

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 101**

51 Int. Cl.:

B01J 19/24 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

C07C 209/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.09.2012 PCT/EP2012/067513**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.03.2013 WO13034690**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2012 E 12758455 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 2753421**

54 Título: **Reactor de bucle de chorro con nanofiltración**

30 Prioridad:

09.09.2011 DE 102011082441

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

30.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HAMERS, BART;
FRIDAG, DIRK;
FRANKE, ROBERT;
BECKER, MARC y
PRISKE, MARKUS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 729 101 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

Reactor de bucle de chorro con nanofiltración

5 La invención se refiere a un dispositivo para la reacción de catalítica homogénea continua de un líquido con un gas y, dado el caso, con otro fluido, en el que el dispositivo comprende al menos un reactor con un circuito de líquido exterior, accionado por una bomba, y en el que el dispositivo presenta al menos una fase de separación de membrana que retiene con preferencia el catalizador homogéneo.

Se conoce un dispositivo de este tipo a partir de Janssen, M., Wilting, J., Müller, C. and Vogt, D. (2010), Continuous Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of 1-Octene with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Enlarged Triphenylphosphine. *Angewandte Chemie International Edition*, 49: 7738-7741; doi: 10.1002/anie.201001926.

10 Un líquido es un medio fluido, esencialmente incompresible. Un gas es un medio fluido compresible. Un fluido es un líquido o un gas. Una mezcla de dos fases a partir de una fase líquida distribuida homogénea y una fase de gas distribuida dispersa allí es igualmente un fluido en el sentido de esta invención. En virtud de la porción de gas, tales fluidos son compresibles en cierta medida.

15 En el marco de la presente invención, se entiende por líquido alimentado una sustancia o mezcla de sustancias, que están presentes en el aparato en condiciones de reacción en el estado agregado líquido y presentan al menos un reactivo. Por gas se entiende un gas puro o una mezcla de gases, que presentan al menos un reactivo y, dado el caso, un gas inerte. Un ejemplo de un gas, que presenta dos reactivos, es el gas de síntesis que está constituido por hidrógeno y monóxido de carbono, que se emplea, por ejemplo, en hidroformilaciones.

20 En un reactor de bucle de chorro (en inglés: jet loop reactor) en el sentido de la invención se trata de un dispositivo para la reacción continua de un líquido y de al menos otro fluido, en el que el líquido entra bajo presión a través de una tobera en un espacio de reacción, lo atraviesa a lo largo de una dirección de la corriente principal, se desvía en el extremo del espacio de reacción colocado frente a la tobera, retorna en contra de la dirección de la corriente principal y se acelera de nuevo en la dirección de la corriente principal, de manera que se ajusta dentro del espacio del reactor un circuito interno de líquido (bucle). El segundo fluido es arrastrado por la circulación de líquido y reacciona en el camino a lo largo del bucle. El líquido sirve, además, como medio de chorro de impulsión. Para la entrada de la energía cinética en el líquido, al espacio de reacción está asociada una circulación exterior de líquido, en la que una parte del líquido es conducida fuera del espacio de reacción en el circuito. Dentro de la circulación exterior del líquido está prevista una bomba que imprime a la corriente de líquido la energía cinética necesaria para el establecimiento de la circulación de bucle dentro del reactor. La tobera es alimentada de manera correspondiente desde el circuito exterior.

25

30

Una introducción de este tipo en la técnica de los reactores de bucle de chorro ofrece: P. Zehner, M. Krause: "Bubble Columns", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Electronic Release, 7ª ed., Capítulo 4, Wiley-VCH, Weinheim [2005].

35 En la hidroformilación (también llamada reacción-Oxo) se hacen reaccionar hidrocarburos con enlaces dobles olefínicos (alquenos) con gas de síntesis (mezcla de gas de hidrógeno con monóxido de carbono) en aldehídos y/o alcoholes.

Introducciones básicas en hidroformilación ofrecen: Falbe, Jürgen: *New Syntheses with Carbon Monoxide*. Springer Verlag 1980, Berlin, Heidelberg, New York y Pruetz, Roy L.: *Hydroformylation. Advances in Organometallic Chemistry* Vol. 17, páginas 1-60, 1979.

40 La hidroformilación sirve para la producción de aldehídos superiores. Los aldehídos superiores, especialmente aquéllos con 3 a 25 átomos de carbono, se emplean, por ejemplo, como prefases de síntesis, para la producción de ácidos carboxílicos y como aromáticos.

45 Técnicamente se transfieren a menudo a través de hidrogenación catalítica a los alcoholes correspondientes, que sirven de nuevo para la producción de plastificantes y detergentes. En virtud de la importancia técnica grande de los productos de hidroformilación se realiza la reacción-oxo a escala industrial.

En la hidroformilación técnica grande se utilizan actualmente catalizadores complejos metálicos orgánicos de fósforo a base de cobalto o rodio. Los catalizadores se disuelven de manera homogénea en la mezcla de hidroformilación líquida. En el marco de la separación del producto objetivo (de los aldehídos) a partir de la mezcla de hidroformilación se puede separar también cuidadosamente el catalizador homogénea desde la mezcla de

hidroformilación, puesto que el catalizador complejo podría reaccionar de manera comparativamente sensible a modificaciones de estado y perder su actividad.

Tradicionalmente se separa el catalizador por destilación desde la mezcla de hidroformilación. Para reducir el peligro de la desactivación y disminuir el consumo de energía del proceso, existen recientemente esfuerzos para separar el catalizador disuelto homogéneo con la ayuda de tecnología de membrana (nanofiltración) desde la mezcla de hidroformilación.

Los principios de la nanofiltración organófila asistida por membrana para la separación de complejos de catalizador disueltos homogéneos a partir de mezclas de hidroformilación se describen en 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, ediciones 1-2, 15 Septiembre 2010, páginas 77-83; doi:10.1016/j.memsci.2010.05.002.

En la filtración de membrana de descargas del reactor de hidroformilaciones, el gas de síntesis disuelto o no disuelto con frecuencia en la descarga líquida del reactor representa una particularidad. La hidroformilación es una reacción de dos fases, hidrógeno y monóxido de carbono forman la fase de gas, los alquenos, aldehídos y alcoholes forman la fase líquida, en la que el catalizador está disuelto libre de sustancia sólida. De acuerdo con el equilibrio de la solución en el reactor, también una parte del gas de síntesis está disuelto en la fase líquida del reactor y se extrae con la descarga del reactor. Mientras el gas de síntesis permanece disuelto en la descarga del reactor durante la filtración de la membrana, la filtración de membrana no es problemática. Sin embargo, en el caso de que la descarga líquida del reactor esté acompañada por una fase de gas o cuando durante la expansión en la membrana se perla una fase de gas, las burbujas de gas pueden dañar la membrana mecánicamente. Las membranas de polímeros son especialmente sensibles a daños por burbujas de gas.

Otro problema a través de la salida de gas de síntesis es la pérdida de monóxido de carbono. En particular, en la hidroformilación catalizada-Rh, la presión parcial de CO ejerce una influencia decisiva sobre la actividad y la estabilidad del complejo de catalizador. Para evitar la pérdida de actividad durante la separación con membrana de catalizadores complejos disueltos homogéneos desde la descarga del reactor de una hidroformilación el documento EP1931472B1 propone asegurar en todas las tres conexiones de la fase de separación de la membrana (alimentación, retentado, permeado) una presión parcial mínima de CO.

El documento WO2010023018A1 muestra dos reactores de bucle de chorro interconectados en paralelo con una circulación de líquido exterior común. Los reactores de bucle de chorro se emplean en la hidroformilación con catalizadores disueltos homogéneos. La separación del catalizador no se describe.

