

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 416 718**

51 Int. Cl.:

**C22B 7/00** (2006.01)

**C22B 11/00** (2006.01)

**C22B 3/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2003 E 07115012 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 1876247**

54 Título: **Eliminación de compuestos de metal**

30 Prioridad:

**08.07.2002 EP 02077760**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**02.08.2013**

73 Titular/es:

**BASF CORPORATION (100.0%)  
100 CAMPUS DRIVE  
FLORHAM PARK, NJ 07932, US**

72 Inventor/es:

**BRANDTS, JIM ALOYSIUS MARIA y  
BERBEN, PIETER HILDEGARDUS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 416 718 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Eliminación de compuestos de metal

5 La invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de compuestos de metal, tales como un catalizador o restos de catalizador de sistemas de reacción líquidos. Más en particular la invención se refiere a la eliminación de compuestos de metal, tales como un catalizador o restos de catalizador de sistemas de reacción catalizados homogéneamente.

Se aplican compuestos de metal en una variedad de aplicaciones, por ej., como catalizadores, colorantes o compuestos farmacéuticamente activos.

10 Los catalizadores basados en complejos de metal, comprenden en general al menos un compuesto de metal que consiste al menos en al menos un átomo de metal y/o al menos un ligando o al menos un ión metálico y/o al menos un contraión y/o al menos un ligando. Dichos sistemas catalíticos son muy eficaces y catalizadores selectivos en sistemas catalíticos homogéneos para un amplio intervalo de reacciones. Sin embargo, con frecuencia es muy difícil eliminar el catalizador (homogéneo) o sus restos de la mezcla de reacción después de que ha terminado la reacción. Con bastante frecuencia, son necesarios procedimientos de extracción difíciles, recristalizaciones, filtraciones de membrana o etapas de destilación, para eliminar el catalizador o sus restos.

Otros métodos describen una modificación de los catalizadores homogéneos, que simplifica la separación de los productos de reacción. Sin embargo, tal modificación de un catalizador homogéneo también cambia sus propiedades catalíticas.

20 Los catalizadores y/o sus restos se tienen que eliminar de una corriente del procedimiento para obtener productos puros. Es deseable un método simple y eficaz para purificar corrientes del procedimiento de catalizadores y/o sus restos, también desde un punto de vista económico y medioambiental.

25 En la patente de EE.UU. 4.413.118 se describe un procedimiento en que se usan compuestos de azufre orgánicos que contienen un doble enlace carbono-azufre para eliminar metales del grupo VIII, catalizadores homogéneos, de corrientes del proceso químico. En la patente de EE.UU. 4.855.400 se describe la eliminación de restos de catalizador de polímeros de monóxido de carbono/olefina con un agente complejante catalítico para paladio. En la patente de EE.UU. 4.952.304 se describe la eliminación de un catalizador del grupo VIII y cocatalizador por tratamiento del producto contaminado con una disolución acuosa de silicato, borato o carbonato. Los restos de catalizador se extraen en la capa acuosa.

30 Fedotov et al., describen el uso de membranas para separar un catalizador homogéneo, voluminoso, de la mezcla de reacción en *Catalysis Letters* **1.990**, 6, 417-422.

35 En la patente de EE.UU. 6.303.829 y la patente de EE.UU. 6.307.108 se describe el uso de extracción en contracorriente fraccional para eliminar complejos de metal y organofósforo del fluido producto de reacción. En la patente de EE.UU. 4.429.057 se describe la eliminación de catalizadores de metales preciosos, volátiles, de una corriente del proceso por extracción selectiva en líquidos alcohólicos. En la patente de EE.UU. 4.950.629 se describe la precipitación de catalizadores homogéneos en un disolvente de la disolución de reacción por reacción con ácido alcanico inferior.

En la patente de EE.UU. 6.187.962 se describe la separación de un catalizador homogéneo de una corriente del proceso de hidroformilación por métodos de extracción.

40 En la patente de EE.UU. 4.353.810 se describe la eliminación de un catalizador de oxidación de hierro por reacción del catalizador de hierro con un material oxidante de hierro que causará la precipitación del catalizador de hierro.

