

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 289**

51 Int. Cl.:

C07C 45/50 (2006.01)

C07C 45/78 (2006.01)

C07C 45/82 (2006.01)

C07C 47/02 (2006.01)

B01D 61/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.02.2013 PCT/EP2013/052633**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2013 WO13124176**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2013 E 13703588 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 2817284**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la hidroformilación de isobuteno y para la separación de la mezcla de productos**

30 Prioridad:

23.02.2012 DE 102012202779

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

25.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BAUMGARTEN, GOETZ;
GRASS, MICHAEL;
KAIZIK, ALFRED;
WINTERBERG, MARKUS;
LUEKEN, HANS-GERD;
HAMERS, BART;
PRISKE, MARKUS;
FRIDAG, DIRK;
FRANKE, ROBERT y
HESS, DIETER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 651 289 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 y dispositivo para la hidroformilación de isobuteno y para la separación de la mezcla de productos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una mezcla de productos mediante hidroformilación técnica de una corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno y para la separación de la mezcla de productos obtenida. En el sector técnico se entiende por hidroformilación en general la reacción de una olefina con gas de síntesis (mezcla gaseosa constituida principalmente por monóxido de carbono e hidrógeno), habitualmente bajo presión y en presencia de un catalizador complejo de metal de transición, para dar un aldehído prolongado frente a la olefina en un átomo de carbono.

10 Ofrecen introducciones básicas en la hidroformilación: Falbe, Jürgen: *New Syntheses with Carbon Monoxide*. Springer Verlag 1980, Berlín, Heidelberg, Nueva York y Pruetz, Roy L.: *Hydroformylation. Advances in Organometallic Chemistry Vol. 17*, páginas 1-60, 1979.

15 La hidroformilación sirve generalmente para la producción de aldehídos superiores. Los aldehídos superiores, en especial aquellos con 3 a 25 átomos de carbono, se utilizan, por ejemplo, como precursores de síntesis para la producción de ácidos carboxílicos y como sustancias odoríferas. A menudo mediante hidrogenación catalítica, éstos se transforman técnicamente en los correspondientes alcoholes, que sirven a su vez para la producción de plastificantes y detergentes. Debido al significado a gran escala de los productos de hidroformilación, la reacción oxo se lleva a cabo a escala industrial.

20 Mediante hidroformilación de la olefina C₄ isobuteno se produce aldehído isovalérico, que se denomina a continuación 3-metilbutanal, o 3MBA de manera abreviada. 3MBA se emplea para la producción de sustancias odoríferas y aromáticas, así como a modo de precursores de síntesis.

25 En la hidroformilación a gran escala, actualmente se emplean catalizadores de complejos metálicos orgánicos de fósforo a base de cobalto o rodio. Los catalizadores se disuelven de manera homogénea en la mezcla de hidroformilación líquida. En el ámbito de la separación del producto objetivo (de los aldehídos) a partir de la mezcla de hidroformilación, también el catalizador homogéneo se debe separar cuidadosamente de la mezcla de hidroformilación, ya que el catalizador complejo podría reaccionar de manera relativamente sensible a modificaciones de estado, y podría perder su actividad. Tradicionalmente, el catalizador se separa de la mezcla de hidroformilación mediante destilación. Para reducir el peligro de desactivación y disminuir el consumo de energía del proceso, recientemente se ha intentado separar el catalizador disuelto de manera homogénea de la mezcla de hidroformilación con ayuda de la tecnología de membrana (nanofiltración).

30 Priske, M. et al.: *Reaction integrated separation of homogeneous catalysts in the hydroformylation of higher olefins by means of organophilic nanofiltration*, describen las bases de la nanofiltración organófila, apoyada por membrana, para la separación de complejos de catalizador disueltos de manera homogénea a partir de mezclas de hidroformilación. *Journal of Membrane Science*, volumen 360, ediciones 1-2, 15 Septiembre 2010, páginas 77-83; doi:10.1016/j.memsci.2010.05.002.

35 También el documento EP1931472B1 se ocupa generalmente de la nanofiltración organófila para la precipitación de complejos de catalizador disueltos de manera homogénea a partir de mezclas de hidroformilación.

En la solicitud de patente WO2008006633 se describe un procedimiento para la producción de 3-metilbutanal mediante hidroformilación de isobuteno.

40 La hidroformilación catalizada de olefinas para dar los correspondientes aldehídos se efectúa habitualmente en fase homogénea, líquida, es decir, catalizador, olefina y productos se presentan en una fase, estando disuelto el catalizador de complejo de metal de transición de manera homogénea en la mezcla de reacción líquida, que comprende también la olefina a hidroformilar y productos de hidroformilación. Como productos de hidroformilación, además de dicho aldehído como producto primario, 3-metilbutanal, se forman también productos sucesivos de punto de ebullición más elevado (habitualmente denominados productos de punto de ebullición elevado). En la mezcla de
45 reacción puede estar presente adicionalmente un disolvente inerte para el catalizador de complejo de metal de transición, como por ejemplo ftalato de dioctilo o ftalato de diisononilo, o benzoato de isononilo, o mezclas de los mismos.

50 En este caso, se entiende por "productos de punto de ebullición elevado" sustancias que entran en ebullición a una temperatura más elevada, y presentan pesos moleculares mayores que el producto de hidroformilación primario (aldehído con un átomo de carbono más que la olefina empleada), y el alcohol obtenido a partir del mismo mediante hidrogenación. Los productos de punto de ebullición elevado se producen mediante reacciones sucesivas a partir del

producto de hidroformilación primario. A los productos de punto de ebullición elevado formados típicamente en hidroformilaciones técnicas pertenecen productos de aldolización y productos de acetalización, así como ésteres, que se producen mediante reacción de alcoholes y ácidos, formándose los alcoholes y los ácidos en especial mediante desproporción de aldehídos.

5 En el caso de la hidroformilación técnica de isobuteno se forma típicamente una mezcla de productos que, además del producto primario 3-metilbutanal, que es el producto objetivo de la hidroformilación técnica de isobuteno, comprende productos sucesivos en forma de productos de punto de ebullición elevado y el catalizador de metal complejo de transición y sus ligandos libres. Según rendimiento de conversión de la reacción, la mezcla de
10 productos extraída del reactor puede contener también educto no transformado, es decir, isobuteno, hidrógeno o monóxido de carbono. Para aumentar la pureza del producto primario 3-metilbutanal y recuperar el catalizador de complejo de metal de transición, es necesario separar entre sí los componentes 3MBA, productos sucesivos y catalizador, y las sustancias de empleo, en caso dado no transformadas, de la mezcla de productos obtenida en la hidroformilación.

15 Por el documento WO2010097376A1 es conocido un procedimiento para el enriquecimiento de un catalizador homogéneo a partir de una corriente de proceso. En este caso, la corriente de proceso procede, a modo de ejemplo, de un procedimiento para la hidroformilación de olefinas, preferentemente con 2 a 25 átomos de carbono, para dar los correspondientes aldehídos, en especial isononanal e isotridecanal. El enriquecimiento del catalizador homogéneo a partir de la corriente de proceso se efectúa de modo que la corriente de proceso se conduce a través de al menos una membrana de nanofiltración, que está constituida completa o parcialmente por un polímero, que
20 presenta unidades poliméricas planas, que están unidas entre sí a través de un enlazante rígido, estando el enlazante torsionado en sí, de modo que al menos una unidad polimérica plana está unida al menos a una segunda unidad polimérica plana a través del enlazante en una disposición no coplanar. En el caso de la filtración por membrana, el sistema catalizador permanece en el retentato, mientras que los productos de punto de ebullición elevado se separan con el permeato. Antes de la separación mediante filtración por membrana se efectúa
25 preferentemente una separación por destilación de la descarga del reactor de hidroformilación en un destilado, que contiene olefinas no transformadas y los aldehídos deseados, y un producto de cola, que contiene productos de punto de ebullición elevado y el sistema catalizador.

30 Por el documento WO2010097428 se conoce otro procedimiento para la separación y recirculación parcial de un catalizador de complejo de metal de transición a partir de una mezcla de reacción, por ejemplo a partir de la mezcla de reacción obtenida en una hidroformilación técnica. Este procedimiento se basa en una combinación de una separación por membrana de al menos una etapa y una adsorción. En este caso, la corriente que contiene catalizador cose separa a través de al menos un paso de separación de membrana de una etapa en una corriente de retentato enriquecida en catalizador de complejo de metal de transición y una corriente de permeato empobrecida en catalizador de complejo de metal de transición. La corriente de retentato enriquecida en catalizador de complejo de metal de transición se devuelve al reactor. la corriente de permeato empobrecida en catalizador de complejo de metal de transición se alimenta a un paso de adsorción, en el que se efectúa una separación ulterior del catalizador de complejo de metal de transición.

40 Éste y otros procedimientos conocidos por el estado de la técnica pretenden separar lo más posible el catalizador de complejo de metal de transición de los productos de punto de ebullición elevado, para conseguir una recuperación lo más completa posible del catalizador de complejo de metal de transición. El catalizador separado – en caso dado tras elaboración necesaria – se puede devolver al reactor de hidroformilación, de modo que la rentabilidad del proceso se puede mejorar.

45 La formación de productos de punto de ebullición elevado reduce el rendimiento de hidroformilación respecto al producto primario 3-metilbutanal, y por lo tanto reduce la rentabilidad del procedimiento. Por lo tanto, en interés de una utilización mejorada de las materias primas empleadas (isobuteno; gas de síntesis), y del catalizador de complejo de metal de transición empleado es deseable mantener lo más reducida posible la proporción de productos de punto de ebullición elevado en la mezcla de productos.

