

420713

2  
P.- 56.079



08-19-0554A SP

MEMORIA DESCRIPTIVA

Bo1j//CO7c

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de MONSANTO COMPANYY

entidad norteamericana

establecida en 800 North Lindberg Boulevard, St, Louis,  
Missouri 63166, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACION DE UNA  
SOLUCION CATALITICA GASTADA"

(Clase Internacional Bo1j, CO7c)



La presente invención se refiere a una mejora en el procedimiento para la producción de ácidos, ésteres y anhídridos carboxílicos mediante carbonilación en presencia de sistemas catalíticos complejos que comprenden un componente que contiene rodio y un componente de halógeno. Más particularmente, se refiere a un método para regenerar el complejo de catalizador metálico empleado en tales procedimientos.

Se ha desarrollado recientemente un procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y anhídridos carboxílicos mediante la reacción de olefinas, alcoholes o ésteres o éteres y sus derivados de halogenuro con monóxido de carbono en contacto con sistemas catalíticos formados por mezcla de un componente de rodio y un componente halogenado en presencia de monóxido de carbono. Este procedimiento se describe, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos 3.579.552 y la patente belga 713.296. Se emplea usualmente como componente halogenado en estos sistemas catalíticos un halogenuro de hidrógeno o un halogenuro de alquilo, notablemente yoduro de hidrógeno o un yoduro de alquilo. El catalizador mismo es autoregenerativo. Durante la operación del procedimiento sobre una



base continua, una solución que contiene el complejo catalítico soluble se separa del efluente del reactor y se recircula al reactor. Sin embargo, con la operación durante períodos extendidos, los productos de corrosión, es decir, yoduros de fierro, níquel, molibdeno, cromo y similares se forman y se acumulan en esta corriente de recirculación de catalizador. Dichos metales extraños, si están presentes en cantidad suficiente, se sabe que aceleran las reacciones competidoras tales como la reacción de gas de agua (formación de dióxido de carbono e hidrógeno) y formación de metano. Estas tienen un efecto adverso sobre el procedimiento porque causan una disminución en la presión parcial del monóxido de carbono en el reactor, dando como resultado la pérdida en el rendimiento con base en el monóxido de carbono. Además, los metales extraños presentes pueden reaccionar con yodo iónico haciendo así este componente del sistema catalítico no disponible para reaccionar con el rodio. En vista del alto costo del complejo catalítico que contiene rodio, el reemplazo del complejo catalítico gastado puede ser efectuado únicamente a un costo prohibitivo. Consecuentemente, no solamente es deseable sino necesario un método

24



5 para la regeneración del complejo catalítico. Es un objeto de la presente invención, por lo tanto, proveer un método para tratar una solución catalítica gastada para eliminar los productos metálicos de corrosión de la misma y recuperar el componente de metal de rodio valioso en una forma adecuada para regresarlo al procedimiento como complejo catalítico activo.

10 Es otro objeto de la invención proveer la recuperación de valores de halógeno de dicha solución catalítica gastada.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

15 De conformidad con el procedimiento de la presente invención, una solución catalítica gastada que comprende el producto de reacción complejo de un componente de rodio, un componente halogenado y monóxido de carbono, y que contiene productos metálicos de corrosión, se calienta en un recipiente adecuado provisto con un agitador, a una temperatura de aproximadamente 100° a aproximadamente 190° C, a una presión suficiente para hervir la solución durante el período requerido para expulsar el monóxido de carbono, se  
20  
25 precipita el componente de rodio y se reduce el conte



nido de rodio de la solución a un nivel predeter-  
minado. El precipitado sólido se separa de la solu-  
ción líquida que contiene los productos metálicos  
de corrosión y los materiales de mayor punto de ebu-  
llición. El componente de rodio precipitado se con-  
vierte después a un catalizador activo añadiendo una  
cantidad de solvente adecuado tal como agua, ácido  
acético, o mezclas de agua y ácido acético junto con  
un componente halogenado al recipiente y calentando  
la solución resultante bajo presión de monóxido de  
carbono y agitación constante. Puede agregarse a es-  
ta solución un reabastecimiento de rodio metálico,  
en la forma de cualquiera de un número de compues-  
tos de rodio y disolverse durante este mismo paso.

