



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1722230 A3

(51)5 C 07 F 15/00, C 07 C 27/22

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

1

(21) 3423050/04
(22) 06.01.82
(46) 23.03.92 Бюл. № 11
(71) Юнион Карбид Корпорейшн (US)
(72) Эрнст Биллиг, Дэвид Роберт Брайэнт и
Джеки Дин Джэмерсон (US)
(53) 661.725.031.3.07 (088.8)
(56) Патент США
№ 4021463, кл. 260-429, опублик. 1977.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ
РОДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

(57) Изобретение относится к катализу, в частности к получению комплексных родиевых катализаторов ф-лы $\text{XRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, где X – галоген. Цель – упрощение процесса. Получение ведут окислением родиевого комплексного концентрата, из которого уда-

2

лено по меньшей мере 50 мас. % высококипящих продуктов конденсации с температурой кипения ниже, чем у свободного трифенилфосфинового лиганда данной среды, и по крайней мере 50 мас. % свободного трифенилфосфинового лиганда. Концентрат получают концентрированием отработанной среды гидроформилированием до 1–10 мас. % указанной среды. Окисление проводят воздухом при 90–175°C до тех пор, пока весь свободный трифенилфосфиновый лиганд не перейдет в соответствующую окись фосфина. Процесс проводят с последующей обработкой окисленного концентрата трифенилфосфином и диметилформамидом с использованием галогеноводородной кислоты при 130–190°C. 1 табл.

Изобретение относится к улучшенному способу получения комплексных родиевых катализаторов, который может найти применение в химической промышленности.

Цель изобретения – упрощение способа.

Указанные количества родия рассчитаны на свободный металл. Символом PR в формулах обозначен фенильный радикал.

Пример 1. Отработанную среду реакции гидроформилирования (полученную из непрерывного процесса гидроформилирования пропилена окисью углерода и водородом в синтезе масляного альдегида в присутствии родиевого комплексного катализатора состоящего из родиевого комплекса с окисью углерода и трифенилфосфином, и свободного трифенилфосфина, причем указанная среда содержит родий менее чем 400 ч./млн., каталитическая активность которой снизилась до ~ 30% от активности

свежего катализатора) концентрируют в тонкоплочном испарителе для удаления путем дистилляции масляного альдегида, присутствующих в указанной среде более 90 мас. % продуктов конденсации альдегидов, точка кипения которых ниже точки кипения указанного свободного триорганофосфорного лиганда, присутствующего в указанной среде. Получают в остатке дистилляции высоковязкий концентрат родиевого комплекса, составляющий менее чем ~ 6 мас. % указанной среды и содержащий ~ 8000 ч./млн. родия и небольшое количество свободного трифенилфосфинового лиганда (около 2,7 мас. % в расчете на полную массу указанного концентрата), причем остальную часть указанного концентрата составляют главным образом высококипящие побочные продукты конденсации альдегида (более чем 35 мас. % указанных побочных продуктов конденсации с точкой

(19) SU (11) 1722230 A3

кипения выше, нежели точка кипения указанного свободного трифенилфосфинового лиганда) и фосфиноксид. 675 г указанного концентрата родиевого комплекса окисляют воздухом при температуре около 90°C в течение около 24 ч (указанной окислительной обработки оказалось достаточно для превращения всего свободного фосфинового лиганда, присутствовавшего в указанном концентрате, в соответствующий фосфиноксид).

675 г указанного окисленного концентрата родиевого комплекса (по анализу он содержит 5,55 г родия) смешивают с 200 мл (около 34 моль-эквив в расчете на указанное количество родия) N, N-диметилформамида, 70,8 г (около 5 моль-эквив в расчете на указанное количество родия) трифенилфосфина и ~13 мл (~3 моль-эквив в расчете на указанное количество родия) концентрированной соляной кислоты в трехгорлой колбе, снабженной магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником, который нагревают до кипения и кипятят с обратным холодильником при перемешивании в течение ночи (при 149–180°C) при доступе воздуха.