50 Por consiguiente, la tarea de la presente invención consiste en indicar un procedimiento y un dispositivo para la producción de una mezcla de productos mediante hidroformilación técnica de una corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno y para la separación de la mezcla de productos obtenida, que posibiliten mantener lo más reducida la proporción de productos de ebullición elevado en la mezcla de productos y, por consiguiente, aumentar el rendimiento de la reacción.

55 Este problema se soluciona mediante un procedimiento según la invención para la producción de una mezcla de productos mediante hidroformilación técnica de una corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno y para la separación de la mezcla de productos obtenida, con los siguientes pasos:

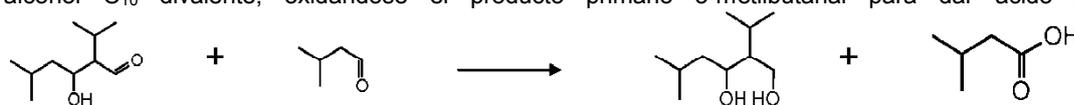
- 5
- a) hidroformilación de la corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno en un reactor de hidroformilación en presencia de un catalizador de complejo de metal de transición, de modo que se obtiene una mezcla de productos, que comprende al menos 3-metilbutanal, productos sucesivos en forma de compuestos de punto de ebullición elevado y ácido 3-metilbutanoico, así como el catalizador de complejo de metal de transición, además de sus ligandos libres,
- 10
- b) separación de la mezcla de productos por medio de una instalación de nanofiltración que comprende una o varias etapas de separación por membrana, de modo que en el retentato resultante de la instalación de nanofiltración el catalizador de complejo de metal de transición y sus ligandos libres están concentrados frente a 3-metilbutanal y ácido 3-metilbutanoico, y de modo que en el permeato resultante de la instalación de nanofiltración el 3-metilbutanal y el ácido 3-metilbutanoico respectivamente están concentrados frente al catalizador de complejo de metal de transición, siendo la concentración de ácido 3-metilbutanoico en el retentato resultante más reducida que en el permeato,
- 15
- c) separación del permeato resultante de la instalación de nanofiltración por medio de una instalación de separación térmica que comprende una o varias etapas de separación en al menos una primera fracción y una segunda fracción, conteniendo la primera fracción una concentración de 3-metilbutanal más elevada que la segunda fracción, y una concentración de productos sucesivos en forma de compuestos de punto de ebullición elevado y ácido 3-metilbutanoico más reducida que la segunda fracción,
- 20
- d) recirculación de al menos una corriente parcial de retentato resultante de la instalación de nanofiltración en el reactor de hidroformilación, que comprende además el paso
- control de la concentración de ácido 3-metilbutanoico en el retentato resultante (3) de la instalación de nanofiltración, y preferentemente también en la mezcla de productos (2) y/o en el permeato resultante (4) de la instalación de nanofiltración.

25

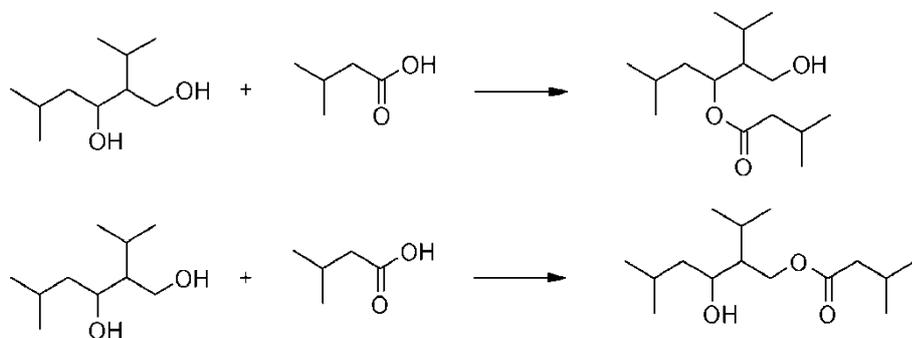
Para la solución del problema planteado, en primer lugar era necesario identificar las diversas especies implicadas en la formación de productos de punto de ebullición elevado, y elucidar la cinética de reacciones involucradas. En algunas investigaciones para la elucidación de la cinética de formación de productos de punto de ebullición elevado en la hidroformilación de isobuteno para dar 3-metilbutanal se verificó sorprendentemente que el ácido 3-metilbutanoico formado como producto de oxidación de 3-metilbutanal juega un papel crítico en la formación de productos de punto de ebullición elevado. La formación de productos de punto de ebullición elevado comienza con la condensación aldólica de 3-metilbutanal:



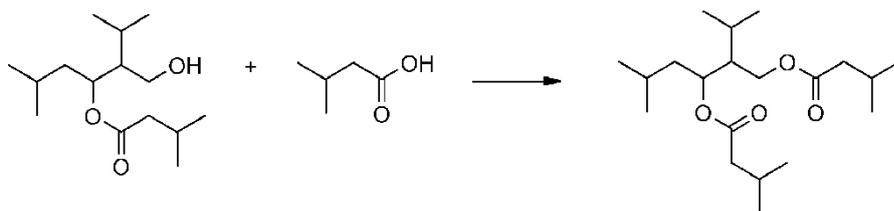
El condensado aldólico se puede reducir mediante reacción con el producto primario 3-metilbutanal para dar un alcohol C₁₀ divalente, oxidándose el producto primario 3-metilbutanal para dar ácido 3-metilbutanoico:



Mediante esterificación del alcohol C₁₀ con ácido 3-metilbutanoico se produce entonces el producto de punto de ebullición elevado C₁₅ en una reacción de Tischenko:



Mediante esterificación subsiguiente del producto de punto de ebullición elevado C₁₅ con ácido 3-metilbutanoico también se puede producir finalmente un producto de punto de ebullición elevado C₂₀:



Por lo tanto, la formación de los productos de punto de ebullición elevado C₁₅ y C₂₀ se efectúa sensiblemente en medida decisiva a través de reacciones bajo participación de ácido 3-metilbutanoico. A continuación, el ácido 3-metilbutanoico se abrevia ocasionalmente con 3MBS.

- 5 Esta conclusión es la base de la presente invención: la solución según la invención de la tarea, mencionada anteriormente, de mantener lo más reducida posible la proporción de productos de punto de ebullición elevado en la mezcla de productos de hidroformilación resultante, consiste en primer lugar en separar lo más sensiblemente posible ácido 3-metilbutanoico del catalizador de complejo de metal de transición a devolver al reactor de hidroformilación. Esto se puede conseguir concentrándose el catalizador de complejo de metal de transición a
- 10 devolver al reactor de hidroformilación en el retentato resultante de la instalación de nanofiltración en el paso de separación de la mezcla de productos de hidroformilación resultante, mientras que los productos sucesivos de la reacción de hidroformilación, en especial 3MBS, se concentran en el permeato resultante de la instalación de nanofiltración. Sorprendentemente se verificó que, por medio de nanofiltración, es decir, separación de la mezcla de
- 15 productos de hidroformilación resultante, bajo empleo de una o varias membranas de nanofiltración, una separación sensible de ácido 3-metilbutanoico del catalizador de complejo de metal de transición. A tal efecto, para el paso de separación de nanofiltración del procedimiento según la invención se emplea una instalación de nanofiltración, que contiene una o varias membranas de nanofiltración, que se distinguen por una retención especialmente reducida para ácido 3-metilbutanoico. La retención de la membrana de nanofiltración para ácido 3-metilbutanoico es preferentemente -1 o menor, de modo especialmente preferente -5 o menor, y en especial preferentemente -10 o
- 20 menor. La definición de retención de una membrana se encuentra más adelante.

Mediante su separación del catalizador de complejo de metal de transición a devolver al reactor de hidroformilación, el ácido 3-metilbutanoico excluido con el permeato de la instalación de nanofiltración ya no se encuentra disponible en el reactor como reactivo para la formación de productos de punto de ebullición elevado, de modo que las

25 reacciones importantes implicadas en la formación de productos de punto de ebullición elevado ya no se desarrollan, o lo hacen solo en medida reducida. De este modo se reduce la pérdida respecto al producto primario 3-metilbutanal.

Por lo tanto, un aspecto importante de la enseñanza según la invención consiste en el empleo de una instalación de nanofiltración para la separación del complejo de catalizador a partir de la mezcla de productos, que presenta una permeabilidad especialmente elevada para ácido 3-metilbutanoico.

- 30 En el sentido de esta invención, se debe entender por instalación de nanofiltración una instalación de separación que realiza su labor de separación exclusivamente con ayuda de membranas, representando al menos una de las membranas una membrana de nanofiltración. La instalación de nanofiltración puede comprender una o varias etapas de separación de membrana, por consiguiente, la instalación de nanofiltración puede funcionar en una o dos etapas. En este caso, cada etapa de separación de membrana presenta tres conexiones, una alimentación (feed) y dos
- 35 descargas, esto es, retentato y permeato. En el permeato se concentran los componentes de la alimentación que pasan la membrana, mientras que en el retentato se concentran las sustancias que se retienen por la membrana. Por permeato resultante, o bien retentato resultante, se debe entender ambas descargas de la instalación de nanofiltración en sus puntos de corte con los demás componentes del dispositivo para la puesta en práctica del procedimiento según la invención. En tanto la instalación de nanofiltración funcione únicamente en una etapa y
- 40 presente, por lo tanto, solo una etapa de separación de membrana, el permeato resultante, o bien el retentato resultante de la instalación de nanofiltración corresponde al permeato, o bien al retentato de la única etapa de separación de membrana.

