República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1101682-5 A2

* B R P I 1 1 0 1 6 8 2 A 2 *

(22) Data de Depósito: 15/04/2011
(43) Data da Publicação: 11/06/2013
(RPI 2214)

(51) Int.Cl.:
B01J 38/48

(54) Título: PROCESSO PARA RECUPERAÇÃO DE CATALISADORES DE COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

(73) Titular(es): Universidade Federal de Minas Gerais

(72) Inventor(es): Eduardo Nicolau dos Santos, Ricardo Silva Porto

(57) Resumo: PROCESSO PARA RECUPERAÇÃO DE CATALISADORES DE COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO. A matéria tratada relata um processo para recuperação de sistemas catalíticos compostos de ligantes bifuncionais e de complexos de metais de transição contendo esses ligantes, que consiste na adsorção dos ditos ligantes e complexos em sólidos contendo sítios ácidos, o tratamento desses sólidos com um a solução de caráter básico para a dissolução dos componentes cataliticamente ativos e e reutilização dos ditos componentes em um solvente apropriado para o processo catalítico. A tecnologia descrita pode ser aplicada em processos industriais da petroqulmica, química fina e de fármacos que utilizem, em pelo menos uma etapa, complexos de metais de transição como catalisadores.

PROCESSO PARA RECUPERAÇÃO DE CATALISADORES DE COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

A matéria tratada relata um processo para recuperação de sistemas catalíticos compostos de ligantes bifuncionais e de complexos de metais de transição contendo esses ligantes, que consiste na adsorção dos ditos ligantes e complexos em sólidos contendo sítios ácidos de Bronsted ou de Lewis, o tratamento desses sólidos com uma solução de caráter básico para a dissolução dos componentes cataliticamente ativos e a reutilização dos ditos componentes em um solvente apropriado para o processo catalítico.

A presente tecnologia pode ser aplicada em processos industriais da petroquímica, química fina e de fármacos que utilizem, em pelo menos uma etapa, complexos de metais de transição como catalisadores. Assim, a metodologia pode ser utilizada no fabrico de componentes de detergentes, plastificantes, monômeros de poliolefinas, fármacos, fragrâncias, entre outros. Por exemplo, pode ser aplicada em processos catalíticos como a hidroformilação, metátese ou oligomerização de olefinas, telomerização de dienos com nucleófilos, acoplamentos cruzados de Heck e Suzuki, entre outros.

O termo "Catálise Homogênea", normalmente, refere-se à catálise promovida por complexos de metais de transição em solução. O termo é, geralmente, utilizado em oposição à "Catálise Heterogênea" que é a catálise promovida por materiais sólidos como metais, óxidos e haletos metálicos. Embora a primeira classe de catalisadores tenha, em geral, várias vantagens sobre a segunda, tem uma grande desvantagem em processos industriais: a limitação de técnicas de recuperação e reutilização dos catalisadores. Entretanto, vários processos industriais de larga escala empregam "catalisadores homogêneos" simplesmente por não haver "catalisadores heterogêneos" com atividade e seletividade comparáveis para o processo específico.

Vários processos químicos industrialmente relevantes empregam complexos de metais de transição, na presença ou não de ligantes ancilares, como catalisadores. Alguns exemplos de destaque são a hidroformilação de

olefinas (processo oxo), oligomerização do eteno (processo SHOP ou Shell Higher Olefins Process), oxidação do eteno a acetaldeido (processo Wacker), carbonilação do metanol a ácido acético (Processo Monsanto e correlatos), entre outros.

A catálise por complexos de metais de transição apresenta dificuldades técnicas para a viabilização de processos contínuos em que é necessária a recuperação e reutilização do catalisador. A simples destilação dos produtos e reciclagem do resíduo de destilação pode levar ao acúmulo de subprodutos e a desativação térmica do catalisador. A recuperação do catalisador antes da etapa de destilação é sempre vantajosa e pode ser feita utilizando várias estratégias, tais como: precipitação e regeneração do catalisador antes da destilação; ancoragem dos catalisadores de complexos metálicos em sólidos ou macromoléculas através de ligações químicas iônicas ou covalentes e separação por filtragem; utilização de sistemas de solventes que são ou se tornam bifásicos após a reação catalítica, sendo que uma das fases contém o catalisador e a outra, os produtos. Algumas dessas estratégias já vêm sendo utilizadas em processos industriais, mas raramente as tecnologias podem ser amplamente aplicadas, sendo específicas para alguns processos. Um dos processos catalisados por metais de transição que emprega sistemas bifásicos líquido-líquido é a hidroformilação do propeno em água, catalisada por complexos de ródio na presença do sal trissódico da tris-(3-sulfonatofenil)fosfina (TPPTS), empregada como um ligante ancilar. Ao final da reação, os produtos n-butiraldeído e isobutiraldeido formam uma fase orgânica que pode ser separada facilmente da fase aquosa contendo o sistema catalítico, em um decantador. A fase contendo o catalisador é diretamente reciclada para o reator. O butiraldeido é produzido em uma escala de 400.000 tm/ano utilizando esta tecnologia. Apesar do grande sucesso industrial na hidroformilação do propeno, esta tecnologia está limitada a olefinas contendo no máximo cinco átomos de carbono devido, supostamente, à limitação difusional imposta pela baixa solubilidade em água de olefinas superiores. Entretanto, a hidroformilação de olefinas superiores é relevante para a

produção industrial de detergentes, plastificantes, aldeídos e álcoois de perfumaria, entre outros.

