

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 653**

51 Int. Cl.:

C07C 45/50 (2006.01)

B01D 61/02 (2006.01)

B01D 61/42 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

B01J 31/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2010 E 10707252 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2015 EP 2401060**

54 Título: **Procedimiento para la separación y recirculación parcial de rodio, o bien sus compuestos complejos eficaces como catalizadores, a partir de corrientes de proceso**

30 Prioridad:

27.02.2009 DE 102009001230

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

29.02.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PRISKE, MARKUS;
BAUMGARTEN, GÖTZ;
KAIZIK, ALFRED y
LÜKEN, HANS-GERD**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 561 653 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 y recirculación parcial de rodio, o bien sus compuestos complejos eficaces como catalizadores, a partir de corrientes de proceso

5 La presente invención se refiere a la separación, o bien concentración de metales de transición, o bien sus compuestos complejos eficaces como catalizadores, a partir de corrientes de proceso mediante una combinación de paso de separación de membrana y paso de adsorción.

En especial en la hidroformilación catalizada con rodio, la recuperación del valioso rodio, a partir de corrientes de producto, como también a partir de corrientes de esclusa, es un paso de procedimiento importante que contribuye a una mejora del valor añadido.

10 Un gran número de documentos se ocupan de la recuperación de rodio. Los procedimientos se basan en extracción (EP0147824, WO01056932), intercambio iónico (DE 195 43 15, US 5 208 194, WO 02/096848, WO 02/020451), adsorción (US 3 539 634) o filtración (FR 1588014).

15 El tipo de rodio presente influye sobre su aptitud para adsorción sobre el adsorbente. Tiene influencia sobre ésta la temperatura, así como la concentración de gas de síntesis (M. Beller. "Catalytic Carbonylation Reactions" en: Topics in Organometallic Chemistry, 18, (2006)).

El documento DE 95 36 05 describe la separación de rodio disuelto mediante descompresión y calentamiento de la corriente de producto, así como la adsorción con gel de sílice o carbón activo. No se citan velocidades de precipitación y aptitudes para carga alcanzables. Un calentamiento puede conducir a una condensación aldólica de producto no deseada.

20 En los documentos GB 801 734 y FR 1 588 014 se consigue una precipitación metálica de rodio mediante calentamiento con agua. Los precipitados de rodio se eliminan a continuación por medio de decantador, filtración o centrifugado del producto. La alimentación de agua conduce, además de la necesidad de otro paso térmico de elaboración de producto, a que el catalizador ya no se pueda devolver a la reacción, puesto que ya trazas de agua pueden destruir las especies de catalizador activas.

25 Si la adsorción de rodio se lleva a cabo bajo atmósfera de hidrógeno, según el documento DE 22 62 852 se puede transformar el rodio adsorbido en complejos carbonílicos de rodio solubles. Como agente de adsorción se indican, a modo de ejemplo, carbón activo, gel de sílice, óxido de aluminio, kieselgur y óxido de magnesio. En los ejemplos no se muestra la influencia de la atmósfera de hidrógeno durante la adsorción. Además, en el caso de la reacción del ejemplo se trata de un sistema acuoso, que no es transferible, por ejemplo, a reacciones de
30 hidroformilación modificadas con ligando.

El documento DE 23 11 388 describe la adsorción selectiva de catalizadores de rodio-terc-fosfina en óxidos y carbonatos de los elementos del grupo principal II y III del sistema periódico, así como de silicatos y metales alcalinotérreos. El procedimiento es muy costoso, ya que el catalizador se debe lavar de adsorbente con disolventes especiales, y a continuación se debe separar de este disolvente. Estos pasos adicionales pueden ejercer un efecto dañino sobre el catalizador. Además, las aptitudes para carga de adsorbente son muy
35 reducidas, lo que conduce en suma a un procedimiento no económico.

En el documento US 4 388 279 se describe la extracción de rodio por medio de una disolución de amoniaco concentrada acuosa, con subsiguiente adsorción en sulfato de calcio. El procedimiento es muy costoso y las velocidades de precipitación son muy reducidas, con un 71 a un 75 %. Además no se informa sobre la aptitud
40 para carga del adsorbente.

El empleo de carbón activo para la separación de rodio por adsorción de un proceso para la obtención de 1,4-hexadieno a partir de etileno y 1,3-butadieno a temperaturas de -20°C a +12°C se da a conocer en el documento US 3 978 148. Las velocidades de precipitación alcanzadas en este caso son más bien satisfactorias. En el mejor ejemplo, la concentración de rodio en la descarga asciende aún a 27 ppm. Además, en los lechos de
45 carbón activo empleados tiene lugar un avance inmediato de rodio, con un aumento extremadamente rápido de la concentración de rodio en el producto de elución, lo que se puede atribuir a su vez a una aptitud para carga de carbón activo muy reducida. No existe la posibilidad de un reciclaje directo en la reacción.

El documento WO 01/72679 describe un procedimiento para la recuperación de rodio a partir de productos de hidroformilación. El procedimiento está caracterizado por que los productos de hidroformilación se calientan en presencia de un adsorbente sólido a temperaturas de 50 a 200°C. No se expone la aptitud para carga del
50 carbón activo empleado como factor decisivo para la rentabilidad del procedimiento. Del mismo modo, en el procedimiento es desventajoso que no sea posible una recirculación directa de rodio separado a la reacción.

La retención de rodio a partir de mezclas de hidroformilación por medio de adsorción es conocida por el especialista también por el documento US3978148A1.

El documento EP 1 669 337 describe un procedimiento para la adsorción de cobalto. La velocidad de precipitación de cobalto sobre carbón activo es extremadamente reducida, con menos de un 9 %.

5 Otros documentos describen la recuperación de rodio mediante precipitación en telurio o azufre (DE 32 23 501, DE 29 11 193). Estos procedimientos son complejos y requieren costes elevados, y se pueden llevar a la práctica sólo con dificultad. El rodio precipitado se debe elaborar además de manera costosa antes de poder alimentar el mismo a la reacción como catalizador activo.

10 El inconveniente de un procedimiento basado únicamente en un paso de adsorción, en especial para la recuperación de rodio, consiste en la pérdida completa de la actividad catalítica de metal enlazado. Para el nuevo empleo como catalizador de hidroformilación es necesaria una elaboración metalúrgica compleja y costosa. A esto se añade una inmovilización de capital incrementada.