En la patente rusa N° 1036775 se describe la extracción de metal no ferroso pesado de disoluciones acuosas por medio de la sorción con sales de heteropoliácidos y posterior eliminación del sorbente de la disolución.

45 Muchos de los procedimientos descritos carecen de eficacia y sólo eliminan parcialmente restos catalíticos. Por otra parte, los aditivos que se usan contaminan las mezclas de producto y se eliminan con dificultad de la corriente del proceso. Esto no hace atractivos los métodos descritos desde un punto de vista del procedimiento.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento que no presente todas las desventajas mencionadas anteriormente.

50 La invención se basa en la idea de que ciertos compuestos, en particular heteropoliácidos, presentan la propiedad de unirse muy eficazmente y selectivamente con compuestos de metal, es decir, compuestos que comprenden al menos un átomo o ión de metal tales como catalizadores de metal homogéneos, formando de ese modo un precipitado insoluble. Estos heteropoliácidos están unidos a soportes tales como los basados en diversos óxidos insolubles y soportes orgánicos.

De acuerdo con esto, la presente invención se refiere a un procedimiento según la reivindicación 1 para separar al

5 menos un compuesto de metal y/o un componente del mismo a partir de una mezcla que contiene catalizador y/o restos de catalizador, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto dicha mezcla con un heteropoliácido o anión de heteropoliácido, produciendo de ese modo un precipitado que comprende el heteropoliácido o anión del heteropoliácido y el compuesto de metal y/o el componente del mismo. Se apreciará que el precipitado es insoluble en dicha mezcla (bajo las condiciones de contacto).

10 De acuerdo con esto, es posible poner en contacto una mezcla – en general que comprenda al menos el compuesto de metal – que contenga el (los) compuesto(s) de metal, con un heteropoliácido a fin de que se pueda eliminar el compuesto de metal y/o un componente del mismo, de la mezcla por separación de los sólidos resultantes de la mezcla. Esta invención proporciona una herramienta para eliminar eficazmente compuestos de metal, catalizadores o restos de catalizador de un líquido, por ej., una corriente del procedimiento líquida. La invención es particularmente adecuada para eliminar o recuperar un compuesto de metal homogéneo o un componente del mismo, disuelto en una disolución líquida, de una disolución líquida; además, la invención es particularmente adecuada para purificar una disolución que contenga un compuesto de metal homogéneo.

15 La terminología compuesto de metal homogéneo se usa en la presente memoria para describir un compuesto de metal disuelto en un disolvente, un compuesto de metal presente en una fase coloidal (de ahora en adelante referido como compuesto de metal coloidal), un compuesto de metal dispersado, un compuesto de metal en una emulsión, un compuesto de metal en una disolución y en general para describir compuestos de metal que estén presentes en un sistema fluido de un modo que no permita en general que se separe fácilmente el metal y/o compuesto de metal, por filtración del fluido.

20 Los componentes de los compuestos de metal que se pueden separar incluyen restos, ligandos y contraiones, de metal, no unidos.

Una mezcla de la que se separa el compuesto de metal y/o un componente del mismo, puede ser cualquier fluido que contenga dicho catalizador o restos de catalizador y/o componente del mismo, disuelto, suspendido, dispersado o de otro modo contenido en dicho fluido.

25 Se puede usar un procedimiento de acuerdo con la invención para conseguir una eliminación parcial o una esencialmente completa de compuestos de metal y/o componentes de los mismos originados a partir de catalizadores o restos de catalizador. Por supuesto, es posible que se eliminen diversos tipos de compuestos y componentes de metal, simultáneamente o con posterioridad en un procedimiento de acuerdo con la invención.

30 Se han conseguido muy buenos resultados con un método de acuerdo con la invención, en el que se elimina un compuesto que comprende un resto de metal iónico. Se hace hincapié en que el resto de metal iónico puede ser bien aniónico (por ej., Ru<sup>-</sup>) o catiónico.

