

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 937**

51 Int. Cl.:  
**B01D 61/02** (2006.01)  
**C08F 2/38** (2006.01)  
**C07C 41/06** (2006.01)  
**C07C 67/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06841288 .1**  
96 Fecha de presentación: **07.12.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1976619**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.10.2008**

54 Título: **Procedimiento para la separación de catalizadores de complejos metálicos a partir de mezclas de telomerización**

30 Prioridad:  
**26.01.2006 DE 102006003618**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.05.2012**

73 Titular/es:  
**EVONIK OXENO GMBH  
PAUL-BAUMANN-STRASSE 1  
45772 MARL, DE**

72 Inventor/es:  
**BAUMGARTEN, Goetz;  
ORTMANN, Dagmara;  
KUPPINGER, Franz-Felix;  
BORGMANN, Cornelia y  
HOUBRECHTS, Stephan**

74 Agente/Representante:  
**Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 380 937 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

Procedimiento para la separación de catalizadores de complejos metálicos a partir de mezclas de telomerización.

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la separación de catalizadores de complejos metálicos a partir de mezclas de reacción que se obtienen en la telomerización.

10 La telomerización de olefinas no cíclicas con al menos dos dobles enlaces conjugados, en particular la preparación de derivados de 1-octa-2,7-dienilo mediante reacción de una mezcla de hidrocarburos con contenido en 1,3-butadieno, en particular craqueo-C<sub>4</sub>, con nucleófilos es una reacción descrita a menudo e investigada recientemente.

15 Los productos de telomerización que resultan en este caso a partir de dos moles de 1,3-butadieno y un mol de nucleófilo (aminas insaturadas, alcoholes insaturados y sus ésteres insaturados y éteres insaturados) son sustancias de partida para síntesis orgánicas. Los derivados con contenido en oxígeno son precursores para la preparación de alcoholes C<sub>8</sub> y olefinas C<sub>8</sub> lineales, en particular 1-octanol y 1-octeno. De nuevo, 1-octanol se utiliza, por ejemplo, para la producción de plastificantes. 1-octeno es un codiciado comonomero para la modificación de polietileno y polipropileno.

20 La telomerización de butadieno con un nucleófilo para dar derivados de octadienilo es catalizada mediante complejos metálicos, en particular compuestos de paladio.

25 Ejemplos de reacciones de telomerización se describen, entre otros, en E. J. Smutny, J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 6793; S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, Tetrahedron Lett. 1967, 2451; EP 0 561 779, US 3.499.042, US 3.530.187, GB 1 178 812, GB 1 248 593, US 3.670.029, US 3.670.032, US 3.769.352, US 3.887.627, GB 1 354 507, DE 20 40 708, US 4.142.060, US 4.146.738, US 4.196.135, GB 1 535 718, US 4.104 471, DE 21 61 750 y EP 0 218 100.

30 En el documento DE 195 23 335, la separación del sistema de catalizador tiene lugar mediante reacción del sistema catalizador con un ligando soluble en agua y la subsiguiente extracción con una mezcla de hexano/agua, en la que el producto de telomerización se obtiene en la fase de hexano y el catalizador se obtiene en la fase acuosa.

En el documento EP 0 561 779 se describe la separación del catalizador mediante destilación, precipitación o extracción.

35 En el documento DE 101 49 348 la separación del catalizador a partir de la mezcla de telomerización se realiza mediante destilación, extracción, precipitación o adsorción y, eventualmente, se vuelve en su totalidad o en parte a la reacción de telomerización.

40 En el documento DE 103 29 042 se hace referencia a los derechos de patente antes mencionados en relación con la telomerización.

En el documento DE 103 08 111 se describe en general la separación de sólidos presentes en forma disuelta o coloidal, en particular catalizadores a partir de disoluciones en disolventes no acuosos con ayuda de una membrana.

45 El documento US5243099A1 da a conocer un proceso para la telomerización de diolefinas conjugadas con un catalizador de complejo de paladio con ligandos de organofosfato en la relación 5:1. El catalizador se separa de la mezcla de reacción por medio de una ultrafiltración constantemente impulsada por presión.

50 El documento US5302750A1 da a conocer un proceso para la preparación de n-octanodienoles a partir de butadienos mediante telomerización con un catalizador de complejo de paladio con ligandos de organofosfato en presencia de aminas terciarias básicas, recuperándose y reciclándose el catalizador por medio de la tecnología de membrana. En este caso se emplean, por ejemplo, membranas de PVDF hidrófobas.

55 El documento EP1103303A da a conocer el uso de membranas para la separación de catalizadores de complejos de rodio-ligando de organofósforo a partir de una mezcla de reacción que contiene, entre otros, olefinas. Como materiales de la membrana se mencionan material cerámico o polidimetilsiloxano con un límite de separación (MWCO- siglas inglesas de corte del peso molecular) de aproximadamente 700 Da. La diferencia de presión asciende a 1 hasta 3,9 MPa. La diferencia en el producto de solubilidad es de 0 a 400  $\sqrt{(\text{kJ}/\text{m}^3)}$ . El procedimiento puede ser de múltiples etapas.

60 Lo desventajoso de los procedimientos conocidos por el estado de la técnica es la pérdida de catalizador que se manifiesta a menudo, en particular del metal de catalizador en la separación del sistema de catalizador a partir de la mezcla de reacción. En el caso de la separación térmica del sistema de catalizador se manifiesta a menudo una descomposición del catalizador de complejo metálico y el metal del catalizador de complejo se separa en las paredes

de los aparatos utilizados. A menudo, una recuperación del metal sólo es posible bajo una elevada complejidad. En particular, cuando el metal del catalizador es un metal noble caro, la rentabilidad del procedimiento de telomerización adolece de la pérdida de metal de catalizador caro en la separación del catalizador. Asimismo, se puede observar a menudo que mediante el procedimiento de separación, p. ej. mediante la separación térmica, la precipitación o la extracción disminuye la actividad del sistema de catalizador separado, de modo que al sistema de catalizador devuelto se le han de aportar grandes cantidades de catalizador de nueva aportación o son necesarias otras etapas de tratamiento con el fin de alcanzar la actividad deseada. Además, algunos de los procedimientos propuestos en el estado conocido de la técnica, en particular los procedimientos de extracción, son muy complejos.

5 Partiendo de este estado conocido de la técnica, la misión de la presente invención consistía en proporcionar un procedimiento que no presente una o varias de las desventajas de los procedimientos del estado conocido de la técnica. En particular, la misión de la presente invención consistía en proporcionar un procedimiento de separación sencillo en el que se pudiera separar preferiblemente el catalizador de complejo metálico, a ser posible de manera completa y con una pérdida de la actividad lo más baja posible.

10 Lo desventajoso de los procedimientos conocidos del estado de la técnica es, además, que la mayoría de las membranas estables frente a los disolventes conocidas no son estables frente a los álcalis o bien membranas estables frente a los álcalis no presentan ninguna estabilidad suficiente frente a los disolventes. Además, debería proporcionarse una membrana que no solo sea estable bajo las condiciones de reacción frente al sistema disolvente, sino también frente a las condiciones de reacción fuertemente alcalinas.

15 Sorprendentemente, se encontró que un catalizador de complejo metálico puede ser separado de manera sencilla a partir de una mezcla de telomerización, si la separación del catalizador de complejo metálico tiene lugar en una membrana bajo condiciones próximas a la reacción, empleándose en particular una membrana estable frente a los compuestos de metales alcalinos y frente a disolventes. De esta manera se consigue, además, que la actividad del catalizador de complejo metálico pueda ser conservada ampliamente y el catalizador de complejo metálico pueda ser separado ampliamente.

20 Por consiguiente, objeto de la invención es un procedimiento para la separación de un catalizador de complejo metálico a partir de una mezcla de reacción obtenida a partir de una telomerización, el cual se caracteriza porque el catalizador de complejo metálico se separa en al menos una membrana que es permeable para moléculas con una masa molar de hasta 1000 g/mol, en donde el ligando libre presente en la mezcla de reacción, elegido de un ligando de organofósforo o carbeno, es separado en la membrana y es devuelto a la telomerización, y en el que la membrana se elige de membranas que, en calidad de capa activa en la separación, presentan una capa polímera de nanofiltración estable frente a los álcalis y los disolventes a base de poliimidaz (PI), poliamidas (PA) aromáticas, poliamidimidaz (PAI), polibencimidazoles, acrilonitrilo/metacrilato de glicidilo (PANGMA), polibencimidazonas, poli(acrilonitrilo) (PAN), poli(ari)éter-sulfonas, poliésteres, poliéter-éter-cetonas (PEEK), policarbonatos (PC), politetrafluoroetileno, polibencimidazol (PBI), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), polipropileno (PP), polidimetilsiloxano (PDMS), o cuya capa activa en la separación está constituida por polímeros con una microporosidad intrínseca (PIM), o cuya capa activa en la separación se constituye a través de una membrana cerámica hidrofobizada.

25 El procedimiento de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que la actividad del catalizador separado se conserva ampliamente. Esto se debe, posiblemente, a que se evita una solvatación térmica del sistema de catalizador tal como se puede observar a menudo en procedimientos de separación térmicos. Además, el procedimiento es sencillo y evita el empleo de sustancias extrañas tal como es necesario en el caso de procedimientos de extracción o adsorción, lo cual alberga el riesgo de la impurificación del producto cuando el catalizador separado es aportado de nuevo a la telomerización.

30 En lo que sigue se describe a modo de ejemplo el procedimiento de acuerdo con la invención, sin que ésta, cuyo alcance de protección resulta de las reivindicaciones y de la parte descriptiva, deba limitarse al mismo. También las propias reivindicaciones pertenecen al contenido de divulgación de la presente invención. Si en lo que sigue se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos no sólo deben incluir los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que puedan obtenerse omitiendo valores individuales (intervalos) o compuestos.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención para la separación de un catalizador de complejo metálico a partir de una mezcla de reacción obtenida a partir de una telomerización se caracteriza porque el catalizador de complejo metálico se separa en al menos una membrana. En el caso de que en la mezcla de reacción de la telomerización a utilizar de acuerdo con la invención estén presentes, junto al catalizador de complejo metálico, además ligandos libres, en particular ligandos libres de carbeno u organofósforo, puede ser ventajoso que también estos ligandos libres sean separados en al menos una membrana. Con el fin de conseguir una separación del catalizador de complejo metálico y ligandos libres, eventualmente presentes, se emplea preferiblemente una membrana que sea más permeable al producto de telomerización que al catalizador de complejo metálico y, preferiblemente, también

más que para ligandos libres eventualmente presentes. La idoneidad de membranas puede determinarse de manera sencilla mediante ensayos previos en los que disoluciones de ensayo de catalizadores complejos y/o ligandos libres y productos de telomerización son hechas pasar sobre la membrana a ensayar y, a continuación, se analizan el permeado y el retenido obtenidos. De manera particularmente preferida, en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean membranas que, en virtud de sus propiedades químicas o físicas, son adecuadas para retener al catalizador de complejo metálico y/o al ligando libre (en particular ligando de carbeno y/o organofósforo) en comparación con el producto de telomerización en una medida de al menos 60%.