15 El documento DE10308111A1 da a conocer un procedimiento para la separación y recirculación parcial de metales de transición y/o sus compuestos complejos con actividad catalítica a partir de una mezcla de reacción por medio de una separación de membrana de al menos una etapa, y con una recirculación de la corriente de producto de retención, enriquecido en metales de transición, a la mezcla de reacción.

20 El inconveniente de una separación de membrana basada únicamente en nanofiltración consiste en el hecho de que la separación no puede ser completa en principio. Si este inconveniente se previene mediante empleo de procedimientos de varias etapas, los costes de inversión y operación aumentan en gran medida con el número de etapas respecto a la cantidad de rodio retenida.

El problema técnico de la invención es poner a disposición un procedimiento para la concentración de catalizadores homogéneos basados en metales de transición, en el que el sistema catalizador se puede concentrar, o bien separar, bajo mantenimiento de su actividad. El procedimiento según la invención presenta un grado de retención elevado para el sistema catalizador, y evita su descomposición en lo posible.

25 Este problema técnico se soluciona mediante un procedimiento según la reivindicación 1. Es ventajosa la combinación según la invención de un paso de separación de membrana por nanofiltración con un paso de adsorción. Con la nanofiltración se mantiene una gran parte de rodio de las corrientes de producto y excluido en el proceso. Para la recuperación de rodio restante a partir de la corriente de permeato de nanofiltración es apropiada especialmente la adsorción en adsorbentes incinerables.

30 Los metales de transición, en especial rodio, de la corriente de permeato de una nanofiltración se pueden presentar:

i) unidos a ligandos,

ii) parcialmente unidos a ligandos, o

iii) libres en fase orgánica.

35 Debido al procedimiento, la corriente de permeato de una nanofiltración está caracterizada porque está exenta de productos sólidos. Por consiguiente, en la corriente de permeato se encuentra únicamente metal de transición disuelto, y no particular, en especial rodio.

40 Como es sabido por el especialista, la relación de adsorción respecto a desorción se mejora a temperaturas más bajas. Con el procedimiento según la invención, este efecto se puede utilizar ventajosamente mediante calentamiento en un paso intermedio entre nanofiltración y adsorción, ya que la adsorción de metales de transición, en especial de rodio, está post-conectada a la carga térmica.

45 En la ejecución según la invención del procedimiento para la separación y recirculación parcial de metales de transición o sus compuestos complejos eficaces como catalizadores, a partir de una mezcla de reacción que contiene productos de punto de ebullición elevado y un sistema catalizador, por medio de un paso de separación de membrana, que contiene una o varias membranas, que está conectado en una o varias etapas, se puede retener el componente metálico en la corriente de retentado al menos en un 60 % en masa. La corriente de permeato de este paso de separación de membrana se elabora en el siguiente paso de adsorción, reteniéndose el componente metálico alimentado al menos en un 60 % en masa del agente de adsorción. Productos de punto de ebullición elevado en el sentido de la invención son sustancias que entran en ebullición

a temperatura más elevada que los productos de hidroformilación primarios (aldehídos y/o alcoholes con un átomo de C más que la olefina empleada), y presentan pesos moleculares más elevados y se producen durante la hidroformilación. A éstos pertenecen productos de aldolización y productos de acetalización, éteres, así como ésteres, que se producen mediante reacción de alcoholes y ácidos, formándose los alcoholes y ácidos mediante desproporción de aldehídos. Los productos de punto de ebullición elevado que están presentes en corrientes de proceso de hidroformilación poseen en general puntos de ebullición por encima de 55°C a 0,1 MPa.

La separación en el paso de separación de membrana se lleva a cabo con un límite de separación de 200 a 2000 g/mol en el intervalo de temperaturas de 40 a 150°C y en un intervalo de presión transmembrana de 0,5 a 7,0 MPa. La corriente de permeato del paso de separación de membrana se alimenta a un paso de adsorción, y la adsorción se lleva a cabo a una temperatura de 30 a 140°C, y con cargas volumétricas de 0,01 a 5 l/h. El agente de adsorción se emplea preferentemente como lecho fijo.

Como agente de adsorción se pueden emplear en especial ácidos polisilícicos ricos en superficie de carbón activo, como geles de sílice (xerogeles de sílice), ácido silícico altamente disperso, óxidos de aluminio e hidratos de óxido de aluminio ricos en superficie, como también catalizadores (de hidrogenado) usados o nuevos.

Como adsorbentes especialmente ventajosos han dado buen resultado materiales de sílice modificados químicamente, como se dan a conocer en el documento WO 2006013060A1. Tales agentes adsorbentes son adquiribles bajo la denominación de artículo Mercaptoalkyl-modified Silica, tipo Rh H3, lote nº 09-S26-001 de la firma PhosphonicS Ltd, 114 Milton Park, Abingdon, OXON, OX14 4SA, Reino Unido.

El paso de separación de membrana se puede llevar a cabo bajo empleo de una membrana, dos o más membranas, o bajo empleo de uno, dos o más pasos de separación de membrana. En el procedimiento según la invención se pueden llevar a cabo en especial dos o más pasos de separación de membrana. Los pasos de separación de membrana se pueden llevar a cabo uno tras otro directamente. La conexión en serie se puede efectuar de modo que se conduzca la corriente de retentato o la corriente de permeato, preferentemente la corriente de permeato del primer paso de separación de membrana, a un paso de separación de membrana adicional como corriente de alimentación. Los pasos de separación de membrana, que siguen en caso dado al primer paso de separación de membrana según la invención, se pueden llevar a cabo igualmente bajo condiciones similares a las del primer paso. En un paso de separación de membrana se puede emplear una membrana o varias membranas. Preferentemente se emplean dos o más membranas en un paso de separación de membrana.

En un procedimiento de separación de membrana de varias etapas puede ser ventajoso emplear membranas con diferentes límites de separación y/o permeabilidades en los pasos de separación de membrana.

En el procedimiento según la invención se emplean membranas que, debido a sus propiedades químicas y/o físicas, son apropiadas para retener catalizador de complejo metálico y/o ligando orgánico de fósforo, preferentemente en una medida de al menos un 60 % en masa. Otra condición para la empleabilidad de la membrana consiste en que la membrana debe ser estable frente a todos los compuestos presentes en la mezcla de reacción de hidroformilación, en especial frente a los disolventes.