La invención se puede emplear para recuperar compuestos de metal o para purificar productos tales como productos farmacéuticos o comestibles, que puedan estar contaminados con compuestos de metal, tales como catalizadores o restos de los mismos, que se hayan lixiviado de un catalizador (soportado) en el producto.

35 En una realización, la invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de al menos un compuesto de metal homogéneo (y/o un componente del mismo), preferiblemente un compuesto de metal disuelto o un compuesto de metal coloidal, a partir de una mezcla - por ej., una mezcla de reacción - comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto dicha mezcla con un heteropoliácido anclado a un soporte insoluble, sólido, produciéndose de ese modo un precipitado.

40 En una realización, la invención se refiere a un procedimiento para la purificación de una mezcla que contiene al menos un compuesto de metal homogéneo (y/o un componente del mismo), preferiblemente un compuesto de metal disuelto o un compuesto de metal coloidal, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto dicha mezcla con un heteropoliácido, produciéndose de ese modo un precipitado y recuperándose la mezcla.

45 En una realización, la invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de al menos un compuesto de metal homogéneo (o un componente del mismo), preferiblemente un compuesto de metal disuelto o un compuesto de metal coloidal, por ej., un catalizador de metal homogéneo, a partir de una mezcla, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto dicha mezcla con un heteropoliácido, produciéndose de ese modo un precipitado que es sustancialmente insoluble en dicha mezcla y recuperándose el compuesto de metal o uno o más componentes del mismo de dicho precipitado.

50 La invención también se realiza en un procedimiento para llevar a cabo una reacción química, en el que una mezcla de reacción después de la terminación de la reacción, se pone en contacto con un heteropoliácido, anclado opcionalmente a un soporte insoluble, sólido.

55 La presente invención comprende una realización en la que se añade un heteropoliácido o un anión del mismo, a una mezcla, formándose de ese modo un precipitado insoluble con el compuesto de metal (o con un resto de metal atómico o iónico, no unido), que se puede separar de la mezcla usando técnicas de separación convencionales. Se asume que el heteropoliácido o anión del mismo interactúa con la especie de metal, formándose de ese modo

complejo que es insoluble (en las condiciones de contacto). En el caso de que la especie de metal se compleje con uno o más ligandos, estos ligandos quedarán unidos en general al metal y se eliminarán junto con dicho complejo insoluble. Esto hace posible recuperar al menos parte de los ligandos también, que puede ser importante en el caso de que los ligandos sean caros y/o contaminen la mezcla producto.

- 5 La invención comprende además una realización en la que el heteropoliácido o anión del mismo está unido de algún modo a un material de soporte sólido. Se aplican los mismos principios en ese caso, pero son ventajas adicionales las de evitar o al menos reducir significativamente el riesgo de contaminación de la mezcla con heteropoliácidos o aniones. Además, se facilita la separación del compuesto de metal de la corriente del procedimiento, debido a que se puede emplear fácilmente la separación líquido – sólido y es posible separar la mezcla y el compuesto de metal  
10 unido al heteropoliácido en una aplicación de lecho fijo.

Esta invención permite la unión de compuestos de metal homogéneo o componentes del mismo, preferiblemente compuestos de metal disueltos o compuestos de metal coloidales - tales como catalizador de metal homogéneo, restos de catalizador o medios indicadores de color a base de metal – de una mezcla (reacción). Con respecto a esto, las terminologías catalizador y restos de catalizador son usadas ambas para indicar todos los componentes que  
15 pueden estar presentes en una mezcla de reacción catalizada (homogéneamente). Dicho catalizador o restos de catalizador consisten al menos típicamente en al menos un átomo de metal y/o al menos un ligando o al menos un ión de metal y/o al menos una contraión y/o al menos un ligando. Más en particular esto incluye todos los componentes relacionados con el catalizador que estén presentes en la mezcla (reacción), tales como precursores de un catalizador, el catalizador activo y los productos de descomposición del catalizador o catalizadores o restos de  
20 los mismos que se hayan lixiviado de un catalizador (soportado) en las mezclas de reacción. La eliminación puede referirse a eliminar al menos parte de la especie de metal, pero también, si es aplicable, a eliminar el(los) ligando(s) y/o los iones. Cuando se usa la terminología catalizador, se tiene que entender que esto incluye todos los componentes mencionados. Más en particular, la invención es útil para eliminar complejos de metal tales como materiales catalíticos, que consisten en al menos un átomo de metal y/o al menos un ligando o al menos un ión de metal y/o al menos una contraión y/o al menos un ligando. Dichos complejos se pueden representar por la fórmula  $M_m(L)_nX_p$  en la que M representa un átomo de metal o ión de metal, preferiblemente un átomo o ión de metal de transición, más preferiblemente Rh, Ru, Ir, Pd, Pt, Ni o un ión del mismo,  
25