Janssen, M., Wilting, J., Müller, C. and Vogt, D. (2010), Continuous Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of 1-Octene with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Enlarged Triphenylphosphine. *Angewandte Chemie International Edition*, 49: 7738-7741. doi: 10.1002/anie.201001926 describen la realización de una hidroformilación catalizada homogénea en un reactor de nube de pulverización especial, que dispone de dos circuitos de líquidos exteriores conectados entre sí en una cámara de corriente transversal. En un primer circuito se extrae la salida líquida del reactor con gas de síntesis disuelto desde el reactor y se circula por medio de una bomba de caldas de aletas. En una cámara de corriente transversal se divide la salida del reactor en dos corrientes parciales: una primera corriente parcial que contiene la salida líquida del reactor con gas de síntesis disuelto como gas de síntesis en la fase de gas se conduce a lo largo del primer circuito de retorno al reactor. Una segunda corriente parcial líquida se transporta por medio de una bomba a través de una fase de separación de membrana cerámica. Allí se extrae el producto objetivo como permeado, el retentado que contiene catalizador se conduce a través de la segunda sección de circulación de retorno a la cámara de corriente transversal y se mezcla allí con el primer circuito de líquido. La ventaja de este dispositivo se puede ver en que la salida del reactor se desgasifica dentro de la cámara de la corriente transversal y de esta manera las eventuales fases de gas producidas permanecen en el primer circuito. Las relaciones especiales de la circulación de la cámara de corriente transversal favorecen, en efecto, una extracción de las burbujas de gas al retorno del primer circuito. El segundo circuito de líquido, en el que está dispuesta la membrana, permanece, por lo tanto, libre de gas (lo que significa que H₂ y CO permanecen disueltos en el líquido). El inconveniente de este aparato de laboratorio es, sin embargo, su estructura comparativamente complicada, la necesidad de dos bombas y la gran pérdida de energía dinámica de la circulación en la cámara de circulación transversal: las hidroformilaciones a escala industrial apenas se pueden realizar económicamente en este dispositivo.

A la vista de este estado de la técnica, la presente invención tiene el cometido de indicar un dispositivo, que está configurado para realizar económicamente reacciones de fases de gas/líquida catalíticas homogéneas, en particular hidroformilaciones, que trabajan con separación de membrana del catalizador, a escala relevante para la industria.

Este cometido se soluciona por medio de un dispositivo según la reivindicación 1.

5 Por lo tanto, objeto de la invención es un dispositivo para la conversión catalítica homogénea de un líquido con un gas y, dado el caso, con otro fluido, que comprende al menos un reactor de bucle de chorro con una circulación de líquido exterior, accionada por una bomba, que presenta al menos una fase de separación de la membrana que retiene con preferencia el catalizador homogéneo y en el que la bomba y la fase de separación de la membrana están dispuestas en la misma circulación de líquido exterior.

10 La invención se basa en el reconocimiento de que se pueden combinar un reactor de bucle de chorro y una nanofiltración en un dispositivo, que permite una realización económica de una hidroformilación en formato técnico a gran escala. La base para la rentabilidad del procedimiento son una estructura sencilla del procedimiento con el menor número posible de instalaciones así como una retención y recirculación claras del catalizador activo a la reacción. Un proceso reducido a componentes esenciales resulta a través de la integración directa de la separación de membrana en la circulación exterior del reactor de bucle de chorro. Esto posibilita, además, una separación del catalizador y, dado el caso, del ligando libre en condiciones de reacción.

15 Un empleo de los módulos de membrana habituales para mezclas de reacción con porciones de gas disueltas y/o no disueltas no es posible, puesto que éstas no están diseñadas para una descarga de gas suficiente en el lado del permeado y de acuerdo con la cantidad de la corriente de volumen de gas a descargar en el lado del permeado formar una contra presión, que reduce la capacidad de permeación de líquido o incluso puede conducir a una destrucción de la membrana. Se ha encontrado que es necesario el empleo de módulos de membrana que tienen por metro cuadrado de superficie de membrana activa un volumen libre en el lado del permeado de más de 0,3 decímetros cúbicos (dm^3 , corresponde a 1 litro) para corrientes de gas que aparecen en el lado del permeado. 20 Cuanto más elevada es la corriente de gas en el lado del permeado, tanto mayor debe ser el volumen libre en el lado del permeado. De manera sorprendente, se ha encontrado, además, que la retención del catalizador, en corrientes de proceso que contienen una fase de gas más tarde en el lado del permeado, se eleva con el aumento del volumen libre en el lado del permeado.

25 Por lo tanto, un desarrollo especialmente preferido de la invención prevé que en la fase de separación de la membrana esté previsto un volumen libre en el lado del permeado, que tiene al menos $0,3 \text{ dm}^3$ por m^2 de superficie de la membrana.

Como volumen en el lado del permeado se entiende el volumen que se conecta en el lado del permeado perpendicularmente a la superficie activa de la membrana. El volumen libre en el lado del permeado es la parte del volumen en el lado del permeado que – aparte del permeado, no está llena con materia.

30 En una forma de realización preferida de la invención, la bomba está constituida para el bombeo duradero de fluidos, que contienen fases líquidas y gaseosas. De manera especialmente preferida deben emplearse bombas, que pueden transportar, además, también una porción reducida de sustancia sólida.

35 Para esta finalidad son especialmente adecuadas bombas de rueda periférica. Éstas puede transportar mezclas de fluidos de forma duradera, que contienen una fase líquida y una fase gaseosas. Porciones reducidas de sustancia sólida no plantean ningún problema. Una bomba de rueda periférica es una forma de construcción especial de una bomba centrífuga con un canal periférico anular, en el que gira el rotor de la bomba. El rotor de la bomba está realizado la mayoría de las veces como disco circular con una pluralidad de proyecciones que se extienden radiales sobre el disco. Las proyecciones se extienden en la zona del canal periférico. El fluido es aspirado a través de un 40 racor de aspiración y es conducido a través del canal anular, en el que se gira el rotor de la bomba. Éste está constituido por palas rectas, que desplazan el fluido en un movimiento de rotación. En el canal periférico se transmite, por lo tanto, la energía de movimiento desde las palas sobre el medio, con lo que se eleva la presión. El fluido abandona la bomba de rueda periférica a través de un racor de salida, después de que ha atravesado el canal periférico. Las bombas de rueda periférica se pueden adquirir en el mercado de K-ENGINEERING Mischtechnik und Maschinenbau, 26871 Papenburg (Alemania) o de SPECK PUMPEN Verkaufsgesellschaft GmbH, 91231 45 Neunkirchen a. Sand (Alemania).

50 Para evitar una desactivación del catalizador y un daño de la membrana a través de desgasificación así como para conseguir una retención mejorada de la membrana, hay que desgasificar de manera controlada el permeado de la fase de separación de la membrana. Como complemento del volumen libre en el lado del permeado, dimensionado anteriormente, hay que prever una salida de gas dispuesta en el lado del permeado curso abajo detrás de la fase de separación de la membrana. Tal descarga de gas debería realizarse de la siguiente manera:

La parte esencial de la descarga de gas es un recipiente de compensación, en el que las fases líquida y gaseosa están separadas una de la otra. La corriente de permeado de dos fases es conducida al recipiente, para que se puedan separar la fase líquida y la fase de gas. En la fase de gas está colocado un dispositivo de mantenimiento de la presión, que descarga gas hasta alcanzar la presión predeterminada. Además, en el recipiente está colocada una

alimentación de gas a presión, que posibilita mantener constante la presión predeterminada del gas, por ejemplo a medida que se reduce el nivel del líquido en el recipiente.

5 La selección del material adecuado de la membrana debe realizarse teniendo en cuenta el complejo catalizador a separar. Puesto que la permeabilidad de la membrana para los diferentes ingredientes de la alimentación a separar es una función del tiempo (la membrana no es absolutamente impermeable para un catalizador, su velocidad de paso es más bien claramente más lenta en comparación con los otros participantes de la reacción), la membrana debe seleccionarse para que retenga con preferencia el complejo catalizador a separar.

10 En el procedimiento según la invención, se pueden emplear membranas, que son adecuadas en virtud de sus propiedades químicas o físicas, para retener catalizador complejo metálico orgánico de fósforo y/o ligando organofosfórico, con preferencia en una medida de al menos 50 %.

15 Membranas correspondientes pertenecen a la clase a las membranas de nanofiltración. El concepto de nanofiltración se utiliza en procedimientos de separación de membrana, que posee un límite de separación o bien límite de peso molecular (MWCO) en el intervalo de 150 g/mol a más de 1 nm. El tamaño del límite de separación (inglés: "molecular weight cut-off" - MWCO) indica el tamaño molecular o tamaño de las partículas de un componente, que posee una retención de la membrana de 90 %.

Un método habitual de determinación para el límite de separación se indica en Y.H. See Toh, X.X. Loh, K. Li, A. Bismarck, A.G. Livingston, In search of a standard method for the characterisation of organic solvent nanofiltration membranes, J. Membr. Sci., 291 (2007) 120-125.

20 La retención de la membrana R_i se calcula a partir de la concentración en el lado de la administración del componente i considerado en la membrana x_{iF} y la concentración en el lado del permeado del componente i considerado en la membrana x_{iP} como sigue:

$$R_i = 1 - X_{iP} / X_{iF}$$

Con preferencia, las membranas deberían presentar para el empleo según la invención un MWCO inferior a 1000 g/mol.