Preferentemente se emplean membranas que presentan una capa activa en separación constituida por un material seleccionado a partir de acetato de celulosa, triacetato de celulosa, nitrato de celulosa, celulosa regenerada, poliimidias, poliamidas, polieteretercetonas, poliamidas aromáticas, poliamidoimidias, polibencimidazoles, polibencimidazonas, poliacrilonitrilo, poliariletersulfonas, poliésteres, policarbonatos, politetrafluoretileno, fluoruro de polivinilideno, polipropileno, polidimetilsiloxano (PDMS), polieteretercetona (PEEK), acrilonitrilo/metacrilato de glicidilo (PANGMA), membranas cerámicas hidrofobizadas con silanos, como se describen en el documento DE 103 08 111, polímeros con microporosidad intrínseca (PIM) y otros, como se describen, por ejemplo, en el documento EP 0 781 166 y en "Membranes" de I. Cabasso, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley and Sons, New York, 1987.

De modo especialmente preferente se emplean membranas que presentan como capa con actividad de separación una capa de polímero de polidimetilsiloxano (PDMS), poliimida (PI), poliamidoimida (PAI), acrilonitrilo/metacrilato de glicidilo (PANGMA), poliamida (PA) o polieteretercetona (PEEK), que están constituidas por polímeros con microporosidad intrínseca (PIM), o estando construida la capa con actividad de separación a través de una membrana cerámica hidrofobizada. De modo muy especialmente preferente se emplean membranas constituidas por siliconas o poliamidoimida. Tales membranas son adquiribles comercialmente. Además de los materiales citados anteriormente, las membranas pueden presentar otros materiales. Las membranas pueden presentar en especial materiales de apoyo o soporte, sobre los que está aplicada la capa con actividad de separación. En tales membranas compuestas, además de la verdadera membrana se presenta aún un material de apoyo. El documento EP 0 781 166, al que se remite explícitamente, describe una selección de materiales de apoyo. Además, en las membranas empleables según la invención

pueden estar presentes materiales de refuerzo, como por ejemplo partículas de óxidos inorgánicos o fibras inorgánicas, como por ejemplo fibras de cerámica o vidrio, que aumentan la estabilidad de la membrana, en especial frente a fluctuaciones de presión o diferencias de presión elevadas.

5 El paso de adsorción se puede llevar a cabo en una o varias alimentaciones discontinuas, o preferentemente en uno o varios lechos fijos. En el caso de empleo de varias alimentaciones discontinuas y/o varios lechos fijos, se puede llevar una conexión en paralelo o en serie.

El rendimiento de separación del paso de adsorción se puede aumentar mediante recirculación del eluato del paso de adsorción.

10 Es ventajoso el empleo de carbón activo como agente de adsorción. Por una parte, el carbón activo es disponible económicamente y en grandes cantidades. Por otra parte, la recuperación de metal adsorbido se puede efectuar mediante incineración del carbón activo cargado. La tabla 1 muestra ejemplos de carbón activo que se emplea, que es adquirible comercialmente:

Tabla 1

Proveedor	Nombre comercial	Índice de melaza [mg]	Índice de yodo, min. [mg/g]	BET [m ² /g]
Norit	GAC 1240 W		950	1100
Norit	Gran	150		1400
Chemviron	CPG® LF	210	950	950
Chemviron	AquaCarb		1100	1100
Chemviron	CAL® I	250	1050	1050
Fluka	18002		1040	

15 El índice de melaza, así como el índice de yodo, son parámetros analíticos aceptados generalmente para la descripción del comportamiento de adsorción de carbón activo. Se encuentran otros detalles, por ejemplo, en el documento EP 1 280 593 B1, o el documento DE 34 18 150 A1.

20 Alternativamente se puede emplear como adsorbente un material de sílice modificado químicamente, que es adquirible bajo la denominación de artículo Mercaptoalkyl-modified Silica, tipo Rh H3, lote nº 09-S26-001 de la firma PhosphonicS Ltd, 114 Milton Park, Abingdon, OXON, OX14 4SA, Reino Unido. En el documento WO 2006013060 A1 se describe más detalladamente este material. Por lo tanto se hace referencia al contenido de la manifestación de este documento.

25 Según compuesto complejo eficaz como catalizador puede ser ventajoso dejar la corriente del paso de separación de membrana empobrecida en metal de transición en un depósito intermedio para transformar el metal de transición o sus compuestos complejos eficaces como catalizadores en especies convenientemente adsorbibles. En caso dado, la adición subsiguiente de ligandos puede ejercer un efecto ventajoso sobre la capacidad de adsorción.

30 Según la figura 1, los eductos de hidroformilación, olefinas y gas de síntesis (1), se alimentan al reactor (R). En presencia de compuestos complejos eficaces como catalizador dispuestos en el reactor tiene lugar la hidroformilación de olefinas para dar aldehídos. Los aldehídos, así como productos secundarios y sucesivos, entre ellos productos de punto de ebullición elevado, como por ejemplo productos de condensación aldólica, eductos no transformados, así como los compuestos complejos eficaces como catalizadores, se descargan del reactor como mezcla de reacción (2) y se alimentan a un paso de separación de membrana (M). En este caso, del lado del retentado (5) tiene lugar una concentración, y del lado del permeato (3) un empobrecimiento de metal de transición o de compuestos complejos eficaces como catalizadores. La corriente (3) empobrecida en metal de transición o compuestos complejos eficaces como catalizadores se alimenta al paso de adsorción (A), del que sale la corriente (4) empobrecida adicionalmente en metal de transición o compuestos complejos eficaces como catalizadores.