Otra premisa para la utilidad de la membrana consiste en que la membrana debería ser estable frente a todos los compuestos presentes en la mezcla de reacción de telomerización, en particular frente a disolventes y compuestos de carácter básico eventualmente presentes, en particular compuestos de los metales alcalinos. Por lo tanto, preferiblemente se emplean membranas que, en calidad de capa activa en la separación, presentan una capa polímera de nanofiltración estable frente a álcalis y disolventes a base un material elegido de poliimidaz (PI), poliamidas (PA) aromáticas, poliamidimidaz (PAI), polibencimidazoles, acrilonitrilo/metacrilato de glicidilo (PANGMA), polibencimidazolonas, poliacrilonitrilo (PAN), poliariléterulfonas, poliésteres, poliéter-éter-cetonas (PEEK), policarbonatos (PC), politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), polipropileno (PP), poldimetilsiloxano (PDMS) y otros tal como se describen p. ej., en el documento EP 0 781 166 o DE 103 08 111 y en "Membranes" de I. Cabasso, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley and Sons, Nueva York, 1987, o se compone de uno de estos materiales. De manera particularmente preferida, en calidad de membranas se emplean aquellas que presentan PDMS o poliamidimida o se componen de estos materiales. Como membranas pueden emplearse en el procedimiento de acuerdo con la invención también aquellas cuya capa activa en la separación esté constituida por polímeros con una microporosidad intrínseca (PIM), o cuya capa activa en la separación se constituya a través de una membrana cerámica hidrofobizada. Membranas cerámicas hidrofobizadas con silanos de este tipo se describen, p. ej., en el documento DE 103 08 111.

El límite de exclusión (corte del peso molecular, MWCO) de membranas preferiblemente empleadas se encuentra por debajo de 1000 g/mol, preferiblemente por debajo de 600 g/mol, de manera particularmente preferida por debajo de 400 g/mol. Membranas de este tipo se pueden adquirir, p. ej., de HITK, Hermsdorf o GMT Rheinfelden. El límite de exclusión indica hasta qué masas molares en g/mol pueden las moléculas atravesar la membrana.

Junto a los materiales arriba mencionados, las membranas pueden presentar otros materiales. En particular, las membranas pueden presentar materiales de apoyo o soporte, sobre los que se aplica la capa activa en la separación. En el caso de membranas compuestas de este tipo, junto a la propia membrana se presenta además un material de apoyo. El documento EP 0 781 166 describe una selección de materiales de apoyo, documento al que se remite explícitamente. Además, en la membrana empleable de acuerdo con la invención pueden estar presentes materiales de refuerzo tales como, p. ej., partículas de óxidos inorgánicos o fibras inorgánicas tales como, p. ej., fibras cerámicas o de vidrio, que aumentan la estabilidad de las membranas, en particular frente a oscilaciones de presión o elevadas diferencias de presión.

De manera particularmente preferida, en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean membranas en las que el parámetro de solubilidad del producto de telomerización, en el caso de utilizar un alcohol como telógeno, en particular del éter obtenido en la telomerización se diferencia en relación con el parámetro de solubilidad (J. M. Prausnitz, Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Prentice-Hall, NJ, 1969, pág. 298) de la membrana empleada en al menos  $\pm 50 \sqrt{(\text{kJ}/\text{m}^3)}$ , preferiblemente en al menos  $\pm 50 \sqrt{(\text{kJ}/\text{m}^3)}$ , pero preferiblemente en no más de  $\pm 500 \sqrt{(\text{kJ}/\text{m}^3)}$ , preferiblemente en no más de  $\pm 400 \sqrt{(\text{kJ}/\text{m}^3)}$ .

La relación en volumen molar de los ligandos, en particular de los ligandos de carbeno u organofósforo (libres o unidos en un complejo) al producto principal de la telomerización, en el caso de utilizar alcohol como telógeno, es decir, en particular el éter, debería ser preferiblemente mayor-igual a 1,5, preferiblemente mayor-igual a 3,0 y, de manera particularmente preferida, mayor-igual a 3,5. Debido a la gran diferencia de volumen molar se consigue una separación particularmente buena de ligando y producto de hidroformilación en la membrana. Los parámetros de solubilidad y el volumen molecular pueden determinarse tal como se describe en el documento EP 0 781 166 B1, en particular en el párrafo [0053] y en los párrafos siguientes, así como en la bibliografía allí citada.

Las membranas se emplean en el procedimiento de acuerdo con la invención preferiblemente en forma de módulos de membrana. En estos módulos las membranas se disponen de manera que la cara del retenido de las membranas puede ser recorrida de manera que se contrarresta la polarización de la concentración de los componentes separados (el enriquecimiento de los componentes separados en la membrana) en este caso el sistema de catalizador-ligando y, además, se puede acentuar la fuerza impulsora necesaria (presión). El permeado es conducido conjuntamente en el espacio de acumulación del permeado en la cara del permeado de las membranas y es evacuado del módulo. Módulos de membrana habituales para membranas polímeras presentan las membranas en forma de discos de membrana, almohadillas de membranas o bolsas de membranas. Módulos de membrana habituales para membranas a base de soportes cerámicos presentan a éstos en forma de módulos tubulares. En el procedimiento de acuerdo con la invención, las membranas se emplean preferiblemente en forma de módulos de membrana, los módulos de membrana con sistemas de módulos de almohadillas de canales abiertos, en los que las

membranas son soldadas o pegadas térmicamente para formar bolsas o almohadillas de membranas, o módulos de enrollamiento de canales abiertos (Wide-spacer) en los que las membranas son pegadas o soldadas para formar bolsas de membranas o almohadillas de membranas y son enrollados con separadores en torno a un tubo recolector de permeado, o presentan los módulos de membrana en módulos tubulares. Módulos de membrana que presentan sistemas de afluencia de canales abiertos, en los que las membranas son soldadas o pegadas térmicamente para formar bolsos de membranas o almohadillas de membranas se pueden adquirir, p. ej., de la razón social Solsep, Apeldoorn (NL) y de la razón social MET, Londres (Reino Unido) bajo los nombres SR-5 o Starmem 240, el cual se puede preparar, por ejemplo, a partir de la poliimida con el nombre comercial P84 de Degusa AG, Düsseldorf. Módulos de membrana que presentan membranas tubulares sobre un soporte cerámico se pueden adquirir, p. ej., de la razón social Inocermic, Schmalkalden.

Para evitar depósitos sobre la membrana, el procedimiento se lleva a cabo preferiblemente de manera que las etapas de separación en la membrana, en particular la primera etapa de separación en la membrana se lleva a cabo con una velocidad de carga en la membrana de 0,1 a 15 m/s, preferiblemente 0,2 a 4 m/s, de preferencia de 0,3 a 1 m/s.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo con el empleo de una, dos o más membranas o con el empleo de uno, dos, o más módulos de membrana. En función del rendimiento de separación de la membrana y de la retención deseada, mediante la disposición en serie de varias membranas o módulos de membrana puede conseguirse la retención deseada. La disposición en serie puede tener lugar de manera que el retenido o el permeado, preferiblemente el permeado es conducido a una primera separación en membrana como material de alimentación a otra separación en membrana. Las separaciones en membrana que eventualmente siguen a la primera separación en membrana de acuerdo con la invención pueden llevarse a cabo bajo las mismas condiciones que la primera separación en membrana o bajo otras condiciones, en particular otras temperaturas o presiones.

Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención se hace funcionar de modo que la mezcla de telomerización sea conducida como corriente de alimentación (alimentación) sobre la membrana, y la corriente de retenido sea devuelta en parte a la membrana. En este caso, la corriente parcial que es devuelta a la membrana se reúne con la alimentación. La parte de la corriente de retenido que no es devuelta a la membrana se utiliza como corriente de alimentación para una o varias etapas de separación subsiguientes o bien se devuelve a la reacción.

Preferiblemente, la relación del caudal de corriente de permeado a corriente de alimentación (sin retenido devuelto) asciende a 1 a 5 hasta 1 a 20, preferiblemente de 1 a 7,5 hasta 1 a 12,5 y, de manera particularmente preferida, de 1 a 9 hasta 1 a 11. La relación del caudal puede ajustarse en el material retenido a través de una modificación de la presión diferencial en unión con una regulación cuantitativa en el retenido, referida a un caudal de permeado generado.

Puede ser ventajoso que el caudal que es conducido sobre la membrana sea claramente mayor que el caudal de la corriente de permeado, dado que de esta manera sencilla se puede ajustar una elevada velocidad de carga en la membrana. Preferiblemente, la relación del caudal de la corriente conducida sobre la membrana (corriente de alimentación incluido retenido devuelto) a corriente de permeado es de 100 a 10000 a 1, preferiblemente de 500 a 5000 a 1 y, de manera particularmente preferida, de 750 a 1250 a 1. Por lo tanto, preferiblemente se conduce en circuito un caudal relativamente elevado por encima de la membrana. La magnitud de la parte de la corriente de retenido que es devuelta a la reacción o es aportada a otra separación, resulta de la diferencia de la corriente de alimentación (sin retenido devuelto) y corriente de permeado.

El procedimiento de separación de acuerdo con la invención puede tener lugar como un proceso impulsado por presión. La separación en la membrana se lleva a cabo preferiblemente de manera que se presente una diferencia de presión de la cara del retenido a la cara del permeado de al menos 0,5 MPa, preferiblemente de 0,5 a 10 MPa, de preferencia de 1 a 5 MPa. Si se rebasa por debajo claramente la diferencia de presión mínima, el flujo de la transmembrana se hace demasiado pequeño. Si la presión diferencial supera claramente el valor de 10 MPa, entonces la mayoría de las membranas comienzan a compactarse, lo cual conduce asimismo a una disminución del flujo de la transmembrana.

El permeado obtenido en la membrana presenta preferiblemente una composición en la que la proporción de catalizador de complejo metálico y/o de ligando de organofósforo libre es de al menos 50%, preferiblemente al menos 70%, de manera particularmente preferida al menos 80% y, de manera muy particularmente preferida, más del 90% menor que en el retenido.

El permeado, el cual se obtiene conforme al procedimiento de la presente invención, puede elaborarse de manera habitual. Así, el permeado puede ser aportado a una etapa de separación térmica, p. ej. realizada a través de uno o varios sistemas de aparatos de separación térmica tales como, p. ej., evaporadores de capa delgada, evaporadores de película descendente, evaporadores instantáneos o columnas de destilación. Como producto de la cabeza se obtiene el producto de telomerización así como hidrocarburos que eventualmente no han reaccionado tales como, p.

ej., dienos, olefinas o compuestos alifáticos, eventualmente telógeno que no ha reaccionado y eventualmente disolvente empleado en la telomerización, que tiene una temperatura de ebullición en el intervalo de los productos de telomerización o menor, el cual puede ser aportado a una elaboración ulterior. Como producto del sumidero de este primer sistema de aparatos de separación se obtiene una mezcla que contiene al catalizador de complejo y/o ligando libre, eventualmente un disolvente que hierve a una mayor temperatura que el producto de telomerización así como compuestos de elevado punto de ebullición que resultan durante la telomerización. Este producto del sumidero, preferiblemente después de una expulsión de una parte de los compuestos de elevado punto de ebullición, lo cual puede tener lugar térmicamente o por medio de una filtración (en membrana) puede ser devuelto a la telomerización. El permeado que se obtiene conforme al procedimiento de la presente invención puede, sin embargo, aportarse también a una extracción, precipitación o adsorción descrita en el estado conocido de la técnica.

