

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 769**

51 Int. Cl.:

**B01J 31/40** (2006.01)

**B01J 31/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2010 E 10711629 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 2401078**

54 Título: **Procedimiento para el enriquecimiento de un catalizador homogéneo a partir de una corriente de proceso**

30 Prioridad:

**27.02.2009 DE 102009001225**

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

**13.02.2014**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**PRISKE, MARKUS;  
BAUMGARTEN, GÖTZ;  
LÜKEN, HANS-GERD;  
KAIZIK, ALFRED;  
WIESE, KLAUS-DIETHER;  
ERNST, UWE y  
MUHLACK, PATRICK**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 442 769 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 el enriquecimiento de un catalizador homogéneo a partir de una corriente de proceso

5 El presente invento se refiere a un procedimiento para el enriquecimiento de un catalizador homogéneo a partir de una corriente de proceso, que contiene este catalizador homogéneo como un componente. Para el enriquecimiento, la corriente de proceso se conduce a través de por lo menos una membrana.

Los sistemas de catalizadores empleados en la catálisis homogénea deben de ser eliminados total o parcialmente por regla general a partir de la respectiva mezcla de reacción. Los motivos para esto pueden ser las exigencias en cuanto a la pureza de los productos o a la recuperación del sistema de catalizador como material valioso, que p.ej. puede ser devuelto directa o indirectamente a la reacción.

10 En particular, en el caso del empleo de compuestos complejos de metales de transición, tales como p.ej. rodio como catalizador, o en el caso del empleo de unos ligandos caros, la separación del sistema de catalizador, a causa de los costos del catalizador, constituye una importante etapa del proceso. Los procedimientos técnicos, que se llevan a cabo mediando utilización de compuestos complejos de metales de transición en una fase homogénea son, por ejemplo, telomerizaciones, metátesis, hidrogenaciones o hidroformilaciones. Están técnicamente propagadas y  
15 vinculadas con unos costos relativamente altos del catalizador, las reacciones con compuestos complejos de rodio.

Los compuestos complejos de rodio se utilizan como catalizador p.ej. en el caso de la hidroformilación a gran escala técnica de olefinas para dar los aldehídos y/o alcoholes más ricos en un átomo de C. En este caso se emplean en particular unos compuestos complejos de rodio con unos ligandos de fosfina, fosfito, fosfonito o fosfinito como catalizador.

20 El modo de efectuar la separación puede poseer una influencia esencial sobre la rentabilidad del proceso global. La separación del catalizador a partir de la mezcla de reacción puede efectuarse de una manera sencillísima exclusivamente mediante procedimientos térmicos de separación, por ejemplo separando por evaporación el producto de reacción y eventualmente un educto (producto de partida) a partir de la mezcla de reacción que contiene un catalizador. Es desventajoso en el caso de tales procedimientos el hecho de que el catalizador y/o el  
25 ligando se pueden descomponer durante la destilación. Los productos consiguientes del catalizador en el residuo de destilación frecuentemente no pueden ser transformados en el proceso en un sistema de catalizador activo. Por lo tanto, deben ser retirados y tratados de un modo costoso antes de la devolución al proceso. Esto es válido en particular para el tratamiento de unas mezclas de hidroformilación, que contienen como catalizadores unos compuestos complejos de rodio con unos ligandos, que convierten al rodio en compuestos complejos más débilmente que las fosfinas. Al realizar la destilación, estos compuestos complejos con ligandos, a causa de la falta de estabilización, pueden ser descompuestos por el monóxido de carbono, lo cual puede conducir al arracimamiento del rodio. Los racimos de rodio no pueden ser convertidos químicamente en condiciones de hidroformilación en el catalizador activo. Además de esto, al realizar la destilación, puede aparecer una descomposición parcial de los ligandos.

35 Una separación potencialmente moderada de sistemas de catalizadores homogéneos la ofrece el aumento de la concentración de unas corrientes de proceso, que contienen un catalizador homogéneo, con unas membranas en una conexión de uno o múltiples escalones.

40 En el documento de patente europea EP 0 781 166 se describe la separación de un catalizador complejo de rodio y un fosfito orgánico así como de un ligando libre a partir de una mezcla no acuosa de reacción de hidroformilación, en presencia de una membrana, de por lo menos 90 % en masa del catalizador y del ligando libre. Como polímeros para las membranas se exponen Teflón, un poli(dimetilsiloxano) (PDMS), un polietileno, un poli(isobutadieno), un poliestireno, un poli(metacrilato de metilo), un poli(cloruro de vinilo), un diacetato de celulosa, un poli(cloruro de vinilideno) y un poli(acrilonitrilo). No se describe la separación de los compuestos de alto punto de ebullición con respecto del sistema de catalizador.

45 En el documento EP 1 232 008 se describe la separación de compuestos de alto punto de ebullición a partir de una corriente de retorno de catalizador por medio de una membrana (de PDMS). La corriente de retorno resulta en el caso del tratamiento por destilación de un material descargado de una reacción catalizada por compuestos metálicos orgánicos. En este caso, los eductos y los productos primarios se separan por destilación y como producto de sumidero (= de colas) queda una mezcla de compuestos de alto punto de ebullición, en la que está  
50 disuelto el sistema de catalizador. Ésta es devuelta de nuevo al reactor. Puesto que en el proceso se forman pequeñas cantidades de compuestos de alto punto de ebullición, con el fin de mantener constante la concentración de los compuestos de alto punto de ebullición, debe de ser separada una parte de los mismos. En el documento EP 1 232 008 se efectúa la separación de los compuestos de alto punto de ebullición a partir del producto de sumidero mediando una adición de un agente diluyente. Se añade tanta cantidad del agente diluyente, que la  
55 proporción de compuestos de alto punto de ebullición en la solución, que es aportada a la membrana, es más

pequeña que 50 % en masa. La separación de los compuestos de alto punto de ebullición se realiza en el intervalo de temperaturas de 10 a 50 °C y en el intervalo de presiones de 0,1 a 10 MPa. La adición de un agente diluyente es desventajosa, puesto que se aumenta la cantidad de materiales que se conducen a través de la membrana. Además, una parte del agente diluyente añadido es separada junto con los compuestos de alto punto de ebullición, con lo cual resultan costos para el agente diluyente o para la recuperación.

En el documento de solicitud de patente alemana DE 10 2005 046250 se describe un procedimiento para la separación de un sistema de catalizador metálico orgánico. En este caso, en una primera etapa, el material orgánico descargado de la reacción es separado en un material retenido, que contiene la mayor parte del sistema de catalizador, y en un material permeado, que se compone de unos eductos, unos productos primarios, unos compuestos de alto punto de ebullición y el sistema de catalizador. El material retenido es devuelto directamente al reactor. El material permeado es separado por destilación en un producto de cabeza, que contiene principalmente eductos y productos primarios de reacción, y en un producto de sumidero con el sistema de catalizador, disuelto en compuestos de alto punto de ebullición. En este documento se expone, como opcional variante del tratamiento, separar mediante una membrana a partir del producto de sumidero, antes de que éste sea devuelto al reactor, una parte de los compuestos de alto punto de ebullición. Como materiales para la membrana, que se pueden emplear en principio, se mencionarán un poli(dimetilsiloxano) (PDMS), una poliimida (PI), una poli(amido-imida) (PAI), un copolímero de acrilonitrilo y metacrilato de glicidilo (PANGMA), una poliamida (PA), una poli(éter-éter-cetona) (PEEK), unos polímeros con microporosidad intrínseca (PIM = acrónimo de Polymere mit Intrinsischer Mikroporosität) así como unas membranas cerámicas hidrofugadas. Para la retirada con membranas de los compuestos de alto punto de ebullición no se menciona, sin embargo, ningún detalle, tal como por ejemplo los tipos de membranas que se pueden utilizar.

En el documento DE 10 2005 060784A1 se describe un procedimiento para la recuperación de una corriente enriquecida con un catalizador complejo metálico (> 200 Dalton). El material descargado del reactor es separado por destilación en una corriente que hierve a bajas temperaturas y en una corriente de sumidero que hierve a más alta temperatura, que contiene el catalizador. La corriente de sumidero es separada con una membrana en una corriente de material permeado y en una corriente de material retenido enriquecida con el catalizador, que se conduce total o parcialmente de retorno a la reacción. Se indican solamente unas membranas de materiales cerámicos con un límite de separación (MWCO) situado por encima de 500 Dalton así como unas membranas de materiales poliméricos con unos límites de separación situados por encima de 10.000 Dalton. Acerca de la actividad como medida esencial de la calidad del sistema de catalizador retenido no se hace ninguna manifestación.

El catalizador indicado a modo de ejemplo posee un peso molecular de aproximadamente 12.000 Dalton y por consiguiente está situado en más de un orden de magnitud por encima del de los catalizadores empleados técnicamente usuales. Una transferencia a unos sistemas de catalizadores técnicamente relevantes y de peso molecular más pequeño, no es posible con lo que se expone en el documento DE 10 2005 060784A1.

Además de esto, no se indica a que grado de retención se refiere el límite de separación y en qué sistema de materiales se había determinado el límite de separación. Los datos se refieren usualmente, dependiendo del fabricante, a un grado de retención de 90 o 95 %. El límite de separación no sirve como límite absoluto sino como una ayuda cualitativa para la elección de una membrana para un problema concreto de separación (véase Melin, Rautenbach: Membranverfahren (procedimiento con membranas), 2ª edición de 2004, editorial Springer, Berlín, Heidelberg.). Por lo tanto, es dudoso que los límites de separación indicados sean válidos para el catalizador complejo metálico. No se menciona la necesidad de una retención de los ligandos.

