
Octrooiraad



Nederland

⑩ A Terinzagelegging ⑪ 8202189

⑲ NL

⑤4 Werkwijze voor het terugwinnen van katalysatoren.

⑤1 Int.Cl³.: C07C 27/34, C07C 51/12, C07C 51/48.

⑦1 Aanvrager: The Halcon SD Group, Inc. te New York.

**⑦4 Gem.: Ir. L.W.Kooy c.s.
Octroobureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.**

②1 Aanvraag Nr. 8202189.

②2 Ingediend 28 mei 1982.

③2 Voorrang vanaf 28 mei 1981.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 267961 .

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 16 december 1982.

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

Werkwijze voor het terugwinnen van katalysatoren.

5 Complexe katalysatoren op basis van edele
metalen uit de VIII^{ste} groep, in het bijzonder rhodium, wor-
den gebruikt voor de homogene katalyse van reacties waarbij
men koolmonoxyde met of zonder waterstof laat reageren met
diverse organische moleculen zodat verbindingen met hogere
molecuulgewichten ontstaan. De reacties die voor deze uitvin-
ding van bijzonder belang zijn worden gewoonlijk als "hydro-
formylering" en "carbonylering" aangeduid. Deze reacties zijn
in vele octrooischriften beschreven, onder meer in het Ameri-
10 kaanse octrooischrift 3.579.552 en de Britse 1.468.940 en
1.538.782. De edelmetaal bevattende katalysatoren worden ge-
acht complexen te zijn die in het algemeen koolmonoxyde,
versterkende metalen en/of niet-metallische promotoren be-
vatten.

15 De reactieprodukten moeten van de homogene
katalysator gescheiden worden. In het algemeen gebeurt dit
door het reactiemengsel te destilleren, waardoor de organische
produkten overkomen en de edel metaal bevattende katalysator
en andere zware materialen achterblijven, die dan naar de re-
20 actie teruggevoerd kunnen worden. In de bekende techniek zijn
methoden beschreven voor het direct terugwinnen van het edele
metaal uit het reactiemengsel, voor verder gebruik. Maar ook
geeft men in het algemeen aan dat zich zware residuën ophopen
die uit het reactiesysteem gespuid moeten worden. Zulke resi-
25 duën bevatten aanzienlijke hoeveelheden edel metaal die terug-
gewonnen moeten worden opdat de werkwijze economisch uitge-
voerd kan worden. Daar rhodium het voornamelijk gebruikte edele
metaal is verwijst deze beschrijving voornamelijk naar rhodium,
maar men begrijpt dat dit alles ook voor andere edele metalen
30 geldt. Palladium alleen, of in combinatie met rhodium is ook
een katalytisch belangrijk metaal.

Rhodium is op diverse wijze teruggewonnen, maar in het algemeen zijn ten minste drie benaderingen te onderscheiden. Bij de eerste wordt het rhodium als metaal zelf teruggewonnen, hetgeen opnieuw formuleren van de katalysator nodig maakt. In de tweede plaats kan rhodium op een vaste dra-
5 ger gewonnen worden, die dan meteen ook als drager voor de katalysator kan dienen. En ten derde kan rhodium teruggewonnen worden in een vorm die geschikt is voor terugvoeren naar de reactor, met of zonder aanvullende bewerkingen om de katalytische eigenschappen te verbeteren.
10

Rhodium kan als metaal teruggewonnen worden door pyrolyse, zoals beschreven in het Amerikaanse octrooi-schrift 3.920.449, waarbij de residuen en de rhodium bevat-
15 tende katalysator bij hoge temperaturen ontleed worden. Het rhodium wordt dan in het algemeen als metaal of als oxyde verkregen, en het kan dan naar behoefte weer in katalysator omgezet worden die men dan in het reactiemengsel kan brengen.

De tweede benadering wordt toegelicht door het Amerikaanse octrooischrift 3.899.442, volgens welk rhodium
20 op een vaste drager afgezet wordt in combinatie met pyrolyse van de residuen. Een alternatief daarop is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.978.148, volgens welk rhodium op geactiveerde kool geadsorbeerd wordt, waaruit het dan gewonnen kan worden.

Rhodium kan ook teruggewonnen worden door
25 het uit oplossing te laten neerslaan in een vorm die niet noodzakelijkerwijs het metaal is maar direct naar het reactievat teruggezonden kan worden of eerst een of andere voorbehandeling kan ondergaan. Vele methoden van dit soort zijn reeds be-
30 schreven. Hoewel de katalysator in het algemeen onder reactieomstandigheden oplosbaar is kan men er onoplosbare verbindingen van krijgen door de toevoeging van water, zoals beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 2.839.580, 2.880.241 en 3.821.311. In het Amerikaanse octrooischrift 3.887.489 vindt
35 men het neerslaan van rhodium bevattende verbindingen door reactieresiduen lang genoeg tot voldoende hoge temperatuur te

verhitten. Een andere techniek, beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.560.539, is het gebruik van waterstof of hydriden om de carbonyl-groepen in de teer tot hydroxy-groepen te reduceren en daardoor het rhodium uit zijn complex vrij
5 te maken waardoor het neerslaat en gewonnen kan worden. De selectieve adsorptie van de residuen aan vaste stoffen zoals kiezelzuur om ze van het rhodium te scheiden is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.539.634. Er wordt dan een oplosmiddel gebruikt om de residuen uit die adsorberende stof-
10 fen terug te winnen. De tegenovergestelde aanpak, namelijk de adsorptie van rhodium aan een vaste stof, is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.716.626.

Rhodium kan ook uit reactieresiduen geëxtra-
heerd worden met sterke zuren in combinatie met water en an-
15 dere oplosmiddelen. Met name vindt men dat in de Amerikaanse octrooischriften 3.420.873, 3.641.076 en 3.857.895. Hieraan verwante behandelingen met zuren en peroxyden zijn getoond in de Amerikaanse octrooischriften 3.547.964 en 4.021.463.

In verband met de carbonylering die verder-
20 op in deze aanvraag en in de Britse octrooischriften 1.468.940 en 1.538.782 beschreven is is gevonden dat de reactieresiduen van zo'n carbonylering niet gemakkelijk geschei-
den worden van het daarin aanwezige rhodium. Nu is gevonden dat met geschikte oplosmiddelen de teer preferent uit het
25 reactiemengsel geëxtraheerd kan worden.

