



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01J 31/40, 38/60, C07C 51/42, 57/03		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/05949
			(43) Date de publication internationale: 20 février 1997 (20.02.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01130		(81) Etats désignés: BR, BY, CA, CN, CZ, JP, KR, MX, PL, RU, SG, SK, UA, US, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Date de dépôt international: 18 juillet 1996 (18.07.96)			
(30) Données relatives à la priorité: 95/09807 9 août 1995 (09.08.95) FR		Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): RHONE-POULENC FIBER AND RESIN INTERMEDIATES [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).			
(72) Inventeurs; et			
(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): LECONTE, Philippe [FR/FR]; 43, rue Sainte-Beuve, F-69330 MEYZIEU (FR). PATOIS, Carl [FR/FR]; 2, avenue Jules-Jusserand, F-69003 Lyon (FR).			
(74) Mandataire: VIGNALLY, Noël; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, C.R.I.T. - Carrières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR).			

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING A PALLADIUM CATALYST

(54) Titre: PROCEDE DE SEPARATION D'UN CATALYSEUR AU PALLADIUM

(57) Abstract

A method for separating a palladium catalyst from the medium in which it dissolved is disclosed. Specifically, the method is useful for separating a palladium catalyst from a medium resulting from a butadiene hydroxycarbonylation reaction producing pentenoic acids. The method therefore comprises at least partially separating the palladium dissolved in a solution that also contains 3-pentenoic acid, and is characterised in that said solution is acidified and stirred with an aqueous hydrochloric acid solution and in that two liquid phases are produced, including an aqueous phase containing all or part of the palladium.

(57) Abrégé

La présente invention concerne la séparation d'un catalyseur à base de palladium, à partir d'un milieu dans lequel il est dissous. Plus spécifiquement, l'invention concerne la séparation d'un catalyseur à base de palladium, à partir d'un milieu provenant de la réaction d'hydroxycarbonylation du butadiène en acides penténoïques. Elle consiste donc en un procédé de séparation d'au moins une partie du palladium dissous dans une solution contenant aussi au moins de l'acide 3-penténoïque, caractérisé en ce que ladite solution est acidifiée et agitée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et en ce que l'on obtient deux phases liquides dont une phase aqueuse contenant au moins une partie du palladium.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lithuanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

PROCEDE DE SEPARATION D'UN CATALYSEUR AU PALLADIUM

La présente invention concerne la séparation d'un catalyseur à base de palladium, à partir d'un milieu dans lequel il est dissous.

5 Plus spécifiquement, l'invention concerne la séparation d'un catalyseur à base de palladium, à partir d'un milieu provenant de la réaction d'hydroxycarbonylation du butadiène en acides penténoïques.

L'un des objets du procédé de l'invention réside dans la séparation d'au moins une partie du catalyseur au palladium dissous sous forme de complexe organométallique 10 dans le milieu à traiter, afin de pouvoir recycler ce catalyseur au palladium dans une nouvelle réaction d'hydroxycarbonylation du butadiène.

Un deuxième objet du procédé est de permettre de séparer au moins une partie des acides penténoïques présents dans ledit milieu.

15 L'hydroxycarbonylation du butadiène et/ou de ses dérivés, tels que notamment les buténols allyliques comme le 3-butène-2-ol, le 2-butène-1-ol et leurs mélanges, les composés d'addition du chlorure d'hydrogène sur le butadiène (chlorobutènes) dont le principal est le chlorure de crotyle, peut être effectuée par l'eau et le monoxyde de carbone, sous une pression supérieure à la pression atmosphérique et en présence d'un catalyseur au palladium soluble dans le milieu réactionnel.

20 On peut se référer par exemple au brevet EP-A-0 648 731 pour une description plus détaillée d'une telle technique, bien que la présente invention ne soit pas limitée au traitement de mélanges réactionnels issus du procédé selon ce brevet.

25 Les mélanges réactionnels mis en oeuvre dans le procédé de l'invention contiennent des quantités plus ou moins importantes des composés engagés dans la réaction d'hydroxycarbonylation et des composés formés lors de cette réaction.

