

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 585**

51 Int. Cl.:

B01J 31/40 (2006.01)

C07D 301/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2015** E 15164248 (5)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019** EP 2946831

54 Título: **Separación de catalizador asistida por membrana en la epoxidación de compuestos C12 cíclicos insaturados, por ejemplo ciclododeceno (CDEN)**

30 Prioridad:

19.05.2014 DE 102014209421

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

12.09.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MEIER, RALF;
MICOINE, KÉVIN;
KREIS, PETER;
GLUTH, FREDERIK y
PRISKE, MARKUS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 724 585 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

Separación de catalizador asistida por membrana en la epoxidación de compuestos C12 cíclicos insaturados, por ejemplo ciclododeceno (CDEN)

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la separación de catalizadores homogéneos a partir de mezclas de reacción orgánicas.

10 Los procesos para la recuperación de catalizadores a partir de mezclas de reacción tienen una importancia fundamental para la economía de procesos químicos industriales, dado que solo estos procesos posibilitan el reciclaje de material catalítico frecuentemente caro. A este respecto, la recuperación de catalizadores plantea al experto, en particular en la catálisis homogénea, desafíos particulares. Dado que, en la catálisis homogénea, el catalizador y los reactivos están presentes en la misma fase, generalmente es imposible separar el catalizador de los reactantes mediante técnicas de separación física sencillas tales como la centrifugación o la filtración convencional.

15 Una posibilidad para recuperar catalizadores homogéneos la ofrece la nanofiltración. La nanofiltración es un procedimiento de membrana impulsado por presión en el que se utiliza una membrana especial para separar determinados componentes disueltos a partir de una fase líquida. La selectividad de la membrana puede basarse, a este respecto, en diferentes mecanismos. En el mecanismo de exclusión por tamaño, se impide que los componentes disueltos retenidos atraviesen la membrana debido a efectos estéricos. Por lo tanto, la separación depende del tamaño de los componentes disueltos y del tamaño medio de poro de la membrana. Generalmente, la membrana se caracteriza a este respecto por el peso molecular de los componentes retenidos. En un mecanismo electrostático, la selectividad de la membrana es resultado de la carga superficial de la membrana y la carga de los componentes disueltos. Con el mismo signo de carga, se produce una repulsión electrostática y, por lo tanto, la retención de los componentes disueltos. En consecuencia, también es posible, por ejemplo, utilizar la nanofiltración para la separación de iones de metales pesados a partir de soluciones acuosas. Finalmente, la separación también puede basarse en que la membrana forma una fase propia en la que se disuelven los constituyentes de la mezcla que se va a separar. La separación se realiza debido a la diferente solubilidad y la diferente velocidad de difusión de los componentes. Las velocidades de transporte resultantes de los componentes individuales pueden diferir tanto, a este respecto, que estos se agotan o se separan entre sí. Los efectos de separación utilizados por una membrana son, por lo tanto, significativamente más complejos que el efecto de cribado puramente mecánico que aprovechan los filtros.

20 La separación por membrana se utiliza, por ejemplo, en el tratamiento de agua y de aguas residuales. Un problema en la utilización de nanofiltración en otros medios es a menudo la falta de estabilidad de la membrana en soluciones diferentes a las acuosas. En particular, la estabilidad de la membrana frente a disolventes orgánicos es a menudo insuficiente. Además, la membrana, para realizar su tarea de separación aprovecha las diferentes interacciones con el medio que se va a separar. Por lo tanto, la elección de un material de membrana adecuado para la tarea de separación correspondiente es cualquier cosa menos trivial.

Chowdhury et al. utilizan una membrana de cerámica en la epoxidación de olefinas para la recuperación de catalizadores homogéneos a partir de disolventes orgánicos:

45 SR Chowdhury et al., "Recovery of homogeneous polyoxometallate catalysts from aqueous and organic media by a mesoporous ceramic membrane without loss of catalytic activity", Chemistry-A European Journal, 2006, 12^a edición, N^o 11, p. 3061-3066.

50 Hasta la fecha no se ha identificado ninguna membrana que sea particularmente adecuada para su uso en presencia de compuestos C12 insaturados cíclicos epoxidados con peróxido de hidrógeno.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un material de membrana para la separación de sistemas catalíticos homogéneos que se pueda utilizar en mezclas de reacción para la epoxidación de compuestos C12 cíclicos insaturados con peróxido de hidrógeno.

55 Los procedimientos para la epoxidación de compuestos C12 cíclicos utilizando catalizadores homogéneos se conocen, por ejemplo, por Angew. Chem. (1991), 103, 1706-1709, el documento EP1205474, el documento EP1411050 y el documento EP1411051.

60 A este respecto, un enfoque particular de la presente invención es la separación de sistemas catalíticos homogéneos de metales de transición que se disuelven en la fase orgánica utilizando un reactivo de transferencia de fase. A este respecto, como reactivo de transferencia de fase se utilizan, en particular, compuestos de amonio terciario y cuaternario. Hasta la fecha no se conoce ningún proceso de nanofiltración especialmente adaptado a este sistema catalítico.

65

Gracias a amplias actividades de investigación se ha llegado a la conclusión de que para separar dicho sistema catalítico a partir de la mezcla de reacción de una epoxidación de compuestos C12 insaturados cíclicos son adecuadas membranas que contienen acrilatos de silicona reticulados y/o polidimetilsiloxano y/o poliimida como capa con actividad de separación. Estos tres materiales de membrana pueden estar contenidos, en cada caso, individualmente o conjuntamente en la capa con actividad de separación.

Por lo tanto, un objeto de la invención es un procedimiento para separar un sistema catalítico homogéneo a partir de una mezcla de reacción, en el que la mezcla de reacción se separa por una membrana que comprende al menos una capa con actividad de separación de forma que el sistema catalítico homogéneo se acumule al menos parcialmente en el retenido de la membrana, en el que la mezcla de reacción contiene al menos un compuesto insaturado cíclico parcialmente epoxidado con doce átomos de carbono, y la capa con actividad de separación de la membrana comprende acrilatos de silicona reticulados y/o polidimetilsiloxano (PDMS) y/o poliimida.