Para una recuperación más eficiente de los  
valores de rodio, la solución líquida separada del  
componente de rodio precipitado se hace pasar a tra-  
vés de un aparato tal como un separador de ciclón pa-  
ra la separación de cualesquiera partículas finas  
del precipitado que contiene rodio, que puedan aún  
estar contenidas en el mismo. Los sólidos finamente  
divididos recogidos se combinan después con el compo-  
nente de rodio precipitado antes de convertirlo al  
catalizador activo. El líquido del separador puede  
enviarse a un recipiente para ebullición con el fin



de concentrar cualquier componente de rodio soluble remanente. El concentrado, dependiendo de su contenido de rodio, puede o bien desecharse o bien tratarse para recuperar del mismo los valores de rodio.

5                   En otra modalidad de la invención, el paso de precipitación se acelera y se efectúa una precipitación más eficiente del rodio por adición de un alcohol alquílico en donde el grupo alquilo contiene de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente metanol, al recipiente, antes del paso de calentamiento, y después sirviendo el halogenuro de alquilo formado a través de un condensador para recuperar y reutilizar el mismo como el componente halogenado del sistema catalítico. Cuando se utiliza un alcohol, la temperatura debe ser por lo menos de aproximadamente 140°C.

10

15

#### DESCRIPCION DE LAS MODALIDADES PREFERIDAS

La invención se ilustra en los ejemplos siguientes que, sin embargo, no deben considerarse como limitativos de la misma de ninguna manera.

20

#### EJEMPLO 1

La regeneración de la solución catalítica gastada se realizó en el laboratorio en un matraz de

25

10  
24 NOV 1973

fondo redondo equipado con un agitador de barra magnética, un termómetro y un condensador de reflujo. El matraz se calentó externamente por medio de un manto de calentamiento. En el matraz se introdujo una muestra (aproximadamente 200 ml) de solución catalítica gastada conteniendo complejo de yodo-carbonilo de rodio soluble, yoduro de hidrógeno, agua, ácido acético y productos de corrosión conteniendo metal. Esta muestra se obtuvo de un reactor construido de una aleación de níquel, en donde se produjo continuamente ácido acético haciendo reaccionar monóxido de carbono con metanol en contacto con un complejo catalítico obtenido mediante la reacción de triyoduro de rodio, yoduro de hidrógeno y monóxido de carbono. El matraz se calentó para llevar los contenidos a la temperatura de ebullición a presión atmosférica y se mantuvo bajo condiciones de reflujo después de ello utilizando agua de la llave como refrigerante del condensador durante un período de aproximadamente 22 horas. Durante este tiempo, la temperatura se mantuvo en la escala de aproximadamente 103° a aproximadamente 108° C. Al final del período de calentamiento, los contenidos del matraz se dejaron enfriar y se asentaron. Después de que la mayor parte de los sólidos se había asentado en el fondo del matraz, el líquido sobrena-

20.11.73



dante se recuperó decantando y se analizó para determinar cualesquiera componentes metálicos disueltos en el mismo. Los resultados de estos análisis en conjunto con el análisis de metales iniciales de la solución catalítica cargada al matraz se representan en el cuadro 1.

CUADRO 1

10	<u>Carga</u>		<u>Líquido decantado</u>		
	<u>Análisis (ppm)</u>	<u>Peso (g)</u>	<u>Análisis (ppm)</u>	<u>Peso (g)</u>	
	Rh	364	0,083	33	0,0074
	Fe	1520	0,347	1529	0,342
15	Ni	2182	0,497	2185	0,342
	Cr	896	0,204	913	0,204
	Mo	461	0,105	455	0,102

Los cálculos basados en estos datos muestran que el 91% del rodio alimentado al matraz se recuperó, y que aproximadamente el 90% de cada uno de los metales de corrosión fué rechazado en el líquido decantado.