A utilização de sólidos trocadores de íons como suportes de catalisadores de metais de transição contendo carga iônica já foi relatada em vários trabalhos (Barbaro, P., Liguori, F. Chemical Reviews, 2009, v.109, p.515–529; Patente US5334755).

Uma nova tecnologia para a carbonilação do metanol utilizando como catalisador um complexo de ródio suportado em uma resina de troca iônica comercial foi recentemente revelada. Entretanto, a ancoragem de complexos de metais de transição em sólidos costuma apresentar algumas desvantagens já mencionadas, tais como a lixiviação do metal da superfície do sólido, a dificuldade de transferência de massa e energia, sendo essas últimas particularmente importantes quando o suporte sólido é um polímero orgânico, devido à microporosidade e má condutividade térmica, típica desses materiais.

A utilização de sólidos trocadores de íons para a recuperação de catalisadores de metais de transição é descrita em várias patentes. A patente US5208194 descreve um processo para a remoção de metais do grupo VIII, que consiste no contato de soluções orgânicas provenientes do processo catalítico contendo o catalisador, com resinas de troca iônica contendo o grupo ácido sulfônico. Após a absorção do catalisador por parte da resina, esse pode ser recuperado por vários meios, sendo recomendada a queima da resina e a recuperação do metal em uma forma adequada para a regeneração.

No documento de patente US5773665 é descrito um processo para a recuperação parcial do catalisador de ródio para hidroformilação em sua forma ativa. O efluente do reator de hidroformilação é passado por uma coluna que contém uma resina de troca iônica, onde são adsorvidos o catalisador na forma ativa e impurezas. Entretanto, parte do catalisador em sua forma inativa não é adsorvido e deve ser recuperado pela tecnologia convencional.

Na patente WO0209655 é relatado um processo para a recuperação de um hidreto de metal de transição do efluente de um reator de hidroformilação. O processo compreende o contato do efluente com um absorvente sólido de características ácidas, de modo que pelo menos parte do catalisador seja

adsorvido. O sólido contendo o catalisador adsorvido é tratado com um solvente ou uma mistura de solventes compatíveis com a reação catalítica, contendo hidrogênio molecular, de modo que o catalisador é recuperado tanto na forma ativa quanto na forma inativa.

As metodologias que utilizam a ancoragem dos catalisadores de complexos de metais de transição em polímeros orgânicos ou inorgânicos apresentam problemas de lixiviação do composto ativo e limitações de transferência de massa e calor. As metodologias que utilizam sistemas bifásicos líquido-líquido podem apresentar problemas de lixiviação do composto ativo, formação de emulsões e frequentemente, limitações difusionais do substrato no meio contendo o catalisador. Tecnologias envolvendo fluidos supercríticos como o dióxido de carbono em condições supercríticas dependem de ligantes especiais e custosos tais como fosfinas fluoradas. A recuperação dos catalisadores de hidroformilação pelo tratamento dos efluentes com resina de troca catiônica tem o escopo de aplicação limitado. Na patente WO0209655, a extensão da metodologia a outros sistemas catalíticos e complexos metálicos do grupo VIII foi mencionada. Entretanto, o método requer que o catalisador contido no efluente do reator tenha, pelo menos, um hidreto básico.

Há, portanto, a demanda pelo desenvolvimento de processos onde os catalisadores de metais de transição sejam facilmente recuperados sem introduzir problemas de transferência de massa e energia.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A Figura 1 mostra as estruturas dos aldeídos: produto 1 (**1**), produto 2 (**2**), produto 3 (**3**) e isômero (**4**).

A Figura 2 mostra as estruturas dos aldeídos: produto 1 (**5**) e produto 2 (**6**), produto 3 (**7**) e isômero (**8**).

DESCRIÇÃO DETALHADA DA TECNOLOGIA

A matéria tratada consiste em um processo para recuperação e reutilização de sistemas catalíticos compostos de ligantes bifuncionais e de

complexos de metais de transição contendo esses ligantes, que consiste na adsorção dos ditos ligantes e complexos em sólidos contendo sítios ácidos de Bronsted ou de Lewis, no tratamento desses sólidos com uma solução de caráter básico para a dissolução dos componentes cataliticamente ativos e na reutilização dos ditos componentes em um solvente apropriado para o processo catalítico.

Na catálise por complexos de metais de transição, sobretudo aqueles do final da série de transição, frequentemente são utilizados ligantes ancilares que têm como característica geral pelo menos uma funcionalidade química que se comporta como uma base de Lewis macia. Exemplos típicos desses ligantes são as fosfinas, fosfitos, carbenos N-heterocíclicos, difosfinas, difosfitos, carbenos N-heterocíclicos quelantes, diíminas, entre outros.