La mezcla de reacción comprende dos fases líquidas no miscibles o poco miscibles. Una de las fases contiene esencialmente agua (fase acuosa). Además, esta fase puede contener peróxido de hidrógeno, catalizador, reactivo de transferencia de fase y trazas del compuesto C12 insaturado cíclico, el compuesto C 12 insaturado cíclico epoxidado y su producto secundario, tal como, por ejemplo, dioles. La otra fase (fase orgánica) contiene normalmente compuestos C12 insaturados cíclicos, esencialmente epoxidados como producto de reacción de la epoxidación. Además, esta puede contener la mezcla de reacción, los compuestos C12 insaturados cíclicos sin modificar utilizados como educto, así como el catalizador y el reactivo de transferencia de fase.

Antes de que la mezcla de reacción se alimente a la membrana, se realiza una separación de las dos fases líquidas. Esto se puede llevar a cabo, por ejemplo, por medio de un recipiente de separación de fases. A este respecto, la mezcla de reacción no se añade como una mezcla bifásica, sino como una mezcla monofásica a la membrana. Preferentemente, la fase no acuosa (orgánica) se separa por membrana. El catalizador también se puede separar de la fase acuosa por medio de una técnica de membrana. De esta forma, las fases acuosa y orgánica se purifican por separado entre sí con una membrana de catalizador correspondiente. Para la fase acuosa, se puede utilizar una membrana diferente que para la fase orgánica. Para la fase acuosa, se usa preferentemente uno de los siguientes materiales de membrana: poliamidas, poliamidas aromáticas, polisulfonas, polietersulfonas, polietersulfonas hidrofobizadas, polietersulfonas sulfonadas, acetato de celulosa, polipiperazina y poli(fluoruro de vinilideno). Para la separación de la fase orgánica, sin embargo, debe utilizarse una membrana basada en acrilato de silicona y/o polidimetilsiloxano (PDMS) y/o poliimida.

Si no se debe realizar una separación de fases de la mezcla de reacción, el experto en la materia conocerá medidas para la separación de fases, tales como aumentar la polaridad de la fase acuosa o cambiar la densidad de una fase.

En el marco de la presente invención, la expresión compuestos C12 cíclicos insaturados abarca, por lo tanto, tanto los compuestos C12 cíclicos insaturados utilizados como educto como los compuestos C12 insaturados cíclicos epoxidados obtenidos como producto. Si el material de partida presenta exactamente un enlace múltiple, el producto es un compuesto saturado debido a la epoxidación del enlace múltiple.

Las membranas que se pueden utilizar según la invención no están constituidas necesariamente exclusivamente por los materiales con actividad de separación mencionados anteriormente, sino que también pueden presentar otros materiales. En particular, las membranas pueden presentar materiales de apoyo o de soporte sobre los que se disponen las capas con actividad de separación. En tal caso se habla de una membrana compuesta o de material compuesto. En dichas membranas compuestas, además del propio material con actividad de separación, está presente también un material de soporte. Materiales de soporte correspondientes se divulgan, por ejemplo, en el documento EP 0 781 116 A1.

Las membranas disponibles comercialmente que se pueden utilizar para el procedimiento según la invención son los productos de la empresa Koch Membrane Systems, Inc., disponibles con la denominación del tipo MPF o SELRO, los productos de la empresa Solsep BV, los productos de la denominación del tipo STARMEM de Grace/UOP, los productos de la denominación del tipo PURAMEM y DURAMEM de Evonik Industries AG, los productos de la denominación del tipo NANO-PRO de AMS Technologies Ltd., así como las membranas disponibles de GMT Membrantechchnik GmbH con la denominación del tipo oNF-1, oNF-2 y NC-1.

Con el procedimiento según la invención es posible recuperar catalizadores homogéneos para la epoxidación de compuestos C12 insaturados cíclicos, después de una epoxidación exitosa, directamente a partir de la mezcla de reacción. Esto posibilita una ejecución de la reacción particularmente económica, dado que el catalizador recuperado se puede utilizar de nuevo para otras reacciones de epoxidación.

El compuesto cíclico, insaturado con doce átomos de carbono es preferentemente ciclododeceno (CDEN). El CDEN se obtiene, por ejemplo, mediante la hidrogenación selectiva de ciclododecatrieno, que a su vez puede obtenerse mediante la trimerización de butadieno. Mediante la epoxidación se obtiene monoepoxi-ciclododecano.

El procedimiento según la invención permite la separación de sistemas catalíticos de epoxidación homogéneos, tal como se sabe por el estado de la técnica. A este respecto se trata de catalizadores de metales de transición, es decir, de catalizadores de wolframio, molibdeno o vanadio, tales como los que se describen en el documento WO 00/44704 (A1) o el documento DE 30 27 349 A1.

El sistema catalítico comprende un derivado de wolframio, molibdeno y/o vanadio. Como derivado se considera un óxido, un óxido mixto, un ácido que contiene oxígeno, una sal de un ácido que contiene oxígeno, los carbonilos metálicos $W(CO)_6$ y $Mo(CO)_6$, un sulfuro, un cloruro, un oxiclورو o un estearato de los elementos wolframio, molibdeno y/o vanadio.

Derivados adecuados son, por ejemplo, los carbonilos metálicos $W(CO)_6$ o $Mo(CO)_6$, los óxidos MoO_2 , MoO_5 , Mo_2O_3 , MoO_3 , WO_2 , W_2O_5 , WO_3 , VO_2 , V_2O_3 o V_2O_5 , los sulfuros WS_2 o WS_3 . Otros ejemplos son los oxoácidos H_2WO_4 y H_2MoO_4 o sus sales alcalinas o alcalinotérreas. Por ejemplo, los catalizadores de epoxidación conocidos comprenden wolframato o molibdato, especialmente wolframato de sodio, Na_2WO_4 , o molibdato de sodio, Na_2MoO_4 .

Estos compuestos generalmente se convierten *in situ* en el compuesto catalíticamente activo. Esto se realiza mediante reacción con un derivado de fósforo. Para este fin, es adecuado un óxido, un oxoácido, una sal de un oxoácido, un sulfuro, un cloruro, un oxiclورو o un fluoruro de fósforo.

Por lo tanto, el catalizador comprende un compuesto catalíticamente activo que se obtiene mediante reacción de un derivado de wolframio, molibdeno o vanadio con un derivado de fósforo. En una forma de realización particularmente preferida, el compuesto de metal de transición catalíticamente activo se forma *in situ* mediante reacción de wolframato de sodio con ácido fosfórico.

Los catalizadores descritos comprenden un reactivo de transferencia de fase con cuyo uso el catalizador hidrosoluble se puede transferir a la fase C12 orgánica.

El catalizador comprende, por lo tanto, un derivado de wolframio, molibdeno o vanadio junto con un reactivo de transferencia de fase.