De residuen die tijdens carbonyleringen ontstaan, vooral bij de carbonylering van esters en ethers en meer in het bijzonder bij de carbonylering van methylace-
taat of dimethylether tot azijnzuuranhydride of ethylideen-
30 diacetaat, zijn bestand tegen extractie van de edele metalen, waaronder rhodium, door sterke zuren. Gevonden werd dat indien de carbonyleringsreactiemengsels of concentraten daarvan met geschikte oplosmiddelen in contact gebracht worden de teren
preferent geëxtraheerd kunnen worden, waardoor ze van het
35 rhodium of het andere edele metaal gescheiden worden. Daarna kan het oplosmiddel van de teer gescheiden en opnieuw gebruikt

worden; de teer kan men wegdoen of eventueel ook benutten.

Bepaalde oplosmiddelen blijken naast de teer ook enig rhodium te extraheren, anderen blijken de teer heel selectief uit die residuen te extraheren en praktisch al het rhodium achter te laten. Geschikte oplosmiddelen voor zo'n preferente extractie van rhodium zijn de alkanen, cycloalkanen, halogeenalkanen en aromatische koolwaterstoffen. Meer in het algemeen worden deze oplosmiddelen gekenmerkt als behorende tot groepen I, VIb en VII volgens de indeling van L.R. Snyder in J. of Chromatography 92 (1974) 223-230, met dan de alkanen en cycloalkanen die door Snyder niet tot een bepaalde groep gerekend worden. In het bijzonder gaat de voorkeur uit naar cycloalkanen zoals cyclohexaan, samen met de aromatische koolwaterstoffen zoals toluen. Andere bijzonder nuttige klassen van oplosmiddelen zijn de halogeenalkanen zoals tetrachloorkoolstof en de dialkylethers. In het algemeen wordt een volumeverhouding oplosmiddel/teer van 0,5:1 tot 10:1 toegepast.

Deze beschrijving wordt toegelicht door een hierbij behorend blokschema dat aangeeft hoe de uitvinding bij een carbonylering ingevoegd kan worden.

Het terugwinnen van de edele metalen uit de VIII^{ste} groep, in het bijzonder van rhodium, uit reactieresiduen van carbonyleringen en hydroformyleringen, is voor de vakmensen van bijzondere betekenis geweest. Vooral het terugwinnen van edele metalen zoals rhodium uit katalysatoren die gebruikt zijn bij de carbonylering van carbonzuresters of alkylethers tot carbonzuuranhydriden (de carbonylering van methylacetaat of dimethylether tot azijnzuuranhydride) is van groot belang. Deze werkwijzen zijn in extenso beschreven in de Britse octrooischriften 1.468.940 en 1.538.782. Deze werkwijzen zijn belangrijk doordat ze waardevolle chemicaliën leveren die hetzij direct hetzij als tussenprodukten gebruikt kunnen worden. Maar het terugwinnen van de edele metalen van de VIII^{ste} groep volgens deze uitvinding is niet beperkt tot het opwerken van residuen van carbonyleringen.

De uitvinding betreft in ruime zin de selectieve verwijdering van teer, dat is een hoogkokend residu, dat bij carbonyleringen met of zonder waterstof ontstaat. Deze zware residuen zijn ingewikkeld van samenstelling en ze zijn
5 nog niet volledig beschreven. Van de residuen die bij de carbonylering van esters of ethers ontstaan weet men dat ze hoogmoleculaire verbindingen met carbonyl- en acetaat-groepen zijn. Indien men een monster van een carbonyleringsreactiemengsel destilleert en het geheel droogdampt krijgt men in het
10 algemeen een residu dat tot 4 gew.% rhodium bevat. Het is altijd moeilijk geweest het rhodium (of het andere edele metaal) door extractie met zure oplossingen of met andere technieken uit zulke teer af te scheiden. Maar nu werd gevonden dat het mogelijk is de teer direct uit zo'n reactiemengsel of concentraat daarvan af te scheiden door het in contact te brengen met
15 een geschikt oplosmiddel dat nu net de teer verwijderd en het rhodium voor verder gebruik achterlaat.

Het carbonyleringsreactiemengsel bevat in het algemeen hoogkokende residuen oftewel teer, die op zichzelf
20 niet schadelijk zijn maar die men toch niet onbeperkt kan laten ophopen, omdat dan de reactiesnelheid achteruitloopt. Het tempo waarin het teer ontstaat en de samenstelling daarvan zijn van vele factoren afhankelijk, die tegenwoordig nog niet goed doorzien worden. In het algemeen is bij de carbonylering van methylacetaat tot azijnzuuranhydride te verwachten
25 dat men per 1000 dln azijnzuuranhydride ongeveer 5 gew.dln teer krijgt, maar belangrijk meer teer kan gevormd worden als er ongewone omstandigheden in de reactor heersen. De ervaring schijnt te zijn dat bij de carbonylering van methylacetaat tot ethyleendiacetaat minder teer ontstaat, zo tot 2 gew.dln
30 per 1000 dln ethyleendiacetaat. Het tempo waarin de teer verwijderd moet worden en het maximum gehalte tot welk men het zich laat ophopen wordt voor elk reactiesysteem empirisch bepaald. In het algemeen gaat men zo te werk dat het produkt
35 en de andere laagkokende stoffen verdampt worden, hetzij uit het gehele reactiemengsel hetzij uit een spuistroom die naar

de reactor gerecirculeerd wordt. In beide gevallen hopen zich de hoger kokende, niet overdestillerende stoffen op, en een gedeelte daarvan wordt apart genomen en geconcentreerd tot het allerhoogst kokende materiaal, dat men "teer" noemt.

5 Volgens deze uitvinding wordt de teer, het hoogst kokende residu dus, uit het reactiemengsel of een concentraat daarvan afgescheiden door selectieve extractie met een geschikt oplosmiddel. Gevonden werd dat door een juiste keuze van het oplosmiddel en van de werkomstandigheden de teer ver-
10 wijderd kan worden en men het edele metaal (in het bijzonder rhodium) samen met de lagerkokende materialen overhoudt.

De extractie van het teerresidu wordt nu be-
keken aan de hand van het hierbij behorende blokschema. De re-
actie vindt in het algemeen plaats in een autoclaaf 10, waarin
15 esters, ethers, alkoholen e.d. met koolmonoxyde en al dan niet met waterstof gecarbonyleerd wordt in aanwezigheid van een katalysator op basis van edelmetaal en van organische en/of metaal-promotoren. De gevormde teer is tot een zeker gehalte in het reactiesysteem toelaatbaar, maar niet daarboven omdat
20 dan het voor de carbonylering beschikbare volume minder wordt. Voor elk reactiesysteem moet empirisch vastgesteld worden welk maximum teer-gehalte toelaatbaar is. Op een of andere wijze moet men de teer dan kwijt om die toelaatbare concentratie niet te laten overschrijden. Dit kan hetzij met tussenpozen
25 hetzij continu gebeuren. In ieder geval zitten in de teer bevattende spuistroom nog vele andere verbindingen, waaronder het edele metaal van de katalysator dat men terug moet winnen voordat men de teer wegdoet. In het blokschema wordt de aftap van de reactor met lijn 12 aangegeven, de spuistroom gaat naar
30 een vat met lagere druk waarin het produkt en andere laagkokende materialen verdampen, die men dan verder opwerkt. Bij een uitvoeringsvorm wordt via leiding 12 het gehele reactie-
produkt afgevoerd en dan bevat de verdampte stroom al het produkt en alle bijprodukten. Ook kan via leiding 12 een voort-
35 durende kleine spuistroom of zo nu en dan een flinke portie gaan indien uit de reactor zelf via eventuele leiding 13 voort-

durend verdampt produkt afgevoerd wordt; in dat geval wordt de dampstroom uit leiding 13 gecombineerd met die uit leiding 15.