Melin / Rautenbach: Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. Springer, Berlin Heidelberg 2004 describen el conocimiento básico del especialista en el campo de la filtración de membrana.

- 45 La nanofiltración es un procedimiento de membrana accionado a presión. El límite de separación (en inglés: molecular weight cut-off, MWCO; vgl. Y.H. See Toh, X.X. Loh, A. Bismarck, A.G. Livingston, In search of a standard method for the characterisation of organic solvent nanofiltration membranes, J. Membr. Sci, 291(2007)120-125) se sitúa en el intervalo de 150g/mol a 2000g/mol. Por encima de este valor, la nanofiltración se puede diferenciar de otros procedimientos de separación por membrana, como microfiltración y ultrafiltración. El límite de separación se

define como el peso molecular de un sistema indicador preferentemente inerte (por ejemplo patrón de poliestireno o patrón de alcanos en Toh, Loh, Bismarck y Livingston), en el que una membrana presenta una retención de un 90 %. El límite de separación exacto de una membrana de nanofiltración se determina por la membrana empleada y el respectivo disolvente, así como mediante las condiciones de proceso, como presión y temperatura. En la nanofiltración se emplean membranas densas o porosas. Las membranas de nanofiltración se distinguen por una retención reducida para sustancias orgánicas de bajo peso molecular.

La retención R de una membrana se determina a través de las concentraciones locales de un componente i de la corriente permeante (retentato), así como de la corriente permeante a través de la membrana (permeato). Si retentato y permeato están entremezclados de manera ideal a lo largo de la membrana, las concentraciones locales de retentato y permeato corresponden a la concentración respectiva de retentato, o bien permeato, que se producen en suma. La retención R de una membrana para un componente i contenido en la corriente de sustancias alimentada se define como sigue:

$$R = 1 - C_{Pi}/C_{Ri}$$

En este caso, C_{Pi} es la concentración del componente i en el permeato P, y C_{Ri} es la concentración del componente i en el retentato R. En el caso límite de una retención completa del componente i a través de la membrana, C_{Pi} es = 0 y R es = 1. En el caso de una permeación preferente del componente i, C_{Pi} es > C_{Ri} , y R es < 0.

La instalación de nanofiltración a emplear en el procedimiento según la invención comprende preferentemente una o varias membranas de nanofiltración, presentando la membrana, o al menos una de las membranas de nanofiltración, una retención para ácido 3-metilbutanoico de -1 o menor, de modo especialmente preferente -5 o menor, y en especial -10 o menor. De este modo se puede obtener un esclusado sensible de ácido 3-metilbutanoico a partir de la mezcla de productos resultante, que se añade como alimentación a la instalación de nanofiltración.

Para la tarea de separación parecen apropiadas membranas que presentan una capa de separación activa constituida por un material seleccionado a partir de acetato de celulosa, triacetato de celulosa, nitrato de celulosa, celulosa regenerada, poliimidas, poliamidas, polieteretercetonas, polieteretercetonas sulfonadas, poliamidas aromáticas, poliamidoimidas, polibenzimidazoles, polibenzimidazolonas, poliacrilonitrilo, poliarietersulfonas, poliésteres, policarbonatos, politetrafluoretileno, fluoruro de polivinilideno, polipropileno, polidimetilsiloxano, siliconas, polifosfazenos, polifenilsulfuros, polibencimidazoles, nylon 6.6, polisulfonas, polianilinas, poliuretanos, acrilonitrilo/metacrilato de glicidilo (PANGMA), politrimetilsililpropinos, polimetilpentinos, poliviniltrimetilsilano, óxidos de alfa-aluminio, óxidos de titanio, óxidos de gamma-aluminio, óxido de polifenileno, óxidos de silicio, óxidos de circonio, membranas cerámicas hidrofobizadas con silanos, como se describen en el documento DE10308111, polímeros con microporosidad intrínseca (PIM), como PIM-1 y otros, como se describen, por ejemplo, en el documento EP0781166 y en "Membranes" de I. Cabasso, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley and Sons, New York, 1987. Las sustancias citadas anteriormente se pueden presentar reticuladas en especial en la capa de separación activa, en caso dado, mediante adición de sustancias auxiliares, o estar provistas de cargas, como por ejemplo, nanotubos de carbono, armazones organometálicos o esferas huecas, así como partículas de óxidos inorgánicos o fibras inorgánicas, como por ejemplo fibras de cerámica o vidrio, como las denominadas membranas de matriz mixta.

Preferentemente se emplean membranas que presentan como capa de separación activa una capa de polímero constituida por polidimetilsiloxano, poliimida, poliamidoimida, acrilonitrilo/metacrilato de glicidilo (PANGMA), poliamida o polieteretercetona, que están constituidas por polímeros con microporosidad intrínseca (PIM), como PIM-1, o estando constituida la capa de separación activa por una membrana cerámica hidrofobizada. De modo muy especialmente preferente se emplean membranas de siliconas o poliamidoimida. Tales membranas se encuentran disponibles en el comercio.

En algunas investigaciones se determinó que las membranas de nanofiltración que comprenden uno o varios polímeros que contienen grupos imida, o constituidas por uno o varios polímeros que contienen grupos imida, son apropiadas especialmente para el esclusado de ácido 3-metilbutanoico de la mezcla de productos de hidroformilación, que se alimenta a la instalación de nanofiltración. Los representantes de esta clase de membranas son en especial membranas de poliimida o poliamidoimida. A modo de ejemplo, se puede emplear la poliimida termoplástica, que se encuentra disponible bajo la marca registrada Matrimid® en la firma Huntsman Advanced Materials GmbH, Basel (Suiza). Las membranas de nanofiltración de poliimida o poliamidoimida se distinguen por una retención especialmente reducida para ácido 3-metilbutanoico. Por lo tanto, en la instalación de nanofiltración se emplea una o varias membranas de nanofiltración que comprenden, o están constituidas por uno o varios polímeros que contienen grupos imida, seleccionándose el polímero o los polímeros que contienen grupos imida de modo que la retención de la membrana de nanofiltración para ácido 3-metilbutanoico sea -1 o menor, preferentemente -5 o menor, y de modo especialmente preferente -10 o menor. Las membranas de nanofiltración que contienen grupos

imida se encuentran disponibles en el comercio, por ejemplo bajo el nombre de producto STARMEM® 122 y 240 deW. R. Grace & Co.-Conn. 7500 Grace Drive Columbia, Md 21044 US, o membranas de las familias de productos Puramem® y Duramem®, disponibles en Evonik Industries AG, Essen (Deutschland). Puramem® y Duramem® contienen poliimidadas, como P84 y/o Matrimid 5218.

5 La instalación de nanofiltración empleada en el procedimiento según la invención contiene de modo especialmente preferente una o varias membranas de nanofiltración, presentando la membrana, o al menos una de las membranas de nanofiltración un límite de separación en el intervalo de 150 a 2000 g/mol, preferentemente 200 a 600 g/mol, de modo especialmente preferente 350 a 500. Ya que en el procedimiento según la invención no se desea una retención de ácido 3-metilbutanoico, según la invención se emplea preferentemente una membrana de
10 nanofiltración, cuyo límite de separación es más elevado que el peso molecular de ácido 3-metilbutanoico (102 g/mol). Ya que tampoco los productos de punto de ebullición elevado no se deben retener en el retentato, el límite de separación se sitúa preferentemente por encima del peso molecular de los productos de punto de ebullición elevado (200 a 350 g/mol), pero por debajo del peso molecular del catalizador (500 a 1000 g/mol).

15 De modo muy especialmente preferente, en una instalación de nanofiltración a emplear en el procedimiento según la invención se emplean una o varias membranas de nanofiltración que comprenden, o constituidas por uno o varios polímeros que contienen grupos imida, seleccionándose el polímero o los polímeros que contienen grupos imida de modo que el límite de separación de la membrana de nanofiltración se sitúe en el intervalo de 150 a 2000 g/mol.

20 Otros parámetros relevantes para el éxito del paso de separación en la instalación de nanofiltración son la temperatura, la presión transmembrana, el número de Reynolds en la inundación de la membrana de nanofiltración, y la presión parcial de monóxido de carbono y/o hidrógeno. El paso de separación de la corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno de la mezcla de productos obtenida se lleva a cabo preferentemente en la instalación de nanofiltración

- a una temperatura en el intervalo de 10 a 150°C,
- a una presión transmembrana en el intervalo de 0,5 a 6 Mpa, y/o
- 25 - con un número de Reynolds entre 55 y 13500, preferentemente entre 100 y 3500, y de modo muy especialmente preferente entre 170 y 900,
y/o
- en presencia de monóxido de carbono y/o hidrógeno, preferentemente a una presión parcial de monóxido de carbono de al menos 200 kPa en la alimentación, en el retentato y en el permeato.