Los reactivos de transferencia de fase se seleccionan de entre compuestos de amonio terciario y cuaternario tal como se describen, por ejemplo, en el documento DE 30 27 349 A1.

Se denominan compuestos de amonio terciario en el marco de la presente invención a compuestos de amonio orgánicos en los que tres valencias del átomo de nitrógeno están unidas orgánicamente. Estos incluyen en particular compuestos de la fórmula empírica NR_3 en la que R son restos orgánicos, compuestos de imina de fórmula $R = NR$, así como compuestos heteroaromáticos N-alquilados.

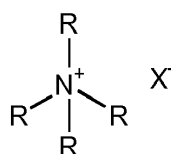
Un ejemplo de un reactivo de transferencia de fase adecuado es la trioctilamina disponible con la denominación Alamina. Los restos octilo pueden haber sido reemplazados al menos parcialmente por restos decilo. La amina es un reactivo de transferencia de fase preferido de la presente invención.

Se denominan compuestos de amonio cuaternario en el marco de la presente invención a compuestos de amonio orgánico en los que las cuatro valencias del átomo de nitrógeno están unidas orgánicamente. Estos incluyen en particular compuestos de la fórmula empírica $NR_4^+X^-$ en la que los cuatro R son restos orgánicos, compuestos de imina de la fórmula $R = NR_2^+X^-$, así como compuestos heteroaromáticos N-alquilados, siendo X^- en cada caso el anión asociado.

Un ejemplo de un reactivo de transferencia de fase adecuado es el cloruro de tricaprililmetilamonio, disponible con la denominación Aliquat 336.

Se ha demostrado que otros reactivos de transferencia de fase adecuados para llevar a cabo reacciones de epoxidación son los denominados esterquats. Se denominan esterquat en el marco de la presente invención a compuestos de amonio cuaternario que presentan al menos un grupo éster de ácido carboxílico.

En una forma de realización particularmente preferida, el sistema catalítico de amonio cuaternario comprende, por lo tanto, un esterquat de fórmula (I)

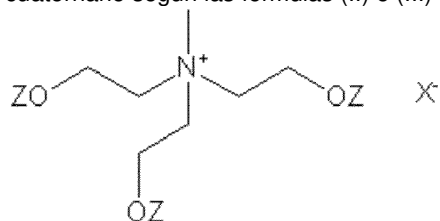


(I),

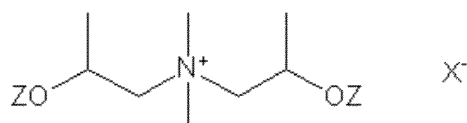
5 en el que los sustituyentes R representan independientemente unos de otros grupos alquilo o alcohol iguales o diferentes con 1 a 4 átomos de carbono y al menos uno de los sustituyentes R representa un grupo alcohol con 1 a 4 átomos de carbono, que están esterificados con un ácido graso saturado o insaturado con 1 a 30 átomos de carbono, y en la que X⁻ representa un contraanión. Los ácidos grasos insaturados pueden ser monoinsaturados o poliinsaturados. Son particularmente preferidos los ácidos grasos saturados o insaturados con 8 a 20 átomos de carbono, de la forma más preferida con 16 a 18. Contraaniones preferidos X⁻ son, por ejemplo, cloruro, Cl⁻ y metilsulfato, CH₃SO₄⁻.

10 Los sustituyentes R según la fórmula (I) representan independientemente unos de otros grupos alquilo o alcohol iguales o diferentes con 1 a 4 átomos de carbono, representando al menos uno de los sustituyentes R un grupo alcohol esterificado. Los grupos alcohol son preferentemente alcoholes monohidroxílicos. Los grupos alquilo adecuados son, en particular, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo. Los alcoholes adecuados son en particular todos los derivados monohidroxilados de estos grupos alquilo, en particular
15 hidroximetilo, 1-hidroxietilo, 2-hidroxietilo, 1-hidroxiopropilo, 2-hidroxiopropilo, 3-hidroxiopropilo, 1-hidroxi-1-metil-etilo, 2-hidroxi-1-metil-etilo, 1-hidroxibutilo, 2-hidroxibutilo, 3-hidroxibutilo, 4-hidroxibutilo, 1-hidroxi-1-metil-propilo, 2-hidroxi-1-metil-propilo, 3-hidroxi-1-metil-propilo, 1-hidroximetil-propilo y 1-hidroximetil-1-metil-etilo.

A este respecto, se ha demostrado que son particularmente adecuados ésteres de un compuesto de amonio cuaternario según las fórmulas (II) o (III)



(II)



(III)

con Z igual a uno o varios ácidos grasos saturados o insaturados con 1 a 30 átomos de carbono, en las que X⁻ representa un contraanión. Son particularmente preferidos, a este respecto, ácidos grasos saturados o insaturados con 8 a 20 átomos de carbono, de la forma más preferida con 16 a 18.

30 Los esterquats descritos pueden prepararse haciendo reaccionar las alcoholaminas terciarias correspondientes, por ejemplo N-metildiisopropanolamina o trietanolamina, esterificadas con un ácido graso adecuado y posteriormente tratadas con un agente de alquilación adecuado, por ejemplo sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo o cloruro de metilo, para dar los compuestos de alcanolamina cuaternarios.

35 Los esterquats de las fórmulas (I) a (III) generalmente están presentes en forma de mezclas de diferentes ésteres, en las que pueden variar tanto el grupo ácido graso como también el número de grupos ácido graso esterificados por compuesto de alcanolamina. Los esterquats se caracterizan, por lo tanto, por su grado de esterificación. Este es el número promedio de ácidos grasos esterificados por compuesto de alcanolamina. Preferentemente, el grado de esterificación se encuentra en el intervalo de 1 a 2,0, de forma particularmente preferida de 1,2 a 2,0, de la forma más preferida de 1,5 a 1,95. Para la síntesis de un esterquat con un grado deseado de esterificación, el compuesto de alcanolamina se hace reaccionar con una cantidad de ácido graso correspondiente al grado de esterificación. La
40 reacción de esterificación se verifica por medio del índice de acidez después de la síntesis. Si el índice de acidez es inferior a 5 g de KOH por g de solución, la reacción es lo suficientemente completa.