Si fuera necesaria una separación directa de productos de punto de ebullición elevado del producto de hidroformilación aldehído, la figura 2 muestra una aplicación de proceso preferente. Los eductos de hidroformilación, olefinas y gas de síntesis (1), se alimentan al reactor (R). En presencia de compuestos complejos eficaces como catalizadores dispuestos en el reactor tiene lugar la hidroformilación de olefinas para dar aldehídos. Los aldehídos, así como productos secundarios y sucesivos, entre ellos productos de punto de ebullición elevado, como por ejemplo productos de condensación aldólica, eductos no transformados, así como el metal de transición o sus compuestos complejos eficaces como catalizadores, se descargan del reactor como mezcla de reacción (2) y se alimentan a un paso de separación térmico (D). En el paso de separación térmico, la mezcla de reacción (2) se separa en una corriente de componentes de punto de ebullición más elevado, como los productos secundarios de reacción descritos anteriormente, así como corriente (3) enriquecida con metal de transición y/o sus compuestos complejos eficaces como catalizadores, y una corriente de producto (6) de menor punto de ebullición, que contiene predominantemente aldehídos. La corriente de productos de punto de ebullición elevado (3) se alimenta a un paso de separación de membrana selectivo (M). En este caso, del lado del retentato (7) tiene lugar una concentración, y del lado del permeato (4) tiene lugar un empobrecimiento de metal de transición o sus compuestos complejos eficaces como catalizadores. La corriente (4) empobrecida en metal de transición o compuestos complejos eficaces como catalizadores se alimenta al paso de adsorción (A), del cual sale la corriente adicional (5), empobrecida en metal de transición o compuestos complejos eficaces como catalizadores. El procedimiento según la invención para la separación y recirculación parcial de rodio y sus compuestos complejos eficaces como catalizadores a partir de mezclas de reacción de procesos de hidroformilación mediante una combinación de paso de separación de membrana y paso de adsorción se describe a continuación, a modo de ejemplo, para la hidroformilación catalizada con complejo de rodio de mezclas de olefinas que contienen 12 átomos de carbono.

Este objeto de la invención es la aplicación del procedimiento según la invención en la obtención de mezclas que contienen tridecanales y tridecanoles, como se describe, por ejemplo, en el documento EP 1 515 934 B1, comprendiendo la separación del complejo catalizador que contiene rodio los siguientes pasos:

- a) separación térmica de la mezcla de productos que contiene tridecanales y tridecanoles de la mezcla de reacción de hidroformilación;
- b) separación de membrana de al menos una etapa, que se efectúa en al menos una membrana, de modo que al menos un 60 % en masa de rodio empleado permanece en la corriente de retentato;
- c) alimentación de la corriente de permeato obtenida a un paso de adsorción subsiguiente, de modo que se retiene al menos un 60 % en masa de rodio contenido en la corriente de permeato;
- d) recirculación de la corriente de retentato con el complejo catalizador enriquecido, que contiene rodio, del paso b) a la reacción de hidroformilación.

Es ventajoso que el paso de separación de membrana del procedimiento según la invención se efectúe a una diferencia de presión transmembrana de más de 1,5 MPa. Una diferencia de presión transmembrana elevada conduce por una parte a una retención incrementada del metal de transición, o bien sus compuestos complejos eficaces como catalizadores, y por otra parte a una corriente de permeato incrementada según superficie de membrana empleada.

También sin más explicaciones se parte de que un especialista puede utilizar la anterior descripción en su mayor extensión. Por lo tanto, las formas de ejecución y ejemplos preferentes se deben considerar únicamente manifestación descriptiva, en ningún caso y de ningún modo limitante. A continuación, la presente invención se explica más detalladamente por medio de dibujos. De modo análogo se pueden obtener formas alternativas de ejecución de la presente invención.

Ejemplos

Ejemplo nº 1 según la invención

Como ejemplo se eligió la tarea de separación según la figura 2. En el caso de la reacción se trata de una hidroformilación catalizada con fosfito de rodio de una mezcla de olefinas que contiene 12 átomos de carbono, como se describe, por ejemplo, en el documento EP 1 515 934 B1. El precursor de rodio empleado es acetilacetato de rodio dicarbonilo, y el ligando empleado es tris(2,4-di-terc-butil-fenil)fosfito. La concentración de rodio ascendía a 10 mg/kg, referido a la mezcla de reacción. La proporción de ligando respecto a rodio ascendía a 20 : 1. La mezcla de aldehídos constituida por tridecanales, como también productos secundarios y sucesivos, entre los cuales productos de punto de ebullición elevado, como por ejemplo productos de condensación aldólica, educto no transformado, así como rodio o los compuestos complejos eficaces como catalizador, se alimentan a un paso de separación térmico. La cola enriquecida en productos de punto de ebullición elevado y rodio, o que contiene los compuestos complejos eficaces como catalizadores (aproximadamente 100 ppm) se alimenta al paso de separación de membrana y adsorción combinado. La fracción de productos de punto de ebullición elevado se sitúa por encima de un 50 % en masa. La diferencia de pesos moleculares entre especie de catalizador activa y productos de punto de ebullición elevado se sitúa por debajo de 500 g/mol. A modo de ejemplo se pudo mostrar que, con un paso de separación de

membrana de una etapa con una membrana compuesta de silicona modificada químicamente por radiación (proveedor firma GMT, tipo oNF2), como se describe, por ejemplo, en el documento DE 195 07 584 C2, a una temperatura de 80°C, una presión transmembrana de 2,0 Mpa y un rebose de membrana de 1,7 m/s, se retiene más de un 60 % en masa de catalizador de la corriente de productos de punto de ebullición elevado (figura 3).

- 5 La fracción de catalizador que permanece en la corriente de permeato se condujo con una carga volumétrica de aproximadamente $0,1 \text{ m}^3/(\text{m}^3/\text{h})$ sobre un lecho de carbón activo de 1 m de alto, constituido por 614 g de carbón activo granulado (proveedor firma Fluka carbón activo granulado, puro, artículo 18002, carga 52980), reteniéndose otro 85 a 99 % en masa de catalizador. En los ensayos se alcanzaron cargas de carbón activo con rodio de más de 1,5 mg/kg (véase la figura 4).
- 10 Si el eluato obtenido de este modo, empobrecido en rodio, con una carga volumétrica de aproximadamente $0,1 \text{ m}^3/(\text{m}^3/\text{h})$, se conduce sobre un lecho de carbón activo de 1 m de altura, constituido por otros 614 g de carbón activo granulado (misma calidad), la fracción de rodio se reduce en otro 50 a 80 % (véase la figura 5).