Hormis le catalyseur au palladium qui peut se trouver sous diverses formes chimiques, le mélange réactionnel contient les acides penténoïques formés, notamment l'acide 3-penténoïque, de l'eau, de l'acide chlorhydrique, le plus souvent également des sous-produits de la réaction comme les butènes ou l'acide valérique, des diacides 30 carboxyliques comme l'acide adipique, l'acide méthyl-2 glutarique, l'acide éthyl-2 succinique, éventuellement du butadiène n'ayant pas été transformé ainsi que l'éventuel solvant mis en oeuvre dans la réaction.

35 L'invention consiste donc en un procédé de séparation d'au moins une partie du palladium dissous dans une solution contenant aussi au moins de l'acide 3-penténoïque, caractérisé en ce que ladite solution est acidifiée et agitée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et en ce que l'on obtient deux phases liquides dont une phase aqueuse contenant au moins une partie du palladium.

Lorsque la solution à traiter provient directement d'une opération d'hydroxycarbonylation du butadiène, il est évidemment nécessaire de supprimer la pression de monoxyde de carbone préalablement à l'acidification.

La solution aqueuse d'acide chlorhydrique utilisée contient généralement de 5 % à 5 40 % en poids d'acide chlorhydrique par poids de solution.

De manière générale, on ajoute la solution d'acide chlorhydrique à raison de 0,1 à 2 fois le volume de la solution à traiter.

La formation de deux phases liquides lors de l'acidification peut provenir de la simple addition de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique selon la composition de la 10 solution à traiter.

C'est notamment, mais pas exclusivement, le cas lorsque la solution à traiter contient un solvant essentiellement non-miscible à l'eau, tel qu' un hydrocarbure aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique, un hydrocarbure aromatique chloré, aliphatique chloré ou cycloaliphatique chloré.

15 La séparation en deux phases liquides peut également être obtenue par l'ajout d'un solvant organique non-miscible à l'eau. Cet ajout peut être effectué après l'acidification, au moment de l'acidification ou le cas échéant avant l'acidification.

La présence d'un solvant organique non-miscible à l'eau permet de d'extraire au moins une partie des acides penténoïques présents dans la solution à traiter.

20 La température à laquelle est acidifiée la solution à traiter n'est pas réellement critique pour la mise en oeuvre du procédé. Ainsi peut-on opérer entre 0°C et 230°C (température à laquelle peut être conduite la réaction antérieure d'hydroxycarbonylation). En pratique, cependant, on opérera entre 20°C et 200°C et de préférence entre 40°C et 110°C.

25 L'acidification par l'acide chlorhydrique permet de transformer le palladium, présent sous forme de complexe organométallique dans la solution à traiter, en dihydrogénotétrachlorure de palladium. La température à laquelle on opère joue sur la vitesse de cette transformation des composés du palladium, une température plus élevée accélérant cette transformation, mais risquant de faire précipiter une partie du 30 palladium.

Le solvant organique utilisé pour effectuer l'extraction est choisi avantageusement parmi les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques, les hydrocarbures aromatiques chlorés, aliphatiques chlorés ou cycloaliphatiques chlorés, liquides dans les conditions opératoires et essentiellement non-miscibles à l'eau.

35 Par commodité, le point d'ébullition du solvant organique sera inférieur à celui de l'acide 3-penténoïque.

A titre d'exemples non limitatifs de ces solvants, on peut citer le benzène, le toluène, les xylènes, les chlorobenzènes, le cyclohexane, le butadiène, les butènes, les

alcanes tels que hexanes, heptanes, octanes, nonanes, décanes, undécanes, dodécanes, et les différents mélanges de plusieurs de ces solvants.

Le mélange, obtenu après acidification de la solution à traiter, et le cas échéant après addition du solvant organique, et agitation, décante au repos en une phase

5 organique et une phase aqueuse.

Comme pour l'acidification, l'extraction par le solvant organique peut être effectuée à une température située entre 0°C et 230°C, plus fréquemment entre 20°C et 200°C et de préférence entre 40°C et 110°C.