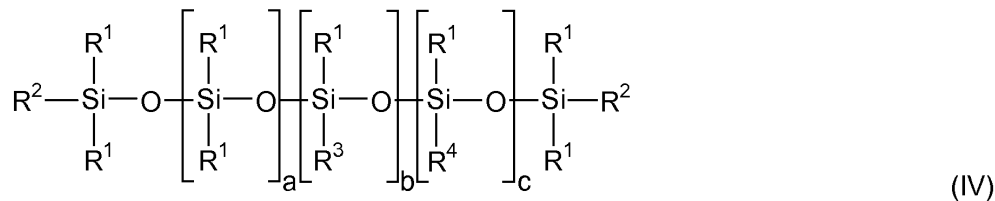
45 Preferentemente, se utiliza una membrana de material compuesto para separar el catalizador. Una membrana de material compuesto comprende un material de soporte y un material de membrana dispuesto sobre el mismo como capa con actividad de separación. El material de soporte difiere, por lo tanto, del material con actividad de separación. Se ha observado que las membranas de material compuesto que comprenden un material de soporte poroso y una capa preparada por reticulación de acrilatos de silicona o polidimetilsiloxanos son muy resistentes frente a la mezcla de reacción descrita y que también proporcionan un rendimiento elevado de catalizador recuperado. En particular, las membranas de material compuesto descritas son adecuadas para la recuperación de
50 catalizadores que comprenden un derivado de wolframio, molibdeno o vanadio, así como los esterquats descritos como reactivos de transferencia de fase.

El efecto de la membrana de material compuesto se basa presumiblemente en que el transporte del catalizador a través de la membrana se ve obstaculizado más que los componentes restantes de la mezcla de reacción, en particular los compuestos C12 insaturados cíclicos pasan a través de la membrana más rápidamente que el

catalizador. A este respecto, la capa basada en acrilatos de silicona reticulados o poldimetilsiloxanos desempeña un papel especial, que es presumiblemente decisivo para influir en el comportamiento de la difusión y, por lo tanto, también se denomina capa con actividad de separación. El material de soporte desempeñará solo un papel secundario en el efecto de separación, pero no se puede excluir su participación fundamental en la resolución de la

5 tarea de separación; los procesos en una membrana son demasiado complejos para ello.
 Membranas de material compuesto adecuadas y su preparación se describen, por ejemplo, en los documentos DE19507584, EP1741481 y WO 2011/067054 A1.

10 Algunas membranas particularmente adecuadas se caracterizan por que los acrilatos de silicona son compuestos de la fórmula IV



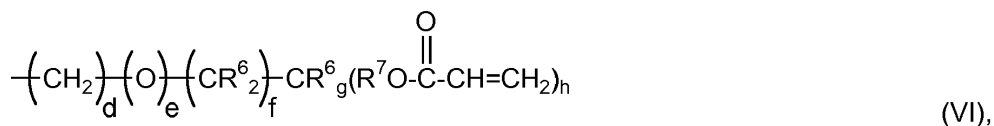
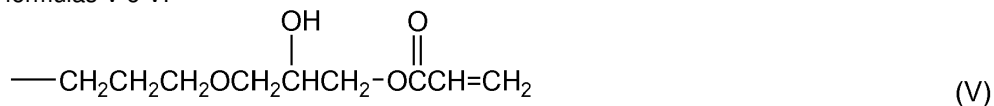
15 en la que

a = 1 a 500, b = 1 a 25 y c = 0 a 20,

20 los sustituyentes R¹ representan independientemente unos de otros grupos alquilo o arilo iguales o diferentes con 1 a 30 átomos de carbono, que pueden portar dado el caso al menos un grupo éter, éster, epoxi y/o hidroxilo,

los sustituyentes R² independientemente unos de otros, representan sustituyentes iguales o diferentes del grupo R¹, R³ y R⁴,

25 los sustituyentes R³ representan independientemente unos de otros grupos acrilato iguales o diferentes de las fórmulas V o VI

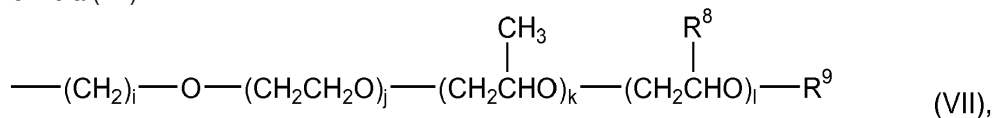


30 en las que d = 0 a 12, e = 0 a 1, f = 0 a 12, g = 0 a 2, h = 1 a 3 y g + h = 3,

35 los sustituyentes R⁶ representan independientemente unos de otros grupos alquilo o arilo iguales o diferentes con 1 a 30 átomos de carbono o hidrógeno,

los grupos R⁷ representan restos hidrocarburo divalentes iguales o diferentes, preferentemente -CR⁶₂-, en particular CH₂,

40 los sustituyentes R⁴ representan independientemente unos de otros grupos poliéter iguales o diferentes de la fórmula (VII)



en la que i = 0 a 12, j = 0 a 50, k = 0 a 50 e l = 0 a 50,

45 los sustituyentes R⁸ representan grupos alquilo o arilo iguales o diferentes con 2 a 30 átomos de carbono y R⁹ representa un grupo alquilo, arilo o acilo con 2 a 30 átomos de carbono o hidrógeno.

Los diferentes monómeros de los componentes indicados en las fórmulas (cadenas de siloxano o cadenas de polioxialquileo) se pueden construir en bloques con cualquier número de bloques y presentan cualquier secuencia o una distribución aleatoria. Los índices indicados en las fórmulas deben considerarse valores promedio estadísticos.

- 5 De forma particularmente preferida, el material de membrana con actividad de separación se construye mediante reticulación de acrilatos de silicona de la fórmula IV en varias capas.

Una membrana de este tipo se conoce por el documento WO 2011/067054A1.

- 10 Se puede preparar una familia de membranas particularmente ventajosa si la preparación se lleva a cabo mediante el curado de una mezcla de diferentes acrilatos de silicona. Mediante la selección de la mezcla se pueden ajustar las propiedades de límite de separación, grado de reticulación e hidrofiliidad casi continuamente en intervalos desconocidos hasta la fecha.