Men zal inzien dat de vloeistof die na
5 zulk verdampen achterblijft zowel het teerresidu als de katalysator en de promotoren bevat. Ook zal de vloeistof een zekere hoeveelheid waardevol produkt en ander laagkokend materiaal bevatten die teruggewonnen moeten worden. Het teer bevattende materiaal gaat via leiding 16 naar de extractie
10 volgens de uitvinding, waarin de teer van katalysator en promotoren gescheiden wordt en, voor zover mogelijk, ook van het reactieprodukt en de bijprodukten.

Zoals men zal zien kan een groot aantal op-
losmiddelen gebruikt worden, hoewel praktische overwegingen
15 de feitelijke keuze daarvan bepalen. De gewenste kenmerken van het te gebruiken extractiemiddel zijn de volgende:

- 1) Het oplosmiddel moet uit de spuistroom naar verhouding een groter deel van de teer dan van de metaalkatalysator verwijderen.
- 20 2) Het oplosmiddel moet alle aanwezige teer-bestanddelen opnemen; een selectieve ophoping van bepaalde typen teer moet zo mogelijk vermeden worden.
- 3) Het oplosmiddel moet een minimum aan reactieprodukten en bijprodukten opnemen.
- 25 4) De fasenscheiding van het teer bevattende extract van de rest van het mengsel moet gemakkelijk gaan, d.w.z. oplosmiddel en geconcentreerd reactiemengsel moeten in hoofdzaak onmengbaar zijn.
- 5) Het oplosmiddel moet gemakkelijk te scheiden zijn van het
30 residu en de bijprodukten die meegekomen zijn; dit is van belang om de recirculatie en het zich ophopen van deze reactieprodukten in het extractiesysteem te voorkomen.
- 6) Het oplosmiddel moet ten opzichte van de reagerende stoffen en de reactieprodukten chemisch inert zijn.

35 Zoals het blokschema laat zien wordt het selectieve oplosmiddel of mengsel van oplosmiddelen in vat 18

gemengd met de teer bevattende stroom. Methoden voor het uitvoeren van zulke extracties zijn de vakman voldoende bekend. Representatief voor de in aanmerking komende technieken is het mengen van het oplosmiddel met de teer bevattende stroom, waar-
5 na men laat bezinken en ontmengen, hetgeen eenmaal of meerdere malen gebeurt. Continue tegenstroomextractie in schotel- of gepakte torens komt ook in aanmerking. Andere soorten apparatuur en variaties daarop zullen de vakman wel in gedachte komen als hij zijn uiteindelijke keuze van de te gebruiken
10 apparatuur opmaakt.

Voor dit schema is aangenomen dat er een scheiding in twee afzonderlijke produktstromen optreedt, de eerste (20) die gerecirculeerd wordt en die reactieprodukten, bijprodukten, de katalysator en de promotoren en eventueel
15 niet geëxtraheerde teer bevat, alsmede een beperkte hoeveelheid oplosmiddel. Zo'n stroom kan direct in de reactor teruggebracht worden, maar ook kan het eerst nog een of andere behandeling ondergaan. In het algemeen zal deze stroom zoveel oplosmiddel bevatten dat men het er uit af moet scheiden om
20 ophoping van het oplosmiddel in het reactorsysteem of ongewenste werkingen met reactieprodukten als bijprodukten te voorkomen.

De teerbevattende extractiestroom (22) zal naar een of andere scheidingsinrichting (24) gaan waarin het
25 oplosmiddel in het algemeen verdampt wordt, waaruit het via leiding (26) teruggevoerd wordt. De geconcentreerde teerstroom 28 wordt afgevoerd en op een of andere wijze verwerkt, in het algemeen door verbranding.

De vakman zal inzien dat deze brede schets van de toepassing van de uitvinding natuurlijk vele varianten omvat. De juiste keuze van oplosmiddel of mengsel van oplos-
30 middelen, de wijze waarop de extractie uitgevoerd wordt en de mate waarin teer en katalysator van elkaar gescheiden worden vergt een zorgvuldige analyse van ieder bepaald carbonylerings-
35 systeem. Bijvoorbeeld kan de extractie in stappen gebeuren, waarbij verschillende oplosmiddelen gebruikt worden, als dat

wenselijk blijkt te zijn voor het optimaliseren van de scheiding in een bepaald geval. Het scheiden van het oplosmiddel van de reactieprodukten om ongunstige effecten op de carbonylering te voorkomen kan bij sommige toepassingen belangrijk zijn. Als de vakman de selectieve extractie volgens de uitvinding goed doorheeft zal hij bij de uitwerking daarvan vanzelf op een aantal alternatieve uitvoeringsvormen komen. Bevoorkeurde werkwijzen zijn beschreven in de gelijktijdig ingediende octrooiaanvraag no. 82 van de Halcon SD Groep (uitvinder R. Porcelli).

Bereiding van carbonzuuranhydriden.

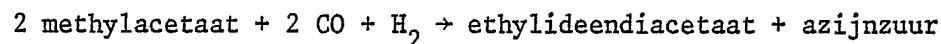
De bereiding van een anhydride van een monocarbonzuur omvat in het algemeen de carbonylering van een ester (RCOOR) of een ether (ROR) onder in hoofdzaak watervrije omstandigheden in aanwezigheid van een katalysator op basis van een edelmetaal uit de VIII^{ste} groep en een halogeen. De groepen R kunnen onderling gelijk of verschillend zijn en stellen ieder een al dan niet gesubstitueerde éénwaardige koolwaterstofgroep voor waarvan een eventuele substituent inert is.