Assim, a matéria tratada utiliza ligantes bifuncionais como ligantes modificadores do processo catalítico, sendo que por uma das funcionalidades o ligante se coordena ao metal de transição, permanecendo ao menos outra funcionalidade não ligada ou reversivelmente ligada a ele. O grupo funcional que permanece ligado ao centro metálico deve possuir, preferencialmente, um caráter de base de Lewis macia. O grupo funcional que não se liga ao centro metálico, ou se liga fracamente, deve possuir, preferencialmente, um caráter de base de Lewis dura; e o centro metálico deve possuir, preferencialmente, um caráter de ácido de Lewis macio. Alguns dos ligantes que correspondem a essa característica contêm como funcionalidade que se coordena ao metal átomos de fósforo (III), como alquil ou aril fosfinas, alquil ou aril fosfitos, alquil ou aril fosforaminas, e em pelo menos um dos substituintes do átomo de fósforo uma funcionalidade nitrogenada, tal como aminas, piridinas, nitrilas, iminas, entre outras. Exemplos dessa classe de ligantes são: 2-(4-piridino)etildifenilfosfina, 4-(dimetilamino)fenildifenilfosfina e 1,3,5-triaza-7-fosfa-adamantano. Outro exemplo de classes de ligantes adequadas são os carbenos N-heterocíclicos de Arduengo, que contém uma funcionalidade amina em pelo menos um dos substituintes ligados aos nitrogênios contidos no ciclo.

Dentre o elenco de ligantes com essas características gerais, deve ser escolhido aquele que em um processo específico forneça um sistema catalítico

que apresente atividade e seletividade adequadas ao processo e que seja suficientemente estável no meio de reação.

A reação catalítica irá se processar na fase líquida, na presença de solventes apropriados, seja em um reator contínuo, seja em um reator de batelada. O efluente do reator, que pode conter reagentes não convertidos, produtos, ligantes e o catalisador, é posto em contato com um sólido com caráter ácido de Lewis duro, de modo que os ligantes livres ou coordenados ao centro metálico serão absorvidos pelo sólido.

Os sólidos com características adequadas para a absorção do catalisador e do ligante são as resinas de troca catiônica fortemente ácidas, tais como as de poliestireno/divinilbenzeno sulfonado, ou resinas de troca catiônica fracamente ácidas tais como as de ácido acrílico/divinilbenzeno. Poderão ser utilizados, também sólidos inorgânicos com boas propriedades de troca iônica tais como zeólitas ou sílicas funcionalizadas.

Acredita-se que esta absorção se dá, preferencialmente, pela reação entre o grupo funcional ácido de Lewis duro no sólido e o grupo funcional básico de Lewis duro do ligante. Ao ser adsorvido no sólido, o ligante arrasta o metal ao qual está coordenado através do grupo funcional ácido de Lewis macio. O sólido, contendo pelo menos parte do catalisador e dos ligantes, é separado por filtração e os demais componentes são separados por processos convencionais, tais como a destilação, cristalização ou extração.

Após a etapa de filtração, os complexos metálicos e os ligantes ligados ao sólido podem ser recuperados pelo tratamento com uma solução de caráter básico. A solução contendo uma base, de preferência, uma base de Lewis dura, irá reagir com o ácido conjugado formado pela interação do grupo funcional básico do ligante e o sólido. O ligante, em sua forma básica, irá para a solução, podendo estar ligado ao centro metálico ou não. Desta forma, o sistema catalítico composto por complexos metálicos e ligantes livres é transferido para a solução. O solvente da solução de caráter básico, anteriormente mencionado, pode ser um solvente adequado para a reação catalítica, caso este que a solução pode retornar diretamente ao reator. O solvente pode ainda ser evaporado e o sistema catalítico dissolvido em um

solvente apropriado para a reação catalítica é então retornado ao reator. Caso o solvente de tratamento e o solvente utilizado na reação catalítica sejam imiscíveis, o sistema catalítico pode ser extraído por processos de extração bifásica e a fase contendo o catalisador pode retornar à solução.

Como o processo catalítico em si é conduzido em solução, os problemas de transferência de energia são minimizados. O fato de o solvente utilizado poder ser monofásico e dissolver tanto o catalisador quanto os reagentes, faz com que os problemas de transferência de massa sejam minimizados. Em princípio, a metodologia pode ser aplicada a qualquer processo catalisado por metais de transição, desde que seja escolhido um ligante bifuncional apropriado. Assim, a metodologia pode ser estendida a outros processos catalíticos industrialmente relevantes, tais como a metátese de olefinas, a telomerização de dienos com nucleófilos, aos acoplamentos cruzados de Heck e Suzuki, entre outras reações. Além da recuperação do metal de transição, os ligantes utilizados em excesso, que podem ter um custo elevado, podem ser também recuperados pela metodologia ora apresentada.