25 Otra condición previa para la utilidad de la membrana consiste en que la membrana debe ser estable frente a todos los compuestos presentes en la mezcla de reacción, en particular frente a los disolventes. Se consideran estables también membranas que experimentan – tal vez provocada a través de hinchamiento del polímero de la membrana – una modificación temporal del MWCO y/o de la permeabilidad, pero cumplen la tarea de separación durante el tiempo de funcionamiento. Además, el material de la membrana debería resistir la temperatura de la reacción. Los materiales de la membrana, que son estables y efectivos a la temperatura de la reacción, permiten prescindir de una regulación costosa de la temperatura.

30 Con preferencia se emplean membranas, que presentan una capa activa de separación de un material seleccionado de acetato de celulosa, triacetato de celulosa, nitrato de celulosa, celulosa regenerada, poliimididas, poliamidas, polieteretercetonas, polieteretercetonas sulfonadas, poliamidas aromáticas, poliamidimididas, polibenzimidazoles, polibenzimidazolonas, poliacrilonitrilo, polietiletersulfonas, poliésteres, policarbonatos, politetrafluoretilenos, fluoruro de polivinilideno, polipropileno, polidimetilsiloxano, siliconas, polifosfacenos, sulfuros de polifenilo, polibenzimidazoles, 6,6 Nylon, polisulfonas, polianilinas, poliuretano, acrilonitrilo / glicidilmetacrilato (PANGMA), politrimetilsililpropina, polimetilpentina, poliviniltrimetilsilano, alpha-óxido de aluminio, óxido de titanio, gamma-óxido de aluminio, óxido de polifenileno, óxido de silicio, óxido de zirconio, membranas cerámicas hidrófobas con silanos, como se describen en DE10308111, polímeros con microporosidad intrínseca (PIM) como PIM-1 y otras, como se describen, por ejemplo, en EP0781166 y en "Membranes" de I. Cabasso, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley and Sons, New York, 1987. Las sustancias mencionadas anteriormente pueden estar presentes, en particular, reticuladas en la capa activa de separación, dado el caso, a través de la adición de aditivos o, por decirlo así, como membranas de matriz mixta pueden estar provistas con sustancias de relleno, como por ejemplo, Nano Tubos de Carbono, Estructuras Orgánicas Metálicas o Esferas Huecas así como partículas de óxidos inorgánicos o fibras inorgánicas, como por ejemplo fibras de cerámica o fibras de vidrio.

45 De manera especialmente preferida se emplean membranas, que presentan como capa activa de separación una capa de polímero polidimetilsiloxano, poliimida, poliamidimida, acrilonitrilo/glicidilmetacrilato (PANGMA), poliamida o polieteretercetona, que están constituidas con microporosidad intrínseca (PIM) como PIM-1, o donde la capa activa de separación está constituida sobre una membrana cerámica hidrófoba. De manera muy especialmente preferida se emplean membranas de silicona o de poliamidimida. Tales membranas se pueden adquirir en el mercado.

Además de los materiales mencionados anteriormente, las membranas pueden presentar otros materiales. Especialmente las membranas pueden presentar materiales de apoyo o de soporte, sobre los que se aplica la capa activa de separación. En tales membranas compuestas, junto a la membrana propiamente dicha está todavía un material de apoyo. Una selección de materiales de apoyo se describe en EP0781166, al que se remite expresamente.

Una selección de membranas de nanofiltración que se pueden obtener en el mercado son las series MPF y Selro de Koch Membrane Systems, Inc., diferentes tipos de Solsep BV, la serie Starmem™ de Grace/UOP, la serie DuraMem™ und PuraMem™ de Evonik Industries AG, la serie Nano-Pro de Bio-Pure Technology, la HITK-T1 de IKTS, así como oNF-1, oNF-2 y NC-1 de la GMT Membrantechnik GmbH.

De acuerdo con otra forma de realización preferida de la invención, en la circulación externa de líquido, especialmente en dirección ascendente delante de la fase de separación de la membrana, está dispuesto un intercambiador de calor para calentar o refrigerar la alimentación o del permeado de la fase de separación de la membrana. El intercambiador de calor sirve, en general, para la entrada de energía térmica en el sistema en reacciones endotérmicas. En reacciones exotérmicas se disipa el valor de reacción a través del intercambiador de calor.

Para la separación de membrana puede ser ventajoso, en virtud de la temperatura de reacción, un emplazamiento delante o detrás del intercambiador de calor en la circulación exterior de líquido. Temperaturas más elevadas conducen, en general, a permeabilidades más elevadas, pero según el material de la membrana pueden conducir a una reducción de la retención de la membrana.

En otra forma de realización preferida de la invención, en el reactor de bucle de chorro se extiende un espacio de reacción en forma de tubo, en el que desembocan en común una tobera de chorro para la introducción de líquido en el espacio de reacción así como un tubo de aspiración para la aspiración del gas y en el que está prevista una salida blindada por una placa de rebote para la circulación exterior de líquido.

La tobera de chorro puede estar dirigida en el reactor que se extiende vertical hacia arriba o hacia abajo. La desembocadura común de la tobera de chorro y del tubo de aspiración provoca una mezcla intensiva de los componentes líquidos y gaseosos de la reacción (efecto de bomba de agua). El gas puede ser aspirado a través del tubo de aspiración desde fuera o desde una zona dentro del espacio de reacción, en el que se extiende una campana de gas. La salida puede estar dispuesta arriba o abajo en el reactor.

El blindaje de la salida a través de la placa de rebote reduce la entrada de burbujas de gas desde la circulación interior de líquido hasta la circulación exterior de líquido.

Para la mejora dinámica de la circulación se puede prever al menos un tubo de guía, que se extiende concéntrico a través del espacio de reacción. De esta manera, se intensifica la mezcla de fase líquida y gaseosa. También se pueden disponer varios tubos de guía alineados unos detrás de los otros. A través del tubo de guía circula entonces la mezcla de reacción en la dirección de la circulación principal, se desvía en el extremo del tubo de guía y retorna fuera del tubo de guía. El tubo de guía representa una separación constructiva de las dos direcciones de la circulación de los bucle interiores.

Cuando el reactor de bucle de chorro y la fase de separación de la membrana están dispuestos en una circulación exterior de líquido común, esto condiciona que el rendimiento a través del reactor y la membrana debe ser igual. No obstante, por razones de aparatos, la capacidad de rendimiento del reactor y de la membrana puede ser diferente. A pesar de todo, para realizar una circulación de líquido o circulación ideal sobre la membrana, es posible equipar el aparato con la capacidad de flujo baja con un conducto de derivación, que posibilita eludir parcialmente el obstáculo hidráulico. De manera correspondiente, el dispositivo presenta al menos un conducto de derivación, que está dispuesto en la circulación exterior del líquido paralelo al reactor de bucle de chorro o a la fase de separación de la membrana.

En otra forma de realización preferida del dispositivo, éste no sólo presenta un reactor de bucle de chorro, sino una pluralidad de reactores de bucle de chorro conmutables en paralelo con una circulación exterior de líquido común, de manera que la fase de separación de la membrana está dispuesta dentro de la circulación exterior de líquido común. Una pluralidad de reactores de bucle de chorro dimensionados específicamente más pequeños permite a través de la conexión y desconexión de reactores individuales una adaptación flexible de la capacidad de producción del dispositivo a las necesidades. Esto posibilita una utilización rentable del dispositivo con demanda variable.