30 Antes de la entrada en la instalación de nanofiltración, la mezcla de reacción resultante, que sale del reactor de hidroformilación, se enfría preferentemente en primer lugar, siendo esto necesario por motivos de estabilidad de la membrana o para el ajuste del límite de separación, y se descomprime, preferentemente a una presión de más de 200 kPa. En este caso se separan componentes volátiles, como isobuteno no transformado o hidrogeno y monóxido de carbono parcialmente, y en caso dado se recircula. Con el gas de síntesis que queda bajo la presión de
35 descompresión, la mezcla de productos, que comprende el producto primario 3-metilbutanal, productos sucesivo en forma de compuestos de punto de ebullición elevado y ácido 3-metilbutanoico y el catalizador de complejo de metal de transición y sus ligandos libres, y en caso dado producto no transformado, se alimenta a una bomba de alta presión, que genera la presión transmembrana necesaria para el proceso de nanofiltración. Opcionalmente, a la bomba de alta presión puede estar preconectado un sistema de filtración previo.

40 Se entiende por presión transmembrana la diferencia de presión entre el lado de alimentación y el lado de permeato de la membrana de nanofiltración por etapa de separación. Esta diferencia de presión es la fuerza propulsora primaria de la filtración de membrana.

45 Para evitar un aumento excesivo de concentración (polarización de concentración), o también la formación de depósitos en la membrana de nanofiltración (incrustación de membrana), en la separación se deben cumplir ciertas condiciones de circulación en la instalación de nanofiltración. Se ha mostrado que el aumento excesivo de concentración, así como la formación de depósitos a partir de una corriente que inunda una membrana de nanofiltración es dependiente de su turbulencia y, por lo tanto, de su número de Reynolds. De este modo, independientemente del tipo de construcción del módulo de membrana sae debe procurar que el número de Reynolds se sitúe entre 55 y 13500, preferentemente entre 100 y 3500, y de modo muy especialmente preferente
50 entre 170 y 900. Esto es válido en especial para sistemas de substancias con una viscosidad cinemática menor que 10 mPas. En estas condiciones de circulación se reducen el aumento excesivo de concentración y los depósitos en una medida razonable.

El número de Reynolds Re adimensional se define como $Re = w d_h / \nu$, describiendo ν la viscosidad cinemática, w la velocidad de inundación media de la membrana, y d_h el diámetro hidráulico como longitud característica del módulo de membrana.

- 5 La instalación de nanofiltración puede comprender una pluralidad de etapas de separación en forma de módulos de membrana (conectados en serie o en paralelo), alimentándose el respectivo permeato obtenido tras cada etapa de separación a la siguiente etapa de separación, y alimentándose a la separación térmica el permeato de la última etapa de separación. Cada etapa de separación comprende al menos un módulo de membrana, comprendiendo cada módulo de membrana una o varias membranas de nanofiltración. El especialista entiende por un módulo de membrana una disposición manejable en la práctica, específica para la aplicación, de la membrana en un montaje.
- 10 El paso de separación térmica del permeato, que sigue al paso de separación en una instalación de nanofiltración según la invención, comprende típicamente un evaporador de destilación o capa fina, o un evaporador molecular por gravedad, o su combinación, en la que la primera fracción se obtiene como producto de cabeza, y la segunda fracción se obtiene como producto de cola. Preferentemente, tras el paso de separación térmica no es necesaria una separación ulterior de la segunda fracción de separación térmica por medio de una instalación de nanofiltración. Una separación ulterior de la segunda fracción obtenida como producto de cola es prescindible especialmente si, ya en la separación previa de la mezcla de productos resultante en la hidroformilación, el catalizador de complejo de metal de transición en la instalación de nanofiltración se retiene en el retentato en tal medida que en el permeato solo está presente una cantidad reducida de catalizador, y el gasto de una recuperación a partir de la (segunda) fracción de punto de ebullición elevado de la separación térmica no compensa económicamente.
- 15
- 20 Para solucionar el problema citado anteriormente es además ventajoso controlar la hidroformilación técnica de modo que las reacciones sucesivas, que conducen a la formación de ácido 3-metilbutanoico y productos de punto de ebullición elevado, se desarrollen en lo posible en medida reducida. Esto se puede conseguir mediante ajuste apropiado de uno o varios parámetros de procedimiento, en especial a partir del grupo constituido por presión, temperatura, tiempo de residencia medio de la mezcla de reacción en el reactor de hidroformilación, composición del gas de síntesis, concentración del metal de transición, y relación metal de transición-ligando del catalizador de complejo de metal de transición.
- 25

En este caso se entiende por mezcla de reacción la mezcla total presente en el reactor de hidroformilación, que comprende los eductos (isobuteno y gas de síntesis), el producto primario de hidroformilación (3-metilbutanal), productos sucesivos formados a partir de los mismos (ácido 3-metilbutanoico y productos de punto de ebullición elevado), así como el catalizador de complejo de metal de transición. A partir de esta mezcla de reacción, mediante hidroformilación del educto, en caso dado tras separación de isobuteno no transformado, se obtiene la mezcla de productos resultante a separar mediante nanofiltración, que comprende al menos 3-metilbutanal, productos sucesivos en forma de productos de punto de ebullición elevado y ácido 3-metilbutanoico, y el catalizador de complejo de metal de transición y sus ligandos libres. En tanto los eductos no transformados (isobuteno, hidrógeno, monóxido de carbono) no se separen de la descarga del reactor antes de la instalación de nanofiltración, éstos son parte de la mezcla de productos conducida en la alimentación de la instalación de nanofiltración. En principio es deseable una conversión completa de isobuteno, pero ésta no se puede obtener siempre en la práctica industrial. Las tasas de conversión habituales se sitúan por encima de un 95 % en peso. El isobuteno no transformado se separa inmediatamente antes de la instalación de nanofiltración, para que su alimentación esté casi exenta de isobuteno. Alternativamente es posible dejar permear el isobuteno remanente a través de las membranas, y eliminar en el ámbito de la separación térmica del producto objetivo 3MBA, necesaria de por sí, y devolver el mismo al reactor de hidroformilación. Esta variante es preferente, ya que los procedimientos de separación térmicos dañan el complejo de catalizador. El educto monóxido de carbono debía estar contenido preferentemente también en la alimentación, el permeato y el retentato de la instalación de nanofiltración, para estabilizar el complejo de catalizador.

30

35

40

45

En un perfeccionamiento ventajoso del procedimiento según la invención, en el paso de hidroformilación de la corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno se ajustan uno o varios parámetros de procedimiento de modo que la concentración total de productos sucesivos en forma de compuestos de punto de ebullición elevado y ácido 3-metilbutanoico, en proporción ponderal respecto a la mezcla de productos, es decir, a la descarga del reactor, sea un 30 % en peso o menor, seleccionándose el parámetro o los parámetros a ajustar preferentemente a partir del grupo constituido por presión, temperatura, tiempo de residencia medio de la mezcla de reacción en el reactor de hidroformilación, composición del gas de síntesis, concentración del metal de transición y relación metal de transición-ligando del catalizador de complejo de metal de transición.

50

Mediante una reducción del tiempo de residencia medio de la mezcla de reacción en el reactor de hidroformilación se puede reducir el tiempo disponible para las reacciones sucesivas no deseadas, debiendo ser suficiente el tiempo de residencia medio, no obstante, para permitir un grado de conversión de eductos razonable desde el punto de

55

vista económico. A modo de ejemplo, se puede influir sobre el tiempo de residencia medio a través del diseño de la longitud del reactor.

5 Mediante una reducción de la temperatura en el reactor de hidroformilación se puede reducir la velocidad de reacciones sucesivas no deseadas, debiendo la temperatura, no obstante, ser suficientemente elevada para permitir un grado de conversión de eductos razonable desde el punto de vista económico por otra parte.

En el paso de hidroformilación de la corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno se ajusta uno o varios parámetros, en especial la temperatura y/o el tiempo de residencia medio, de modo que la concentración de ácido 3-metilbutanoico en la mezcla de productos a alimentar a la instalación de nanofiltración se sitúe en el intervalo entre un 0,004 y un 0,1 % en peso, preferentemente en el intervalo entre un 0,004 y un 0,03 % en peso.

10 La concentración del complejo catalizador en el permeato resultante asciende preferentemente a un 0,03 % en peso o menos.

Según la invención, el paso de hidroformilación de la corriente de hidrocarburos que contiene buteno se lleva a cabo preferentemente

- 15 - a una presión en el intervalo de 0,2 a 8,0 MPa,
y/o
- a una temperatura en el intervalo de 70 a 130°C,
y/o
- con un tiempo de residencia medio de la mezcla de reacción en el reactor de hidroformilación en el intervalo de 1 a 4 horas,
20 y/o
- una composición de gas de síntesis (CO : H₂) de 1 : 3 a 3 : 1,
y/o
- una concentración de metal de transición en el intervalo de 10 a 100 ppm en el reactor de hidroformilación,
y/o
- 25 - una relación metal de transición-ligando en el intervalo de 1:4 a 1:50.

En el paso de hidroformilación del procedimiento según la invención se emplea preferentemente un catalizador de complejo de metal de transición, cuyo metal de transición es rodio, y/o cuyo ligando, o bien sus ligandos, se seleccionan a partir del grupo de ligandos orgánicos de fósforo. También es posible el empleo de un catalizador de complejo de metal de transición, cuyo metal de transición es cobalto.