La phase organique contient plus de la moitié de la quantité initiale d'acides
10 penténoïques, l'essentiel du butadiène et des butènes et une partie des diacides carboxyliques éventuellement présents dans la solution à traiter.

La phase aqueuse contient plus de la moitié de la quantité de palladium ainsi qu'une partie des diacides carboxyliques éventuellement présents dans la solution à traiter.

15 L'opération d'extraction à l'aide d'un solvant organique peut être répétée plusieurs fois si on le souhaite.

Selon le solvant organique utilisé, la quantité d'acides penténoïques de la phase organique peut dépasser 60 % et même 75 % de la quantité initialement présente dans la solution à traiter. Les acides penténoïques, et plus particulièrement l'acide
20 3-penténoïque, peuvent ensuite être isolés de la phase organique par les moyens habituels de la chimie.

La phase aqueuse contient généralement plus de 60 % et de préférence plus de 80 % du palladium initialement présent dans la solution à traiter. Avec le procédé de l'invention, on peut même récupérer dans la phase aqueuse jusqu'à la quasi-totalité du
25 palladium.

La phase aqueuse contenant le palladium peut avantageusement être recyclée dans une nouvelle réaction d'hydroxycarbonylation du butadiène. Généralement, il est souhaitable de distiller préalablement une partie de l'acide chlorhydrique qu'elle contient de manière à ajuster la quantité d'acide chlorhydrique à la quantité qu'il est opportun
30 d'avoir pour l'hydroxycarbonylation. Par une telle distillation on obtient une solution d'acide chlorhydrique correspondant à l'azéotrope eau/chlorure d'hydrogène. Dans le cadre d'un procédé industriel en continu, il est particulièrement intéressant d'utiliser la solution d'acide chlorhydrique ainsi obtenue pour réaliser l'acidification de la solution initiale à traiter, après ajout du complément éventuellement nécessaire.

35 Une variante du procédé de l'invention consiste à distiller au moins une partie des acides penténoïques de la solution à traiter avant de réaliser l'acidification.

Une telle distillation sera effectuée à une température inférieure ou égale à 110°C. Cette limitation de la température est importante, car il a été observé que si l'on opère à

une température plus élevée, une partie du palladium précipite. Une telle précipitation même partielle est inacceptable dans un procédé industriel. En effet, elle génère des pertes en un métal très coûteux et elle complique en outre sérieusement le traitement des mélanges réactionnels.

5 De manière inattendue, si l'on opère à une température inférieure ou égale à 110°C, et encore plus préférentiellement à une température inférieure ou égale à 105°C, on n'observe pas de précipitation de palladium.

Pour pouvoir respecter cette limite supérieure de température, il suffit parfois d'opérer sous pression atmosphérique. Il est plus souvent nécessaire de distiller les 10 acides penténoïques sous une pression inférieure à la pression atmosphérique, généralement de l'ordre de 2 KPa à 7 KPa.

Avec les acides penténoïques distillent également les composés les plus légers pouvant être présents dans la solution à traiter, comme à titre d'exemples le butadiène, les butènes, l'eau, éventuellement une partie des diacides carboxyliques et le solvant 15 éventuellement présent.

Le résidu obtenu après cette distillation contient le palladium ainsi que les 20 composés les plus lourds, comme une autre partie des diacides carboxyliques. Ce résidu est ensuite traité comme décrit précédemment à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique contenant généralement de 5 % à 40 % en poids d'acide chlorhydrique par poids de solution. Il n'est pas indispensable d'effectuer d'extraction à l'aide d'un solvant organique comme dans la première variante qui a été décrite.

Comme cela a été dit précédemment, la température à laquelle est acidifiée la solution à traiter peut se situer entre 0°C et 230°C, en pratique entre 20°C et 200°C et de préférence entre 40°C et 110°C.

25 La solution aqueuse acidifiée contenant le palladium peut être recyclée dans une nouvelle réaction d'hydroxycarbonylation du butadiène comme précédemment, le cas échéant après distillation de l'excès d'acide chlorhydrique.

