



ESPAÑA

CONCEDIDA

27 ENE. 1978

PATENTE DE INVENCION

10 ES

11

21

22

NUMERO	457530
FECHA DE PRESENTACION	- 5 ABR. 1977

10 A 1

20 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 26 14 799.9	6 de Abril de 1.976	R.F. Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J 31/40, C07C 45/12	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR Y REGENERAR CATALIZADORES CONTENIENDO RODIO DE LOS RESIDUOS DE DESTILACION QUE SE OBTIENEN EN REACCIONES DE HIDROFORMILACION.

71 SOLICITANTE (S)
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. RUDOLF KUMMER, Dr. HEINZ-WALTER SCHNEIDER, Dr. KURT SCHWIRTEN.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO

Tanto en los procedimientos continuos como en los discontinuos se separan los componentes más volátiles, entre ellos los productos procesuales, por destilación, mientras que los catalizadores se concentran en el residuo de destilación de punto de ebullición más elevado. Este residuo conteniendo el catalizador se puede introducir nuevamente en la hidroformilación, pero a la larga no en su totalidad puesto que el residuo aumenta constantemente y la actividad del catalizador disminuye con el tiempo.

10

Por lo tanto, la recuperación y regeneración de los catalizadores de rodio costosos tiene considerable importancia económica; sin embargo, los procedimientos que se conocen hasta la fecha han demostrado ser poco satisfactorios. Tanto en el procedimiento descrito en la publicación de solicitud de patente alemana DOS 22 62 885 - descomposición de los catalizadores con vapor de agua a temperatura más elevada - como en el descrito en la publicación de solicitud de patente alemana DAS 19 54 815 - adsorción de rodio en intercambiadores de iones - se obtiene el metal noble en forma elemental, a partir de la cual resulta difícil preparar el complejo activo.

20

Según el procedimiento descrito en la memoria de patente estadounidense 3 547 964 se trata el residuo de destilación conteniendo catalizador con ácidos acuosos y peróxidos, se separa la fase

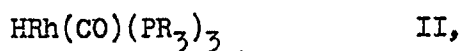
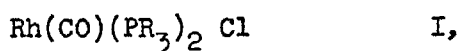
25

acuosa conteniendo las sales de metal noble, se destruye el peróxido excesivo por calentamiento y se hace reaccionar la solución acuosa con monóxido de carbono en presencia de un disolvente inerte, inmiscible con agua y un componente formador de complejo, tal como trifenilfosfina bajo presión. Se obtiene una solución orgánica del complejo de metal carbonilo que se puede reciclar a la hidroformilación. Pero este método también tiene sus inconvenientes, ya que la regeneración del catalizador bajo presión tiene lugar en un sistema de dos líquidos por lo que no es lo suficientemente rápido y, sobre todo, cuantitativo. Además, este método permite tan sólo obtener soluciones en las cuales el catalizador consta solamente del átomo central del metal noble y de los ligantes neutros CO y L, pudiendo L representar una fosfina terciaria. Pero frecuentemente se prefieren por razones de estabilidad aquellos compuestos en los cuales L está sustituido por halógeno.

El cometido de la invención consistió, por lo tanto, en separar el rodio de los residuos de destilación que se obtienen en la hidroformilación y transformarlos nuevamente de manera simple y cuantitativa en una forma activa.

Otro cometido de la invención consistió en recuperar de los residuos de destilación los catalizadores de tipo I o II

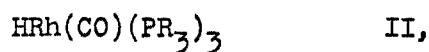
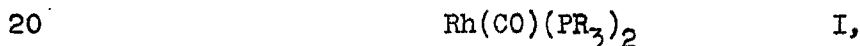
25



significando R radicales de hidrocarburo iguales o diferentes.

5 La solicitud de patente española 441 588 propone resolver estos cometidos haciendo reaccionar soluciones de sal de rodio acuosas, tal y como se obtienen cuando se tratan residuos de destilación de mezclas de hidroformilación con ácidos y peróxidos y se destruyen luego los peróxidos, a 0 hasta 150°C y 1 a 250 bares con
10 hidrácidos halogenados o haluros alcalinos, así como con fosfinas terciarias PR_3 , con monóxido de carbono o compuestos cediendo monóxido de carbono en presencia de un disolvente orgánico soluble en agua, y separando los compuestos I precipitados, o en caso de trabajar en la última etapa procesual bajo condiciones
15 hidrogenantes, los compuestos II que también se precipitan.