Ejemplo nº 2 según la invención

- 15 En este ejemplo se alimentaron con la corriente 1 algunos tipos adicionales de carbón activo adquiribles comercialmente (véase tabla 1), con una corriente de permeato obtenida análogamente al anterior ejemplo a partir de una alimentación discontinua (V) según la figura 7. Se emplearon respectivamente 60 g de carbón activo con una carga volumétrica de $1 \text{ m}^3/(\text{m}^3/\text{h})$. El eluato obtenido, corriente 2, se recirculó en este caso varias veces sobre el lecho de carbón activo A, descendiendo claramente la concentración de rodio en el eluato con número creciente de circulaciones (figura 6).
- 20 En el caso de una carga de carbón activo dada, para una corriente de alimentación dada se pueden alcanzar concentraciones de rodio reducidas en el eluato, preferentemente mediante un régimen discontinuo con recirculación del eluato.

Ejemplo nº 3 según la invención

- 25 La corriente de cola obtenida análogamente al ejemplo nº 1 se condujo a través de una membrana compuesta de silicona modificada químicamente por radiación (proveedor firma GMT, tipo oNF2) en un paso de separación de membrana a diferentes presiones transmembrana (1 MPa, 2 MPa, 3 MPa, 3,7 MPa). En este caso, según la figura 8 resultaron retenciones de rodio claramente mejores con presiones transmembrana más elevadas.

Ejemplo nº 4 según la invención

- En otro ejemplo según la invención, la corriente de permeato generada según el ejemplo 1,
- 30 en el caso A, se condujo directamente, y
- en el caso B, con calentamiento pre-conectado durante 24 horas a 90°C, se condujo a través de una carga de carbón activo de 60 g con una carga volumétrica de $1 \text{ m}^3/(\text{m}^3/\text{h})$ y una temperatura de carga de 100°C en paso simple.

La corriente de permeato que contenía 40 mg/kg de rodio se empobreció a 14 mg/kg en el paso A, y a 6 mg/kg en el caso B.

- 35 Ejemplo nº 5 según la invención

- Se condujo un producto de cola obtenido según el ejemplo 1, enriquecido en productos de punto de ebullición elevado y en catalizador complejo de rodio, a una filtración de membrana de dos etapas accionada de modo análogo al del ejemplo 1. En este caso se alcanzó una retención de rodio de aproximadamente un 90 %. La corriente de permeato, de ahora en adelante empobrecida, se condujo a la carga de un material de sílice modificado químicamente (Mercaptoalkyl-modified Silica, tipo Rh H3, lote nº 09-S26-001 de la firma PhosphonicS) a una temperatura de 70°C con una carga volumétrica de $0,5 \text{ m}^3/(\text{m}^3/\text{h})$. La concentración de rodio en el eluato se situaba por debajo de 0,5 ppm. Esta corresponde en total a una retención de rodio de más de un 99 %.
- 40

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la separación y recirculación parcial de metales de transición y/o sus compuestos complejos eficaces como catalizadores a partir de una mezcla de reacción (2) mediante combinación de una separación de membrana (M) al menos de una etapa y una adsorción (A), dividiéndose una corriente que contiene catalizador (2, 3), que contiene un metal de transición, a través de al menos un paso de separación de membrana de una etapa (M), en una corriente de retentato (5, 7) enriquecida en metal de transición, que se alimenta de nuevo a la mezcla de reacción (2), y una corriente de permeato (3, 4) empobrecida en metal de transición, y y alimentándose adicionalmente la corriente de permeato (3, 4) empobrecida en metal de transición a un paso de adsorción (A),
- 5
- siendo el metal de transición rodio,
- 10 permaneciendo al menos un 60 % en masa de rodio en la corriente de retentato (5, 7) por medio del paso de separación de membrana (A),
- y separándose al menos un 60 % en masa de rodio de la corriente de permeato (3, 4) por medio de adsorción (A) tras el paso de separación de membrana (M).
- 15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el paso de separación de membrana (M) se lleva a cabo con un límite de separación en el intervalo de 200 a 2000 g/mol.
- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el paso de separación de membrana (M) se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de 40 a 150°C.
- 4.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el paso de separación de membrana (M) se lleva a cabo en un intervalo de presión transmembrana de 0,5 a 7 MPa.
- 20 5.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el paso de adsorción (A) se lleva a cabo en carbón activo.
- 6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que como adsorbente se emplea un material de sílice modificado químicamente.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, caracterizado por que el adsorbente se inunda como carga.
- 25 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que el eluato del paso de adsorción (A) se recircula sobre el adsorbente.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el paso de adsorción (A) se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de 30 a 140°C.
- 30 10.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el paso de adsorción (A) se lleva a cabo con una carga volumétrica en el intervalo de 0,01 a 5 h⁻¹.
- 11.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el paso de adsorción (A) se lleva a cabo en un lecho fijo.
- 12.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes para la obtención de mezclas (6) que contienen tridecanales y tridecanoles, comprendiendo la separación del complejo catalizador que contiene rodio los siguientes pasos:
- 35
- a) separación térmica de la mezcla de productos (6) que contiene tridecanales y tridecanoles de la mezcla de reacción (2) de hidroformilación (R);
 - b) separación de membrana de al menos una etapa (M), que se efectúa en al menos una membrana, de modo que al menos un 60 % en masa de rodio empleado permanece en la corriente de retentato (7);
 - 40 c) alimentación de la corriente de permeato obtenida (4) a un paso de adsorción subsiguiente (A), de modo que se retiene al menos un 60 % en masa de rodio contenido en la corriente de permeato (4);
 - d) recirculación de la corriente de retentato (7) con el complejo catalizador enriquecido, que contiene rodio, del paso b) a la reacción de hidroformilación (R).

