

3. OFIA

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 30 883.

441588

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACION Y SEPARACION DE  
CATALIZADORES.

Int. Cl. B01J // C07C
-----------------------

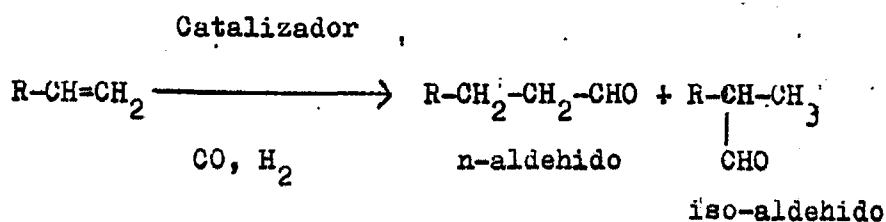
*Solicitante:* BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

-----

5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la regeneración y separación de catalizadores, que contienen rodio o iridio, de los residuos de destilación, tal y como se obtienen en la hidroformilación de olefinas con monóxido de carbono e hidrógeno.

Ya es en general conocido el haber reaccionar a aldehidos las olefinas a temperatura más alta y presión más elevada con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de determinados complejos de carbonilo metálico de efecto catalítico.

5



R= resto orgánico.

Si aquí, como es usual, se emplean catalizadores que contienen cobalto, entonces las temperaturas de reacción necesarias son relativamente altas, con lo que se favorece la formación de los iso-aldehidos, por regla general indeseados. Los catalizadores que contienen rodio o iridio, si bien permiten unas condiciones de reacción considerablemente más benignas, con lo que se forman en escala incrementada n-aldehidos (véase sobre este particular Catalyst Review, tomo 6, 1972, página 68), estos catalizadores no han encontrado, sin embargo, aceptación en la hidroformilación a escala industrial, ya que la recuperación y regeneración de los costosos metales nobles ocasiona considerables dificultades.

10

15

20

25

Tanto al trabajar en forma discontinua como también al trabajar en forma continua, se separan los componentes más fácilmente volátiles de la mezcla de reacción, entre ellos los productos de procedimiento, en forma destilativa, mientras los catalizadores se enriquecen con los residuos de destilación de punto de ebullición más alto. Este residuo, que

5 contiene catalizador, si bien se puede reciclar a la hidroformilación, esto no se puede efectuar en forma continua con la cantidad total, ya que el residuo aumenta en forma continua y la actividad del catalizador cesa en el transcurso del tiempo.

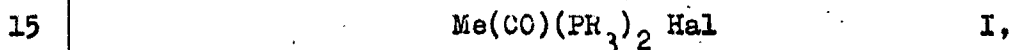
10 La recuperación y regeneración de los catalizadores de metal noble costosos tiene, por lo tanto, una decisiva importancia económica, pero todos los procedimientos hasta ahora conocidos han demostrado ser poco satisfactorios. Tanto en el procedimiento de la publicación alemana DOS 2 262 885, descomposición de los catalizadores con vapor de agua a temperatura más alta, así como también el de la publicación alemana DAS 1 954 815, absorción de rodio en intercambiadores de iones básicos, se precipita el metal noble en forma elemental, del cual el complejo activo sólo se puede recuperar muy penosamente.

20 Según el procedimiento de la patente US 3 547 964, el residuo de destilación, que contiene el catalizador, se trata con ácidos acuosos y peróxidos, se separa la fase acuosa que contiene las sales de metal noble, se destruye el peróxido en exceso mediante calentamiento y la solución acuosa se hace reaccionar en presencia de un disolvente inerte, no miscible con agua y un componente formador de complejo, tal como trifenilfosfina, bajo presión, con monóxido de carbono. Se 25 obtiene aquí una solución orgánica de un complejo de carbonilo-metal noble, que se puede reciclar de nuevo a la hidroformilación. Sin embargo, también este procedimiento resulta desventajoso, ya que la regeneración del catalizador se realiza en un sistema de dos fases líquidas y, por lo tanto, no transcurre con bastante rapidez o no en cantidad suficiente. Ade- 30

más, el método conocido permite sólo la obtención de soluciones, en las cuales el catalizador se compone sólo del átomo de metal noble central y de los ligantes O-valentes CO y L, donde L es, por ejemplo, una fosfina terciaria. Frecuentemente se da, sin embargo, preferencia a los hidruros de estos catalizadores o, por razones de la estabilidad, a aquellos complejos, en los cuales L está sustituido por halógeno.

