

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②

N° 81 01146

⑤ Procédé pour la récupération d'un catalyseur métallique usé.

⑤ Classification internationale (Int. Cl.³). B 01 J 23/94.

② Date de dépôt 22 janvier 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Grande-Bretagne, 24 janvier 1981, n° 80 02477.*

④ Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 31-7-1981.

⑦ Déposant : SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., résidant aux Pays-Bas.

⑦ Invention de : Zainool Ali et Johannes Radder.

⑦ Titulaire : *Idem* ⑦

⑦ Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention concerne un procédé pour la récupération d'un catalyseur métallique usé déposé à l'état métallique durant un procédé de transformation catalysée de composés organiques.

5 Les dépôts métalliques que l'on trouve sur les parois intérieures et les canalisations d'un réacteur dans lequel on utilise des catalyseurs contenant des métaux constituent un problème majeur. Le dépôt de métaux n'est pas seulement indésirable pour des
10 raisons techniques, il est indésirable aussi d'un point de vue économique. La perte de matière catalytique active et d'une grande valeur peut élever considérablement les coûts du procédé. On a maintenant trouvé que ces pertes peuvent être notablement réduites quand les dé-
15 pôts métalliques sont traités comme suit.

Le métal doit être dissous dans un acide inorganique à température élevée. Ensuite, la solution résultante de sel de métal qui peut contenir un excès d'acide inorganique est mise en contact avec un acide
20 organique en présence d'eau et d'un solvant organique non miscible avec l'eau. Le mélange est chauffé et agité rapidement tandis qu'on ajoute une base. Il se forme un système à deux phases constitué d'une phase aqueuse et d'une phase organique et le métal désiré est
25 ensuite isolé par extraction sous la forme d'un sel organique de métal.

La présente invention concerne donc un procédé pour la récupération d'un catalyseur métallique usé déposé à l'état métallique durant un procédé pour la
30 transformation catalysée de composés organiques, caractérisé en ce qu'on dissout le métal déposé dans un acide inorganique et qu'on met en contact à température élevée la solution résultante de sel de métal avec un
acide organique en présence d'eau et d'un solvant orga-
35 nique non-miscible avec l'eau, tandis qu'on ajoute une

base, et ensuite on isole à partir de la phase organique le sel organique de métal résultant.

D'après le Journal of Organic Chemistry 23, (1958), page 1469, on connaît un procédé pour la préparation de 2-éthyl-hexanoate cobalteux selon lequel on ajoute de l'hydroxyde de sodium à un mélange d'acide 2-éthylhexanoïque, d'éther de pétrole et d'eau et ensuite on ajoute une solution aqueuse de surface de cobalt. On agite le mélange et on le laisse se déposer. Deux couches se forment et on isole le 2-éthylhexanoate après séparation des deux couches. Toutefois, le problème auquel la présente invention donne une solution n'est pas connu d'après cette technique antérieure.

Le présent procédé semble être particulièrement utile pour la récupération d'un catalyseur métallique usé qui est utilisé dans un procédé d'hydroformylation. Des métaux pouvant être ainsi récupérés sont le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium et l'iridium.

De préférence, on récupère le cobalt par le présent procédé, en raison de sa grande valeur pour utilisation dans des systèmes catalytiques d'hydroformylation et en raison de son prix relativement élevé.

L'acide inorganique avec lequel le métal déposé est mis à réagir est choisi de préférence parmi les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique.

Pour des raisons en relation avec la vitesse de dissolution du métal dans les acides inorganiques dilués, on utilise de préférence l'acide nitrique. Ainsi, le cobalt se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué, mais plus rapidement dans l'acide nitrique pour former des composés cobalteux.

L'acide organique avec lequel la solution de sel de métal est mise à réagir est de préférence l'acide 2-éthylhexanoïque. On peut utiliser d'autres acides monocarboxyliques synthétiques de C₇ à C₁₄. Le

solvant organique non miscible avec l'eau utilisé est de préférence le 2-éthylhexanol. Une raison particulière est que si comme système catalytique dans le procédé d'hydroformylation on utilise une solution
5 de 2-éthylhexanoate de cobalt dans le 2-éthylhexanol, aucun changement de solvant n'est nécessaire. Ainsi, le 2-éthylhexanoate de cobalt récupéré dans le 2-éthylhexanol peut être introduit directement dans le procédé d'hydroformylation.