25

EJEMPLO 2

Se recogieron varias cargas de solución catalítica gastada del mismo procedimiento de producción de ácido acético descrito en el ejemplo 1. La solución catalítica gastada conteniendo complejo de yodocarbonilo de rodio soluble, yoduro de hidrógeno, agua, ácido acético y productos de corrosión conteniendo metal se cargó en un reactor de Pfaudler recubierto con vidrio, equipado con un agitador, mampara mezcladora y tubo de inmersión que sirvió como precipitador-disolvedor. Se agregó metanol al recipiente, que después se bloqueó, y se calentó a una temperatura en la escala de aproximadamente 145° a 150°C y se mantuvo a esta temperatura durante un período de aproximadamente 1 a 2 horas mientras el líquido se agitaba. La presión se redujo después y los vapores en el recipiente se ventilaron.


Los contenidos del precipitador-disolvedor se dejaron enfriar sin agitación hasta que la mayor parte de los sólidos se había asentado en el fondo del recipiente. El líquido sobrenadante se separó después por decantación a través del tubo de inmersión, se enfrió, y se hizo pasar a través de un separador de ciclón para separar cualesquiera sólidos finos presen-

24 NOV. 1973



tes y se recogieron en un recipiente para concentra-  
ción del residuo catalítico. El líquido se muestreó  
y se analizó para determinar los componentes metáli-  
cos disueltos en el mismo. Cualesquiera sólidos fina-  
5 mente divididos atrapados en el separador de ciclón  
se regresaron al precipitador-disolvedor. La solu-  
ción catalítica fresca conteniendo ácido acético,  
agua y triyoduro de rodio de abastecimiento, si se  
considera necesario, es añadida al precipitado y la  
10 mezcla resultante es después calentada con agitación  
a 150°C y a una presión de 5,6 kg/cm<sup>2</sup> manométricos  
con CO hasta que se disolvió completamente el rodio.  
La solución catalítica regenerada se enfrió y se recir-  
culó al reactor en el procedimiento de preparación de  
15 ácido acético. El líquido decantado recogido se con-  
centró por destilación, el destilado siendo regresado  
al procedimiento de producción de ácido acético. El  
residuo catalítico concentrado se desechó. Las condi-  
ciones empleadas y los resultados obtenidos sobre el  
20 tratamiento de las varias cargas se resumen en el cua-  
dro 2 siguiente. Todas las partes dadas son partes en  
peso excepto cuando se especifique otra cosa.

25

24  


CUADRO 2

Carga Nº.		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
	Solución catalítica gastada, cargada	6274	6276	6442
5	" " " Rh	2,23	2,12	2,06
	" " " Fe	11,23	10,23	9,89
	" " " Cr	6,45	6,44	5,59
	" " " Ni	12,35	7,15	11,05
	" " " Mo	2,15	3,95	3,81
10	Metales de corrosión totales, cargados	32,18	27,77	30,34
	Metanol	230	430	350
	Relación molar de metanol/HI libre	4:1	4:1	4:1
	Líquido decantado	4976	3830	5354
	" " Rh	0,14	0	0,04
15	" " Fe	7,34	6,07	6,33
	" " Cr	4,34	3,39	4,14
	" " Ni	9,48	7,2	8,10
	" " Mo	0,45	0,26	0,13
	Total de metales de corrosión rechazados	21,61	16,92	18,70
20	Total de metales de corrosión rechazados, %	67	61	62
	Total de Rh recuperado, %	94	100	98

25 De los ejemplos anteriores se verá que la recuperación de rodio mediante el procedimiento de la in-

20.11.73

24  
NOV 1973  
DIEZ DIE

vención no sólo es altamente eficiente, sino que el porcentaje de rechazo de metales extraños en la solución catalítica gastada es muy elevado. El modo particular de practicar la invención depende de que el molibdeno esté presente o no como uno de los metales extraños y la conveniencia de separarlo. Aunque la adición de alcoholes da como resultado una velocidad de precipitación más rápida del rodio, y provee la recuperación de los valores de hadrógeno, esta técnica no separa efectivamente todo el molibdeno presente, y mucho de éste permanece con el rodio después de la precipitación. De tal manera, si se desea recuperar efectivamente el molibdeno, puede preferirse calentamiento sin la adición de alcohol. Puede emplearse la técnica más rápida, por ejemplo, para separar otros metales contaminantes hasta que el nivel de molibdeno alcance una concentración indeseable y entonces puede emplearse la técnica alternativa para separar el molibdeno de nuevo hasta el nivel deseado.