Le palladium recyclé présente à quantité équivalente une activité catalytique semblable à celle que l'on observe avec un catalyseur neuf.

30 Outre le recyclage sous une forme homogène du catalyseur au palladium et l'isolement d'au moins une partie des acides penténoïques formés, le procédé de l'invention permet l'élimination d'une partie des sous-produits de la réaction d'hydroxycarbonylation du butadiène, notamment des diacides carboxyliques, dont l'accumulation peut s'avérer néfaste pour ladite réaction d'hydroxycarbonylation du 35 butadiène.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

EXEMPLES 1 A 3

Dans un ballon agité magnétiquement sont placés successivement :

- 67 mg de PdCl₂
- 5 - 360 mg d'HCl à 37 %
- 8 g d'acide 3-penténoïque (P3)
- 9 g d'acide méthyl-2 glutarique
- 3 g d'acide éthyl-2 succinique

10 On ajoute ensuite 20 ml d'HCl à 10 % en poids dans l'eau et 20 ml d'un solvant organique (indiqué dans le tableau 1 ci-après). On laisse agiter à température ambiante pendant 30 min. On sépare les deux phases par décantation et dose le palladium dans ces deux phases. Dans tous les cas, on n'observe pas de précipité. Les résultats des dosages sont rassemblés dans le tableau 1.

15

Exemples	solvant organique	Pd :% dans la phase aqueuse	Pd :% dans la phase organique
Exemple 1	toluène	100	0
Exemple 2	cyclohexane	84	16
Exemple 3	dodécane	80	20

Tableau 1EXEMPLES 4 A 7

20

Dans un ballon agité magnétiquement sont placés successivement :

- 66,8 mg de π -crotyl-Pd-Cl
- 242 mg de chlorobutène
- 8,02 g d'acide 3-penténoïque (P3)
- 25 - 9,04 g d'acide méthyl-2 glutarique
- 3 g d'acide éthyl-2 succinique.

L'ensemble est porté à 50°C pour obtenir une solution homogène, puis ramené à une température T°C.

30

On ajoute alors 20 g d'une solution d'HCl dans l'eau (concentration C % en HCl indiquée dans le tableau 2) et 20 g de toluène.

Au bout d'une durée d'agitation variable selon les exemples, les deux phases sont séparées par décantation. Le palladium, ainsi que les produits organiques, sont dosés dans les deux phases.

- Les coefficients de partage des divers produits sont les suivants (rapports des fractions massiques couche aqueuse/couche organique) sont rassemblés dans le tableau 2 ci-après.
- 5

Exemples	HCl C % en poids	T°C	Durée d'agitation	Pd	P3	diacides
Exemple 4	10	40	90 min	> 1300	0,22	1,7
Exemple 5	10	70	90 min	440	0,28	2,0
Exemple 6	20	40	60 min	350	0,13	0,9
Exemple 7	37	45	60 min	700	0,16	0,9

Tableau 2

10

EXAMPLE 8

On répète l'exemple 6 en faisant en outre passer bulle à bulle 83 mmol de butadiène dans le mélange pendant l'extraction.

- 15 On obtient les coefficients de partage suivants :
- Pd = 36
 - P3 = 0,13
 - diacides = 0,9.

20 EXAMPLE 9

Dans un ballon de 250 ml, sont chargés successivement :

- 1,668 g (9,4 mmol, soit 1 g de Pd) de PdCl_2
- 54,08 g d'HCl à 37 % en poids dans l'eau
- 25 - 4,07 g d'acide 3-penténoïque
- H_2O quantité suffisante pour 100 g de solution.

- On distille à pression atmosphérique jusqu'à obtenir environ 70 ml de distillat (74,15 g). Ce distillat contient 3,2 g d'acide 3-penténoïque. Les vapeurs ont une température de 106-107°C et la température dans le ballon ne dépasse pas 110 °C.
- 30 On ne constate aucune précipitation de palladium.