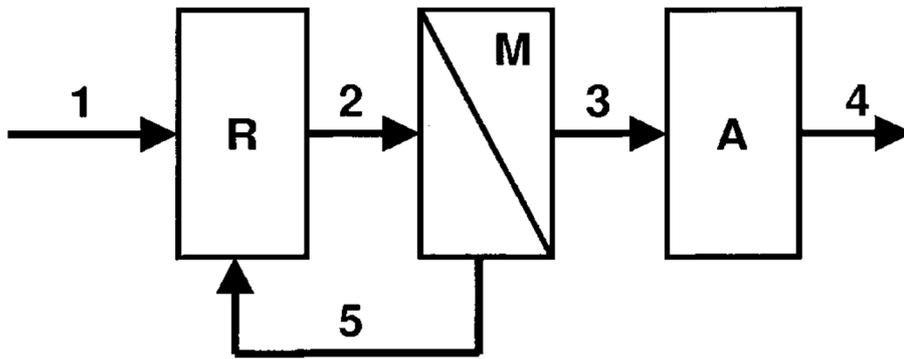


Figura 1

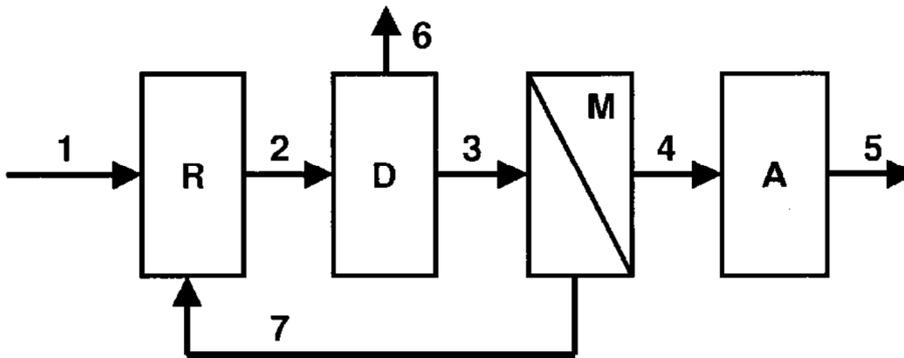


Figura 2

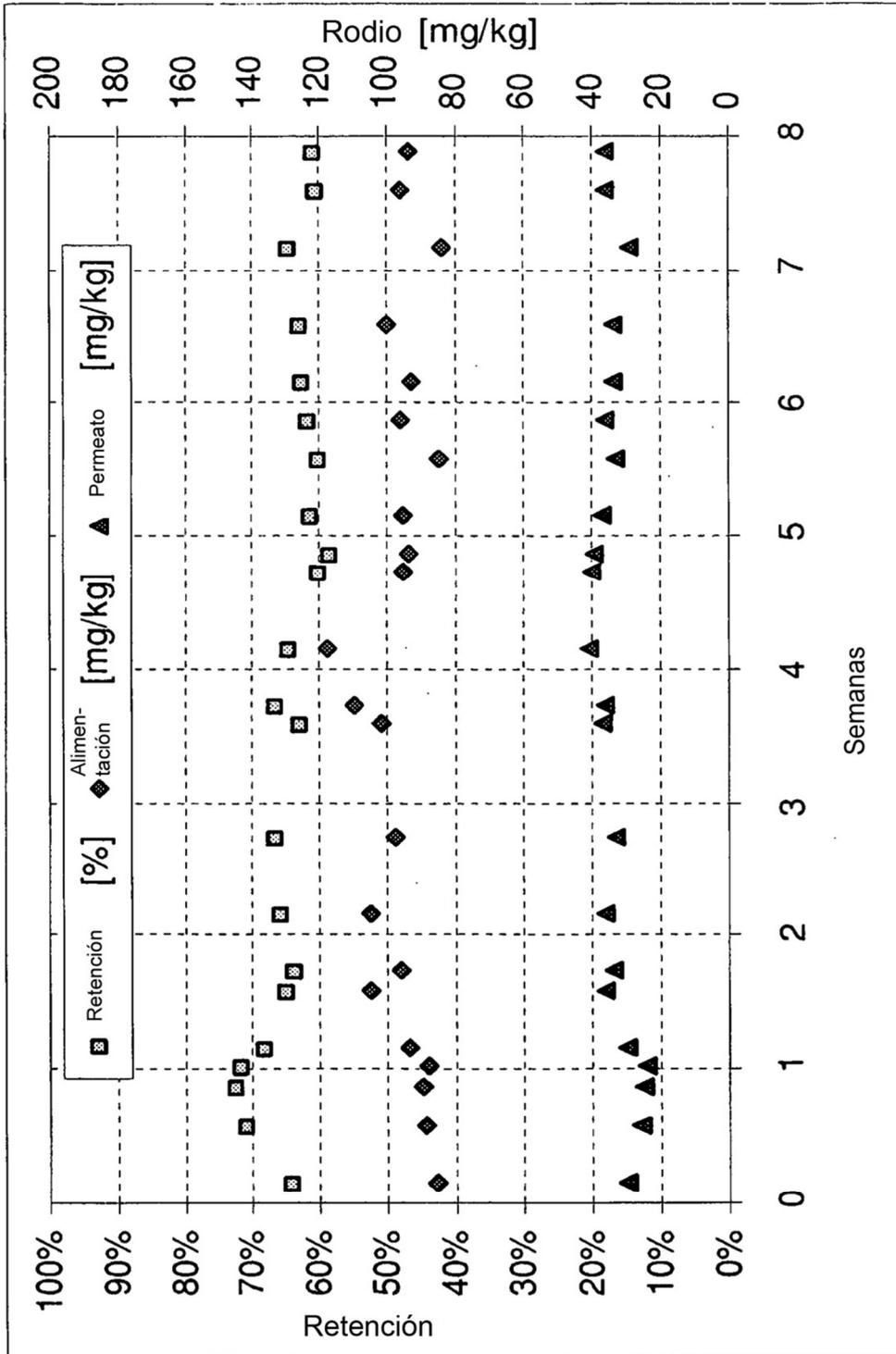


