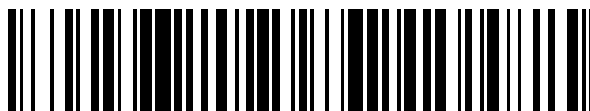


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 393**

51 Int. Cl.:

C07C 29/16 (2006.01)
C07C 45/78 (2006.01)
C07C 45/82 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)
C07C 31/125 (2006.01)
C07C 31/02 (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.02.2014** **PCT/EP2014/052779**
87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014** **WO14131623**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2014** **E 14705105 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017** **EP 2961529**

54 Título: **Técnica de separación optimizada para la elaboración de mezclas de hidroformilación catalizadas por vía homogénea**

30 Prioridad:

26.02.2013 DE 102013203117

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LUEKEN, HANS-GERD;
HAMERS, BART;
FRIDAG, DIRK;
FRANKE, ROBERT;
PRISKE, MARKUS;
HESS, DIETER;
BECKER, MARC y
RUDEK, MARKUS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 658 393 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

Técnica de separación optimizada para la elaboración de mezclas de hidroformilación catalizadas por vía homogénea

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de alcoholes mediante hidroformilación de olefinas para dar aldehídos catalizada por vía homogénea, y subsiguiente hidrogenación de los aldehídos. Por lo demás, ésta se refiere a una instalación para la puesta en práctica del procedimiento. En este caso, la prioridad principal de la invención es la técnica de separación para la elaboración de la mezcla de hidroformilación.

10 La hidroformilación – también llamada reacción oxo – posibilita la transformación de olefinas (alquenos) con gas de síntesis (una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno) en aldehídos. Los aldehídos obtenidos presentan entonces un átomo de carbono más que las olefinas empleadas correspondientemente. Mediante subsiguiente hidrogenación de los aldehídos se producen alcoholes, que se llaman también “oxo-alcoholes” debido a su génesis.

15 En principio, todas las olefinas son accesibles a la hidroformilación, pero en la práctica se emplean casi siempre como sustrato aquellas olefinas que presentan dos a 20 átomos de carbono. Ya que los alcoholes obtenibles mediante hidroformilación e hidrogenación se pueden emplear de múltiples maneras – por ejemplo como plastificante para PVC, como detergentes en agentes de lavado y como sustancias odoríferas – la hidroformilación se practica a escala industrial.

20 Un ejemplo de un oxo-alcohol bastante solicitado a nivel mundial es isononanol, abreviado INA. El isononanol es una mezcla de alcoholes noilícos isómeros, como por ejemplo n-nonanol y nonanoles ramificados una y/o varias veces, como en especial metil-nonanol. INA lleva el n° CAS 27458-94-2 y se emplea esencialmente en la producción de plastificantes. El C₉-oxo-alcohol INA se obtiene mediante hidroformilación de C₈-olefinas, como por ejemplo 1-octeno, para dar los correspondientes C₉-aldehídos y su subsiguiente hidrogenación.

25 Criterios importantes para la diferenciación de procedimientos técnicos de hidroformilación son, además del sustrato empleado, el sistema catalizador, la división de fases en el reactor, y la técnica para la descarga de productos de reacción del reactor. Otro aspecto relevante técnicamente es el número de etapas de reacción llevadas a cabo.

Industrialmente se emplean sistemas catalizadores basados en cobalto o rodio, complejándose estos últimos con ligandos orgánicos de fósforo, como compuestos de fosfina, fosfito o amidita de fósforo. Estos sistemas catalizadores se presentan disueltos de manera homogénea en la mezcla de reacción.

30 La reacción de hidroformilación se lleva a cabo casi siempre en dos fases, con una fase líquida, que contiene las olefinas, el catalizador disuelto y los productos, así como una fase gaseosa, que se compone esencialmente de gas de síntesis. Los productos de valor se extraen en forma líquida del reactor (“reciclado líquido”), o bien en forma gaseosa con el gas de síntesis (“reciclado gaseoso”). Representa un caso especial el procedimiento de Ruhrchemie/Rhône-Poulenc, en el que el catalizador se encuentra en una fase acuosa.

35 También en presencia de un disolvente, como por ejemplo alcanos, que están contenidos en la mezcla de empleo, se pueden llevar a cabo algunos procedimientos de hidroformilación.

La presente invención se refiere a aquellos procedimientos de hidroformilación catalizados por vía homogénea, en los que la descarga del reactor se extrae en forma líquida (reciclado líquido).

40 Ya que la invención se ocupa esencialmente de la técnica de elaboración de la descarga de reacción, respecto a la química y a la técnica de reacción de hidroformilación se remite al extenso estado de la técnica. Son especialmente interesantes:

Falbe, Jürgen: New Syntheses with Carbon Monoxide. Springer, 1980. (obra estándar sobre hidroformilación)

Pruett, Roy L.: Hydroformylation. Advances in Organometallic Chemistry. Vol. 17 páginas 1 a 60, 1979 (artículo recopilatorio)

45 Frohning, Carl D. y Kohlpaintner, Christian W.: Hydroformylation (Oxo Synthesis, Roelen Reaction). Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds. Wiley, 1996. Páginas 29 a 104. (Artículo recopilatorio)

Van Leeuwen, Piet W.N.M y Claver, Carmen (Edit.): Rhodium Catalyzed Hydroformylation. Catalysis by Metal Complexes. Volumen 22. Kluwer, 2000. (Monografía sobre la hidroformilación catalizada por Rh. El punto fundamental es la química, pero también se discuten aspectos técnicos del procedimiento)

5 En la literatura de patentes se encuentran descripciones de procedimiento detalladas para la producción de INA: los documentos DE102008007080A1 y EP2220017B1 dan a conocer procedimientos basados en Co para la la producción de INA. Por el documento EP1674441 B1 es conocido un procedimiento de INA en dos etapas, en el que una reacción oxo catalizada por Rh sigue a una hidroformilación cocatalizada.

10 En especial la separación de complejos catalizadores basados en Rh a partir de mezclas de hidroformilación catalizadas por vía homogénea resulta técnicamente exigente. Por una parte, esto radica en que Rh es un metal noble muy caro, cuya pérdida se debe evitar cuidadosamente. Por este motivo, el rodio se debe eliminar lo más completamente posible de la corriente de productos y recuperar. Ya que la concentración de Rh en reacciones de hidroformilación típicas asciende únicamente a 20 hasta 100 ppm y una instalación oxo típica a "escala mundial" obtiene un rendimiento anual de 200 000 toneladas, se deben emplear instalaciones de separación que permitan por una parte un gran rendimiento, y separen por otra parte de manera segura el Rh contenido apenas en cantidades reducidas. Como factor agravante se añade que los ligandos orgánicos de fósforo pertenecientes al complejo catalizador reaccionan de manera muy sensible a modificaciones de estado y se desactivan rápidamente. En el mejor de los casos, un catalizador desactivado se puede reactivar solo de manera costosa. Por lo tanto, la separación de catalizador se debe efectuar de manera especialmente cuidadosa. Otro objetivo de desarrollo importante es la eficiencia energética de las operaciones de separación.

20 El técnico en procedimientos entiende por una operación de separación una medida en la que una mezcla de sustancias que contiene varios componentes se transforma en al menos dos mezclas de sustancias, presentando las mezclas de sustancias obtenidas una composición cuantitativa diferente a la de la mezcla de partida. Por regla general, las mezclas de sustancias obtenidas presentan una concentración de componente deseado especialmente elevada, en el mejor de los casos se trata de productos puros. El grado de purificación, o bien la severidad de separación, entran casi siempre en conflicto de objetivo con el rendimiento de producción y el gasto técnico y el empleo energético empleado.

30 Los procedimientos de separación se pueden diferenciar según el efecto físico utilizado para la separación. En la elaboración de mezclas de hidroformilación son conocidos esencialmente tres grupos de procedimientos de separación, concretamente procedimientos de separación térmicos, procedimientos de separación por adsorción y procedimientos de separación por membrana.

35 Entre los procedimientos de separación térmicos cuentan destilaciones y rectificaciones. Estos procedimientos de separación probados a escala industrial aprovechan los diferentes puntos de ebullición de los componentes contenidos en la mezcla, evaporándose la mezcla y condensándose selectivamente los componentes evaporados. En especial temperaturas elevadas y bajas presiones en columnas de destilación conducen a una desactivación del catalizador. Por este motivo se han ofrecido ya planteamientos para configurar la elaboración térmica de mezclas de hidroformilación de modo especialmente cuidadoso:

40 El documento EP1193239B1 describe una hidroformilación catalizada por Rh, en la que la separación de productos se efectúa a través de un evaporador de capa fina y/o un evaporador molecular por gravedad. El catalizador se estabiliza en el evaporador mediante mantenimiento de una determinada presión parcial de monóxido de carbono. El evaporador de capa fina y el evaporador molecular por gravedad son tipos de construcción especiales de instalaciones para la puesta en práctica de operaciones de separación térmicas.

45 El inconveniente de los procedimientos de separación térmicos es siempre el empleo de energía necesario. Son claramente mas eficientes desde el punto de vista energético los procedimientos de separación por membrana: en este caso, la mezcla de partida se añade como alimentación a una membrana que presenta una diferente permeabilidad para los diversos componentes. Los componentes que pasan de modo especialmente conveniente la membrana se recogen como permeato más allá de la membrana y se eliminan. Los componentes que quedan preferentemente retenidos por la membrana se recogen como retentato en este lado y se eliminan. En la técnica de membrana se consideran diversos efectos de separación; no solo se utilizan diferencias de tamaño de los componentes (efecto de tamizado mecánico), sino también efectos de disolución y difusión. Cuanto más densa es la capa con actividad de separación de la membrana, tanto más dominantes son los efectos de disolución y difusión. Ofrece una introducción extraordinaria en la tecnología de membranas:

Melin / Rautenbach: Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. Springer, Berlin Heidelberg 2004.

Informan sobre las posibilidades de empleo de la tecnología de membrana para la elaboración de mezclas de hidroformilación:

Priske, M. et al.: Reaction integrated separation of homogeneous catalysts in the hydroformylation of higher olefins by means of organophilic nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, volumen 360, números 1-2, 15 Septiembre de 2010, páginas 77-83; doi:10.1016/j.memsci.2010.05.002.

Una gran ventaja de los procedimientos de separación por membrana en comparación con procedimientos de separación térmicos es el menor empleo de energía; sin embargo, también en procedimientos de separación por membrana se plantea el problema de desactivación del complejo catalizador. Este problema se solucionó mediante el procedimiento descrito en el documento EP1931472B1 para la elaboración de mezclas de hidroformilación, en el que tanto en la alimentación, en el permeato, como también en el retentado de la membrana, se mantiene una determinada presión parcial de monóxido de carbono. De este modo se consigue por primera vez emplear la tecnología de membrana eficazmente en la hidroformilación industrial. En una forma de realización mostrada en la figura 3 del documento EP1931472B1, se combinan dos unidades de separación por membrana con un evaporador de capa fina. La invención parte de esta forma de realización como estado de la técnica más próximo.

Una desventaja específica de los procedimientos de separación por membrana consiste en que el factor más importante en esta tecnología, aún relativamente joven, es la disponibilidad de las membranas. Los materiales de membrana especiales, que son apropiados para la separación de complejos de catalizador, no se encuentran aún disponibles en grandes cantidades. No obstante, la separación de grandes corrientes de sustancias requiere un área de membrana muy grande y, unido a ésta, correspondientemente mucho material y costes de inversión elevados.

El tercer grupo de procedimientos de separación que se utilizan en la purificación de mezclas de hidroformilación son procedimientos de separación por adsorción. En este caso se utiliza el efecto de adsorción química o física de sustancias a partir de fluidos en otra sustancia líquida o sólida, el adsorbente. A tal efecto, el adsorbente se introduce en un recipiente y se inunda por la mezcla a separar. Las sustancias objetivo conducidas con el fluido interaccionan con el adsorbente y permanecen adheridas al mismo, de modo que la corriente de sustancias saliente del adsorbente está empobrecida en las sustancias adsorbidas (purificada). Los recipientes cargados con adsorbentes también se denominan técnicamente barredores. Se diferencia entre adsorbentes reversibles e irreversibles, según el adsorbente sea apto para desprender de nuevo el material adsorbido (regeneración), o permanezca unido de manera insoluble. Ya que los adsorbentes son aptos para adsorber cantidades mínimas de cuerpo sólido a partir de corrientes de sustancias, los procedimientos de separación por adsorción son apropiados en especial para la purificación fina. Éstos no son apropiados para la purificación gruesa en este sentido, ya que el intercambio constante de adsorbente irreversible, o bien la regeneración constante de adsorbente reversible es costosa desde el punto de vista técnico.

Ya que los procedimientos de separación por adsorción son apropiados especialmente para la separación de productos sólidos, éstos están predestinados a separar residuos de catalizador a partir de mezclas de reacción. Como adsorbentes son apropiados materiales altamente porosos, como por ejemplo carbón activo o sílice funcionalizada.

El documento WO2009049911A1 describe adsorbentes para la eliminación de rodio a partir de mezclas de reacción. El material se basa en polisiloxanos, modificados con grupos tipo alquilurea, o bien alquiltiurea.

El documento WO2006013060A1 da a conocer polisiloxanos modificados con grupos alquil-(tio)éter, que serán igualmente apropiados como adsorbentes para la eliminación de rodio a partir de mezclas de reacción.

En el documento WO2010097428A1 se produce la separación de complejos de Rh catalíticamente activos a partir de reacciones de hidroformilación conduciéndose la mezcla de reacción en primer lugar a una unidad de separación por membrana, y alimentándose a continuación el permeato ya empobrecido en Rh a un paso de adsorción.

Las tecnologías descritas en la literatura de patentes son apropiadas en principio para la elaboración de mezclas de hidroformilación. Las respectivas técnicas de separación presentan – como es habitual generalmente en la técnica – sus ventajas e inconvenientes específicos.

A la luz de este estado de la técnica, la tarea de la invención consiste en indicar un procedimiento para la elaboración de mezclas de hidroformilación catalizadas por vía homogénea, que aproveche las ventajas específicas de las diversas tecnologías de separación, pero evite sensiblemente los inconvenientes específicos. En este caso,

un objetivo importante es establecer una separación de catalizador lo más completa, y al mismo tiempo lo más cuidadosa posible, que funcione de manera segura técnicamente y ocasione bajos costes de inversión y operación. El procedimiento será adecuado de manera ilimitada para elaborar la descarga de reacción de instalaciones oxo en formato "a escala mundial". Este problema se soluciona mediante una combinación ingeniosa de diferentes tecnologías de separación, bajo mantenimiento de determinados parámetros de operación. Las medidas necesarias se recogen en la reivindicación 1.

Por consiguiente, es objeto de la invención un procedimiento para la producción de alcoholes mediante hidroformilación catalizada por vía homogénea de olefinas para dar aldehídos, y subsiguiente hidrogenación de los aldehídos con los siguientes pasos:

- 10 a) puesta a disposición de al menos una olefina, de gas de síntesis y de un sistema catalizador, así como, opcionalmente, de un disolvente;
 - b) hidroformilación de la olefina en presencia del gas de síntesis y del sistema catalizador en al menos un reactor de hidroformilación, bajo formación de al menos aldehído, así como de productos de punto de ebullición elevado;
 - 15 c) extracción de una descarga de hidroformilación líquida que comprende aldehído, olefina, gas de síntesis disuelto, sistema catalizador y productos de punto de ebullición elevado a partir del reactor de hidroformilación;
 - d) desgasificación opcional de la descarga de hidroformilación líquida;
 - 20 e) separación de la descarga de hidroformilación líquida en una primera unidad de separación por membrana en una corriente de productos y un reflujo de reactor, enriqueciéndose el sistema catalizador en el reflujo de reactor;
 - f) recirculación del reflujo de reactor en el reactor de hidroformilación;
 - g) desgasificación opcional de la corriente de productos;
 - 25 h) separación de la corriente de productos en una unidad de separación térmica en un producto de cabeza gaseoso que comprende aldehído y olefina, y en un producto de cola líquido que comprende aldehído, producto de punto de ebullición elevado y complejo catalizador;
 - i) separación del producto de cola en una segunda unidad de separación por membrana en un permeato y en un retentato, enriqueciéndose el sistema catalizador en el retentato;
 - 30 k) en el que la unidad de separación térmica se acciona de modo que un 80 % a un 98 % de la masa introducida con la corriente de producto en la unidad de separación térmica abandona de nuevo la unidad de separación como producto de cabeza;
 - l) y en el que tanto al menos una parte de producto de cabeza de la unidad de separación térmica, como también el permeato de la segunda unidad de separación por membrana, se alimentan a una hidrogenación común o separada.
- 35 Una idea básica de la presente invención consiste en conducir la unidad de separación térmica, conectada tras la primera unidad de separación por membrana, en condiciones relativamente suaves, lo que se expresa en que un 80 a un 98 % de la masa introducida en la unidad de separación térmica abandona de nuevo la misma como producto de cabeza. De modo preferente se extrae aproximadamente un 90 % de la masa introducida como producto de cabeza. El rendimiento de separación de esta etapa queda bastante por debajo de sus posibilidades técnicas, pero
- 40 requiere un empleo de energía claramente menor. En comparación con la operación convencional de una unidad de separación térmica, de las condiciones de operación suaves seleccionadas según la invención se deriva que el producto objetivo (el aldehído) no se retira completamente a través de la cabeza, sino que en la cola permanece aldehído residual en cantidades considerables. No obstante, las condiciones suaves en la unidad de separación térmica no ocasionan una desactivación reducida de complejo catalizador, que ha superado la primera unidad de
- 45 separación por membrana.