После охлаждения до комнатной температуры указанную суспензию разбавляют 1 л метанола, а затем отфильтровывают и получают 5,12 г (влажного) указанного целевого $\text{ClRh}(\text{CO})(\text{Ph}_3)_2$ твердого продукта зеленоватого цвета. Количество оставшегося в фильтрате родия определяют по данным атомноадсорбционного анализа, он составляет 1,19 г или 34 мас. % от количества, содержавшегося в окисленном концентрате исходного металла. Количество выделенного родия в виде твердого $\text{ClRh}(\text{CO})(\text{Ph}_3)_2$ составляет ~66%. Элементный анализ, ИК-спектры и ^{31}P ЯМР подтверждают, что выделенный твердый продукт действительно является хлорокарбонилбис(трифенилфосфин)родием, указанной формулы.

Примеры 2–6. Серию образцов по 100 г концентрата родиевого комплекса, полученного по примеру 1, окисляют воздухом, как указано в таблице.

Использованная в каждом случае обработка воздуха является достаточной для превращения практически всего присутствующего в концентрате свободного фосфинового лиганда в соответствующий фосфиноксид.

Указанные образцы окисленного концентрата массой по 100 г (по данным анализа каждый содержит ~ 0,81 г родия) смешивают затем с 3 моль-эквив различных концентрированных галоидводородных кислот в расчете на указанное количество

родия, ~ 5 моль-эквив свободного трифенилфосфинового лиганда в расчете на указанное количество родия, и ~35 мл N, N-диметилформамида, после чего реакционный раствор кипятят с обратным холодильником в течение ночи (149–180°C), как описано в примере 1. Количество выделенного родия в виде твердого $\text{HalRh}(\text{CO})(\text{Ph}_3)_2$, строение которого подтверждено данным ИК-спектров, приводится в таблице.

Пример 7. Еще один образец родиевого концентрата родиевого комплекса массой 100 г, полученный по примеру 1, окисляют воздухом при температуре ~120°C в течение 24 ч. Указанной воздушной обработки оказалось достаточно для превращения всего присутствующего в концентрате свободного фосфинового лиганда в соответствующий фосфиноксид.

Образец 100 г окисленного концентрата (по данным анализа он содержит ~0,77 г родия) смешивают с ~3 моль-эквив концентрированной хлористоводородной кислоты в расчете на указанное количество родия, ~5 моль-эквив свободного трифенилфосфинового лиганда в расчете на указанное количество родия, ~35 мл N, N-диметилформамида, и реакционный раствор кипятят с обратным холодильником в течение ночи при ~ 140°C, как описано в примере 1. Количество выделенного родия в виде твердого $\text{ClRh}(\text{CO})(\text{Ph}_3)_2$ составляет 69%.

Пример 8. Образец концентрата родиевого комплекса массой 100 г, полученный по примеру 1, окисляют воздухом при 120°C в течение 24 ч. Указанной воздушной обработки оказалось достаточно для того, чтобы весь свободный фосфиновый лиганд, присутствовавший в концентрате, перешел в соответствующий фосфиноксид.

Затем указанный образец 100 г окисленного концентрата (по данным анализа он содержит ~ 0,76 г родия) смешивают с 46,5 мл диэтиламина, ~ 5 моль-эквив свободного трифенилфосфина в расчете на указанное количество родия, и ~3 моль-эквив концентрированной хлористоводородной кислоты в расчете на указанное количество родия, и полученный реакционный раствор перемешивают и нагревают в течение ночи при ~90°C в атмосфере газообразной окиси углерода до получения суспензии остатка $\text{ClRh}(\text{CO})(\text{Ph}_3)_2$ в растворе. После охлаждения до комнатной температуры указанную суспензию разбавляют ~200 мл метанола, а затем отфильтровывают. Количество родия, выделенного в виде твердого $\text{ClRh}(\text{CO})(\text{Ph}_3)_2$ (3,69 г), соответствует 72,4%.