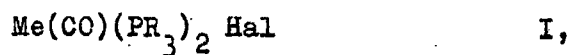
La invención tenía, por lo tanto, el cometido de separar de los residuos de destilación, que se obtienen en la hidroformilación, el rodio y el iridio y transformarlos en forma cuantitativa, de manera sencilla, de nuevo en una forma activa.

Asimismo, es cometido de la invención la obtención de los catalizadores del tipo



donde Me significa rodio o iridio, Hal significa halógeno y R significa restos hidrocarburo iguales o diferentes, por regeneración de los residuos de destilación.

Se ha descubierto ahora que se pueden obtener los catalizadores del tipo I

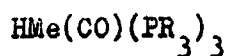


donde Me significa rodio o iridio, Hal significa halógeno y R significa restos hidrocarburo iguales o diferentes, en forma pura, por regeneración de las soluciones acuosas de Me-sal, tal y como se obtienen al tratar los residuos de destilación de las mezclas de hidroformilación con ácidos y peróxidos y

5 ulterior destrucción de los peróxidos, si estas soluciones acuosas se hacen reaccionar en presencia de un disolvente orgánico, hidrosoluble, con hidrácidos halogenados o haluros alcalinos así como con fosfinas terciarias  $PR_3$  a  $0-150^{\circ}C$ , preferentemente a  $50-100^{\circ}C$  y 1-250 bar con monóxido de carbono o compuestos disociadores de monóxido de carbono y se separan los compuestos I que se precipitan.

También se ha descubierto que se obtienen los compuestos del tipo II

10



II

15

emparentados con los catalizadores I, si las soluciones de partida acuosas se someten simultáneamente a condiciones hidrogenantes y el compuesto II, después de su precipitación, se separa, o si las soluciones de I en disolventes orgánicos hidrosolubles se someten junto con fosfina  $PR_3$  adicional a condiciones hidrogenantes y el II que se forma se precipita por adición de agua.

20

Los residuos de destilación que se obtienen en la hidroformilación mediante catalizadores de rodio o de iridio, se componen esencialmente de aldehidos de difícil volaticidad, alcoholes, aldeos y ácidos carboxílicos y contienen, por regla general, entre un 0,001 a 1 % del metal noble.

25

Cada vez 100 partes en peso de un residuo de éstos, se hacen reaccionar, convenientemente bajo intensa mezcla, a  $20-120^{\circ}C$  con 10 a 1000 partes en peso de un ácido mineral acuoso al 1-20 % y con 10-100 partes en peso de un peróxido.

Como ácidos minerales entran, ante todo, en consideración el ácido nítrico, pero también el ácido sulfúrico o,

cuando se quiere obtener el complejo de cloro según la fórmula I, preferentemente ácido clorhídrico en mezcla con ácido nítrico. Peróxidos adecuados son aquéllos que se descomponen por calentamiento, esto es, ante todo, el peróxido de hidrógeno, pero también los peróxidos alcalinos o persulfatos y ácidos persulfónicos. También se pueden emplear peróxidos orgánicos, tales como peróxido benzoílico.

Después de la oxidación, en la cual el rodio o bien el iridio pasa, prácticamente cuantitativa, en forma de sus sales a la fase acuosa, se separa la fase acuosa y el peróxido en exceso se hierve en la forma usual.

Después, se mezcla la solución acuosa de sal de metal noble, en caso dado después de previa concentración a un volumen más reducido, con un disolvente orgánico hidrosoluble y con la fosfina  $PR_3$ .

Referido al rodio o al iridio, la cantidad de la fosfina se agregará como mínimo en forma estequiométrica correspondiente a la fórmula I, pero es ventajoso agregar la fosfina en un exceso molar de hasta 100 veces.

