivos y en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Después de enfriar hasta la temperatura del ambiente, se trató el producto bruto, en agitación intensa, con 30 cc de una solución acuosa saturada de anhídrido carbónico, con una presión parcial del gas de 800 mm de Hg.
10. Después de separar la solución acuosa, se repitió la operación dos veces más. Los extractos acuosos, combinados (90 cc), se llevaron al punto de ebullición para eliminar el CO<sub>2</sub> de la fase acuosa, actuando en presencia de n-heptano (50 cc).
15. Mediante este tratamiento se precipitó la mayor parte del sistema catalítico disuelto en agua y se le extrajo por medio del heptano. La extracción se completó luego en presencia de heptano fresco (50 cc). Los extractos heptánicos, combinados (100 cc), se evaporaron en vacío, con lo cual se obtuvieron 2,8 g de un aceite que, en el análisis del espectro infrarrojo, mostró bandas en 1947 y 1966 cm<sup>-1</sup> que son características del complejo inicial.
20. Mediante este tratamiento se precipitó la mayor parte del sistema catalítico disuelto en agua y se le extrajo por medio del heptano. La extracción se completó luego en presencia de heptano fresco (50 cc). Los extractos heptánicos, combinados (100 cc), se evaporaron en vacío, con lo cual se obtuvieron 2,8 g de un aceite que, en el análisis del espectro infrarrojo, mostró bandas en 1947 y 1966 cm<sup>-1</sup> que son características del complejo inicial.
25. Mediante este tratamiento se precipitó la mayor parte del sistema catalítico disuelto en agua y se le extrajo por medio del heptano. La extracción se completó luego en presencia de heptano fresco (50 cc). Los extractos heptánicos, combinados (100 cc), se evaporaron en vacío, con lo cual se obtuvieron 2,8 g de un aceite que, en el análisis del espectro infrarrojo, mostró bandas en 1947 y 1966 cm<sup>-1</sup> que son características del complejo inicial.



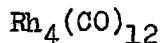


412656

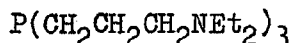
Ejemplo 5

Este ejemplo describe la recuperación de un sistema catalítico que contiene rodio, utilizado en la reacción de hidroformilación.

5. En una autoclave de 250 cc se introdujo una solución de 4,5 mg de



( $6 \times 10^{-3}$  milimoles) y 90,4 mg de



10. (0,242 milimoles) en 100 cc de 1-octeno (70,1 g, 0,625 milimoles).

La hidroformilación se efectuó en las condiciones operativas siguientes: temperatura = 110°C; presión = 40 atmósferas; relación de  $\text{H}_2/\text{CO} = 1,05:1$ ; duración: 1 hora.

15.

Después de expulsar los gases residuales a la temperatura del ambiente, se calentó el producto bruto hasta 70°C por 20 minutos, a la presión atmosférica y en atmósfera de nitrógeno. Luego se enfrió la masa y se la extrajo tres veces con soluciones de 70 mg de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,71 milimoles) en 7 cc de agua.

20.

Se obtuvieron así una fase orgánica, prácticamente exenta de rodio, y una fase acuosa, que contenía el sistema catalítico.

25.

La fase orgánica demostró, en el análisis por cromatografía de gas-líquido, contener: 1,1 milimoles de octano, 27 milimoles de octenos y 552 milimoles de aldehidos de  $\text{C}_9$ .

Después de añadir pirogallol (4 mg) a la fase acuosa, se la alcalinizó con NaOH en ligero exceso (10%),

412656



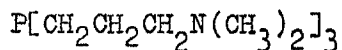
en presencia de 100 cc de 1-octeno, del que se disolvió luego el sistema catalítico. La solución acuoso alcalina, después de la extracción del sistema catalítico por la olefina, demostró contener 0,5 ppm de rodio.