O processo ora proposto pode ser melhor compreendido a partir da análise dos exemplos a seguir, não limitantes:

Exemplo 1:

Em um Schlenk sob atmosfera de argônio foram adicionados 820 mg (5 mmol; 0,769 mL) de eugenol, 0,3 mL de tetralina, 15 mL de tolueno e 29,1 mg (0,100 mmol) da 2-(4-piridino)etildifenilfosfina e 1,3 mg (0,0050 mmol) do bis[(1,5-ciclooctadieno)(μ-metoxi)ródio(I)]. A solução foi transferida para uma autoclave de aço inox sob atmosfera de argônio. A autoclave foi pressurizada com 60 atm (30 atm de CO e 30 atm de H_2) e posta em um banho a 100°C. A mistura foi agitada magneticamente por 24h. Amostras da fase líquida foram retiradas e analisadas por cromatografia a gás. Os produtos 1, 2 e 3 (Figura 1), além dos isômeros de dupla ligação, foram caracterizados por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas. A caracterização está coerente com o descrito no estado da técnica (da Silva, Ana C.; de Oliveira, Kelley C. B.; Gusevskaya, Elena V.; dos Santos, Eduardo N. *Journal of Molecular Catalysis*

A: Chemical (2002), 179, 133-141). A conversão do substrato e a distribuição dos produtos estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Produtos da hidroformilação do eugenol catalisada pelo sistema Rh/2-(4-piridino)etildifenilfosfina a 100 °C.

Tempo	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)			
		Isômero	Produto 1	Produto 2	Produto 3
2,5h	76	41	3	19	37
5h	95	33	6	23	38
7h	97	21	10	29	40
24h	97	0	16	40	44

Procedimento de Reciclagem do Catalisador.

a) A mistura reacional resultante do teste catalítico após 24 h foi transferida para um Schlenk contendo 500 mg da resina de troca catiônica comercial Amberlist 15, sob argônio e agitada magneticamente por 3h. A resina comercial foi previamente tratada pela lavagem com água, seguida de secagem à temperatura ambiente sob vácuo, a uma pressão de 5×10^{-2} bar, por duas horas. Em seguida, a fase líquida foi retirada do Schlenk e a resina foi lavada três vezes com etanol anidro. Após a terceira lavagem, a resina foi secada sob vácuo, a uma pressão de 5×10^{-2} bar, por 60 minutos, à temperatura ambiente. À resina foram adicionados 5 mL de uma solução aquosa saturada, sem corpo de fundo, de bicarbonato de sódio e 20 mL de tolueno, sendo que todos os solventes estavam isentos de oxigênio. A mistura foi agitada magneticamente por 3h e a fase de tolueno foi transferida para um Schlenk. A fase aquosa foi lavada duas vezes com 5 mL de tolueno e todas as frações de tolueno contendo o catalisador foram reunidas e utilizadas em uma nova reação de hidroformilação nas mesmas condições descritas anteriormente. Alíquotas foram retiradas nos períodos de 2,5; 5; 7 e 24 h e os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Produtos da primeira reciclagem do catalisador recuperado a 100°C.

Tempo	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)			
		Isômero	Produto 1	Produto 2	Produto 3
2,5h	70	27	3	19	44
5h	95	13	7	31	49
7h	96	8	11	32	49
24h	97	-	12	37	51

b) Ao término da reação utilizando o catalisador reciclado, o procedimento para reciclagem do catalisador foi repetido. Uma nova reação utilizando a solução de tolueno contendo o sistema catalítico foi iniciada com as mesmas quantidades de reagentes. Os resultados da segunda reciclagem do catalisador estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Produtos da segunda reciclagem do catalisador recuperado.

Tempo	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)			
		Isômero	Produto 1	Produto 2	Produto 3
2,5h	53	16	4	29	51
5h	94	7	7	33	53
7h	95	4	8	35	53
24h	95	-	10	37	53

c) Ao término da reação utilizando o catalisador reciclado pela segunda vez, o procedimento de reciclagem do catalisador foi repetido e uma nova reação utilizando a solução de tolueno contendo o sistema catalítico foi iniciada com as mesmas quantidades de reagentes. Os resultados da terceira reciclagem do catalisador estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Produtos da terceira reciclagem do catalisador recuperado.

Tempo	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)			
		Isômero	Produto 1	Produto 2	Produto 3
2,5h	50	24	2	26	48
5h	94	17	4	29	50
24h	96	-	10	37	53

Exemplo 2:

Em um Schlenk sob atmosfera de argônio, foram adicionados 820 mg (5 mmol; 0,769 mL) de eugenol, 0,3 mL de tetralina, 15 mL de tolueno e 29,1 mg (0,100 mmol) da 2-(4-piridino)etildifenilfosfina e 1,3 mg (0,0050 mmol) do bis[(1,5-ciclooctadieno)(μ-metoxi)ródio(I)]. A solução foi transferida para uma autoclave de aço inox sob atmosfera de argônio. A autoclave foi pressurizada com 60 atm (30 atm de CO e 30 atm de H_2) e posta em um banho a 80 °C. A mistura foi agitada magneticamente por 24h. Amostras da fase líquida foram retiradas e analisadas por cromatografia a gás. Os produtos (1, 2 e 3), além de isômeros de dupla ligação, foram caracterizados por cromatografia a gás, acoplada a um espectrômetro de massas. A conversão do substrato e a distribuição dos produtos estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Produtos da hidroformilação do eugenol catalisada pelo sistema Rh/2-(4-piridino)etildifenilfosfina a 80 °C.