La fase de separación de la membrana se puede realizar de manera correspondiente también en paralelo. A través de la conexión y desconexión de módulos de membrana individuales, conectados en paralelo se puede adaptar toda

- 5 la superficie de la membrana de la fase de separación de la membrana de manera flexible a la capacidad de la instalación. Un desarrollo preferido de la invención se caracteriza, por lo tanto, por una fase de separación de la membrana, que comprende una pluralidad de membranas conmutables en paralelo, de tal manera que toda la superficie activa de la fase de separación de la membrana se puede ajustar a través de la conexión y desconexión de las membranas.
- El dispositivo según la invención es adecuado de manera excelente para la conversión catalítica homogénea de un líquido con un gas y, dado el caso, con otro fluido, en el que el producto objetivo de la reacción se descarga con el permeado de la fase de separación de la membrana desde la circulación de líquido.
- 10 Por lo tanto, objeto de la invención es también un procedimiento para la reacción catalítica homogénea de un líquido con un gas y, dado el caso, con otro fluido, en donde la reacción se realiza en un dispositivo según la invención, y en donde el producto objetivo de la reacción se descarga con el permeado de la fase de separación de la membrana desde la circulación de líquido.
- 15 Especialmente cuando se utiliza una fase de separación de la membrana que dispone de un volumen libre en el lado del permeado de al menos $0,3 \text{ dm}^3$ por m^2 de superficie de la membrana, es posible procesar una circulación de líquido con porción en forma de gas. Esto es posible hasta una porción de gas de 30 % en volumen. Con porciones tan altas de gas, sin embargo, el volumen libre en el lado del permeado debe seleccionarse claramente mayor de $0,3 \text{ dm}^3$. Un desarrollo preferido del procedimiento según la invención consiste, por lo tanto, en que la circulación exterior de líquido curso arriba delante de la fase de separación de la membrana representa una mezcla, que comprende una fase líquida y una fase gaseosa distribuida dispersa entonces, siendo el volumen de la fase gaseosa entre cero y treinta por ciento.
- 20 Estas reacciones pueden ser de dos fases (líquido/gas) o de tres fases (líquido/líquido/gas o bien líquido/gas/gas). En la circulación de líquido pueden estar presentes también porciones reducidas de sustancia sólida.
- Ejemplos de reacciones realizables son oxidaciones, epoxidaciones, hidroformilaciones, hidroaminaciones, hidroaminometilaciones, hidrocianuraciones, hidrocarboxialquilación, aminaciones, amonoxidación, oximidaciones, hidroxilaciones, etoxilaciones, propoxilaciones, carboxilaciones, telomerizaciones, metátesis, acoplamientos de Suzuki o hidrogenaciones.
- 25 El dispositivo es especialmente preferido para la hidroformilación, por lo tanto, para la reacción de compuestos con enlaces dobles olefínicos con gas de síntesis para obtener aldehídos y/o alcoholes.
- La utilización del dispositivo descrito para realizar dicho procedimiento es igualmente inventivo.
- 30 El dispositivo según la invención se puede emplear, en otros, para la reacción de un líquido con un gas, presentando tanto el gas como también el líquido al menos un reactivo.
- Los productos de reacción se descargan en la fase líquida con el permeado.
- 35 En el aparato según la invención se pueden realizar reacciones en la zona de presión de 0,2 a 40 MPa (absoluta) y en la zona de temperaturas de 0 a 350°C. La reacción tiene lugar en este caso con preferencia en un catalizador disuelto homogéneo en la fase líquida.
- Con preferencia, en el dispositivo según la invención se realizar reacciones, en las que el catalizador es alimentado con la sustancia de empleo líquida y se disuelve homogénea en la fase líquida de producto/educto, como por ejemplo la fabricación de aldehídos y/o alcoholes a través de hidroformilación de compuestos con enlaces dobles olefínicos en presencia de carbonilos de cobalto o de rodio con o sin ligandos que contienen fósforo.
- 40 La invención se explica ahora en detalle a continuación con la ayuda de ejemplos de realización.
- La figura 1 muestra un dispositivo según la invención con un reactor de bucle de chorro.
- La figura 2 muestra un dispositivo según la invención con varios reactores de bucle de chorro.
- La figura 3 muestra un dispositivo según la invención con varias opciones de derivación.
- La figura 4 muestra una representación de una desgasificación.

La figura 5 muestra una representación de un volumen libre en el lado del permeado en una membrana con soporte de permeado.

La figura 6 muestra una representación de un volumen libre en el lado del permeado en una membrana sin soporte de permeado.

5 La figura 7 muestra un módulo de membrana tubular, esquemático, en vista axial.

La figura 8 muestra un módulo de membrana tubular de la figura 7 en sección longitudinal.

La figura 9 muestra un módulo de membrana tubular, que comprende un haz de membranas tubulares.

La figura 10 muestra un módulo de membrana tubular que comprende un haz de membranas tubulares con estructura de apoyo común.

10 La figura 1 muestra una primera forma de realización del dispositivo de acuerdo con la invención con un reactor de nuclear de chorro 1. El reactor de bucle de chorro 1 comprende un espacio de reacción tubular 2 en forma de un tubo de presión, que está lleno con mezcla de reacción líquida hasta un nivel determinado de líquido 3. Por encima del nivel del líquido se forma una campana de gas de participantes gaseosos de la reacción gaseosos. En virtud del equilibrio de la solución, los participantes gaseosos de la reacción están parcialmente disueltos en la mezcla de
15 reacción líquida, en parte se encuentran participantes gaseosos de la reacción como fase de gas en el líquido (en el dibujo se representan como burbujas de gas). El catalizador homogéneo está igualmente disuelto en el líquido de la reacción.

En la mezcla de reacción líquida penetra desde arriba una tobera de chorro 4, a través de la cual se inyectan participantes líquidos de la reacción con alta energía cinética. Los participantes gaseosos de la reacción llegan a
20 través de una alimentación de gas 5 al espacio de reacción 2. A la tobera de chorro 4 está asociado en la construcción un tubo de aspiración, que aspira el gas desde la parte llena con gas del espacio de reacción 2 y se mezcla con la corriente de fluido. A tal fin, las bocas del tubo de aspiración y de la tobera de chorro están estrechamente próximas y desembocan en común en el espacio de reacción. A través de la alta velocidad de la circulación de los participantes líquidos de la reacción que salen desde la tobera de chorro 4 se arrastran los
25 participantes gaseosos de la reacción (comparable con una bomba de chorro de agua).

A través del espacio de reacción 2 se extiende un tubo de guía 6, concéntrico y coaxial al tubo de presión. El tubo de guía 6 sirve para crear dentro del espacio de reacción 2 una circulación interior de líquido: El líquido de reacción inyectado circula desde la tobera de chorro 4 hacia abajo a través del tubo de guía 6 y es desviado por la placa de rebote 7 dispuesta en el otro extremo del espacio de reacción 2, de manera que la corriente circula fuera del tubo de
30 guía 6 de nuevo hacia arriba. De esta manera aparece dentro del espacio de reacción 2 una circulación interior de líquido, en la que se mezclan intensivamente y reaccionan los participantes de la reacción.

Debajo de la placa de rebote 7 está prevista una extracción 8, a través de la cual se extrae continuamente mezcla de reacción desde el espacio de reacción 2 y se alimenta a una circulación exterior de líquido 9. La placa de rebote 7 blindada la extracción 8 hacia la circulación interior de líquido, de manera que las burbujas de gas apenas llegan a la
35 circulación exterior de líquido 9. La circulación exterior de líquido está constituida, por lo tanto, predominantemente por reactivos líquidos, catalizador disuelto, y reactivos gaseosos disueltos.

Para la aplicación de la invención no tiene importancia si la tobera de chorro 4 está dirigida hacia abajo y la placa de rebote 7 está dispuesta debajo de la tobera de chorro 4. También es posible inyectar desde el fondo del reactor hacia arriba. La extracción puede estar dispuesta en ambos casos arriba y abajo en el reactor. La placa de rebote se
40 puede disponer de manera correspondiente de modo que blindada la extracción.

La circulación exterior de líquido 9 se mueve por una bomba 10. En la bomba 10 se trata de una bomba de rueda periférica, que puede transportar también mezclas de líquido/gas. Por lo tanto, las burbujas de gas insignificantes no son perjudiciales.

Curso abajo detrás de la bomba 10 está dispuesto un intercambiador de calor 11, por medio del cual se puede introducir y descargar calor, en función del tipo de reacción, en la circulación exterior de líquido 9. Además, el propio reactor de bucle de chorro 1 puede estar provisto con un intercambiador de calor, que rodea el espacio de reacción
45 (no representado).

Curso abajo detrás del intercambiador de calor 11 está dispuesta una fase de separación de membrana 12. La fase de separación de membrana puede estar también delante del intercambiador de calor. Como cada membrana, la fase de separación de membrana 12 presenta tres conexiones, a saber, alimentación 13, permeado 14 y retentado 15. La mezcla de reacción que entra a través de la alimentación 13 es separada en la membrana en permeado 14 y retentado 15. Puesto que la membrana es menor permeable para complejo catalizador disuelto que para los restantes componentes de la alimentación, el catalizador permanece a este lado de la membrana y se enriquece en el retentado 15. Con respecto al catalizador, la membrana presenta una permeabilidad mejorada de los productos valiosos, de manera que los productos valiosos se enriquecen con respecto al catalizador en el permeado 14. El permeado 14 es conducido, además, para la preparación (no se representa), el retentado 15 rico en catalizador es mezclado con educto líquido fresco 16 y es retornado al reactor 1 a través de la tobera de chorro 4.