- 15 Ventajosamente, la capa con actividad de separación misma presenta una o varias capas, que se han producido mediante el curado de una mezcla de diferentes acrilatos de silicona. Son particularmente ventajosas las mezclas constituidas por al menos los componentes siguientes:

- 20 a) uno o varios acrilatos de silicona con un contenido de silicio superior al 29% en peso, preferentemente uno o varios acrilatos de silicona de fórmula IV con un contenido de silicio superior al 29% en peso, en particular uno o varios acrilatos de silicona de fórmula IV en la que $b = c = 0$ y un contenido de silicio superior al 29% en peso y

- 25 b) uno o varios acrilatos de silicona con un contenido de silicio inferior al 27,5% en peso, preferentemente uno o varios acrilatos de silicona de fórmula IV con un contenido de silicio inferior al 27,5% en peso, en particular uno o varios acrilatos de silicona de fórmula IV con $c > 3$ y un contenido de silicio inferior al 27,5% en peso,

- 30 en las que para el componente a) se considera que $a = 25$ a 500, preferentemente 25 a 300, en particular 30-200, $b = 0$ a 15, preferentemente 0 a 8, en particular 0 y $c = 0$ a 20, preferentemente 0 a 10, en particular 0, con la condición de que en el caso de $b = 0$ sea $R^2 = R^3$; y en la que para el componente b) se considera que $a = 1$ a 24, preferentemente 5 a 20, de forma particularmente preferida 10 a 20 y en particular 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 o 17, $b = 0$ a 25, preferentemente 3 a 10, de la forma más preferida 3, 4, 5, 6, 7 u 8 y $c = 0$ a 20, preferentemente 0 a 10, de forma particularmente preferida 0, 1, 2, 3 o 4, con la condición de que en el caso de $b = 0$ sea $R^2 = R^3$.

- 35 Los componentes a) y b) están presentes preferentemente en una relación de masa de 10:1 a 1:10, en particular en una relación de 2:8 a 8:2.

- 40 Los diferentes acrilatos de silicona se pueden caracterizar por su contenido de silicio. Este es más reducido cuanto más sustituyentes orgánicos estén unidos al esqueleto de siloxano y cuanto más largos sean estos sustituyentes. Si la mezcla de los componentes a) y b) descrita anteriormente se utiliza para el recubrimiento de la membrana de material compuesto, se utilizan como componente a) preferentemente acrilatos de silicona con un contenido de silicio $> 29\%$ en peso y como componente b) preferentemente acrilatos de silicona con un contenido de silicio $< 27,5\%$ en peso.

- 45 Los acrilatos de silicona de la fórmula IV se pueden obtener mediante curado con un fotoiniciador por radiación electromagnética con una longitud de onda < 800 nm y/o haces de electrones. En particular, el curado se realiza mediante radiación UV a una longitud de onda < 400 nm.

- 50 Como membrana de soporte son adecuadas generalmente estructuras porosas tridimensionales resistentes a los disolventes, tales como, por ejemplo, telas no tejidas, membranas de microfiltración o de ultrafiltración, o separadores, por ejemplo separadores de batería tales como Separion® (marca de Evonik Degussa GmbH) o Solupor.

- 55 Las membranas de soporte particularmente adecuadas están constituidas por poliacrilonitrilo, poliimida, polieteretercetona, poli(fluoruro de vinilideno), poliamida, poliamidaimida, polietersulfona, polibencimidazol, polietercetona sulfonada, polietileno, polipropileno o mezclas de los materiales mencionados.

- 60 Se ha demostrado que son particularmente adecuadas membranas de soporte de poliimida y membranas de soporte de poliacrilonitrilo. Por lo tanto, se utiliza preferentemente uno de los dos materiales como material de soporte dentro de la membrana.

- 65 La membrana que se va a utilizar según la invención puede caracterizarse mediante una curva de separación. Se determina en el marco de la presente invención por medio de la filtración en un sistema modelo de oligómeros de poliestireno disueltos en tolueno con una masa molecular definida a una temperatura de 30 °C y una diferencia de presión transmembrana de 30 bar. Las curvas de separación generadas con este sistema modelo sirven como referencia para la selección de membranas. Debido a las diferentes interacciones del sistema real con la membrana

en comparación con el sistema modelo, los límites de separación determinados en el sistema modelo generalmente se encuentran en el sistema real solo con una determinada desviación.

5 De forma particularmente preferida, la membrana que se va a utilizar según la invención presenta un perfil del límite de separación para pesos moleculares de más de 1000 g/mol superior al 97% de retención y para pesos moleculares de menos de 300 g/mol inferior al 80% de retención.

10 El límite de separación de una membrana particularmente adecuada se representa gráficamente en la figura 1. El límite de separación se determinó de forma establecida con poliestireno en tolueno a una temperatura de separación de 30 °C y una presión transmembrana de 30 bar.

15 La filtración de la mezcla de reacción según la invención es generalmente un proceso impulsado por presión. Esto significa que a lo largo de la membrana se aplica una diferencia de presión (diferencia de presión transmembrana, también llamada "presión transmembrana") para forzar el paso de la mezcla de reacción a través de la membrana. La presión transmembrana es preferentemente de 5 a 80 bar, de forma más preferida de 10 a 60 bar, en particular de 30 a 40 bar.

20 La temperatura durante la filtración se puede ajustar en función de la estabilidad a la temperatura de la membrana y de la mezcla de reacción. Es ventajoso seleccionar una temperatura lo más alta posible para reducir la viscosidad de la mezcla de reacción y, por lo tanto, acelerar la filtración. La filtración se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 25 a 160 °C, de forma particularmente preferida de 40 a 110 °C, en particular 60 a 90 °C.

25 Con el procedimiento según la invención, el sistema catalítico se acumula en el retenido. Por "retenido", el técnico de membranas entiende la descarga de la membrana que se extrae delante de la membrana. El material que supera la membrana se llama "permeado" y se extrae de detrás de la membrana. La cantidad de catalizador retenido puede detectarse, a este respecto, por medio de la cantidad de metal de transición retenido. En particular, el procedimiento según la invención permite retener más del 50% del metal de transición, con respecto a la cantidad total de metal de transición en la mezcla de reacción antes de la filtración, en el retenido. Preferentemente, se retiene más del 70% del metal de transición, de forma más preferida más del 90%. Si se usa un reactivo de transferencia de fase, este generalmente alcanzará una retención diferente a la del metal de transición. No obstante, se acumula en el retenido. Por lo tanto, la totalidad del sistema catalítico se acumula al menos parcialmente en el retenido. El metal de transición puede detectarse mediante ICP-MS (espectroscopia de masas de plasma acoplado inductivamente) o XRF (análisis de fluorescencia por rayos X).

35 La determinación de wolframio y fósforo se realiza mediante ICP-OES con un espectrómetro de la empresa Agilent. Dado que solo pueden medirse soluciones acuosas ácidas, las muestras deben digerirse previamente mediante digestión con microondas (UltraClave de la empresa MLS).