30 En algunas investigaciones se determinó que, a temperaturas a partir de 130°C, en el reactor de hidroformilación aumenta claramente la formación de ácido 3-metilbutanoico y productos de punto de ebullición elevado formados a partir del mismo. Por lo tanto, según la invención es preferente que la temperatura en el reactor de hidroformilación no sobrepase 130°C. La hidroformilación se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 80 a 110°C. Independientemente de esto, alguno o todos los parámetros de procedimiento citados anteriormente se pueden optimizar en el sentido de limitar la formación de ácido 3-metilbutanoico y productos de punto de ebullición elevado.
35

En un procedimiento según la invención para la producción de una mezcla de productos mediante hidroformilación técnica de una corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno y para la separación de la mezcla de productos obtenida, alguna o todas las características de las variantes destacadas anteriormente de modo especialmente preferentes se combinan entre sí para obtener una separación óptima de ácido 3-metilbutanoico del catalizador de complejo de metal de transición a devolver al reactor, unida a una formación reducida de ácido 3-metilbutanoico y productos de punto de ebullición elevado en la hidroformilación. Por lo tanto, un procedimiento preferente según la invención comprende los pasos
40

- 45 - hidroformilación de una corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno en presencia de un catalizador de complejo de rodio con uno o varios ligandos orgánicos de fósforo a una presión en el intervalo de 0,2 a 8 MPa, y a una temperatura en el intervalo de 70 a 130°C, con un tiempo de residencia medio en el intervalo de 1 a 4 h, una composición de gas de síntesis CO H₂ de 1:3 a 3:1,

una concentración de rodio en el reactor en el intervalo de 10 a 100 ppm, y una relación de ligando de rodio en el intervalo de 1:4 a 1:50;

- 5 - separación de la mezcla de productos de hidroformilación resultante por medio de una instalación de nanofiltración a una temperatura en el intervalo de 10 a 150°C, una presión transmembrana en el intervalo de 0,5 a 6 MPa, con un número de Reynolds entre 170 y 900, y una presión parcial de monóxido de carbono mayor que 0,2 MPa en la alimentación, el retentato y el permeato de cada etapa de separación de membrana;
- 10 - separación térmica del permeato resultante de la instalación de nanofiltración por medio de destilación en una primera fracción y una segunda fracción, conteniendo la primera fracción una concentración de 3-metilbutanal más elevada que la segunda fracción, y una concentración de compuestos de punto de ebullición elevado más reducida que la segunda fracción,
- recirculación de al menos una corriente parcial de retentato resultante de la instalación de nanofiltración en el reactor de hidroformilación.

15 Para solucionar el problema citado anteriormente es necesario controlar la concentración de ácido 3-metilbutanoico formado, y recurrir a contramedidas apropiadas al sobrepasar valores máximos determinados.

Métodos apropiados para el control de la concentración de ácido 3-metilbutanoico en el retentato de la instalación de nanofiltración, y preferentemente también en la mezcla de productos de hidroformilación resultante y/o en la alimentación y/o en el permeato de la instalación de nanofiltración, comprenden una medida de la concentración de ácido 3-metilbutanoico en la respectiva corriente de proceso con un método de medida seleccionado a partir del grupo constituido por cromatografía de gases. Mediante control de la concentración de ácido 3-metilbutanoico en el retentato de la instalación de nanofiltración se puede controlar en que grado es elevada la cantidad de ácido 3-metilbutanoico que se devuelve al reactor de hidroformilación con el catalizador de complejo de metal de transición concentrado en el retentato de la nanofiltración. Un aumento de la concentración de ácido 3-metilbutanoico en el retentato de la instalación de nanofiltración podía indicar un bloqueo de la membrana de nanofiltración debido a depósitos (incrustación de membrana). En una variante preferente del procedimiento según la invención, al sobrepasar un valor máximo determinado de concentración de ácido 3-metilbutanoico en el retentato de la instalación de nanofiltración se interrumpe la recirculación de retentato al reactor de hidroformilación. De este modo se puede impedir que la concentración de ácido 3-metilbutanoico aumente en el reactor de hidroformilación, y favorecer de este modo la formación no deseada de compuestos de punto de ebullición elevado.

30 En una variante especialmente preferente del procedimiento según la invención, al sobrepasar un valor máximo determinado de concentración de ácido 3-metilbutanoico en el retentato de la instalación de nanofiltración se emprende adicionalmente un control de la función de la instalación de nanofiltración y, en caso necesario, un intercambio una regeneración de una o varias membranas de nanofiltración. Tal medida podía ser conveniente si la concentración de ácido 3-metilbutanoico en el permeato, controlada del mismo modo, se reduce simultáneamente bajo un valor mínimo determinado (véase más adelante).

Mediante control de la concentración de ácido 3-metilbutanoico en la alimentación de la instalación de nanofiltración, o bien en la mezcla de productos de hidroformilación resultante, se puede controlar en que medida es elevada la cantidad de ácido 3-metilbutanoico en la mezcla de productos obtenida mediante hidroformilación de la corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno, que se conduce a la instalación de nanofiltración como alimentación – preferentemente tras descompresión bajo separación de isobuteno no transformado, y opcionalmente aún una filtración previa –. Una concentración excesivamente elevada de ácido 3-metilbutanoico en la alimentación de la instalación de nanofiltración es un advertencia de parámetros de procedimiento de hidroformilación técnica en el reactor de hidroformilación no asustados de manera óptima respecto a la inhibición de la formación de compuestos de punto de ebullición elevado. Un aumento repentino de la concentración de ácido 3-metilbutanoico en la alimentación de la instalación de nanofiltración podía ser incluso una indicación de un fallo o de aparatos fuera de control de la regulación de uno o varios parámetros de procedimiento de hidroformilación. Por consiguiente, esta variante descrita del procedimiento según la invención puede contribuir al control seguro de los parámetros de procedimiento de hidroformilación, y en caso dado incluso a la evitación de producciones defectuosas y fallos de funcionamiento.

50 En una variante preferente del procedimiento según la invención, al sobrepasar un valor máximo determinado de concentración de ácido 3-metilbutanoico en la alimentación de la instalación de nanofiltración, uno o varios parámetros de procedimiento del paso de hidroformilación de la corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno en el reactor de hidroformilación se modifican de modo que la concentración de ácido 3-metilbutanoico en la alimentación de la instalación de nanofiltración se descienda al valor máximo determinado, o por debajo del mismo.

55 De modo preferente, el ajuste apropiado de uno o varios parámetros de procedimiento de hidroformilación se efectúa como se describe anteriormente, seleccionándose los parámetros a ajustar a partir del grupo constituido por presión, temperatura, tiempo de residencia medio de la mezcla de reacción en el reactor de hidroformilación, composición del

gas de síntesis, concentración del metal de transición y relación metal de transición-ligando del catalizador de complejo de metal de transición.

5 Mediante control de la concentración de ácido 3-metilbutanoico en el permeato de la instalación de nanofiltración se puede controlar en que medida es elevada la cantidad de ácido 3-metilbutanoico que permea a través de una o
 10 varias membranas de nanofiltración de la instalación de nanofiltración. De este modo se puede controlar el funcionamiento adecuado de la instalación de nanofiltración. Un descenso de la concentración de ácido 3-metilbutanoico en el permeato de la instalación de nanofiltración podía indicar un bloqueo de la membrana de nanofiltración debido a depósitos (incrustación de membrana). Por lo tanto, en una variante preferente del procedimiento según la invención, al sobrepasar un valor mínimo de concentración de ácido 3-metilbutanoico
 15 determinado en el permeato de la instalación de nanofiltración se emprende un control de la función de la instalación de nanofiltración y, en caso necesario, una substitución o una regeneración de una o varias membranas de nanofiltración.

15 En un procedimiento según la invención para la producción de una mezcla de productos mediante hidroformilación técnica de una corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno y para la separación de la mezcla de productos obtenida, se combinan preferentemente alguna o todas las características de perfeccionamientos y variantes destacados anteriormente de modo especialmente preferente, para conseguir una separación óptima de ácido 3-metilbutanoico del catalizador de complejo de metal de transición a devolver al reactor, así como una formación reducida de ácido 3-metilbutanoico y compuestos de punto de ebullición elevado en la hidroformilación, y un control exhaustivo de la concentración de ácido 3-metilbutanoico en todas las corrientes de substancias relevantes del
 20 procedimiento según la invención.

La presente invención se refiere además a un dispositivo para la puesta en práctica del procedimiento según la invención, en especial para las variantes preferentes del procedimiento según la invención descritas anteriormente. Un dispositivo para la puesta en práctica del procedimiento según la invención comprende:

- 25 - un reactor de hidroformilación (R) para la hidroformilación de una corriente de hidrocarburos que contienen isobuteno (1) en presencia de un catalizador de complejo de metal de transición,
- una instalación de nanofiltración (M) que comprende una o varias etapas de separación de membrana para la separación de la mezcla de productos (2) formada en el reactor de hidroformilación (R), de modo que en el retentato resultante (3) de la instalación de nanofiltración (M), el catalizador de complejo de metal de transición y sus ligandos libres están concentrados frente a 3-metilbutanal y ácido 3-metilbutanoico, y en el permeato resultante de la instalación de nanofiltración (M) el 3-metilbutanal y el ácido 3-metilbutanoico están concentrados frente al catalizador de complejo de metal de transición, de manera que la concentración de ácido 3-metilbutanoico en el retentato resultante (3) es menor que en el permeato resultante (4), comprendiendo la instalación de nanofiltración (M) una o
 30 varias membranas de nanofiltración, presentando la membrana, o al menos una de las membranas de nanofiltración una retención para ácido 3-metilbutanoico de -1 o menor, de modo especialmente preferente de -5 o menor, y en especial -10 o menor,
- al menos una instalación de separación térmica (D) para la separación térmica del permeato resultante (4) de la instalación de nanofiltración (M) en una primera fracción (5) y una segunda fracción (6), conteniendo la primera fracción (5) una concentración de 3-metilbutanal más elevada que la segunda fracción (6), y una concentración de productos sucesivos en forma de compuestos de punto de ebullición elevado y ácido 3-metilbutanoico más reducida que la segunda fracción (6),
 40
- medios para la recirculación de al menos una corriente parcial de retentato resultante (3) de la instalación de nanofiltración (M) en el reactor de hidroformilación (R).