Como perfeccionamiento del procedimiento anterior se ha desarrollado ahora un procedimiento para separar y regenerar catalizadores del tipo I ó II



representando R radicales de hidrocarburos iguales o diferentes, en forma pura a partir de las soluciones de sal de rodio que se obtienen tratando residuos de destilación de mezclas de
25 hidroformilación con ácidos minerales conteniendo oxígeno y

peróxidos, que está caracterizado porque se tratan las soluciones acuosas de sal de rodio con un intercambiador de cationes, se separa luego el intercambiador de iones de la solución, se desorban los iones de rodio adsorbidos con ácidos clorhídrico, se hacen reaccionar las soluciones de hexaclororodato en presencia de un disolvente orgánico, soluble en agua a 0 a 150°C y 1 a 250 bares con una fosfina terciaria PR_3 , con monóxido de carbono o compuestos cediendo monóxido de carbono, y se separan los complejos I, o en caso de trabajar bajo condiciones de hidrogenación, también los complejos II.

Los residuos de destilación que se obtienen en la hidroformilación mediante catalizadores de rodio constan esencialmente de aldehidos, alcoholes, aldeos, ácidos carboxílicos y ésteres poco volátiles y contienen, por regla general, 0,001 a 1% del metal noble.

Convenientemente se hacen reaccionar 100 partes en peso de aquél residuo mezclando intensivamente con 10 a 100 partes en peso de un ácido mineral acuoso al 1 a 20% y con 10 a 100 partes en peso de un peróxido a 20 hasta 120°C.

Como ácidos minerales conteniendo oxígeno entran en consideración, sobre todo, el ácido nítrico, pero también el ácido sulfúrico o fosfórico. Los hidrácidos halogenados no son apropiados sobre todo en concentración elevada, porque forman clororodatos que no

pueden ser adsorbidos por los intercambiadores de cationes a emplear según la invención. Peróxidos apropiados son aquellos que se descomponen al calentarlos, a saber sobre todo el peróxido de hidrógeno, pero también los peróxidos alcalinos o persulfatos o ácidos persulfúricos. También se pueden emplear los peróxidos orgánicos, tales como el peróxido de benzoilo.

Cuando se tratan los residuos de hidroformilación oxidativamente, el rodio entra en forma prácticamente cuantitativa como Rh^{+++} en la fase acuosa. Es una ventaja del presente procedimiento que posibles excesos en peróxido no se tienen que destruir antes de someter la solución acuosa al siguiente paso procesual, a saber el tratamiento con los intercambiadores de cationes.

Como intercambiadores de cationes se prestan sobre todo los peróxidos reticulados que llevan grupos de ácido sulfónico o carboxilo, p. ej. las resinas de estireno-divinilbenceno.

Estos intercambiadores y otros similares se ofrecen en el comercio bajo las denominaciones Amberlite[®] y Lewatit[®].

Se empleará una cantidad tal de intercambiador de cationes que por mol de Rh^{+++} se disponga de 10 a 100 moles de equivalentes de ácido. El hecho que en este procedimiento se obtienen soluciones de Rh^{+++} acuosas al 0,01 a 0,5% en peso significa en la

práctica que por litro de solución se emplearán 10 a 1000 g del
intercambiador de cationes. El tratamiento con el intercambiador
de cationes se efectúa a temperatura ambiente agitando la solu-
ción acuosa 30 a 120 minutos junto con el intercambiador, o con-
5 duciendo la solución a través de una columna intercambiadora man-
teniendo tiempos de residencia correspondientes. La solución
restante que en caso dado contiene aún peróxidos, libre de rodio
o - lo que basta en muchos casos - esencialmente libre de
rodio, puede emplearse para tratar otros residuos de hidroformi-
10 lación. Una forma especialmente ventajosa de realizar el proce-
dimiento de la invención consiste en tratar los residuos de hidro-
formilación en porciones con un volumen reducido de fase acuosa
y añadir en cada caso a las soluciones recuperadas solamente
tanto peróxido y ácido que corresponde a la cantidad consumida
15 durante la oxidación. Para la desorción se hace reaccionar el in-
tercambiador de cationes con la cantidad 20 hasta 100 molar,
referido a rodio, de ácido clorhídrico 1 a 5 normal.