La función del disolvente orgánico hidrosoluble es mantener la fosfina libre en solución en la fase acuoso-orgánica. La cantidad del disolvente depende, por lo tanto, de la cantidad de la solución acuosa de partida, de la clase del disolvente, de la clase y cantidad de la fosfina y hasta en cierto grado también de la clase y cantidad de los demás componentes en la fase acuosa, debido al tratamiento previo. Esta cantidad varía en cada caso, pero se puede determinar sin dificultad mediante algunos ensayos previos en soluciones modelo libres de metal noble. Es conveniente no sobrepasar sustancialmente la cantidad mínima necesaria, pero el éxito del pro

cedimiento de la presente invención, no será perjudicado, según las observaciones hasta ahora efectuadas, tampoco cuando la proporción del agua en el sistema total ascienda sólo a un 10 % en peso.

5                    Como disolventes orgánicos solubles en agua son adecuados, por ejemplo, acetona, tetrahidrofurano y dioxano así como, ante todo, los alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butan-1-ol, n-butan-2-ol, iso-butan-1-ol e iso-butan-2-ol. Se recomienda disolver la fosfina en el disolvente y agregarla en esta forma a la solución acuosa de sal de rodio o bien de iridio.

15                    La selección de la fosfina  $PR_3$  depende de la clase de la reacción de hidroformilación, en la cual se ha de emplear el catalizador de rodio o iridio. Preferentemente se emplean aquí aquellos catalizadores del tipo I ó II, donde los restos orgánicos de la fosfina son restos iguales o diferentes de alquilo, aralquilo, arilo o alquilarilo, en cada caso con hasta 12 átomos de carbono, encontrándose el número total de los átomos de carbono, en la fosfina, entre 12 y 36. Todas estas fosfinas, cuyos restos hidrocarburo también llevan átomos de halógeno como sustituyentes, o que pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno, tienen la propiedad esencial, para el presente procedimiento de regeneración del catalizador, de ser, también en medio acuoso-orgánico homogéneo, suficientemente soluble para formar con rodio o iridio y monóxido de carbono, sin embargo, aquí también complejos de halógeno o de hidrido de difícil solubilidad. Por lo tanto, la naturaleza química de las fosfinas es de importancia subordinada, por lo que bajo la indicación de emplear preferentemente

20

25

30

5 trialquilfosfinas con 12-24 átomos de carbono o, ante todo, trifenilfosfina, sólo se quiere indicar que estas fosfinas, como ligadores de rodio o iridio, han hallado hasta ahora una aceptación especialmente amplia en la industria de la hidroformilación.

10 Si las fosfinas son de muy difícil solubilidad en medio acuoso-orgánico, entonces puede ser ventajoso el empleo simultáneo de un agente de dispersión. En este caso no se obtienen soluciones homogéneas, sino dispersiones finamente particuladas que se comportan, sin embargo, como soluciones.

15 Para la formación de los complejos de halógeno I deberán estar presentes los iones de halógeno, como mínimo, en cantidad estequiométrica, preferentemente, sin embargo, en un exceso de hasta 100 veces molar. Los iones de halógeno, ante todo, cloruro, bromuro y yoduro, se agregan preferentemente en forma de los hidrácidos halogenados o de haluros alcalinos, y esto en el caso del bromuro y yoduro convenientemente después de haberse destruído el peróxido.

20 Asimismo es conveniente calentar la solución acuoso-orgánica antes de la carbonilación, para que la fosfina tenga oportunidad de adicionarse al metal noble.

25 En la solución acuoso-orgánica, que contiene el complejo de metal noble-fosfina, la fosfina y los iones de halógeno, se introduce entonces monóxido de carbono a 0-120°C y 1-250 bar, preferentemente algo por debajo de la temperatura de ebullición de la solución y a presión normal. Se precipitan así, prácticamente en forma cuantitativa, los complejos I, en caso dado junto con una parte de la fosfina en exceso.

30 Si la carbonilación se efectúa bajo condiciones hidrogenantes se obtienen los complejos de hidrido II, asimismo

insolubles. Para ello se emplean bien agentes de reducción suministradores de iones de hidruro, tales como borohidruro sódico, a 0-100°C y bajo presión normal, o bien hidrógeno a 0-150°C y 1-300 bar.

5 También se pueden transformar los complejos de halógeno I' ulteriormente en los complejos hidrido II, disolviéndolos en disolventes orgánicos solubles en agua, hidrogenando y precipitando los complejos de hidrido mediante adición de agua.