Con el fin de mantener lo más bajas posibles las pérdidas de catalizador, en particular de catalizador de complejo metálico activo, el procedimiento se lleva a cabo preferiblemente de manera que a través de la separación en membrana en una o varias membranas se separe de la mezcla de telomerización al menos el 80%, preferiblemente al menos el 90% y de manera particularmente preferida al menos el 95% del catalizador de complejo metálico presente originalmente en la mezcla de telomerización, y en etapas de separación subsiguientes se separen las restantes porciones del catalizador de complejo.

Puede ser ventajoso que a partir del permeado, antes de que éste sea aportado a la etapa de separación térmica, se separe una parte de las sustancias constitutivas. En particular, puede ser ventajoso separar sustancias constitutivas de este tipo a partir del permeado que, en las condiciones de presión en las que se lleva a cabo la etapa de separación térmica, se presentan en forma gaseosa. Sustancias constitutivas de este tipo pueden ser, p. ej., hidrocarburos que no han reaccionado o telógenos que no han reaccionado. Para la separación de estas sustancias constitutivas, el permeado se aporta preferiblemente a una desgasificación en la que el permeado es hecho descender a una presión menor, preferiblemente a una presión que es igual o como máximo 10% mayor que la presión en la etapa de separación térmica. Las sustancias presentes en forma gaseosa después del alivio de tensión se separan y pueden elaborarse o desecharse o bien devolverse directamente a la reacción. Los componentes del permeado remanentes, que continúan presentes en forma líquida, son aportados entonces a la etapa de separación térmica.

Mediante la separación acoplada de catalizador de complejo y/o ligando libre en la separación en membrana y subsiguiente separación convencional se consigue que el catalizador complejo pueda ser separado esencialmente de manera completa de la mezcla de telomerización de una manera relativamente moderada y, por lo tanto, puedan ser devueltas al proceso en su parte predominante, en forma activa. El catalizador inactivo que resulta eventualmente durante la separación térmica puede ser expulsado conjuntamente con los compuestos de elevado punto de ebullición y, p. ej., puede ser recuperado mediante elaboración para formar un metal elemental puro. El catalizador de complejo metálico separado en la separación en membrana y eventualmente en la subsiguiente separación convencional puede devolverse a la telomerización. Asimismo, el ligando libre, eventualmente presente en la mezcla de reacción, elegido preferiblemente de ligando de organofósforo o carbeno puede ser separado en la membrana y, eventualmente, en una subsiguiente separación convencional y devuelto a la telomerización.

En una forma de realización particularmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la mezcla de telomerización es conducida sobre la membrana en condiciones que se diferencian en relación con la presión y temperatura (en °C) como máximo de 0 a 50%, preferiblemente de 0 a 30% y, de manera preferida, de 0 a 10% de las condiciones de reacción de la telomerización. De manera particularmente preferida, la mezcla de telomerización se conduce sobre la membrana bajo condiciones que se diferencian, en relación con la presión y temperatura, como máximo menos en 0 a 50%, preferiblemente en menos de 0 a 30%, preferiblemente en menos de 0 a 10% y, de manera particularmente preferida, no se diferencian en absoluto de las condiciones de reacción de la telomerización.

Como mezclas de telomerización pueden emplearse en el procedimiento de acuerdo con la invención todas las mezclas de telomerización conocidas tal como se obtienen, p. ej., en el estado de la técnica arriba mencionado.

Como mezcla de reacción a partir de una telomerización se emplea preferiblemente una mezcla de telomerización que se obtiene mediante telomerización de olefinas no cíclicas con al menos dos dobles enlaces conjugados con al menos un nucleófilo (telógeno) utilizando un catalizador que contiene un metal del grupo 8, 9 ó 10 del Sistema Periódico de los Elementos.

En una telomerización preferida, como sustancias de partida pueden emplearse las olefinas puras no cíclicas con dobles enlaces conjugados, mezclas de diferentes olefinas de este tipo o mezclas de una o varias de las olefinas mencionadas con otros hidrocarburos. Preferiblemente, como sustancia de partida se emplea una mezcla de hidrocarburos que presenta las olefinas no cíclicas, preferiblemente una olefina no cíclica con al menos dos dobles enlaces conjugados, en mezcla con otros hidrocarburos.

De manera particularmente preferida, en la telomerización se emplean, en calidad de olefinas no cíclicas con dobles

enlaces conjugados, 1,3-butadieno y/o isopreno, en cada caso como sustancia pura, mezcla de las sustancias puras o en mezcla de una o de las dos olefinas con otros hidrocarburos. De manera muy particular, en la telomerización se emplea una mezcla como material de partida que contiene más de 90% en peso de hidrocarburos C<sub>4</sub> y, como olefina no cíclica, 1,3-butadieno.

5 Como sustancias de partida para la telomerización son particularmente adecuadas de manera preferida corrientes de hidrocarburos ricas en 1,3-butadieno. En calidad de corriente de hidrocarburos puede emplearse, en particular, un corte de hidrocarburos C<sub>4</sub>. Las corrientes de hidrocarburos pueden ser preferiblemente, p. ej., mezclas de 1,3-butadieno con otros hidrocarburos C<sub>4</sub> y C<sub>3</sub> o C<sub>5</sub>. Mezclas de este tipo resultan, por ejemplo, en procesos de disociación (craqueo) para la producción de etileno y propileno, en los que se hacen reaccionar gases de la refinería, nafta, gasóleo, LPG (gas licuado del petróleo), NGL (gas natural licuado), etc. Los cortes C<sub>4</sub> que resultan en los procesos como productos secundarios pueden contener, junto a 1,3-butadieno, monoolefinas (1-buteno, cis-but-2-eno, trans-but-2-eno, isobuteno), hidrocarburos saturados (n-butano, isobutano), compuestos acetilénicamente insaturados (etilacetileno (butino), vinilacetileno (butenino), metilacetileno (propino)) así como compuestos alénicamente insaturados (principalmente 1,2-butadieno). Además, estos cortes pueden contener pequeñas cantidades de hidrocarburos C<sub>3</sub> y C<sub>5</sub>. La composición de los cortes C<sub>4</sub> depende del respectivo proceso de separación, de los parámetros de funcionamiento y de la materia prima. Las concentraciones de los distintos componentes se encuentran típicamente en los siguientes intervalos:

Componente	% en masa
1,3-butadieno	25 – 70
1-buteno	9 – 25
2-buteno	4 – 20
isobuteno	10 – 35
25 n-butano	0,5 – 8
isobutano	0,5 – 6
Σ de compuestos acetilénicos	0,05 – 4
1,2-butadieno	0,05 – 2

30 En la telomerización preferida, cuya mezcla de reacción se emplea en el procedimiento de acuerdo con la invención, se emplean preferiblemente mezclas de hidrocarburos con un contenido en 1,3-butadieno mayor que 35% en masa.

Los hidrocarburos de partida pueden presentar a menudo trazas de compuestos de oxígeno, nitrógeno, azufre, halógeno, en particular de cloro y metales pesados que pudieran perturbar en el procedimiento de acuerdo con la invención. Por lo tanto, es conveniente separar primeramente estas sustancias. Compuestos perturbadores pueden ser, p. ej., dióxido de carbono o compuestos de carbonilo tales como p. ej., acetona o acetaldehído. La separación de estas impurezas puede tener lugar, p. ej., mediante lavados, en particular con agua o disoluciones acuosas, o mediante adsorción. Mediante un lavado con agua pueden separarse de la mezcla de hidrocarburos, en su totalidad o en parte, componentes hidrófilos tales como, por ejemplo, componentes nitrogenados. Ejemplos de componentes nitrogenados son acetonitrilo o N-metilpirrolidona (NMP). También pueden separarse, en parte, a través de un lavado con agua, compuestos oxigenados. El lavado con agua puede llevarse a cabo directamente con agua o bien con disoluciones acuosas que pueden presentar, p. ej., sales tales como p. ej., NaHSO<sub>3</sub> (documentos US 3.682.779, US 3.308.201, US 4.125.568, US 3.336.414 o US 5.122.236).

45 Puede ser ventajoso que la mezcla de hidrocarburos, después del lavado con agua, pase por una etapa de secado. El secado puede llevarse a cabo según procedimientos conocidos según el estado de la técnica. En el caso de la presencia de agua disuelta, el secado puede llevarse a cabo, p. ej., utilizando un tamiz molecular como agente de secado o mediante destilación azeótropa. El agua libre puede separarse mediante separación de fases, p. ej., con un coalescedor.

50 Pueden emplearse adsorbedores con el fin de separar impurezas en el intervalo de trazas. Esto puede ser ventajoso, particularmente cuando en la etapa de telomerización pasen a emplearse catalizadores de metales nobles que reaccionen ya a trazas de impurezas con una clara disminución de la actividad. A menudo, se separan a través de adsorbedores antepuestos compuestos nitrogenados o de azufre. Ejemplos de agentes de adsorción son óxidos de aluminio, tamices moleculares, zeolitas, carbono activo o arcillas impregnadas con metales (p. ej., documentos US 4.571.445 o WO 02/53685). Agentes de adsorción son comercializados por diversas firmas, por ejemplo por la razón social Alcoa bajo el nombre Selexsorb<sup>®</sup>, de UOP o de Axens, p. ej. con las series de producto SAS, MS, AA, TG, TGS o CMG.

60 La separación de compuestos acetilénicamente insaturados, eventualmente perturbadores, de la mezcla de hidrocarburos empleada en la telomerización puede tener lugar, p. ej., mediante extracción. Una extracción de este tipo es conocida desde hace tiempo y, como una etapa de elaboración, es un componente integral de la mayoría de las instalaciones que obtienen 1,3-butadieno a partir de craqueo-C<sub>4</sub>. Un procedimiento para la separación por

extracción de compuestos acetilénicamente insaturados a partir de craqueo-C<sub>4</sub> se describe, por ejemplo, en *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoffchemie Tomo. 34, Cuaderno 8, Agosto de 1981, páginas 343 – 346*. En el caso de este procedimiento, en una primera etapa se separan, mediante destilación por extracción con NMP con contenido en agua, los hidrocarburos varias veces insaturados así como los compuestos acetilénicamente insaturados de las mono-olefinas e hidrocarburos saturados. A partir del extracto de NMP se separan por destilación los hidrocarburos insaturados, y a partir del destilado de hidrocarburos se separan, mediante una segunda destilación por extracción con NMP con contenido en agua, los compuestos acetilénicamente insaturados con 4 átomos de C. En el caso del tratamiento de craqueo-C<sub>4</sub> se separa, mediante otras dos destilaciones, 1,3-butadieno puro, resultando como productos secundarios metilacetileno y 1,2-butadieno.

Opcionalmente, la separación de compuestos acetilénicos a partir de una corriente con contenido en 1,3-butadieno puede tener lugar utilizando uno o varios líquidos iónicos, p. ej. en calidad de agentes de extracción.

Las corrientes de hidrocarburos obtenidas mediante extracción, que contienen preferiblemente menos de 5% en peso de compuestos acetilénicos, pueden emplearse de manera particularmente preferida directamente como material de partida en la telomerización.

La separación parcial de los compuestos acetilénicamente insaturados a partir de la corriente de hidrocarburos a emplear puede llevarse a cabo, sin embargo, mediante hidrogenación selectiva de los compuestos acetilénicamente insaturados en presencia de dienos y monoolefinas, p. ej., en catalizadores con contenido en cobre, con contenido en paladio o mixtos.