La invención no debe considerarse como limitada únicamente a las condiciones establecidas en los ejemplos. Los catalizadores tratables de esta manera, por ejemplo, incluyen todos aquellos que contienen complejos de rodio además de las especies de

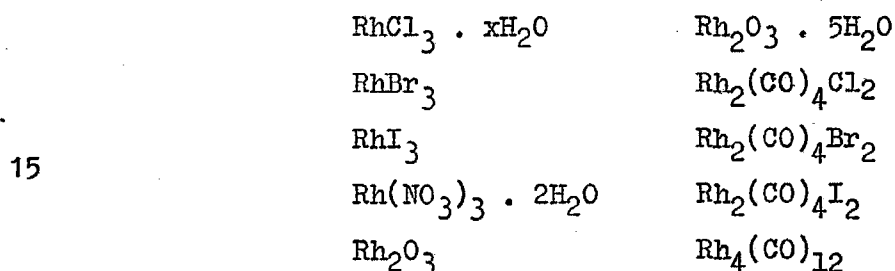


24 NOV. 1973

complejo de yodocarbonilo de rodio de los ejemplos. Los catalizadores a los cuales es particularmente aplicable la técnica de regeneración son aquellos formados por mezclado de un componente de rodio y un componente de yodo en presencia de monóxido de carbono. Según se indicó previamente, tales catalizadores se emplean para la preparación de ácidos carboxílicos, ésteres y anhídridos mediante la reacción de alcoholes o ésteres o éteres o sus derivados de halogenuro con monóxido de carbono. Se utilizan también para la preparación de yoduro de hidrógeno mediante la reacción de yodo con agua y monóxido de carbono y de yoduros de alquilo mediante reacción adicional de la mezcla de reacción que contiene yoduro de hidrógeno con un alcohol, y en otras reacciones. Estas pueden ocurrir mediante formación in situ en un reactor para la producción de ácido acético, yoduro de hidrógeno y otros compuestos o pueden prepararse externamente al reactor si se desea, y cargarse como tales al mismo. El componente rodio puede ser ya sea el metal rodio mismo o compuestos de este metal tales como sales, óxidos, complejos o compuestos de coordinación. Los términos "complejo" y "compuesto de coordinación" según se emplean en la presente, re-



5 presentan un compuesto o complejo formado por combinación de una o más moléculas o átomos electrónicamente ricos, capaces de existir independientemente con una o más moléculas o átomos electrónicamente pobres, cada una de las cuales puede ser también capaz de existir independientemente. Entre el gran número de componentes de rodio adecuados se encuentran, por ejemplo, aquellos mencionados en la lista siguiente que, sin embargo, de ninguna manera debe considerarse como una limitación con respecto al componente de rodio del catalizador.



15 El componente que contiene yodo del catalizador es preferiblemente HI, pero puede ser el yodo mismo o cualquier compuesto que contenga yodo, tal como yoduros de alquilo, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de etilo y similares, yoduros de ari-  
20 lo tales como yoduro de fenilo, o sales de yodo, por ejemplo, yoduro de sodio o de potasio, y yoduro de amonio.

24 NOV 1973



5 Puede emplearse cualquier temperatura comprendida entre 100° y 190°C, las temperaturas superiores ayudando a separar tanto el monóxido de carbono como el yoduro de hidrógeno de la solución catalítica gastada. La presión empleada puede ser ya sea atmosférica o superior a la atmosférica, cualquiera que pueda ser requerida para mantener las condiciones de ebullición a la temperatura de calentamiento en un sistema isotérmico.