45 El dispositivo para la puesta en práctica del procedimiento según la invención puede contener además componentes habituales en el estado de la técnica, por ejemplo bombas, instalaciones de dosificación, medida, control y regulación, dispositivos de calefacción y refrigeración habituales, etc. Tales componentes de dispositivos para procedimientos de síntesis y separación técnicos pertenecientes al estado de la técnica y habituales en la técnica de procedimientos químicos son conocidos por el especialista.

50 Como reactor de hidroformilación se emplea preferentemente un aparato del grupo constituido por calderas de agitación, columnas de burbujas, reactor de toberas, reactor tubular y columnas de burbujas con circulación en bucles, pudiendo estar dotado el aparato de elementos de inserción.

En una forma de realización especialmente preferente, el reactor de hidroformilación está configurado como columna de burbujas con circulación en bucles. En este dispositivo según la invención, la extensión longitudinal del reactor de hidroformilación se selecciona preferentemente de modo que resulte un tiempo de residencia de la mezcla de

reacción en el reactor de hidroformilación suficiente ciertamente para un grado de reacción de eductos respecto al producto de hidroformilación primario 3- metilbutanal razonable desde el punto de vista económico, pero que no permita un grado elevado de reacción del producto de hidroformilación primario 3-metilbutanal para dar productos sucesivos en forma de ácido 3-metilbutanoico y compuestos de punto de ebullición elevado.

5 La instalación de nanofiltración del dispositivo comprende preferentemente uno o varios módulos de membrana. En estos módulos, las membranas de nanofiltración están dispuestas de modo que el lado del retentato de la membrana de nanofiltración se inunde de tal modo que se pueda contrarrestar la polarización de concentración de los componentes separados, es decir, del catalizador de complejo de metal de transición, y además se pueda aplicar la fuerza propulsora necesaria (presión). El permeato se reúne en el espacio colector de permeato del lado del permeato de las membranas de nanofiltración y se evacua del módulo. Los módulos de membrana de uso común presentan las membranas de nanofiltración en forma de discos de membrana, cojines de membrana o bolsas de membrana. Son especialmente preferentes módulos de membrana con sistemas de módulos de cojín de canales abiertos, en los que las membranas de nanofiltración están soldadas térmicamente o pegadas a bolsas o cojines de membrana, o módulos de bobinado en los que las membranas de nanofiltración están pegadas o soldadas a bolsas de membrana o cojines de membrana, y están arrolladas con espaciadores de alimentación alrededor de un tubo colector de permeato.

La instalación de nanofiltración del dispositivo está configurada preferentemente de modo que se puedan ajustar los parámetros de procedimiento preferentes descritos anteriormente, en especial parámetros de procedimiento a partir del grupo constituido presión, temperatura, tiempo de residencia medio de la mezcla de reacción en el reactor de hidroformilación, composición del gas de síntesis, concentración del metal de transición y relación metal de transición-ligando del catalizador de complejo de metal de transición, y/o se puedan realizar las variantes preferentes de realización del paso de separación de la mezcla de productos de hidroformilación resultante descritas anteriormente.

La instalación de nanofiltración puede comprender una pluralidad de etapas de separación, que están dispuestas de modo que, tras cada etapa de separación, el permeato obtenido se alimenta respectivamente como alimentación a la siguiente etapa de separación, y el permeato de la última etapa de separación se alimenta a la separación térmica. Cada etapa de separación puede estar diseñada como un módulo de membrana, o comprender varios módulos de membrana dispuestos paralelamente. Cada módulo de membrana puede comprender una o varias membranas de nanofiltración dispuestas paralelamente.

Respecto a la selección de una o varias membranas de nanofiltración apropiadas para la instalación de nanofiltración del dispositivo son válidas correspondientemente las anteriores explicaciones respecto a la selección de una o varias membranas de nanofiltración apropiadas para el procedimiento según la invención.

La instalación de nanofiltración comprende preferentemente una o varias membranas de nanofiltración, presentando la membrana, o al menos una de las membranas de nanofiltración, un límite de separación en el intervalo de 150 a 2000 g/mol, preferentemente 200 a 600 g/mol, y de modo especialmente preferente de 350 a 500 g/mol.

En una forma de realización preferente, que está adaptada especialmente para una variante preferente del procedimiento según la invención, el dispositivo comprende adicionalmente

- un dispositivo para la determinación de la concentración de ácido 3-metilbutanoico en el retentato de la instalación de nanofiltración, de modo preferente adicionalmente un dispositivo para la determinación de la concentración de ácido 3-metilbutanoico en la mezcla de productos de hidroformilación resultante y/o en la alimentación de la instalación de nanofiltración y/o un dispositivo para la determinación de la concentración de ácido 3-metilbutanoico en el permeato de la instalación de nanofiltración,

o

- un dispositivo para la toma de muestras a partir del retentato de la instalación de nanofiltración, de modo preferente adicionalmente un dispositivo para la toma de muestras a partir de la mezcla de productos de hidroformilación resultante y/o a partir de la alimentación del dispositivo de nanofiltración y/o un dispositivo para la toma de muestras a partir del permeato de la instalación de nanofiltración.

El dispositivo para la determinación de la concentración de ácido 3-metilbutanoico en la alimentación de la instalación de nanofiltración se selecciona preferentemente a partir del grupo constituido por cromatógrafos de gases. Se puede establecer una analogía para dispositivos previstos opcionalmente para la determinación de la concentración de ácido 3-metilbutanoico en el retentato y/o permeato de la instalación de nanofiltración.

Si una medida directa de la concentración de ácido 3-metilbutanoico en la mezcla de productos de hidroformilación y/o alimentación y/o retentato y/o permeato de la instalación de nanofiltración resultante no es posible o es

demasiado costosa, se pueden prever dispositivos para la toma de muestras de la mezcla de reacción de hidroformilación resultante, de la alimentación y/o retentato y/o permeato de la instalación de nanofiltración. En las muestras extraídas regularmente, es decir, en determinados momentos, o a determinados intervalos, o bien en caso necesario, a partir de la alimentación, el retentato y/o el permeato, se determina la concentración de ácido 3-metilbutanoico, a modo de ejemplo en un laboratorio de control de procesos.

Respecto a las informaciones disponibles a partir del control de la concentración de ácido 3-metilbutanoico en la mezcla de productos de hidroformilación resultante y/o alimentación, en el retentato y en el permeato de la instalación de nanofiltración, y a las ventajas alcanzables con este control, son válidas las anteriores explicaciones respecto al procedimiento según la invención, que comprende el paso

- 10 - control de la concentración de ácido 3-metilbutanoico en el retentato de la instalación de nanofiltración, y preferentemente también en la mezcla de productos de hidroformilación resultante y/o alimentación y/o en el permeato de la instalación de nanofiltración.

La presente manifestación comprende además el empleo de un dispositivo, en especial en sus formas de realización preferente, para la producción de una mezcla de productos mediante hidroformilación técnica de una corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno y para la separación de la mezcla de productos obtenida, en especial conforme a un procedimiento según una de las variantes preferentes del procedimiento descrito anteriormente según la invención. De las reivindicaciones resultan otras preferentes formas de realización de la invención.

La invención se describe más detalladamente a continuación por medio de un ejemplo de realización y las figuras, que éste limite el ámbito de protección de las reivindicaciones. Muestran:

20 la fig. 1: dispositivo para la producción de una mezcla de productos mediante hidroformilación técnica de una corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno y para la separación de la mezcla de productos obtenida conforme al procedimiento según la invención;

la fig. 2: representación gráfica de concentraciones de 3MBS en la alimentación, el retentato y el permeato de la nanofiltración;

25 la fig. 3: representación gráfica de la retención de 3MBS de la nanofiltración.

Para la producción de una mezcla de productos mediante hidroformilación técnica de una corriente de hidrocarburos 1 que contiene isobuteno y para la separación de la mezcla de productos 2 se emplea un dispositivo esbozado en la figura 1, que comprende un reactor de hidroformilación R en forma de una columna de burbujas, una instalación de nanofiltración M y una instalación de destilación D. En el dispositivo están previstos dispositivos de toma de muestras P, que posibilitan extraer muestras a determinados intervalos a partir de la corriente de productos 2 que abandona el reactor R, así como del retentato 3 y del permeato 4 de la instalación de nanofiltración M.

La instalación de nanofiltración M comprende un módulo de membrana en forma de un módulo de arrollado. La membrana de nanofiltración es una membrana de tipo STARMEM 122 de la firma W. R. Grace & Co, y contiene poliimida P84.

35 Al reactor de hidroformilación R se alimenta una corriente de hidrocarburos 1 que contiene isobuteno y gas de síntesis. En el reactor R se efectúa la hidroformilación de isobuteno para dar 3-metilbutanal a una presión en el intervalo de 0,2 a 8,0 MPa, y a una temperatura en el intervalo de 70 a 130°C, con un tiempo de residencia medio en el intervalo de 1 a 4 horas, una composición de gas de síntesis (CO/H₂) de 1:3 a 3:1, una concentración de rodio en el intervalo de 20 a 100 ppm, y una relación rodio-ligando en el intervalo 1:4 a 1:50.