Esto es, la primera unidad de separación por membrana tampoco se ajusta a la separación completa del complejo catalizador, lo que va acompañado de una reducción del área de membrana. Preferentemente, el retentato de la primera unidad de separación por membrana asciende a un 60 hasta un 90 %, preferentemente a un 70 hasta un 80 %, y de modo muy especialmente preferente a un 75 %, respecto al complejo catalizador.

La retención R de una membrana se determina a través de las concentraciones locales de un componente i de la corriente que no pasa (retentato), así como de la corriente que pasa a través de la membrana (permeato). Si retentato y permeato están entremezclados idealmente a lo largo de la membrana, las concentraciones de retentato y permeato locales corresponden a la respectiva concentración del retentato, o bien permeato que se produce en suma. La retención R de una membrana para un componente i contenido en la corriente de sustancias alimentada:

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

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 .

- 10 El catalizador no pasa a través de la primera unidad de separación por membrana, y por lo tanto no reciclado, se enriquece en la cola de la unidad de separación térmica, y precipita casi completamente solo en la segunda unidad de separación por membrana, y se recircula como retentato. Ya que la corriente de cola de la unidad de separación térmica se sitúa entre un 2 y un 20 %, de modo preferente aproximadamente un 10 % de la masa total introducida en la unidad de separación térmica, la segunda undiad de separación por membrana tiene que elaborar una corriente
- 15 másica claramente menor que la primera unidad de separación por membrana, y por consiguiente se puede realizar una separación de catalizador casi completa con un gasto técnico defendible. La corriente de sustancias reducida posibilita en especial el empleo económico de una unidad de separación por membrana de dos etapas, que alcanza mejores resultados de separación. Más adelante volveremos sobre este tema.

- 20 Otra ventaja del procedimiento de la unidad separadora térmica descrito consiste en que los productos de punto de ebullición elevado formados en el reactor de hidroformilación se concentran asimismo en la cola de la unidad de separación térmica, y sirven como disolvente para el catalizador. Por lo tanto, la separación de catalizador se efectúa en la primera unidad de separación por membrana a partir de la descarga del reactor de hidroformilación, mientras que en la segunda unidad de separación por membrana se efectúa la separación de catalizador a partir de la corriente de productos de punto de ebullición elevado. Ya que ambas membranas funcionan en diferentes
- 25 sistemas de sustancias, el rendimiento de separación alcanzable en suma se puede optimizar al final. La optimización final se efectúa mediante selección apropiada del material de membrana, de la conexión dentro de la etapa de separación por membrana y las condiciones de operación de las membranas aisladas.

- La separación de catalizador se facilita también mediante la disponibilidad de materiales de membrana, que son especialmente apropiados para el empleo en corrientes de productos de punto de ebullición elevado.
- 30 Simultáneamente se evita una recirculación de los productos de punto de ebullición elevado a través del circuito secundario, que comienza en el retentato de la segunda unidad de separación por membrana, al reactor de hidroformilación, lo que impide la concentración de productos de punto de ebullición elevado, que reducen el rendimiento espacio-tiempo de la reacción, en el reactor.

- La concentración de productos de punto de ebullición elevado en el reactor de hidroformilación se puede evitar también no devolviéndose el retentato de la segunda unidad de separación por membrana al reactor de hidroformilación, sino mezclándose el mismo con la descarga de hidroformilación líquida, extraída del reactor de hidroformilación, y devolviéndose a la primera unidad de separación por membrana. Por consiguiente, el circuito secundario no se recircula antes del reactor de hidroformilación, sino tras el mismo.

- En primer lugar esto tiene la ventaja de que, incluso si se emplea una membrana menos selectiva respecto a productos de punto de ebullición elevado, los productos de punto de ebullición elevado no se conducen a la hidroformilación como componentes inertes. Una fracción elevada de componentes inertes en el reactor conduce a pérdidas de rendimiento. Otra ventaja importante de la recirculación del retentato de la segunda unidad de separación por membrana en la alimentación de la primera unidad de separación por membrana en lugar de en la alimentación del reactor consiste en que la técnica de regulación de las unidades de separación por membrana se puede aislar mejor de la técnica de regulación del reactor, y de este modo se reducen interferencias recíprocas. De este modo, un reactor de hidroformilación, en especial en la elaboración de materias primas cuya composición material está sujeta a fluctuaciones, adopta un estado menos estacionario que una instalación de separación. Esto significa que la regulación del reactor funciona de manera claramente más dinámica que la de la instalación de separación. Una recirculación del retentato de la segunda unidad de separación por membrana antes del reactor conduce a un acoplamiento ulterior de este circuito de regulación, de modo que el comportamiento no estacionario del reactor influye también sobre las unidades de separación por membrana. Mediante recirculación del retentato de la segunda etapa de membrana tras el reactor de hidroformilación, éste problema se evita sensiblemente. Esta ventaja se utiliza también naturalmente si la membrana empleada en la segunda unidad de separación por

membrana presenta una permeabilidad elevada para productos de punto de ebullición elevado y, por lo tanto, se utiliza para el esclusado de productos de punto de ebullición elevado.

La fracción de catalizador que supera la primera unidad de separación por membrana, y de este modo no se recircula al circuito de catalizador primario antes del reactor, se introduce en la unidad de separación térmica en la instalación según la invención. En el caso de una retención de la primera unidad de separación por membrana de un 75 %, el 25 % de complejo catalizador-ligando remanente llega a la unidad de separación térmica. El complejo catalizador-ligando abandona la unidad de separación térmica esencialmente a través de su corriente de cola. No obstante, es de esperar que se arrastren concomitantemente y se descarguen a través de la cabeza cantidades reducidas de catalizador del vapor producido en la unidad de separación térmica. Por consiguiente, en el producto de cabeza de la unidad de separación térmica se encuentran cantidades reducidas de catalizador.

Para impedir que estas cantidades restantes se descarguen de la instalación con el aldehído predominante en el producto de cabeza, y se pierdan de manera irrecuperable en este caso, un perfeccionamiento preferente de la invención prevé conducir el producto de cabeza de la unidad de separación térmica a través de un adsorbedor antes de la hidrogenación. El adsorbedor captura las cantidades restantes de catalizador, y retiene las mismas. Ya que la gran parte de residuos de catalizador se reciclan a través de la primera unidad de separación por membrana, o bien a través de la cola de la unidad de separación térmica, en el producto de cola de la unidad de separación térmica son de esperar aún cantidades reducidas de catalizador. Por lo tanto, el empleo del adsorbedor es conveniente en este punto.

En el caso de empleo del adsorbedor se trata de un recipiente circulado por un producto de cabeza condensado, que está cargado con un adsorbente, como por ejemplo sílice modificada o carbón activo. El adsorbedor no dispone de piezas constructivas móviles, y tampoco tiene una demanda energética propia, por lo cual sus costes de operación son relativamente reducidos. Ya que solo se esperan cantidades reducidas de catalizador a adsorber, y el catalizador es claramente más caro que el adsorbente, el empleo de un adsorbente irreversible es poco rentable.

La disposición del adsorbedor antes de la hidrogenación produce la ventaja de que no precipita rodio dentro del reactor de hidrogenación. De este modo, un reactor de hidrogenación realizado técnicamente presenta absolutamente la capacidad de adsorber rodio; no obstante, los metales precipitan en la pared interna del reactor, y se pueden desprender de nuevo del mismo solo bajo un gasto de trabajo elevado. La recuperación de rodio del adsorbedor es bastante más sencilla entretanto. Por lo tanto es razonable adsorber el catalizador antes de la hidrogenación. Un adsorbedor empleado a propósito es también más severo en la separación, y por lo tanto más selectivo que un reactor de hidrogenación.

Por lo demás, no se puede excluir que cantidades de catalizador mínimas superen la segunda unidad de separación por membrana. Si bien se desea un diseño de la segunda unidad de separación por membrana, en el que el catalizador se recircule casi completamente a través del circuito secundario, una membrana tampoco obtiene nunca una separación de sustancias ideal. Por consiguiente, según un perfeccionamiento preferente de la invención, el catalizador que supera la segunda unidad de separación por membrana y se encuentra en su permeato se debía proteger ante la pérdida, conduciéndose el permeato de la segunda unidad de separación por membrana a través de un adsorbedor antes de la hidrogenación. Respecto al adsorbedor dispuesto tras la segunda unidad de separación por membrana se considera en principio lo dicho para el adsorbedor dispuesto tras la unidad de separación térmica.

Las corrientes de sustancias purificadas mediante adsorción del producto de cabeza de la unidad de separación térmica y permeato de la segunda unidad de separación por membrana se someten a una hidrogenación por separado o conjuntamente. La hidrogenación tiene primeramente el objetivo de transformar los aldehídos formados en la hidroformilación en los correspondientes alcoholes. En el reactor oxo tiene lugar claramente una hidrogenación de aldehídos como reacción sucesiva de hidroformilación; sin embargo, en el caso de procesos oxo catalizados por Rh, éstos son solo aproximadamente un 3 %. La hidrogenación en el reactor de hidroformilación es una reacción sucesiva tolerada en el mejor de los casos, que no ocasiona los rendimientos en alcoholes necesarios. El rendimiento de hidrogenación principal es proporcionado por el reactor de hidrogenación. Por lo demás, también las condiciones de reacción en la hidrogenación están mejor adaptadas a esta reacción, y están presentes catalizadores correspondientes. Otra función de la hidrogenación consiste en transformar las olefinas restantes extraídas de la reacción oxo en alcanos, y desactivar éstas respecto a su reactividad. Por lo demás, una parte de las olefinas se hidrogenan también en el reactor oxo.

Por lo tanto, a mas tardar tras la hidrogenación se presentan los alcoholes producidos según la invención. Éstos se encuentran en la mezcla de hidrogenación extraída del reactor de hidrogenación, y se acompañan de dichos alcanos como productos de bajo punto de ebullición, así como de productos de punto de ebullición elevado hidrogenados. Por consiguiente, un perfeccionamiento preferente de la invención prevé someter a una elaboración térmica la

mezcla de hidrogenación extraída de la hidrogenación, bajo obtención de una fracción rica en alcohol, una fracción de bajo punto de ebullición y una fracción de punto de ebullición elevado.

La elaboración de la mezcla de hidrogenación se efectúa por medio de la tecnología de destilación clásica, ya que ésta ha dado buen resultado y tampoco se deben tener en cuenta ya los restos de catalizador. La elaboración térmica se efectúa preferentemente en tres etapas con ayuda de tres columnas de destilación conectadas en serie:

En una primera columna de destilación se separa de la mezcla de hidrogenación la fracción de bajo punto de ebullición a través de la cabeza. En la cola de la primera columna de destilación se reúnen los productos de punto de ebullición elevado, así como el alcohol. La fracción de productos de bajo punto de ebullición separada a través de la cabeza se esclusa del proceso y se vende como producto de valor. A modo de ejemplo si se producen C9-alcoholes a partir de C8-olefinas, la fracción de bajo punto de ebullición comprende predominantemente C8-alcanos, así como una cantidad reducida de C9-aldehído no transformado en la hidrogenación. Tal "oxoaceite ligero" se puede emplear como disolvente para diversos sectores.

La mezcla de productos de punto de ebullición elevado y alcoholes descargada a través de la cola de la primera columna de destilación se introduce ahora en una segunda columna de destilación. Ésta separa a través de la cabeza una fracción rica en alcoholes, que representa el verdadero producto de valor del procedimiento según la invención. En la cola de la segunda columna de destilación se recoge predominantemente la fracción de productos de punto de ebullición elevado, acompañada de alcohol residual.

Esta fracción de cola se alimenta a una tercera destilación, a través de cuya cabeza se obtiene el alcohol remanente. En la cola de la tercera columna de destilación se obtiene la fracción de producto de punto de ebullición elevado, y éste se comercializa como producto secundario. En el caso del "oxoalcohol pesado" obtenido de este modo se trata de un líquido de punto de ebullición elevado con punto de inflamación elevado, que se emplea predominantemente como disolvente en la industria de aceites minerales, como agente auxiliar en la industria de esmaltes, cuero y caucho, así como en la producción de papel y materiales textiles.

Según régimen de reacción oxo, la conversión de alquenos introducidos no es completa. En la práctica, la conversión puede estar limitada a aproximadamente un 93 %, lo que significa que aproximadamente un 7 % de alquenos introducidos abandonen el reactor oxo de nuevo con la mezcla de reacción. Los alquenos no transformados se pierden a más tardar en la hidrogenación. Para impedir esto, la hidrogenación se puede disponer también tras la separación de productos, lo que tiene por consecuencia que también los alquenos no transformados se encuentren en la fracción de productos de bajo punto de ebullición. Éstos se pueden conducir de nuevo al reactor oxo para disponerse de nuevo a la hidroformilación. De este modo se reduce la pérdida de alquenos. Por lo tanto, si la hidrogenación se dispone tras la separación de productos, el producto de cabeza de la unidad de separación térmica no se alimenta completamente, sino solo parcialmente a la hidrogenación; los alquenos contenidos en este caso se reciclan en la reacción oxo. El inconveniente de esta forma de realización consiste en que para cada una de las fracciones obtenidas se debe prever una hidrogenación propia.

Tras esta incursión en la elaboración de la mezcla de hidrogenación y de la disposición para la hidrogenación, volviendo a la elaboración de la descarga de hidroformilación, particularmente interesante:

La unidad de separación térmica se realiza con una columna de destilación en el más sencillo de los casos. No obstante, una forma preferente de realización de la invención prevé que la unidad de separación térmica esté formada por un evaporador molecular por gravedad y un evaporador de capa fina, conectándose en serie el evaporador de capa fina y el evaporador molecular por gravedad. En este caso, el evaporador de capa fina se dispone preferentemente tras el evaporador molecular por gravedad. El evaporador de capa fina y el evaporador de película de caída son aparatos de separación térmicos conocidos en sí.

El evaporador de capa fina (inglés: thin film evaporator) presenta una pared interna esencialmente cilíndrica, calentada con vapor, sobre la cual se aplica una capa fina de mezcla de partida por medio de órganos distribuidores rotatorios. Los órganos distribuidores accionados mecánicamente ("limpiadores") se requieren para aplicar y distribuir rápidamente la mezcla que se evapora sobre las placas.

El evaporador molecular por gravedad (inglés: falling film evaporator) comprende esencialmente un tubo vertical, calentado desde fuera, en cuyo lado interno la mezcla de partida fluye de manera descendente en una película delgada y se evapora en este caso. Los componentes no evaporados se extraen en el extremo de fondo del tubo como cola, los componentes evaporados abandonan el otro extremo del tubo como producto de cabeza. Por consiguiente, el evaporador molecular por gravedad no requiere piezas móviles.

Por lo tanto, la característica constructiva común del evaporador de capa fina y del evaporador molecular por gravedad es al menos un órgano de evaporación plano calentado, sobre el que se añade y se evapora parcialmente una capa fina de mezcla de partida líquida. Se encuentra una descripción detallada de evaporador de capa fina y evaporador molecular por gravedad en ULLMANN:

- 5 Billet, Reinhard: Evaporation. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Published Online: 15 JUN 2000 DOI: 10.1002/14356007.b03_03

Alternativamente es posible realizar la unidad de separación térmica con ayuda de dos o tres evaporadores moleculares por gravedad conectados en serie. Esto posibilita una minimización de superficie y tiempo de residencia, aumenta la flexibilidad operacional y conduce a una separación especialmente cuidadosa para el catalizador.

Las instalaciones de separación para la realización de la unidad de separación térmica se accionan preferentemente en un vacío entre 3 y 500 hPa.

La primera unidad de separación por membrana se realiza en el más sencillo de los casos como sistema de "alimentación y purga" con un único circuito de recirculación (un denominado bucle). En el circuito de recirculación se devuelve a la alimentación una parte del retentato.

La calidad del permeato se puede mejorar en primer lugar basándose la unidad de separación por membrana en uno o varios bucles en serie.

La calidad del permeato se puede mejorar además utilizándose un sistema de alimentación y purga como unidad de separación por membrana. En este caso se trata de una cascada de membranas de varias etapas, que dispone de varios circuitos de recirculación, o bien bucles. Los sistemas de membrana de alimentación y purga en cascada se pueden realizar como "cascada de separación" o como "cascada de concentración". Cada etapa de tal cascada se puede basar en uno o varios bucles.

Frente a una "conexión en abeto", igualmente común en la técnica de membranas, las cascadas de membranas construidas como sistema de "alimentación y purga" permiten el funcionamiento en condiciones de alimentación fluctuantes en calidad y/o cantidad, y/o con rendimiento de membrana variable temporalmente. En el caso de factores de concentración elevados, una cascada de separación conduce a una mayor calidad de permeato total que una cascada de concentración con la misma superficie de membrana montada. Además, una cascada de concentración posee el inconveniente de que el área requerida es más del doble frente a una unidad de separación por membrana de una etapa. Por el contrario, en el caso de una cascada de separación se puede aplicar casi cualquier área de membrana entre una unidad de separación por membrana de una etapa y una cascada de concentración. Esto es importante en especial si una cascada de concentración de la elevada superficie requerida no es rentable, y una unidad de separación por membrana de una etapa no es empleable debido a una separación insuficiente.

Por estos motivos se plantea emplear una cascada de membranas de dos etapas con recirculación de permeato parcial como primera unidad de separación por membrana. En este caso, el permeato se devuelve a partir del circuito de recirculación, o bien de los circuitos de circulación con la peor calidad de permeato, que son generalmente los bucles con la máxima concentración de retentato al final del tramo de concentración. Esta conexión se llama "cascada de separación de dos etapas". Los circuitos de recirculación con recirculación de permeato al final de la cascada se denominan también bucles de concentrado. Una conexión con bucles de concentrado con recirculación de permeato posibilita un permeato total más puro.

De modo muy especialmente preferente, el área de membrana utilizada de los bucles de concentrado se realiza en menor tamaño que el área de membrana utilizada de los bucles restantes. De este modo se reduce la demanda de área de membrana sin merma del resultado de separación.