En la siguiente etapa procesual se transforma el rodio contenido
20 en forma de aniones $[\text{RhCl}_6]^{---}$ en la fase acuosa clorhídrica
con fosfinas PR_3 y monóxido de carbono en presencia de disolventes
hidrosolubles en los complejos I, y, en caso de trabajar adicional-
mente bajo condiciones de hidrogenación, en los complejos II.

25 La cantidad de fosfina, referido a rodio, es por lo menos estequio-

métrica conforme a las fórmulas I ó II, pero resulta ventajoso emplear la fosfina en un exceso hasta 100 veces molar.

5 La función del disolvente orgánico, soluble en agua consiste en mantener la fosfina libre disuelta en la fase orgánica, acuosa. Esto significa que la cantidad del disolvente viene determinada por la cantidad de la solución acuosa de clorhidrato, por la clase del disolvente, la clase y cantidad de la fosfina y en cierto grado por la clase y cantidad de los demás componentes de
10 la fase acuosa procedentes del tratamiento previo. Esta cantidad varía de caso en caso, pero puede determinarse fácilmente realizando algunos ensayos previos con soluciones modelo exentos de metal noble. Es recomendable no sobrepasar la cantidad mínima considerablemente; sin embargo según las observaciones hasta ahora
15 hechas no afecta el procedimiento de la invención si la cantidad total de agua en todo el sistema asciende a tan sólo un 10 por ciento en peso.

Como disolventes orgánicos, solubles en agua son apropiados p. ej.
20 la acetona, el tetrahidrofurano y dioxano, así como sobre todo los alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butano-1-ol, n-butano-2-ol, iso-butano-1-ol e isobutano-2-ol. Se recomienda disolver la fosfina en el disolvente y agregarla en esta forma a la solución
25 acuosa de hexacloruro de rodato.

La selección de la fosfina PR_3 depende de la clase de reacción de hidroformilación en la cual se desea emplear el catalizador de rodio. Preferentemente se emplearán los catalizadores de tipo I ó II en los cuales los radicales orgánicos de la fosfina significan radicales alquilo, aralquilo, arilo o alquilarilo iguales o diferentes con hasta 12 átomos de carbono respectivamente, ascendiendo el número total de átomos de carbono en la fosfina a 12 a 36. Todas estas fosfinas cuyos radicales de hidrocarburo también llevan átomos de halógeno como sustituyentes o que pueden estar interrumpidas por átomos de oxígeno, tienen la propiedad que es esencial para el presente procedimiento de regeneración del catalizador, de ser suficientemente solubles aún en un medio orgánico acuoso, homogéneo, pero de formar con rodio y monóxido de carbono unos complejos de halógeno o hidruro difícilmente solubles en el mismo. Por lo tanto, la naturaleza química de las fosfinas tiene poca importancia; sin embargo se prefiere emplear las trialquil o triarilfosfinas con 12 a 24 átomos de carbono y, sobre todo la trifenilfosfina, puesto que éstas se suelen emplear generalmente en la industria como ligante de rodio en la hidroformilación.

En caso de que las fosfinas sean difícilmente solubles en el medio orgánico acuoso se recomienda emplear un dispersante. En tal caso no se obtienen soluciones homogéneas, sino dispersiones finamente particuladas; pero que se comportan como soluciones. En algunos casos puede ser recomendable calentar la solución acuosa, orgánica antes de la carbonilación para que la fosfina

pueda adicionarse al metal noble.

A continuación, se introduce el monóxido de carbono en la solución orgánica acuosa que contiene el complejo de rodio-cloro-fosfina y la fosfina a 0 hasta 120°C y 1 a 5 bares, preferentemente a una temperatura un poco por debajo de la temperatura de
5 ebullición y a presión normal. Los complejos I se precipitan casi cuantitativamente, en caso dado junto con una parte de la fosfina excesiva. En lugar del monóxido de carbono también se pueden emplear compuestos cediendo CO, por ejemplo, formaldehído.

10 Realizando la carbonilación bajo condiciones de hidrogenación se obtienen los complejos de hidruro II que también son insolubles. Para ello se utilizan o bien agentes de reducción que suministran iones de hidruro, tal como borohidruro de sodio, a 0 hasta 100°C y presión normal, o hidrógeno a 0 hasta 150°C y 1 a 300 bares.