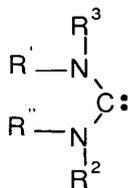
En calidad de compuestos acetilénicamente insaturados, las sustancias de partida empleadas en la telomerización contienen a menudo, en particular en el caso de utilizar mezclas de hidrocarburos C<sub>4</sub> que presentan 1,3-butadieno, en particular vinilacetileno y 1-butino.

La mezcla de telomerización empleada en el procedimiento de acuerdo con la invención procede preferiblemente de una telomerización en la que como sistema de catalizador se emplean catalizadores de complejos metálicos, en particular complejos de carbeno y metales, de los metales paladio (Pd), hierro (Fe), rutenio (Ru), osmio (Os), cobalto (Co), rodio (Rh), iridio (Ir), níquel (Ni) o platino (Pt). En calidad de ligandos pueden emplearse, p. ej., ligandos de fósforo tales como, p. ej., fosfinas, fosfininas, fosfinitos o fosfitos, tales como, p. ej., trifenilfosfinas, y/o ligandos de carbeno, pudiendo ser también ventajoso utilizar al mismo tiempo diferentes ligandos.

Preferiblemente, en calidad de catalizadores en la etapa de telomerización se emplean en la telomerización compuestos de paladio, en particular complejos de paladio y carbeno. Los ligandos en los catalizadores de complejos metálicos empleados como catalizador son, de manera particularmente preferida, compuestos de fósforo trivalentes o carbenos.

De manera particularmente preferida se utilizan catalizadores de complejos metálicos como catalizador en la telomerización que presentan al menos un carbeno estabilizado mediante heteroátomos en calidad de ligando. Ejemplos de ligandos de este tipo se describen, entre otros, en los documentos DE 101 28 144, DE 101 49 348, DE 101 48 722, DE 100 62 577, EP 1 308 157 y WO 01/66248. Estos documentos y, en particular, los ligandos allí descritos, pertenecen al contenido de divulgación de la presente solicitud. Además de ello, el complejo activo puede presentar aún otros ligandos. Los ligandos de carbeno pueden ser ligandos abiertos o ligandos cíclicos.

Preferiblemente, en la telomerización se emplea un complejo de paladio y carbeno en calidad de catalizador de telomerización que presenta un ligando de carbeno de la fórmula general (VIII)



VIII

con R<sup>2</sup>, R'', R' y R<sup>3</sup>, iguales o diferentes, hidrógeno o grupos hidrocarburo, en donde los grupos hidrocarburo, iguales o diferentes, son radicales lineales, ramificados o cíclicos elegidos del grupo de radicales alquilo con 1 a 50 átomos de carbono, radicales alqueno con 2 a 50 átomos de carbono, radicales alquino con 2 a 50 átomos de carbono y radicales arilo con 6 a 30 átomos de carbono, en los que al menos un átomo de hidrógeno puede estar reemplazado por un grupo funcional,

y/o R<sup>2</sup> y R'' y/o R' y R<sup>3</sup> son parte de un sistema cíclico el cual puede ser igual o diferente, que presenta un esqueleto de carbonos con 2 a 20 átomos de carbono y un átomo de nitrógeno conforme a la fórmula VIII, en donde no se cuentan los átomos de carbono de R<sup>2</sup> y R'' y/o R' y R<sup>3</sup> y en donde al menos un átomo de hidrógeno en el sistema cíclico puede estar reemplazado por un grupo funcional y/o al menos un átomo de carbono del sistema cíclico puede estar reemplazado por un heteroátomo, elegido del grupo consistente en S, P, O y N,

y/o R<sup>2</sup> y/o R<sup>n</sup> y/o R<sup>1</sup> y/o R<sup>3</sup> están unidos con un ligando L a través de un puente a base de 1 a 20 átomos de carbono, en donde no se cuentan los átomos de carbono de los radicales R<sup>2</sup>, R<sup>n</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup>,

y L es otro ligando que representa un donante de dos electrones neutro, parte de un sistema cíclico y/o un ligando aniónico, en donde los grupos funcionales pueden elegirse, p. ej., de los grupos: -CN, -COOH, -COO-alquilo, -COO-arilo, -OCO-alquilo, -OCO-arilo, -OCOO-alquilo, -OCOO-arilo, -CHO, -CO-alquilo, -CO-arilo, -O-alquilo, -O-arilo, -NH<sub>2</sub>, -NH(alquilo)-, -N(alquilo)<sub>2</sub>-, -NH(arilo)-, -N(alquilo)<sub>2</sub>-, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -ferrocenilo, -SO<sub>3</sub>H y -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, en donde los grupos alquilo pueden contener, p. ej. 1-24 y los grupos arilo pueden contener p. ej. 5 a 24 átomos de carbono. La preparación de ligandos de este tipo puede tomarse, p.ej., del documento DE 101 48 722.

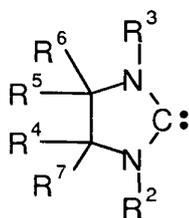
10 Preferiblemente, en la telomerización, cuya mezcla de reacción se conduce sobre la membrana en el procedimiento de acuerdo con la invención, se emplea un complejo de paladio y carbeno en calidad de catalizador de la telomerización que presenta un ligando de carbeno de la fórmula general (VIII), con

R<sup>2</sup>; R<sup>3</sup>: iguales o diferentes, grupos alquilo con 1 a 24 átomos de carbono cíclicos o alicíclicos, lineales, ramificados, sustituidos o no sustituidos, o grupos arilo con 6 a 24 átomos de carbono mono- o poli-cíclicos, sustituidos o no sustituidos o heterociclo con 4 a 24 átomos de carbono mono- o poli-cíclico, sustituido o no sustituido, y al menos un heteroátomo del grupo N, O, S,

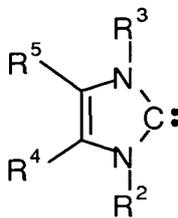
R', R'': iguales o diferentes

20 hidrógeno, alquilo, arilo, heteroarilo, -CN, -COOH, -COO-alquilo, -COO-arilo, -OCO-alquilo, -OCO-arilo, -OCOO-alquilo, -OCOO-arilo, -CHO, -CO-alquilo, -CO-arilo, -O-alquilo, -O-arilo, -NH<sub>2</sub>, -NH(alquilo)-, -N(alquilo)<sub>2</sub>-, -NH(arilo)-, -N(alquilo)<sub>2</sub>-, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -ferrocenilo, -SO<sub>3</sub>H y -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, en donde los grupos alquilo pueden contener 1-24 y los grupos arilo y heteroarilo pueden contener 5 a 24 átomos de carbono, y los radicales R' y R'' pueden ser también parte de un anillo alifático o aromático puenteante.

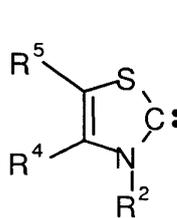
25 De manera muy particularmente preferida, se emplean ligandos de carbeno que presentan un anillo de 5 miembros. Ligandos que presentan un anillo de 5 miembros empleados preferiblemente en el procedimiento de acuerdo con la invención son, p. ej., los de las fórmulas IX, X, XI y XII



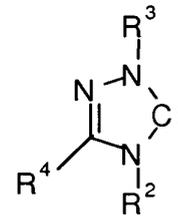
IX



X



XI



XII

30 con R<sup>2</sup>; R<sup>3</sup>: iguales o diferentes, grupos alquilo con 1 a 24 átomos de carbono cíclicos o alicíclicos, lineales, ramificados, sustituidos o no sustituidos, o grupos arilo con 6 a 24 átomos de carbono mono- o poli-cíclicos, sustituidos o no sustituidos o

35 heterociclo con 4 a 24 átomos de carbono mono- o poli-cíclico, sustituido o no sustituido, y al menos un heteroátomo del grupo N, O, S,

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>: iguales o diferentes

40 hidrógeno, alquilo, arilo, heteroarilo, -CN, -COOH, -COO-alquilo, -COO-arilo, -OCO-alquilo, -OCO-arilo, -OCOO-alquilo, -OCOO-arilo, -CHO, -CO-alquilo, -CO-arilo, -O-alquilo, -O-arilo, -NH<sub>2</sub>, -NH(alquilo)-, -N(alquilo)<sub>2</sub>-, -NH(arilo)-, -N(alquilo)<sub>2</sub>-, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -ferrocenilo, -SO<sub>3</sub>H y -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, en donde los grupos alquilo pueden contener 1-24 y los grupos arilo y heteroarilo pueden contener 5 a 24 átomos de carbono, y los radicales R' y R'' pueden ser también parte de un anillo alifático o aromático puenteante.

45 Ejemplos de ligandos de carbeno que corresponden a las fórmulas generales IX o X y complejos que contienen ligandos de este tipo se han descrito ya en la bibliografía científica (W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* 1997, 109, 2257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 2162; V.P.W. Böhm, C.W.K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 2000, 595, 186; documento DE 44 47 066).

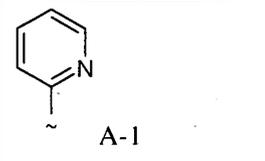
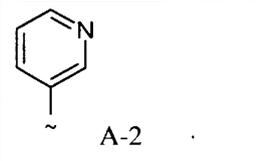
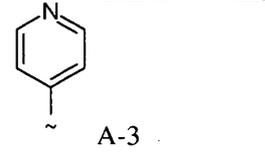
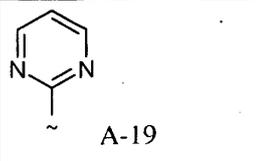
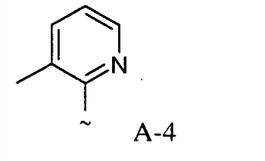
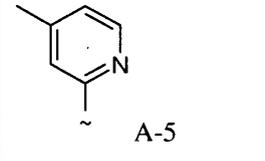
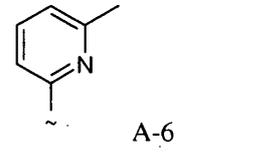
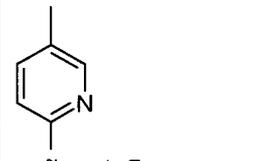
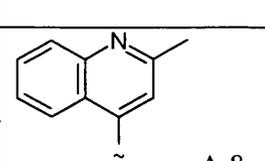
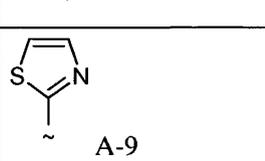
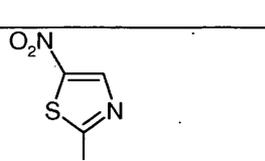
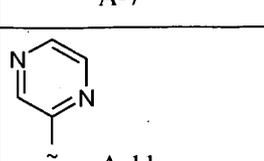
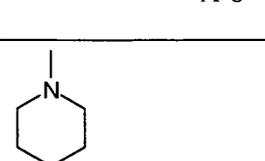
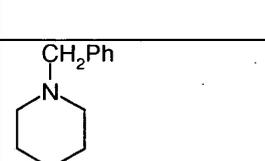
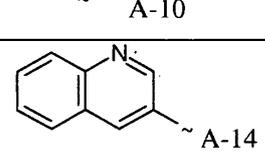
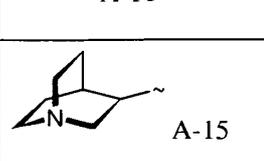
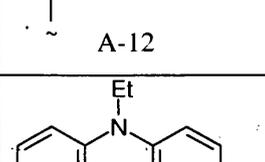
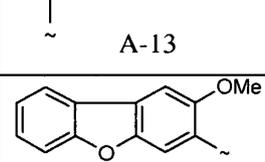
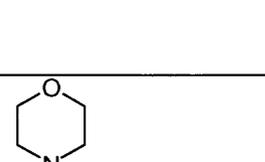
50 Los radicales R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden representar, en particular, un anillo mono- o poli-cíclico que contiene al menos un heteroátomo elegido de los elementos nitrógeno, oxígeno y azufre y que presenta, eventualmente, otros

5 sustituyentes elegidos de los grupos -CN, -COOH, -COO-alquilo, -COO-arilo, -OCO-alquilo, -OCO-arilo, -OCOO-alquilo, -OCOO-arilo, -CHO, -CO-alquilo, -CO-arilo, -arilo-, -alquilo-, -O-alquilo, -O-arilo, -NH<sub>2</sub>, -NH(alquilo)-, -N(alquilo)<sub>2</sub>-, -NH(arilo)-, -N(alquilo)<sub>2</sub>-, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -ferrocenilo, -SO<sub>3</sub>H y -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>. Los grupos alquilo presentan 1 a 24 y los grupos arilo presentan 5 a 24 átomos de carbono. En el caso de que Pd se utilice como metal del 8° a 10° grupo del Sistema Periódico, uno o los dos ligandos R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> presentan preferiblemente estos significados.