La segunda unidad de separación por membrana se realiza preferentemente como cascada de concentración de dos etapas. En el caso de una cascada de concentración de dos etapas se trata de una cascada de membranas de una etapa con recirculación de retentato parcial. En este caso se recircula el retentato total de la segunda etapa. Tanto la primera como también la segunda etapa pueden estar constituidas por uno o varios bucles de membrana. Por una parte, los factores de concentración necesarios en este caso son suficientemente reducidos, de modo que una cascada de concentración es ventajosa frente a una cascada de separación debido al resultado de separación. Por otra parte, las cantidades de permeato a generar, y con ellas las áreas de membrana requeridas, son tan reducidas que una cascada de concentración es rentable.

La elaboración de mezclas de hidroformilación según la invención es aplicable en principio a cualquier hidroformilación catalizada por vía homogénea con descarga de reacción líquida (reciclado líquido). No obstante, ésta se aplica preferentemente a hidroformilaciones catalizadas con rodio, ya que estos sistemas catalizadores requieren una separación de catalizador especialmente cuidadosa debido al elevado precio del rodio. De modo muy especialmente preferente, la invención se aplica en procesos en los que se emplea como catalizador un sistema de rodio que posee un ligando organofósforo. Entre los ligandos organo-fósforo cuentan fosfinas, fosfitos y amiditas de fósforo. Es especialmente interesante el empleo de catalizadores de rodio con ligandos fosfito, ya que éstos seducen por su selectividad especialmente elevada. Sin embargo, los fosfitos son especialmente susceptibles de descomposición. Ya que el procedimiento según la invención está orientado a una separación de catalizador especialmente cuidadosa, éste posibilita el empleo rentable de sistemas de fosfito de rodio a escala industrial.

Ya que la química y la técnica de reacción de hidroformilación catalizada con rodio se describe detalladamente en

Van Leeuwen, Piet W.N.M und Claver, Carmen (Edit.): Rhodium Catalyzed Hydroformylation. Catalysis by Metal Complexes. Volume 22. Kluwer, 2000.

no se requieren explicaciones adicionales.

En el procedimiento según la invención se pueden emplear en principio todas las olefinas hidroformilables. Por regla general, éstas son aquellas olefinas con 2 a 20 átomos de carbono. En función del sistema catalizador empleado se pueden hidroformilar olefinas, tanto terminales como también no terminales. Los sistemas de fosfito de rodio pueden emplear como sustrato olefinas, tanto terminales como también no terminales.

Las olefinas empleadas no se deben emplear tampoco como sustancia pura, más bien se pueden utilizar también mezclas de olefinas como educto. Las mezclas de olefinas se deben entender por una parte como mezclas de diversos isómeros de olefinas con un número propio de átomos de carbono; no obstante, por otra parte, una mezcla de olefinas puede comprender también olefinas con diferentes números de átomos de carbono y sus isómeros. De modo muy especialmente preferente se emplean olefinas con 8 átomos de carbono en el procedimiento y, por consiguiente, éstas se hidroformilan para dar aldehídos con 9 átomos de carbono, y a continuación los aldehídos se hidrogenan para dar alcohol con 9 átomos de carbono. De este modo se obtiene isononanol (INA) a partir de las C₈-olefinas.

El procedimiento según la invención se realiza y se representa en una correspondiente instalación para la producción de alcohol. Tal instalación se da a conocer igualmente en este caso, y presenta los siguientes aparatos:

- a) al menos un reactor de hidroformilación con una entrada de educto y una descarga de producto,
- b) una primera unidad de separación por membrana con una primera entrada de membrana, una primera conexión de permeato y una primera conexión de retentato,
- c) una unidad de separación térmica con una entrada de producto, una conexión de cabeza y una conexión de cola,
- d) una segunda unidad de separación por membrana con una segunda entrada de membrana, una segunda conexión de permeato y una segunda conexión de retentato,
- e) al menos un reactor de hidrogenación con una entrada de aldehído y una salida de alcohol.

Estos aparatos están conectados entre sí con transferencia de materia, de la siguiente manera:

- f) la descarga de producto del reactor de hidroformilación está conectada, directamente o a través de un desgasificador, a la primera entrada de membrana de la primera unidad de separación por membrana,
- g) la primera conexión de retentato de la primera unidad de separación por membrana está conectada a la entrada de educto del reactor de hidroformilación,
- h) la primera conexión de permeato de la primera unidad de separación por membrana está conectada, directamente o a través de un desgasificador, a la entrada de producto de la unidad de separación térmica,
- i) la conexión de cola de la unidad de separación térmica está conectada a la segunda entrada de membrana de la segunda unidad de separación por membrana,

- k) la conexión de cabeza de la unidad de separación térmica está conectada, directamente o a través de un adsorbedor, a la entrada de aldehído del reactor de hidrogenación,
- l) la segunda conexión de retentato de la unidad de separación térmica está conectada a la segunda entrada de membrana de la segunda unidad de separación por membrana,
- 5 m) la segunda conexión de permeato de la segunda unidad de separación por membrana está conectada, directamente o a través del adsorbedor, a la entrada de aldehído del reactor de hidrogenación.

La particularidad de la instalación consiste en que la recirculación de catalizador secundaria, partiendo del segundo retentato al final de la segunda unidad de separación por membrana, está conectada a la entrada de la primera unidad de separación por membrana, y no a la entrada del reactor de hidroformilación. Esto impide la formación de productos de punto de ebullición elevado en el reactor de hidroformilación, y mejora en especial la aptitud para regulación de la instalación según la invención.

Otra particularidad de conexión de esta instalación consiste en que ambas corrientes de producto liberadas de catalizador, a partir de la cabeza de la unidad de separación térmica y a partir del permeato de la segunda unidad de separación por membrana, están conectadas a la entrada de aldehído del reactor de hidrogenación. Por lo demás, se da a conocer el empleo de esta instalación para la puesta en práctica de un procedimiento según la invención. Otras formas preferentes de realización de la invención resultan de la descripción de una instalación, detallada a continuación, y del procedimiento llevado a cabo con la misma según la invención. A tal efecto muestran:

- La Figura 1: diagrama de circuito de una primera forma de realización con dos adsorbedores separados;
- La Figura 2: diagrama de circuito de una segunda forma de realización de una instalación con un adsorbedor común;
- La Figura 3: representación en detalle de la purificación;
- La Figura 4: una primera forma de realización de la unidad de separación térmica constituida por evaporador molecular por gravedad y evaporador de capa fina;
- La Figura 5: segunda forma de realización de la unidad de separación térmica constituida por dos evaporadores moleculares por gravedad;
- La Figura 6: representación en detalle de la primera unidad de separación por membrana como cascada de separación de dos etapas;
- La Figura 7: representación en detalle de la segunda unidad de separación por membrana como cascada de intensificación de dos etapas.

La Figura 1 muestra el diagrama de circuito de una instalación con la que se puede llevar a cabo el procedimiento según la invención. Como es habitual, el diagrama de circuito se simplifica para mejorar la legibilidad. No se representan componentes de instalación evidentes, como válvulas, bombas y similares.

El núcleo de la instalación forma un reactor de hidroformilación 1. En este caso tiene lugar la reacción de hidroformilación. Con ello se hace reaccionar una olefina 2 con gas de síntesis 3 – una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno – en presencia de un catalizador disuelto de manera homogénea, para dar los correspondientes aldehídos con un átomo de carbono más. En el caso de esta reacción se trata de una reacción en fase gaseosa/líquida, en la que la olefina y los productos de reacción se presentan en la fase líquida, mientras que una parte del gas de síntesis 3 forma la fase gaseosa, y otra parte del gas de síntesis está disuelto en la fase líquida. En la fase líquida está disuelto asimismo un complejo catalizador homogéneo.

Opcionalmente, al reactor de hidroformilación 1 se puede alimentar un disolvente, por ejemplo alcanos, que acompañan a la olefina empleada. La hidroformilación tiene lugar entonces en presencia del disolvente opcional.

Como modelo de reactor, en principio entran en consideración aquellos aparatos que permiten una reacción en fase gaseosa-líquida. Preferentemente se emplea un reactor de columna de burbujas. Los reactores de columnas de burbujas son generalmente conocidos en el estado de la técnica, y se describen detalladamente en ULLMANN:

Deen, N.G., Mudde, R.F., Kuipers, J.A.M., Zehner, P. and Kraume, M.: Bubble Columns. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Published Online: 15 January 2010. DOI: 10.1002/14356007.b04_275.pub2

Ya que los reactores de columna de burbujas, debido a su comportamiento de circulación, no se pueden realizar a cualquier escala, en una instalación con capacidad de producción muy grande es necesario prever dos o más reactores menores conectados en serie, en lugar de un único reactor voluminoso. De este modo, en una instalación a escala mundial, con un rendimiento de 30 t/h, pueden estar previstas dos o tres columnas de burbujas, respectivamente con 15 t/h, o bien 10 t/h de capacidad. Los reactores funcionan en paralelo en las mismas condiciones de reacción. La conexión en paralelo de varios reactores tiene también la ventaja de que, en el caso de una menor descarga de la instalación, no es necesario manejar el reactor en el intervalo de carga parcial, desfavorable energéticamente. En su lugar, uno de los reactores se desconecta completamente, y el otro reactor se maneja además bajo carga plena. Correspondientemente, una conexión triple puede ser aún más flexible a modificaciones de demanda.

Por lo tanto, si en este caso se habla de un reactor de hidroformilación, esto no significa forzosamente que se trate de solo un aparato. También se puede tratar de varios reactores conectados entre sí.

La reacción se lleva a cabo en condiciones habituales.

Son especialmente preferentes una temperatura de 120 °C a 160 °C y una presión de 20 a 28 MPa. En estas condiciones se persigue una conversión de > 90 %. Se conduce al reactor gas de síntesis con una proporción hidrógeno/monóxido de carbono de 1 : 1 en excesos.

Como sustrato para la hidroformilación, en principio entran en consideración todas las olefinas que son accesibles a la reacción oxo. Estas son especialmente las olefinas con dos a veinte átomos de carbono. De modo especialmente preferente se emplean mezclas de olefinas C6-C12. Para la producción de INA se emplean mezclas de olefinas con un contenido elevado en isoocteno, como por ejemplo el di-n-butenos obtenible en Evonik Industries (CAS-Nr. 10071-47-9).

Como sistema catalizador entran en consideración los siguientes catalizadores homogéneos:

Preferentemente se emplean sistemas de fosfito de rodio como catalizador homogéneo. Tal sistema se puede sintetizar, por ejemplo, a partir de nonanoato de rodio y tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito. La concentración de metal se debía situar entre 5 y 100 ppm, y la proporción de ligando/rodio debía ascender aproximadamente a 5 : 1 de modo preferente.

En la reacción de hidroformilación, aparte de los aldehídos deseados, en la subsiguiente reacción sucesiva se forman también los correspondientes alcoholes, así como productos de punto de ebullición elevado. A los productos de punto de ebullición elevado pertenecen, entre otros, dímeros, trímeros, productos aldólicos, productos de Tischenko, ésteres y éteres. La formación de productos de punto de ebullición elevado es indeseable, ya que conduce a pérdidas de rendimiento, aunque no se puede evitar completamente debido a motivos técnicos de la reacción. Por lo tanto, los productos de punto de ebullición elevado se deben excluir del proceso correspondientemente a su velocidad de formación. Por lo tanto, la denominación productos de punto de ebullición elevado procede de que estas sustancias presentan un punto de ebullición más elevado que el aldehído, por lo cual los productos de punto de ebullición elevado se acumulan en la cola de la unidad de separación térmica, o bien de destilación tras la hidrogenación. Por el contrario, pertenecen a los productos de bajo punto de ebullición olefinas, alcanos y aldehídos, que se forman en la hidroformilación o en la hidrogenación, o bien ya están presentes en la mezcla de olefinas.

Del reactor 1 se extrae una descarga de hidroformilación líquida 4, que contiene, además del aldehído deseado, también olefina no transformada, gas de síntesis disuelto en el líquido, el sistema catalizador disuelto de manera homogénea, otros productos de bajo punto de ebullición y los productos de punto de ebullición elevado. En tanto se emplee un disolvente opcional, éste pertenece a los productos de bajo punto de ebullición.

En un primer cambiador de calor 5, la descarga de hidroformilación 4 se enfría a una temperatura de aproximadamente 40 a 50°C. En un primer desgasificador 9a se descomprime la descarga de hidroformilación 4 a aproximadamente 0,5 MPa, y el gas de síntesis 3, que gotea en este caso, se devuelve al reactor 1. A continuación se añade la descarga de hidroformilación 4 a una primera unidad de separación por membrana 6. En el caso de la unidad de separación por membrana 6 se trata de una cascada de separación de varias etapas, que se explica más detalladamente por medio de la Figura 6. No obstante, para la relación funcional es suficiente considerar la primera unidad de separación por membrana 6 como una membrana aislada.

La descarga de hidroformilación afluyente 4 se separa en la primera unidad de separación por membrana 6 en una corriente de producto 7 y una recirculación de reactor 8, enriqueciéndose el sistema catalizador contenido en la descarga de hidroformilación 4 en la recirculación del reactor 8. En este caso, la corriente de productos 7 representa el permeato de la primera unidad de separación por membrana 6, mientras que la recirculación de reactor 8 forma su retentato. Ya que la primera unidad de separación por membrana 6 deja pasar el sistema catalizador de modo claramente más lento que los demás componentes de la descarga de hidroformilación 4, en la recirculación de reactor 8 se concentra el sistema catalizador. La unidad de separación por membrana 6 se controla preferentemente de modo que en la recirculación de reactor 8 se encuentren aproximadamente tres cuartos de sistema catalizador descargado a partir del reactor de hidroformilación 1. Por consiguiente, la retención de la primera unidad de separación por membrana asciende a un 75 % respecto al sistema catalizador. A tal efecto se deben cumplir los siguientes parámetros de operación: la temperatura de membrana se sitúa entre 20 y 160°C, preferentemente entre 25 y 90°C, y de modo especialmente preferente entre 30 y 60°C. En los bucles de concentrado puede ser ventajosa una temperatura superior en 10 a 30 K. La diferencia de presión transmembrana se sitúa entre 1 y 10 MPa, preferentemente entre 1,5 y 5 MPa. La membrana se acciona de modo especialmente preferente a unos 2,5 a 3,5 MPa de presión transmembrana. El modo de construcción modular de membranas empleado preferentemente es el elemento arrollado en espiral.

Preferentemente se emplean membranas que presentan una capa activa en la separación 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, polibencimidazoles, polibencimidazonas, poliacrilonitrilo, poliariletersulfonas, poliésteres, policarbonatos, politetrafluoretileno, fluoruro de polivinilideno, polipropileno, siloxano organomodificado en posición terminal o lateral, polisilmetilsiloxano, siliconas, polifosfacenos, sulfuros de polifenilo, polibencimidazoles, Nylon® 6.6, polisulfonas, polianilinas, polipropilenos, poliuretanos, acrilonitrilo/metacrilato de glicidilo (PANGMA), politrimetilsililpropinos, polimetilpentinos, poliviniltrimetilsilano, óxido de polifenileno, óxidos de alfa-aluminio, óxidos de gamma-aluminio, óxidos de titanio, óxidos de silicio, óxidos de circonio, membranas cerámicas hidrofobizadas con silanos, como se describen en el documento EP1 603 663 B1, polímeros con microporosidad intrínseca (PIM), como PIM-1 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. 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.

De modo especialmente preferente se emplean membranas que presentan como capa de separación activa una capa de polímero constituida por siloxano, polidimetilsiloxano o poliimida, organomodificados en posición terminal o lateral, 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 constituidas por siloxanos o polidimetilsiloxanos organomodificados. Tales membranas se encuentran disponibles en el comercio.

Además de los materiales citados anteriormente, las membranas pueden contener otros materiales. Las membranas pueden presentar en especial materiales de apoyo o soporte, sobre los que se aplica la capa activa en 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.

Una selección de disolventes de membranas estables disponibles comercialmente son las series MPF y Selro de Koch Membrane Systems, Inc., diversos tipos de Solsep BV, la serie Starmem™ de Grace/UOP, la serie DuraMem™ y PuraMem™ de Evonik Industries AG, la nano-proserie de AMS Technologies, el tipo HITK-T1 de IKTS, así como oNF-1, oNF-2 y NC-1 de GMT Membrantechnik GmbH, y los tipos inopor@nano de Inopor GmbH.

El retentato de la primera unidad de separación por membrana 6 – en este caso denominado recirculación de reactor 8 o también reciclado primario – contiene, además de la concentración de rodio elevada, las demás sustancias de la descarga de hidroformilación, esto es, aldehído, olefina, gas de síntesis disuelto, otros productos de bajo punto de ebullición y productos de punto de ebullición elevado. La recirculación de reactor 8 se devuelve al reactor de hidroformilación 1. En este caso, la recirculación de reactor no se tiene que alimentar al reactor 1 – como se representa en el dibujo de manera simplificada – junto con la olefina fresca 2 y el gas de síntesis fresco 3. Es perfectamente concebible alimentar estas 3 corrientes al reactor de hidroformilación 1 en diferentes puntos por separado.

Para impedir que el sistema catalizador pierda su actividad en la primera unidad de separación por membrana 6, este paso de separación por membrana se lleva a cabo bajo mantenimiento de una presión parcial de vapor de CO mínima. Como se expone en el documento EP1931472B1, ésta debía ascender al menos a 100 kPa. Por este motivo, la descompresión en el desgasificador 9a no se efectúa por completo, sino solo hasta 0,5 MPa. Es decir, el gas de síntesis disuelto se debía eliminar solo tras la membrana. A tal efecto se descomprime a presión atmosférica la corriente de producto 7 en un segundo desgasificador 9b. El gas de síntesis remanente en el permeato de la primera unidad de separación por membrana se evapora en este caso completamente, y se descarga de la instalación.