Tempo	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)			
		Isômero	Produto 1	Produto 2	Produto 3
2,5h	96	17	-	30	53
5h	97	15	2	30	53
7h	97	12	4	32	52
24h	98	2	10	37	51

Procedimento de Reciclagem do Catalisador

a) A mistura reacional resultante do teste catalítico (hidroformilação do eugenol, exemplo 2) foi transferida para um Schlenk contendo 500 mg da resina de troca catiônica Amberlist 15, sob argônio e agitada magneticamente por 3h. A resina foi previamente lavada com água e secada à temperatura ambiente, sob vácuo, a uma pressão de 5 x 10^{-2} bar, por duas horas. Após este período, a fase líquida foi retirada do Schlenk e a resina foi lavada três vezes com etanol anidro. Após a terceira lavagem, a resina foi seca sob vácuo (5 x 10^{-2} bar) por 60 minutos à temperatura ambiente. À resina foram adicionados 5 mL de uma solução aquosa saturada, sem corpo de fundo, de bicarbonato de sódio e 20 mL de tolueno, sendo que todos os solventes estavam isentos de oxigênio. A mistura foi agitada magneticamente por 3h e a fase de tolueno foi transferida para um Schlenk. A fase aquosa foi lavada duas vezes com 5 mL de tolueno e as frações de tolueno contendo o catalisador foram reunidas e utilizadas em uma nova reação de hidroformilação nas mesmas condições descritas anteriormente. Alíquotas foram retiradas nos períodos de 2,5; 5; 7 e 24 h e os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Produtos da primeira reciclagem do catalisador recuperado a 80 °C.

Tempo	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)			
		Isômero	Produto 1	Produto 2	Produto 3
2,5h	87	9	-	36	55
5h	97	6	-	38	56
7h	97	5	3	37	55
24h	98	-	7	42	51

b) Ao término da reação utilizando o catalisador reciclado, o procedimento de reciclagem do catalisador foi repetido e uma nova reação utilizando a solução de tolueno contendo o sistema catalítico foi iniciada com as

mesmas quantidades de reagentes. Os resultados da segunda reciclagem do catalisador estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Produtos da segunda reciclagem do catalisador recuperado a 80 °C.

Tempo	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)			
		Isômero	Produto 1	Produto 2	Produto 3
2,5h	77	38	-	20	42
5h	85	38	-	20	41
7h	85	34	5	21	40
24h	97	11	21	32	35

c) Ao término da reação utilizando o catalisador reciclado pela segunda vez, o procedimento de reciclagem do catalisador foi repetido e uma nova reação utilizando a solução de tolueno contendo o sistema catalítico foi iniciada com as mesmas quantidades de reagentes. Os resultados da terceira reciclagem do catalisador estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Produtos da terceira reciclagem do catalisador recuperado a 80 °C.

Tempo	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)			
		Isômero	Produto 1	Produto 2	Produto 3
2,5h					
5h	59	17	-	31	53
24h	97	7	5	35	52

Exemplo 3:

Em um Schlenk sob atmosfera de argônio foram adicionados 890 mg (5 mmol; 0,860 mL) de éter metílico do eugenol, 0,3 mL de tetralina, 15 mL de tolueno, 30,5 mg (0,1 mmol) da 4-(dimetilamino)fenildifenilfosfina e 1,3 mg (0,005 mmol) do bis[(1,5-ciclooctadieno)(μ-metoxi)ródio(I)]. A solução foi

transferida para uma autoclave de aço inox sob atmosfera de argônio. A autoclave foi pressurizada com 60 atm (30 atm de CO e 30 atm de H_2) e posta em um banho a 100°C. A mistura foi agitada magneticamente por 24h. Amostras da fase líquida foram retiradas e analisadas por cromatografia à gás. Os produtos 4, 5 e 6, além dos isômeros de dupla ligação, foram caracterizados por cromatografia a gás, acoplada a um espectrômetro de massas. A conversão do substrato e a distribuição dos produtos estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Produtos da hidroformilação do éter metílico do eugenol catalisada pelo sistema Rh/4-(dimetilamino)fenildifenilfosfina a 80 °C.

Tempo	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)			
		Isômero	Produto 4	Produto 5	Produto 6
2h	49	-	-	33	67
4h	95	-	-	33	67
6h	100	-	-	33	67
24h	100	-	-	33	67

Procedimento de Reciclagem do Catalisador

A mistura reacional resultante do teste catalítico (hidroformilação do éter metílico do eugenol, exemplo 3) foi transferida para um Schlenk contendo 500 mg da resina de troca catiônica Amberlist 15, sob argônio e agitada magneticamente por 3h. A resina foi previamente tratada pela lavagem com água e secagem à temperatura ambiente sob vácuo, a uma pressão de 5×10^{-2} bar, por duas horas. Após este período, a fase líquida foi retirada do Schlenk e a resina foi lavada três vezes com etanol anidro. Após a terceira lavagem, a resina foi seca sob vácuo, a uma pressão de 5×10^{-2} bar, por 60 minutos, à temperatura ambiente. À resina foram adicionados 5 mL de uma solução aquosa saturada, sem corpo de fundo, de bicarbonato de sódio e 20 mL de tolueno, sendo que todos os solventes estavam isentos de oxigênio. A mistura foi agitada magneticamente por 3h e a fase de tolueno foi transferida para um Schlenk; a fase aquosa foi lavada duas vezes com 5 mL de tolueno e as

frações de tolueno contendo o catalisador foram reunidas e utilizadas em uma nova reação de hidroformilação nas mesmas condições descritas anteriormente. Alíquotas foram retiradas nos períodos de 2; 4; 6 e 24 h e os resultados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Produtos da primeira reciclagem do catalisador recuperado a 80 °C.