5. La fase orgánica así obtenida (1-octeno + sistema catalítico) se hidroformiló en las mismas condiciones que se han descrito antes. Tanto el curso cinético de la reacción como los resultados obtenidos en un tiempo de reacción de 60 minutos fueron idénticos a los de la primera experiencia.

Ejemplo 6

15. Este ejemplo describe la recuperación de un sistema catalítico que contenía rodio y que se usó en una reacción de hidroformilación. El tratamiento de efectuó con CO<sub>2</sub>.

En una autoclave calentada a 120°C se introdujo una solución de 45 mg de Rh(CO)<sub>12</sub> (0,06 milimoles) y 460 mg de



20. (2,4 milimoles) en 500 cc de 1-octeno (351 g, 3,13 moles) y se la trató con una mezcla de CO y H<sub>2</sub> en relación de 1:1, por el espacio de una hora.

25. Después de soltar los gases residuales, se mantuvo el producto bruto a la presión atmosférica y 80°C por 20 minutos, en una ligera corriente de CO<sub>2</sub>.

Luego se trató este producto bruto tres veces con 100 cc cada vez de una solución acuosa saturada de CO<sub>2</sub>, a 3 atmósferas, a (25°C), en atmósfera del mismo gas y en agitación, y se separaron los extractos acuosos así

412656



obtenidos.

5. Los extractos acuosos reunidos se llevaron luego al punto de ebullición en presencia de una fase orgánica constituida por 250 cc de 1-octeno, para eliminar el  $\text{CO}_2$  disuelto en ellos y para recuperar el sistema catalítico.

10. Luego se enfrió la solución hasta  $50^\circ\text{C}$  y se separaron las dos fases. La solución orgánica así obtenida, que contenía la mayor parte del rodio y de la aminofosfina, se pasó a continuación a la autoclave para la hidrometilación consecutiva.

15. La extracción se completó a  $50^\circ\text{C}$  con otras dos porciones de 1-octeno (por un total de 520 cc), que luego se añadieron a la primera porción de la misma autoclave.

20. El producto bruto purificado, que todavía contenía alrededor de 0,05 mg de rodio, se analizó por cromatografía de gas-líquido y mostró la composición siguiente: octano = 3,0 g (0,027 moles); octeno = 9,2 g (0,082 moles); aldehído metil-octílico = 130,1 g (0,92 moles); aldehído n-nonílico = 286,0 g (2,01 moles); alcohol 2-metil-octílico = 2,0 g (0,014 moles); alcohol n-nonílico = 19,3 g (0,132 moles).

25. Se mantuvo la fase acuosa apartada del contacto con el aire para utilizarla (después de saturación con  $\text{CO}_2$ ) en una extracción ulterior.

La solución en 1-octeno del sistema catalítico recuperado se trató a  $120^\circ\text{C}$  con una mezcla de  $\text{CO}/\text{H}_2$  en la relación de 1:1, por espacio de una hora. El pro-

412656



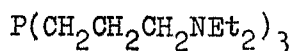
ducto bruto así obtenido se trató igual que el anterior, recuperando el catalizador y reciclizándolo exactamente de la misma manera.

- La composición del producto bruto purificado fue:
5. octano = 3,0 g (0,027 moles); octeno = 14 g (0,126 moles); aldehído metil-octílico = 130 g (0,915 moles), aldehído n-nonílico = 303,5 g (2,135 moles); alcohol metil-octílico = 1,1 g (0,01 moles); alcohol n-nonílico = 8,5 g (0,056 moles); rodio emanente junto con el producto bruto
10. = 0,04 mg.

#### Ejemplo 7

Este ejemplo describe la recuperación de un sistema catalítico que contenía iridio, utilizado en una reacción de hidroformilación.

15. Se introdujo en una autoclave de 100 cc una solución de 138 mg de  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  (0,125 milimoles) y 560 mg de



(1,5 milimoles) en 50 cc de 1-octeno (36 g, 0,322 moles).

20. Luego se hidroformiló la olefina en las condiciones siguientes: temperatura = 160°C; presión = 80 atmósferas; relación de  $\text{H}_2/\text{CO}$  = 1,05 : 1, duración: 4 horas.