Acto seguido se traslada la corriente de productos desgasificada 7 a una unidad de separación térmica 10. En el más sencillo de los casos se trata de una columna de destilación, pero preferentemente se trata de una combinación de un evaporador de capa fina y un evaporador molecular por gravedad (véase la Figura 4), o una combinación de dos o tres evaporadores moleculares por gravedad (véase la Figura 5).

En la unidad de separación térmica 10 se evapora la corriente de producto 7 bajo desprendimiento de calor. A tal efecto, en el evaporador molecular por gravedad se ajusta una temperatura de cola de 90°C; la temperatura de cola en el evaporador de capa fina asciende a 100°C. La evaporación se apoya mediante un vacío aplicado de aproximadamente 30 hPa en cada caso. De este modo, con la corriente de producto 7 se evapora más de un 90 % de la masa introducida en la unidad de separación térmica 10. Esta masa en forma de vapor forma el producto de cabeza 11 de la unidad de separación térmica. Ya que los componentes introducidos presentan diferentes puntos de ebullición, mediante la evaporación tiene lugar no solo una separación puramente cuantitativa de la corriente de productos 7, sino también una separación cualitativa: debido al menor punto de ebullición, en el producto de cabeza 11 se enriquecen preferentemente aldehído, alcohol y los demás productos de bajo punto de ebullición. Los componentes no evaporados forman un producto de cola líquido 12, que está constituido esencialmente por productos de punto de ebullición elevado, aldehído y sistema catalizador. Las condiciones de operación de la unidad de separación térmica se seleccionan de modo que preferentemente un 95 % de aldehídos introducidos en la corriente de producto 7 se encuentran en el producto de cabeza 11. Como máximo un 5 % de los aldehídos introducidos en la corriente de productos 7 permanecen en la cola 12.

La gran corriente másica extraída como producto de cabeza 11, que contiene los productos de valor, se conduce a continuación a través de un primer adsorbedor 13. La función del adsorbedor 13 consiste en capturar cantidades residuales de catalizador, en especial metal noble, que se arrastró concomitantemente en gotitas con el vapor. Esto se consigue mediante el empleo de un agente adsorbente convencional, como carbón activo, silicatos u óxidos de aluminio, que se emplean como lecho fijo. La adsorción se lleva a cabo a una temperatura entre 30 y 140°C y en condiciones de carga de 0,01 a 5 l/h.

El producto de cabeza 11, ahora completamente purificado de la carga de catalizador, se alimenta entonces a una hidrogenación 14. La hidrogenación se efectúa en dos reactores de hidrogenación conectados en serie. El primer reactor se acciona en régimen de circulación en bucles, el segundo en paso directo. La hidrogenación se efectúa en la fase líquida en un intervalo de temperaturas de 120 a 220°C, preferentemente a una temperatura de 160°C, y precisamente por vía adiabática. La presión asciende a 1,5 hasta 30 MPa. La hidrogenación se efectúa en un catalizador de lecho fijo heterogéneo, como por ejemplo catalizadores de cobre, cobalto, cobre/níquel, cobre/cromo, cobre/cromo/níquel, cinc/cromo, níquel/molibdeno, que pueden presentar, en caso dado, otros elementos. Se describen detalles sobre el acondicionamiento de una hidrogenación apropiada en los documentos EP0987240B1 y EP0987241B1, así como en el documento DE102008007080A1.

La mezcla de hidrogenación 15 extraída de la hidrogenación 14 comprende esencialmente alcohol, alcanos (a partir de olefinas no transformadas), así como productos de bajo punto de ebullición y productos de punto de ebullición elevado hidrogenados. La mezcla de hidrogenación 15 se alimenta acto seguido a una elaboración térmica 16, y en ésta se divide en una fracción rica en alcohol 17, una fracción de productos de bajo punto de ebullición 18, y una fracción de productos de punto de ebullición elevado 19. La fracción rica en alcohol 17 representa en este caso el verdadero producto de valor del procedimiento según la invención. Los productos de bajo punto de ebullición 18 y los productos de punto de ebullición elevado 19 representan productos secundarios, que se pueden comercializar para fines subordinados. La elaboración térmica 16 de las tres fracciones 17, 18 y 19 a partir de la mezcla de hidrogenación 15 se explica aún más detalladamente por medio de la figura 3.

Si la conversión de alquenos en la hidroformilación no es completa, se encontrará una cantidad mayor de alcanos no transformados en el producto de cabeza 11 de la unidad de separación térmica 10. Para que éstos no se pierdan en la hidrogenación 14, la hidrogenación se puede disponer también tras la elaboración térmica, y precisamente una vez para la fracción rica en alcoholes 17 (que es más bien rica en aldehído en este caso), y una vez para la fracción de productos de punto de ebullición elevado 19. La fracción de productos de bajo punto de ebullición 18 contiene entonces los alquenos no transformados, y se puede devolver al reactor de hidroformilación 1 (no representado en

esta figura). Por consiguiente, el producto de cabeza 11 no se alimenta completamente, sino solo en parte a la hidrogenación, los alquenos se separan y recirculan previamente, en el caso de una recirculación de alquenos.

Como ya se ha mencionado, en el producto de cola 12 de la unidad de separación térmica 10 se encuentran esencialmente los productos de punto de ebullición elevado, cantidades menores de aldehído y catalizador. La corriente másica del producto de cola 12 es claramente menor que la del producto de cabeza. Si la corriente de productos asciende a 30 toneladas por hora y se cumple la condición de que un 90 % de la masa introducida abandone la unidad de separación térmica 10 a través de la cabeza, la corriente másica del producto de cola 12 asciende únicamente a 3 t por hora, es decir, 1/9 del producto de cabeza.

El producto de cola 12 se introduce ahora en una segunda unidad de separación por membrana 20. En ésta se separa el producto de cola 12 en un permeato 21 y un retentato 22, enriqueciéndose el sistema catalizador en el retentato 22, ya que la segunda unidad de separación por membrana 20 retiene preferentemente el sistema catalizador. Gracias a la corriente másica reducida, que tiene que separar la segunda unidad de separación por membrana 20 en comparación con la primera unidad de separación por membrana 6, es posible retener casi completamente el catalizador contenido en el producto de cola 12, y concentrar el mismo en el retentato 22. Esto se consigue en especial si se selecciona un material de membrana que sea especialmente permeable para productos de punto de ebullición elevado y, por consiguiente, concentre los productos de punto de ebullición elevado en el permeato 21. El retentato 22 está constituido esencialmente por aldehído y catalizador.

La separación en la segunda unidad de separación por membrana 20 se efectúa a una temperatura entre 20 y 160°C, preferentemente entre 25 y 90°C, y de modo especialmente preferente entre 30 y 60°C. La diferencia de presión transmembrana se sitúa entre 1 y 10 MPa, preferentemente entre 1,5 y 5 MPa. De modo especialmente preferente, la membrana se acciona a aproximadamente 2,5 hasta 3,5 MPa. El modo de construcción modular de membrana empleado preferentemente es el elemento arrollado en espiral.

La primera y la segunda unidad de membrana pueden funcionar con los mismos o con diferentes materiales de membrana.

Como material de membrana, para la segunda unidad de separación por membrana 20 entran en consideración las clases de materiales descritas a continuación:

Dentro de la segunda unidad de separación por membrana se emplean preferentemente membranas que presentan una capa activa en la separación, 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, poliariletersulfonas, poliésteres, policarbonatos, politetrafluoretileno, fluoruro de polivinilideno, polipropileno, siloxano organomodificado en posición terminal o lateral, polidimetilsiloxano, siliconas, polifosfazenos, polifenilsulfuros, polibencimidazoles, nylon 6.6, polisulfonas, polianilinas, polipropilenos, poliuretanos, acrilonitrilo/metacrilato de glicidilo (PANGMA), politrimetilsililpropinos, polimetilpentinos, poliviniltrimetilsilano, óxido de polifenileno, óxidos de α -aluminio, óxidos de γ -aluminio, óxidos de titanio, óxidos de silicio, óxidos de circonio, membranas cerámicas hidrofobizadas con silanos, como se describen en el documento EP1 603 663 B1, polímeros con microporosidad intrínseca (PIM), como PIM-1 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, Nueva 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.

De modo especialmente preferente se emplean membranas que presentan como capa activa en la separación una capa polimérica constituida por siloxano, polidimetilsiloxano o polimida, organomodificados en posición terminal o lateral, que están constituidos por polímeros con microporosidad intrínseca (PIM), como PIM-1, o estando establecida la capa activa en la separación sobre una membrana cerámica hidrofobizada.

Se encuentra una descripción detallada de tales membranas para empleo en el esclusado de productos de punto de ebullición elevado en el documento EP2401078A1.

De modo muy especialmente preferente se emplean membranas constituidas por siloxanos o polidimetilsiloxanos organomodificados en posición terminal o lateral. Tales membranas se encuentran disponibles 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 se aplica la capa activa en

la separación. En tales membranas compuestas, además de la verdadera membrana se presenta aún un material de apoyo. El documento EP0781166, a la que se hace referencia expresamente, describe una selección de materiales de apoyo.

- 5 Una selección de disolventes de membranas estables disponibles comercialmente son las series MPF y Selro de Koch Membrane Systems, Inc., diversos tipos de Solsep BV, la serie Starmem™ de Grace/UOP, la serie DuraMem™ y PuraMem™ de Evonik Industries AG, la serie Nano-Pro de AMS Technologies, el tipo HITK-T1 de IKTS, así como oNF-1, oNF-2 y NC-1 de GMT Membrantechnik GmbH, y los tipos inopor®nano de Inopor GmbH.

- 10 La segunda unidad de separación por membrana 20 se realiza como cascada de concentración de varias etapas. Esta conexión de membranas se explicará mas detalladamente por medio de la figura 7. Para el entendimiento de la función de la segunda unidad de separación por membrana 20, basta la suposición de que se trate de una membrana simple.

- 15 El retentato 22 extraído de la segunda unidad de separación por membrana 20 se enfría en un cambiador de calor 23 a aproximadamente 40 hasta 50°C, y acto seguido se mezcla con la descarga de hidroformilación 4, igualmente refrigerada, y se recircula a la primera unidad de separación por membrana 6. La recirculación del reciclado secundario (retentato 22) en la primera unidad de separación por membrana 6 tras el reactor de hidroformilación 1 inaugura la ventaja decisiva de la reducción de interferencias técnicas de regulación entre la regulación de la segunda unidad de separación por membrana 20 y el reactor de hidroformilación 1. También se impide que haya que recircular innecesariamente aldehído con el retentato 22 a la reacción, y que se reduzca su rendimiento. Los componentes de catalizador devueltos a través de la recirculación secundaria 22 se agotan de nuevo por la primera
- 20 unidad de separación por membrana 6 en su mayor parte, y se devuelven al reactor 1 a través de la recirculación de reactor primaria 8.

- 25 El permeato 21 de la segunda unidad de separación de membrana 20, constituido sensiblemente por productos de punto de ebullición elevado y aldehído residual, se conduce a través de un segundo adsorbedor 24 para adsorber y asegurar cantidades residuales de catalizador. Para la precipitación de metales catalizadores nobles a partir del permeato líquido 21, 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. Preferentemente se emplea el agente de adsorción 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, así como catalizadores (de hidrogenación) usados o nuevos.

- 30 Han demostrado ser adsorbentes especialmente ventajosos materiales de sílice modificados químicamente, como se dan a conocer en el documento WO 2006013060 A1. Tales agentes de adsorción se encuentran disponibles bajo el nombre de artículo sílice modificado con mercaptoalquilo, tipo Rh, H3, nº de lote 09-S26-001 de la Firma PhosphonicS Ltd, 114 Milton Park, Abingdon, OXON, OX14 4SA, Reino Unido.

- 35 El permeato 21, de aquí en adelante completamente purificado de residuos de catalizador mediante adsorción, se alimenta ahora a la hidrogenación 14 junto con el producto de cola 11 purificado igualmente mediante adsorción. Alternativamente, sería concebible alimentar producto de cabeza 11 y permeato 21 a reacciones de hidrogenación separadas, en lugar de a una hidrogenación común 14 (no representada).

- 40 La figura 2 muestra una variante de la instalación de la Figura 1, en la que el permeato 21 de la segunda unidad de separación por membrana 20 y el producto de cabeza 11 de la unidad de separación térmica 10 se conducen a través de un adsorbedor común 25, y acto seguido se someten a la hidrogenación 14. Mediante empleo de un adsorbedor común 25 se puede ahorrar adsorbente, lo que reduce los costes de operación de la instalación. Las condiciones de operación y el adsorbedor en esta variante se seleccionan como se describe igualmente para el segundo adsorbedor 24.

- 45 La Figura 3 muestra la elaboración térmica 16 en detalle. Ésta está constituida por una disposición en serie de tres columnas de destilación 26, 27 y 28, que se accionan a presión normal o a presión reducida. La mezcla de hidrogenación 15 se alimenta a la primera columna 26. La mezcla de hidrogenación se separa en la misma en una fracción de productos de bajo punto de ebullición 18 extraída a través de la cabeza y una fracción de cola 29, que está constituida esencialmente por productos de punto de ebullición elevado y alcohol. La primera columna de destilación 26 presenta de 20 a 70, preferentemente de 28 a 65 etapas de separación teóricas. La temperatura en la primera columna de destilación 26 se ajusta preferentemente de modo que la temperatura de cabeza ascienda a 85 hasta 110°C, preferentemente a 95 hasta 100°C, y la temperatura de cola ascienda a 175 a 200°C, preferentemente a 185 hasta 193°C.
- 50

- La fracción de cola 29 de la primera columna 26 se alimenta a la segunda columna de destilación 27. En ésta se extrae la fracción rica en alcohol 17 a través de la cabeza. Ésta está constituida preferentemente en más de un 98 % por el alcohol objetivo. En la cola 30 de la segunda columna de destilación 27 se produce una mezcla de productos de punto de ebullición elevado y alcohol residual. Para cumplir esta tarea de separación, la segunda columna de destilación 27 presenta de 8 a 35, preferentemente de 10 a 30 etapas teóricas. La temperatura en la segunda columna de destilación 27 se ajusta preferentemente de modo que la temperatura de cabeza ascienda a 150 hasta 180°C, preferentemente 160 a 170°C, y la temperatura de cola ascienda a 180 hasta 205°C, preferentemente 185 a 195°C.
- La cola 30 de la segunda columna de destilación 27 se conduce finalmente a una tercera columna 28, en cuya cola se produce la fracción de productos de punto de ebullición elevado 19. En su cabeza se evaporan cantidades residuales de alcohol, que se mezclan con la fracción rica en alcoholes 17. La tercera columna de destilación 28 presenta 15 a 35, preferentemente de 20 a 30 etapas de separación teóricas. La temperatura en la tercera columna de destilación se ajusta preferentemente de modo que la temperatura de cabeza ascienda a 95 hasta 120°C, preferentemente 100 a 110°C, y la temperatura de cola ascienda a 160 hasta 190°C, preferentemente 165 a 175°C.
- Las tres fracciones 17, 18 y 19 se exclusan del proceso y se comercializan.
- La Figura 4 muestra la estructura interna de la unidad de separación térmica 10. Esta se forma por dos aparatos de separación térmicos conectados entre sí, es decir, un evaporador molecular por gravedad 31 y un evaporador de capa fina 32. El evaporador molecular por gravedad 31 es de tipo de construcción técnico convencional. La corriente de productos 7 afluye en la cabeza del evaporador molecular por gravedad 31, y se distribuye en éste en una pluralidad de tubos de caída verticales 33. Los tubos de caída 33 están rodeados por una camisa calefactora 34 calentada con vapor de presión media. En el caso de vapor de presión media se trata de vapor de agua empleado como medio de calefacción, que no reacciona con los productos químicos del proceso. Su presión se sitúa entre 1,2 y 2,4 MPa, según condiciones de emplazamiento. La presión de vapor media entra en la camisa calefactora 34 a través de una entrada de vapor 35, emite su calor a la corriente de productos líquida 7 a través de la pared de los tubos de caída 33, y sale de nuevo refrigerada a través de una salida de vapor 36. A través de los tubos de caída 33, la corriente de productos líquida 7 desciende siguiendo la fuerza gravitatoria, y en este caso se calienta por el vapor caliente (aproximadamente 120°C). A la salida en el pie de los tubos de caída 33 se han evaporado en la mayor medida posible los componentes de la corriente de productos 7 que entran en ebullición a 120°C. En este caso se debe considerar que en el evaporador molecular por gravedad 31 domina un vacío de 3 a 500 hPa. Las fracciones evaporadas de la corriente de productos 7 abandonan el evaporador molecular por gravedad 31 a través de una salida de gas 37. Los componentes no evaporados se reúnen en la cola 38, y se conducen de ésta al evaporador de capa fina 32.
- Análogamente al evaporador molecular por gravedad 31, el evaporador de capa fina 32 dispone de una camisa de calefacción 34 calentada a través de una presión de vapor media, a través de la cual el vapor de proceso afluye a través de una entrada de vapor 35, y sale de nuevo refrigerado a través de una salida de vapor 36. Con el vapor se calienta desde fuera un tubo 39, en cuyo lado interno las fracciones no evaporadas de la corriente de productos 7 sale de la cola 38 a lo largo del evaporador molecular por gravedad 31. Coaxialmente dentro del tubo 39 está dispuesto un rotor 40, que gira alrededor del eje longitudinal del evaporador de capa fina 32. Éste está provisto de una pluralidad de órganos de limpieza 41, que distribuyen la alimentación líquida en una capa fina sobre el lado interno del tubo 39. Las fracciones que se evaporan en este caso abandonan el evaporador de capa fina 32 a través de una salida de gas 42, y acto seguido se reúnen con los componentes evaporados a partir del evaporador molecular por gravedad 31 (ex salida de gases 37) para dar el producto de cabeza 11 de la unidad de separación térmica 10. De este modo se evapora aproximadamente un 90 % de masa introducida en la unidad de separación térmica 10 con la corriente de productos 7, y se extrae como producto de cabeza 11.
- El 10 % restante de la corriente de productos 7 introducida abandona la unidad de separación térmica 10 en forma líquida, concretamente de la cola 43 del evaporador de capa fina, donde se reúnen las fracciones no evaporadas de la alimentación del evaporador de capa fina 32 dentro del tubo 39. Por consiguiente, la cola 43 corresponde al producto de cola 12 de la unidad de separación térmica 10.
- En la figura 5 se representa una forma de realización alternativa de la unidad de separación térmica 10. Ésta está constituida por dos evaporadores moleculares por gravedad 31, 44 conectados en serie. Ambos evaporadores moleculares por gravedad 31, 44 corresponden al evaporador molecular por gravedad 31 mostrado en la Figura 4 y, por lo tanto, no requieren explicación más detallada. Sus respectivas salidas de gas 37 se reúnen con el producto de cabeza 11 de la unidad de separación térmica 10. El producto de cola 12 de la unidad de separación térmica 10 se extrae de la cola 45 del segundo evaporador molecular por gravedad 44. La cola 38 del primer evaporador molecular por gravedad 31 sirve como alimentación para el segundo evaporador molecular por gravedad 44. Del mismo modo es posible conectar en serie tres evaporadores moleculares por gravedad (no representados).