Figura 3

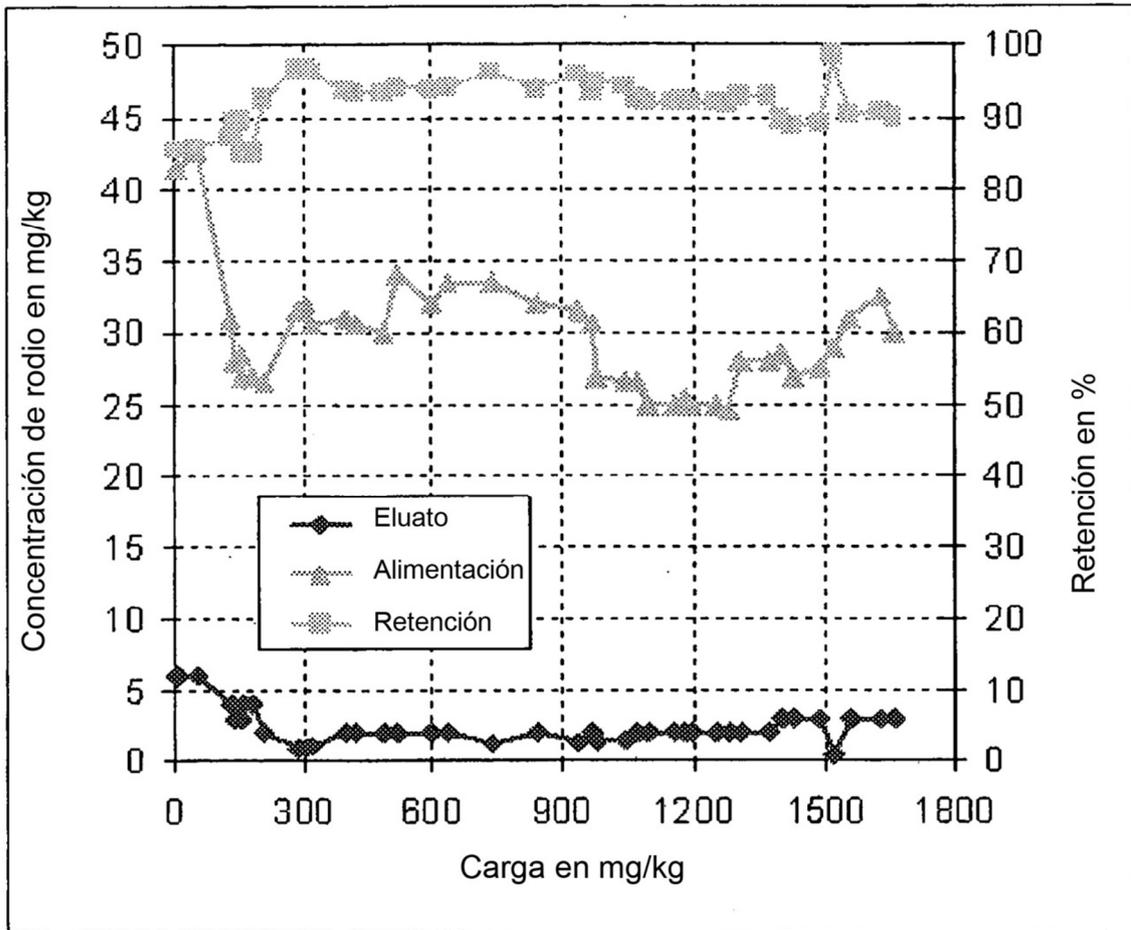


Figura 4

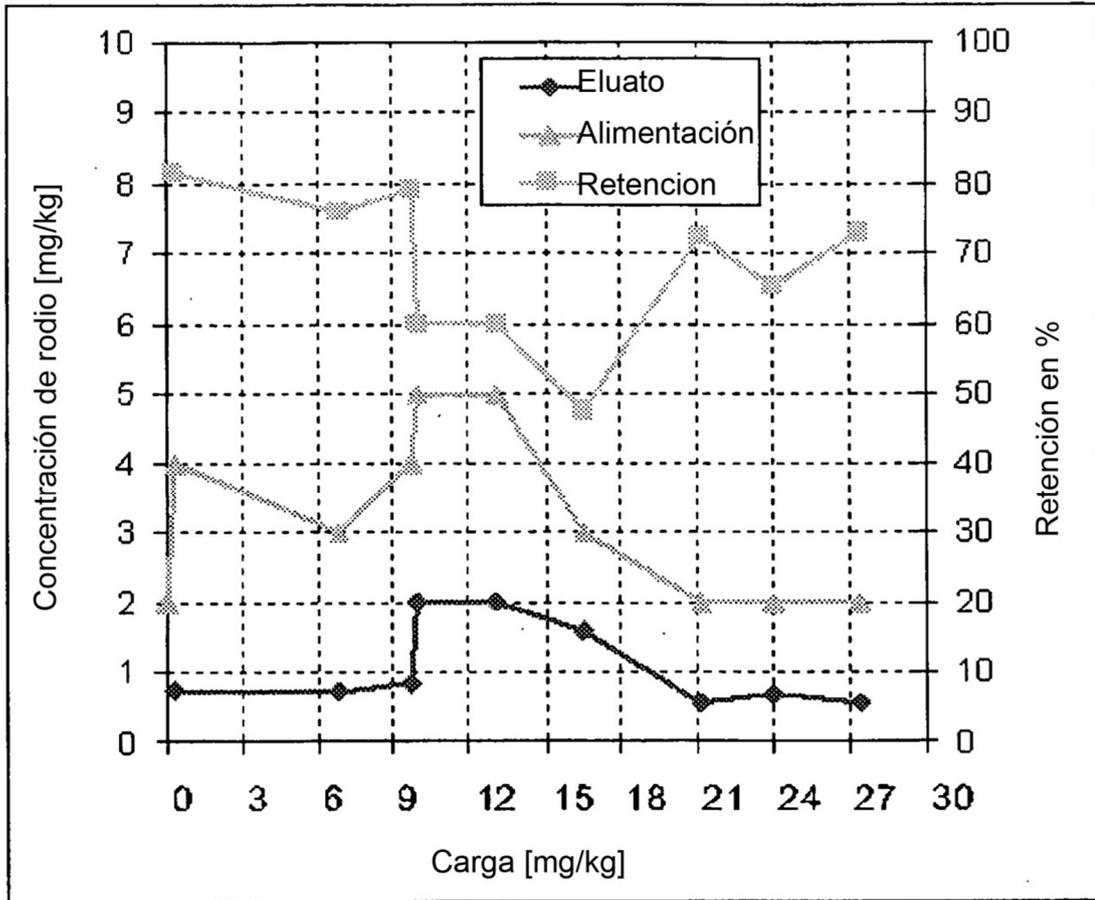


Figura 5