10 Cuando se emplea un alcohol en el procedimiento, la relación molar de alcohol a componente que contiene yodo en la solución catalítica gastada debe ser por lo menos de 1:1 y preferiblemente, se encuentra en la escala de aproximadamente 4:1 a  
15 20:1.

Aunque el empleo de condiciones de ebullición en un sistema isotérmico es el que se prefiere, puede emplearse un sistema de reacción cerrado. La última técnica, sin embargo, no es tan efectiva a temperaturas menores.  
20

Después de la precipitación del rodio, la solución puede separarse de los sólidos precipitados, por centrifugación, filtración u otras técnicas conocidas así como por decantación según se muestra en los ejemplos.  
25



24 NOV 1972

Será fácilmente evidente para aquellos expertos en la tecnología que el método de regeneración del catalizador gastado descrito en la presente puede aplicarse en la separación de rodio de mezclas con otros metales. Si el rodio está presente en forma sólida, por ejemplo, como en un mineral, el mineral puede tratarse de manera conocida, por ejemplo, con solución de ácido clorhídrico, para solubilizar los metales. Posteriormente, la solución metálica puede hacerse reaccionar con monóxido de carbono en presencia de un componente que contiene halógeno, tal como yoduro de hidrógeno, yoduro de alquilo o similares para formar complejo con el metal rodio en el mismo. La solución resultante puede entonces tratarse de la manera descrita en la presente para la regeneración del complejo catalítico que contiene rodio.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, en fecha 24 de Noviembre de 1972, bajo el número 309.560, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



NOV. 1973

## REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un procedimiento para la regeneración de una solución catalítica gastada, que comprende el producto complejo de reacción formado de un componente de rodio, un componente halogenado y monóxido de carbono, y que contiene productos metálicos de corrosión, caracterizado porque comprende calentar dicha solución catalítica gastada con agitación a una temperatura de aproximadamente 100º a aproximadamente 190ºC, a una presión suficiente para hervir la solución durante un período necesario para precipitar el componente de rodio de dicha solución y reducir el contenido de rodio de la solución a un nivel predeterminado, separar el componente de rodio sólido, precipitado, de dicha solución líquida, convertir el componente de rodio precipi-

20.11.73

*M.C.*

24 NOV 1973



5 tado a un catalizador activo agregando una cantidad de solvente junto con un componente halogenado a dicho precipitado, y calentar la solución resultante bajo presión de monóxido de carbono mientras se mantiene agitación constante.

10 2ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha solución líquida separada del componente de rodio precipitado, sólido, se hace pasar a través de un separador para eliminar cualesquiera sólidos finamente divididos contenidos en la misma y dichos sólidos finamente divididos se combinan con el componente de rodio precipitado.

15 3ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho calentamiento se efectúa a una temperatura de por lo menos 140°C y en presencia de un alcohol alquílico en donde el grupo alquilo contiene de 1 a 5 átomos de carbono.

20 4ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 3ª, caracterizado porque la relación molar de alcohol al componente que contiene yodo en dicha solución catalítica gastada es por lo menos de 1:1.

25 5ª.- El procedimiento de conformidad con la

ME  
20.11.73



reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho producto de reacción complejo en dicha solución catalítica gastada se forma de triyoduro de rodio como componente de rodio y yoduro de hidrógeno como componente halogenado.

5  
6ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 5ª, caracterizado porque dicho calentamiento se efectúa a una temperatura de por lo menos 140°C en presencia de metanol.

10  
7ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 6ª, caracterizado porque la relación molar de metanol a yoduro de hidrógeno está en la escala de aproximadamente 4:1 a 20:1.

15  
8ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 7ª, caracterizado porque se recupera yoduro de metilo para ser reutilizado como componente halogenado en la conversión de dicho componente de rodio a un catalizador activo.

20  
9ª.- Un procedimiento para la regeneración de una solución catalítica gastada.

20.11.73

ME

24 NOV 1973




Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,  
P.A.

24 NOV. 1973

Fernando de los Ríos  
Por Poderes



20.11.73

- 20 -

ME