Para evitar daños en la membrana y la desactivación del catalizador, hay que evitar una desgasificación descontrolada de participantes gaseosos disueltos de la reacción en la membrana 12 y garantizar una presión parcial-CO mínima en el permeado 14. Esto se consigue a través de un órgano de desgasificación previsto propio (ver parte inferior de la figura 4) y/o a través del dimensionado adecuado del volumen libre de la membrana (ver parte inferior de las figuras 5 a 10). Adicionalmente, el blindaje de la extracción 8 por medio de una placa de rebote 7 ayuda a evitar burbujas de gas en la alimentación 13 hacia la fase de separación de la membrana 12 en la mayor medida posible.

La figura 2 muestra una segunda forma de realización del dispositivo según la invención. Comprende tres reactores de bucle de chorro 1, 17, 18 conectados en paralelo, que está constituido cada uno por sí como el primer reactor de bucle de chorro 1 descrito. Todos los tres reactores de bucle de chorro 1, 17, 18 participan en la circulación exterior de líquido común 9, en la que se utilizan en común la bomba 10, el intercambiador de calor 11 y la fase de separación de la membrana 12. La ventaja de la conexión en paralelo es una mejor capacidad de adaptación de la instalación a la demanda variable. Con carga básica deberían funcionar dos reactores de bucle de chorro 1, 17, con más demanda se puede conectar el tercero 18, con menos demanda se puede desconectar también el segundo 17, de manera que la instalación trabaja sólo con un reactor 1. Los reactores 1, 17, 18 deben estar provistos de manera correspondiente con órganos de desconexión adecuados (no representados). A través de la conexión en paralelo conmutable es posible un mejor aprovechamiento de la instalación. Además, cada reactor individual (conectado) se puede accionar siempre en el estado operativo óptimo según la técnica de la circulación. Se evita en la mayor medida posible el funcionamiento con carga parcial. A través de la modificación del número de revoluciones se adapta la bomba a las corrientes volumétricas respectivas. La adaptación de toda la superficie activa de la fase de separación de la membrana es igualmente posible a través de la conexión paralela adecuada de varias membranas.

La figura 3 muestra diferentes desarrollos de la invención, que presentan, respectivamente, un conducto de derivación 19a, 19b, 19c, 19d.

Como se ha descrito anteriormente, la instalación según esta forma de realización comprende también un reactor de bucle de chorro 1, en cuya circulación exterior de líquido 9 están dispuestas una bomba 10 y una fase de separación de membrana 12 para la descarga del producto con el permeado 14. El educto 16 es inyectado en el reactor 1. Un intercambiador de calor opcional 11 puede estar dispuesto en la alimentación 14 y en el retentado 15 de la fase de separación de la membrana 12. El mantenimiento de la circulación de líquido 9 presupone que el volumen de masas a través del reactor 1 es exactamente del mismo tamaño que a través de la membrana (educto 16 y producto en el permeado 14 se compensan). Pero puesto que el tiempo de residencia en el reactor puede requerir otra corriente de masas, que ofrece la circulación ideal sobre la membrana, es necesario según el proceso un conducto de derivación 19, que se extiende, respectivamente, paralelo al órgano "más lento" de la instalación. De esta manera, la derivación 19a se puede extender paralela al reactor 1 más lento; para el caso de que el reactor sea más rápido, hay que asociar la derivación 19b paralelamente a la fase de separación de la membrana 12. Si el intercambiador de calor 11 representa el factor limitador, en el intercambiador de calor hay que prever en la alimentación la derivación 19c o bien en el intercambiador de calor en el retentado la derivación 19d. A través de la derivación fluye, respectivamente, una corriente parcial correspondiente por delante del órgano respectivo de la instalación. La otra parte fluye evidentemente en adelante a través del órgano. Por lo tanto, la derivación no representa un puenteo completo, sino que abre solamente una vía alternativa hidráulica favorable.

La figura 4 muestra una desgasificación opcional 20, que se puede disponer en la corriente de permeado 14 de la fase de separación de la membrana, para impedir una desgasificación descontrolada en la membrana. La desgasificación comprende un recipiente de presión 21, en el que se separan una fase líquida l y una fase gaseosa g. La fase líquida l que contiene producto es extraída a través de una extracción de producto 22. La presión de la fase gaseosa se regula por medio de reguladores 23, 24. Si la presión es demasiado grande, se extrae gas a través del regulador 23. Si cae la presión en el recipiente, lo que puede conducir a una desgasificación en la membrana, se impulsa el recipiente de presión 21 a través del regulador 24 desde fuera con gas. A través de la desgasificación 20 se puede ajustar también la presión de la transmembrana de la fase de separación de la membrana 12.

Puesto que los módulos de membrana de venta en el mercado no están en condiciones de dejar pasar porciones de gas en la corriente de líquido de manera duradera sin daños, se propone según la invención dimensionar el volumen libre en el lado del permeado con al menos $0,3 \text{ dm}^3$ por m^2 de área de la membrana. El volumen libre en el lado del permeado se explica con la ayuda de las figuras 5 a 10.

- 5 La figura 5 muestra la estructura esquemática de una fase de separación de membrana plana. La membrana comprende una capa activa de separación 25 y una capa de apoyo porosa 26 dispuesta curso abajo con el permeado. La separación se realiza en la capa activa de separación 25, la capa de apoyo 26 estabiliza la capa activa de separación 25 mecánicamente. El módulo de membrana o bien está constituido simétricamente (línea de simetría 27) o asimétricamente. En este caso, la línea 27 designa la pared opuesta del módulo de membrana. Más
10 curso abajo con el permeado puede estar previsto un soporte de permeado 28 (llamado también espaciador de permeado), por ejemplo una estructura porosa gruesa o una rejilla o una trenza.

- La alimentación 13 circula a lo largo de la capa activa de separación 25, se enriquece con sus ingredientes de permeación y abandona como retentado 15 la membrana. El permeado 14 atraviesa la capa activa de separación 26 y abandona la fase de separación de la membrana. El volumen V_P , en el lado del permeado se entiende como el
15 volumen que se conecta en el lado del permeado perpendicularmente a la superficie activa de la membrana O_A (superficie de la capa activa de separación 25). Este volumen se extiende a lo largo de la altura h hasta la línea de simetría o bien la pared 27 de la fase de separación de la membrana. De esta manera, para sistemas de membrana plana o también en aproximación para sistemas de canal plano como el elemento de arrollamiento en espiral se aplica:

20
$$V_P = O_A \cdot h.$$

El volumen V_{Pf} libre en el lado del permeado es la porción del volumen V_P en el lado del permeado que no se llena por la materia de la capa activa de separación 25, de la capa de apoyo 26 y el espaciador de permeado 28. Este espacio se ocupa por permeado en el funcionamiento. De manera correspondiente se puede medir volumétricamente a través de llenado de un líquido de ensayo (la llamada "medida por litros").

- 25 El volumen V_{Pf} libre en el lado del permeado se ajusta a través del dimensionado del espaciador de permeado 28, puesto que la porosidad de la capa activa de separación 25 está determinada por la tarea de separación y la de la capa de apoyo 26 está determinada por la carga mecánica.

El volumen V_{Pf} libre en el lado del permeado se puede ajustar según la invención para que se aplique:

$$V_{Pf} [\text{dm}^3] \geq 0,3 \cdot O_A [\text{m}^2]$$

- 30 Prescindiendo de un espaciador de permeado según la figura 6 se eleva el volumen V_{Pf} libre en el lado del permeado, si se mantienen las restantes dimensiones de la membrana.

- En las figuras 5 y 6, la membrana ha sido atravesada desde fuera hacia dentro. Existen también módulos de membranas, en los que las membranas son atravesadas desde dentro hacia fuera. De esta manera, la figura 7
35 esboza un módulo de membrana tubular, en el que la alimentación 13 y el permeado 15 circulan axialmente a través de un canal interior cilíndrico 29, que está rodeado por la capa activa de separación 25. A ésta sigue radialmente hacia fuera la capa de apoyo 26. El permeado 14 fluye a través de un canal exterior anular 30 desde el módulo de membrana, que rodea la capa de apoyo 26 y está cerrado por la pared 27 del módulo de membrana hacia fuera. El volumen V_P en el lado del permeado se calcula, por lo tanto, a partir del producto de la superficie activa de la membrana A y la altura h .

- 40 La figura 8 muestra una sección longitudinal a través del módulo de membrana tubular de la figura 7.