en la que cada L representa una molécula orgánica o inorgánica con propiedades donadoras de electrones, preferiblemente una molécula que contiene uno o más heteroátomos como P, S, N u O o una molécula que contenga uno o más enlaces insaturados, más preferiblemente una molécula seleccionada del grupo que consiste en ligandos que contengan fosfinas, nitrógeno y/u oxígeno (por ej., acetonitrilo, CO o H<sub>2</sub>O), dienos cíclicos (por ej., ciclooctadieno (cod)), trienos cíclicos;  
30

en la que m es al menos 1;

en la que n es un número entero en el intervalo de 0-6;

35 en la que cada X<sup>-</sup> representa un resto inorgánico, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en moléculas orgánicas aniónicas H<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, y complejos cargados negativamente de un ión metálico; los ejemplos preferidos de dichos complejos cargados negativamente de un ión metálico incluyen complejos de ión de metal de transición (por ej., de Rh, Ru, Ir, Pd, Pt, un actínido, un lantánido) y complejos de un ión de metal de alcalino-térreo;

40 en la que p es un número entero elegido en el intervalo de 0-8.

Se incluyen grupos disueltos y/o finamente dispersados y estables de complejos de metal de la fórmula  $M(L)_nX_p$  y están incluidos compuestos multimetálicos (es decir, en los que m>1). El compuesto puede comprender más de un resto de metal, por ej., en el caso de un compuesto de metal coloidal.

45 Se han conseguido buenos resultados particulares con un procedimiento para eliminar compuestos con un único resto de metal por compuesto (es decir, m=1).

Un par de ejemplos de complejos de metal que se pueden eliminar en un procedimiento de acuerdo con la invención son los complejos que se obtienen a partir de los complejos precursores [Rh((R,R)-Me-DuPHOS)(COD)]BF<sub>4</sub> ((R,R)-Me-DuPHOS = (-)-1,2-bis((2R,5R)-2,5-dimetilfosfolano)benceno), [Ru((R)-BINAP)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NET<sub>3</sub> (R)-BINAP = (R)-(+)-2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo, Pd(OAc)<sub>2</sub>, Rh(CO)(H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NiNO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>.

50 También se pueden eliminar los compuestos de metal que se originan de materiales heterogéneos dispersados que se han añadido a la mezcla de reacción por fines catalíticos u otras razones, por un procedimiento de acuerdo con la presente invención.

Los heteropolianiones son oxoaniones poliméricos (polioxometalatos) que se pueden formar por condensación de dos o más clases de oxoaniones. Los heteropoliácidos son heteropolianiones protonados. La terminología heteropolicompuesto (HPA) se usa para las formas ácidas y las sales. A menos que se indique de otro modo, la terminología heteropoliácido se usa en la presente memoria para describir tanto la forma ácida como la sal. Los  
55