10 Los radicales R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y/o R<sup>7</sup> pueden ser en cada caso iguales o diferentes y pueden presentar al menos un sustituyente del grupo -H, -CN, -COOH, -COO-alquilo, -COO-arilo, -OCO-alquilo, -OCO-arilo, -OCOO-alquilo, -OCOO-arilo, -CHO, -CO-alquilo, -CO-arilo, -arilo, -alquilo, -alqueno, -alilo, -O-alquilo, -O-arilo, -NH<sub>2</sub>, -NH(alquilo)-, -N(alquilo)<sub>2</sub>-, -NH(arilo)-, -N(alquilo)<sub>2</sub>-, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -ferrocenilo, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, en donde los grupos alquilo contienen 1 a 24, preferiblemente 1 a 20, los grupos alqueno contienen 2 a 24, los grupos alilo contienen 3 a 24 y los grupos arilo mono- o poli-cíclicos contienen 5 a 24 átomos de carbono. Los radicales R<sup>4</sup> a R<sup>6</sup> pueden estar enlazados entre sí covalentemente, p. ej. a través de grupos (CH<sub>2</sub>) o (CH).

15 Los sustituyentes con átomos de hidrógeno de carácter ácido pueden presentar, en lugar de los protones, también iones metálicos o amonio.

20 Los radicales R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser de manera particularmente preferida radicales que se derivan de heteroalcanos, heteroalquenos y compuestos heteroaromáticos de 5 y 6 miembros tales como 1,4-dioxano, morfolina, γ-pirano, piridina, pirimidina, pirazina, pirrol, furano, tiofeno, pirazol, imidazol, tiazol y oxazol. En la siguiente Tabla se reproducen ejemplos completos para radicales R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> de este tipo. En ella, ~ designa en cada caso el punto de enlace al heterociclo de cinco anillos.

 A-1	 A-2	 A-3	 A-19
 A-4	 A-5	 A-6	 A-7
 A-8	 A-9	 A-10	 A-11
 A-12	 A-13	 A-14	 A-15
 A-16	 A-17	 A-18	

25 En el marco de esta invención, por ligandos de carbeno se entienden tanto los carbenos libres que pueden actuar como ligando como también carbenos coordinados a metal.

30 El metal del catalizador, en particular el paladio utilizado como metal del catalizador, a partir del cual se forman bajo condiciones de reacción los catalizadores activos, puede incorporarse en el proceso de la telomerización de diferentes maneras.

El metal (paladio) puede incorporarse en el proceso de la telomerización

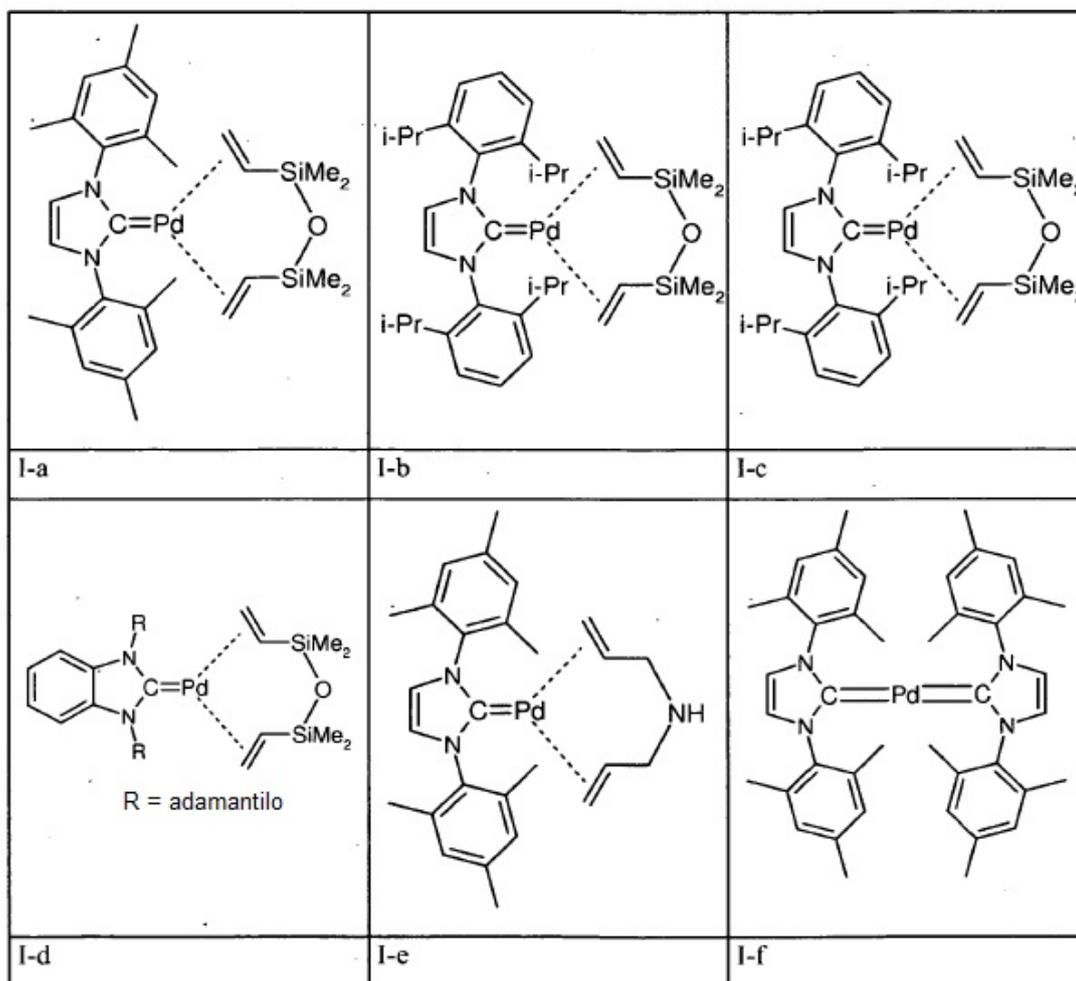
- a) como complejo de metal-carbeno (complejo de paladio-carbeno), presentándose el metal (paladio) preferiblemente en las etapas de oxidación (II) o (0) o
- b) en forma de compuestos metálicos (compuestos de paladio como precursores) a partir de los cuales se forman los catalizadores in situ,

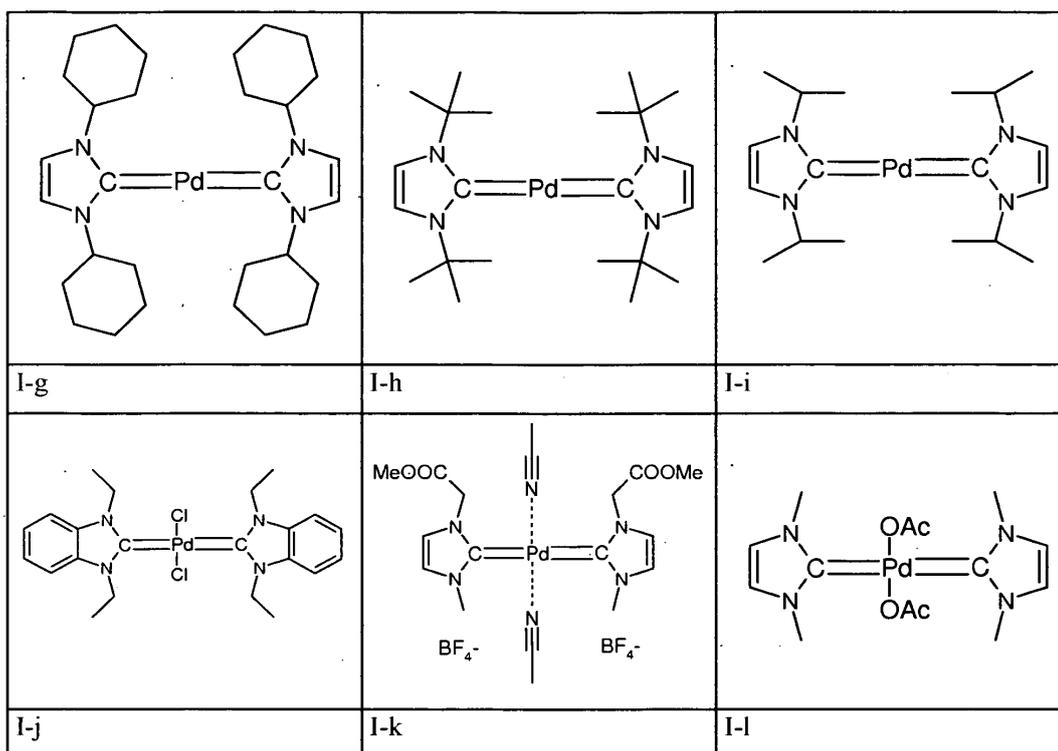
5

Con respecto a a)

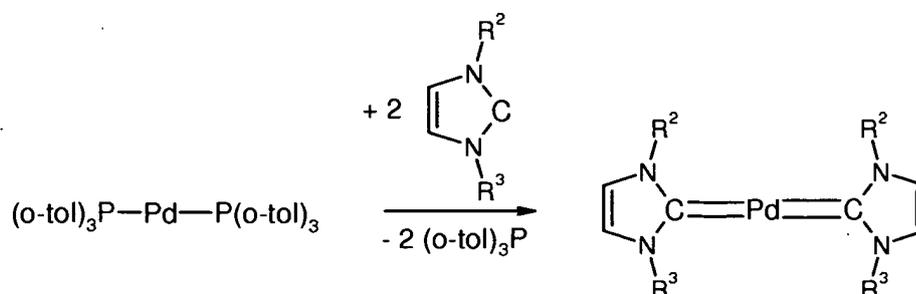
10

Ejemplos son complejos de paladio(0)carbeno-olefina, complejos de paladio(0)dicarbeno y complejos de paladio(II)dicarbeno, complejos de paladio(0)carbeno-1,6-dieno. En calidad de 1-6-dieno pueden actuar, por ejemplo, dialilamina, 1,1'-diviniltetrametildisiloxano, 2,7-octadieniléter o 2,7-octadienilaminas. Ejemplos los muestran las siguientes fórmulas I-a a I-e.