Tempo	Conversão (%)	Seletividade (%)			
		Isômero	Produto 4	Produto 5	Produto 6
2h					
4h	86	24	-	26	50
6h	97	24	-	26	50
24h	98	18	7	27	48

Exemplo 4:

Em um Schlenk sob atmosfera de argônio foram adicionados 890 mg (5 mmol; 0,860 mL) de éter metílico do eugenol, 0,3 mL de tetralina, 15 mL de tolueno, 15,7 mg (0,1 mmol) da 1,3,5-triaza-7-fosfa-adamantano e 1,3 mg (0,005 mmol) do bis[(1,5-ciclooctadieno)(μ-metoxi)ródio(I)]. A solução foi transferida para uma autoclave de aço inox sob atmosfera por argônio. A autoclave foi pressurizada com 60 atm (30 atm de CO e 30 atm de H_2) e posta em um banho a 80°C. A mistura foi agitada magneticamente por 24h. Amostras da fase líquida foram retiradas e analisadas por cromatografia gás. Os produtos 4, 5 e 6, além dos isômeros de dupla ligação, foram caracterizados por cromatografia a gás, acoplado a um espectrômetro de massas. A conversão do substrato e a distribuição dos produtos estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11: Resultado da hidroformilação do éter metílico do eugenol catalisada pelo sistema Rh/1,3,5-triaza-7-fosfa-adamantano a 80 °C.

Tempo	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)			
		Isômero	Produto 4	Produto 5	Produto 6
2h	5	-	-	35	65
4h	26	-	-	36	64
6h	52	-	-	36	64
24h	92	-	-	38	62

Procedimento de Reciclagem do Catalisador

A mistura reacional resultante do teste catalítico (hidroformilação do éter metílico do eugenol, exemplo 4) foi transferida para um Schlenk contendo 500 mg da resina de troca catiônica Amberlist 15, sob argônio e agitada magneticamente por 3h. A resina foi previamente tratada pela lavagem com água e secagem à temperatura ambiente sob vácuo, a uma pressão de 5×10^{-2} bar, por duas horas. Após este período, a fase líquida foi retirada do Schlenk e a resina foi lavada três vezes com etanol anidro. Após a terceira lavagem, a resina foi seca sob vácuo (5×10^{-2} bar) por 60 minutos à temperatura ambiente. À resina foram adicionados 5 mL de uma solução aquosa saturada, sem corpo de fundo, de bicarbonato de sódio e 20 mL de tolueno, sendo que todos os solventes estavam isentos de oxigênio. A mistura foi agitada magneticamente por 3h e a fase de tolueno foi transferida para um Schlenk; a fase aquosa foi lavada duas vezes com 5 mL de tolueno e as frações de tolueno contendo o catalisador foram reunidas e utilizadas em uma nova reação de hidroformilação nas mesmas condições descritas anteriormente. Alíquotas foram retiradas nos períodos de 2; 4; 6 e 24 h e os resultados estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultado da primeira reciclagem do catalisador recuperado a 80 °C.

Tempo	Conversão (%)	Seletividade (%)			
		Isômero	Produto 4	Produto 5	Produto 6
2h	4	64	-	-	36
4h	30	30	-	25	55
6h	37	30		25	55
24h	95	27	-	25	48

REIVINDICAÇÕES

1) **Processo para recuperação de catalisadores de complexos de metais de transição,** caracterizado por compreender as seguintes etapas:

a) contato de um efluente de reator com um sólido de caráter ácido;

b) separação do sólido da solução;

c) adição de uma substância de caráter básico ao sólido;

d) separação da fase líquida; e,

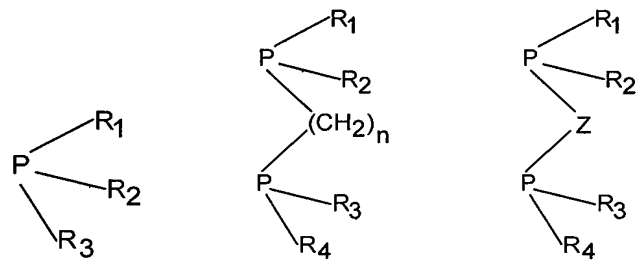
e) reciclagem do catalisador.

2) **Processo para recuperação de catalisadores de complexos de metais de transição**, de acordo com a reivindicação 1, etapa "a", caracterizado pelo efluente conter complexos de metais de transição com ligantes bifuncionais.