heteropolianiones constan de óxidos de átomos complemento (V, Nb, Mo, W, etc.) y heteroátomos (P, Si, etc.). Las estructuras se clasifican en diversos grupos basados en la similitud de la composición y estructura, tales como tipo Keggin, especies de Dawson, especies de Waugh, especies de Anderson, especies de Silverton y sus formas lacunar y otras formas cristalinas o no cristalinas y aniones de lo precedente. Los heteropolio-compuestos contienen uno o más protones fuertes que se pueden reemplazar parcialmente o completamente por iones alcalinos, alcalino-térreos o de amonio cuaternario. Otros compuestos relacionados con HPA son complejos orgánicos y organometálicos de polianiones. Se prefieren los heteropoliácidos de tipo Keggin en esta invención. Los heteropolio-compuestos de tipo Keggin se representan en general por la fórmula  $(XM_{12}O_{40})^{m-}$ , en la que X es un heteroátomo, tal como P, Si, etc., y en la que M es un átomo complemento, tal como V, Nb, Mo, W, etc. Son ejemplos de heteropoliácidos particularmente adecuados: ácido fosfotúngstico (PTA), ácido fosfomolibdico (PMA) y ácido silicotúngstico (STA) (por sus siglas en inglés).

Como se indicó anteriormente, el heteropoliácido se puede usar como tal o disuelto en un disolvente adecuado (disolventes en que se disuelve el heteropoliácido por ej., disolventes polares tales como disolventes alcohólicos,  $H_2O$ ) o unido a un material de soporte. Obviamente se puede emplear una mezcla de diversos heteropoliácidos diferentes de acuerdo con la invención.

El contacto entre el heteropoliácido o anión, soportado o no soportado, generalmente tiene lugar en un líquido a una temperatura de aproximadamente -80 grados C a aproximadamente 250 grados C, durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 min., a aproximadamente 50 h. Preferiblemente, esto tiene lugar a temperaturas de entre aproximadamente 20 grados C y aproximadamente 100 grados C, durante un periodo de entre 0,1 y 12 horas.

La relación de compuesto de metal a heteropoliácido puede variar dentro de un amplio intervalo dependiendo de la pureza requerida de la mezcla de reacción tratada y la velocidad deseada del procedimiento de eliminación. Para muchos fines, por ej., para una eliminación completa de compuestos de metal, normalmente se emplea al menos 1 equivalente de heteropoliácido; en la presente memoria, 1 equivalente se define como 1 sitio ácido por ión de metal o átomo de metal.

Sin embargo, es posible usar una cantidad inferior de heteropoliácido, por ej., debido a que no se desee eliminación completa. La cantidad de heteropoliácido será típicamente al menos 0,1 y normalmente hasta 4.000 equivalentes de heteropoliácido. Preferiblemente, se emplean 0,5-1.000 equivalentes de heteropoliácido, si es un objetivo eliminar al menos la mayoría de los compuestos de metal. Es muy adecuada una realización en la que se emplean 0,75-100 equivalentes de uno o más heteropoliácidos. Se han conseguido muy buenos resultados con una realización en la que se usan 1-50 equivalentes de heteropoliácido.

Típicamente, en un método de acuerdo con la presente invención el heteropoliácido soportado o su anión está presente en una relación en peso con el soporte de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 20:1.

Los materiales de soporte adecuados son óxidos insolubles, soportes orgánicos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos preferidos de óxidos insolubles son: alúmina, sílice, circonia, titania, óxido de cinc, óxido de magnesio, carbonos activos, zeolitas materiales de arcilla y combinaciones de los mismos. Los soportes orgánicos preferidos son: polímeros, oligómeros, materiales compuestos y materiales recubiertos con un resto orgánico. Los soportes pueden ser materiales estructurados por ej., materiales conformados tales como un material en forma de estrella o un laberinto o aplicado a otro soporte tal como un relleno estructurado (monolito y similar).

El contacto se puede hacer por cualquier método que permita que el heteropoliácido o anión esté bien en contacto con la mezcla (reacción). En el caso del uso de materiales no soportados, se pueden mezclar simplemente en la mezcla de reacción en cantidad adecuada, seguido por la separación del complejo insoluble del líquido. El material soportado se puede poner en contacto de un modo adecuado, tal como usando un método cromatográfico, usando un lecho fijo, en condiciones de reacción en suspensión o usando relleno estructurado. Después de que la mezcla (reacción) y el soporte sólido hayan estado en contacto, el compuesto de metal, por ej., el catalizador o sus restos, se puede retirar de la mezcla (reacción) por técnicas de filtración, sedimentación, centrifugación o decantación, simples. El compuesto de metal se puede recuperar del material sólido, por ejemplo lavando con una disolución que contenga compuestos adecuados o por eliminación del soporte por métodos empleados en refinera de metales preciosos.