40 La determinación de nitrógeno se realiza mediante un análisis de combustión oxidativa (a 1050 °C en un tubo de cuarzo en una corriente de oxígeno) con una detección por iminoluminiscencia posterior del NO₂ excitado formado a partir de NO en presencia de ozono.

45 En una forma de realización del procedimiento, la filtración tiene lugar en un dispositivo de separación especial que comprende la membrana de material compuesto según la invención. A este respecto, el dispositivo de separación no es parte del reactor en el que se lleva a cabo la reacción de epoxidación. La mezcla de reacción que se va a separar puede retirarse del reactor de epoxidación en su totalidad y alimentarse al aparato de separación, o una porción de la mezcla de reacción se puede retirar en continuo del reactor de epoxidación y alimentarse al aparato de separación. La última variante es particularmente ventajosa cuando la reacción de epoxidación se lleva a cabo en un proceso en continuo. Además, es ventajoso que el retenido obtenido en la filtración se alimente de nuevo al reactor de epoxidación.

50 En una forma de realización alternativa, la membrana de material compuesto es parte del reactor de epoxidación. Por ejemplo, las paredes del reactor de epoxidación pueden estar formadas al menos parcialmente por la membrana de material compuesto o la membrana se puede alojar de otra manera directamente en el espacio de reacción. De esta forma, la epoxidación y la filtración pueden tener lugar simultáneamente, de modo que la mezcla de reacción liberada del catalizador que contiene una mezcla de producto de reacción y educto puede extraerse en continuo. También se describe un dispositivo correspondiente para la epoxidación de compuestos C12 insaturados cíclicos con peróxido de hidrógeno que comprende un reactor para llevar a cabo la reacción, cuyas paredes están provistas al menos parcialmente de una capa con actividad de separación de acrilatos de silicona reticulados y/o polidimetilsiloxano (PDMS) y/o poliimida.

55 También se contempla según la invención el uso de un dispositivo de este tipo para llevar a cabo simultáneamente la epoxidación de compuestos C12 insaturados cíclicos con la correspondiente separación del catalizador en la membrana integrada en la pared.

65

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la síntesis de lactamas (procedimiento de lactamas según la invención) en el que se extraen los compuestos de C 12 insaturados cíclicos epoxidados obtenidos a partir del procedimiento mencionado anteriormente según la invención para la separación de un sistema catalítico homogéneo.

5 Los compuestos de C12 insaturados cíclicos epoxidados pueden hidrogenarse a continuación en presencia de hidrógeno y un catalizador que comprende un metal noble y un óxido metálico. A este respecto se produce la cetona correspondiente y, dado el caso, el derivado de alcohol. Si la cetona está presente en una mezcla con el derivado de alcohol correspondiente, puede realizarse una deshidrogenación del alcohol para dar la cetona. A continuación
10 puede oximarse la cetona. En la etapa siguiente, se puede realizar una transposición de Beckmann para dar la lactama, pudiendo realizarse la transposición por medio de ácido sulfúrico o cloruro de cianuro. Las lactamas pueden procesarse posteriormente mediante policondensación para dar poliamidas.

15 La hidrogenación, la deshidrogenación, la oximación, la transposición de Beckmann y la reacción de condensación son conocidas por los expertos en la técnica.

En una forma de realización preferida del procedimiento de lactamas según la invención, se prepara laurólactama a partir de monoepoxiciclododecano.

20 En el marco del procedimiento de lactamas preferido se puede obtener monoepoxiciclododecano mediante las etapas de reacción siguientes: se convierte 1,3-butadieno por ciclotrimerización en ciclododecatrieno. A continuación se realiza una hidrogenación para dar ciclododeceno. Mediante la epoxidación posterior se obtiene el epóxido de ciclododecano.

25 **Ejemplo 1**

En una primera etapa, se preparó una solución de catalizador. Para ello se dispusieron sal wolframato de sodio, ácido fosfórico concentrado y agua. El pH de la solución se ajustó a un valor muy ácido con ácido sulfúrico al 10%. En la etapa siguiente, se introdujeron una mezcla C12 cíclica, constituida por el 68,5% de CDEN y el 31,5% de
30 ciclododecano (CDAN), y Aliquat como reactivo de transferencia de fase junto con la solución de catalizador descrita anteriormente en un recipiente con agitación con camisa de calentamiento. El contenido del reactor se calentó a aproximadamente 80 °C por medio de la camisa de calentamiento. A continuación se alimentó en continuo una solución de H₂O₂ al 35% en agua por medio de una bomba peristáltica. La velocidad de alimentación de H₂O₂ se ajustó de forma que la temperatura interna del reactor no superara 85 °C.

35 Después de la dosificación de la solución de H₂O₂, la mezcla se agitó durante varias horas a una temperatura de aproximadamente 80 °C y a continuación, después de desconectar el agitador, se separaron las fases. La fase orgánica se utilizó para el ensayo de filtración con membrana siguiente.

40 Filtración con membrana (fase orgánica):

Una porción de la fase orgánica se agitó a 23 °C y una diferencia de presión transmembrana de 39 bar en una celda de ensayo sobre la membrana examinada.

45 Se examinó una membrana de polímero de Evonik MET Ltd. con una superficie de membrana activa de aproximadamente 50 cm².

La capa de separación activa de la membrana está constituida por acrilato de silicona y la capa de soporte está constituida por poliimida.

50 Después de un período de ensayo de aproximadamente 2,5 horas se obtuvo un flujo de permeado de 4,0 kg/(m²h). Por medio de muestras de retenido y permeado, se determinó una retención de wolframio por la membrana muy alta del 99,8% y una retención de nitrógeno por la membrana del 95,8%.

55 **Ejemplo 2**

Una porción de la fase orgánica del ejemplo 1 se hizo pasar a través de la membrana examinada a 55 °C, una diferencia de presión transmembrana de 30 bar y un caudal transversal de 150 l/h.

60 Se examinó una membrana polimérica de Evonik MET Ltd. con una superficie de membrana activa de aproximadamente 80 cm². La capa de separación activa de la membrana está constituida por acrilato de silicona y la capa de soporte está constituida por poliimida.

65 Después de un período de ensayo de aproximadamente 120 horas, se obtuvo un flujo de permeado de 5,1 kg/(m²h). Por medio de muestras de retenido y permeado, se determinó una retención de wolframio por la membrana muy alta del 99,98% y una retención de nitrógeno por la membrana del 87,2%.