10 Le procédé est mis en oeuvre de préférence à une température comprise entre 50 et 140°C.

La concentration de l'acide inorganique dilué est comprise de préférence entre 10 et 50% en poids.

15 De préférence, on utilise des quantités stoechiométriques des divers corps en réaction. Une formation d'émulsions ou de matières solides peut se produire avec des quantités non stoechiométriques, causant une médiocre séparation des phases et réduisant
20 en conséquence le rendement en sel organique de métal.

Pour éviter le risque de formation d'un mélange explosif de vapeurs et pour améliorer l'élimination de l'eau durant le séchage du sel organique de métal (à des températures allant jusqu'à 200°C), on
25 utilise de préférence une atmosphère inerte d'azote. La base qui est utilisée est de préférence un hydroxyde de métal alcalin. L'hydroxyde de sodium est particulièrement préféré.

La présente invention va maintenant être
30 décrite encore par référence à l'exemple suivant.

- EXEMPLE -

Préparation de 2-éthylhexanoate de cobalt

Une solution de nitrate de cobalt (équiva-

lente à 0,25 mole de cobalt) qui a été préparée en dissolvant des plaques de nickel déposées dans de l'acide nitrique à 25% en poids à 85°C, de l'acide 2-éthylhexanoïque (0,5 mole) et du 2-éthylhexanol (à raison
5 d'une quantité donnant 10% en poids de cobalt dans la solution organique finale) sont chauffés tandis qu'on agite rapidement à 80°C sous azote. On ajoute lentement (en 0,5 heure environ) de l'hydroxyde de sodium (solution à 25% en poids) jusqu'à ce que le pH soit de 9. On
10 agite le mélange pendant encore 30 minutes et ensuite on le laisse déposer. Quand les phases se sont séparées, on élimine par écoulement la phase aqueuse inférieure et la phase supérieure organique contenant du 2-éthylhexanoate de cobalt est séchée dans le même récipient
15 à la pression atmosphérique sous azote à 115°C. On filtre ensuite le produit.

Le rendement en 2-éthylhexanoate de cobalt est de 99,5%.

REVENDEICATIONS

1) Un procédé pour la récupération d'un catalyseur métallique usé déposé à l'état métallique durant un procédé pour la transformation catalysée de
5 composés organiques, caractérisé en ce qu'on dissout le métal déposé dans un acide inorganique et on met en contact à température élevée la solution de sel de métal résultante avec un acide organique en présence
10 tandis qu'on ajoute une base et ensuite on isole à partir de la phase organique le sel organique de métal résultant.

2) Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le procédé de transformation
15 catalysée est un procédé d'hydroformylation.

3) Un procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le métal est choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium et l'iridium.

20 4) Un procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le métal est du cobalt.

5) Un procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'acide inorganique est choisi parmi les acides chlorhydrique, sulfurique
25 et nitrique.

6) Un procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'acide inorganique est l'acide nitrique.

7) Un procédé selon l'une des revendications
30 1 à 6, caractérisé en ce que l'acide organique est l'acide 2-éthyl-hexanoïque.

8) Un procédé selon l'une des revendica-

tions 1 à 7, caractérisé en ce que le solvant organique non miscible avec l'eau est le 2-éthylhexanol.

5 9) Un procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la température est comprise entre 50 et 140°C.

10) Un procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'acide inorganique est un acide aqueux d'un titre de 10 à 50% en poids.

10 11) Un procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on utilise des quantités stoechiométriques des divers corps en réaction.

12) Un procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on utilise une atmosphère inerte, de préférence d'azote.

15 13) Un procédé selon l'une des revendications A à 12, caractérisé en ce que la base est un hydroxyde de métal alcalin, de préférence de l'hydroxyde de sodium.