Пример 9. Концентрат родиевого комплекса, полученный по примеру 1, массой 100 г окисляют воздухом при 120°C в течение ночи, причем указанной обработки оказалось достаточно для того, чтобы весь свободный фосфиновый лиганд в указанном концентрате превратить в соответствующий фосфиноксид.

Указанные 100 г окисленного концентрата родиевого комплекса (по данным анализа он содержит ~0,79 г родия) смешивают с 35 мл N, N-диметилформамида, 5 моль-эквив свободного трифенилфосфинового лиганда в расчете на указанное количество родия и 3 моль-эквив концентрированной хлористоводородной кислоты в трехгорлой колбе, снабженной термометром, магнитной мешалкой и обратным холодильником. Затем реакционный раствор нагревают до кипения с обратным холодильником и кипятят в течение ночи (149–180°C) при доступе воздуха до получения суспензии продукта $\text{ClRh}(\text{CO})(\text{Ph}_3)_2$. Затем указанную суспензию охлаждают и разбавляют ~100 мл этанола для дальнейшей десольюбилизации указанного осадка. Разбавленную суспензию (без выделения из нее осадка) нагревают до температуры кипения (с обратным холодильником) и добавляют раствор 3,2 г натрийборгидрида в 200 мл этанола в течение 15 мин, а затем реакционный раствор кипятят с обратным холодильником в течение еще 15 мин до получения суспензии осадка целевого продукта $\text{HRh}(\text{CO})(\text{Ph}_3)_3$. После охлаждения желтовато-зеленую твердую часть указанного целевого продукта $\text{HRh}(\text{CO})(\text{Ph}_3)_3$ выделяют фильтрованием, получают 366 г фильтрата. Количество родия, оставшегося в указанном фильтрате, составляет 0,09 г (11,4% по массе от содержания родия в окисленном концентрате – исходном материале). Количество родия, выделенного в виде $\text{HRh}(\text{CO})(\text{Ph}_3)_3$, соответствует общему выходу 88,6%. Инфракрасная спектроскопия.

Данные ИК-спектров подтверждают, что полученный продукт является гидридокарбонилтрис(трифенилфосфин)родием.

Предлагаемый способ позволяет проводить процесс в гомогенной фазе и тем самым упростить процесс.

Формула изобретения

Способ получения комплексных родиевых катализаторов общей формулы $\text{XRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, где X – галоген, путем окисления родиевого комплексного концентрата, полученного концентрированием отработанной среды гидроформилирования до 1–10 мас. % указанной среды и содержащего дезактивированный растворимый комплексный родиевый катализатор гидроформилирования, альдегидные продукты, высококипящие продукты конденсации альдегидов и свободный трифенилфосфиновый лиганд, с последующей обработкой окисленного концентрата трифенилфосфином и донором CO в среде смешивающегося с водой растворителя с использованием галогеноводородной кислоты при повышенной температуре, отличаясь от того, что, с целью упрощения процесса, используют концентрат, из которого удалено по меньшей мере 50 мас. % высококипящих продуктов конденсации с температурой кипения ниже, чем у свободного трифенилфосфинового лиганда данной среды, и по крайней мере 50 мас. % указанного свободного трифенилфосфинового лиганда, имеющегося в указанной среде, и по крайней мере, в основном все альдегидные продукты, который окисляют воздухом при 90–175°C до тех пор, пока весь свободный трифенилфосфиновый лиганд не перейдет в соответствующую окись фосфина, в качестве донора CO и растворителя используют диметилформамид и обработку ведут при 130–190°C в присутствии галогеноводородной кислоты.

Пример	Концентрированная кислота	Обработка воздухом		Содержание родия, %
		Температура, °C	Время, ч	
2	Хлористоводородная	120	24	89
3	Бромистоводородная	120	24	87,5
4	Иодистоводородная	120	24	85,7
5	Хлористоводородная	90	24	70
6	– " –	Нет		35