Las membranas enumeradas son exclusivamente unas membranas porosas, cuyos límites de separación, tal como se menciona más adelante, no son apropiados para el sistema de catalizador de acuerdo con el procedimiento. Acerca de las membranas enumeradas se mencionan, junto a diversas membranas de materiales cerámicos, solamente un poli(tetrafluoroetileno), un poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), una polisulfona, una poli(éter-sulfona), un poli(dimetilsiloxano) (PDMS), una poli(éter-cetona), una poliamida y una poliimida como posibles materiales para las membranas.

En el documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2006/0246273A1 se expone un nuevo tipo de polímero con microporosidad intrínseca (PIM). A causa del enlace espiro rígido, este polímero o las mezclas de polímeros que se basan en él, dispone(n) de un gran volumen libre dentro de la matriz polimérica. El polímero puede ser empleado potencialmente para la separación o el enriquecimiento de unas mezclas gaseosas, en forma de vapor o líquidas. La utilización del polímero es apropiada, a causa del alto volumen libre, en particular para la separación de gases, como material para las membranas. Fritsch y colaboradores (J.Mem.Sci. 251, 263-269 (2005)) alcanzan unas permeabilidades comparativamente altas.

Junto a para la separación de gases, las membranas que se basan en un PIM se pueden emplear potencialmente también para la separación de unas moléculas quirales tales como aminoácidos, para la separación de compuestos orgánicos, p.ej. un alcohol, a partir de sistemas acuosos, para la separación de isómeros, en la farmacia y la biotecnología para la separación de proteínas u otros componentes térmicamente inestables, en fermentadores y

biorreactores para el gaseo y la separación de biomásas así como para la eliminación de microorganismos a partir del aire y del agua.

5 Otras potenciales posibilidades de empleo son la purificación del agua, la detección o eliminación de componentes trazas o de sales metálicas a partir del aire o del agua, la separación de mezclas líquidas con una pervaporación (p.ej. en el caso de la producción de etanol) así como la separación de gases y vapores (p.ej. la separación de vapores orgánicos desde un gas) y la separación del tipo de líquido-líquido de componentes orgánicos o también la mejora del rendimiento en el caso de reacciones en equilibrio mediante una retirada selectiva de los productos. No se describe la separación de materiales sólidos disueltos, tales como p.ej. catalizadores homogéneos. También, los  
10 indicados espesores de las membranas, de 10 a 500  $\mu\text{m}$ , son demasiado gruesos para la deseada misión de separación.

15 En el documento de solicitud de patente internacional WO 2005/113121 A1 se describe la producción de membranas de materiales compuestos con una delgada capa a base de un material microporoso con una alta microporosidad intrínseca. Junto a la producción de membranas se mencionan también unos posibles usos de las membranas, tal como para la separación de fluidos y la separación de materiales sólidos de bajo peso molecular con respecto de fluidos. Se menciona también la separación de hidrógeno y de hidrocarburos,  $\text{N}_2$  o  $\text{CO}$ , la separación de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{S}$  a partir de un gas natural, la separación de nitrógeno y oxígeno, la separación de VOCs (acrónimo de Volatile Organic Compounds = compuestos orgánicos volátiles) y de otros hidrocarburos inferiores con respecto del aire y de otros gases, la separación de trazas de componentes orgánicos a partir de unas corrientes acuosas así como la separación de componentes de bajo peso molecular y de oligómeros con respecto de fluidos y en especial de disolventes.  
20

25 Es desventajoso en los procedimientos conocidos a partir del estado de la técnica el hecho de que los procedimientos, o bien no pueden separar el sistema de catalizador de un modo suficientemente protector y por consiguiente conservativo de la actividad y/o no pueden retener suficientemente los sistemas de catalizadores activos. En particular, en el caso de la retención de un sistema de catalizador activo de menos de 1.500 g/mol, que posee una masa molecular esencialmente más pequeña que la especie de catalizador arracimada, existe la dificultad de separar entre sí con una membrana unos componentes con una diferencia de masas moleculares de unos pocos 100 g/mol. Al mismo tiempo, la membrana debe de ser suficientemente permeable para los componentes orgánicos con el fin de hacer posible un proceso rentable.

30 Puesto que para el enriquecimiento moderado y protector de un sistema de catalizador a partir de unas corrientes de proceso de la hidroformilación de olefinas superiores (de C4 y más altas), que se componen del catalizador complejo metálico y de su racimo así como del ligando libre, no se conoce ninguna solución satisfactoria al problema, subsistía la misión de desarrollar un procedimiento que separe a la corriente de proceso que contiene el sistema de catalizador (p.ej. el material descargado del reactor o el producto de sumidero) en una corriente enriquecida en cuanto al sistema de catalizador y en una corriente empobrecida en cuanto al sistema de catalizador, y que tenga un  
35 gran grado de retención para el sistema de catalizador, en particular para el componente metálico.

40 La misión técnica del invento es, por lo tanto, poner a disposición un procedimiento para el enriquecimiento de un catalizador homogéneo, en cuyo caso el sistema de reacción pueda ser enriquecido o respectivamente separado mediando conservación de su actividad, debiendo tener el procedimiento un gran grado de retención para el sistema de catalizador, no siendo necesarios agentes diluyentes de ningún tipo para la recuperación ni pudiéndose observar tampoco ningún arracimamiento de la porción metálica del catalizador ni ninguna descomposición del compuesto complejo del catalizador.

45 El problema planteado por esta misión técnica es resuelto por medio de un procedimiento para el enriquecimiento de un catalizador homogéneo a partir de una corriente de proceso, que contiene este catalizador homogéneo como un componente, siendo conducida la corriente de procesos a través de por lo menos una membrana, y estando compuesta(s) la(s) membrana(s) total o parcialmente a base de un polímero, que tiene unas unidades poliméricas planas, que están unidas entre sí mediante un engarzador rígido, estando el engarzador retorcido en sí mismo, de tal manera que por lo menos una unidad polimérica plana esté unida, a través del engarzador en una disposición no coplanaria, con por lo menos una segunda unidad polimérica plana.

Estos polímeros son designados seguidamente como polímeros con microporosidad intrínseca (PIM).

50 De un modo sorprendente, se encontró que tanto a partir de un material orgánico descargado de la reacción, procedente de una reacción catalizada con metales, así como también a partir de una corriente de sumidero de un material destilado enriquecido con compuestos de alto punto de ebullición, producido a partir del material descargado de la reacción, que contiene unos compuestos de alto ebullición, unos compuestos complejos metálicos, su racimo así como unos ligandos libres, se pueden separar mediante una o varias membrana(s) unos compuestos  
55 de alto punto de ebullición, un producto y unos eductos, con respecto del sistema de reacción, siendo el grado de retención para el componente metálico por cada membrana más grande que 70 % y para los ligandos libres más

grande que 60 %, cuando la separación se efectúa en presencia de unas membranas que contienen unos polímeros con microporosidad intrínseca (PIM).

De manera preferida, el procedimiento se lleva a cabo con un límite de separación de 400 a 2.000 g/mol en un intervalo de temperaturas de 40 a 150 °C y en un intervalo de la presión transmembranal (diferencia de presiones a través de la membrana) de 5 a 60 bares.

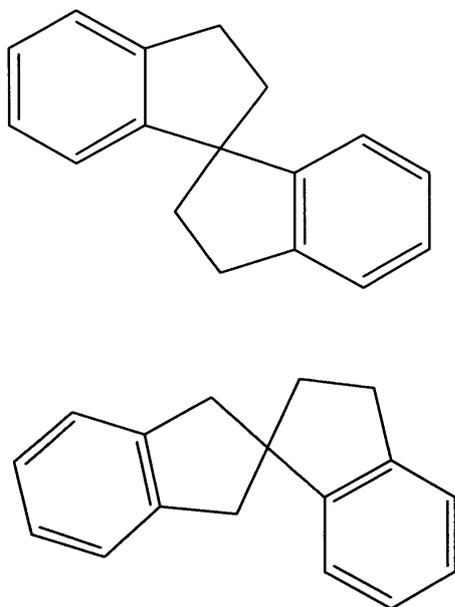
5 También en el caso de unas concentraciones de compuestos de alto punto de ebullición de por encima de 50 % en masa, no se necesita ninguna adición de un agente diluyente, puesto que también en el caso de unas altas concentraciones de materiales de compuestos de alto punto de ebullición, el flujo de material permeado y la selectividad de la separación tienen un valor suficientemente alto para una realización técnica. Es sorprendente el  
10 hecho de que con unas membranas que se basan en un PIM, unos compuestos complejos de catalizadores, cuyas masas moleculares están situadas en el mismo orden de magnitud que el de los compuestos de alto punto de ebullición, se retienen mejor que los compuestos de alto punto de ebullición.