Los complejos de carbeno del paladio pueden prepararse de las más diversas maneras. Un modo sencillo es, por ejemplo, la reacción por adición de ligandos de carbeno o el intercambio de ligandos en complejos de paladio por ligandos de carbeno. Así, por ejemplo, los complejos I-f a I-i se pueden obtener mediante intercambio de los ligandos de fósforo del complejo bis(tri-*o*-tolilfosfin)paladio(0) (T. Weskamp, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 2000, 595, 186)



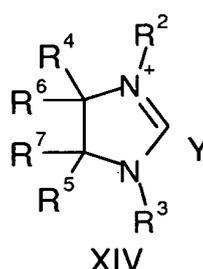
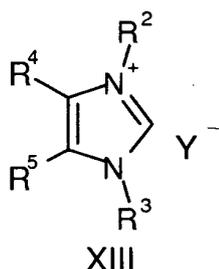
I-f      $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{mesitilo}$   
 I-g      $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{c-hexilo}$   
 I-h      $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{t-butilo}$   
 I-i      $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{i-propilo}$

Con respecto a b)

Como precursores de paladio pueden emplearse, por ejemplo: acetato de paladio(II), cloruro de paladio(II), bromuro de paladio(II), tetracloropaladato de litio, acetilacetato de paladio(II), complejos de paladio(0)-dibencilidenaetona, propionato de paladio(II), cloruro de bis(acetonitrilo)-paladio(II), dicloruro de paladio(II)-bistrifenilfosfano, cloruro de bis(benzonitrilo)-paladio(II), bis(tri-*o*-tolilfosfin)paladio(0) y otros complejos de paladio(0) y paladio(II).

Los carbenos según las fórmulas generales IX y X pueden emplearse en forma de carbenos libres o como complejos metálicos, o pueden crearse in situ a partir de precursores de carbeno.

En calidad de precursores de carbeno se adecuan, por ejemplo, sales de los carbenos conforme a las fórmulas generales XIII y XIV,



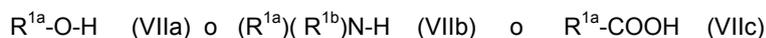
en donde  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  tienen el mismo significado que en las fórmulas IX y X para un grupo aniónico cargado de manera sencilla o de manera correspondiente a la estequiometría, proporcionalmente para un grupo aniónico múltiplemente cargado.

Ejemplos de Y son haluros, hidrógeno-sulfato, sulfato, alquilsulfonatos, arilsulfonatos, boratos, hidrógeno-carbonato, carbonato, carboxilatos de alquilo, carboxilatos de arilo y fenolatos.

A partir de las sales de los carbenos pueden liberarse los correspondientes carbenos, por ejemplo mediante reacción con una base.

La concentración del catalizador de complejo metálico, indicada formalmente en ppm (masa) en el metal de paladio, referida a la masa total, asciende en la mezcla de telomerización preferiblemente de 0,01 ppm a 1000 ppm, preferiblemente de 0,5 a 100 ppm, de manera particularmente preferida de 1 a 50 ppm. La relación [mol/mol] de ligando de carbeno o de organofósforo, preferiblemente de ligando de carbeno a metal, en particular a Pd, asciende preferiblemente a 0,01:1 hasta 250:1, de manera particularmente preferida a 1:1 hasta 100:1 y de manera muy particularmente preferida a 1:1 hasta 50:1. Junto a los ligandos de carbeno pueden presentarse en la mezcla de telomerización además otros ligandos, por ejemplo los ligandos de organofósforo arriba mencionados tales como, p. ej., trifenilfosfina.

Como nucleófilo (VII) se prefieren en la telomerización compuestos de las fórmulas generales



en donde  $R^{1a}$  y  $R^{1b}$ , independientemente uno de otro, se eligen de hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{22}$  lineal, ramificado o cíclico, un grupo alquenoilo, un grupo alquinilo, un grupo arilo  $C_5$  a  $C_{18}$  o un grupo -CO-alquilo- $(C_1-C_8)$  o un grupo -CO-arilo- $(C_5-C_{10})$ , pudiendo contener estos grupos sustituyentes elegidos del grupo -CN, -COOH, -COO-alquilo- $(C_1-C_8)$ , -CO-alquilo- $(C_1-C_8)$ , -arilo- $(C_5-C_{10})$ , -COO-arilo- $(C_6-C_{10})$ , -CO-arilo- $(C_6-C_{10})$ , -O-alquilo- $(C_1-C_8)$ , -O-CO-alquilo- $(C_1-C_8)$ , -N-alquilo $_2$ - $(C_1-C_8)$ , -CHO, -SO $_3$ H, -NH $_2$ , -F, -Cl, -OH, -CF $_3$ , -NO $_2$ , en donde los radicales  $R^{1a}$  y  $R^{1b}$  pueden estar enlazados entre sí a través de enlaces covalentes. Preferiblemente, en calidad de nucleófilos se emplean aquellos compuestos en los que los radicales  $R^{1a}$  y eventualmente  $R^{1b}$  son hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, terc-butilo, n-butilo, sec-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, octenilo, octadienilo, isononilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, fenilo, m-, o- o p-metilfenilo, naftilo, 2,4-di-terc-butilfenilo, 2,6-di-terc-butilmetilfenilo, hidrogenocarbilo, metilcarbonilo, etilcarbonilo, propilcarbonilo o fenilcarbonilo.

De manera particularmente preferida, en la telomerización, cuya mezcla de reacción se conduce sobre la membrana en el procedimiento de acuerdo con la invención, se emplean en calidad de nucleófilos (VII) agua, alcoholes, fenoles, polioles, ácidos carboxílicos, amoníaco y/o aminas primarias o secundarias. En especial, estos son:

- agua, amoníaco,

- monoalcoholes y fenoles tales como, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, alcohol alílico, n-butanol, i-butanol, octanol, 2-etilhexanol, isononanol, alcohol bencílico, ciclohexanol, ciclopentanol o 2,7-octadien-1-ol, fenol,

- dialcoholes tales como, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-butanodiol, 2,3-butanodiol y 1,3-butanodiol,

- compuestos hidroxí tales como, por ejemplo, éster del ácido  $\alpha$ -hidroxiacético,

- aminas primarias tales como, por ejemplo, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, 2,7-octadienilamina, dodecilamina, etilendiamina o hexametilendiamina,

- aminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, N-metilnilina, bis(2,7-octadienil)amina, dicitlohexilamina, metilciclohexilamina, piperidina, piperidina, morfolina, piperazina o hexametilnimina o

- ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico, ácido butenoico, ácido isobutenoico, ácido benzoico, ácido 1,2-bencenodicarboxílico (ácido ftálico).

De manera muy particularmente preferida, en calidad de nucleófilos (VII) se emplean en la telomerización metanol, etanol, 2-etilhexanol, octanol, octenol, octadienol, isopropanol, n-propanol, isobutanol, n-butanol, isononanol, ácido

fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido n-butanoico, ácido iso-butanoico, ácido benzoico, ácido ftálico, fenol, dimetilamina, metilamina, amoníaco y/o agua. Ventajosamente, en calidad de nucleófilo se emplea metanol.

5 Para la relación de nucleófilo a la olefina de partida con al menos dos dobles enlaces conjugados, a reaccionar en la telomerización, se ha de tener en cuenta el número de los átomos de hidrógeno activos en el telógeno. Así, por ejemplo metanol tiene un átomo de hidrógeno activo, etilenglicol tiene dos, metilamina tiene dos, etc.

10 Por cada mol de átomo de hidrógeno activo del nucleófilo, que puede reaccionar con la olefina de partida, se emplean preferiblemente 0,001 mol a 10 mol de olefina de partida en la reacción de telomerización. En el caso de una realización de la reacción de la telomerización con una fase líquida, se prefiere particularmente una relación de 0,1 mol a 2 mol de olefina de partida por cada mol de hidrógeno activo.

15 Puede ser ventajoso que la telomerización se lleve a cabo en presencia de un disolvente. Como disolventes para la reacción de telomerización puede emplearse el nucleófilo empleado, cuando se presenta en forma de líquido en las condiciones de reacción, y/o disolventes orgánicos inertes. Se prefiere la adición de disolventes en el caso de empleo de nucleófilos que se presentan en forma de sólidos bajo las condiciones de reacción o en el caso de productos que resultarían como sólidos bajo las condiciones de reacción de la telomerización. Disolventes adecuados son, entre otros, hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos tales como, por ejemplo, alcanos C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, mezclas de alcanos (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) inferiores, ciclohexano, ciclooctano, etilciclohexano, alquenos y polienos, vinilciclohexeno, los hidrocarburos C<sub>4</sub> procedentes de cortes de craqueo-C<sub>4</sub>, benceno, tolueno y xileno; disolventes polares tales como, por ejemplo, alcoholes terciarios y secundarios, amidas tales como, por ejemplo, acetamida, dimetilacetamida y dimetilformamida, nitrilos tales como, por ejemplo, acetonitrilo y benzonitrilo, cetonas tales como, por ejemplo, acetona, metilisobutilcetona y dietilcetona; ésteres de ácidos carboxílicos tales como, por ejemplo, éster etílico del ácido acético, éteres tales como, por ejemplo, dipropiléter, dietiléter, dimetiléter, metilociléter, metil-butilo terciario-éter, etil-butilo terciario-éter, 3-metoxioctano, dioxano, tetrahidrofurano, anisol, alquil- y aril-éter de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y polipropilenglicol, y otros disolventes polares tales como, por ejemplo, sulfolano, dimetilsulfóxido, carbonato de etileno, carbonato de propileno y agua. También pueden emplearse líquidos iónicos, por ejemplo sales de imidazolio o piridinio en calidad de disolventes. Los disolventes pueden emplearse solos o en forma de mezclas de diferentes disolventes.

35 A menudo es ventajoso llevar a cabo la reacción de telomerización en presencia de bases. Se prefieren componentes de carácter básico con un valor pK<sub>b</sub> menor que 7, en particular compuestos elegidos del grupo de las aminas, alcoholatos, fenolatos, sales de metales alcalinos o sales de metales alcalinotérreos.

40 En calidad de componente de carácter básico son adecuadas, por ejemplo, aminas tales como trialquilaminas, que pueden ser alicíclicas y/o de cadena abierta, amidas, sales de metales alcalinos y/o alcalinotérreos de ácidos carboxílicos alifáticos y/o aromáticos tales como acetatos, propionatos, benzoatos o bien correspondientes carbonatos, hidrógeno-carbonatos, alcoholatos de elementos alcalinos y/o alcalinotérreos, fosfatos, hidrógeno-fosfatos y/o hidróxidos, preferiblemente de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, cesio, compuestos de amonio y fosfonio. Como aditivo se prefieren hidróxidos de los elementos alcalinos y alcalinotérreos y sales de metales del nucleófilo (VII) según las fórmulas generales IV, V o VI.

45 
$$\begin{array}{ccc} \text{ROMe} & \text{R}^1\text{R}^2\text{NMe} & \text{RCOOMe} \\ \text{IV} & \text{V} & \text{VI} \end{array}$$

con Me = metal monovalente o equivalente de metal monovalente, R y R<sup>1</sup> con el significado tal como se ha indicado antes para R<sup>1a</sup> y R<sup>2</sup> con el significado tal como se ha indicado antes para R<sup>1b</sup>.