Van bijzonder belang is dat azijnzuuranhydride doeltreffend bereid kan worden door carbonylering van methylacetaat of dimethylether onder een matige partiële CO-spanning in aanwezigheid van een katalysator op basis van een edelmetaal uit de VIII^{ste} groep en een jodide of een bromide. Andere vetzuuranhydriden zoals propionzuur-, boterzuur- en valeriaanzuur-anhydriden kunnen bereid worden door het carbonyleren van de overeenkomstige alkylalkanoaten of dialkylethers.

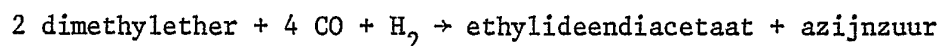
Bereiding van ethylideendiacetaat.

De bereiding van ethylideendiacetaat bestaat uit het onder geschikte omstandigheden met elkaar in contact brengen van (a) methylacetaat en/of dimethylether, (b) koolmonoxyde en (c) waterstof, in aanwezigheid van een bromide en/of jodide en een katalysator op basis van een edelmetaal uit de VIII^{ste} groep. Hoewel de werkwijze in de dampfase kan gebeuren verdient werken in vloeibare fase de voorkeur, en die wordt nu beschreven.

De totale reactie wordt weergegeven door de volgende vergelijking:



Indien men in plaats van methylacetaat dimethylether gebruikt wordt de totale reactie weergegeven door de volgende vergelijking:



Hierbij ontstaan bijprodukten zoals azijnzuuranhydride en aceetaldehyd. Het voorkomen en de verdeling van dergelijke bijprodukten hangt grotendeels af van de toegepaste verhouding koolmonoxyde/waterstof, en ook van andere reactievariabelen.

Bij gebruik van dimethylether als uitgangsstof gelooft men dat de eerste stap de carbonylering van de ether tot methylacetaat is. Dit kan in een afzonderlijke reactiezone gebeuren, maar nodig is dat niet omdat de omzetting van dimethylether in methylacetaat gelijktijdig met de omzetting daarvan in ethyleendiacetaat kan gebeuren. Hoewel waterstof samen met koolmonoxyde nodig is voor de vorming van ethyleendiacetaat is het niet nodig bij de bereiding van methylacetaat.

De molverhoudingen van koolmonoxyde plus waterstof tot dimethylether en/of methylacetaat worden bepaald door de eerder genoemde eisen betreffende de partiële spanning, daar partiële spanning en concentratie van deze normaliter gasvormige stoffen in de vloeistoffase onderling met elkaar samenhangen.

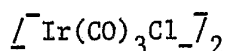
Als de reactie eenmaal uitgevoerd is wordt het reactiemengsel uit de reactiezone afgevoerd en gedestilleerd. Ethyleendiacetaat en het bijprodukt azijnzuur worden gewonnen en niet of gedeeltelijk omgezet materiaal en de halogeën bevattende bestanddelen van het reactiemengsel worden voor recirculatie teruggewonnen. Ook kan nu de katalysator voor herhaald gebruik teruggewonnen worden.

Reactie-omstandigheden.

Bij het uitvoeren van deze reacties kunnen

temperaturen van 20° tot 500°C toegepast worden, maar 100° tot 300°C is beter en bij voorkeur ligt de temperatuur tussen 125° en 250°C. De reactie gebeurt onder verhoogde druk met een partiële koolmonoxyde-spanning tussen 0,35 en 140 ata, en bij voorkeur tussen 1,76 en 70,3 ata, hoewel CO-spanningen tussen 0,007 en 1055 ata toegepast kunnen worden. De partiële spanning van het eventueel aanwezige waterstof staat in verband met de gewenste CO-spanning en met de nog te bespreken H₂/CO-verhouding. De totale druk is bij voorkeur zodanig dat er een vloeibare fase gehandhaafd blijft.

Het edele metaal uit de VIII^{ste} groep, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium of platina, kan in nulwaardige of in hogerwaardige toestand ingezet worden. Bijvoorbeeld kan men met het fijnverdeelde metaal beginnen, maar ook met een metaal-carbonaat, -oxyde, -hydroxyde, -bromide, -jodide, -chloride, -alkoxyde (bijvoorbeeld methoxyde), -fenoxyde of een metaalcarboxylaat afgeleid van een vetzuur met 1 tot 20 koolstofatomen. Evenzo kunnen complexen van de metalen gebruikt worden, bijvoorbeeld de metaalcarbonylen zoals iridiumcarbonyl en rhodiumcarbonyl, en andere complexen zoals die met carbonyl en halogeen, bijvoorbeeld iridiumtricarbonylchloride



of de acetylacetonaten, bijvoorbeeld rhodiumacetylacetonaat



Vooraf gevormde complexen kunnen ook ingezet worden zoals dichloorbis(trifenylfosfine)palladium, dichloorbis(trifenylfosfine)rhodium en trichloortripyridine-rhodium. Andere vormen waarin de rhodium-katalysator in het systeem ingezet kan worden zijn rhodiumoxyde (Rh₂O₃), tetra-rhodiumdodecacarbonyl, dirhodiumoctacarbonyl, hexarhodiumhexadecacarbonyl (Rh₆(CO)₁₆), rhodium(II)formiaat, rhodium(II)acetaat, rhodium(II)propionaat, rhodium(II)butyraat, rhodium(II)-valeraat, rhodium(III)nafthenaar, rhodiumdicarbonylacetylacetonaat, rhodiumtrihydroxyde, irdenylrhodiumdicarbonyl, rhodiumdicarbonyl(1-fenylbutaan-1,3-dion), tris(hexaan-2,4-dion)rho-

dium(III), tris(heptaan-2,4-dion)rhodium(III), tris(1-fenylbutaan-1,3-dion)rhodium(III), tris(3-methylpentaan-2,4-dion)rhodium(III) en tris(1-cyclohexylbutaan-1,3-dion)rhodium(III).

De katalysator kan gebruikt worden in een
5 vorm die of vanaf het begin of later in het vloeibare reactie-medium oplosbaar is, zodat men een homogeen katalysatorsysteem heeft. Ook kan men een onoplosbare of gedeeltelijk oplosbare vorm gebruiken, wat een heterogeen systeem betekent. Katalysator-hoeveelheden van slechts 1×10^{-4} gew.% (1 dpm) hebben
10 reeds effect, hoewel normaliter meer dan 10 dpm, wenselijkerwijs ten minste 25 dpm en bij voorkeur ten minste 50 dpm toegepast wordt. Bij het afwegen van de reactiesnelheid tegen andere economische criteria komt men op concentraties aan carbonyleringskatalysator in het vloeibare reactiemedium tussen
15 10 en 50.000 dpm, wenselijkerwijs tussen 100 en 25.000 dpm, bij voorkeur tussen 500 en 10.000 dpm.