La Figura 6 muestra la estructura principal de la primera unidad de separación por membrana 6. En la primera unidad de separación por membrana 6 se trata de una cascada de separación de dos etapas. A ésta se añade una mezcla de la descarga de hidroformilación desgasificada 4 del reactor y el retentato 22 de la segunda etapa de separación por membrana por medio de una bomba 46 de una primera etapa 47. El permeato de la primera etapa 47 corresponde al permeato resultante de la primera unidad de separación por membrana 6, y con ello a la corriente de productos 7 de la instalación.

El retentato 48 de la primera etapa 47 se añade a una segunda etapa 49 sin un aumento de presión ulterior. El retentato 8 de la segunda etapa 49 corresponde al retentato resultante de la primera unidad de separación por membrana 6, y se devuelve como recirculación de reactor 8 antes del reactor de hidroformilación 1. El permeato 50 de la segunda etapa 49 se mezcla con la alimentación de la primera unidad de separación por membrana, y se alimenta de nuevo a la primera etapa 47 a través de la bomba 46. Por consiguiente, el permeato 50 de la segunda etapa 49 corresponde a la recirculación de permeato interna de la unidad de separación por membrana realizada como cascada de separación.

La Figura 7 muestra la estructura interna de la segunda unidad de separación por membrana 20. Ésta está realizada como cascada de concentración de dos etapas. Como alimentación para la segunda unidad de membrana 20 sirve el producto de cola 12 de la unidad de separación térmica 10. Éste se comprime previamente a una presión de aproximadamente 3 MPa por medio de una primera bomba de aumento de presión 51, y se añade a una primera etapa 52. El retentato de la primera etapa 52 corresponde al retentato resultante de la segunda unidad de separación por membrana 20, y abandona como retentato 22/reciclado secundario la segunda etapa de separación por membrana 20, y se recircula a la primera unidad de separación por membrana 6 mezclado con la descarga de hidroformilación desgasificada 4.

El permeato 53 de la primera etapa 52 se lleva de nuevo a una presión de aproximadamente 3 MPa por medio de una segunda bomba de aumento de presión 54, para compensar de nuevo la presión transmembrana de la primera etapa 52. A continuación se efectúa la segunda etapa 55 de separación por membrana. El permeato 21 producido en este caso corresponde al permeato 21 resultante de la segunda unidad de separación por membrana 20. Éste se alimenta a la hidrogenación tras purificación por adsorción. El retentato 56 de la segunda etapa 55 se mezcla con la alimentación de la segunda etapa de separación por membrana 20 (= producto de cola 12), y se recircula a la primera etapa 52 a través de la primera bomba de aumento de presión 51. Por consiguiente, el retentato 56 de la segunda etapa constituye la recirculación de retentato interna de la cascada de concentración.

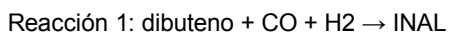
Ejemplos

Las variantes de elaboración de la descarga de hidroformilación según la invención se compararán ahora por medio de simulaciones. En base a la estructura de instalación compleja, la simulación es el medio de selección.

Se considera la producción de C₉-alcoholes a partir de C₈-olefinas.

Modelo de hidroformilación

En la simulación se describió la hidroformilación de la mezcla de C₈-olefinas dibuteno, simplificada a través de un planteamiento cinético formal. En este caso se consideraron las siguientes reacciones. La reacción principal es la hidroformilación de dibuteno con gas de síntesis (CO + H₂) respecto al C₉-aldehído nonanal (INAL) según la reacción 1:



Además se considera como reacción sucesiva 2 la hidrogenación del aldehído INAL para dar el alcohol isononanol (INA):



En la simulación del proceso de hidroformilación, en el que se emplea nanofiltración, es especialmente interesante el modo en que los posibles productos de punto de ebullición elevado se concentran en el circuito de catalizador. No obstante, la formación de productos de punto de ebullición elevado se compone de una pluralidad de reacciones desconocidas. Por consiguiente, para mantener el sistema de reacción lo más sencillo posible, en el modelo cinético se considera solo una reacción ulterior para modelar la formación de productos de punto de ebullición elevado. Correspondientemente, en la simulación existe también solo un componente de punto de ebullición elevado, que constituye de manera representativa la verdadera mezcla de productos de punto de ebullición elevado, que se

produce en la hidroformilación. Los productos de punto de ebullición elevado se forman en la simulación mediante dinoniléter (diéter). El dinoniléter se produce mediante la reacción 3 de nonanal (INAL) y nonanol (INA):



- 5 En principio, la selección de la reacción de productos de punto de ebullición elevado es arbitraria. De este modo, la formación de éter en la reacción 3 se puede substituir también por otra reacción, en la que no se fomra agua (H₂O), por ejemplo una formación de acetal.

Para poder representar las dependencias de reacciones de los diferentes tamaños se emplearon las siguientes ecuaciones para la modelación de velocidades de reacción (en kmol m⁻³ min⁻¹)_{r_i}, i=1,...,3:

$$r_1 = c_{total} k_1 \left(x_{Dibuteno}^{n_1} - \left(\frac{x_{Nonanal}}{k_{ggw} p^2} \right)^{n_1} \right) c_{Rh}^{n_{Rh}} k_{Li} k_p \quad (1)$$

$$r_2 = c_{total} k_2 x_{Nonanal} c_{Rh}^{n_{Rh}} \quad (2)$$

$$r_3 = c_{total} k_3 x_{Nonanal} x_{Nonanol} \quad (3)$$

- 10 En este caso c_{total} es la concentración cuantitativa de sustancias total [kmol / m³], x_i es la fracción molar del componente i, p es la presión en bar, y c_{Rh} es la concentración de Rh en ppm. La dependencia de la concentración de Rh se representa a través del exponente n_{Rh} ; n_1 es el orden de la primera reacción. La velocidad de reacción k_i se modela con el planteamiento de Arrhenius:

$$k_i = k_{0,i} \exp\left(-\frac{E_{Ai}}{RT}\right) \quad (4)$$

15

El término k_{Li} indica la dependencia de la reacción de hidroformilación R1 respecto a la proporción entre ligando y rodio.

$$k_{Li} = 1 + \frac{k_{Li,1} X_{Li}}{1 + k_{Li,2} X_{Li}^2} \quad (5)$$

- 20 X_{Li} es la proporción molar entre ligando y rodio. La dependencia de presión k_p se representa mediante:

$$k_p = \tanh(k_{p,0} p) \quad (6)$$

Finalmente, con las constantes k_{ggw} se describe el (pseudo)equilibrio entre dibuteno y nonanal. Los valores de todas las constantes se reúnen en la tabla 1.

- 25 Tabla 1: valores de parámetros de reacción constantes

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$k_{0,1}$	13537 min ⁻¹	$E_{A,1}$	56037 kJ/kmol K

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$k_{0,2}$	$26810 \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$	$E_{A,2}$	92703 kJ/kmol K
$k_{0,3}$	1840 min^{-1}	$E_{A,3}$	50858 kJ/kmol K
$k_{Li,1}$	2,453	$k_{Li,2}$	0,01342
$k_{p,0}$	$0,004975 \text{ bar}^{-1}$	k_{GGW}	$0,0601 \text{ bar}^{-2}$
n_1	1,452	n_{Rh}	0,6

5 La reacción de hidroformilación (R1) no es verdaderamente una reacción de equilibrio. No obstante, los resultados de ensayos en autoclave muestran que hasta el final de los ensayos, después de 6 h, no se obtuvo una conversión de dibuteno completa. Una posible explicación a tal efecto sería que los isómeros de dimetilhexeno, que reaccionan más lentamente, no se han transformado aún completamente al final de los ensayos. No obstante, la cinética formal simple modelada en este caso no diferencia entre los diversos dibutenos. Mediante la introducción de un pseudoequilibrio entre dibuteno y nonanal se puede describir la conversión incompleta. La dependencia de presión cuadrática en la ecuación (1) resulta de la condición de pseudoequilibrio:

$$k_{ggw}^* = \frac{x_{Nonanal,ggw}}{x_{Dibuteno,ggw} x_{CO,ggw} x_{H_2,ggw}} \approx a \frac{x_{Nonanal,ggw}}{x_{Dibuteno,ggw} P_{CO} P_{H_2}} \approx a^* \frac{x_{Nonanal,ggw}}{x_{Dibuteno,ggw} P^2}, \quad k_{ggw} = \frac{k_{ggw}^*}{a^*} \quad (7)$$

10

Solo con la dependencia cuadrática con la presión del término de equilibrio se pueden representar los resultados de ensayo a presión variable de manera satisfactoria a través de la cinética.

Modelo de nanofiltración organófila (separación por membrana)

15 La nanofiltración organófila a través de la membrana se representa mediante un modelo sencillo para la simulación. En el modelo se calcula el flujo transmembrana como función de la temperatura, de la presión transmembrana y de la composición del lado del retentato y del permeato. En el planteamiento simplificado, que motiva el modelo, no se calcula un perfil de concentración distribuido localmente, y se desprecia la pérdida de presión en la inundación de la membrana. Suponiendo que la composición en el área de la membrana total se presenta a la salida de la membrana, y con ello también la diferencia de concentración propulsora se presenta en la salida, se subestima la acción separadora de la membrana en el modelo y se sobreestima el área. No obstante, debido a la simplicidad de las ecuaciones, el módulo de membrana es apropiado para una primera exploración de las diferentes variantes de procedimiento. La figura 8 muestra un modelo simplificado de separación por membrana a través de la nanofiltración organófila.

25 Fig. 8: modelo simplificado de nanofiltración organófila.

El flujo de permeato molar $n_{M,i}''$ del componente i (véase la Figura 8) se calcula en el modelo a través del flujo de componente puro $n_{M,i}''$ puro:

$$n_{M,i,puro}'' = P_{i,p}^0 \cdot \exp(-\alpha_{i,p} \Delta p) \Delta p \frac{\eta_{i,puro}(T_{Ref})}{\eta_{i,puro}(T) M_i} \quad (8)$$

- 5 En este caso, $P_{i,p}^0$ es la permeancia estándar (referida a la masa) de la membrana para el componente i a una presión transmembrana de 0 bar. El parámetro $\alpha_{i,p}$ describe la compactación de la membrana, Δp es la presión transmembrana, y $\eta_{i,puro}$ es la viscosidad de la sustancia pura, y M_i es el peso molecular. Con el flujo de componentes puros y el volumen molar $\tilde{V}_i$ se calcula la permeancia de la membrana.

$$P_{i,p} = n_{M,i,puro}'' / \left(1 - \exp\left(\frac{-\Delta p \tilde{V}_i}{RT}\right) \right) \quad (9)$$

Con la permeancia se puede determinar finalmente el flujo de permeato $n_{M,i}''$:

$$n_{M,i}'' = P_{i,p} \cdot \left(x_{R,i} - x_{P,i} \exp\left(\frac{-\Delta p \tilde{V}_i}{RT}\right) \right) \quad (10)$$

La tabla 2 muestra las permeancias estándar para la simulación:

Tabla 2: permeancias estándar

Substancia	Permeancia ONF 2
Dibuteno	0,074 kg h ⁻¹ m ⁻²
Nonanal	0,140 kg h ⁻¹ m ⁻²
Nonanol	0,150 kg h ⁻¹ m ⁻²
Productos de punto de ebullición elevado	0,105 kg h ⁻¹ m ⁻²
Complejo	0,026 kg h ⁻¹ m ⁻²
Ligando	0,099 kg h ⁻¹ m ⁻²

- 15 Existen diversos factores de influencia sobre la rentabilidad del procedimiento. Por una parte, el factor de empleo de rodio (correspondiente a la pérdida de Rh) debe ser lo más reducido posible, por otra parte, los costes de inversión, que dependen, entre otras cosas, del área de membrana requerida, no deben ser demasiado elevados.

- 20 En las variantes consideradas, el volumen total de reactor asciende a 67 m³. En el modelado no se consideraron aspectos como transferencia de calor o configuración geométrica del reactor. La alimentación de dibuteno asciende a 20 t/hr, de modo que en 8500 horas de operación al año se requiere un rendimiento de un 93 % respecto al producto nonanal, para obtener una escala de producción mundial de 200 kt/a. En el caso de un contenido residual

de un 8 % de dibuteno no se puede alcanzar este rendimiento, de modo que en este caso es necesaria una recirculación de los dibutenos no transformados. Esto se considera en los cálculos de simulación respecto a las variantes de conexión A a D. En todas las etapas de membrana se emplearon los oNF2 de GMT Membrantechnik GmbH.

- 5 El empleo de otras membranas en la instalación total, o también solo en partes de la instalación, podría mejorar adicionalmente la rentabilidad.

La temperatura de membrana en los cálculos de simulación respecto a las variantes de conexión A a D se sitúa en 33°C. Mediante temperaturas de operación de nanofiltración más elevadas se reduce el área de membrana, simultáneamente la retención de membrana para el sistema catalizador aumenta más rápidamente con el tiempo.

- 10 Dependiendo de los costes de cambio de membrana, pueden ser más rentables temperaturas de operación más elevadas para reducir el área de membrana total montada. La diferencia de presión transmembrana para las simulaciones llevadas a cabo asciende a 35 bar (3.5 MPa).

A continuación se investigan más detalladamente cuatro variantes de realización A a D de la invención.

Variante de conexión A

- 15 Debido a las elevadas pérdidas de rodio en la corriente de productos de nonanal en una separación basada puramente en membrana, en las siguientes consideraciones los productos de punto de ebullición elevado y el rodio remanente se separan de la corriente de nonanal a través de una unidad de separación térmica en forma de un evaporador de capa fina (DSV), tras la primera etapa de separación por membrana (NF1). Esto se representa en la Figura 9.

- 20 Figura 9: variante de conexión A

Debido a la baja concentración de rodio en el permeato, la separación térmica conduce a una pérdida reducida de rodio debido a aglomeración. Esta pérdida de rodio no se considera en la simulación.

- Mediante la separación térmica, los productos de punto de ebullición elevado se concentran en el circuito de catalizador. Por lo tanto, una parte de la corriente de productos de punto de ebullición elevado se separa a través de una segunda unidad de separación por membrana (NF2) para evitar una concentración demasiado elevada de productos de punto de ebullición elevado en el circuito de catalizador. La elaboración adicional del esclusado de productos de punto de ebullición elevado, que es interesante debido a la concentración de nonanal, aún elevada, no se considera ulteriormente en la simulación. Tras la separación del producto de punto de ebullición elevado, el dibuteno aún no transformado, que tiene aún una fracción de ~7% en la corriente de productos, se separa y se recircula al reactor para transformar completamente el dibuteno y obtener la producción de nonanal requerida, de 200 kta. La elaboración térmica de la mezcla de productos en la simulación está modelada como astillas simples con factores de división. El primer paso de separación es un evaporador flash, que se acciona a 40 mbar. La temperatura del evaporador se selecciona en este caso de modo que un 98 % de productos de punto de ebullición elevado permanezcan en el producto de cola.

- 35 La tabla 3 muestra los resultados de la simulación. Las áreas de membrana calculadas se sitúan en 2416 m² para la primera unidad de separación por membrana, y en 384 m² en la segunda unidad de separación por membrana. El factor de empleo de rodio se sitúa en 0,145 g de rodio por tonelada de nonanal. De éstos se descarga un 38,9 % a través del permeato de la segunda unidad de separación por membrana. Esta fracción se puede reducir ulteriormente de manera sencilla a través de un adsorbedor u otra etapa de nanofiltración. El 61,1 % restante corresponde a pérdidas debidas a aglomeración y depósito en la instalación. La cola de la unidad de separación térmica DSV en esta conexión tiene una concentración de rodio menor que el retentato de la primera unidad de separación por membrana. La fracción de aglomeración es relativamente elevada.

Tabla 3: resultados de la variante de conexión A

	Permeato1	Retentato1	Cola	Permeato2
Cantidad [t/h]	30,1	1,2	2,8	0,4
Dibuteno [m-%]	10,5%	6,4%	1,1%	0,8%

	Permeato1	Retentato1	Cola	Permeato2
Nonanal [m-%]	82,7%	47,3%	45,5%	51,4%
Nonanol [m-%]	2,1%	1,3%	3,9%	4,4%
Productos de punto de ebullición elevado [m-%]	4,7%	45,0%	49,5%	43,4%
Rodio [ppm]	12,2	222,1	130,9	3,3

Variante de conexión B

5 En la variante B, la cola de la unidad de separación térmica (DSV) se conduce ante la primera unidad de separación por membrana de una etapa (NF1). El esclusado de productos de punto de ebullición elevado se efectúa a través de la alimentación del retentato de la primera unidad de separación por membrana (NF1) a la segunda unidad de membrana de dos etapas (cascada de concentración NF2). Esta conexión se representa en la Figura 10.