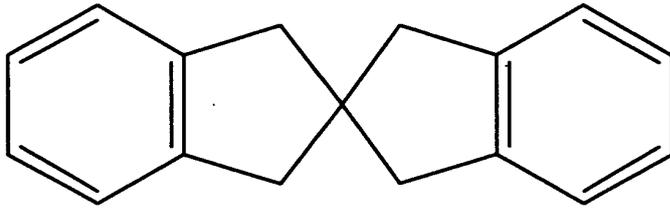
Los compuestos de alto punto de ebullición en el sentido del invento son unas sustancias que hierven a temperaturas más altas que los productos primarios de hidroformilación (aldehídos y/o alcoholes con un átomo de C  
15 más que la olefina empleada) y tienen unas masas moleculares más altas, y que resultan durante la hidroformilación. A ellos pertenecen unos productos de aldolización y unos productos de acetalización así como unos ésteres, que resultan mediante una reacción de alcoholes y ácidos, siendo formados los alcoholes y ácidos mediante desproporcionamiento de aldehídos. Los compuestos de alto punto de ebullición, que están presentes en  
20 unas corrientes de proceso procedentes de la hidroformilación, poseen por lo general unos puntos de ebullición situados por encima de 55 °C a 0,1 MPa.

En una forma preferida de realización, los polímeros presentes dentro de las estructuras poliméricas poseen unos enlaces de espiro-bis-indano, que actúan como engarzadores.

En una forma de realización especialmente preferida, los polímeros poseen dentro de las 15 estructuras poliméricas unas subestructuras de espiro-bis[indano] sustituidas o no sustituidas, que actúan como engarzadores.

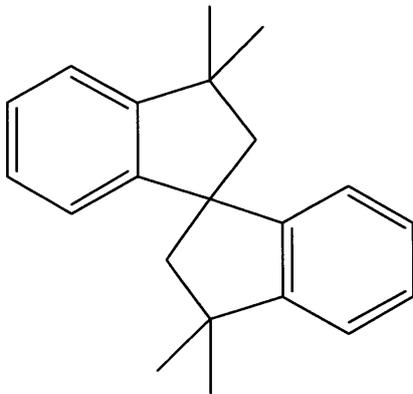
25 Los enlaces de espiro-bis-indano en el sentido del invento son 1,1'-espiro-bis[indano], 1,2'-espiro-bis[indano] y 2,2'-espiro-bis[indano], cuyas estructuras se pueden representar como sigue:



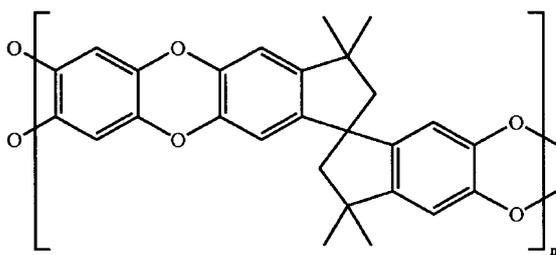


El enlace de espiro-bis-indano no es ningún enlace químico en el sentido estrecho, sino más bien una subestructura dispuesta entre los polímeros.

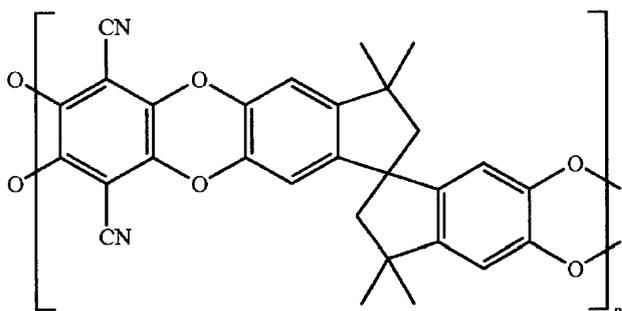
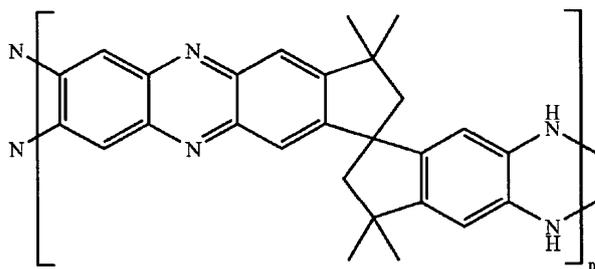
5 Un enlace de espiro-bis-indano muy especialmente preferido es la subestructura de 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espiro-bis[indano] :



Como material de la membrana, activo en separación, se prefieren especialmente unos polímeros que tienen unas unidades repetitivas a base de una o varias de las siguientes fórmulas, reproduciendo  $n$  el número de las unidades y estando situado de manera preferida entre 10 y 100.000.



10



Los precedentes polímeros se designan seguidamente como PIM (polímeros con microporosidad intrínseca).

Como un enriquecimiento en el sentido del invento, se entiende no solamente el enriquecimiento del catalizador homogéneo sino también la separación completa del catalizador homogéneo a partir de la corriente de proceso.

- 5 Es ventajoso el hecho de que unas membranas basadas en un PIM, en comparación con las membranas actuales, tienen un grado de retención especialmente alto de materiales sólidos disueltos en disolventes orgánicos, tales como catalizadores homogéneos y sus ligandos, y al mismo tiempo poseen un alto flujo de material permeado.

De modo complementario, se puede conseguir una separación especialmente moderada y protectora para el sistema de catalizador, cuando este sistema de catalizador es tratado en lo posible en presencia de monóxido de carbono e hidrógeno, puesto que de esta manera se puede evitar adicionalmente el proceso de arracimamiento. Un recubrimiento con monóxido de carbono así como también con hidrógeno es posible en particular en el caso de la separación con membranas,

10 La cantidad de gas de síntesis debería ser recubierta durante la separación por lo menos en la cantidad estequiométrica necesaria para la formación de la especie activa de catalizador, con el fin de poder impedir la formación de unas especies de catalizador, que son inactivas o que incluso precipitan de una manera irreversible.

### Conexión de membranas

El procedimiento conforme al invento se puede llevar a cabo mediando empleo de una, dos o más membranas o mediando el empleo de una, dos o más etapas de separación con membranas. Dependiendo del rendimiento de separación de una membrana y del grado de retención deseado, mediante conexión unas tras de otras de varias etapas de separación con membranas se puede conseguir la retención deseada. En el procedimiento conforme al invento se pueden llevar a cabo en particular dos o más etapas de separación con membranas. Las etapas de separación con membranas se pueden llevar a cabo directamente unas tras de otras. La conexión de unas tras de otras se puede efectuar de un modo tal que, o bien el material retenido o bien el material permeado, de manera preferida el material permeado de una primera etapa de separación con membranas es conducido como corriente aportada a otra etapa de separación con membranas. Las etapas de separación con membranas, que eventualmente siguen a la primera etapa de separación con membranas, pueden ser llevadas a cabo asimismo en unas condiciones similares a las de la primera. En una etapa de separación con membranas se pueden emplear una membrana o varias membranas. De manera preferida, en una etapa de separación con membranas se emplean dos o más membranas.

30 En el caso de un procedimiento de separación con membranas de múltiples escalones, puede ser ventajoso emplear diferentes membranas en las etapas de separación con membranas. Así, de manera preferida, en una etapa de separación con membranas conectada delante de una etapa de separación con membranas, se emplea una

membrana que es mejor permeable. La clasificación que aparece en tal caso conduce a una mejor permeabilidad en la etapa de separación con membranas conectada detrás.

En el procedimiento de acuerdo con el invento, el límite superior de temperaturas está preestablecido, en el caso de las etapas de separación con membranas, mediante la estabilidad de las membranas empleadas y la estabilidad del sistema de catalizador. El límite inferior de temperaturas es dependiente de la viscosidad de la solución que se ha de separar y de la solubilidad dependiente de la temperatura del sistema de catalizador en ésta. De manera preferida, en el procedimiento conforme al invento una etapa de separación con membranas, en particular la primera etapa de separación con membranas, se lleva a cabo a una temperatura de 40 a 150 °C de manera especialmente preferida a una temperatura de 60 a 90 °C. Si en el procedimiento conforme al invento, para la separación de un catalizador a partir de unas mezclas de reacción de hidroformilación, se emplean las que se obtienen en el caso de la hidroformilación de olefinas de C<sub>12</sub>, entonces la etapa de separación con membranas, en particular la primera etapa de separación con membranas, se lleva a cabo de manera preferida a una temperatura de 60 a 90 °C. Si en el procedimiento conforme al invento, para la separación de un catalizador a partir de unas mezclas de reacción de hidroformilación se emplean las que se obtienen en el caso de la hidroformilación de unas olefinas de C<sub>8</sub>, entonces la etapa de separación con membranas, en particular la primera etapa de separación con membranas, se lleva a cabo de manera preferida a una temperatura de 40 a 80 °C. La realización del procedimiento conforme al invento a las temperaturas preferidas puede establecer, por una parte, un flujo más alto a través de la membrana. Por otra parte, mediante un mantenimiento de los mencionados intervalos de temperatura preferidos, se evita una descomposición del catalizador, que en caso contrario puede conducir a unas pérdidas de catalizador activo y a una deposición de productos de descomposición del catalizador sobre la membrana. Mediante una deposición, el caudal cuantitativo a través de la membrana puede ser disminuido. En un caso extremo, el flujo cuantitativo puede pasar a paralizarse totalmente mediante un bloqueo.

La presión transmembranal (presión junto a la membrana entre los lados del material retenido y del material permeado), a la que el procedimiento conforme al invento se lleva a cabo preferiblemente, es de manera preferida de 5 a 60 bares, de manera especialmente preferida de 10 a 30 bares.