De werkzaamheid van de edele metalen uit de VIII^{ste} groep kan aanzienlijk versterkt worden, vooral met betrekking tot de reactiesnelheid en de concentratie aan pro-
20 dukt, door gebruik van een promotor. Werkzame promotoren bevatten elementen uit de groepen IA, IIA, IIIA, IVB en VIB met atoomgewicht groter dan 5, de niet-edele metalen van groep VIII en de metalen uit de lanthanide- en actinide-groepen van het periodieke systeem. Bevoorkeurde anorganische
25 promotoren zijn de metalen van groep VIB en de niet-edele metalen van groep VIII, in het bijzonder chroom, ijzer, cobalt en nikkel, en vooral chroom. Bijzondere voorkeur gaat daarbij uit naar de metalen van deze groepen met de lagere atoomgewichten, dat zijn de metalen met atoomgewicht beneden 100, en
30 dan in het bijzonder de metalen uit groepen IA, IIA en IIIA. In het algemeen zijn de meest geschikte elementen daarvan lithium, magnesium, calcium, titaan, chroom, ijzer, nikkel en aluminium. De promotoren kunnen in hun elementaire vorm ingezet worden, dus als poedervormige metalen, maar ook kunnen zij
35 als verbindingen van uiteenlopende typen, zowel organische als anorganische, ingezet worden, waaronder de oxyden, hydroxyden,

halogeniden (bromiden en jodiden), oxyhalogeniden, hydriden, alkoxyden e.d. Bijzonder bevoorkeurde organische verbindingen zijn de zouten van organische monocarbonzuren, zoals de acetaten, butyraten, decanoaten, lauraten, benzoaten, e.d.

5 Andere vormen zijn de metaalalkylen, de carbonyl-verbindingen, de chelaten, de associatie-verbindingen en de enol-zouten. Bijzondere voorkeur gaat uit naar de elementen, bromiden of jodiden en naar de organische zouten, en dan met name naar de zouten afgeleid van het zuur overeenkomende met

10 het ontstaande anhydride. Desgewenst kunnen ook mengsels van promotoren gebruikt worden, vooral mengsels van elementen uit verschillende groepen van het periodieke systeem.

De hoeveelheid promotor kan tussen ruime grenzen variëren, maar bij voorkeur gebruikt men hiervan

15 tussen 0,0001 mol en 100 mol per atoom metaal uit de VIII^{ste} groep, bij voorkeur tussen 0,001 en 10 mol per atoom edel metaal.

Bij de hierboven besproken opwerking van het reactiemengsel, bijvoorbeeld door destillatie blijft de

20 promotor als een der minst vluchtige bestanddelen samen met het edele metaal uit de VIII^{ste} groep en wordt het geschikt samen met deze katalysator gerecirculeerd of op andere wijze opgewerkt.

Geschikte organische promotoren zijn stoffen anders dan koolwaterstoffen die een coördinatiecomplex met

25 het metaal uit de VIII^{ste} groep kunnen aangaan, en daarvoor in hun molecuulstructuur één of meer voor coördinatiebindingen beschikbare elektronenparen hebben. De meeste van deze organische promotoren kunnen gekenmerkt worden als Lewis-

30 basen in het ter sprake zijnde watervrije reactiesysteem. Zulke promotoren kunnen samen met de reagerende stoffen in de reactiezone aangevoerd worden, maar ook in de katalysator opgenomen worden doordat zij ligande-complexen met het edele metaal aangaan, voordat dit complex van het edele metaal naar

35 de reactiezone gaat.

Geschikte organische promotoren zijn de

organofosfinen, organoarsinen, organostibinen en organostikstof- en organozuurstof-verbindingen. De voorkeur gaat daarbij uit naar de organofosfinen en de organostikstof-verbindingen.

5 Geschikte zuurstof bevattende verbindingen die als organische promotoren in dit systeem kunnen dienen zijn die met fenolisch hydroxy, carboxy, carbonyloxy en carbonyl als functionele groepen. Geschikte organostikstofverbindingen hebben amino-, imino- en nitril-groepen. Ook kan
10 men verbindingen met zowel zuurstof- als stikstofatomen gebruiken. Voorbeelden van organische promotoren van de beschreven typen zijn genoemd in het Britse octrooischrift 1.538.782.

 De hoeveelheid organische promotor houdt
15 verband met de hoeveelheid edelmetaal in de reactiezone. Normaliter gebruikt men ten minste 0,1, beter ten minste 0,2 en bij voorkeur ten minste 0,3 mol promotor per atoom edelmetaal in de reactiezone. Verder bedraagt die hoeveelheid bij voorkeur minder dan 100 mol per atoom katalytisch edel
20 metaal.

 Men zal inzien dat metaal-promotoren en organische promotoren elkaar niet uitsluiten. Zowel één van deze twee als beiden kunnen in bepaalde gevallen gebruikt worden.

25 Koolmonoxyde en waterstof worden bij voorkeur in de in hoofdzaak zuivere vorm gebruikt waarin ze in de handel verkrijgbaar zijn. Maar inerte verdunningsmiddelen zoals kooldioxyde, stikstof, methaan en/of de edelgassen mogen ook aanwezig zijn.

30 Voor de reacties die van bijzonder belang zijn moeten alle reagerende stoffen in hoofdzaak watervrij zijn, daar het instellen van watervrije omstandigheden in de reactiezone dan veel gemakkelijker wordt. (Opgemerkt wordt dat, algemeen gesproken, de aanwezigheid van water bij andere
35 carbonyleringen wenselijk kan zijn, indien de reactieprodukten hydroxygroepen moeten bevatten). De aanwezigheid van een onder-

geschikte hoeveelheid water, zoals in de uitgangsstoffen van handelskwaliteit gebruikelijk, is echter toelaatbaar. Normaliter moet meer dan 5 mol.% water in welke uitgangsstof dan ook vermeden worden, en de aanwezigheid van minder dan 3 mol.% water is wenselijk en de aanwezigheid van minder dan 1,0 mol.% water verdient de voorkeur. Belangrijker dan de hoeveelheid water in voeding en recirculatiestroom naar de reactiezone is de concentratie aan vrij water plus die van alcoholische hydroxy-groepen (die bij reactie in situ water geven) in de reactiezone. In de praktijk is de molverhouding tussen (a) water en het moleculaire equivalent aan alcoholische hydroxy-groepen en (b) dimethylether en/of methylacetaat in de reactiezone de beste maat voor het definiëren van deze verhouding, en dat mag dan niet boven 0,1:1 komen. Nog lagere waarden dan 0,1:1 zijn voordelig, met de beste resultaten als die beneden 0,05:1 liggen.