EXEMPLE 10

- Dans un ballon monocol de 100 ml, est chargé un mélange réactionnel provenant d'une réaction d'hydroxycarbonylation du butadiène en présence de π -crotyl palladium-chlorure. Ce mélange a la composition suivante :
- 5 - 0,0707 g (0,357 mmol) de π -crotyl palladium-chlorure
- 0,2706 de chlorobutène (ou chlorure de crotyle)
- 8,0 g d'acide 3-penténoïque
- 10 - 9,1 g d'acide 2-méthylglutarique
15 - 3,11 g d'acide 2-éthylsuccinique.

- A ce mélange réactionnel sont ajoutés :
- 21 g de dichloroéthane
15 - 21 g d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 20 % en poids.

- Le ballon surmonté d'un réfrigérant est placé dans un bain d'huile.
On maintient le mélange sous agitation à 40°C pendant 1h.
Après arrêt de l'agitation et décantation, on prélève dans chacune des deux
20 phases liquides obtenues des échantillons pour doser le palladium.

On retrouve pratiquement tout le palladium présent dans le mélange de départ.
Le coefficient de partage massique couche aqueuse/couche organique est de 32.

REVENDICATIONS

- 1) - Procédé de séparation d'au moins une partie du palladium dissous dans une solution contenant aussi au moins de l'acide 3-penténoïque, caractérisé en ce que ladite solution est acidifiée et agitée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et en ce que l'on obtient deux phases liquides dont une phase aqueuse contenant au moins une partie du palladium.
5
- 2) - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse d'acide chlorhydrique utilisée contient de 5 % à 40 % en poids d'acide chlorhydrique par poids de solution.
10
- 3) - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la solution aqueuse d'acide chlorhydrique est ajoutée à raison de 0,2 à 2 fois le volume de la solution à traiter.
15
- 4) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la formation de deux phases liquides lors de l'acidification provient de la simple addition de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique.
20
- 5) - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la solution à traiter contient un solvant essentiellement non-miscible à l'eau, tel qu'un hydrocarbure aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique, un hydrocarbure aromatique chloré, aliphatique chloré ou cycloaliphatique chloré.
25
- 6) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la séparation en deux phases liquides est obtenue par l'ajout d'un solvant organique non-miscible à l'eau, ajout effectué après l'acidification, au moment de l'acidification ou le cas échéant avant l'acidification.
30
- 7) - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le solvant organique ajouté pour effectuer l'extraction est choisi parmi les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques, les hydrocarbures aromatiques chlorés, aliphatiques chlorés ou cycloaliphatiques chlorés, liquides dans les conditions opératoires et essentiellement non-miscibles à l'eau.
35

8) - Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le solvant organique est choisi parmi le benzène, le toluène, les xylènes, les chlorobenzènes, le cyclohexane, le butadiène, les butènes, les alcanes tels que hexanes, heptanes, octanes, nonanes, décanes, undécanes, dodécanes, et les 5 différents mélanges de plusieurs de ces solvants.

9) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il s'applique à la séparation d'un catalyseur à base de palladium, à partir d'un milieu provenant de la réaction d'hydroxycarbonylation du butadiène en acides penténoïques.

10

10) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les deux phases obtenues après décantation sont constituées d'une phase organique qui contient plus de la moitié de la quantité initiale d'acides penténoïques, l'essentiel du butadiène et des butènes et une partie des diacides carboxyliques éventuellement 15 présents dans la solution à traiter, et d'une phase aqueuse qui contient plus de la moitié de la quantité de palladium ainsi qu'une partie des diacides carboxyliques éventuellement présents dans la solution à traiter.

11) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la 20 phase aqueuse contenant le palladium est recyclée dans une nouvelle réaction d'hydroxycarbonylation du butadiène, de préférence après avoir distillé une partie de l'acide chlorhydrique qu'elle contient de manière à ajuster la quantité d'acide chlorhydrique à la quantité qu'il est opportun d'avoir pour l'hydroxycarbonylation.