Ejemplo 3 (epoxidación continua con membrana posconectada sin recirculación)

5 En el ejemplo, la epoxidación de los compuestos C12 insaturados cíclicos se llevó a cabo en continuo en una cascada de recipientes con agitación de 3 etapas. La cascada de recipientes con agitación utilizada incluía 2 reactores con un volumen nominal de 5 litros y como última etapa un recipiente con agitación con un volumen nominal de 25 litros. Los tres reactores estaban provistos de una camisa y se calentaron por medio de la misma a una temperatura de aproximadamente 80 °C.

10 Los compuestos C12 insaturados cíclicos (83,8% en peso de CDEN y 16,2% en peso de CDAN), los componentes del catalizador alamina, wolframato de sodio y ácido fosfórico y una solución al 50% de H₂O₂ se alimentaron al primer reactor de la cascada. Además, se realizó otra dosificación de H₂O₂ al segundo reactor.

15 La mezcla de reacción constituida por dos fases líquidas se hizo pasar de la cascada a un recipiente de separación de fases, desde el que se alimentó la fase orgánica por medio de una bomba a una unidad de membrana continua.

20 Filtración de membrana (fase orgánica con membrana MET, GMT ONF-2, Atech 1 kD). La fase orgánica se hizo pasar a 45 °C, una diferencia de presión transmembrana de 41,5 bar y un caudal transversal de aproximadamente 300 l/h a través de las membranas examinadas MET y GMT ONF-2. En el caso de la membrana de cerámica utilizada adicionalmente Atech 1 kD, esto se realizó con aproximadamente 600 l/h.

25 Chowdhury et al. utilizan para sus ensayos membranas de Al₂O₃ no disponibles comercialmente con radios de poro de 2,3 nm y 4,3 nm o, respectivamente, diámetros de poros de 4,6 nm y 8,6 nm. Para el ejemplo 3, se utilizó, por lo tanto, una membrana de tipo cerámica disponible comercialmente con un límite de separación particularmente reducido de 1 kD para ilustrar el máximo rendimiento de las membranas cerámicas. Se estima que este tipo de membrana, en comparación con las membranas utilizadas por Chowdhury et al., presentan un radio de poro significativamente menor.

30 Se examinaron membranas poliméricas de Evonik MET Ltd. y del tipo ONF-2 de GMT con una superficie de membrana nominal de 0,6 m² con respecto a la membrana MET y de 0,75 m² con respecto al tipo ONF-2. La capa de separación activa de las membranas está constituida por acrilato de silicona y la capa de soporte está constituida por poliimida. Además se examinaron membranas de cerámica de Atech con un límite de separación de aproximadamente 1 kD y una superficie de membrana de 540 cm².

35 Para las configuraciones anteriores, se obtuvieron los datos de proceso siguientes:

Membrana	Flujo de permeado	Retención por la membrana Wolframio	Retención por la membrana Nitrógeno
Membrana MET	2,2 kg/(m ² * H)	99,9%	73,4%
ONF-2	2,3 kg/(m ² * H)	99,9%	74,5%
Atech 1 kD	4,4 kg/(m ² * H)	56,2%	25,5%

40 Los reducidos retenidos para el tipo Atech 1 kD muestran que no es viable una aplicación técnica de las membranas cerámicas para la recuperación de catalizadores homogéneos a partir de fases orgánicas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la separación de un sistema catalítico homogéneo a partir de una mezcla de reacción, en el que la mezcla de reacción comprende dos fases líquidas, estando separada una de estas fases por una membrana que comprende al menos una capa con actividad de separación de forma que el sistema catalítico homogéneo se acumula en el retenido de la membrana al menos parcialmente, caracterizado por que la mezcla de reacción contiene al menos un compuesto insaturado cíclico parcialmente epoxidado con doce átomos de carbono y por que la capa con actividad de separación de la membrana comprende acrilatos de silicona reticulados y/o polidimetilsiloxano (PDMS) y/o poliimida, y el sistema catalítico comprende un producto de reacción de un derivado de wolframio, molibdeno o vanadio con un derivado de fósforo en combinación con un reactivo de transferencia de fase,

seleccionándose el derivado de wolframio, molibdeno y vanadio de entre óxidos, óxidos mixtos, ácidos que contienen oxígeno, sales de ácidos que contienen oxígeno, sulfuros, cloruros, oxiclорuros, estearatos y los carbonilos metálicos $W(CO)_6$ y $Mo(CO)_6$,

seleccionándose el derivado de fósforo de entre óxidos, oxoácidos, sales de un oxoácido, sulfuros, cloruros, oxiclорuros o fluoruros, y

siendo el reactivo de transferencia de fase un compuesto de amonio terciario o cuaternario.

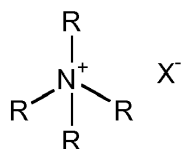
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que las dos fases comprenden una fase orgánica que contiene el compuesto insaturado cíclico al menos parcialmente epoxidado con doce átomos de carbono y una fase acuosa.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que la fase acuosa comprende peróxido de hidrógeno.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el compuesto insaturado cíclico con doce átomos de carbono es ciclododeceno.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el sistema catalítico comprende wolframato de sodio y ácido fosfórico.

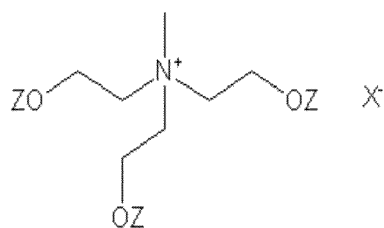
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el compuesto de amonio cuaternario es un esterquat de fórmula (I)



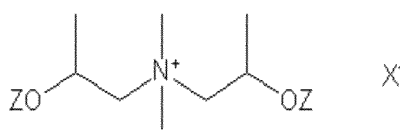
(I)

en la que los sustituyentes R representan independientemente unos de otros grupos alquilo o alcohol iguales o diferentes con 1 a 4 átomos de carbono y al menos uno de los sustituyentes R representa un grupo alcohol con 1 a 4 átomos de carbono, que está esterificado con un ácido graso saturado o insaturado con 1 a 30 átomos de carbono, siendo X un contraanión.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el compuesto de amonio cuaternario es un éster de compuesto de amonio cuaternario según las fórmulas (II) y (III)