Figura 10: Variante de conexión B

10 La tabla 4 muestra los resultados de la simulación. Las áreas de membrana calculadas se sitúan en 3032 m² para la primera unidad de separación por membrana, y en 392 m² en la segunda unidad de separación por membrana. El factor de empleo de rodio se sitúa en 0,144 g de rodio por tonelada de nonanal. De éstos se descarga un 40,3 % a través del permeato de la segunda nanofiltración. Esta fracción se puede reducir ulteriormente de manera sencilla a través de un barredor o una etapa de nanofiltración ulterior. El 59,7 % corresponde a pérdidas debidas a aglomeración y depósito en la instalación.

Tabla 4: resultados de la variante de conexión B

	Permeato1	Retentato1	Cola	Permeato2
Cantidad [t/h]	30,9	4	3,7	0,4
Dibuteno [m-%]	9,7%	6,4%	1,0%	6,3%
Nonanal [m-%]	80,8%	50,5%	36,2%	56,9%
Nonanol [m-%]	2,2%	1,4%	3,3%	1,6%
Productos de punto de ebullición elevado [m-%]	7,3%	41,6%	59,5%	35,3%
Rodio [ppm]	15,5	157	129,4	3,5

Variante de conexión C

20 En la Figura 11 se representa la variante de conexión C. En este caso, el retentato de la primera unidad de separación por membrana (NF1) y la cola de la unidad de separación térmica (DSV) se mezclan antes de la unidad de separación por membrana (NF2), y después se conducen a la segunda unidad de separación por membrana para el esclusado de productos de punto de ebullición elevado. Para poder mantener además un circuito de catalizador de 4t/hm, la cantidad de retentato de la primera unidad de separación por membrana se redujo a 1,2 t/h. El retentato de la segunda etapa de separación por membrana se recicla antes del reactor.

Figura 11: Variante de conexión C

La tabla 5 muestra los resultados de la simulación. Las áreas de membrana calculadas se sitúan en 2473 m² para la primera nanofiltración, y en 388 m² en la segunda nanofiltración. El factor de empleo de rodio se sitúa en 0,152 g de rodio por tonelada de nonanal. De éstos se descarga un 42,1 % a través del permeato de la segunda nanofiltración. Esta fracción se puede reducir ulteriormente de manera sencilla a través de un barredor o una etapa de nanofiltración ulterior. El 57,9 % corresponde a pérdidas debidas a aglomeración y depósito en la instalación.

Tabla 5: resultados de la variante de conexión C

	Permeato1	Retentato1	Cola	Permeato2
Cantidad [t/h]	30,2	1,2	2,9	0,4
Dibuteno [m-%]	10,5%	6,4%	1,1%	2,4%
Nonanal [m-%]	82,4%	46,6%	44,3%	51,1%
Nonanol [m-%]	2,1%	1,2%	3,8%	3,5%
Productos de punto de ebullición elevado [m-%]	5,0%	45,8%	50,8%	43,0%
Rodio [ppm]	12,4	217,8	129,6	3,8

Variante de conexión D

La variante de conexión D representada en la figura 12 muestra una realización en la que, como en la variante A, la cola de la instalación de separación térmica (DSV) se conduce a la segunda unidad de separación por membrana (NF2) para el esclusado de productos de punto de ebullición elevado. No obstante, el retentato de la segunda unidad de separación por membrana se mezcla con la descarga de hidroformilación y se alimenta a la primera unidad de separación por membrana, y no se recircula antes del reactor como en la variante C.

Figura 12: variante de conexión D

La tabla 6 muestra los resultados de la simulación. Las áreas de membrana calculadas se sitúan en 2324 m² para la primera unidad de separación por membrana (NF1), y en 382 m² en la segunda unidad de separación por membrana (NF2). El factor de empleo de rodio se sitúa en 0,138 g de rodio por tonelada de nonanal. De éstos se descarga un 37,7 % a través del permeato de la segunda unidad de separación por membrana. Esta fracción se puede reducir adicionalmente de manera sencilla mediante un adsorbedor o una etapa de nanofiltración ulterior.

El 62,3 % restante corresponde a pérdidas debidas a aglomeración y depósito en la instalación. En la cola de la unidad de separación térmica, la concentración es menor que en el retentato de la primera unidad de separación por membrana, lo que conduce a una aglomeración reducida. Además, en la primera unidad de separación por membrana se puede conducir una corriente de retentato mayor que en las conexiones A y C.

Tabla 6: resultados de la variante de conexión D

	Permeato1	Retentato1	Cola	Permeato2
Cantidad [t/h]	29,9	4	2,7	0,4
Dibuteno [m-%]	10,1%	7,3%	1,1%	0,8%

	Permeato1	Retentato1	Cola	Permeato2
Nonanal [m-%]	83,3%	57,7%	47,4%	53,3%
Nonanol [m-%]	2,2%	1,6%	4,1%	4,7%
Productos de punto de ebullición elevado [m-%]	4,3%	33,4%	47,4%	41,2%
Rodio [ppm]	11,3	159,3	125,4	3,1

Conclusión

En las figuras 13 a 16 se confrontan gráficamente los resultados de las variantes de conexión simuladas A a D.

Fig. 13: comparación de los resultados de cálculos de simulación respecto al factor de empleo de Rh;

5 Fig. 14: comparación de los resultados de cálculos de simulación respecto a la concentración de productos de punto de ebullición elevado en el retentato;

Fig. 15: comparación de los resultados de cálculos de simulación respecto a la concentración de rodio en la unidad de separación.

Fig. 16: comparación de los resultados de cálculos de simulación respecto a la concentración de rodio en la unidad de separación.

10 La comparación de la representación gráfica en las figuras 13 a 16 muestra que la variante D es la más conveniente respecto a todos los parámetros relevantes para la rentabilidad de la separación de productos. La variante D permite las menores pérdidas de rodio a través de esclusado y aglomeración, y además presenta la menor demanda de área de membrana.

15 Por consiguiente, de todas las formas de realización A a D según la invención es preferente la variante de conexión D, caracterizada por la recirculación del retentato de la segunda etapa de separación por membrana antes de la primera etapa de separación por membrana.

Lista de signos de referencia

- | | | |
|----|----|---|
| | 1 | Reactor de hidroformilación |
| | 2 | Olefina |
| 20 | 3 | Gas de síntesis |
| | 4 | Descarga de hidroformilación |
| | 5 | Primer cambiador de calor |
| | 6 | Primera unidad de separación por membrana |
| | 7 | Corriente de productos |
| 25 | 8 | Recirculación de reactor/reciclado primario |
| | 9 | Desgasificador |
| | 10 | Unidad de separación térmica |
| | 11 | Producto de cabeza |
| | 12 | Producto de cola |
| 30 | 13 | Primer adsorbedor |
| | 14 | Hidrogenación |
| | 15 | Mezcla de hidrogenación |

	16	Elaboración térmica
	17	Fracción rica en alcohol
	18	Fracción de productos de bajo punto de ebullición
	19	Fracción de productos de punto de ebullición elevado
5	20	Segunda unidad de separación por membrana
	21	Permeato
	22	Retentato/reciclado secundario
	23	Segundo cambiador de calor
	24	Segundo adsorbedor
10	25	Adsorbedor común
	26	Primera columna de destilación
	27	Segunda columna de destilación
	28	Tercera columna de destilación
	29	Cola de la primera columna de destilación
15	30	Cola de la segunda columna de destilación
	31	Evaporador molecular por gravedad
	32	Evaporador de capa fina
	33	Tubos de caída
	34	Camisa de calefacción
20	35	Entrada de vapor
	36	Salida de vapor
	37	Salida de gas del evaporador molecular por gravedad
	38	Cola del evaporador molecular por gravedad
	39	Tubo
25	40	Rotor
	41	Órganos de limpieza
	42	Salida de gas del evaporador de capa fina
	43	Cola del evaporador de capa fina
	44	Segundo evaporador molecular por gravedad
30	45	Cola del segundo evaporador molecular por gravedad
	46	Bomba de la cascada de separación
	47	Primera etapa de la cascada de separación
	48	Retentato de la primera etapa de la cascada de separación
	49	Segunda etapa de la cascada de separación
35	50	Permeato de la segunda etapa de la cascada de separación/recirculación de permeato
	51	Primera bomba de aumento de presión de la cascada de separación/recirculación de permeato
	52	Primera etapa de la cascada de concentración
	53	Permeato de la primera etapa de la cascada de concentración
	54	Segunda bomba de aumento de presión de la cascada de concentración
40	55	Segunda etapa de la cascada de concentración

56 Retentato de la segunda etapa de la cascada de concentración/recirculación de retentato

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de alcoholes mediante mediante hidroformilación catalizada por vía homogénea de olefinas para dar aldehídos, y subsiguiente hidrogenación de los aldehídos con los siguientes pasos:

- 5 a) puesta a disposición de al menos una olefina, de gas de síntesis y de un sistema catalizador, así como, opcionalmente, de un disolvente,
 - b) hidroformilación de la olefina en presencia del gas de síntesis y del sistema catalizador en al menos un reactor de hidroformilación, bajo formación de al menos aldehído, así como de productos de punto de ebullición elevado;
 - 10 c) extracción de una descarga de hidroformilación líquida que comprende aldehído, olefina, gas de síntesis disuelto, sistema catalizador y productos de punto de ebullición elevado a partir del reactor de hidroformilación;
 - d) desgasificación opcional de la descarga de hidroformilación líquida;
 - e) separación de la descarga de hidroformilación líquida en una primera unidad de separación por membrana en una corriente de productos y un reflujo de reactor, enriqueciéndose el sistema catalizador en el reflujo de reactor;
 - 15 f) recirculación del reflujo de reactor en el reactor de hidroformilación;
 - g) desgasificación opcional de la corriente de productos;
 - h) separación de la corriente de productos en una unidad de separación térmica en un producto de cabeza gaseoso que comprende aldehído y olefina, y en un producto de cola líquido que comprende aldehído, producto de punto de ebullición elevado y complejo catalizador;
 - 20 i) separación del producto de cola en una segunda unidad de separación por membrana en un permeato y en un retentato, enriqueciéndose el sistema catalizador en el retentato;
- consistiendo la mejora en que
- 25 k) la unidad de separación térmica se acciona de modo que un 80 % a un 98 % de la masa introducida con la corriente de producto en la unidad de separación térmica abandona de nuevo la unidad de separación como producto de cabeza;
 - l) y tanto al menos una parte de producto de cabeza de la unidad de separación térmica, como también el permeato de la segunda unidad de separación por membrana, se alimentan a una hidrogenación común o separada.

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el retentato de la segunda unidad de separación por membrana se alimenta a la primera unidad de separación por membrana mezclado con la descarga de hidroformilación líquida, extraída del reactor de hidroformilación.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el permeato de la segunda unidad de separación por membrana se conduce a través de un adsorbedor antes de la hidrogenación.

35 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el producto de cabeza de la unidad de separación térmica se conduce a través de un adsorbedor antes de la hidrogenación.

5.- Procedimiento según la reivindicación 3 y 4, caracterizado por que el producto de cabeza de la unidad de separación térmica y el permeato de la segunda unidad de separación por membrana se conducen a través del mismo adsorbedor.

40 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el producto de la unidad de separación térmica y el permeato de la segunda unidad de separación por membrana se alimentan a una hidrogenación común.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que a partir de la hidrogenación se extrae una mezcla de hidrogenación, y ésta se somete a una elaboración térmica bajo obtención de una fracción rica

en alcoholes, una fracción rica en productos de bajo punto de ebullición, y una fracción de productos de punto de ebullición elevado.

- 5 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la unidad de separación térmica comprende un evaporador de capa fina y un evaporador molecular por gravedad, estando conectados en serie el evaporador de capa fina y el evaporador molecular por gravedad, en especial por que el evaporador de capa fina está conectado en serie tras el evaporador molecular por gravedad.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la unidad de separación térmica comprende dos o tres evaporadores moleculares por gravedad conectados en serie.
- 10 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la primera unidad de separación por membrana está realizada como una cascada de separación de dos etapas, en especial por que el área de membrana de los bucles de concentrado utilizada en este caso es menor que el área de membrana de los demás bucles utilizada.
- 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la segunda unidad de separación por membrana está realizada como una cascada de concentración de dos etapas.
- 15 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que, en el caso del sistema catalizador, se trata de un catalizador de rodio con un ligando orgánico de fósforo, seleccionándose el ligando a partir de fosfitos, fosfinas o amiditas de fósforo, seleccionándose de modo especialmente preferente ligandos fosfito.
- 20 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que se hidroformilan olefinas con ocho átomos de carbono para dar aldehídos con nueve átomos de carbono, y los aldehídos se hidrogenan para dar alcohol con nueve átomos de carbono.