Un método de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para la eliminación de un catalizador de metal o restos del mismo a partir de una mezcla de reacción, entre otras cosas debido a que normalmente los productos de reacción no tienen ninguna interacción química con los heteropoliácidos o aniones, soportados o no soportados, con o sin catalizadores homogéneos unidos y se pueden separar sin afectación de los heteropoliácidos o aniones, soportados o no soportados, con o sin catalizadores homogéneos unidos. Esto permite que se realice una reacción catalizada con metal homogéneo y se recuperen/eliminen los restos de catalizador homogéneo por un método simple. De esta manera, el catalizador se puede recuperar fácilmente y/o se puede obtener una mezcla de reacción muy pura.

En el caso de que se use el soporte modificado con heteropoliácidos o aniones en una aplicación en lecho fijo, la mezcla de reacción que contiene el compuesto de metal, tal como el catalizador o sus restos, se puede hacer pasar

por el lecho. El compuesto de metal se adherirá al material sólido y el producto fluirá por el lecho no afectado. Si se desea la acidez del material del lecho fijo se puede modificar por adición de un base por ej.,  $\text{Et}_3\text{N}$  o  $\text{LiOH}$  y otras sales. Si los restos del catalizador son coloreados, se puede seguir visualmente la saturación del lecho fijo.

5 Otras maneras de unir restos de catalizador homogéneo al soporte modificado son poner en suspensión la disolución de producto con material de soporte modificado. Después de un cierto tiempo, el material de soporte modificado – con restos de catalizador unidos - se puede retirar de la corriente del proceso por técnicas de decantación, filtración, centrifugación o sedimentación, simples. Se puede recoger el material de soporte modificado y se pueden recuperar y reutilizar los materiales valiosos – por ej., metales preciosos.

10 El soporte modificado se puede preparar por suspensión del soporte en un disolvente polar o apolar, preferiblemente en un disolvente en que también sea soluble el heteropoliácido o anión. A esta suspensión, se añade una disolución de heteropoliácido o anión, en que la relación en peso del heteropoliácido o su anión con el soporte esté presente en de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 20:1. En un método de acuerdo con la invención, la reacción entre el soporte y el heteropoliácido se lleva a cabo a una temperatura de -80 a 250 grados C, preferiblemente a una temperatura entre 0 y 100 grados C. Los tiempos de reacción pueden variar dentro de límites amplios. El tiempo de  
15 reacción se puede elegir, por ejemplo, adecuadamente, en el intervalo de 1 minuto a 50 horas, preferiblemente entre 2 y 16 horas. Después de que termina la reacción, se puede lavar el material sólido con cualquier disolvente que pudiera eliminar heteropoliácidos o aniones no soportados y se puede secar el sólido a una temperatura entre 0 y 500 grados C, con o sin vacío aplicado.

20 Las condiciones para la presente invención dependen del tipo de heteropoliácido, la naturaleza de los complejos de metal y la clase de mezcla de reacción. Más en particular, la temperatura puede estar entre -80 y 250°C, mientras la presión puede variar entre  $10^7$  y 1 Pa (100 y  $10^{-5}$  bar) (a).

25 Los tipos de las reacciones químicas consideradas en el contexto de la presente invención son generalmente reducciones catalizadas, oxidaciones, reacciones de acoplamiento, reacciones de adición, reacciones de eliminación y preferiblemente hidrogenaciones (quirales), reacciones de transferencia de hidrógeno (quiral), reacciones de acoplamiento C-C (por ej., Heck, Suzuki, Stille, sustituciones alílicas, metátesis, polimerizaciones, etc.), oxidaciones, epoxidaciones (quirales), hidroformilaciones, etc. En una realización preferida dichas reacciones químicas son reacciones homogéneamente catalizadas.