15 Pero también es posible transformar los complejos de cloro I posteriormente en los complejos de hidruro II, disolviéndolos en disolventes orgánicos hidrosolubles, hidrogenándolos y precipitando los complejos de hidruro por adición de agua.

20 Los catalizadores I y II recuperados según la invención en un 95 a 100%, en cuanto a su contenido en rodio, se reciclan a la hidroformilación, por ejemplo, introduciéndolos en el circuito del residuo de destilación.

25

El procedimiento permite realizar la hidroformilación con catalizador de rodio que es técnicamente importante, en forma económica. Puede integrarse harmónicamente en las síntesis que se realizan a escala industrial y permite, sobre todo, recuperar los catalizadores en forma de los complejos cloro I y hidruro II especialmente importantes. La ventaja especial del procedimiento reside en que se puede emplear con éxito aún en casos en que la recuperación del rodio es particularmente difícil. Tales casos difíciles siempre se presentan cuando los residuos de hidroformilación se reciclan en operación continua durante más de una semana a la hidroformilación. En tales casos, aumentan las pérdidas en rodio en la elaboración por razones que no se conocen exactamente a aprox. un 50%. Por el contrario, el procedimiento de la invención permite reciclar el residuo por varios meses prácticamente sin pérdidas en rodio.

El procedimiento de la invención se puede emplear en la obtención de n-aldehidos a partir de monoolefinas, p. ej. propionaldehido de etileno, n-butiraldehido de propileno y n-nonanal de octano, y sobre todo en la bis-hidroformilación de compuestos conjugados, insaturados con enlaces dobles olefinicos, tales como butadieno, una reacción que no puede realizarse económicamente con los catalizadores de cobalto tradicionales.

25 Ejemplo

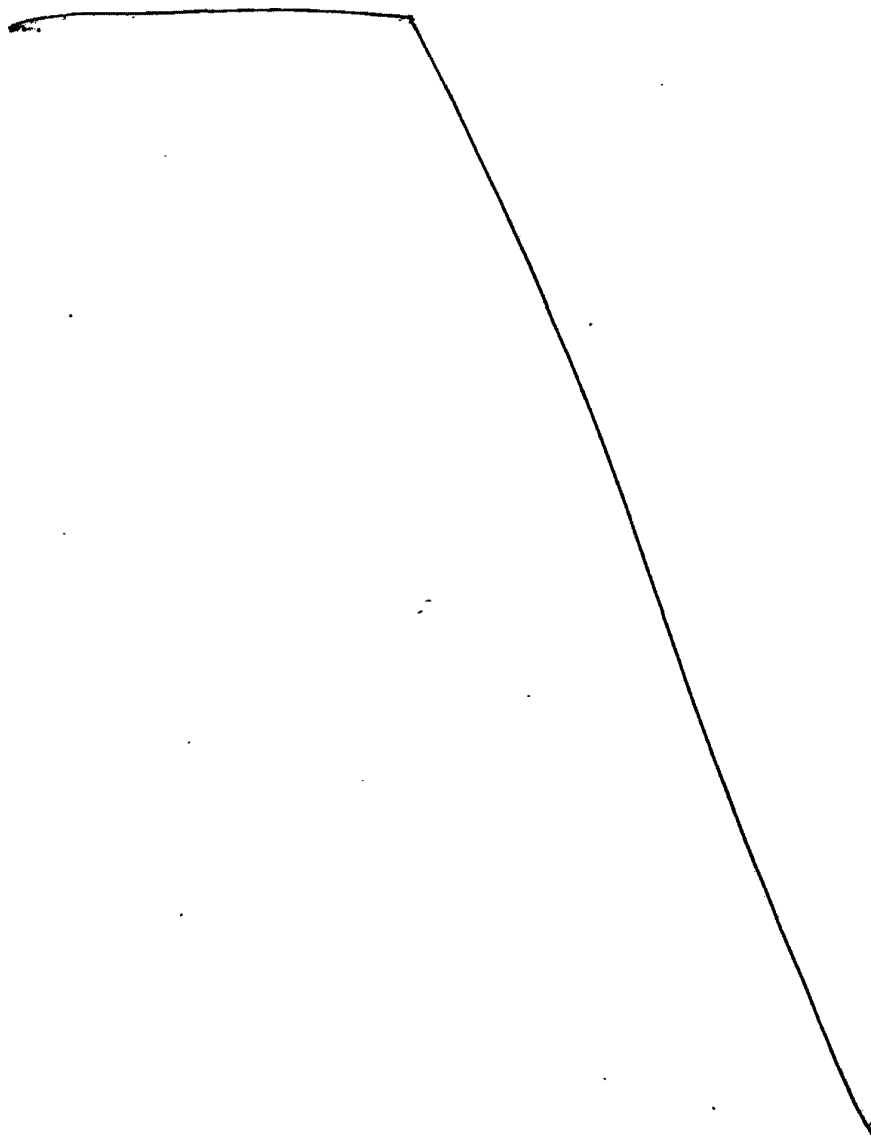
1000 g de un residuo de destilación que se ha formado en el curso