- La figura 9 muestra una variante de un módulo de membrana tubular, en el que una pluralidad de canales interiores cilíndricos 29 están agrupados dentro de la pared 27 de un tubo. Cada canal interior 29 está rodeado por una capa cilíndrica 25 activa de separación y por una capa de apoyo cilíndrica 26. Durante el cálculo del volumen en el lado del permeado hay que tener en cuenta, por lo tanto, la densidad de empaquetadura de los canales 29. Para la
45 superficie activa de la membrana O_A hay que aplicar la suma de las superficies envolventes, formadas por la capa activa de separación 25, de los canales interiores 29. A través de la desconexión selectiva de los canales interiores 29 individuales por medio de órganos de desconexión adecuados se puede realizar una conexión en paralelo conmutable de las membranas. De esta manera, es posible una adaptación flexible de toda la superficie activa de la fase de separación de la membrana en la posición necesaria.

La figura 10 muestra otra variante de un módulo de membrana tubular, en el que una pluralidad de canales interiores 29 están agrupados dentro de la pared 27 de un tubo, donde los canales interiores 29 forman, sin embargo, una estructura de apoyo común 26.

- 5 Con la combinación según la invención de un reactor de bucle de chorro con una fase de separación de la membrana se pueden realizar reacciones gas/líquido, especialmente hidroformilaciones, de manera más económica que con reactores empleados tradicionalmente en la industria.

Ejemplos

1. Ensayo previo de la membrana

- 10 Para la selección previa de membranas adecuadas se realizaron ensayos para la determinación del flujo de permeado y medición de la retención. En un recipiente de 5L se colocó una mezcla de reacción de una hidroformilación de 1-penteno. La composición de la mezcla de reacción se indica en la Tabla X. Como sistema ligando-catalizador están contenidos 10 mg/kg Rhodium y 1170 mg/kg Alkanox P-24 (CAS-Nr. 26741-53-7).

Tabla X

1-Penteno	2-metilpentanal	Hexanal	Resto
[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]
6,996	47,960	43,932	1,112
6,894	47,774	43,585	1,747

- 15 La mezcla de reacción se condujo a 25°C, con una diferencia de presión transmembrana de 4 bares y un desbordamiento de 200 l/h sobre las membranas ensayadas.

Se ensayaron membranas monocanal TiO₂ del tipo Innopor® nano con un tamaño medio de los poros de 0,9 nm, un límite de separación de 450 Da y una porosidad abierta de 0,3 a 0,4 de la Firma Innopor GmbH. Con una longitud de canal de 500 mm y un diámetro interior de 7 mm resulta una superficie activa de la membrana de aproximadamente 100 cm².

- 20 Los resultados de las mediciones de permeabilidad se muestran en la Tabla Y. Resultan permeabilidades en dos órdenes de magnitud diferentes. Cuatro de ocho membranas ensayadas están en el intervalo de 0,8 a 2,9 kg/(m²h bar). Las otras cuatro membranas están en el intervalo de 18 a 37 Kg/(m²hbar)

Tabla Y:

Membrana	Permeabilidad
Número	[kg/(m ² h bar)]
1	0,8
2	19
3	37
4	18
5	29
6	1,6
7	1,5
8	2,9

- 25 En otro ensayo para la determinación de la retención se llenó isopropanol en el recipiente, Como marcador para la determinación de la retención se utilizó Bengalrosa (Cas-Nr. 11121-48-5) con una masa molar de 974 g/mol. Para las membranas con permeabilidades en el intervalo de 0,8 a 2,9 kg/(m²h bar), resultaron retenciones de 93 a 97 %. Para las membranas con permeabilidades en el intervalo de 18 a 37 kg/(m²h bar), resultaron retenciones de 55 a 61 %. Puesto que las membranas tenían según el fabricante un límite de separación de 450 g/mol, las membranas con la permeabilidad alta y la retención baja para Bengalrosa se desecharon como defectuosas.

- 30 **2. Ejemplo según la invención (0,9 nm)**

En una instalación de ensayo representada en la figura 1 con un reactor de bucle de chorro (1) se realizaron reacciones de hidroformilación de 1-penteno (16) con gas de síntesis (5) para obtener los aldehídoisómeros

correspondientes. En la circulación de líquido (9) impulsada por una bomba de rueda periférica (10) se realizó una separación y retorno del sistema de ligando-catalizador por medio de una fase de separación de membrana (12) para la reintroducción continua del sistema de ligando-catalizador en la reacción de hidroformilación en el reactor de bucle de chorro (1).

- 5 Para la reacción se añadió al reactor 1-penteno (16) con exclusión de oxígeno continuamente de acuerdo con la salida de producto de reacción sobre el permeado de la fase de separación de membrana. El precursor de catalizador era rodioacetilacetonaodicarbonilo (CAS-Nr. 14847-82-9). Como ligando se utilizó Alkanox P-24 (CAS-Nr. 26741-53-7). La concentración de rodio y la concentración de ligando en el reactor de bucle se mantuvo a través de una dosificación continua constantemente en 10 mg/kg o bien 1170 mg/kg. La reacción se realizó bajo 50 bares de presión de gas de síntesis (CO/H₂, relación de masas 1:1), a 110°C.

El producto de reacción se condujo continuamente sobre una fase de separación de la membrana (12) realizada como membrana de nanofiltración de una fase. La presión transmembrana se formó a través de la presión del reactor y una presión (14) en el lado del permeado regulada. El rebosamiento deseado de 500 kg/h sobre el lado de alta presión de la membrana se ajusta a través de la bomba de rueda periférica.

- 15 En el módulo de membrana de la fase de separación de la membrana (12), se incorporó la membrana Número 1 del Ejemplo 1.

- 20 Con una longitud del canal de 500 mm y un diámetro interior de 7 mm resulta una superficie activa de la membrana de aproximadamente 100 cm². El volumen libre en el lado del permeado con respecto a la superficie de la membrana es mayor que 0,5 dm³/m². La membrana se rebosó con 4,4 m/s. La temperatura en la etapa de separación de la membrana era 102°C. Para la estabilización del complejo de ligando-catalizador se mantuvo en el lado del permeado una presión del gas de síntesis (CO/H₂, relación de masas 1:1) de 10 bares con un dispositivo según la figura 4, con lo que con una presión de 50 bares en el lado del retentado se ajustó una presión transmembrana de 40 bares. La baja presión en el lado del permeado conduce a una desgasificación de gas de síntesis. La corriente de permeado de dos fases (14) se conduce a través de una instalación de desgasificación (figura 4).

- 25 En la fase de separación de la membrana se ha extraído permeado (14) desde el sistema a través de la membrana, que está constituido predominantemente de producto de reacción. El catalizador así como el ligando Alkanox ha sido retenido en la mayor medida posible por la membrana y se enriquecen en el retentado (15). El retentado (15) ha sido retornado continuamente de retorno al reactor de bucle de chorro (1).

- 30 La cadena de proceso fue evaluada con la ayuda de datos de medición y de análisis, que se obtuvieron a través de análisis cromatográfico de gas, análisis-HPLC, espectroscopía de absorción atómica y espectroscopia de emisión óptica con plasma de alta frecuencia acoplado por inducción. La reacción fue investigada con respecto a la conversión en 1-penteno así como el rendimiento y la selectividad en aldehído. La fase de separación de la membrana (12) fue investigada con respecto a flujo de permeado y retención para rodio y ligando. La conversión de 1-penteno era 95 % y la selectividad de aldehído era 98%.

- 35 La membrana de monocanal TiO₂ del tipo Innopor® nano mostró con potencias específicas de flujo de permeado entre 53 y 57 kg/m²h frente al rodio una retención de la membrana entre 88 y 92 %. La retención del ligando era 83%.

- 40 El ejemplo muestra que con la fase de separación de membrana seleccionada en la circulación de líquido del reactor de bucle, el catalizador homogéneo podría ser retenido cuantitativamente y se podría retornar al reactor de bucle. El volumen de permeado libre específico suficientemente alto de la fase de separación de membrana posibilitó una retención alta del sistema catalizador y un flujo de permeado bueno ilimitado a pesar de la desgasificación en el lado del permeado. Además, se retuvo el catalizador en las condiciones seleccionadas en forma activa con una nanofiltración.