### Ejemplos

#### Preparación de alúmina modificada de ácido silicotúngstico

30 Se suspendieron 150 gramos de alúmina (partículas de 150 micrómetros,  $230 \text{ m}^2$ ) en 500 ml de etanol, grado técnico. Se disolvieron 32,95 gramos de ácido silicotúngstico en 100 ml de etanol y se añadieron gota a gota a la suspensión de alúmina agitada en 1 hora, a temperatura ambiente. Después de 14 horas, se detuvo la agitación y después de otros 2 minutos se eliminó la capa superior por decantación. Los sólidos restantes se lavaron varias veces con porciones de 1 l de  $\text{H}_2\text{O}$  demi para eliminar cualquier ácido silicotúngstico no soportado. Los sólidos se  
35 secaron a 200 grados C. Los análisis con ICP mostraron que la alúmina contenía 11,7% en peso de tungsteno, que es equivalente a 18,0% en peso de ácido silicotúngstico.

#### Eliminación de restos de catalizador $[\text{Rh}((\text{R},\text{R})\text{-Me-DuPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$

40 Se disolvieron 12,6 mg de  $[\text{Rh}((\text{R},\text{R})\text{-Me-DuPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$  (21 micromoles) en una disolución de 20 ml de metanol que contenían 6,33 gramos de itaconato de dimetilo (40 mmoles) en una atmósfera de nitrógeno. Se transfirió la disolución ligeramente coloreada de naranja en un reactor de hidrogenación. La mezcla de reacción se purgó con  $\text{H}_2$ . La mezcla de reacción se agitó bajo una presión de hidrógeno de 138 kPa (20 psig) durante dos horas, a temperatura normal (22 grados C).

45 Se rellenó una columna (3,7 cm de altura, 1,3 cm de diámetro) con 5,06 gramos de alúmina modificada con ácido silicotúngstico (18,0% en peso de ácido silicotúngstico, determinado por ICP). Después de dos horas se transfirió la disolución coloreada de naranja, del reactor a la parte superior de la columna. Se recogió una disolución incolora en el fondo de la columna conteniendo 6,01 gramos (rendimiento del 95%) del producto hidrogenado en alta pureza enantiomérica (exceso enantiomérico (e.e) del 97,5%, determinado por GC quiral). La disolución incolora contenía menos de 10 microgramos de rodio y menos de 10 microgramos de tungsteno. El color naranja se quedó en la columna. Los sólidos de la columna parecieron contener 11,7% en peso de tungsteno y 0,04% en peso de rodio  
50 (determinado por ICP). El Rh se originó presumiblemente de los restos del catalizador  $[\text{Rh}((\text{R},\text{R})\text{-Me-DuPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$ .

#### Eliminación de restos del catalizador $[\text{Ru}((\text{R})\text{-BINAP})\text{Cl}_2]_2\cdot\text{NEt}_3$

55 Se preparó el precursor del catalizador  $[\text{Ru}((\text{R})\text{-BINAP})\text{Cl}_2]_2\cdot\text{NEt}_3$  como se describe por King *et al.*, en *J. Org. Chem.* **1.992**, 57, 6.689-6.691. El ensayo catalítico también se realizó como se describe en este artículo usando 18,2 mg de  $[\text{Ru}((\text{R})\text{-BINAP})\text{Cl}_2]_2\cdot\text{NEt}_3$  (21 micromoles), 44 micromoles de HCl, 6,97 gramos de acetoacetato de terc-butilo (42,9 mmoles) y 13 ml de MeOH.