50 Preferiblemente, del componente de carácter básico se emplean 0,01% en moles a 10% en moles (referido a la olefina de partida), preferiblemente de 0,1% en moles a 5% en moles y, de manera muy particularmente preferida, de 0,2% en moles a 1% en moles.

55 La telomerización puede llevarse a cabo de forma continua o discontinua y no está limitada al empleo de determinados tipos de reactor. Ejemplos de reactores en los que puede llevarse a cabo la reacción son reactor de caldera con agitador, cascada de caldera con agitador, tubo de circulación y reactor de bucle. También son posibles combinaciones de diferentes reactores, por ejemplo un reactor de caldera con agitador con un tubo de circulación dispuesto a continuación.

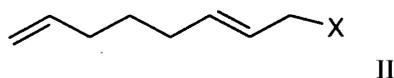
60 La telomerización no se lleva a cabo, con miras a un elevado rendimiento espacio-tiempo, preferiblemente hasta la conversión completa de la olefina de partida. Esto puede ser particularmente ventajoso cuando la olefina de partida es 1,3-butadieno. En este caso, se prefiere, en el caso de emplear metanol en calidad de nucleófilo, limitar la conversión a un máximo de 95%, de manera particularmente preferida a 88%.

La temperatura a la que se realiza la reacción de telomerización se encuentra preferiblemente en el intervalo de 10 a

180°C, preferiblemente en el intervalo de 30 a 120°C y, de manera particularmente preferida, en el intervalo de 40 a 100°C. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a la presión normal o a presión elevada, en particular a una presión elevada de 0,15 a 30 MPa, preferiblemente de 0,2 a 12 MPa, de manera particularmente preferida de 0,5 a 6,4 MPa y, de manera muy particularmente preferida, de 1 a 5 MPa.

Por lo tanto, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo, en la forma de realización preferida en la que la separación en membrana tiene lugar bajo condiciones que se encuentran dentro del intervalo de las condiciones de reacción de la telomerización, preferiblemente de modo que la separación en membrana se lleva a cabo a una temperatura preferiblemente de 5 a 180°C, de preferencia de 15 a 120°C y de manera particularmente preferida de 20 a 100°C. De manera muy particularmente preferida, la separación en membrana se lleva a cabo a una temperatura de 80 a 100°C. Preferiblemente, la separación en membrana tiene lugar, por el mismo motivo, a la presión normal o a una presión elevada, en particular a una presión elevada de 0,075 a 30 MPa, preferiblemente de 0,1 a 12 MPa, de manera particularmente preferida de 0,25 a 6,4 MPa y, de manera muy particularmente preferida, de 0,5 a 5 MPa.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse, en particular, para la preparación de un compuesto conforme a la fórmula II



en que X es un radical  $OR^{1a}$  o  $NR^{1a}R^{1b}$ , en donde  $R^{1a}$  y  $R^{1b}$ , independientemente uno de otro, se eligen de hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{22}$  lineal, ramificado o cíclico, un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo arilo  $C_5$  a  $C_{18}$  o un grupo  $-CO$ -alquilo- $(C_1-C_8)$  o un grupo  $-CO$ -arilo- $(C_5-C_{10})$ , en donde estos grupos pueden contener sustituyentes elegidos del grupo  $-CN$ ,  $-COOH$ ,  $-COO$ -alquilo- $(C_1-C_8)$ ,  $-CO$ -alquilo- $(C_1-C_8)$ ,  $-arilo$ - $(C_5-C_{10})$ ,  $-COO$ -arilo- $(C_6-C_{10})$ ,  $-CO$ -arilo- $(C_6-C_{10})$ ,  $-O$ -alquilo- $(C_1-C_8)$ ,  $-O$ - $CO$ -alquilo- $(C_1-C_8)$ ,  $-N$ -alquilo $_2$ - $(C_1-C_8)$ ,  $-CHO$ ,  $-SO_3H$ ,  $-NH_2$ ,  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-OH$ ,  $-CF_3$ ,  $-NO_2$ , y en donde los radicales  $R^{1a}$  y  $R^{1b}$  pueden estar enlazados entre sí a través de enlaces covalentes, a partir de una corriente de hidrocarburos con contenido en 1,3-butadieno.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse particularmente para el tratamiento de mezclas de telomerización que se obtienen en la preparación de compuestos de las fórmulas IIIa o IIIb



mediante reacción de 1,3-butadieno con un nucleófilo (VII) conforme a las fórmulas VIIa, VIIb o VIIc



en donde  $R^{1a}$  y  $R^{1b}$  tienen los significados arriba mencionados.

De manera particularmente preferida, con la telomerización se preparan compuestos de la fórmula II, en los que el X representa  $OR^{1a}$  o  $NR^{1a}R^{1b}$ , con

$R^{1a}$  igual a H, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, terc-butilo, n-butilo, sec-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, octenilo, octadienilo, isononilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, fenilo, m-, o- o p-metilfenilo, naftilo, 2,4-di-terc-butilfenilo, 2,6-di-terc-butilmetilfenilo, hidrógeno-carbonilo, metilcarbonilo, etilcarbonilo, propilcarbonilo o fenilcarbonilo y/o

$R^{1b}$  igual a H, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, terc-butilo, n-butilo, sec-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, octenilo, octadienilo, isononilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, fenilo, m-, o- o p-metilfenilo, naftilo, 2,4-di-terc-butilfenilo, 2,6-di-terc-butilmetilfenilo, hidrógeno-carbonilo, metilcarbonilo, etilcarbonilo, propilcarbonilo o fenilcarbonilo. De manera muy particularmente preferida, con el procedimiento de acuerdo con la invención se prepara un compuesto conforme a la fórmula IIIa con  $R^{1a}$  = hidrógeno, metilo, etilo, fenilo o metilcarbonilo. Los compuestos de las fórmulas IIIa y IIIb pueden presentarse tanto en la forma cis como también en la forma trans.

De manera muy particularmente preferida, con la telomerización se prepara un derivado de 2,7-octadienilo, en particular 1-metoxiocta-2,7-dieno, a partir del cual se puede preparar 1-octeno mediante hidrogenación de los dos dobles enlaces y subsiguiente separación de metanol.

La presente invención se describe a modo de ejemplo con ayuda de las Figuras 1 y 2, sin que la invención deba limitarse a esta forma de realización.

En la Fig. 1 se representa una ilustración esquemática de una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención. En esta forma de realización, los reaccionantes 1 de la telomerización y una corriente de retorno 6 se

alimentan al reactor R en el que tiene lugar la telomerización. En este caso, el reactor puede ser una caldera con agitador o un reactor tubular. La mezcla de la telomerización 2 se conduce directamente sobre la membrana M. La corriente de retenido 3 obtenida en la membrana se devuelve a la reacción. La corriente de permeado 4 obtenida en la membrana M se conduce a un dispositivo de separación térmica D, p. ej., en un evaporador de capa delgada. En éste tiene lugar una separación en producto de telomerización y eventualmente olefinas que no han reaccionado que abandonan el dispositivo de separación térmica en forma de la corriente 5, y una corriente 6 que contiene compuestos de elevado punto de ebullición y catalizador de complejo no separado en la separación en membrana y/o ligandos libres y se devuelve al reactor R.

En la Fig. 2 se representa esquemáticamente la reacción del proceso en la instalación de ensayo de acuerdo con el Ejemplo 1. El proceso se compone de una reacción en el reactor R con agitador incorporado y una nanofiltración N. Toda la instalación puede ser barrida con argón AR y se puede disponer de modo que esté exenta de oxígeno. Para la reacción, la mezcla de educto E, que contiene compuesto de paladio y ligando, se dispone en el reactor R y se hace reaccionar. El producto de reacción se transfiere a la nanofiltración N. A partir de la nanofiltración se obtiene en la membrana el permeado P que se compone predominantemente de producto de reacción. El retenido RT que resulta en la nanofiltración, que contiene tanto al catalizador como a los ligandos, se devuelve al reactor. Con el ello, se concentra la mezcla de catalizador-ligando separada.

En la salida del reactor puede tomarse una muestra de PRM para el análisis de la mezcla de reacción obtenida. Por medio de una bomba de alta presión HP, la mezcla de reacción se aporta a un circuito que conduce a la nanofiltración N. La bomba de recirculación RP procura la carga necesaria de la membrana. En el lado del permeado se retira de la nanofiltración el permeado P. En la tubería de salida para el permeado P está presente una posibilidad de toma de muestras para la toma de una muestra del permeado PP. En la tubería de salida del retenido procedente de la nanofiltración está presente un dispositivo de toma de muestras con el cual se puede tomar una muestra del retenido PR para fines de análisis.

El siguiente Ejemplo ha de explicar con mayor detalle la invención, sin limitar el alcance de protección que resulta de las reivindicaciones y de la parte descriptiva.

#### Ejemplo 1

En una instalación de ensayo representada en la Fig. 2 se dispusieron para la reacción de telomerización los eductos (E) bajo la exclusión de oxígeno mediante lavado previo con argón (Ar) con la siguiente composición:

- 331,4 g de metanol
- 1170 g de craqueo C<sub>4</sub> (de ellos, 511,2 g de 1,3-butadieno) (Oxeno Olefinchemie GmbH)
- 0,1040 g de acetilacetato de paladio (Umicore)
- 0,7658 g de cloruro de 1,3-dimesitilimidazolío (Degusa AG)
- 7,6 g de metilato de sodio (Aldrich)
- 13,42 g de o-cresol (Aldrich)
- 200,8 g de tripropilenglicol (Aldrich)

Después de haber dispuesto todos los eductos a 80°C en el reactor, se añadió finalmente el catalizador de Pd con ligando (cloruro de 1,3-dimesitilimidazolío) con una cantidad residual (100 g) de metanol y, con ello, se inició la reacción. Mediante una toma de muestras horaria en el reactor se vigiló el transcurso de la reacción mediante CG.

La reacción se interrumpió mediante enfriamiento a 25°C después de 240 minutos. A continuación, la mezcla de productos de reacción se condujo de retorno con el sistema de catalizador disuelto a través de la instalación de nanofiltración (N). En este caso, se trataba de una unidad que se alimentaba a través de una bomba de alta presión y que constituye en el sistema la presión de la transmembrana requerida. De allí, el medio a filtrar accedió a través de una bomba de recirculación al módulo de membrana "Mencell" de la razón social Osmota con una superficie de 80 cm<sup>2</sup>. En este módulo, estaba incorporada una membrana del tipo PDMS (reticulada por radiación al 6%)-PPSU (polifenilensulfona), GKSS, Geesthacht, que fue recorrida con una presión de la transmembrana de 30 bar a una velocidad de 1,7 m/s. Para evitar la salida de gas, en el lado del permeado se ajustó una presión de 1,7 bar, con lo cual, en el caso de una presión de la transmembrana de 30 bar, se ajustó en la cara del retenido a 31,7 bar.

Durante el funcionamiento de retorno a través de la nanofiltración, del sistema se retiró a través de la membrana permeado que consistía predominantemente en producto de reacción. El catalizador así como el ligando cloruro de 1,3-dimesitilimidazolío se retuvieron ampliamente en el marco de esta concentración discontinua de la membrana y se acumularon en el reactor (retenido). Una vez que todo el producto de reacción se había enriquecido a través de la instalación de nanofiltración en el reactor en un factor de concentración volumétrico de aprox. 10, se terminó el ensayo.

La nanofiltración se examinó en relación con el flujo de permeado y la retención para paladio. La Tabla 1 muestra los resultados de los ensayos conforme al Ejemplo 1.