3. Ejemplo según la invención (3 nm)

- 45 En una instalación de ensayo representada en la figura 1 con un reactor de bucle de chorro (1) se realizaron reacciones de hidroformilación de 1-penteno (16) con gas de síntesis (5) para obtener los aldehídoisómeros correspondientes. En la circulación de líquido (9) impulsada por una bomba de rueda periférica (10) se realizó una separación y retorno del sistema de ligando-catalizador por medio de una fase de separación de membrana (12) para la reintroducción continua del sistema de ligando-catalizador en la reacción de hidroformilación en el reactor de bucle de chorro (1).

5 Para la reacción se añadió al reactor 1-penteno (16) con exclusión de oxígeno continuamente de acuerdo con la salida de producto de reacción sobre el permeado de la fase de separación de membrana. El precursor de catalizador era rodioacetilacetatonadodicarbonilo (CAS-Nr. 14847-82-9). Como ligando se utilizó Alkanox P-24 (CAS-Nr. 26741-53-7). La concentración de rodio y la concentración de ligando en el reactor de bucle se mantuvo a través de una dosificación continua constantemente en 10 mg/kg o bien 1170 mg/kg. La reacción se realizó bajo 50 bares de presión de gas de síntesis (CO/H₂, relación de masas 1:1), a 110°C.

10 El producto de reacción se condujo continuamente sobre una fase de separación de la membrana (12) realizada como membrana de nanofiltración de una fase. La presión transmembrana se formó a través de la presión del reactor y una presión (14) en el lado del permeado regulada. El rebosamiento deseado de 500 kg/h sobre el lado de alta presión de la membrana se ajusta a través de la bomba de rueda periférica.

En el módulo de membrana de la fase de separación de membrana (12) se formó un prototipo de una membrana hidrófoba a través de silanización como tubo monocanal por el Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS. El soporte estaba constituido de Al₂O₃ con un tamaño medio de los poros de 3 µm y una capa de la membrana hidrófoba basada en una capa de ZrO₂ con un diámetro medio de los poros de 3 nm.

15 Con una longitud del canal de 500 mm y un diámetro interior de 7 mm resulta una superficie activa de la membrana de aproximadamente 100 cm². El volumen libre en el lado del permeado con respecto a la superficie de la membrana es mayor que 0,5 dm³/m². La membrana fue rebosada con 4,4 m/s. La temperatura en la capa de separación de la membrana era 101°C. Para la estabilización del complejo de ligando-catalizador se mantuvo en el lado del permeado una presión parcial de síntesis (CO/H₂, relación de masas 1:1) de 10 bares con un dispositivo según la figura 4, con lo que se ajustó, con una presión en el lado del retentado de 50 bares, una presión transmembrana de 40 bares. La baja presión del lado del permeado conduce a una desgasificación de gas de síntesis. La corriente de permeado (14) de dos fases se alimenta a una instalación desgasificación (figura 4).

25 En la fase de separación de membrana se extrajo del sistema a través de la membrana permeado (14) que está constituido predominantemente de producto de reacción. El catalizador así como el ligando Alkanox se retuvieron en gran medida por la membrana y se enriquecieron en el retentado (15). El retentado (15) se condujo continuamente de retorno al reactor de bucle de chorro (1).

30 La cadena de proceso fue evaluada con la ayuda de datos de medición y de análisis, que se obtuvieron a través de análisis cromatográfico de gas, análisis-HPLC, espectroscopía de absorción atómica y espectroscopía de emisión óptica con plasma de alta frecuencia acoplado por inducción. La reacción fue investigada con respecto a la conversión en 1-penteno así como el rendimiento y la selectividad en aldehído. La fase de separación de la membrana (12) fue investigada con respecto a flujo de permeado y retención para rodio y ligando. La conversión de 1-penteno era 94 % y la selectividad de aldehído era 98%

La membrana de prototipo mostró con potencias específicas de flujo de permeado entre 96 y 98 kg/m²h frente al rodio una retención de la membrana entre 73 y 74 %. La retención del ligando era 64 %.

35 También el ejemplo 2 ejemplo muestra que con la fase de separación de membrana seleccionada en la circulación de líquido del reactor de bucle, el catalizador homogéneo podría ser retenido cuantitativamente y se podría retornar al reactor de bucle. El volumen de permeado libre específico suficientemente alto de la fase de separación de membrana posibilitó una retención alta del sistema catalizador y un flujo de permeado bueno ilimitado a pesar de la desgasificación en el lado del permeado. Además, se retuvo el catalizador en las condiciones seleccionadas en forma activa con una nanofiltración.

4. Ejemplo

45 En este ejemplo debe mostrarse la influencia de la carga de gas en condiciones lo más constantes posibles en la fase de separación de membrana con respecto a la presión de retentado, presión de permeado y temperatura. A tal fin se amplió la estructura de ensayo del ejemplo 2 y ejemplo 3 según la figura 1 con una bomba generadora de presión en la circulación de líquido (9) después del reactor de bucle (1) y delante del conducto de derivación (19a, figura 3). Esto es necesario, puesto que en los ensayos la presión de alimentación de la membrana debe estar en parte por encima de la presión de gas de síntesis en el reactor. La bomba de rueda periférica (10) genera, además, el rebosamiento de la fase de separación de membrana.

50 En el reactor de bucle de chorro (1) se colocó el producto de hidroformilación de 1-penteno (16) según la composición de la Tabla X del ejemplo 1. En la circulación de líquido (9) accionada por la bomba de rueda periférica (10) se realizó una separación y retorno del sistema de ligando-catalizador por medio de una fase de separación de membrana (12) hacia el sistema de ligando-catalizador en el reactor de bucle de chorro (1).

La presión de gas de síntesis (CO/H₂, relación de masas 1:1) se varió en el reactor de bucle de chorro (1) de 10, 20, 30, 40, 50 bares.

5 El producto de reacción impulsado con gas de síntesis fue guiado continuamente sobre una fase de separación de membrana (12) realizada como membrana de nanofiltración de una fase. La presión de transmembrana necesaria se mantiene a través de la bomba adicional en la circulación de líquido en 40 bares. El rebosamiento deseado de 500 kg/h sobre el lado de alta presión de la membrana se ajusta a través de la bomba de rueda periférica.

10 En el módulo de membrana de la fase de separación de membrana (12) era la membrana Número 1 del Ejemplo 1. Con una longitud del canal de 500 mm y un diámetro interior de 7 mm resulta una superficie activa de la membrana de aproximadamente 100 cm². El volumen libre en el lado del permeado con respecto a la superficie de la membrana es mayor que 0,5 dm³/m². La membrana se rebosó con 4,4 m/s. La temperatura en la etapa de separación de la membrana era 60°C. Para la estabilización del complejo de ligando-catalizador se mantuvo en el lado del permeado una presión del gas de síntesis (CO/H₂, relación de masas 1:1) de 10 bares con un dispositivo según la figura 4, con lo que con una presión de 50 bares en el lado del retentado se ajustó una presión transmembrana de 40 bares. La baja presión en el lado del permeado conduce a una desgasificación de gas de síntesis. La corriente de permeado de dos fases (14) se conduce a través de una instalación de desgasificación (figura 4).

15 En la fase de separación de membrana se extrajo del sistema a través de la membrana permeado (14) que está constituido predominantemente de producto de reacción. El complejo de rodio así como el ligando se retuvieron en gran medida por la membrana y se enriquecieron en el retentado (15). El retentado (15) se condujo continuamente de retorno al reactor de bucle de chorro (1).

20 La cadena de proceso fue evaluada con la ayuda de datos de medición y de análisis, que se obtuvieron a través de análisis cromatográfico de gas, análisis-HPLC, espectroscopía de absorción atómica y espectroscopia de emisión óptica con plasma de alta frecuencia acoplado por inducción. La fase de separación de membrana (12) fue investigada con respecto al flujo de permeado y la retención de rodio y ligando. Los resultados del ejemplo se agrupan en la Tabla Z1:

25 Tabla Z1

Gas de síntesis [bar]	TMP [bar]	Temperatura [°C]	Flujo de permeado [kg/(m ² h)]	Retención-Rh [%]
10	40	60	28,2	91,1
20	40	60	30,1	89,8
30	40	60	29,4	90,5
40	40	60	28,4	91,3
50	40	60	29,7	90,0

Este ejemplo muestra que la presión de gas de síntesis en el reactor y, por lo tanto, la cantidad de gas de síntesis disuelto con un volumen libre en el lado del permeado con respecto a la superficie de la membrana de más de 0,5 dm³/m² no tiene ninguna influencia sobre el flujo de permeado.