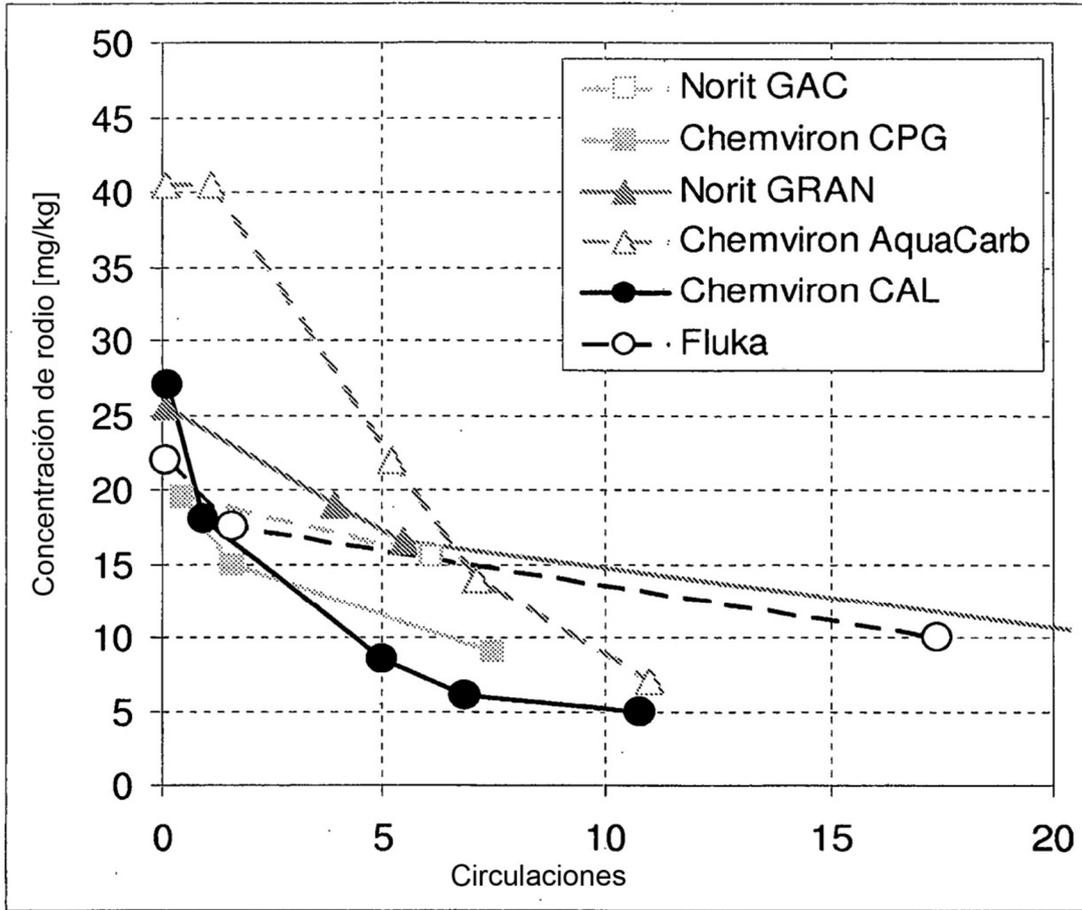


Figura 6

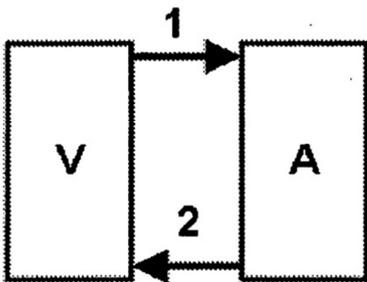


Figura 7

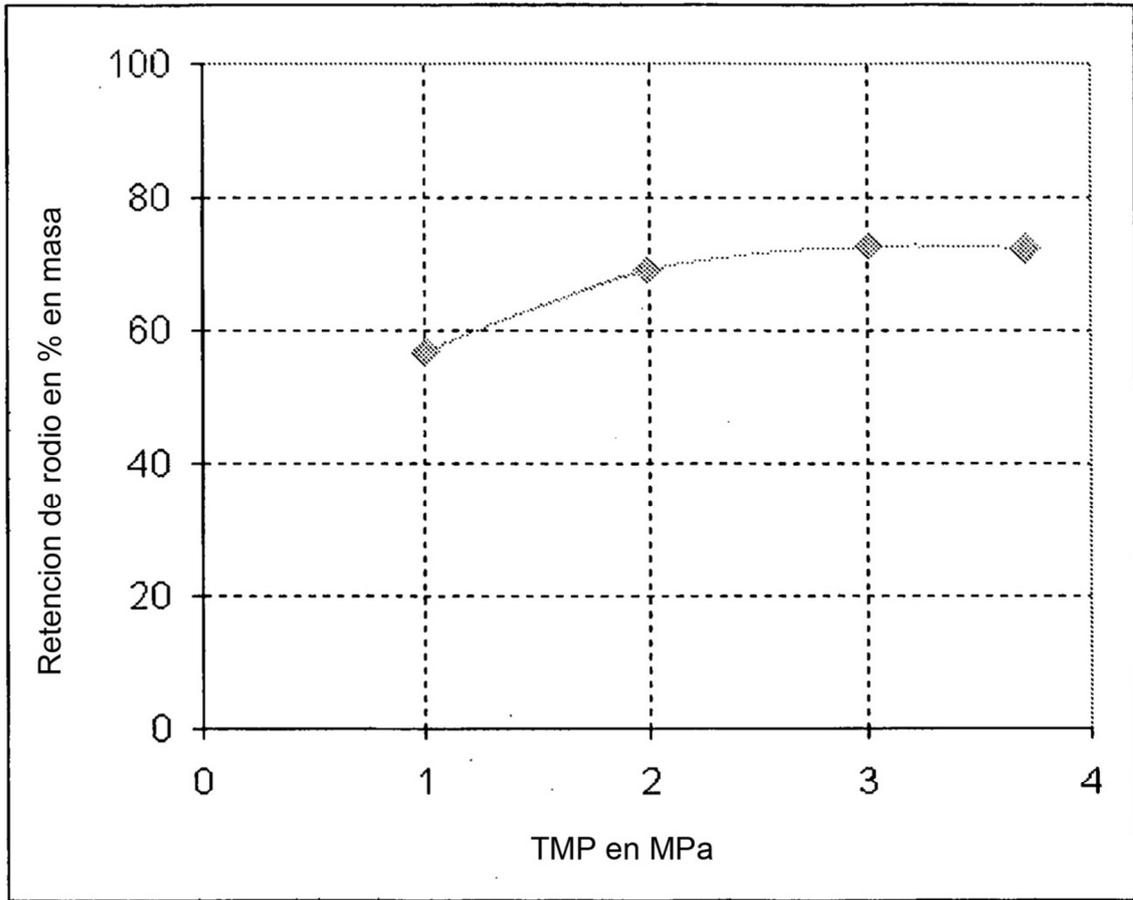


Figura 8