10 Los catalizadores I o II recuperados y regenerados según el procedimiento de la presente invención, se reciclan a la hidroformilación agregándolos, por ejemplo, al circuito del residuo de destilación.

15 El procedimiento permite la aplicación industrial de la hidroformilación catalizada con rodio o iridio químicotécnicamente importante. Se puede emplear armónicamente en síntesis industriales y permite, ante todo, la recuperación de los catalizadores en forma de los complejos de halógeno y de hidrido I o bien II especialmente importantes.

20 Se emplea, por ejemplo, en la obtención de, principalmente, n-aldehidos de monocolefinas, tales como propionaldehido de etileno, n-butiroaldehido de propileno y n-nonanal de octeno, así como también especialmente en la bis-hidroformilación de compuestos insaturados conjugados con enlaces dobles olefínicos, tales como butadieno, una reacción que no se logra en forma económica con los catalizadores de cobalto tradicionales.

Ejemplo 1

30 100 g de un residuo de destilación de la bis-hidro-

formilación de butadieno, compuesto esencialmente de una mezcla que hierve a 5 Torr por encima de  $130^{\circ}\text{C}$ , de acetales, aldehidos, trifenilfosfina y su óxido, y que contenía 63 mg de rodio en forma del complejo  $\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_2\text{Br}$  (L = trifenilfosfina) se diluyeron con 100 g de tolueno y, bajo agitación, se hizo reaccionar a temperatura ambiente, durante una hora con 200 g de ácido nítrico 1-n y 60 g de peróxido de hidrógeno al 30 %, después de lo cual se destruyó el peróxido en exceso por hervor en el transcurso de otra hora.

Después de enfriar se mezcló la fase acuosa conteniendo un 97 % del rodio, originalmente existente, con 2,5 g de bromuro sódico y a  $50^{\circ}\text{C}$  con una solución de 5 g de trifenilfosfina (= 30 mol/gramoátomo de rodio) y 220 cc de metanol.

La solución se calentó entonces durante una hora a  $100^{\circ}\text{C}$  y a continuación se alimentó a  $60^{\circ}\text{C}$  bajo presión normal con monóxido de carbono. En el transcurso de unos 30 minutos se separó el complejo de rodio  $\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_2\text{Br}$  en forma de cristales amarillos. Estos se separaron por filtración y se alimentaron de nuevo al circuito de hidroformilación.

En total, se recuperaron de esta manera un 90 % del rodio. Un 4 % quedó en el residuo de destilación y un 6 % en la fase acuoso-orgánica. Estas cantidades restantes se alimentaron a un depósito colector, donde se elaboraron en la forma tradicional a rodio metálico.

#### Ejemplo 2

Según el modo de trabajo del ejemplo 1, pero después de concentrar la fase acuosa, obtenida después de la oxidación a un 50 % de su volumen original y con 200 cc de isopropanol en lugar del metanol se recuperaron, en total, un

97,7 % del rodio.

Ejemplo 3

100 g de un residuo de destilación de la hidroformi-  
lación de propileno, que contenía 46 mg de rodio en forma del  
5 complejo  $\text{HRhCO}_2\text{L}_3$  (L = trifenilfosfina), se diluyeron con 100  
g de tolueno y se agitó con 200 g de ácido nítrico 1-n, 5 g  
de cloruro sódico y 30 g de peróxido de hidrógeno al 30 %  
durante 12 horas a temperatura ambiente.

Al destruir el peróxido en exceso hirviendo durante  
10 dos horas se concentró la fase acuosa a un 30 % de su volumen  
original y después se mezcló con una solución de 5 g (= 40  
moles/gramoátomo de rodio) y 150 cc de isopropanol.

La solución así obtenida se calentó aún durante una  
hora hasta hervir, después de lo cual se introdujo a  $60^\circ\text{C}$   
15 monóxido de carbono. Se concentró a continuación la solución  
a unos 50 cc. Los cristales amarillos precipitados de  
 $\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_2\text{Cl}$  se separaron, se secaron y se calentaron junto con  
0,3 g de borohidruro sódico y 2 g de trifenilfosfina en 150  
cc de isopropanol. Se mezcló entonces la solución con 100 cc  
20 de agua precipitándose el complejo de hidrido  $\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_3$ .

El rendimiento en rodio recuperado ascendió a un  
98,7 %. Los restantes 1,3 % se quedaron en las fases orgáni-  
cas.

