



Int. Cl.²

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR SISTEMAS CATALITICOS DE PRODUCTOS BRUTOS DE HIDROFORMILACION", a favor de la firma italiana MONTEDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para recuperar complejos de metales de transición con ligantes orgánicos de productos brutos de reacción. En particular, se refiere a un procedimiento para la recuperación de complejos de rodio con fosfinas terciarias de productos brutos de reacción.

5.

Los complejos solubles constituidos por metales de transición, en particular rodio, con fosfinas terciarias simples o substituidas en calidad de ligantes, son catalizadores útiles en los procedimientos de hidroformilación de olefinas; estos complejos se utilizan, en el caso más frecuente, en presencia de un ligante en exceso con respecto al ligado al citado complejo.

10.



Por consiguiente resulta necesario recuperar el sistema catalítico empleado debido al elevado coste del metal y del ligante orgánico.

5. Se sabe que las fosfinas terciarias, debido a que son bases débiles, pueden extraerse de los líquidos orgánicos que las contienen por medio de soluciones acuosas de ácidos minerales.

10. El inconveniente de este método, cuando se aplica a productos brutos de reacción de los que debe recuperarse la trifenilfosfina presente como ligante de complejos de rodio, estriba en que deben utilizarse soluciones acuosas relativamente concentradas, así como un elevado exceso de ácidos minerales.

15. Se sabe también que las fosfinas terciarias - mediante reacción con soluciones acidoacuosas de aldehídos, en particular formaldehído - pueden dar lugar a aductos del tipo de sal de fosfonio según el esquema reaccional siguiente:



20. La fosfina se recupera de estos aductos mediante la simple adición de compuestos básicos.

25. Ahora se ha descubierto que, aplicando esta reacción a los productos brutos de hidroformilación o a las colas de la destilación que contienen trifenilfosfina libre y complejos solubles de rodio en forma de hidruros o carbonilos cerivalentes ligados a la propia fosfina, es posible obtener, utilizando solu-



5. ciones acuosas diluidas que contengan la cantidad estequiométrica de un ácido fuerte y formaldehído, una extracción sustancialmente cuantitativa de fosfina, mientras que el rodio precipita en forma de complejos sólidos cristalinos poco solubles, que son fácilmente separables de la fase orgánica que los contiene.

10. Un objeto de este invento consiste en proporcionar un procedimiento sencillo y económico para la recuperación de complejos de rodio y trifenilfosfinas, en forma fácilmente reutilizable, de los productos brutos de hidroformilación o de las colas de la destilación efectuada sobre el producto de reacción bruto para separar los productos útiles.

15. El presente invento se refiere a un procedimiento para recuperar rodio y trifenilfosfina de los productos brutos de hidroformilación o de las colas de la destilación a que se ha sometido el producto bruto; cuyo procedimiento consiste en tratar el líquido orgánico que los contiene con una solución acuosa de un
20. aldehído con 1 a 4 átomos de carbono y de un ácido fuerte en una relación molar comprendida, para ambos, entre 1 : 1 y 1 : 3 con respecto a la fosfina, a una temperatura comprendida entre 60° y 150°C, y en separar, por filtración, el complejo sólido de rodio así formado
25. y por decantación la solución acuosa que contiene la trifenilfosfina.

La trifenilfosfina sólida que contiene vestigios de compuestos de rodio puede obtenerse mediante alcalización de la solución acuosa.



La trifenilfosfina así extraída y el complejo de rodio sólido puede volverse a utilizar a continuación como un sistema catalítico en la reacción de hidroformilación.

5. Los aldehídos apropiados para el procedimiento según este invento son, de preferencia, los aldehídos alifáticos con 1 a 4 átomos de carbono, en particular formaldehído, isobutiraldehído, etc.

10. Los ácidos apropiados para el procedimiento son ácidos minerales fuertes, en particular el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico y el ácido perclórico.

15. La temperatura con la que se lleva a cabo el procedimiento de este invento está comprendida entre 60° y 150°C, de preferencia entre 80° y 100°C; es particularmente ventajoso operar a la temperatura de ebullición de la mezcla.

La reacción puede llevarse a cabo en presencia de aire, pero se prefiere los gases inertes, como nitrógeno o monóxido de carbono.

20. Según una realización preferida del presente invento una mezcla de compuestos de elevada ebullición derivados de la hidroformilación de olefinas, de la que se han separado por destilación los productos deseados, conteniendo trifenilfosfina y rodio en forma de complejos solubles (hidruros o carbonilos ligados a la trifenilfosfina), se trata, bajo ebullición, con una solución acuosa conteniendo formaldehído y ácido clorhídrico en una relación molar 1:1, respectivamente, con respecto a la fosfina.