Oplos- en verdunningsmiddelen kunnen toegepast worden, en dan bij voorkeur materialen die toch al aan dat reactiesysteem inherent zijn. Overmaat dimethylether en/of methylacetaat zijn de bevoorkeurde verdunningsmiddelen, of anders azijnzuur. Ook kan men een organisch oplos- of verdunningsmiddel gebruiken dat bij deze werkwijze inert is. De meest geschikte inerte oplos- en verdunningsmiddelen zijn de koolwaterstoffen zonder onverzadigdheid (de paraffinen en cycloparaffinen dus) en de aromatische koolwaterstoffen, bijvoorbeeld octaan, benzeen, toluen, de xylenen en cyclododecaan. Andere geschikte oplosmiddelen zijn chloroform, tetrachloorkoolstof en aceton.

Bij de vorming van carbonzuuranhydriden is de aanwezigheid van een halogenide nodig, dat dan een bestanddeel van het vloeibare reactiemedium is. Geschikte halogeniden zijn de bromiden, jodiden en mengsels daarvan, met voorkeur voor de jodiden. Het halogenide zal grotendeels het methylhalogenide, het acetylhalogenide, het waterstofhalogenide of een mengsel daarvan kunnen zijn, en als zodanig in de reactiezone gebracht kunnen worden. Maar deze stoffen mogen ook in

situ ontstaan, door gebruik van anorganische halogeniden, zoals zouten van de alkali- en aardalkalimetalen, en ook van elementair broom of jodium. Bij continue uitvoering, waarbij de bijprodukten afgescheiden en naar de reactiezone teruggevoerd worden zullen de organische halogeniden zoals methylhalogenide bestanddelen van het vloeibare medium zijn en als zodanig teruggewonnen en naar de reactiezone teruggevoerd kunnen worden; er hoeft dan slechts weinig halogenide toegevoerd te worden om de verliezen bij het opwerken te compenseren.

De hoeveelheid halogenide die in het vloeibare reactiemedium aanwezig moet zijn houdt verband met de hoeveelheid ether en/of ester die men daarin brengt, maar kan overigens over een breed traject variëren. In het algemeen heeft men 1 equivalent halogenide per 0,5 tot 1000 mol ester en/of ether, beter per 1 tot 300 mol en bij voorkeur per 2 tot 100 mol ester en/of ether. In het algemeen leiden hogere verhoudingen van halogenide tot ether en/of ester tot een hogere reactiesnelheid.

Gevonden werd dat molverhoudingen van koolmonoxyde tot waterstof tussen 1:100 en 100:1 toegepast kunnen worden, maar wenselijk ligt die verhoudingen tussen 50:1 en 1:50 en bij voorkeur tussen 10:1 en 1:10. De beste resultaten worden verkregen als de verhouding koolmonoxyde/waterstof ongeveer de stoechiometrische is; molverhoudingen van koolmonoxyde tot waterstof tussen 0,5:1 en 5:1 verdienen dus bijzondere voorkeur.

Het volgende voorbeeld licht een carbonylering toe waarbij een zwaar residu met een aanzienlijke hoeveelheid rhodium ontstaat.

Voorbeeld I

In een 4 liter autoclaaf werd continu azijnzuuranhydride bereid door carbonylering van methylacetaat. De uitgangsstoffen, methylacetaat, methyljodide, koolmonoxyde en waterstof werden continu ingevoerd. Het produkt azijnzuuranhydride werd als damp verkregen door het uittreden-

de reactiemengsel in vloeibaar en damp te scheiden. De overgebleven vloeistof werd naar de reactor teruggedleid. De reactie werd gekatalyseerd door een mengsel van rhodiumtrichloride-trihydraat en lithiumjodide, die bij het begin in de autoclaaf
5 gebracht waren in hoeveelheden van 0,01 mol Rh per liter vloeistof en 50 atoom Li per atoom Rh. De reactie gebeurde bij 180°C en 54,8 ata, met partiële CO- en H₂-spanningen van 35 ata en 5,6 ata. De uit het reactiemengsel overgehouden vloeistof bevatte ongeveer 4 gew.% methyljodide, 7 gew.%
10 methylacetaat, 32 gew.% azijnzuuranhydride en 24 gew.% azijnzuur, met ongeveer 1-2 gew.% hoogkokend residu. Uit de recirculatie werd een voldoende stroom gespuid om het residu-gehalte in de autoclaaf op een aanvaardbaar peil te houden. De teerbevattende vloeistof die overbleef nadat het vluchtige deel
15 eruit afgescheiden was werd geëxtraheerd zodat de teer eruit verwijderd werd maar het rhodium behouden bleef.

Voorbeeld II

De teer-bevattende vloeistof van voorbeeld I, die ongeveer 1-2 gew.% teer en een mengsel van reagerende stoffen en reactieprodukten bevatte, werd op opwerkbaarheid onderzocht door een monster van 16 g daarvan 1 uur bij gewone druk met ongeveer 25 ml methanol te koken, waarna het bij 50°C en een druk beneden 10 torr gedroogd werd. Het verkregen viskeuze
20 materiaal werd in 10 ml aceton opgelost, en 5 ml daarvan werd in een scheidtrechter van 500 ml met stikstof gedroogd. Nu werden 20 ml methyleenchloride en 40 ml 10 % waterig zoutzuur toegevoegd en werd de scheidtrechter hevig geschud. Na ontmengen bleek de bovenstaande waterlaag het oplosbare rhodium te bevatten en werd aangehouden. De onderstaande organische laag
25 bevatte de teer en werd in een tweede scheidtrechter van 500 ml gelaten die 40 ml 10 % waterig zoutzuur bevatte. Ook die werd hevig geschud en na ontmengen werd de onderlaag daarvan in een glazen fles van 200 ml gelaten. Een verse portie van 20 ml methyleenchloride werd in de eerste scheidtrechter gebracht en
30 de extractie herhaald, waarbij de onderstaande methyleenchloride-fase ook in de 200 ml fles gebracht werd.