Tabla 1: Resultados del Ejemplo 1

Etapa del procedimiento	Denominación de la corriente	Componentes principales [g], Pd [ppm]	Pd, permeado [ppm] retención Pd (R)
Telo, comienzo	Sustancia de partida	331,4 g de metanol 511,2 g de 1,3-butadieno 0 g de 1-metoxi-2,7-octadieno 21,1 ppm de Pd	
Telo, final (= inicio de NF)	Producto de reacción a la nanofiltración (a NF)	255,9 g de metanol 42,9 g de 1,3-butadieno 544,2 g de 1-metoxi-2,7-octadieno 20,6 ppm de Pd	Pd, P 1,85 ppm R, Pd 91%
NF, final	Nanofiltración del retenido	25,2 g de metanol 41,9 g de 1,3-butadieno 54,6 g de 1-metoxi-2,7-octadieno 160 ppm de Pd	Pd, P 16,2 ppm R, Pd 90%

5 La nanofiltración mostró en el caso de rendimientos específicos del flujo de permeado entre 15 y 20 [kg/m<sup>3</sup>h] con respecto a Pd una retención casi constante en la membrana de aproximadamente 90%. El balance a través de toda la nanofiltración demostró que 78,1% de la masa de paladio originalmente empleada permanecía en el retenido, mientras que el 21,9% de la masa de Pd fue retirada del sistema a través del permeado. Un ensayo orientativo para la retención ulterior de Pd a través de una segunda etapa de NF para el tratamiento posterior del permeado mixto dio como resultado de que también allí la retención de Pd en la membrana se encontraba todavía en 85%.

10

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la separación de catalizadores de complejos metálicos a partir de una mezcla de reacción obtenida a partir de una telomerización, caracterizado porque el catalizador de complejo metálico se separa en al menos una membrana que es permeable para moléculas con una masa molar de hasta 1000 g/mol, en donde el ligando libre presente en la mezcla de reacción, elegido de un ligando de organofósforo o carbeno, es separado en la membrana y es devuelto a la telomerización, y en el que la membrana se elige de membranas que, en calidad de capa activa en la separación, presentan una capa polímera de nanofiltración estable frente a los álcalis y los disolventes a base de poliimididas (PI), poliamidas (PA) aromáticas, poliamidimididas (PAI), polibencimidazoles, acrilonitrilo/metacrilato de glicidilo (PANGMA), polibencimidazonas, poliacrilonitrilo (PAN), poliarilétersulfonas, poliésteres, poliéter-éter-cetonas (PEEK), policarbonatos (PC), politetrafluoroetileno, polibencimidazol (PBI), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), polipropileno (PP), polidimetilsiloxano (PDMS), o cuya capa activa en la separación está constituida por polímeros con una microporosidad intrínseca (PIM), o cuya capa activa en la separación se constituye a través de una membrana cerámica hidrofobizada.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean dos o más módulos de membrana.
- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la separación tiene lugar como un proceso impulsado por presión.
- 4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la separación en membrana se lleva a cabo de manera que se presenta una diferencia de presión de la cara del retenido a la cara del permeado de al menos 0,5 MPa.
- 5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo con una velocidad de carga en la membrana de 0,1 a 15 m/s.
- 6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la relación del caudal de la corriente conducida sobre la membrana en sentido transversal a la corriente de permeado es de 100 a 10000 a 1.
- 7.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el catalizador de complejo metálico separado es devuelto a la telomerización.
- 8.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la relación molecular en volumen del ligando de organofósforo o carbeno a producto de telomerización es de  $\geq 1,5$ .
- 9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la mezcla de telomerización se hace pasar sobre la membrana con una presión y/o una temperatura de 0 a 30% menor que bajo las condiciones de reacción de la telomerización.
- 10.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque como mezcla de reacción procedente de una telomerización se emplea una mezcla de telomerización que se obtiene mediante telomerización de olefinas no cíclicas con al menos dos dobles enlaces conjugados con al menos un nucleófilo utilizando un catalizador que contiene el metal del grupo 8, 9 ó 10 del Sistema Periódico de los Elementos.
- 11.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se emplea una mezcla de telomerización en la que está presente un complejo de paladio-carbeno en calidad de catalizador de complejo metálico.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque en la telomerización la relación de ligando de carbeno u organofósforo a metal [mol/mol] es de 0,01 a 1 hasta 250 a 1.
- 13.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque en la telomerización se emplean como nucleófilo (VII) compuestos de las fórmulas generales  $R^{1a}\text{-O-H}$  (VIIa) o  $(R^{1a})(R^{1b})\text{N-H}$  (VIIb) o  $R^{1a}\text{-COOH}$  (VIIc)
- en donde  $R^{1a}$  y  $R^{1b}$ , independientemente uno de otro, se eligen de hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{22}$  lineal, ramificado o cíclico, un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo arilo  $C_5$  a  $C_{18}$  o un grupo  $\text{-CO-alquilo-(}C_1\text{-}C_8\text{)}$  o un grupo  $\text{-CO-arilo-(}C_5\text{-}C_{10}\text{)}$ , pudiendo contener estos grupos sustituyentes elegidos del grupo  $\text{-CN}$ ,  $\text{-COOH}$ ,  $\text{-COO-alquilo-(}C_1\text{-}C_8\text{)}$ ,  $\text{-CO-alquilo-(}C_1\text{-}C_8\text{)}$ ,  $\text{-arilo-(}C_5\text{-}C_{10}\text{)}$ ,  $\text{-COO-arilo-(}C_6\text{-}C_{10}\text{)}$ ,  $\text{-CO-arilo-(}C_6\text{-}C_{10}\text{)}$ ,  $\text{-O-alquilo-(}C_1\text{-}C_8\text{)}$ ,  $\text{-O-CO-alquilo-(}C_1\text{-}C_8\text{)}$ ,  $\text{-N-alquilo}_2\text{-(}C_1\text{-}C_8\text{)}$ ,  $\text{-CHO}$ ,  $\text{-SO}_3\text{H}$ ,  $\text{-NH}_2$ ,  $\text{-F}$ ,  $\text{-Cl}$ ,  $\text{-OH}$ ,  $\text{-CF}_3$ ,  $\text{-NO}_2$ , y en donde los radicales  $R^{1a}$  y  $R^{1b}$  pueden estar enlazados entre sí a través de enlaces covalentes.
- 14.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la separación se lleva a cabo a una temperatura de 80 a 100°C.

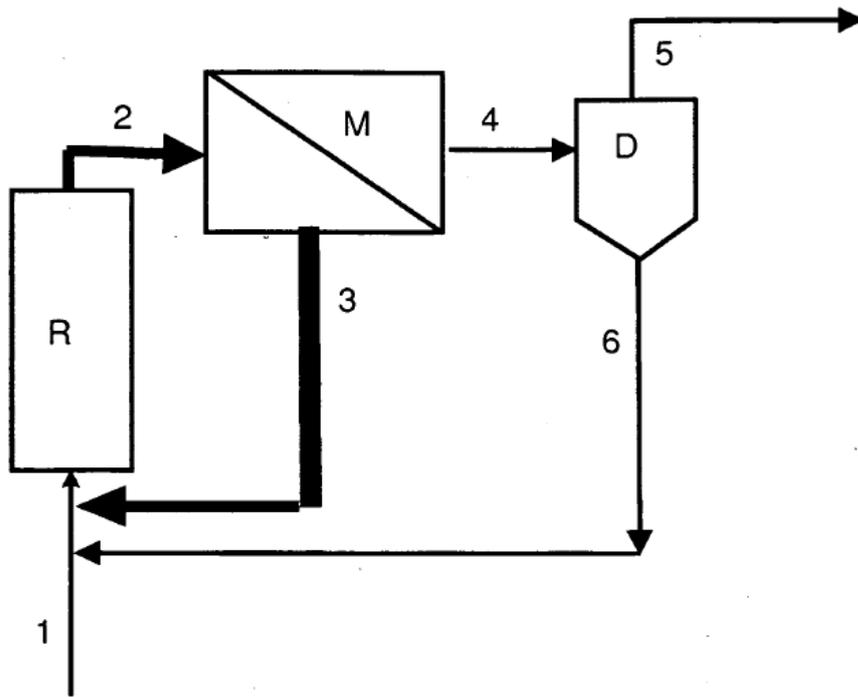


Fig. 1

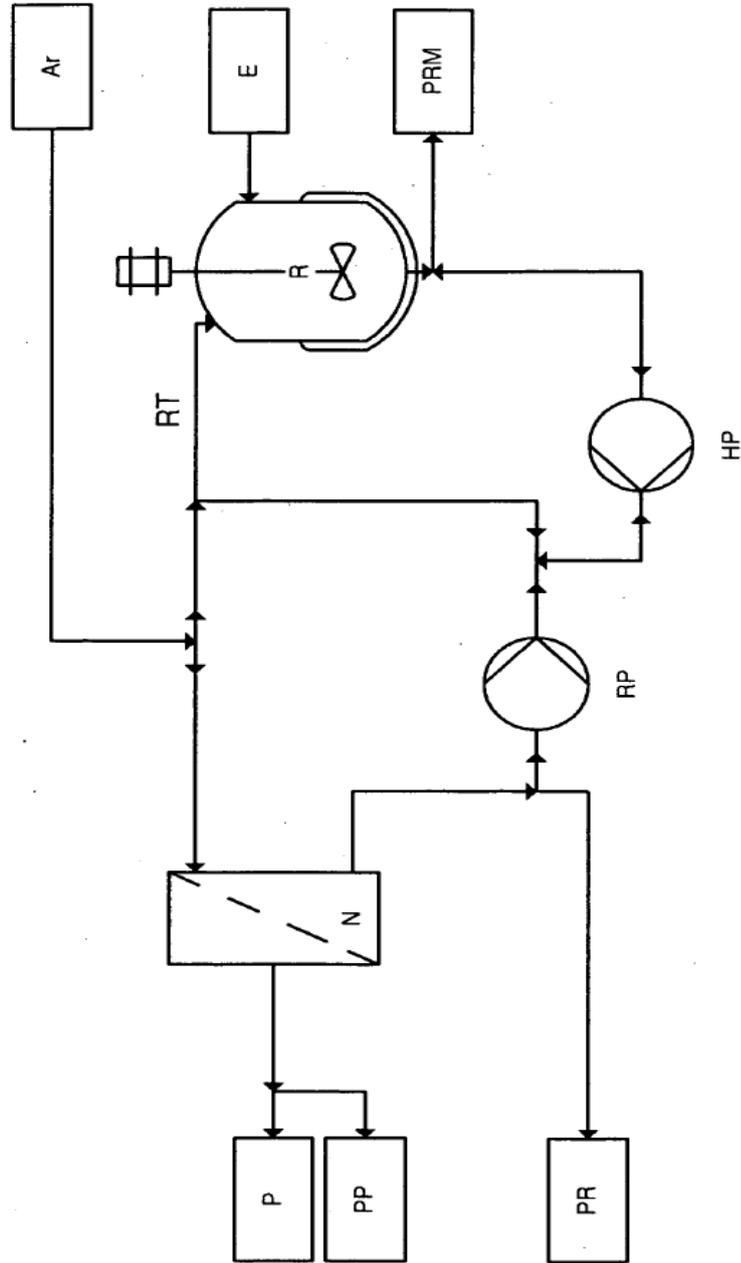


Fig. 2