## ES 2 416 718 T3

- 5 Se rellenó una columna (7,5 cm de altura, 1,3 cm de diámetro) con 10,0 gramos de alúmina modificada de ácido silicotúngstico (18% en peso de ácido silicotúngstico, determinado por ICP). Después de 12 horas la hidrogenación de acetoacetato de terc-butilo terminó y se transfirió la disolución coloreada de naranja del reactor a la parte superior de la columna. Se recogió una disolución ligeramente coloreada de amarillo en el fondo de la columna conteniendo 6,46 gramos (39 mmoles, rendimiento del 91%) de 3-hidroxibutirato de terc-butilo, el producto hidrogenado, en alta pureza enantiomérica (e.e. del 98%, HPLC quiral). La disolución ligeramente coloreada también contenía 109 miligramos de Ru (5% de la cantidad total de rutenio) y menos de 10 microgramos de tungsteno (determinado por ICP).

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para separar al menos un compuesto de metal y/o un componente del mismo a partir de una mezcla que contiene catalizador y/o restos de catalizador de una reacción catalizada homogéneamente, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto dicha mezcla con un heteropoliácido o anión de heteropoliácido, estando anclado el heteropoliácido o anión de heteropoliácido a un soporte sólido insoluble, produciéndose de ese modo un precipitado que comprende el heteropoliácido o anión de heteropoliácido y el compuesto de metal y/o el componente del mismo.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que:  
la mezcla se purifica de al menos un compuesto de metal y/o un componente del mismo y en la que se recupera una mezcla purificada y/o se recupera el precipitado de la mezcla y el al menos un compuesto de metal y/o uno o más componentes del mismo se recuperan del precipitado.
3. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de heteropoliácido o anión de heteropoliácido es al menos 0,1 equivalente, en relación al compuesto de metal y/o el componente del mismo.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la cantidad de heteropoliácido o anión de heteropoliácido es al menos 1 equivalente en relación al compuesto de metal y/o el componente del mismo.
5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el mencionado compuesto de metal y/o componente del mismo consiste en al menos un átomo de metal y/o al menos un ligando o al menos un ión de metal y/o al menos un contraión y/o al menos un ligando.
6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el mencionado compuesto de metal es un compuesto de metal presente en una fase coloidal.
7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el heteropoliácido o anión de heteropoliácido se selecciona del grupo de heteropoliácidos y aniones de tipo Keggin.
8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto de metal se basa en al menos un metal del grupo que consiste en: Rh, Ru, Ir, Pd y Pt.
9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5-8, en el que al menos uno de los ligandos se selecciona del grupo que consiste en moléculas orgánicas e inorgánicas con propiedades donadoras de electrones, preferiblemente del grupo que consiste en moléculas que contienen uno o más enlaces insaturados y de moléculas que contienen uno o más heteroátomos, seleccionados del grupo que consiste en P, S, N y O.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que al menos uno de los ligandos se selecciona del grupo que consiste en ligandos que contienen fosfinas, nitrógeno y/u oxígeno, dienos cíclicos, trienos cíclicos, CO y H<sub>2</sub>O.
11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto de metal procede del grupo que consiste en complejos precursores [Rh((R,R)-Me-DuPHOS)(COD)]BF<sub>4</sub> ((R,R)-Me-DuPHOS = (-)-1,2-bis((2R,5R)-2,5-dimetilfosfolano)benceno), [Ru((R)-BINAP)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NEt<sub>3</sub> (R)-BINAP = (R)-(+)-2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo, Pd(OAc)<sub>2</sub>, Rh(CO)(H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NiNO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>.
12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que el heteropoliácido o anión de heteropoliácido, se suspende en dicha mezcla y se elimina con posterioridad de allí.
13. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto de metal es un catalizador o restos del mismo.
14. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto de metal está en una fase homogénea, preferiblemente disuelto en un disolvente o presente en una fase coloidal.
15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-14 en el que la mencionada mezcla se origina a partir de hacer reaccionar agentes reaccionantes adecuados en una fase líquida, en presencia de al menos un catalizador de metal homogéneo y/o restos de catalizador, y donde el proceso además comprende poner en contacto la mezcla de reacción resultante después de la terminación de la reacción con un heteropoliácido o un anión de heteropoliácido, produciéndose de ese modo un precipitado que es sustancialmente insoluble en dicha reacción y separar la mezcla de reacción del material sólido.