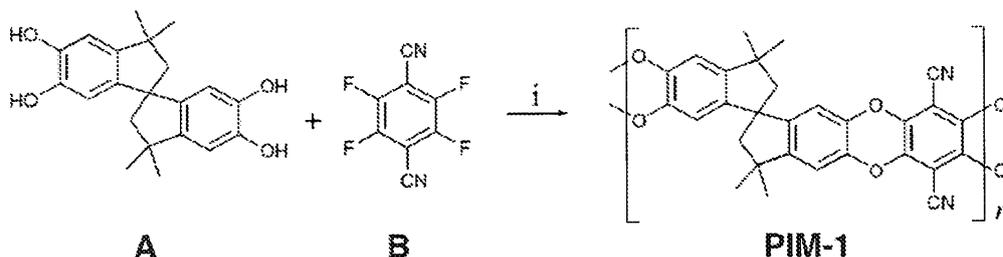
En el procedimiento conforme al invento se puede emplear unas membranas de PIM, que son apropiadas a causa de sus propiedades químicas o físicas, unos catalizadores complejos metálicos, en particular un catalizador complejo metálico de fósforo orgánico, retienen en un grado de por lo menos 60 %, en particular de por encima de 80 % y tienen un límite de separación de 400 a 2.000 g/mol. Otra premisa adicional para la posibilidad de utilización de la membrana consiste en que la membrana debe de ser estable frente a todos los compuestos presentes en la mezcla de reacción, en particular frente a los disolventes.

### **PIM**

Dentro de la designación de microporosos se entienden también unos materiales, que pueden ser designados como nanoporosos. Existen hasta ahora dos clases de materiales intrínsecamente microporosos: las zeolitas y los carbones activos amorfos. A causa de la falta de solubilidad en disolventes orgánicos, a partir de estos materiales no se pueden producir películas de ningún tipo y por consiguiente tampoco membranas de ningún tipo. Esto es distinto en el caso de los polímeros.

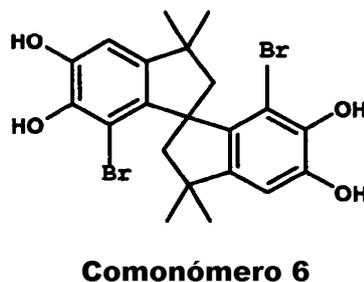
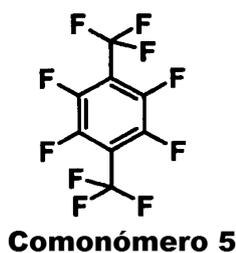
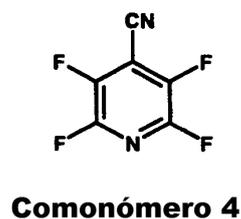
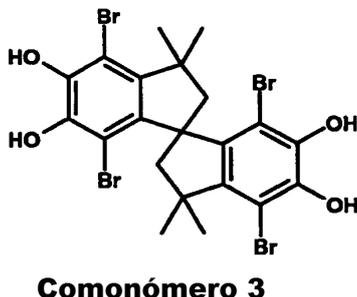
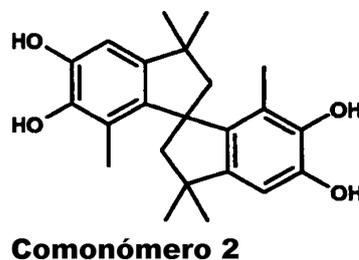
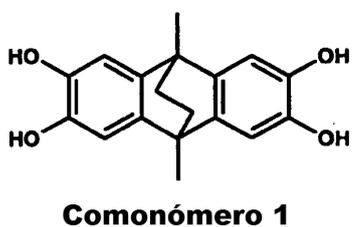
Como PIM (polímeros con microporosidad intrínseca) se designa a una clase de polímeros desarrollada de nuevas hace poco tiempo, que se distingue de manera preferida por un enlace de espiro-bis-indano rígido, que da lugar a una torsión dentro de la estructura polimérica. La distribución aleatoria del enlace espiro impide la densificación del polímero. La torsión rígida (de las cadenas poliméricas planas) junto al enlace de espiro-bis-indano conduce a una alta proporción de volúmenes libres unidos entre ellos. La microporosidad es designada como intrínseca, puesto que ella aparece de una manera independiente de un tratamiento térmico previo y de la elaboración del polímero.

Un ejemplo de un polímero con microporosidad intrínseca es el denominado PIM-1. Como PIM-1 se entiende uno de los primeros polímeros sintetizados en esta clase de polímeros. El nombre del índice de CA es 1,4 benceno-dicarbonitrilo, 2,3,5,6-tetrafluoro- polímero con 2,2',3,3'-tetrahidro-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espiro-bi[1H-indeno]-5,5',6,6'-tetrol con el número de CA 676450-48-9. El PIM-1 se obtiene a partir de la reacción de 5,5',6,6'-tetrahidroxi-3,3,3',3'-tetrametil-1,1-espiro-bis-indano con 2,3,5,6-tetrafluoro-ftalónitrilo:



Unos ejemplos más amplios de polímeros con microporosidad intrínseca se exponen en los documentos US 2006/0246273A1 y W0 2005/113121

Otros ejemplos de comonómeros, que se adecuan para la modificación del PIM-1, son



5

El comonomero 3 es producido en este caso por bromación de espiro-bis-indano.

Otros ejemplos de sustancias de partida son 9,9'-espiro-bifluoreno, modificado como 2,2'-dicarboxi-9,9'-espiro-floureno o 2,2'-diamino-9,9'-espiro-bifluoreno, que se adecuan para la preparación de poliamidas y poliimidas intrínsecamente microporosas.

- 10 Junto a los polímeros con microporosidad intrínseca que se han mencionado más arriba, las membranas pueden tener otros materiales. En particular, las membranas pueden tener unos materiales de sustentación o de soporte sobre los cuales se aplica el PIM como una capa delgada, activa en separación. En el caso de tales membranas de materiales compuestos, junto a la membrana propiamente dicha se presenta todavía un material de sustentación. Una selección de materiales de sustentación la describe el documento EP 0 781 166, al que se remite explícitamente. Por lo demás, en la membrana empleable conforme al invento pueden estar presentes unos
- 15

materiales de refuerzo, tales como p.ej. unas partículas de óxidos inorgánicos o unas fibras inorgánicas, tales como p.ej. unas fibras de materiales cerámicos o de vidrio, que aumentan la estabilidad de las membranas en particular frente a fluctuaciones de la presión o a altas diferencias de presión. El espesor de la capa de separación de la membrana para el procedimiento conforme al invento es de manera preferida de 10 - 1.000 nm, de manera especialmente preferida de 100 - 700 nm.

### Módulos técnicos

Las membranas se emplean en el procedimiento conforme al invento de manera preferida en la forma de módulos de membranas. En estos módulos, las membranas son dispuestas de tal manera que el lado del material retenido de la membrana puede ser inundado por la corriente, de tal manera que se contrarreste la polarización de concentraciones de los componentes separados, en el presente caso el sistema de catalizador y de ligandos, y que además de ello se pueda imprimir la necesaria fuerza propulsora (presión). El material permeado es reunido en el espacio de reunión del material permeado situado por el lado del material permeado de la membrana y es evacuado a partir del módulo. Los módulos de membranas habituales tienen las membranas en forma de discos de membrana, almohadas de membranas o bolsas de membranas. En el procedimiento conforme al invento, las membranas se emplean de manera preferida en forma de módulos de membranas, los módulos de membranas con sistemas modulares de almohadas de canales abiertos, en los cuales las membranas están soldadas o pegadas térmicamente para formar bolsas o almohadas de membranas, o unos módulos enrollados de canales abiertos (en inglés Wide-spacer), en los cuales las membranas están pegadas o soldadas para formar bolsas de membranas o almohadas de membranas y están enrolladas con unos espaciadores de alimentación (en inglés Feed-spacer) en torno a un tubo colector del material permeado.

### Inundación, etapa de separación

Con el fin de evitar deposiciones sobre la membrana, hay que mantener dentro de las etapas de separación con membranas ciertas condiciones de circulación. Se ha mostrado que el peligro de deposición de una corriente circulante es dependiente de su turbulencia y por consiguiente de su número de Reynolds. Así, de modo independiente del tipo constructivo del módulo de membrana, hay que prestar atención a que el número de Reynolds esté situado entre 55 y 13.500, de manera preferida entre 100 y 3.500 y de manera muy especialmente preferida entre 170 y 900. La viscosidad cinemática debería estar situada en tal caso con un valor más pequeño que 10 mPas y de manera preferida en 1 mPas. En el caso de estas condiciones de circulación se evitan deposiciones.

Para la conversión de estas condiciones de circulación en el caso de la utilización de membranas enrolladas con una longitud del tubo de 1 m y una pérdida de presión de 1,5 bares y con una viscosidad cinemática del medio de 1 mPas para la evitación de deposiciones sobre la membrana el procedimiento se lleva a cabo de manera preferida de tal modo que la etapa de separación con membrana, en particular la primera etapa de separación con membrana, se presenta con una velocidad de inundación junto a la membrana de 0,1 a 15 m/s, de manera preferida de 0,2 a 4 m/s, de manera preferida de 0,3 a 1 m/s (metro/segundo).