Voor het beproeven van de verschillende oplosmiddelen werden porties van 4 ml van het teer bevattende methyleenchloride in apothekersflesjes gebracht en werd het methyleenchloride bij 35-40°C onder een stroom stikstof verdampt. Van het te beproeven oplosmiddel werd 1 ml in dat flesje gebracht wat daarna goed geschud werd. Vervolgens werd dat apothekersflesje gecentrifugeerd om gesuspendeerd materiaal te verwijderen. Het vloeibare deel werd op teer geanalyseerd door doordringingschromatografie met een combinatie van twee kolommen, een brekingsindexmeter en een microprocessor voor het berekenen van het geïntegreerde oppervlak. De kolommen waren respectievelijk gevuld met 50 nm μ Styragel en 10 nm μ Styragel van de firma Waters Associates te Milford, Massachusetts. De lopende fase was methyleenchloride. De geëxtraheerde hoeveelheid rhodium werd gemeten door atoomabsorptiespectroscopie. De uitkomsten van een serie proeven met uiteenlopende oplosmiddelen staan in de volgende tabel:

Tabel A

	<u>Oplosmiddel</u>	<u>% Rh geëxtraheerd</u>	<u>% teer geëxtraheerd</u>
20	hexaan	2,2	20
	cyclohexaan	5,8	23
	methyleenchloride	54	100
	tetrachloorkoolstof	1,7	19
	tolueen	6,3	45
25	diethylether	22	83
	isopropanol	57	(a)
	ethanol	77	(a)
	ethylacetaat	68	100
	acetonitril	81	84

30 (a) ten gevolge van storing door het oplosmiddel werd hier meer dan 100 % gevonden, met het oog kon vastgesteld worden dat in wezen al de teer opgelost was.

Bevoorkeurde oplosmiddelen zijn natuurlijk die die weinig oliën maar veel teer extraheren. Van de beproefde oplosmiddelen lijken hexaan, cyclohexaan, tetrachloorkoolstof en tolueen de beste kansen te hebben. De overige op-

losmiddelen blijken meer rhodium te extraheren dan wenselijk is, maar ze zouden nog nuttig kunnen zijn indien extractie van meer teer gewenst is en het rhodium uit het extract teruggewonnen kan worden.

5 Voorbeeld III

Voorbeeld II betreft een eenmalige extractie van teer uit een onbeweeglijk residu overgehouden na verwijdering van vluchtige stoffen, lithium, een deel van het rhodium en jodium door het waterige zoutzuur. Maar men kan ook direct
10 een vloeistof-vloeistof-extractie op de afgedampte reactievloeistof toepassen. Voor zo'n extractie moet men een oplosmiddel nemen dat bij contact met de teer bevattende vloeistof een tweede fase vormt, de teer betrekkelijk goed oplost en de katalysator minimaal oplost. Een bruikbaar oplosmiddel is
15 hier cyclohexaan.

Cyclohexaan werd in diverse volumeverhoudingen tot het oplosmiddel in het afgedampte reactiemedium van voorbeeld I beproefd. Het teer-gehalte van de vloeistof was ongeveer 4,5 %. Cyclohexaan werd in een gesloten vat met deze
20 afgedampte vloeistof in contact gebracht. Na 10-15 minuten schudden werd het mengsel gecentrifugeerd om eventuele suspensies te verwijderen. Een bekend deel van de cyclohexaanfase werd hieruit genomen en bij 50°C en een druk beneden
25 10 torr tot constant gewicht gedroogd. Het residu werd door atoomabsorptiespectroscopie op rhodium en lithium geanalyseerd. De totale geëxtraheerde hoeveelheden teer en katalysator werden hieruit berekend. De resultaten waren als volgt:

Tabel B

	Hoeveelheid cyclohexaan (ml)	Hoeveelheid afgedampt reactie- mengsel (ml)	% Rhodium geëxtra- heerd	% lithium geëxtra- heerd	% teer ge- extraheerd
5	5	10	0,03	0,14	22
	5	10	--	--	22
	10	10	0,04	0,19	30
10	10	10	--	--	24
	20	10	0,05	0,29	26
	20	10	--	--	26
	20	5	0,06	0,41	29
	20	2	0,06	0,07	36
15	20	2	--	--	34

Voorbeeld IV

Anders dan in voorbeelden II en III, die extracties in porties betreffen, werd nu een continue tegenstroomextractie toegepast op een afgedampt reactiemengsel dat azijnzuuranhydride, uitgangsstoffen en bijprodukten bevatte en waarvan het teer-gehalte ongeveer 2,5 gew.% was. Een tweede continue extractie werd toegepast op een niet-afgedampt reactiemengsel dat ongeveer 1,9 gew.% teer bevatte. De teer bevattende vloeistoffen werden bovenin een cilindrische extractiekolom van 64 cm lengte en 2,5 cm inwendige doorsnede geleid, die op onderlinge afstanden van 10 cm drie roerbladen van 2,4 cm doorsnede had, zittend aan een as die door een motor op 600 rpm gedraaid werd. Onderin de kolom werd cyclohexaan ingeleid, dat in tegenstroom met de zware vloeistof omhoog steeg. Analyse van de twee fasen na het contact gaf de volgende resultaten:

Tabel C

35	Proef no.	Cyclohexaan- debiet/ml/h	Teer-bevattende vloeistof, ml/h	Door het cyclo- hexaan verwijderd, % van de voeding	
				Rh	Teer
	1	100	100	0,09	29,3
	2	90	60	0,06	20

Men ziet dat het cyclohexaan belangrijke hoeveelheden teer uit deze voeding kan verwijderen terwijl het rhodium geheel achterblijft. Opgemerkt moet worden dat de teer helemaal niet volledig verwijderd hoeft te worden daar
5 in de praktijk slechts zoveel teer verwijderd moet worden dat het gehalte daaraan in het reactiesysteem niet oploopt. Verder kan de verhouding tussen extractiemiddel en reactiemengsel bijgesteld worden om de teer-verwijdering optimaal te maken en het rhodium-verlies op praktisch nul te houden.

10 De getoonde uitkomsten laten zien dat teer en rhodium door een geschikte keuze van het oplosmiddel gescheiden kunnen worden. Extractie van het teer-residu, dat achterbleef na waterige extractie van lithium en enig rhodium bleek in wisselende mate succesvol te zijn, afhankelijk van
15 het gekozen systeem. Geschikte oplosmiddelen zijn de alkanen, cycloalkanen, halogeenalkanen en de aromaten. Meer in het bijzonder worden deze oplosmiddelen gekenmerkt als behorende tot de selectiviteitsgroepen I, VIb en VII, zoals gedefinieerd door Snyder in Journal of Chromatography 92 (1974) 223-230,
20 er vanaf gezien dat Snyder de alkanen en cycloalkanen niet in een of andere groep onderbrengt.

Voor vloeistof-vloeistof-extractie van de teer direct uit het reactiemengsel dat uit de reactor komt is onmengbaarheid met dat reactiemengsel nodig. De hiervoor meest
25 geschikte oplosmiddelen zijn de alkanen en cycloalkanen. Bovendien kunnen met een sterker teer-verwijderend oplosmiddel gedoteerde alkanen en cycloalkanen die toch nog een tweede fase geven nog meer teer extraheren.