de 8 meses de hidroformilando propileno en continuo dando sobre todo n-butiraldehído y que contiene 340 mg de rodio en forma del complejo $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PR}_3)$ (R = fenilo), se agita con 1000 g de ácido nítrico 1 normal y 300 g de peróxido de hidrógeno al 50% primero
5 20 horas a temperatura ambiente y luego otras 4 horas a 40 hasta 60°C. Alrededor de un 98% del rodio entra en la fase ácida acuosa que luego se hace pasar en el curso de 60 min. a través de una columna que contiene 250 g de un intercambiador de cationes (Amberlite [®] JR 120, 1,9 equiv. en mol de ácido por 1). La
10 solución exenta de rodio, restante se concentra un poco, se ajusta nuevamente con ácido nítrico y peróxido de hidrógeno a la cantidad y concentración inicial y se emplea para tratar otros 1000 g de residuo de destilación. Después de realizar en total 10 ciclos de esta clase, es decir después de haber elaborado
15 10 kg de residuo se han acumulado 3,4 g de rodio en el intercambiador de cationes. A continuación, se eluye el rodio con 1000 ml de ácido clorhídrico 3 n, se concentra la solución a 300 ml y se mezcla con 600 ml de iso-propanol y 26,5 g de trifenilfosfina, y se trata durante 15 minutos a 100°C y presión normal
20 con monóxido de carbono. Después de enfriado se separan los cristales amarillos del $\text{Rh}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2 \text{Cl}$ (R = fenilo). El rendimiento en rodio recuperado asciende a un 97%, calculando todas las etapas procesuales.

25 Reduciendo el complejo de cloro en iso-propanol/agua con boro-

hidruro sódico y adicionalmente trifenilfosfina se obtiene el complejo de hidruro correspondiente.

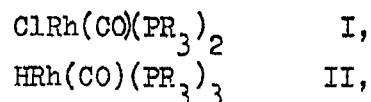
5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

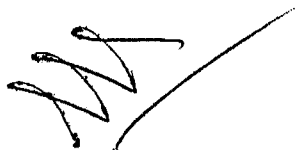
=====

5 1. Procedimiento para separar y regenerar catalizadores conteniendo rodio de los residuos de destilación que se obtienen en reacciones de hidroformilación, en particular - catalizadores, del tipo I ó II



10 representando R radicales de hidrocarburos iguales o diferentes, en forma pura a partir de las soluciones de sal de sodio acuosas que se obtienen tratando residuos de destilación de mezclas de hidroformilación con ácidos minerales conteniendo oxígeno y peróxidos, que está caracterizado porque se tratan las soluciones acuosas de sal de rodio con un intercambiador de cationes, se separa luego el intercambiador de iones de la solución, se desorban los iones de rodio absorbidos con ácido clorhídrico, se hacen reaccionar las soluciones de hexaclororodato en presencia de un disolvente orgánico, soluble en agua a 0 a 150°C y 1 a 250 bares con una fosfina terciaria PR₃, con monóxido de carbono o compuestos cediendo monóxido de carbono, y se separan los complejos I, o en caso de trabajar bajo condiciones de hidrogenación, también los complejos II.

25 2. Procedimiento para separar y regenerar catalizadores conteniendo rodio de los residuos de destilación que se obtienen en reacciones de hidroformilación, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



Esta Memoria consta de 16 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 5 ABR. 1977

BASF AKTIENGESELLSCHAFT,
JOSE MIGUEL GÓMEZ ACEVEDO Y DEMBRO
Calle de...