De manera preferida, el procedimiento conforme al invento se hace funcionar de tal manera que la solución que se ha de separar sea desplazada como corriente de afluencia sobre la membrana y la corriente de material retenido sea devuelta parcialmente sobre la membrana. En tal caso, la corriente parcial, que ha sido devuelta sobre la membrana, es previamente reunida con la solución que se ha de separar. La parte de la corriente de material retenido, que no es devuelta sobre la membrana, o bien es utilizada como corriente aportada para uno o varios escalones de separación subsiguientes, o sino es devuelta a la reacción.

Si a la etapa de separación con membranas se le aporta una corriente con una pequeña proporción de compuestos de alto punto de ebullición y una alta proporción de productos primarios, tal como se da el caso con un material descargado del reactor sin previa concentración de compuestos de alto punto de ebullición, la relación de corrientes volumétricas de la corriente de material permeado a la corriente aportada desde el reactor (sin material retenido devuelto) es de 1 por 1,1 hasta 1 por 5, de manera preferida de 1 por 1,4 hasta 1 por 3 y de manera especialmente preferida de 1 por 1,6 hasta 1 por 2.

Si, en el caso inverso, a la etapa de separación con membranas se le aporta después del reactor, p.ej. mediante una etapa de separación térmica, una corriente manifiestamente enriquecida en cuanto a compuestos de alto punto de ebullición en comparación con el material descargado del reactor, entonces la reacción de corrientes volumétricas de la corriente de material permeado a la corriente aportada desde el reactor (sin ningún material retenido devuelto) es de manera preferida de 1 por 5 hasta 1 por 20, de manera más preferida de 1 por 7,5 hasta 1 por 12,5 y manera especialmente preferida de 1 por 9 hasta 1 por 11.

Puede ser ventajoso que la corriente volumétrica, que es conducida por encima de la membrana, sea manifiestamente más grande que la corriente volumétrica de la corriente de material permeado, puesto que de esta sencilla manera se puede ajustar una alta velocidad de inundación junto a la membrana. De manera preferida, la

relación de corrientes volumétricas de la corriente aportada sobre la membrana, en particular sobre la primera membrana de la primera etapa de separación con membranas (afluencia desde el reactor inclusive el material retenido devuelto) a la corriente de material permeado sea de 10 hasta 10.000 por 1, de manera preferida de 50 hasta 5.000 por 1 y de manera especialmente preferida de 200 hasta 2.000 por 1. Por lo tanto, de manera preferida se conduce una corriente volumétrica relativamente alta en el circuito sobre la membrana. La magnitud de la parte de la corriente de material retenido, que es devuelta a la reacción o es aportada a otra separación adicional, se establece a partir de la diferencia de la corriente aportada (sin el material retenido devuelto) y de la corriente de material permeado.

En el caso de unas permeabilidades más altas, puede también ser ventajoso conectar las membranas en una estructura de abeto.

Como corriente aportada para la separación con membranas, se puede emplear directamente el material descargado desde la reacción de una reacción catalizada mediante compuestos complejos metálicos orgánicos, o un concentrado producido a partir de éste. Los materiales descargados de la reacción contienen unos eductos, unos productos primarios, unos productos secundarios tales como por ejemplo compuestos de alto punto de ebullición, el sistema de catalizador y eventualmente un disolvente. Cuando esta mezcla es tratada conforme al invento, el sistema de catalizador, en particular el compuesto complejo metálico, permanece predominantemente en el material retenido. Con el material permeado que es tratado en otra etapa de separación, se separan conjuntamente los eductos, los productos y los compuestos de alto punto de ebullición. En este caso la corriente de material permeado es esencialmente más grande que la corriente de material retenido, que no ha sido devuelta sobre la membrana. Esto condiciona una gran área de superficie de membrana y un grado de retención no óptimo del sistema de catalizador.

De manera preferida, por lo tanto, la mayor parte de los eductos y productos es previamente separada mediante una etapa de separación térmica. Una tal etapa de separación térmica puede ser realizada p.ej. mediante uno o varios equipos de separación térmica, tales como p.ej. unos evaporadores de capa delgada, unos evaporadores de película descendente, unos evaporadores de evaporación súbita o unas columnas de destilación. Como producto de cabeza se separan en tal caso en lo esencial unos eductos y unos productos primarios. Como producto de sumidero resulta una mezcla con unos compuestos de alto punto de ebullición y el sistema de catalizador. Si la mezcla de reacción es una mezcla de hidroformilación, el producto de cabeza contiene usualmente el producto de hidroformilación, tal como p.ej. un aldehído y/o un alcohol, así como los hidrocarburos que eventualmente no hayan reaccionado, tales como p.ej. olefinas o compuestos alifáticos y eventualmente un disolvente empleado en la hidroformilación, que tiene una temperatura de ebullición situada en el intervalo de la de los productos de hidroformilación o una más baja, el cual se puede aportar a un tratamiento ulterior. Como producto de sumidero de la etapa de separación térmica se obtiene una mezcla, que contiene el catalizador complejo y/o unos ligandos libres, eventualmente un disolvente que hierve a una temperatura más alta que el producto de hidroformilación así como los compuestos de alto punto de ebullición que han resultado durante la hidroformilación.

La proporción de los compuestos de alto punto de ebullición en el producto de sumidero está situada, según sean las condiciones de reacción y el producto empleado, entre 50 y 98 % en masa, en particular entre 60 y 90 % en masa. Estas soluciones pueden ser aportadas a la separación con membranas sin ninguna adición de un agente diluyente.

Opcionalmente, antes de la etapa de separación térmica, la mezcla de reacción puede ser separada mediante una membrana en una corriente con una concentración más alta del catalizador y en una corriente con una concentración más baja del catalizador. La corriente con la concentración más alta del catalizador es devuelta al reactor. La corriente con la concentración más baja del catalizador es aportada a la etapa de separación térmica. Un procedimiento de este tipo se describe por ejemplo en el documento DE 10 2005 046250.2.

Con ayuda del presente invento se pueden separar unas mezclas, que resultan en el caso de unas reacciones mediando utilización de unos catalizadores metálicos disueltos homogéneamente.

Como ejemplos de tales reacciones se han de mencionar hidrogenaciones, hidroformilaciones, metátesis hidrocianaciones o hidrocarboxialquilaciones de olefinas. Se prefieren unas mezclas de hidroformilación que contienen unos catalizadores del tipo de compuestos complejos de rodio.

Las mezclas de reacción de hidroformilación pueden proceder de unos procedimientos para la hidroformilación de olefinas, de manera preferida con 2 a 25 átomos de carbono, de manera especialmente preferida con 4 hasta 16, de manera muy especialmente preferida de 6 a 12 y en particular de 8, 9, 10, 11 ó 12 átomos de carbono para formar los correspondientes aldehídos. De manera muy especialmente preferida, la mezcla de reacción de hidroformilación tiene como producto de hidroformilación un aldehído, que se escoge entre aldehídos con 5 hasta 17 átomos de carbono, de manera preferida con 9 o 13 átomos de carbono, en particular el isononanal y el isotridecanal.

Los catalizadores complejos presentes en la mezcla de reacción de hidroformilación y/o los ligandos de fósforo orgánicos libres, pueden ser los compuestos y compuestos complejos conocidos a partir del estado de la técnica. De manera preferida, los catalizadores complejos o los ligandos libres tienen aquellos ligandos que se escogen entre las fosfinas, los fosfitos, los fosfinitos y los fosfonitos. Los ligandos pueden tener en tal caso uno o varios grupos fosfino, fosfito, fosfonito o fosfinito. Asimismo es posible que los ligandos tengan dos o más grupos diferentes escogidos entre los grupos fosfino, fosfito, fosfonito o fosfinito. En particular, los ligandos pueden ser bisfosfitos, bisfosfinas, bisfosfonitos, bisfosfinitos, fosfinofosfitos, fosfinofosfonitos, fosfinofosfinitos, fosfitofosfonitos, fosfitofosfinitos o fosfonitofosfinitos. Los ligandos del catalizador complejo y los ligandos libres pueden ser iguales o diferentes. De manera preferida, los ligandos de fósforo orgánicos del catalizador complejo y los ligandos libres son iguales.

Ejemplos de catalizadores complejos o respectivamente de ligandos que se pueden emplear y de su preparación y utilización en el caso de la hidroformilación pueden ser tomados p.ej. de los documentos EP 0 213 639, EP 0 214 622, EP 0 155 508, EP 0 781 166, EP 1209164, EP 1201675, DE 10114868, DE 10140083, DE 10140086, DE 10210918 o WO 2003/078444, a los cuales se hace referencia expresamente.

Ejemplos de ligandos preferidos son:

Fosfinas: trifenil-fosfina, tris(p-tolil)fosfina, tris(m-tolil)fosfina, tris(o-tolil)fosfina, tris(p-metoxi-fenil)fosfina, tris(p-dimetilamino-fenil)fosfina, triciclohexil-fosfina, triciclopentil-fosfina, trietil-fosfina, tri-(1-naftil)fosfina, tribencil-fosfina, tri-n-butil.fosfina y tri-t-butil-fosfina.