40 La mezcla de productos 2 resultante de la hidroformilación, en la que la concentración de ácido 3-metilbutanoico se sitúa en el intervalo entre un 0,01 y un 0,04 % en peso, se separa a continuación en una instalación de nanofiltración M a una temperatura en el intervalo de 30 a 35°C, una presión transmembrana en el intervalo de 3,1 a 3,8, y una presión parcial de monóxido de carbono en el intervalo de 0,9 a 1,2 MPa. La instalación de nanofiltración M está diseñada de modo que el número de Reynolds se sitúa entre 170 y 900 en el caso de inundación de la membrana de nanofiltración.

45 De la instalación de nanofiltración M se extraen un retentato resultante 3 y un permeato resultante 4. La relación de la mezcla de productos 2 alimentada a partir de la membrana – también llamada alimentación – y el permeato 4 se ajustó a 0,82. La corriente de retentato 3, en la que el catalizador de complejo de metal de transición está concentrado, se devuelve al reactor R.

A partir de la mezcla de productos 2 que abandona el reactor R, el retentato 3 y el permeato 4, se extraen muestras a intervalos regulares con dispositivos de toma de muestras P, para determinar la concentración de ácido 3-metilbutanoico en la respectiva corriente de substancias.

5 El permeato resultante 4 de la instalación de nanofiltración M, en el que el producto de hidroformilación 3-metilbutanal, así como el ácido 3-metilbutanoico, están concentrados, se separa en una primera fracción 5 y una segunda fracción 6 por medio de destilación en una instalación de separación térmica en forma de una instalación de destilación D. En la primera fracción 5, que se obtiene como producto de cabeza, la concentración de 3-metilbutanal es más elevada que en la segunda fracción 6, y la concentración de ácido 3-metilbutanoico y compuestos de punto de ebullición elevado es más reducida que en la segunda fracción.

10 La figura 2 muestra la concentración de 3MBS en la alimentación, el retentato y el permeato de la nanofiltración M durante un intervalo de tiempo de 500 horas. La figura 3 muestra retenciones negativas de la membrana Starmem 122 empleada para el 3-MBS en el paso de nanofiltración. La retención se define como $1 - (\text{concentración de permeato}) / (\text{concentración de retentato})$.

Lista de signos de referencia

- | | | |
|----|---|-----------------------------------|
| 15 | 1 | Corriente de hidrocarburos |
| | 2 | Mezcla de productos |
| | 3 | Retentato resultante |
| | 4 | Permeato resultante |
| | 5 | Primera fracción |
| 20 | 6 | Segunda fracción |
| | D | Instalación de separación térmica |
| | R | Reactor de hidroformilación |
| | M | Instalación de nanofiltración |
| | P | Toma de muestras |

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de una mezcla de productos (2) mediante hidroformilación técnica de una corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno (1) y para la separación de la mezcla de productos obtenida (2), con los siguientes pasos:

- 5 a) hidroformilación de la corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno (1) en un reactor de hidroformilación (R) en presencia de un catalizador de complejo de metal de transición, de modo que se obtiene una mezcla de productos (2), que comprende al menos 3-metilbutanal, productos sucesivos en forma de compuestos de punto de ebullición elevado y ácido 3-metilbutanoico, así como el catalizador de complejo de metal de transición, además de sus ligandos libres,
- 10 b) separación de la mezcla de productos (2) por medio de una instalación de nanofiltración que comprende una o varias etapas de separación por membrana (M), de modo que en el retentato (3) resultante de la instalación de nanofiltración (M) el catalizador de complejo de metal de transición y sus ligandos libres están concentrados frente a 3-metilbutanal y ácido 3-metilbutanoico, y de modo que en el permeato (4) resultante de la instalación de nanofiltración (M) el 3-metilbutanal y el ácido 3-metilbutanoico respectivamente están concentrados frente al catalizador de complejo de metal de transición, siendo la concentración de ácido 3-metilbutanoico en el retentato (3) resultante más reducida que en el permeato (4),
- 15 c) separación del permeato (4) resultante de la instalación de nanofiltración (M) por medio de una instalación de separación térmica (D) que comprende una o varias etapas de separación en al menos una primera fracción (5) y una segunda fracción (6), conteniendo la primera fracción (5) una concentración de 3-metilbutanal más elevada que la segunda fracción (6), y una concentración de productos sucesivos en forma de compuestos de punto de ebullición elevado y ácido 3-metilbutanoico más reducida que la segunda fracción (6),
- 20 d) recirculación de al menos una corriente parcial de retentato (3) resultante de la instalación de nanofiltración (M) en el reactor de hidroformilación (R), que comprende además el paso
- 25 - control de la concentración de ácido 3-metilbutanoico en el retentato resultante (3) de la instalación de nanofiltración, y preferentemente también en la mezcla de productos (2) y/o en el permeato resultante (4) de la instalación de nanofiltración.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, en el paso de hidroformilación de la corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno, se ajustan uno o varios parámetros de procedimiento de modo que la concentración total de productos sucesivos en forma de compuestos de punto de ebullición elevado y ácido 3-metilbutanoico, en proporción ponderal respecto a la mezcla de productos, sea un 30 % en peso o menor, seleccionándose el parámetro o los parámetros a ajustar preferentemente a partir del grupo constituido por presión, temperatura, tiempo de residencia medio, composición del gas de síntesis, concentración del metal de transición y relación metal de transición-ligando del catalizador de complejo de metal de transición.

30

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el paso de hidroformilación de la corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno se lleva a cabo

35

- a una presión en el intervalo de 0,2 a 8 MPa,
y/o
- a una temperatura en el intervalo de 70 a 130°C,
y/o
- 40 - con un tiempo de residencia medio en el intervalo de 1 a 4 h,
y/o
- una composición de gas de síntesis CO H₂ de 1:3 a 3:1,
y/o
- una concentración de rodio en el reactor en el intervalo de 10 a 100 ppm,
y/o
- 45

- una relación de ligando de rodio en el intervalo de 1:4 a 1:50.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que
- el metal de transición del catalizador de complejo de metal de transición se selecciona a partir del grupo de ligandos orgánicos de fósforo,
- 5 - el ligando o los ligandos del catalizador de complejo de metal de transición se seleccionan a partir del grupo de ligandos orgánicos de fósforo.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se emplea un catalizador de metal de transición seleccionado a partir del grupo constituido por rodio y cobalto.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la instalación de nanofiltración se emplean una o varias membranas de nanofiltración, presentando la membrana, o al menos una de las membranas de nanofiltración, una retención para ácido 3-metilbutanoico de -1 o menor, de modo especialmente preferente -5 o menor, y en especial -10 o menor.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la instalación de nanofiltración se emplean una o varias membranas de nanofiltración que comprenden o están constituidas por uno o varios polímeros que contienen grupos imida, seleccionándose el polímero o los polímeros que contienen grupos imida de modo que la retención de la membrana de nanofiltración para ácido 3-metilbutanoico sea -1 o menor, de modo especialmente preferente -5 o menor, y en especial -10 o menor.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la instalación de nanofiltración se emplean una o varias membranas de nanofiltración, presentando la membrana, o al menos una de las membranas de nanofiltración, un límite de separación en el intervalo de 150 a 2000 g/mol, preferentemente 200 a 600 g/mol, y de modo muy especialmente preferente 350 a 500 g/mol.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la instalación de nanofiltración se emplean una o varias membranas de nanofiltración que comprenden o están constituidas por uno o varios polímeros que contienen grupos imida, seleccionándose el polímero o los polímeros que contienen grupos imida de modo que el límite de separación de la membrana de nanofiltración se sitúe en el intervalo de 150 a 2000 g/mol.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el paso de separación de la mezcla de productos obtenida mediante hidroformilación de la corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno se lleva a cabo
- a una temperatura en el intervalo de 10 a 150°C,
 - a una presión transmembrana en el intervalo de 0,5 a 6 Mpa, y/o
 - con un número de Reynolds entre 55 y 13500, preferentemente entre 100 y 3500, y de modo muy especialmente preferente entre 170 y 900,
- y/o
- en presencia de monóxido de carbono y/o hidrógeno, preferentemente a una presión parcial de monóxido de carbono de al menos 200 kPa en la alimentación, en el retentato y en el permeato de cada etapa de separación por membrana.
- 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el paso de separación térmica comprende una destilación, en la que se obtiene la primera fracción como producto de cabeza, y la segunda fracción como producto de cola.
- 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, que comprende los pasos:
- hidroformilación de una corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno en presencia de un catalizador de complejo de rodio con uno o varios ligandos orgánicos de fósforo a una presión en el intervalo de 0,2 a 8 MPa, y a una temperatura en el intervalo de 70 a 130°C, con un tiempo de residencia medio en el intervalo de 1 a 4 h, una composición de gas de síntesis CO H₂ de 1:3 a 3:1, una concentración de rodio en el reactor en el intervalo de 10 a 100 ppm, y una relación de ligando de rodio en el intervalo de 1:4 a 1:50;

- 5 - separación de la mezcla de productos de hidroformilación resultante por medio de una instalación de nanofiltración a una temperatura en el intervalo de 10 a 150°C, una presión transmembrana en el intervalo de 0,5 a 6 MPa, con un número de Reynolds entre 170 y 900, y una presión parcial de monóxido de carbono mayor que 0,2 MPa en la alimentación, el retentato y el permeato de cada etapa de separación de membrana;
- separación térmica del permeato resultante de la instalación de nanofiltración por medio de destilación en una primera fracción y una segunda fracción, conteniendo la primera fracción una concentración de 3-metilbutanal más elevada que la segunda fracción, y una concentración de compuestos de punto de ebullición elevado más reducida que la segunda fracción,
- 10 - recirculación de al menos una corriente parcial de retentato resultante de la instalación de nanofiltración en el reactor de hidroformilación.