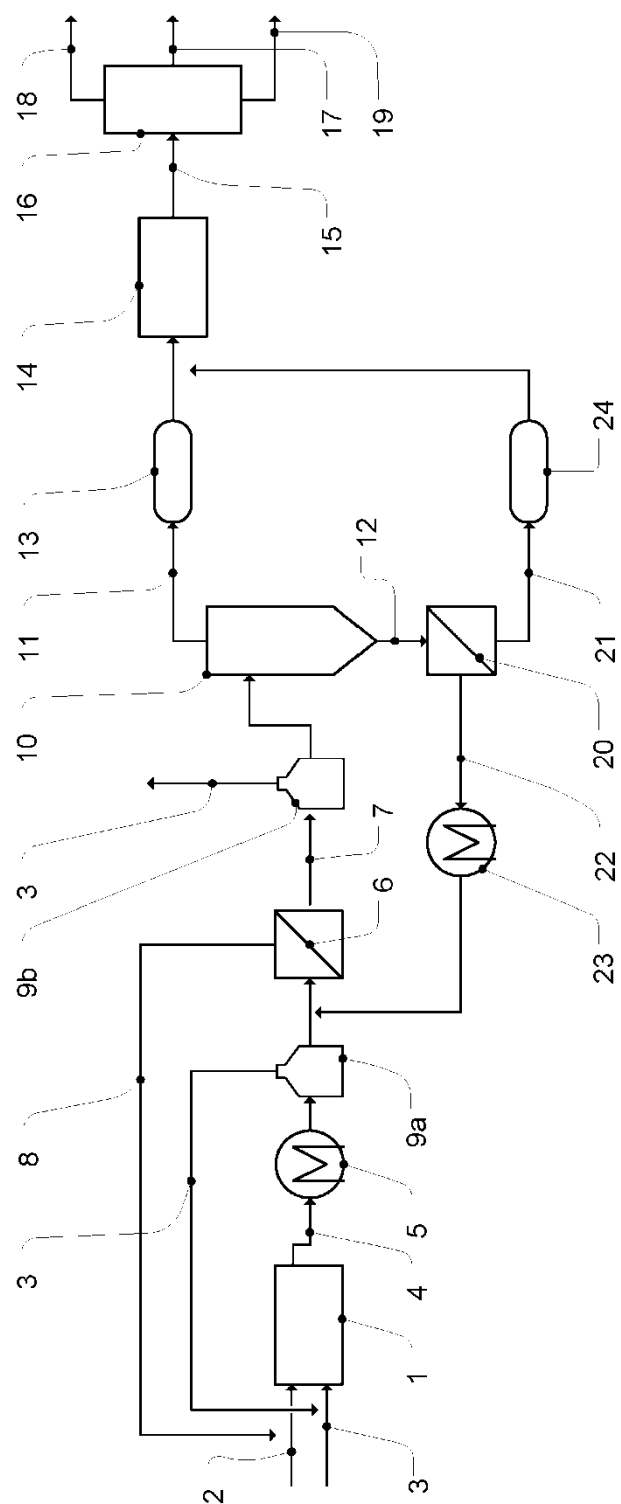


Fig. 1

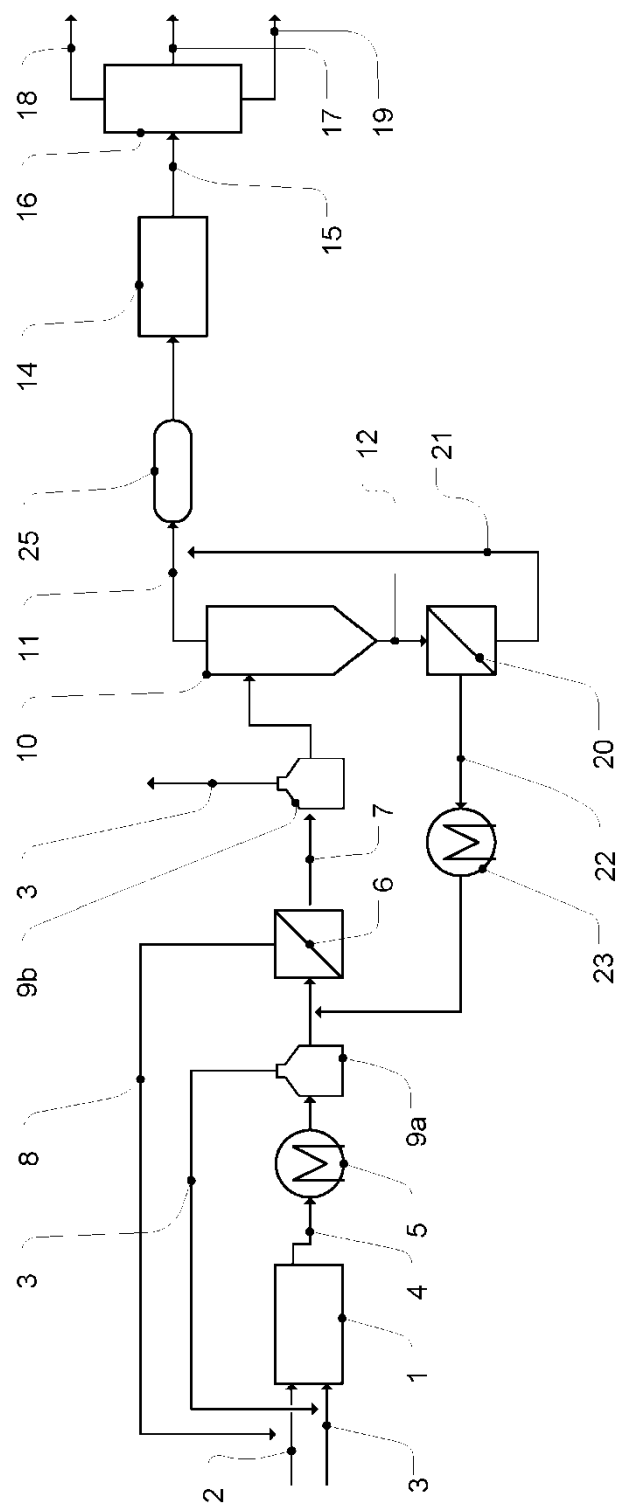


Fig. 2

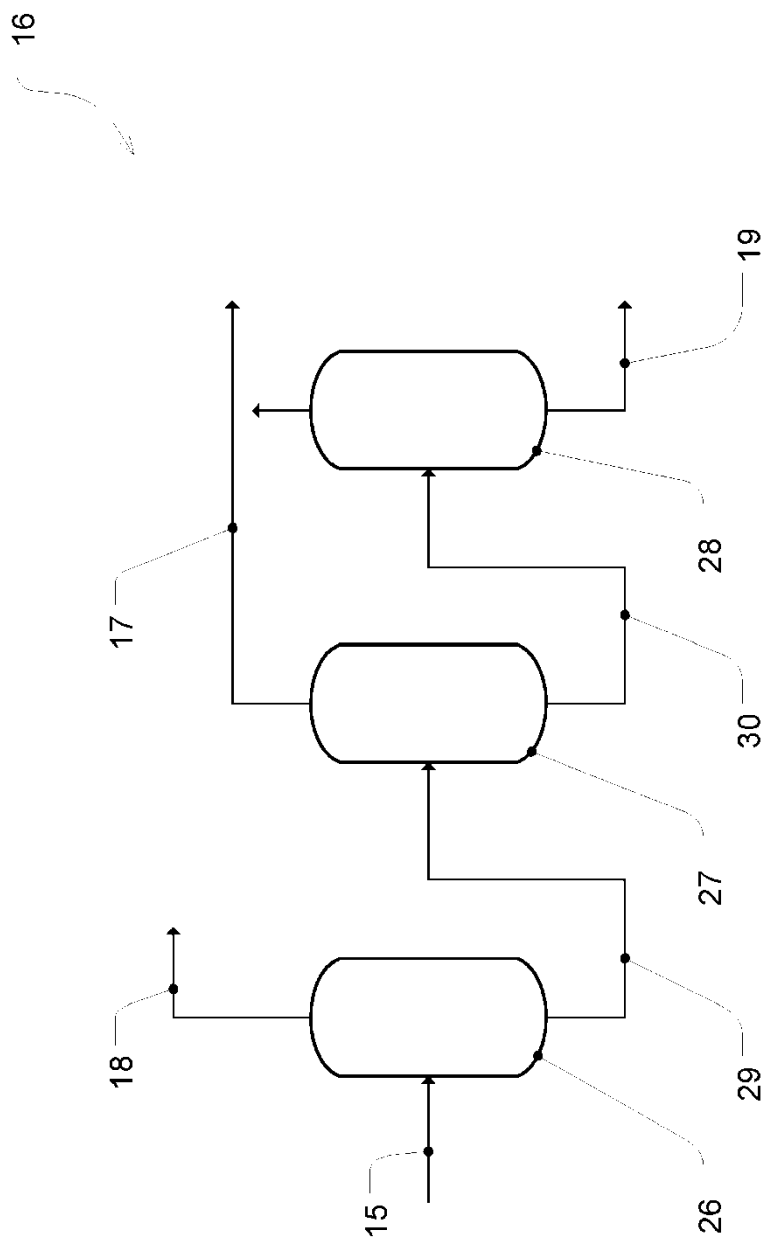


Fig. 3

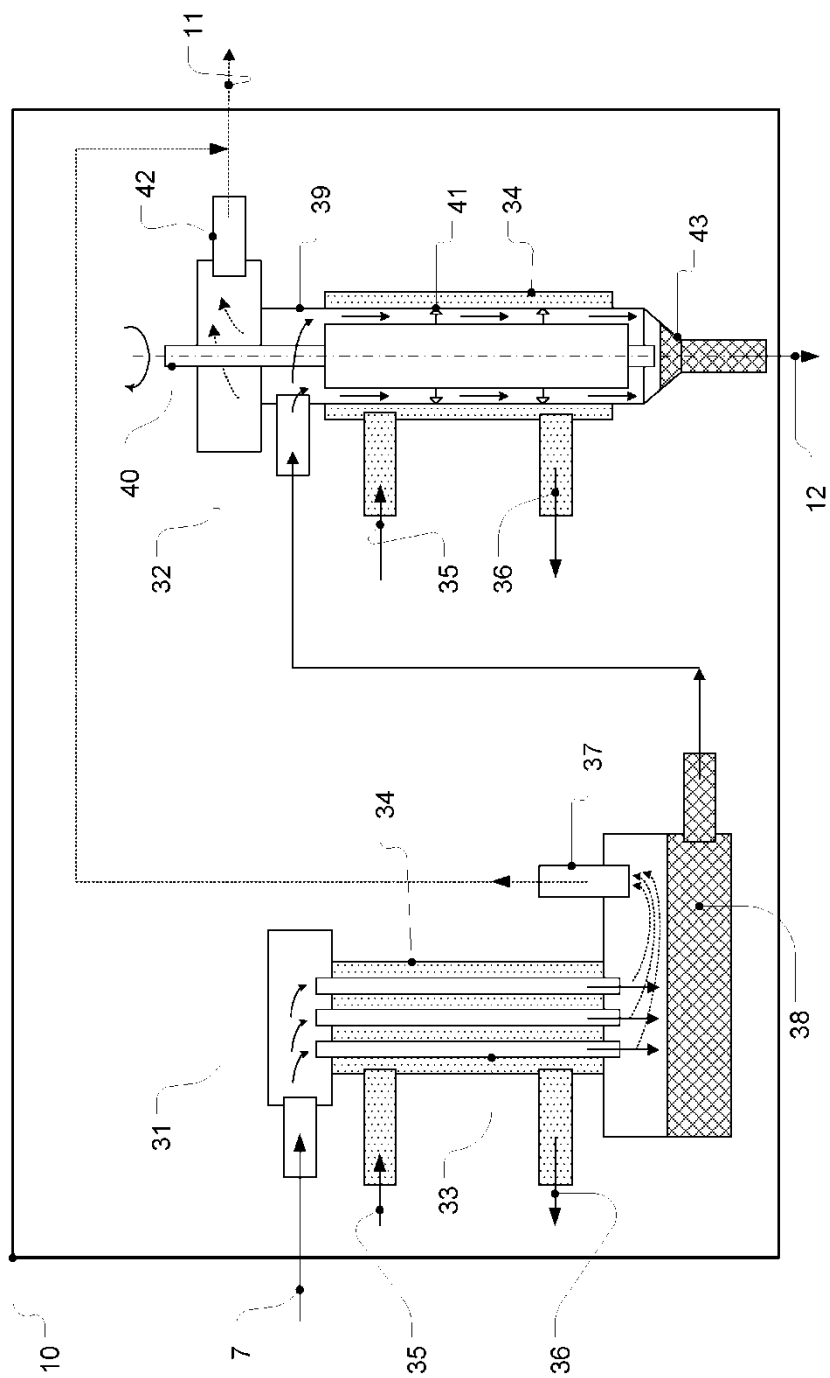


Fig. 4

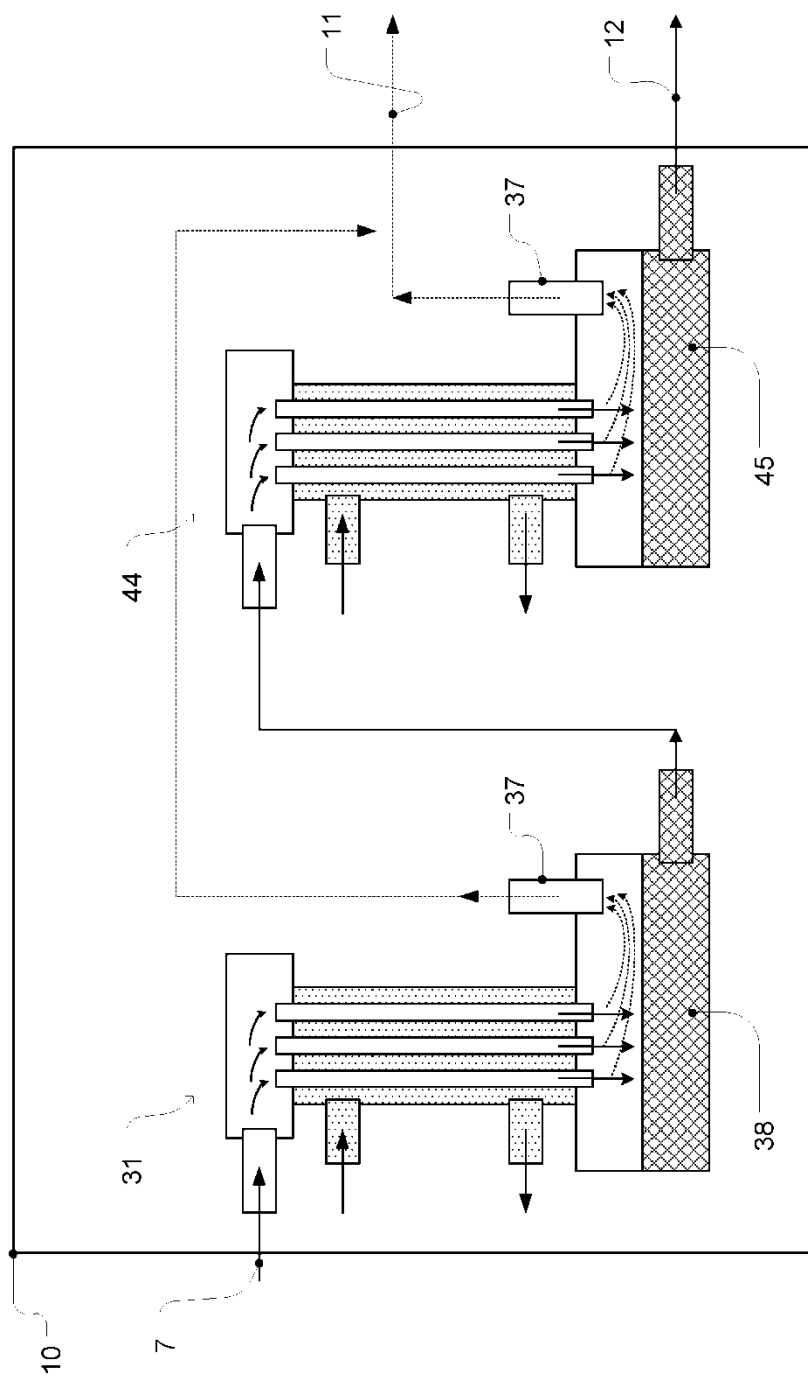


Fig. 5

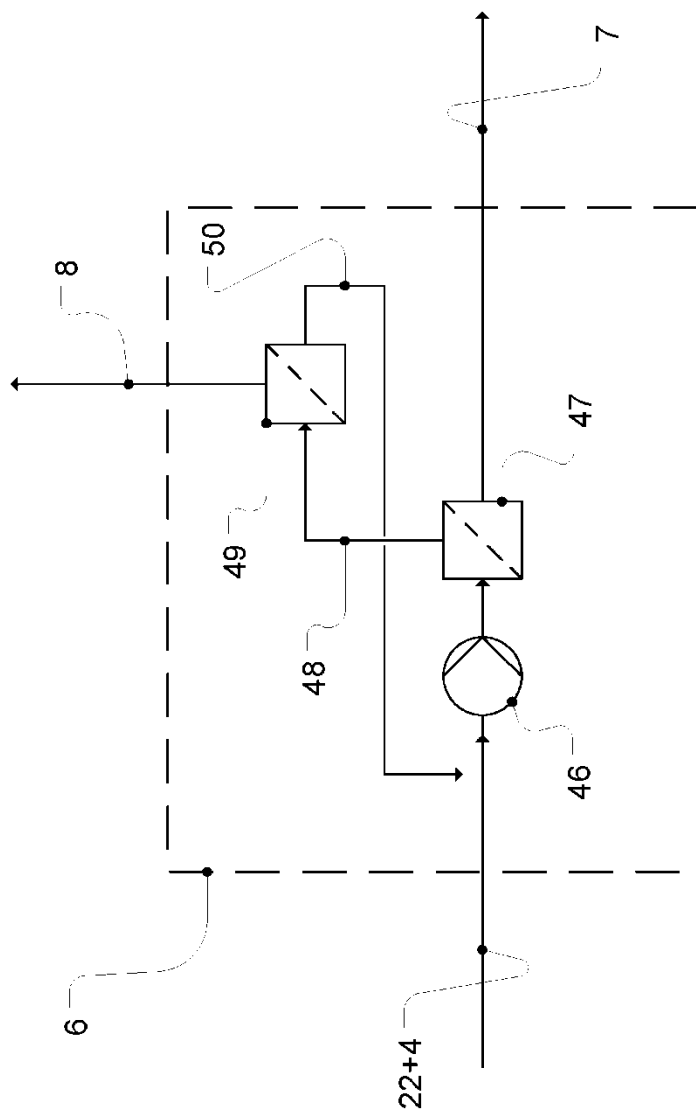


Fig. 6

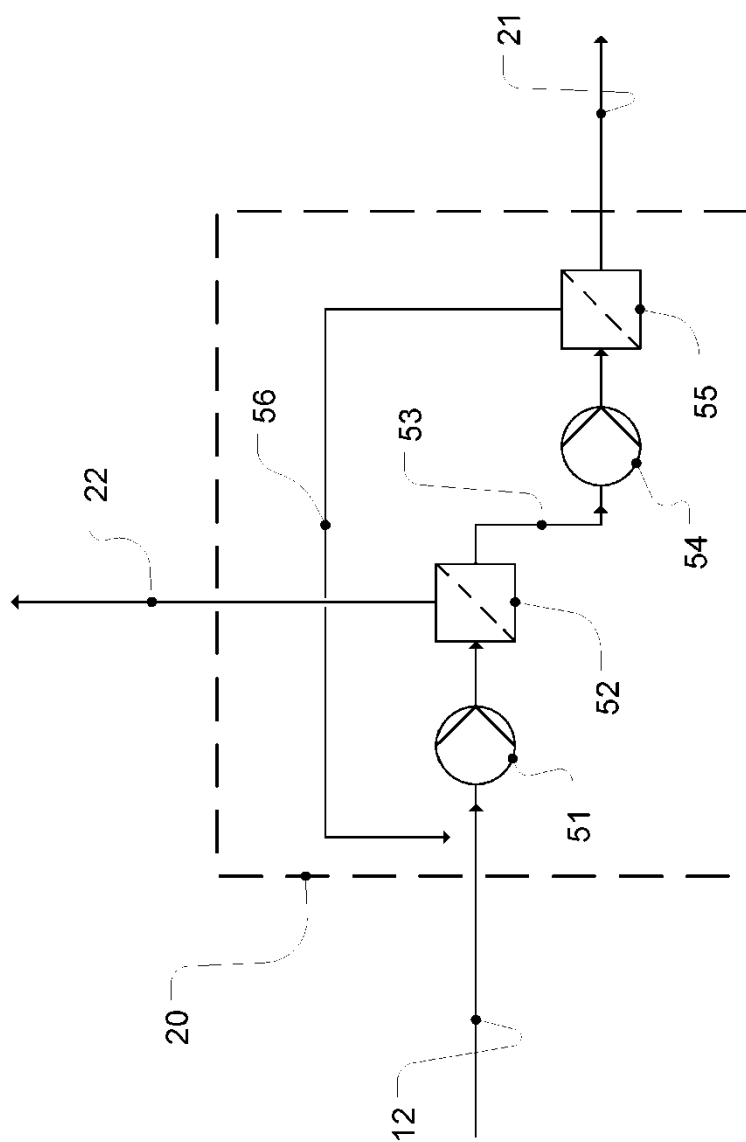


Fig. 7

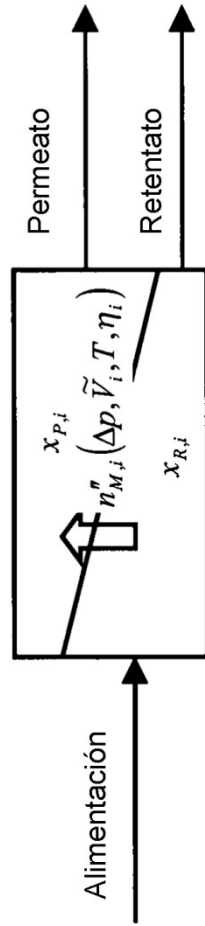


Fig. 8