Fosfitos: fosfito de trimetilo, fosfito de trietilo, fosfito de tri-n-propilo, fosfito de tri-i-propilo, fosfito de tri-n-butilo, fosfito de tri-i-butilo, fosfito de tri-t-butilo, fosfito de tris(2-etil-hexilo), fosfito de trifenilo, fosfito de tris(2,4-di-t-butil-fenilo), fosfito de tris(2-t-butil-4-metoxi-fenilo), fosfito de tris(2-t-butil-4-metil-fenilo) y fosfito de tris (p-cresilo).

Fosfonitos: metil-dietoxi-fosfina, fenil-dimetoxi-fosfina, fenil-difenoxi-fosfina, 2-fenoxi-2H-dibenzo[c,e][1,2]-oxaforina y sus derivados, en los que han sido reemplazados total o parcialmente por radicales alquilo y/o arilo o por átomos de halógeno.

Unos habituales ligandos de fosfinito son difenil(fenoxi)fosfina y sus derivados, difenil(metoxi)fosfina y difenil(epoxi)fosfina.

Por lo demás, las mezclas de hidroformilación pueden contener un ligando que tiene un fosfito de acilo o heteroacilo o un grupo de fosfito de acilo o heteroacilo como ligando de fósforo orgánico. Los ligandos que tienen fosfitos de acilo o grupos de fosfito de acilo, su preparación y su empleo en la hidroformilación se describen por ejemplo en el documento DE 100 53 272. Los ligandos que tienen fosfitos de heteroacilo y grupos de fosfito de heteroacilo, su preparación y su empleo en la hidroformilación se describen por ejemplo en el documento DE 10 2004 013 514.

Seguidamente, el procedimiento conforme al invento se describirá a modo de ejemplo, sin que el invento, cuyo alcance de protección se establece a partir de las reivindicaciones y de la memoria descriptiva, tenga que estar limitado a esto.

El procedimiento conforme al invento para la separación de componentes que hierven a más altas temperaturas de catalizadores homogéneos o sistemas de catalizadores homogéneos, por separación con unas membranas que se basan en un polímero con microporosidad intrínseca (PIM) se describe seguidamente a modo de ejemplo para la hidroformilación de olefinas de C<sub>4</sub> hasta C<sub>16</sub>, catalizada por un compuesto complejo de rodio.

Según la Fig. 1 los eductos (1) de la hidroformilación, la olefina y el gas de síntesis se aportan al reactor (R). En presencia del sistema de catalizador previamente dispuesto en el reactor, tiene lugar la oxidación de la olefina para dar un aldehído. Un educto convertido químicamente tal como un aldehído y unos productos secundarios y consecutivos, entre ellos unos compuestos de alto punto de ebullición, tales como unos productos de condensación aldólica y un educto que no ha sido convertido químicamente así como el sistema de catalizador, se evacúan desde el reactor como mezcla de reacción (2) y se aportan a una etapa de separación con membrana selectiva (M). En este caso tienen lugar por el lado del material retenido (3) un enriquecimiento y por el lado del material permeado (4) un empobrecimiento del catalizador o del sistema de catalizador.

La Fig. 2 muestra una ampliación del procedimiento de la Fig. 1, en la que el material permeado (4) de la etapa de separación con membrana es aportado a una etapa de separación térmica (D). En la etapa de separación térmica, la corriente de material permeado (4) es separada en una corriente (6) enriquecida en cuanto a componentes que hierven a más altas temperaturas, tales como los productos secundarios de la parte de reacción así como los componentes del catalizador que no han sido retenidos en la etapa de separación con membrana, y en una corriente de productos (5) que hierve a más bajas temperaturas, que contiene predominantemente un aldehído. Con el fin de evitar un enriquecimiento en cuanto a productos secundarios que hierven a más altas temperaturas en el proceso, la corriente (6) o una corriente parcial (8) de la corriente (6) puede ser retirada desde el proceso. Siempre y cuando no

sea necesario retirar toda la corriente (6), puede ser ventajoso devolver a la reacción la corriente (7) remanente, en particular cuando la corriente (7) contiene todavía unas partes del sistema de catalizador.

5 Dependiendo del contenido de material valioso de la corriente (6) en cuanto a componentes del catalizador, puede ser ventajoso separar la corriente 6, mediante una segunda etapa de separación con membrana, en una corriente (7) enriquecida con el catalizador en comparación con la corriente (6) y en una corriente (8) empobrecida de modo correspondiente en cuanto al catalizador, para la retirada de componentes de alto punto de ebullición (véase la Fig. 3). Según sea la actividad del catalizador enriquecido en la corriente (7), puede ser ventajoso aportar esta corriente directa o indirectamente a la reacción..

10 La conexión según la Fig. 3 puede ser ventajosa también sin la etapa de separación con membrana después de la descarga desde la reacción. Tal conexión la muestra la Fig. 4.

Otro objeto del invento es un procedimiento para la preparación del tridecanal, que comprende las siguientes etapas:

- a. Una hidroformilación de tributeno para dar tridecanal mediante utilización de un sistema homogéneo de catalizador, que se compone de rodio y de un compuesto de fósforo orgánico,
- 15 b. Una separación por destilación del material descargado desde la reacción en un material destilado, que contiene las olefinas y los aldehídos que no se han convertido químicamente, y en un producto de sumidero, que contiene los compuestos de alto punto de ebullición y el sistema de catalizador,
- c. Una realización del procedimiento conforme al invento para el enriquecimiento de un catalizador homogéneo, siendo separados entre sí los compuestos de alto punto de ebullición como material permeado y el sistema de catalizador como material retenido.
- 20 d. Una devolución del material retenido con el sistema de catalizador enriquecido al reactor de hidroformilación.

En una forma preferida de realización, para la preparación del tridecanal se emplea un tributeno, que se ha preparado por oligomerización de butenos lineales en presencia de unos catalizadores sólidos que contienen níquel.

25 En una forma especialmente preferida de realización, el compuesto de fósforo orgánico es el fosfito de tris(2,4-di(butil terciario)fenilo).

30 También sin más explicaciones se parte del hecho de que un experto en la especialidad puede usar la descripción anterior en su extensión más amplia. Las formas de realización y los ejemplos que se prefieren, han de ser considerados por lo tanto solamente como una divulgación descriptiva y en ningún caso limitativa de ninguna de las maneras. Seguidamente, el presente invento se explica con mayor detalle con ayuda de unos Ejemplos. Unas formas de realización alternativas del presente invento son obtenibles de una manera análoga.

## Ejemplos

### Ejemplo conforme al invento

35 Como Ejemplo se seleccionó a partir de las conexiones precedentes para la etapa de separación con membrana, a causa de la alta proporción de compuestos de alto punto de ebullición, una misión de separación más exigente según la Fig. 4. En el caso de la reacción se trata de una hidroformilación de una mezcla de dodecenos (tri-n-buteno), catalizada con rodio y un fosfito. El compuesto precursor de rodio empleado es rodio-acetilacetato-dicarbonilo y el ligando empleado es fosfito de tris(2,4-di-terc.-butil-fenilo). La concentración de rodio fue de 10 mg/kg. La relación del rodio al ligando fue de 20. Un educto convertido químicamente, tal como el aldehído (isotridecanal) y unos productos secundarios y consecutivos, entre ellos unos compuestos de alto punto de ebullición así como unos productos de condensación aldólica y un educto que no se ha convertido químicamente así como el sistema de catalizador, se aportan a una etapa de separación térmica, cuyo material de sumidero, enriquecido en cuanto a compuestos de alto punto de ebullición y en cuanto al catalizador, es aportado a la etapa de separación con membrana. La proporción de compuestos de alto punto de ebullición está situada por encima de 50 %. La diferencia de masas moleculares entre una especie activa de catalizador y los compuestos de alto punto de ebullición está situada por debajo de 500 g/mol.

40 A modo de ejemplo se pudo mostrar que el grado de retención de rodio, con una membrana de PIM en la corriente de compuestos de alto punto de ebullición, está situado por encima de 95 % (Fig. 5). La filtración con membrana se llevó a cabo en este caso a modo de ejemplo a una presión transmembranal de 25 bares y a una temperatura de 60 °C. La inundación por el lado de la alimentación era de 1,7 m/s, la pérdida de presión en el tubo estaba situada por debajo de 1 bar y el número de Reynolds era de aproximadamente 1.200. Este alto grado de retención pudo ser

comprobado para una duración del ensayo de más de 20 días. Los flujos de material permeado conseguidos en tal caso están situados entre 0,63 y 1,41 kg/(m<sup>2</sup>h). Las concentraciones de rodio en la alimentación de la etapa de separación con membrana están situadas entre 50 y 133 mg/kg.

#### Ejemplo comparativo

- 5 Unos ensayos han mostrado que la prescripción de procedimiento procedente del documento DE 10 2005 060784A1 no puede usarse para la misión de separación conforme al procedimiento. Un motivo esencial es la insuficiente nitidez de separación de las membranas y de los materiales de membranas que allí se mencionan.