- Después de soltar a la temperatura del ambiente los gases residuales, se mantuvo la mezcla reaccional a 90°C y a la presión atmosférica por 20 minutos. Después del enfriamiento, se extrajo la masa tres veces con
25. soluciones de 210 mg de ácido fórmico (4,5 milimoles) en 3,5 cc de agua. Se obtuvieron así una fase orgánica, prac-



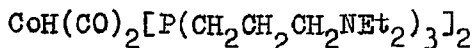
- ticamente exenta de iridio, y una fase acuosa, que contenía el sistema catalítico. La fase orgánica, analizada por cromatografía de gas-líquido, demostró contener 41,7 milimoles de octano, 34,3 milimoles de octenos, 200 milimoles de aldehidos de C<sub>9</sub> y 17,3 milimoles de alcoholes de C<sub>9</sub>. Al calinizando con potasa la solución acuosa, se separó un aceite, que luego se extrajo con dos porciones de 25 cc de 1-octeno. A continuación se sometió la solución resultante a hidroformilación siguiendo los mismos métodos que se han expuesto antes. El curso cinético de la reacción mostró ser idéntico. Después de un tiempo de reacción de 4 horas, el producto bruto demostró contener 42,5 milimoles de octano, 40,3 milimoles de octenos, 203,2 milimoles de aldehidos de C<sub>9</sub> y 16 milimoles de alcoholes de C<sub>9</sub>.

Una determinación analítica del iridio existente en la solución permitió comprobar que se había recuperado no menos del 98% del iridio utilizado inicialmente.

Ejemplo 8

Este ejemplo describe la recuperación de un sistema catalítico que contenía cobalto, utilizado en una reacción de hidrogenación de olefinas.

Se introdujo en una autoclave de 100 cc una solución de 3,1 g de



(3,6 milimoles) en 50 cc de n-heptano (preparado según el método descrito por G.F. Pregaglia, A. Andreetta, G. F. Ferrari y R. Ugo, J. Organometall. Chem., 30, 387, 1971), junto con 6 g de propileno (143 milimoles) e hidrógeno hasta una presión de 20 atmósferas. Después de

412656



proceder a la hidrogenación a 115°C y con presión total de 30 atmósferas por 30 minutos, se halló que el 95% del propileno se había convertido en propano.

5. Después de separar del producto de reacción bruto los hidrocarburos de C<sub>3</sub>, se extrajo dos veces con soluciones de 3 g de HCOOH (65 milimoles) en 25 cc de agua la solución heptánica que contenía el sistema catalítico.

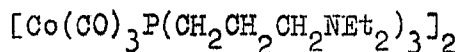
10. A continuación se trató con NaOH 10 N hasta reacción alcalina la solución acuosa que contenía el sistema catalítico y se extrajo con 50 cc de n-heptano, subdividido en tres porciones, el precipitado oleoso que entonces se separó. La solución heptánica así obtenida se utilizó para hidrogenar 6 g de propileno a 115°C y 30 atmósferas de presión total.

15. Al cabo de 30 minutos, el rendimiento de propano resultó ser del 96%.

#### Ejemplo 9

20. Este ejemplo describe la recuperación de un sistema catalítico que contenía cobalto, utilizado en una reacción de hidrogenación de aldehidos.

Se introdujo en una autoclave de 100 cc una solución de 750 mg de



(0,73 milimoles) y 150 mg de

25.  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NET}_2)_3$ .