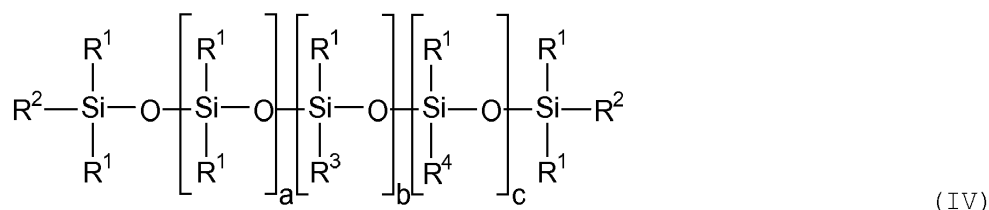
(II)



(III)

en las que Z es uno o varios ácidos grasos saturados o insaturados con 1 a 30 átomos de carbono, siendo X un contraanión.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los acrilatos de silicona son compuestos de fórmula IV



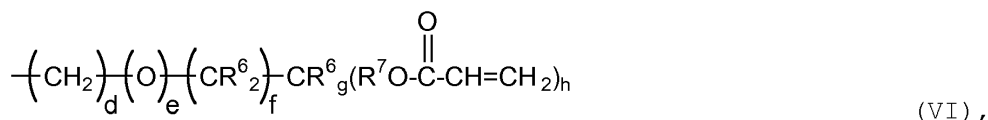
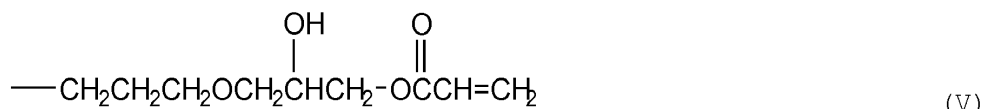
en la que

a = 1 a 500, b = 1 a 25 y c = 0 a 20,

los sustituyentes R¹ representan independientemente unos de otros grupos alquilo o arilo iguales o diferentes con 1 a 30 átomos de carbono, que pueden portar, dado el caso, al menos un grupo éter, éster, epoxi y/o hidroxilo,

los sustituyentes R² representan independientemente unos de otros sustituyentes iguales o diferentes seleccionados del grupo que consiste en R¹, R³ y R⁴,

los sustituyentes R³ representan independientemente unos de otros grupos de acrilato iguales o diferentes de fórmulas V o VI

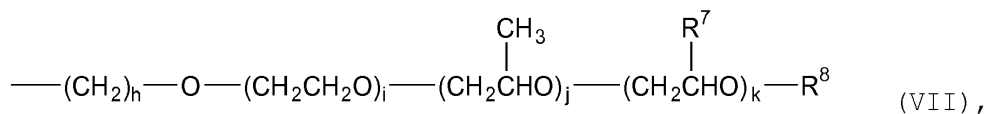


en la que d = 0 a 12, e = 0 a 1, f = 0 a 12, g = 0 a 2, h = 1 a 3 y g + h = 3,

los sustituyentes R⁶ representan independientemente unos de otros grupos alquilo o arilo iguales o diferentes con 1 a 30 átomos de carbono o hidrógeno,

los grupos R⁷ representan restos hidrocarburo divalentes iguales o diferentes, preferentemente -CR⁶₂-, en particular CH₂,

los sustituyentes R⁴ representan independientemente unos de otros grupos poliéter iguales o diferentes de fórmula (VII)



siendo i = 0 a 12, j = 0 a 50, k = 0 a 50 y l = 0 a 50,

los sustituyentes R⁸ representan grupos alquilo o arilo iguales o diferentes con 2 a 30 átomos de carbono y

R⁹ representa un grupo alquilo, arilo o acilo con 2 a 30 átomos de carbono o hidrógeno.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa con actividad de separación se forma sobre un material de soporte seleccionado de entre poliacrilonitrilo, poliimida, polieteretercetona, poli(fluoruro de vinilideno), poliamida, poliamidaimida, polietersulfona, polibencimidazol, polietercetona sulfonada, polietileno, polipropileno o mezclas de los mismos.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la separación se aplica una presión transmembrana de 5 a 80 bar.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la separación se lleva a cabo a una temperatura de 25 °C a 160 °C.

12. Uso de un dispositivo que comprende un reactor para llevar a cabo la reacción, caracterizado por que las paredes del reactor están al menos parcialmente provistas de una capa con actividad de separación constituida por

acrilatos de silicona reticulados y/o polidimetilsiloxano (PDMS), para llevar a cabo simultáneamente una epoxidación de compuestos C12 insaturados cíclicos con peróxido de hidrógeno y un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11.

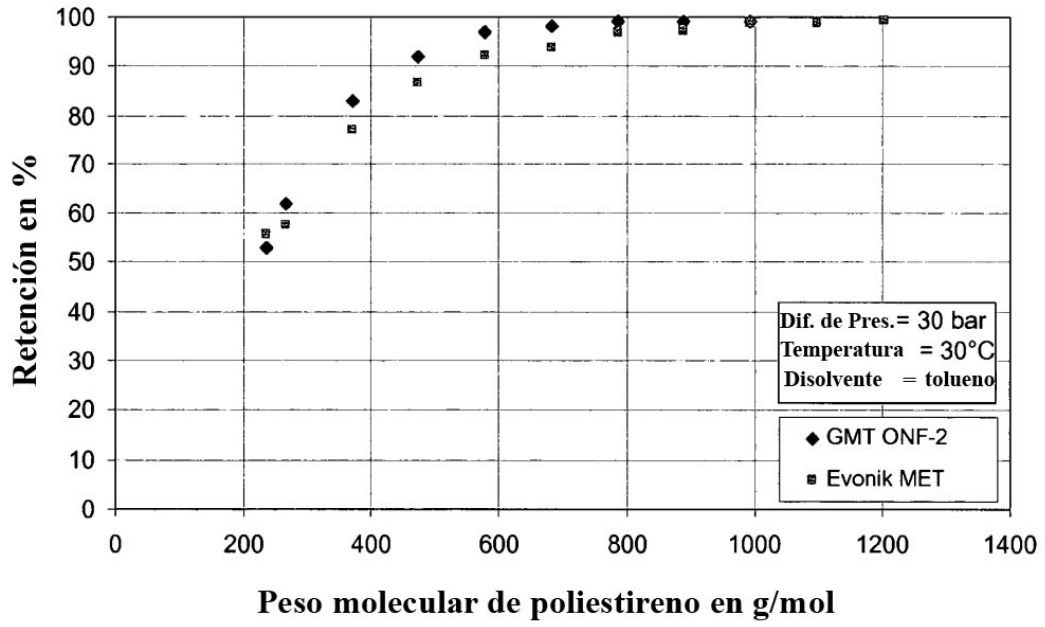


Fig. 1