25.



Al termino de la reacción se separa por filtración, a la temperatura del ambiente, un complejo sólido cristalino, escasamente soluble, de clorhidrato de rodio-carbonilfosfina, que tiene la fórmula $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$, mientras que la solución acuosa se separa por decantación y se alcaliniza para extraer trifenilfosfina sólida conteniendo vestigios de compuestos de rodio que han pasado a la solución acuosa.

El compuesto $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ puede transformarse de nuevo, facilmente, en uno de los complejos de hidruro o carbonilo cerovalentes aptos para ser utilizados como catalizadores de hidroformilación o pueden utilizarse directamente en la reacción de hidroformilación cuando se opere en presoncia de una base orgánica para ligar el átomo de cloro.

La cantidad de producto recuperada viene condicionada por la solubilidad y depende de la concentración inicial de rodio.

Cuando el ácido que se utiliza es ácido sulfúrico se forman igualmente complejos sólidos de rodio-carbonilfosfina poco solubles; estos complejos presentan, a diferencia de los complejos obtenidos por tratamiento con HCl , una baja solubilidad en agua: en este caso una parte del rodio pasa a la solución acuosa (en una cantidad que depende de la cantidad del ácido utilizado), y es posible recuperarla de la solución acuosa junto con la trifenilfosfina por medio de un simple tratamiento alcalino, en forma directamente reutilizable.

Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar



mejor el presente invento industrial, sin que impliquen limitación del mismo.

EJEMPLO 1

5. 100 cm³ de una mezcla de aldehidos y otros
compuestos de elevada ebullición derivados de la hidro-
formilación de propileno y de la que se han recuperado,
mediante destilación, n- e iso-butiraldehidos, contienen
400 mg de rodio en forma de complejos solubles (hidruros
y carbonilos ligados a trifenilfosfina) y 18 g de tri-
10. fenilfosfina.

Se trata esta mezcla con 100 cm³ de solución
acuosa 1 molar en formaldehido y 1 molar en ácido clor-
hídrico. Después de hervir durante 15 minutos se filtra.
Se obtienen de este modo 2,6 g de Rh(CO)Cl(PPh₃)₂ sólido
15. (96% del teórico). Se decanta la solución acuosa sobre
el filtrado y se trata con carbonato sódico hasta reacción
alcalina.

16,5 g de trifenilfosfina sólida, conteniendo
vestigios de compuestos de rodio, se separan, se filtran,
20. se lavan con agua y se secan bajo vacío para utilizarlos
de nuevo, una vez más, en una sucesiva reacción de hidro-
formilación.

El complejo de clorhidrato de rodio-carbonil-
fosfina se vuelve a utilizar directamente en una reacción
25. de hidroformilación en presencia de una cantidad este-
quiométrica de una base orgánica para ligar el átomo de
cloro.

EJEMPLO 2

Se opera como en el ejemplo 1, pero se utiliza



ácido sulfúrico en lugar de ácido clorhídrico. Precipita un complejo cristalino de rodio y trifenilfosfina que contiene el 93% del rodio inicial.

5. Una parte de rodio pasa a solución acuosa y se precipita junto con la fosfina en forma soluble en los disolventes orgánicos y puede utilizarse de nuevo en la reacción.

- . -

N O T A

10. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 19691 A/74 del 23 de Enero de 1974.

15. 1. Procedimiento para recuperar sistemas catalíticos de productos brutos de hidroformilación, y en especial para recuperar rodio y trifenilfosfina de los citados productos brutos de hidroformilación o de las colas de la destilación a que se somete el propio producto bruto, caracterizado porque el líquido orgánico que los contiene se trata con una solución acuosa de un aldehído con 1 a 4 átomos de carbono y de un ácido fuerte en una relación molar comprendida, para ambos, entre 1:1 y 1:3 con respecto a la fosfina, a una temperatura comprendida entre 60° y 150°C, separándose el complejo de rodio sólido así formado por filtración y la solución acuosa que contiene trifenilfosfina por decantación.

25. 2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el aldehído es un

22 F



aldehido alifático elegido, de preferencia, entre formaldehido e isobutiraldehido.

5. 3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido fuerte se elige entre el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico y el ácido perclórico.

10. 4. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el aldehido y el ácido se utilizan en la relación molar preferida de 1:1 con respecto a la fosfina.

5. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de la reacción está comprendida, de preferencia, entre 80° y 100°C.

15. 6. Procedimiento para recuperar sistemas catalíticos de productos brutos de hidroformilación.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 8 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 22 de Enero de 1975

P. a.

JAMIE MCRA

P. P.

Firmado: JCSE L. MCRA