(0,4 milimoles) en 20 cc de 2-etil-hexenal (16,5 g, 0,132 milimoles). Después de calentar hasta 130°C, se procedió a la reacción por 6 horas con presión de hidrógeno de 40 atmósferas. El producto de la reacción se extrajo dos ve-



412656

ces con soluciones de 0,96 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (9,8 milimoles) en 12 cc de agua. Se obtuvo así una fase orgánica practicamente exenta de fósforo y que contenía menos de 2 ppm de cobalto, con el contenido siguiente de productos de C<sub>8</sub>:

- 5. 82,5% de 2-etil-hexanol, 12% de 2-etilhexanal y 0,6% de 2-etil-hexenal. Se trató la fase acuosa con solución potásica 5 N hasta reacción alcalina, y el complejo y la aminofosfina en exceso se separaron como una fase oleosa, que se recuperó por decantación. Terminando la extracción con pentano (20 cc), se obtuvieron en total 897 mg de productto, que contenía 85,4 mg de cobalto (99,2% del total). Una nueva hidrogenación del 2-etil-hexenal (20 cc), realizada de la misma manera que se ha descrito aquí antes, en presencia de la mezcla así recuperada, dio los mismos resultados que se han expuesto antes.
- 10.
- 15.

Ejemplo 10

Este ejemplo atañe a la recuperación de un sistema catalítico que contenía rodio, utilizado en la hidrogenación de olefinas. A una solución de 12,0 mg de

- 20.  $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$   
(0,031 milimoles) (preparada según el método descrito por R. Cramer en Inorg. Chem, 1, 722, 1962) en 20 cc de benceno se añadieron 80 mg de

- 25.  $P(CH_2CH_2CH_2NEt_2)_3$   
(0,214 milimoles)

Después de introducir la solución en una autoclave de 100 cc presurizada, junto con 3,5 g de 1-hexeno (41,7 milimoles) recién destilado, se hidrogenó

412656



esta solución a 50°C y con presión de 35 atmósferas por 2 horas. El líquido descargado, sometido a análisis de cromatografía de gas-líquido, mostró que el 86% del hexeno se había hidrogenado convirtiéndose en hexano.

5. Sometiendo el producto de reacción bruto, a la temperatura del ambiente y en atmósfera de nitrógeno, a extracción con una solución de 73 mg de HCl (2 milimoles) en 10 cc de agua, se obtuvieron una fase orgánica, prácticamente exenta de rodio, y una solución acuosa, que
10. contenía el sistema catalítico. La solución acuosa se alcalinizó con NaOH en ligero exceso (5%), actuando en presencia de 3 mg de pirogalol y 20 cc de benceno, que extrae el sistema catalítico liberado.

15. La fase bencénica, de color amarillo claro, se utilizó para otra hidrogenación de 3,5 g de 1-hexeno, efectuada en las mismas condiciones que se han descrito antes. Al final de la reacción se halló que se había hidrogenado el 89% de la olefina. Después de repetir otra vez las operaciones descritas antes, actuando según los
20. mismos métodos, se obtuvo un rendimiento de hexano del 90%.

#### Ejemplo 11

Este ejemplo describe la recuperación de un sistema catalítico que contenía rodio, utilizado en la hidrogenación de olefinas.

25. A una solución de 625 mg de
- $$\text{Rh}(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Hf}_2)_3]_3$$
- (0,5 milimoles) en 20 cc de alcohol isobutílico (preparado según el método descrito por G. Gregorio, G.F. Prepaglia y R. Ugo en Inorg. Chim. Acta, 3, 89, 1969) se



412656

- añadieron 3 g de 1-hexeno (35,8 milimoles). La solución absorbió hidrógeno (0,5 cc/min) a la temperatura del ambiente y con presión atmosférica. Cuando un 10% del 1-hexeno estuvo hidrogenado, el producto bruto de la reacción se extrajo con una solución de 980 mg de  $H_2SO_4$  (10 milimoles) en 10 cc de agua. Luego se alcalinizó la solución acuosa que contenía el sistema catalítico, en presencia de 3 mg de pirogalol, con NaOH 10 N y se la extrajo con 20 cc de benceno.
- 5.
10. La solución bencénica así obtenida, que contenía el catalizador, se reciclizó y utilizó para hidrogenar otros 3 g de 1-hexeno. El índice de absorción de hidrógeno resultó ser igual al de la primera hidrogenación.