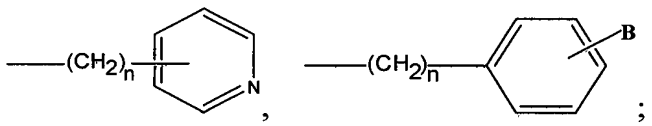
3) **Processo para recuperação de catalisadores de complexos de metais de transição**, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelos ligantes bifuncionais conterem pelo menos um grupo funcional que se coordene ao centro metálico e pelo menos um grupo funcional que não se coordene ou se coordene reversivelmente ao centro metálico, sendo que o segundo grupo funcional tenha as características de uma base de Bronsted.

4) **Processo para recuperação de catalisadores de complexos de metais de transição,** de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, caracterizado pelos ligantes bifuncionais serem preferencialmente selecionados do grupo compreendendo organofosfinas, organodifosfinas ou carbenos N-heterocíclicos.

5) **Processo para recuperação de catalisadores de complexos de metais de transição,** de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelas organofosfinas e as organodifosfinas apresentarem as seguintes fórmulas estruturais:



onde R_1, R_2, R_3, R_4, são = fenil, isopropil, terc-butil, cicloexil, $-(CH_2)_nB$,

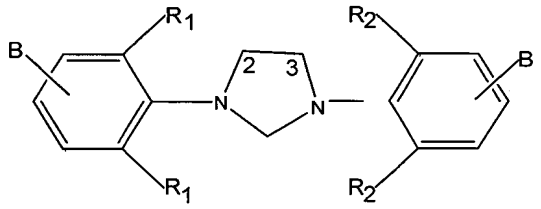


onde B = -H ou -NRR' e R= H, metil, etil, propil, butil e R'= H, metil, etil, propil,, butil, ou -NRR'= piperidil;

onde Z = 2,2'-dimetil-1,1'-bifenil ou 2,2'-dimetil-1,1'-binaftil; e,

n = 0, 1, 2, 3, 4.

6) **Processo para recuperação de catalisadores de complexos de metais de transição**, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelos carbenos N-heterocíclicos apresentarem as seguintes fórmulas estruturais:



onde o anel heterocíclico é imidazol-2-iledeno ou seu derivado saturado;

onde B = -H; metil; $-(CH_2)_nNRR'$ e R= H, metil, etil, propil, butil e R'= H, metil, etil, propil, butil, e NRR' = 3-piridil, 4-piridil, 3-piperidil, 4-piperidil;

n= 0,1, 2, 3, 4; e,

onde R_1, R_2 = metil, isopropil.

7) **Processo para recuperação de catalisadores de complexos de metais de transição**, de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelos centros metálicos dos complexos de metal de transição serem selecionados

dos grupos 8, 9, 10 e 11 da tabela periódica, preferencialmente Rh, Pd, Pt, Ru, Fe, Ni, Ir, Co, Cu e Au.

8) **Processo para recuperação de sistemas catalíticos**, de acordo com as reivindicações 1 a 7, caracterizado pelos complexos de ródio(I) contendo os ligantes bifuncionais serem preferencialmente selecionados do grupo compreendendo alquil, aril ou alquil-aril fosfinas.

9) **Processo para recuperação de sistemas catalíticos,** de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelos ligantes bifuncionais poderem conter pelo menos um substituinte com pelo menos uma base nitrogenada.

10) **Processo para recuperação de sistemas catalíticos,** de acordo com a reivindicação 1, etapa "a", caracterizado pelo sólido ser preferencialmente selecionado do grupo compreendendo resinas de troca catiônica na sua forma ácida.

11) **Processo para recuperação de catalisadores de complexos de metais de transição,** de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo sólido ser preferencialmente selecionado do grupo compreendendo resinas de troca catiônica de poliestireno/divinilbenzeno sulfonado ou de ácido acrílico/divinilbenzeno ou zeólitas ou sílicas funcionalizadas.

12) **Processo para recuperação de catalisadores de complexos de metais de transição**, de acordo com a reivindicação 1, etapa "c", caracterizado pela substância de caráter básico ser preferencialmente um composto iônico contendo íons hidrogenocarbonato.

13) **Processo para recuperação de catalisadores de complexos de metais de transição,** de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo solvente ou mistura de solventes que contém íons hidrogenocarbonato serem preferencialmente selecionados do grupo compreendendo água, etanol, metanol, acetona.

14) **Processo para recuperação de catalisadores de complexos de metais de transição,** de acordo com a reivindicação 1, etapa "e", caracterizado pela separação do catalisador e dos ligantes ser:

a) pela utilização direta da fase líquida contendo os componentes catalíticos; ou,

b) pela extração líquido-líquido dos componentes catalíticos da fase líquida, com um solvente imiscível e reutilização direta do extrato; ou,

c) pela evaporação da fase líquida, seguida pela redissolução dos componentes em um solvente apropriado para a catálise; ou,

d) pela extração líquido-líquido dos componentes catalíticos da fase líquida, com um solvente imiscível, evaporação do solvente da fase contendo o catalisador e ligantes e redissolução dos componentes em um solvente apropriado para a catálise.