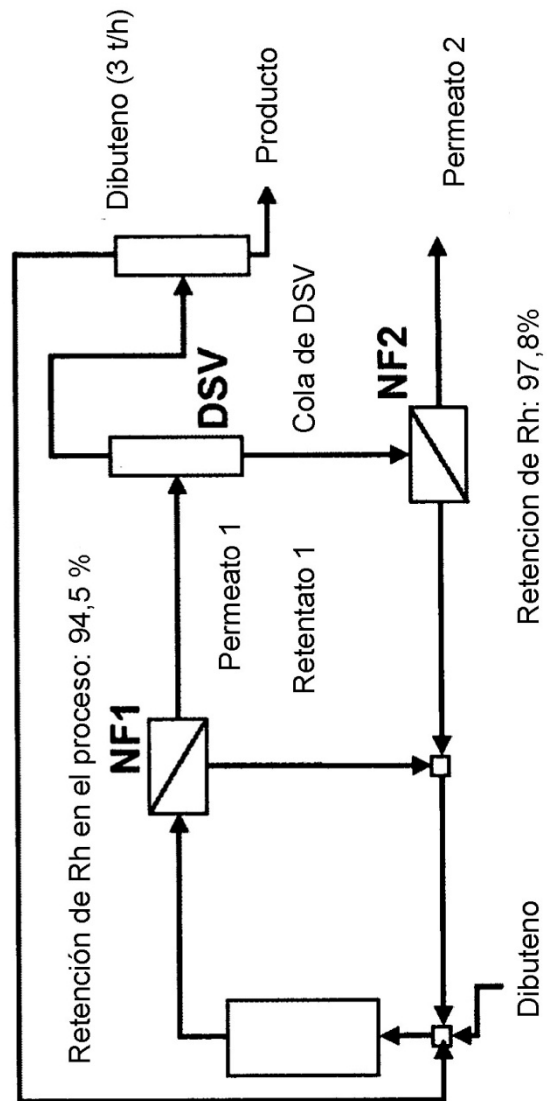


Fig. 9

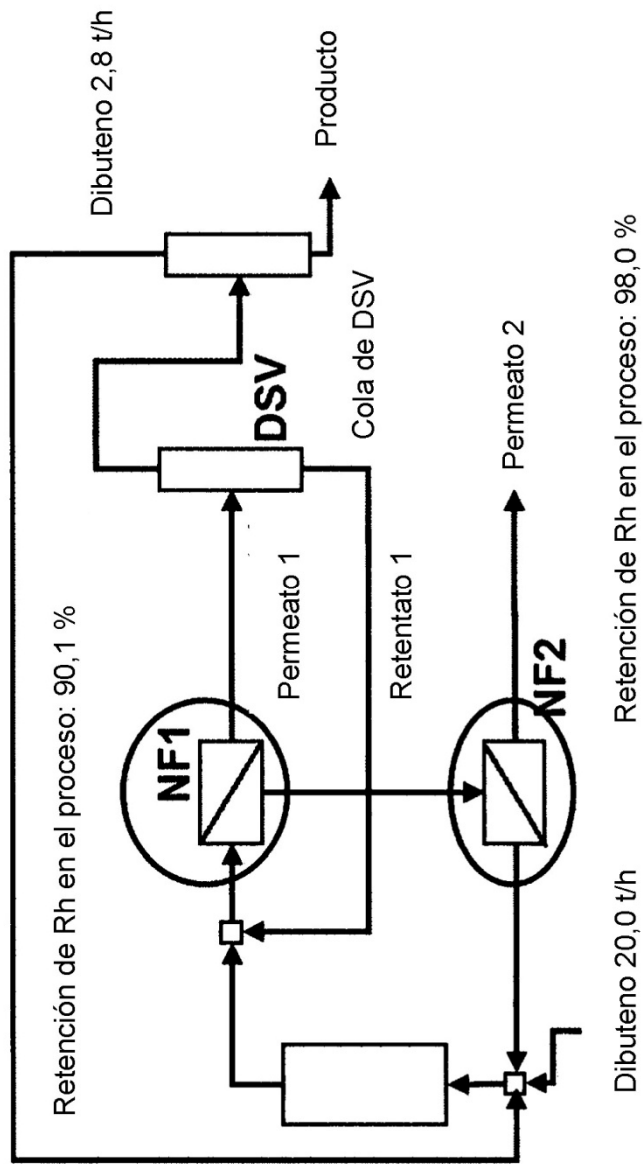


Fig. 10

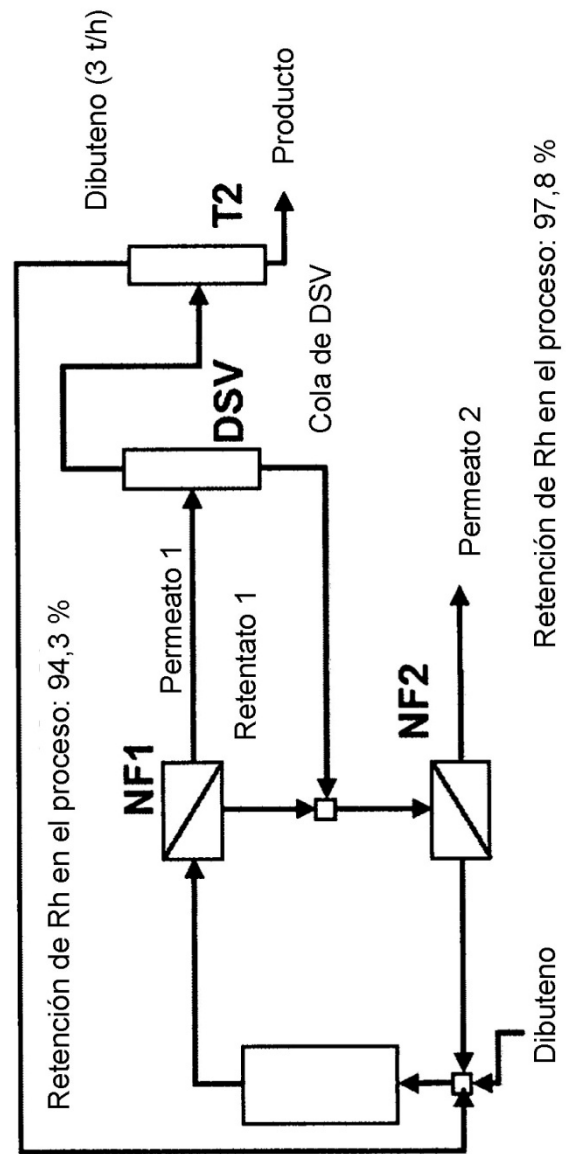


Fig. 11

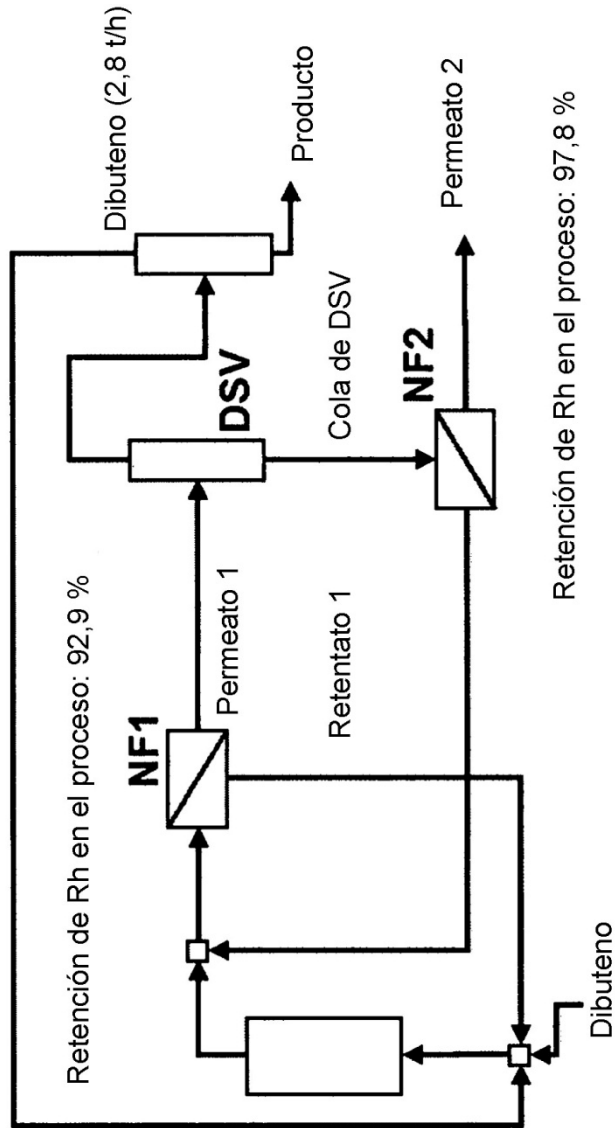


Fig. 12

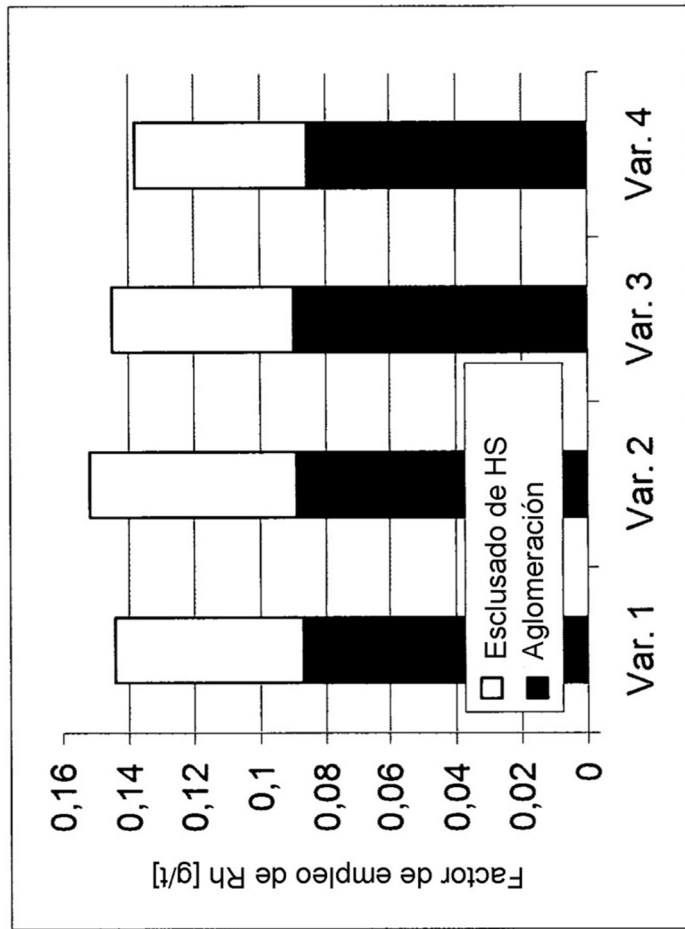


Fig. 13

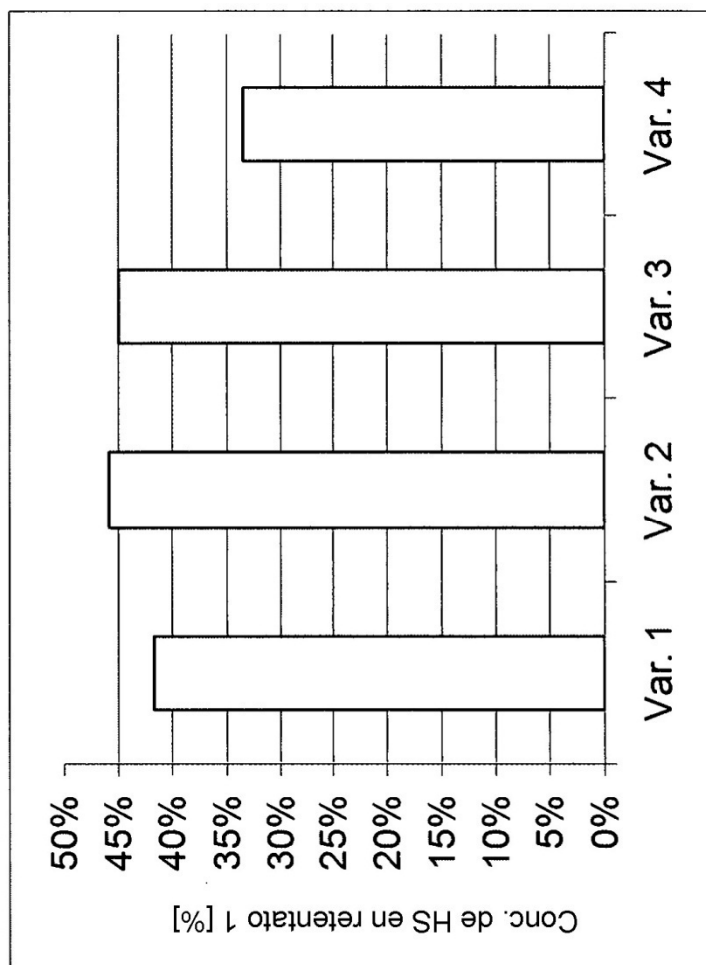


Fig. 14

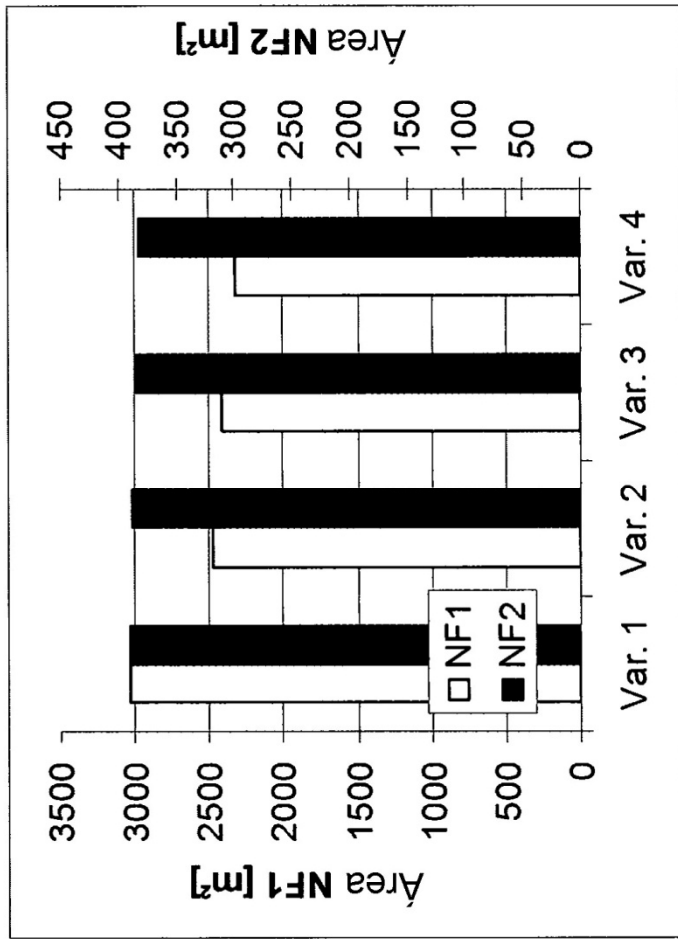


Fig. 15

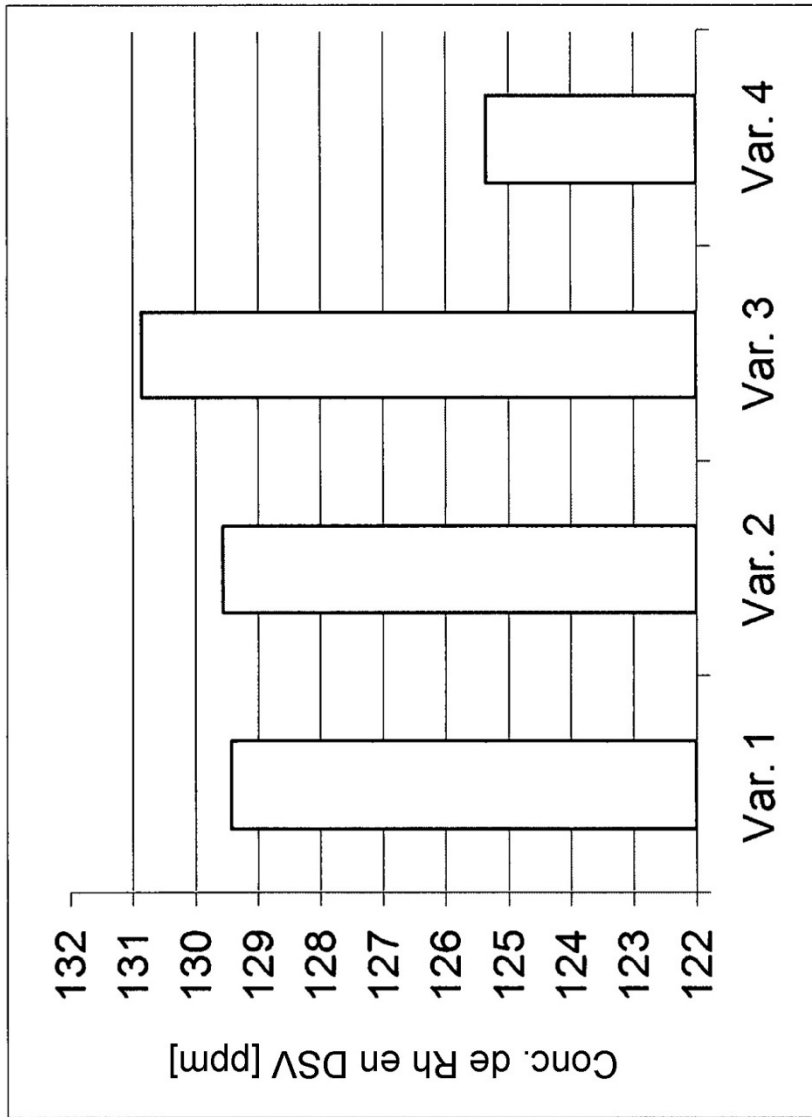


Fig. 16