Ejemplo 12

15. Este ejemplo describe la recuperación de un sistema catalítico que contenía rodio, utilizado en la hidrogenación de olefinas.

Se puso bajo presión parcial de hidrógeno de 800 mm de  $H_g$  una solución de 9,7 mg de

20.  $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$   
(0,025 milimoles), 60 mg de tris-(p-dimetilaminofenil)-fosfina (0,154 milimoles), 17 mg de propilato sódico (2,1 milimoles) y 3,8 g de 1-deceno (27 milimoles) en 50 cc de benceno. La absorción de gas (al principio de 3 cc/minuto) disminuyó considerablemente al cabo de 3 horas; en este punto se había hidrogenado el 55% de la olefina.
- 25.

Después de tratar el producto bruto de la reacción con 3 porciones sucesivas de 2 cc de HCl 0,5 N,

412656



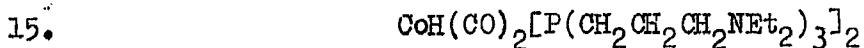
los extractos acuosos recogidos se alcalinizaron con solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5 N, en presencia de 50 cc de benceno. Durante esta operación, al 38% del rodio permaneció indisuelto en forma de complejos insolubles.

5. La solución bencénica, adicionada con 3,8 g de 1-deceno, se trató de la misma manera que se ha descrito antes. Se observó un índice de absorción de hidrógeno de 1,7 cc/minuto. Al cabo de 3 horas, al 31% de la olefina estaba hidrogenado.

10. Ejemplo 13

En este ejemplo se describe la recuperación de un sistema catalítico que contenía cobalto, utilizado en una reacción de isomerización de olefinas.

Se disolvieron 3,1 g de



(3,6 milimoles) en 50 cc de 1-octeno (36 g, 0,322 moles). Después de calentar a 115° C durante 3 horas, se halló que el 85,7% del 1-octeno se había convertido en isómeros internos.

20. Se extrajo del producto de reacción bruto el sistema catalítico dos veces con soluciones de 3 g de  $\text{HCOOH}$  (65 milimoles) en 25 cc de agua. Luego se trató con  $\text{NaOH}$  10 N, hasta reacción alcalina, la solución ácido acuosa que contenía el sistema catalítico, y el precipitado oleoso que se separó de ella se extrajo con 50 cc de 1-octeno en tres porciones.

25. La solución así obtenida se calentó luego a 115°C durante tres horas. Al cabo de este tiempo se

412656

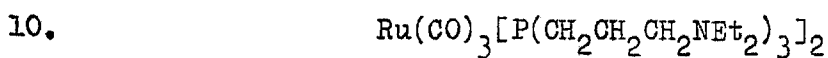


halló que el 85,3 % del 1-octeno se había convertido en isómeros internos.

Ejemplo 14

5. Este ejemplo describe la recuperación de un sistema catalítico que contenía rutenio, utilizado en una reacción de condensación de alcoholes.

Se sometió a ebullición en reflujo, mientras se eliminaba el agua de la reacción, una solución de 930 mg de



(1 milimol) (preparada según el método descrito por J.P. Collman y W.R. Roper en Journ, Am. Chem. Soc. 87, 4008, 1965), 373 mg de

15. 
$$[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2)_3]$$
 y 2,34 g de n-butilato sódico 24,4 milimoles en 100 cc de alcohol n-butílico.

20. Al cabo de 7 horas se halló en la mezcla reaccional, al analizarla por cromatografía de gas líquido, la presencia de 8 g de 2-etil-hexanol. Después de enfriar y de lavar con agua para excluir el NaOH (15,7 milimoles) y el butirato sódico (8,7 milimoles), se extrajo el producto bruto de la reacción con una solución de 3 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (30,6 milimoles) en 30 cc de agua y a continuación se alcalinizó la solución acuosa con NaOH 10 N.