25 12) - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la solution d'acide chlorhydrique, correspondant à l'azéotrope eau/chlorure d'hydrogène, ainsi obtenue est utilisée pour réaliser l'acidification de la solution initiale à traiter, après ajout du complément éventuellement nécessaire.

30 13) - Procédé de séparation d'au moins une partie du palladium dissous dans une solution contenant aussi au moins de l'acide 3-penténoïque, caractérisé en ce que ledit procédé consiste à distiller au moins une partie des acides penténoïques de la solution à traiter avant de réaliser son acidification à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

35

14) - Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la distillation est effectuée à une température inférieure ou égale à 110°C et plus préférentiellement à une température inférieure ou égale à 105°C afin d'éviter la précipitation de palladium.

- 15) - Procédé selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que la distillation est conduite sous pression atmosphérique ou sous une pression inférieure à la pression atmosphérique, telle que située entre 2 KPa et 7 KPa.
- 5 16) - Procédé selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que le résidu obtenu après distillation, contenant le palladium, est traité à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.
- 10 17) - Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la solution aqueuse d'acide chlorhydrique utilisée contient de 5 % à 40 % en poids d'acide chlorhydrique par poids de résidu de distillation.
- 15 18) - Procédé selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce que la solution aqueuse acidifiée contenant le palladium est recyclée dans une nouvelle réaction d'hydroxycarbonylation du butadiène, le cas échéant après distillation de l'excès d'acide chlorhydrique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. onal Application No
PCT/FR 96/01130

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	IPC 6 B01J31/40 B01J38/60 C07C51/42 C07C57/03
-------------------------------------	---

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 857 895 (BOOTH F) 31 December 1974 ---	
A	US,A,3 928 231 (FRANKEL EDWIN N) 23 December 1975 ---	
A	EP,A,0 552 846 (SHELL INT RESEARCH) 28 July 1993 ---	
A	EP,A,0 337 803 (HOECHST CELANESE CORP) 18 October 1989 ---	
A	EP,A,0 546 324 (BAYER AG) 16 June 1993 -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *'E' earlier document but published on or after the international filing date
- *'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

26 September 1996

Date of mailing of the international search report

03.10.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members			International Application No PCT/FR 96/01130	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US-A-3857895	31-12-74	NONE		
US-A-3928231	23-12-75	NONE		
EP-A-0552846	28-07-93	CA-A- 2087808 JP-A- 6041652 US-A- 5302183	24-07-93 15-02-94 12-04-94	
EP-A-0337803	18-10-89	JP-A- 1311043 US-A- 4981995	15-12-89 01-01-91	
EP-A-0546324	16-06-93	DE-A- 4137965 AT-T- 121316 DE-D- 59201972 JP-A- 5239567	27-05-93 15-05-95 24-05-95 17-09-93	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Derr Internationale No
PCT/FR 96/01130

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B01J31/40 B01J38/60 C07C51/42 C07C57/03

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 B01J C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US,A,3 857 895 (BOOTH F) 31 Décembre 1974 ---	
A	US,A,3 928 231 (FRANKEL EDWIN N) 23 Décembre 1975 ---	
A	EP,A,0 552 846 (SHELL INT RESEARCH) 28 Juillet 1993 ---	
A	EP,A,0 337 803 (HOECHST CELANESE CORP) 18 Octobre 1989 ---	
A	EP,A,0 546 324 (BAYER AG) 16 Juin 1993 -----	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 Septembre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03.10.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Thion, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der e Internationale No

PCT/FR 96/01130

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-3857895	31-12-74	AUCUN	
US-A-3928231	23-12-75	AUCUN	
EP-A-0552846	28-07-93	CA-A- 2087808 JP-A- 6041652 US-A- 5302183	24-07-93 15-02-94 12-04-94
EP-A-0337803	18-10-89	JP-A- 1311043 US-A- 4981995	15-12-89 01-01-91
EP-A-0546324	16-06-93	DE-A- 4137965 AT-T- 121316 DE-D- 59201972 JP-A- 5239567	27-05-93 15-05-95 24-05-95 17-09-93