30

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor de selectieve verwijdering van teer die ontstaat bij door edele metalen gekatalyseerde carbonyleringen, met het kenmerk, dat men de teer uit het reactiemengsel of een concentraat daarvan extraheert met een oplosmiddel dat die teer preferent oplost, waarna de teer-bevattende oplossing van dat reactiemengsel of dat concentraat gescheiden wordt.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het oplosmiddel van de geëxtraheerde teer gescheiden en opnieuw gebruikt wordt.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat het oplosmiddel in contact gebracht wordt met een vloeibaar teer-bevattend concentraat dat ontstaat bij het afdalen van het carbonyleringsreactiemengsel naar een ruimte met lagere druk en scheiden van vast en vloeibaar.

4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het oplosmiddel in contact gebracht wordt met een in hoofdzaak vast teer-concentraat dat ontstaat bij het verwijderen van vluchtige bestanddelen uit het genoemde vloeibare teer-bevattende concentraat.

5. Werkwijze volgens een der voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat het oplosmiddel uit alkanen, cycloalkanen, halogeenalkanen en/of aromatische koolwaterstoffen bestaat.

6. Werkwijze volgens een der conclusies 1 t/m 4, met het kenmerk, dat het oplosmiddel bestaat uit alkanen, cycloalkanen en oplosmiddelen die behoren tot de groepen I, VIb en VII volgens de definitie van Snyder in J. of Chromatography 92 (1974) 223-230.

7. Werkwijze volgens conclusie 5 of 6, met het kenmerk, dat het oplosmiddel cyclohexaan is.

8. Werkwijze volgens conclusie 5 of 6, met het kenmerk, dat het oplosmiddel toluen is.

9. Werkwijze volgens conclusie 5 of 6,
met het kenmerk, dat het oplosmiddel tetrachloorkoolstof is.

10. Werkwijze volgens een der voorafgaande
conclusies, met het kenmerk, dat de volumeverhouding tussen
5 oplosmiddel en teer tussen 0,5:1 en 10:1 ligt.

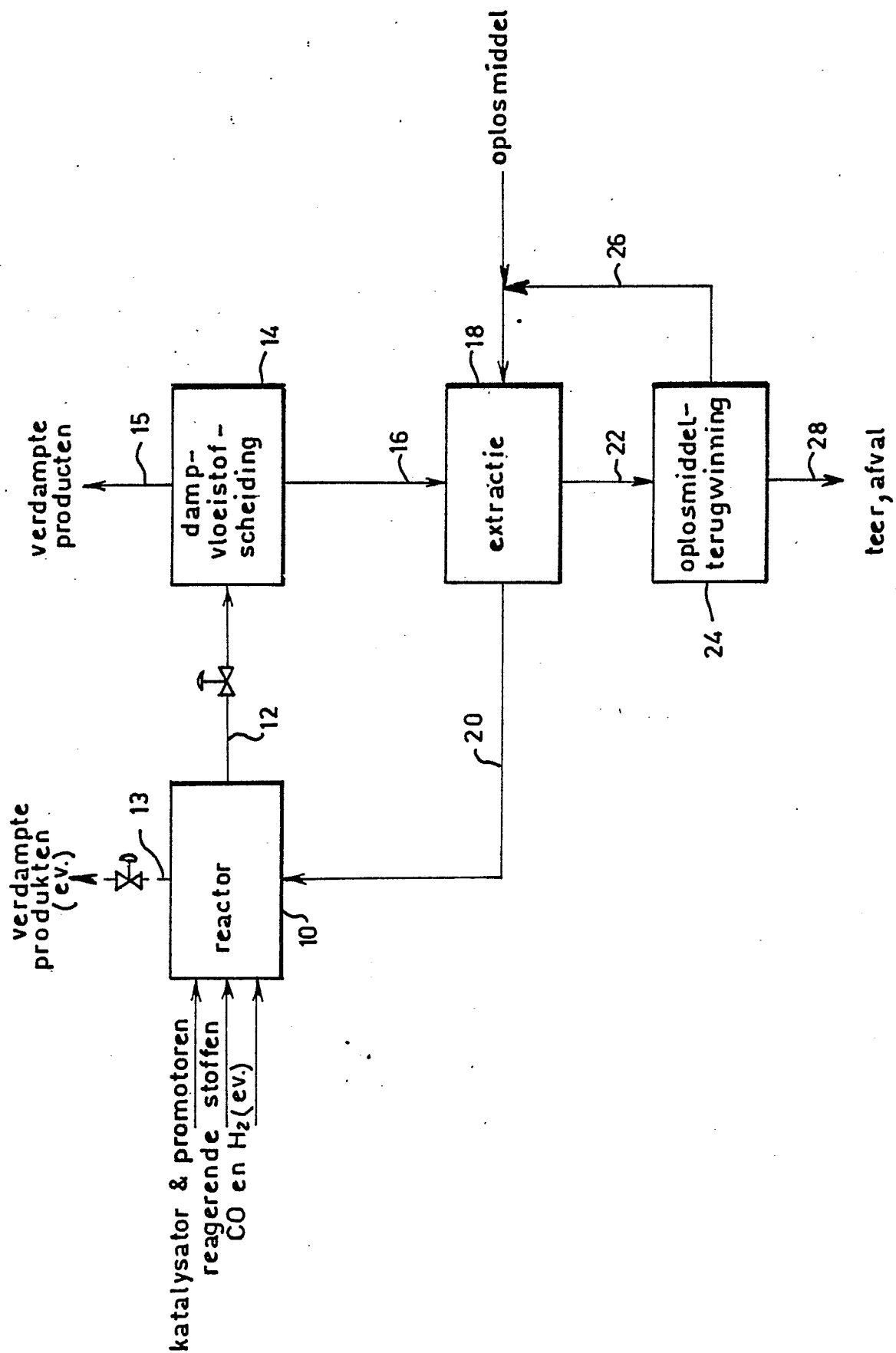
11. Werkwijze volgens een der voorafgaande
conclusies, met het kenmerk, dat hiermee het reactiemengsel
van de carbonylering van een carbonzuurester of een dialkylether
tot een carbonzuuranhydride opgewerkt wordt.

10 12. Werkwijze volgens conclusie 11, met het
kenmerk, dat een reactiemengsel opgewerkt wordt verkregen bij
de carbonylering van methylacetaat of dimethylether tot azijn-
zuuranhydride.

13. Werkwijze volgens een der conclusies
15 1 t/m 10, met het kenmerk, dat een reactiemengsel ontstaan bij
de carbonylering van methylacetaat of dimethylether in aanwezig-
heid van waterstof tot ethyleendiacetaat opgewerkt wordt.

14. Werkwijze, produkt of inrichting in
hoofdzaak volgens beschrijving en/of voorbeelden.

20



The Halcon SD Group, Inc.,

New York, New York

8202189

Verenigde Staten van Amerika