25. El líquido oleoso que se separó se extrajo luego con 100 cc de alcohol n-butílico. Después de añadir 2,34g más de n-butilato sódico a la solución resultante y de calentar ésta al punto de ebullición por 7 horas, la mezcla desmotró contener 7,8 g de 2-etil-hexanol.

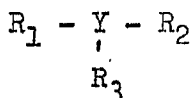
412656



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 21932 A/72 del 16.3.72.

- 5. 1. Procedimiento para la recuperación de sistemas catalíticos constituidos por complejos de metales de transición del Grupo VIII del Sistema Periódico y que contienen ligandos, uno de los cuales por lo menos esté constituido por un compuesto orgánico de la fórmula general
- 10.



en la que

Y es P, As, Sb o Bi,

- 15. mientras que
- 20.  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ , iguales o diferentes entre sí, son grupos de alquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo con 1 a 8 átomos de carbono, uno a lo menos de los cuales contiene en la molécula a lo menos un grupo nitrogenado básico, elegido entre un grupo amínico primario, secundario o terciario, eventualmente substituido en el nitrógeno con radicales hidrocarbúricos de 1 a 6 átomos
- 25. de carbono, y un substituyente heterocíclico que contiene nitrógeno,

MGE



412656

5. caracterizado por tratarse con una solución acuosa diluída de un ácido orgánico o inorgánico o de un anhídrido respectivo, en atmósfera no oxidante, la fase orgánica que contiene dichos sistemas catalíticos, separarse por decantación las soluciones acuosas así formadas y recuperarse inalterados los sistemas catalíticos mediante la modificación adecuada de la acidez.

10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que dichos sistemas catalíticos pueden contener también ligandos inorgánicos.

15. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que los metales de transición que forman los sistemas catalíticos se toman del grupo constituido por el cobalto, el rodio, el iridio, el rutenio y el paladio.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que los metales de transición preferidos son el cobalto, el rodio, el rutenio y el iridio.

20. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizados en que los ácidos o los anhídridos que se usan en solución acuosa diluída se toman del grupo constituido por el ácido sulfúrico, el sulfato de sodio ácido, el ácido clorhídrico, el ácido fosfórico, el ácido acético, el anhídrido carbónico, el ácido bórico y el ácido fórmico.

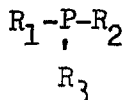
25. 6. Procedimiento según la reivindicación 1,

MCE

412656



caracterizado en que los ligandos orgánicos preferidos están representados por la fórmula general:

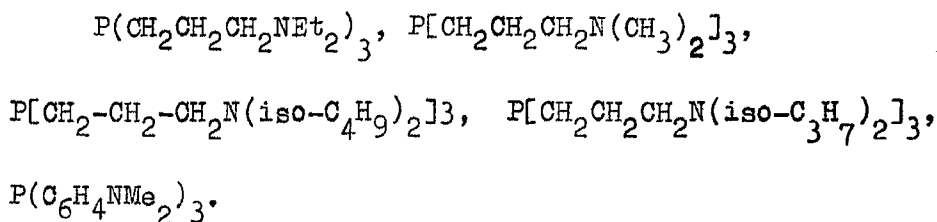


5. en la que

P es fósforo y

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> tienen el significado que ya consta en la reivindicación 1.

10. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en que los ligandos orgánicos preferidos son:



15. 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la recuperación del sistema catalítico, inalterado, aparte de las soluciones acuosas formadas con el compuesto ácido se efectúa neutralizando con sustancias de carácter básico la acidez de la solución .

20. 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la recuperación del sistema catalítico, inalterado, aparte de las soluciones acuosas formadas con el compuesto ácido , se efectúa mediante descomposición o destilación, cuando dicho compuesto es descomponible y/o fácil de volatilizar,

*m/c*

412656



10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la regeneración del sistema catalítico por medio de la reducción de la acidez se efectúa en presencia de un inhibidor de la oxidación.

5. 11. Procedimiento para la recuperación de sistemas catalíticos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 15 Marzo 1973

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

CE