13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la recirculación del retentato resultante en el reactor de hidroformilación se interrumpe al sobrepasar un valor máximo determinado de concentración de ácido 3-metilbutanoico en el retentato resultante de la instalación de nanofiltración.

- 15 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que, al sobrepasar un valor máximo determinado de concentración de ácido 3-metilbutanoico en la alimentación de la instalación de nanofiltración, uno o varios parámetros de procedimiento del paso de hidroformilación de la corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno en el reactor de hidroformilación se modifican de modo que la concentración de ácido 3-metilbutanoico en la alimentación de la instalación de nanofiltración descienda bajo el valor máximo determinado.
- 20

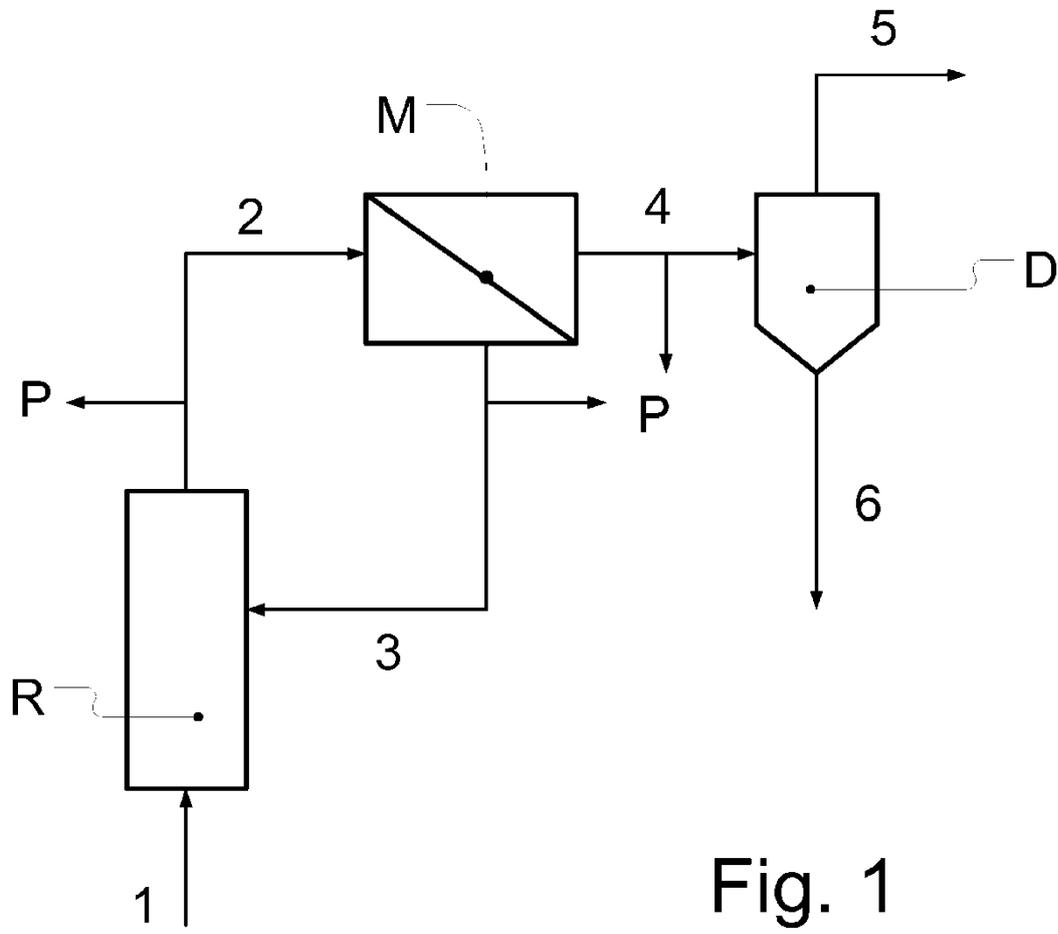


Fig. 1

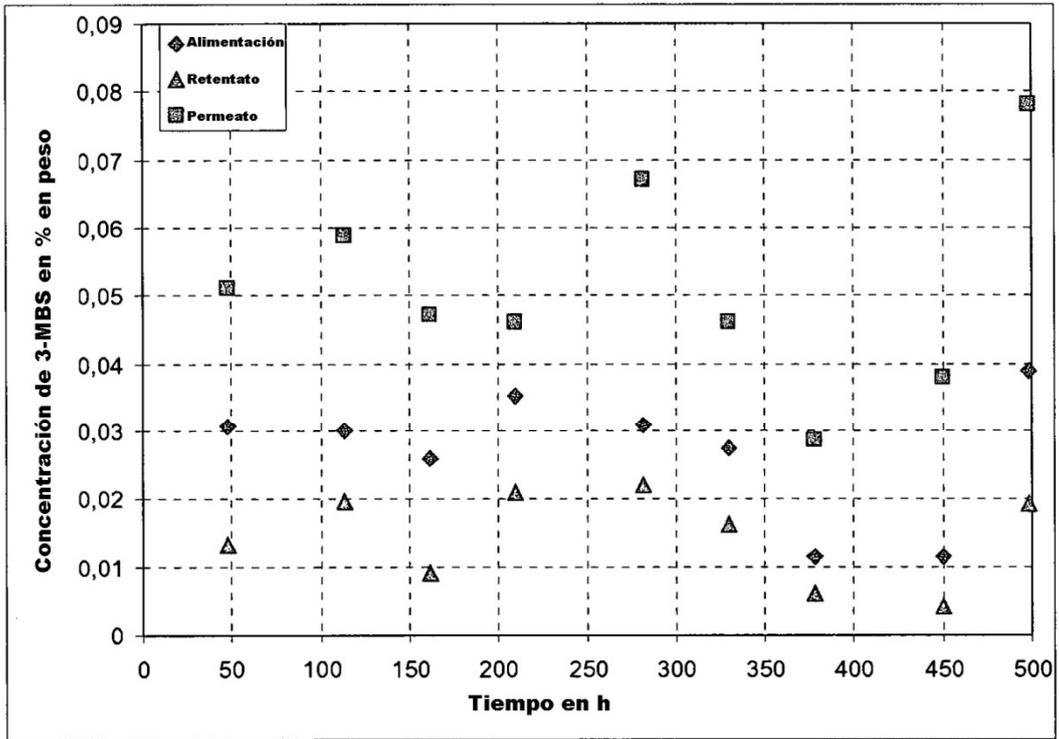


Fig. 2

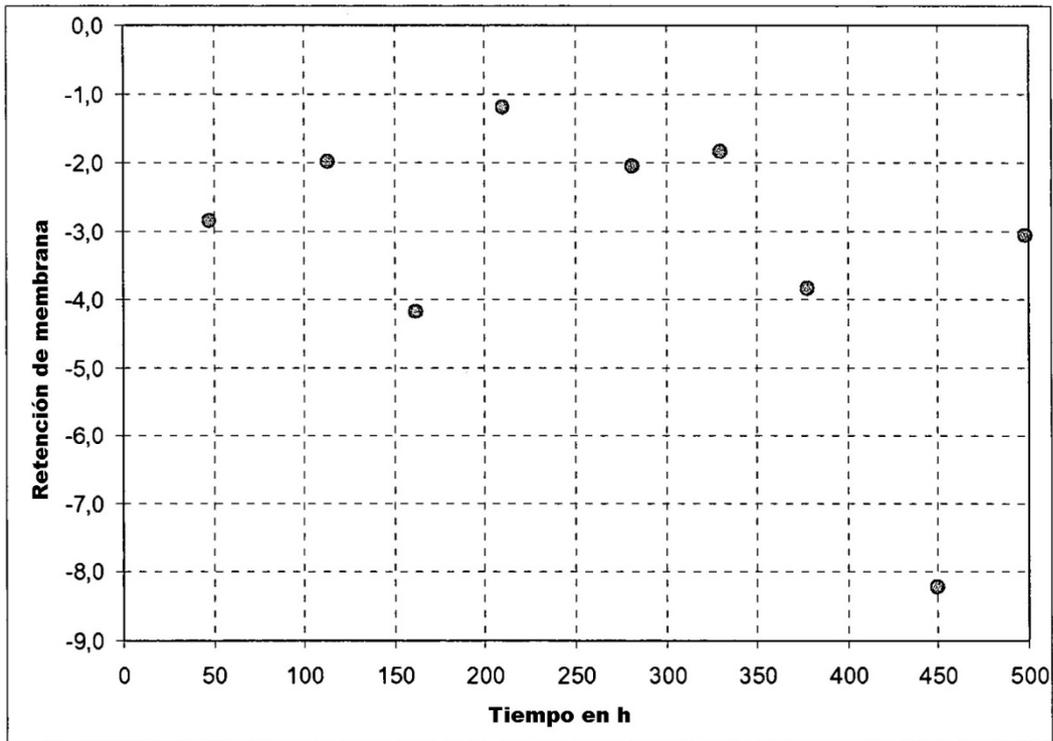


Fig. 3