15) **Processo para recuperação de catalisadores de complexos de metais de transição**, de acordo com a reivindicação 14a, caracterizado pela fase líquida ser preferencialmente selecionada do grupo compreendendo água, etanol, metanol ou acetona.

16) **Processo para recuperação de catalisadores de complexos de metais de transição**, de acordo com as reivindicação 14b, caracterizado pelo solvente de extração ser preferencialmente selecionado do grupo compreendendo tolueno, hexano, diclorometano, ou dicloroetano.

17) **Processo para recuperação de catalisadores de complexos de metais de transição,** de acordo com as reivindicação 14c, caracterizado pelo solvente imiscível ser preferencialmente selecionado do grupo compreendendo tolueno, hexano ou diclorometano, éter dietílico, éter de petróleo, ou pentano.

18) **Processo para recuperação de catalisadores de complexos de metais de transição**, de acordo com as reivindicação 14d, caracterizado pelo solvente imiscível ser selecionado do grupo compreendendo pentano, hexano, éter dietílico ou éter de petróleo e pelo solvente para redissolução ser selecionado do grupo compreendendo tolueno, hexano ou diclorometano.

19) **Processo para recuperação de catalisadores de complexos de metais de transição**, de acordo com as reivindicações 1 a 18, caracterizado por ser utilizado preferencialmente em reações de hidroformilação de olefinas ou

metátese, ou telomerização de dienos, ou acoplamento de Heck ou de Suzuki, ou hidrogenação de olefinas, cetonas ou iminas.

FIGURAS

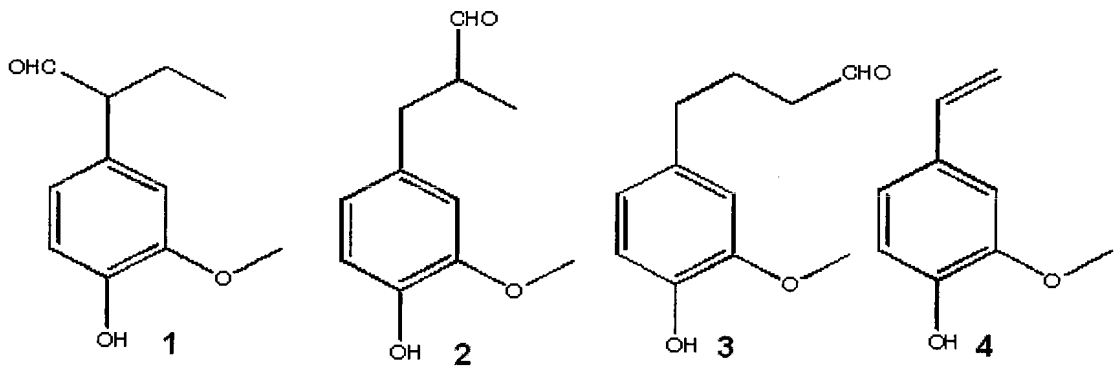


Figura 1

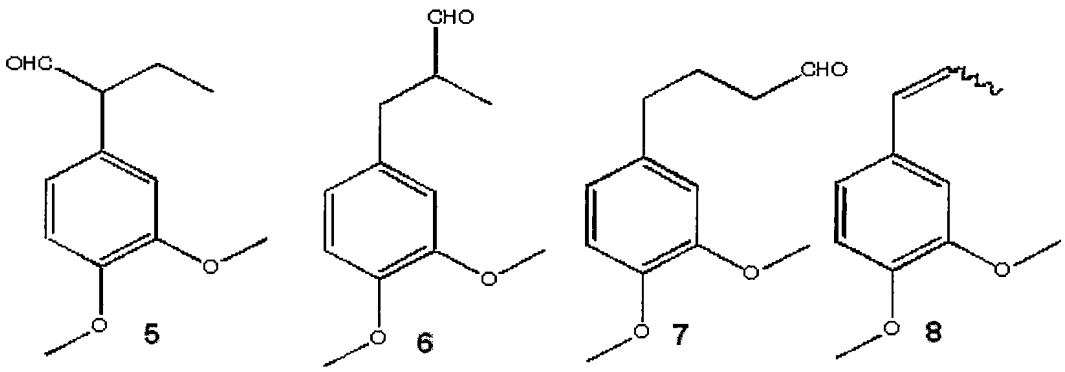


Figura 2

RESUMO

PROCESSO PARA RECUPERAÇÃO DE CATALISADORES DE COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

A matéria tratada relata um processo para recuperação de sistemas catalíticos compostos de ligantes bifuncionais e de complexos de metais de transição contendo esses ligantes, que consiste na adsorção dos ditos ligantes e complexos em sólidos contendo sítios ácidos, o tratamento desses sólidos com uma solução de caráter básico para a dissolução dos componentes cataliticamente ativos e a reutilização dos ditos componentes em um solvente apropriado para o processo catalítico.

A tecnologia descrita pode ser aplicada em processos industriais da petroquímica, química fina e de fármacos que utilizem, em pelo menos uma etapa, complexos de metais de transição como catalisadores.