10 La Tab. 1 muestra los correspondientes resultados para una selección de tipos de membranas que se mencionan en el documento DE 10 2005 060784A1. En el caso de la alimentación de la etapa de separación con membranas se trata, igual a como en el caso del procedimiento conforme al invento, de una corriente descargada del reactor de la hidroformilación de dodeceno catalizada con rodio y un fosfito, que está enriquecida en cuanto a compuestos de alto punto de ebullición. De un modo correspondiente, esta corriente contiene un educto convertido químicamente tal como el aldehído (isotridecanal) y unos productos secundarios y consiguientes, entre ellos unos compuestos de alto punto de ebullición tales como los productos de condensación aldólica, y un educto que no se ha convertido químicamente así como el sistema de catalizador. Las membranas de materiales cerámicos de Inopor® y Velterop®  
15 tienen un buen flujo de material permeado, pero no pueden retener al sistema de catalizador ni con mucho de una manera suficiente. Las membranas poliméricas poseen un grado de retención, aumentado con respecto al de las membranas de material cerámico pero insuficiente, para el catalizador. La membrana de poliimida Starmem 240® tiene además de ello una permeabilidad inapropiadamente baja.

Fabric./membrana	Material	Rh en la alimentación	Rh en el material permeado	Retención	Flujo	TMP	Temp.
		[mg/kg]	[mg/kg]	[%]	[kg/(h*m <sup>2</sup> )]	[bares]	[°C]
Inopor nano 0,9 nm	TiO <sub>2</sub>	20	11	45,0	3,08	20	121
Velterop 0,1 nm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77	62	19,5	11,42	15	150
MET Starmem 240	PI	120	62,5	47,9	0,29	30	90
GMT oNF2	PDMS	120	27,5	77,1	1,74	25	60

20

Tab.1 TMP = presión transmembranal

25 Los ejemplos muestran que con el procedimiento conforme al invento, en comparación con el procedimiento del estado de la técnica, es posible un enriquecimiento considerablemente mejor del sistema de catalizador. Por consiguiente, el procedimiento, a causa del más alto grado de retención para el sistema de catalizador, se puede llevar a cabo de una manera considerablemente más rentable. Esto concierne en particular en el caso de unos sistemas de catalizadores que contienen unos metales valiosos tales como rodio.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el enriquecimiento de un catalizador homogéneo a partir de una corriente de proceso, que contiene este catalizador homogéneo como un componente, siendo conducida la corriente de proceso sobre por lo menos una membrana y estando compuesta la membrana total o parcialmente a base de un polímero con microporosidad intrínseca, que tiene unas unidades poliméricas planas, que están unidas entre sí a través de un engarzador rígido, estando el engarzador retorcido en sí mismo, de tal manera que por lo menos una unidad polimérica plana esté unida, a través del engarzador en una disposición no coplanaria, con por lo menos una segunda unidad polimérica plana.

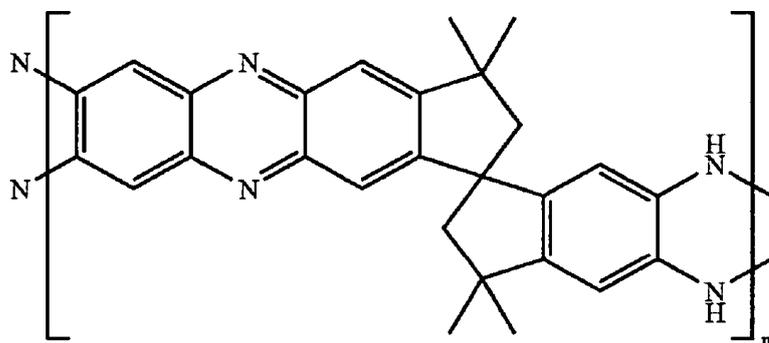
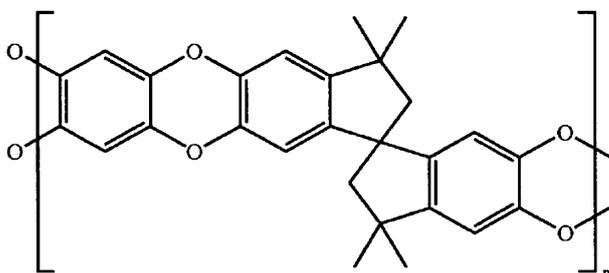
10 teniendo el polímero dentro de la estructura polimérica unos enlaces de espiro-bis-indano, que actúan como engarzadores,

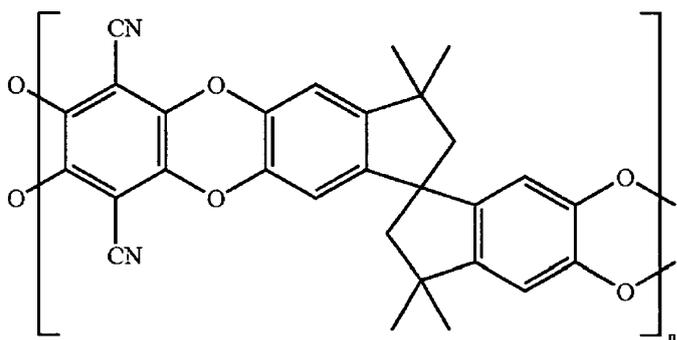
caracterizado por que

15 la corriente de proceso contiene unos compuestos de alto punto de ebullición y un catalizador homogéneo procedente de un material orgánico descargado de la reacción, catalizado de manera homogénea, de una reacción catalizada por compuestos complejos metálicos orgánicos, y los compuestos de alto punto de ebullición se separan con el material permeado y el sistema de catalizador permanece en el material retenido,

tratándose en el caso de la corriente de proceso de un material de sumidero del material destilado producido a partir del material descargado de la reacción, que está enriquecido con compuestos de alto punto de ebullición.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el polímero tiene unas unidades repetitivas a base de una o varias de las siguientes fórmulas, siendo  $n$  el número de las unidades y estando situado de manera preferida en el intervalo de 10 hasta 100.000.





3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que el catalizador homogéneo contiene uno o varios compuestos complejos metálicos.
- 5 4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo en presencia de unas membranas con un límite de separación de 200 hasta 2.000 g/mol.
5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de 40 a 150 °C.
- 10 6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo a una presión transmembranal de 0,5 a 6 MPa.
7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo en presencia de monóxido de carbono y/o de hidrógeno.
8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo mediando el empleo de 1 hasta 3 membranas.
- 15 9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo mediando el empleo de 1 hasta 3 etapas de separación con membranas.
10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la proporción de los compuestos de alto punto de ebullición en la corriente de proceso está situada en 50 hasta 98 % en masa.
- 20 11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo sin ninguna adición de un agente diluyente.
12. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que unos catalizadores homogéneos a base de unos compuestos complejos metálicos, que tienen por lo menos un metal del grupo 4º, 5º, 6º, 7º, 8º, 9º o 10º del sistema periódico de los elementos, y de por lo menos un ligando orgánico, son separados con respecto de los compuestos de alto punto de ebullición.
- 25 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por que unos catalizadores complejos metálicos, que contienen unos compuestos orgánicos de fósforo, son separados con respecto de los compuestos de alto punto de ebullición.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que unos catalizadores complejos metálicos que contienen rodio y unos compuestos orgánicos de fósforo, son separados con respecto de los compuestos de alto punto de ebullición.
- 30 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado por que los compuestos de alto punto de ebullición son separados a partir de una corriente de proceso de una mezcla de hidroformilación, teniendo la mezcla de hidroformilación unos compuestos de alto punto de ebullición, por lo menos un catalizador complejo que contiene rodio y un compuesto orgánico de fósforo, y unos compuestos orgánicos de fósforo.
- 35 16. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el espesor de la capa de separación de la membrana es de 10 a 1.000 mm.

17. Procedimiento para la preparación de tridecanol, que comprende las siguientes etapas:

- a. Una hidroformilación de tributeno para dar tridecanol mediante utilización de un sistema homogéneo de catalizador, que se compone de rodio y de un compuesto orgánico de fósforo,
- 5 b. Una separación por destilación del material descargado desde la reacción en un material destilado, que contiene las olefinas y los aldehídos que no se han convertido químicamente, y en un producto de sumidero que contiene unos compuestos de alto punto de ebullición y el sistema de catalizador,
- c. Una realización del procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 16, siendo separados entre sí los compuestos de alto punto de ebullición como material permeado y el sistema de catalizador como material retenido,
- 10 d. Una devolución del material retenido con el sistema de catalizador enriquecido al reactor de hidroformilación.

18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado por que como compuesto orgánico de fósforo se emplea el fosfito de tris(2,4-di-(butil terciario)-fenilo).