Ejemplo 4

25 Análogo al ejemplo 3 se prepararon de 200 g de  
residuo de destilación por tratamiento oxidativo con ácido  
nítrico y peróxido de hidrógeno, primeramente, 100 cc de una  
solución acuosa conteniendo 85 mg de rodio.

5 Esta solución se agitó junto con 300 cc de isopropanol, 10 g de trifenilfosfina (= 50 moles/gramoátomo de rodio) y 50 cc de una solución acuosa de formaldehído. (como agente suministrador de monóxido de carbono) en un autoclave durante una hora a 50°C y después se expuso durante 10 horas a 50°C a una presión de hidrógeno de 200 bar.

Se obtuvo una solución clara, de la que se había separado el rodio en forma del complejo  $\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_3$ . El rendimiento en rodio recuperado ascendió a un 92,5 %.

10 Ejemplo 5

En la forma indicada en el ejemplo 4, pero sin separar la fase orgánica después del tratamiento oxidativo, se recuperaron un 96 % del rodio como  $\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_3$ .

Ejemplo 6

15 Según las instrucciones del ejemplo 3, pero con 10 g de peróxido benzóico en lugar del peróxido de hidrógeno, se recuperaron 81,3 % de rodio.

Ejemplo 7

20 100 g de un residuo de destilación de la hidroformilación de propileno a n-butiroaldehído mediante el complejo de iridio  $\text{ClIr}(\text{CO})\text{L}_2$  (L = trifenilfosfina) se trataron análogo al ejemplo 3. El rendimiento en iridio recuperado en forma del  $\text{ClIr}(\text{CO})\text{L}_2$  amarillo ascendió a un 79,5 %.

Ejemplo 8

25 100 g de un residuo de destilación de la hidroformilación de propileno a n-butiroaldehído mediante el complejo de rodio  $\text{HRh}(\text{CO})\text{L}'_3$  (L' = tri-n-octilfosfina) se elaboraron

análogo al ejemplo 3, pero con tri-n-octilfosfina como ligante. El rendimiento en rodio recuperado ascendió a un 94,0 %.

NOTA .-

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 constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en  
10 Alemania, bajo el número P 24 48 005.5, de fecha de 9 de octubre de 1.974, acogándose 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 se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:  
15 PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACION Y SEPARACION DE CATALIZADORES; caracterizándose por lo siguiente:

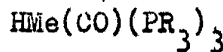
1.- Procedimiento para la regeneración y separación de catalizadores del tipo I



20 en forma pura, donde Me significa rodio o iridio, Hal significa halógeno y R significa dos restos hidrocarburo iguales o diferentes, por regeneración de soluciones acuosas de sal de Me, tal y como se obtienen al tratar residuos de destilación de mezclas de hidroformilación con ácidos y peróxidos y ulterior destrucción de los peróxidos, caracterizado porque estas  
25 soluciones acuosas se hacen reaccionar en presencia de un disolvente orgánico soluble en agua con hidrácidos halogenados o haluros alcalinos así como con fosfinas terciarias  $\text{PR}_3$  a 0-150°C y 1-250 bar con monóxido de carbono o compuestos diso

ciadores de monóxido de carbono y los compuestos I así precipitados se separan.

2.- Procedimiento para la regeneración y separación de catalizadores del tipo II, de la familia de los catalizadores I,



II

en forma pura por regeneración de soluciones acuosas de sal de Me, tal y como se obtienen por tratamiento de los residuos de destilación de mezclas de hidroformilación con ácidos y peróxidos y ulterior destrucción de los peróxidos, caracterizado porque las soluciones de partida acuosas se tratan según el procedimiento señalado en la reivindicación 1, éste, se somete, sin embargo, simultáneamente a condiciones hidrogenantes y los compuestos II, después de la precipitación se separan, o porque soluciones de I en disolventes orgánicos hidrosolubles se someten con fosfina  $\text{PR}_3$  adicional a condiciones hidrogenantes y el II que se forma se precipita mediante adición de agua.

3.- Procedimiento para la regeneración y separación de catalizadores, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

8 OCT. 1975

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

L. RUIZ ACEBS Y MOUET  
Firmados L. Ruiz Acebs y Mouet