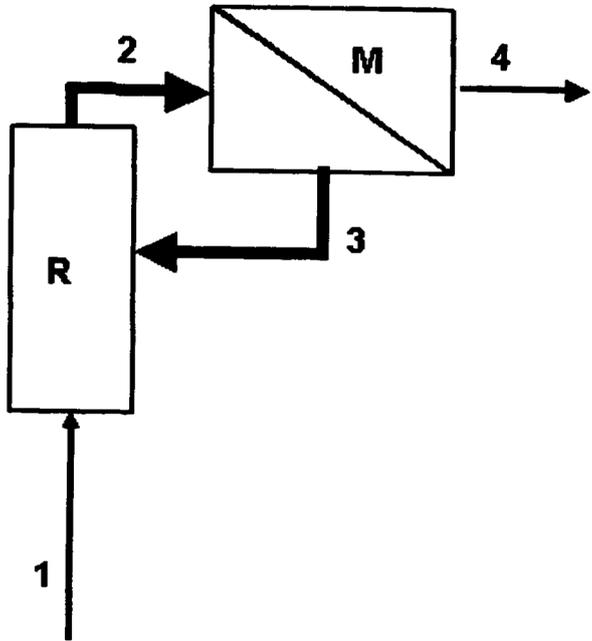


Figura 1

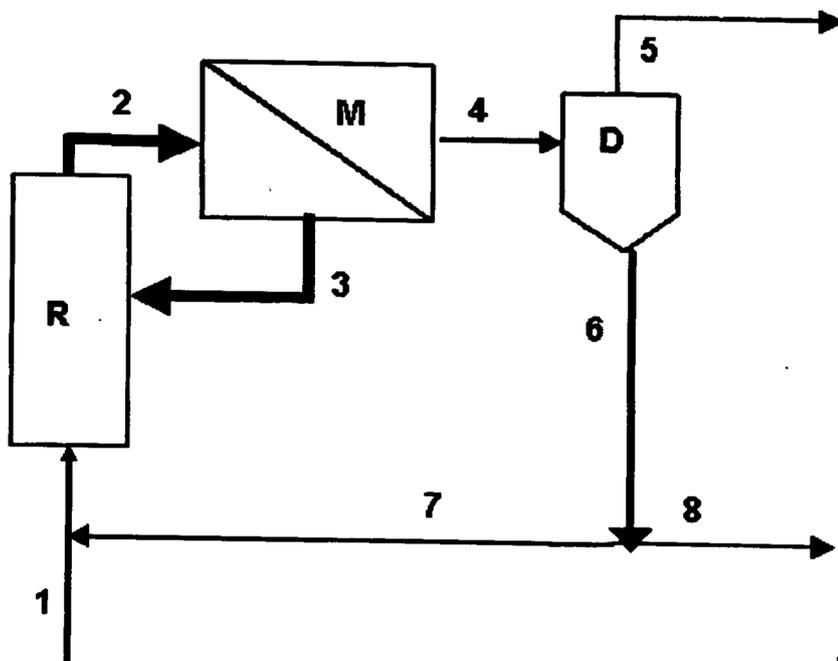


Figura 2

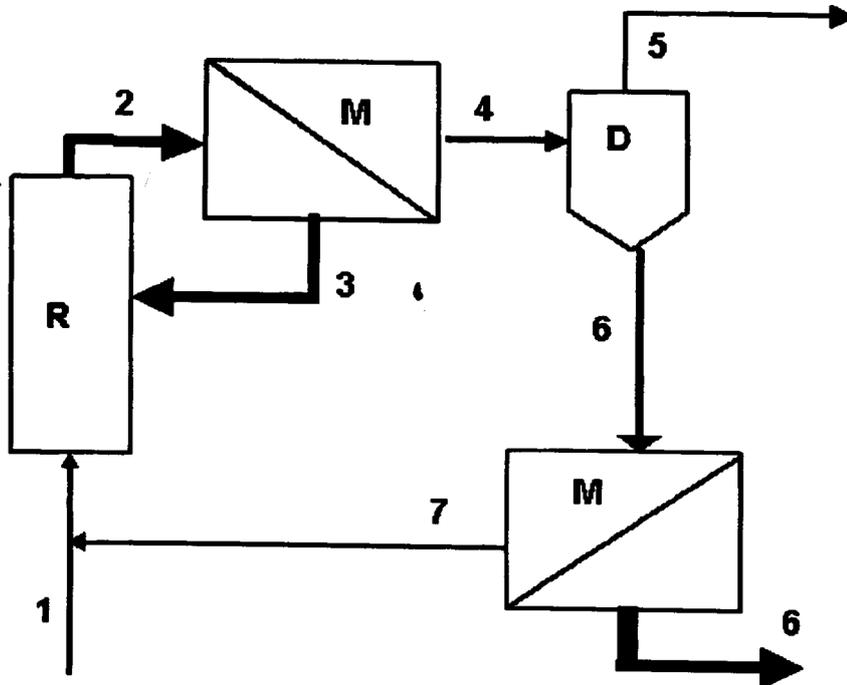


Figura 3

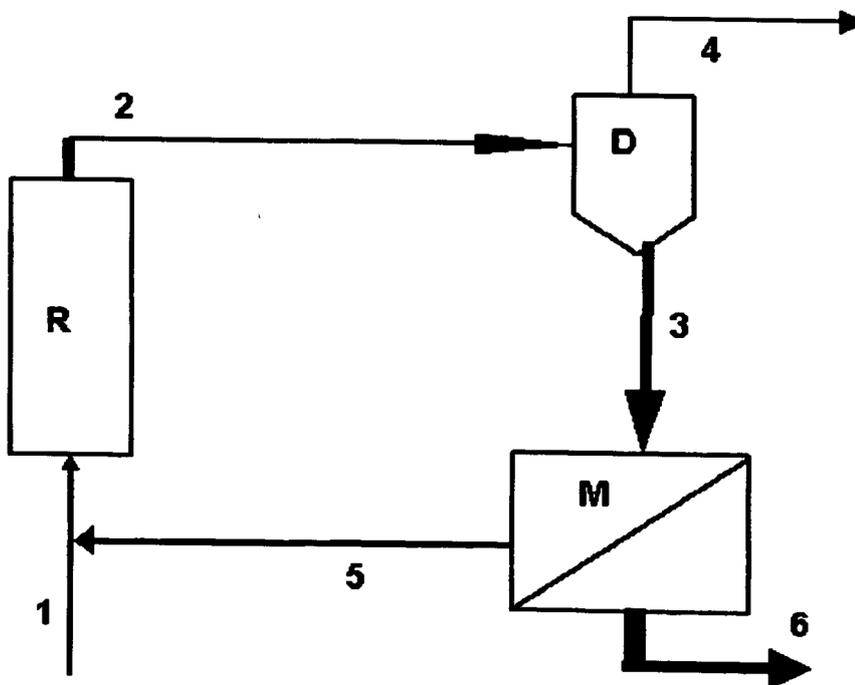


Figura 4

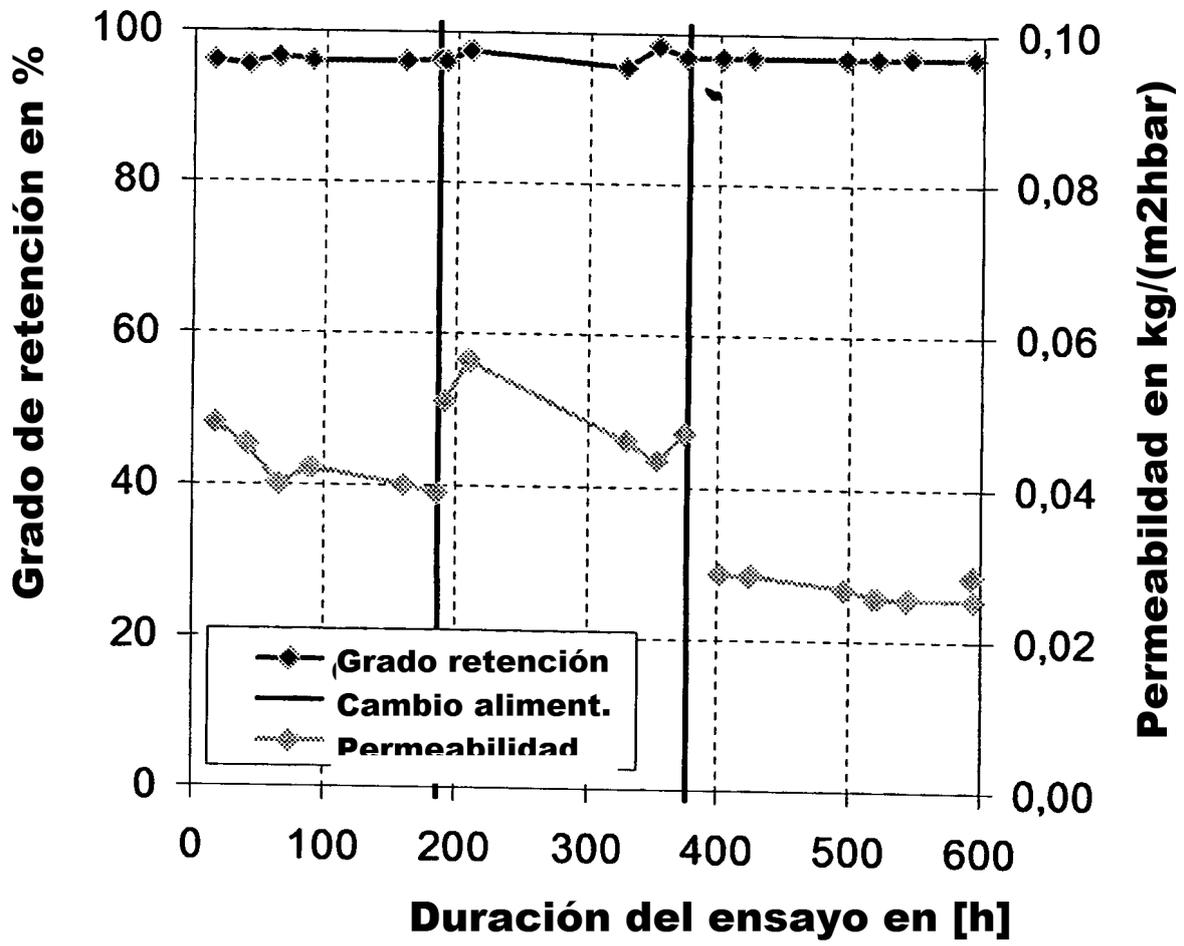


Figura 5