30 5. Contraejemplo en el arrollamiento de la membrana

35 En este ejemplo debe mostrarse la influencia de la carga de gas en condiciones lo más constantes posibles en la fase de separación de membrana con respecto a la presión de retentado, presión de permeado y temperatura. A tal fin se amplió la estructura de ensayo del ejemplo 2 y ejemplo 3 según la figura 1 con una bomba generadora de presión en la circulación de líquido (9) después del reactor de bucle (1) y delante del conducto de derivación (19a, figura 3). Esto es necesario, puesto que en los ensayos la presión de alimentación de la membrana debe estar en parte por encima de la presión de gas de síntesis en el reactor. La bomba de rueda periférica (10) genera, además, el rebosamiento de la fase de separación de membrana.

40 En el reactor de bucle de chorro (1) se colocó el producto de hidroformilación de 1-penteno (16) según la composición de la Tabla X del ejemplo 1. En la circulación de líquido (9) accionada por la bomba de rueda periférica (10) se realizó una separación y retorno del sistema de ligando-catalizador por medio de una fase de separación de membrana (12) hacia el sistema de ligando-catalizador en el reactor de bucle de chorro (1). La presión de gas de síntesis (CO/H₂, relación de masas 1:1) se varió en el reactor de bucle de chorro (1) de 10, 20, 30, 40, 50 bares.

El producto de reacción impulsado con gas de síntesis fue guiado continuamente sobre una fase de separación de membrana (12) realizada como membrana de nanofiltración de una fase. La presión de transmembra necesaria se mantiene a través de la bomba adicional en la circulación de líquido en 40 bares. El rebosamiento deseado de 250 kg/h sobre el lado de alta presión de la membrana se ajusta a través de la bomba de rueda periférica.

5 En el módulo de membrana de la fase de separación de membrana (12) se formó un arrollamiento de membrana de 1,8" por 12" con una membrana del tipo ONF2 de la Firma GMT Membrantechnik GmbH. El espaciador de alimentación tenía una altura de 31 mm y el espaciador de permeado tenía una altura de 10 mm. De ello resulta una superficie activa de la membrana de aproximadamente 0,1 m². El volumen libre en el lado del permeado con respecto a la superficie de la membrana es inferior a 0,1 dm³/m². La temperatura en la etapa de separación de la membrana era 60°C. Para la estabilización del complejo de ligando-rodio se mantuvo en el lado del permeado una presión de gas de síntesis (CO/H₂, relación de masas 1:1) de 10 bares con un dispositivo según la figura 4, con lo que se ajustó a una presión en el lado del retentado de 50 bares una presión transmembra de 40 bares. La baja presión del lado de permeado conduce según la altura de la presión de gas de síntesis en el reactor de bucle a una cantidad correspondiente de gas de síntesis a desgasificar en el lado del permeado. La corriente de permeado de dos fases (14) se conduce a una instalación de desgasificación (figura 4).

En la fase de separación de la membrana se ha extraído permeado (14) desde el sistema a través de la membrana, que está constituido predominantemente de producto de reacción. El complejo de rodio así como el ligando ha sido retenido en la mayor medida posible por la membrana y se enriquecen en el retentado (15). El retentado (15) ha sido retornado continuamente de retorno al reactor de bucle de chorro (1).

20 La cadena de proceso fue evaluada con la ayuda de datos de medición y de análisis, que se obtuvieron a través de análisis cromatográfico de gas, análisis-HPLC, espectroscopia de absorción atómica y espectrometría de emisión óptica con plasma de alta frecuencia acoplado por inducción. La fase de separación de la membrana (12) fue investigada con respecto a flujo de permeado y retención para rodio y ligando. Los resultados del ejemplo se agrupan en la Tabla Z2:

25 Tabla Z2:

Gas de síntesis [bar]	TMP [bar]	Temperatura [°C]	Flujo de permeado [kg/(m ² h)]	Retención-Rh [%]
10	40	60	114	96,4
20	40	60	114	94,8
30	40	60	113	96,3
40	40	60	101	93,3
50	40	60	79	94,0

Este ejemplo muestra que la presión de gas de síntesis en el reactor y, por lo tanto, la cantidad de gas de síntesis disuelto no tiene ninguna influencia sobre el flujo de permeado. Cuando más gas de síntesis se puede desgasificar sobre el lado del permeado, tanto menor es el flujo de permeado de la membrana. En el ejemplo, el flujo de permeado con una presión del gas de síntesis típica de la reacción de 50 bares es un 31 % menor que con una presión de gas de síntesis de 10 a 20 bares en el reactor. La causa de ello es el volumen demasiado reducido en el lado del permeado inferior a 0,1 dm³/m².

6. Ejemplo : Ensayo de larga duración

35 La membrana del ejemplo 5 fue investigada en un ensayo de larga duración. La conducción de la reacción corresponde a los ejemplos 2 y 3. La reacción fue realizada bajo 50 bares de presión de gas de síntesis (CO/H₂, relación de masas 1:1) a 110°C.

El producto de reacción se condujo primero sobre un intercambiador de calor (11, figura 3) y a continuación sobre una fase de separación de membrana (12) realizada como membrana de nanofiltración de una fase. La temperatura en la etapa de separación de la membrana era 60°C. La presión transmembra necesaria se formó a través de la presión del reactor y una presión regulada (14) en el lado del permeado. El rebosamiento deseado de 250 kg/h sobre el lado de alta presión de la membrana se ajustó a través de la bomba de rueda periférica. Para la estabilización del complejo de ligando-catalizador se mantuvo en el lado del permeado una presión del gas de síntesis (CO/H₂, relación de masas 1:1) de 10 bares con un dispositivo según la figura 4, con lo que con una presión de 50 bares en el lado del retentado se ajustó una presión transmembra de 40 bares. La baja presión en el lado del permeado conduce a una desgasificación de gas de síntesis. La corriente de permeado de dos fases (14) se conduce a través de una instalación de desgasificación (figura 4). Un segundo intercambiador de calor (11, figura 3) en la circulación de líquido calienta el circuito de nuevo a temperatura de reacción.

En la fase de separación de la membrana se ha extraído permeado (14) desde el sistema a través de la membrana, que está constituido predominantemente de producto de reacción. El complejo de rodio así como el ligando ha sido retenido en la mayor medida posible por la membrana y se enriquecen en el retentado (15). El retentado (15) ha sido retornado continuamente de retorno al reactor de bucle de chorro (1).

5 La cadena de proceso fue evaluada con la ayuda de datos de medición y de análisis, que se obtuvieron a través de análisis cromatográfico de gas, análisis-HPLC, espectroscopía de absorción atómica y espectrometría de emisión óptica con plasma de alta frecuencia acoplado por inducción. La reacción fue investigada con respecto a la conversión en 1-penteno así como el rendimiento y la selectividad en aldehído. La fase de separación de la membrana (12) fue investigada con respecto a flujo de permeado y retención para rodio y ligando. La conversión de 10 1-penteno era 93% y la selectividad de aldehído era 98%.

El arrollamiento de la membrana ONF2 mostró con potencias de flujo de permeado específicas entre 73 y 77 kg/m²h. La retención de rodio se redujo dentro de 9 semanas sólo en una medida no esencial de 93 a 94 % a 90 %. En la 10^a semana, sin embargo, se midió todavía una retención del 34 %. Tal daño de la membrana no aparece en el caso de una circulación monofásica en el espacio de permeado de tal arrollamiento de la membrana.

15 Lista de signos de referencia

	1	Reactor de bucle de chorro
	2	Espacio de reacción
	3	Nivel de líquido
	4	Tobera de chorro
20	5	Alimentación de gas
	6	Tubo de guía
	7	Placa de rebote
	8	Extracción
	9	Circulación exterior de líquido
25	10	Bomba
	11	Intercambiador de calor
	12	Fase de separación de membrana
	13	Alimentación
	14	Permeado
30	15	Retentado
	16	Educto
	17	Segundo reactor de bucle de chorro
	18	Tercer reactor de bucle de chorro
	19	Conducto de derivación
35	20	Desgasificación
	21	Recipiente de presión
	22	Extracción de producto
	23	Regulador de la extracción de gas
	24	Regulador de aportación de gas
40	g	Fase gaseosa en el recipiente de presión
	l	Fase líquida en el recipiente de presión
	25	Capa activa de separación
	26	Capa de apoyo / estructura de apoyo
	27	Línea de simetría / pared
45	28	Espaciador de permeado
	V _P	Volumen en el lado del permeado
	V _{Pf}	Volumen libre en el lado del permeado
	O _A	Superficie activa de la membrana
	h	Altura
50	29	Canal interior
	30	Canal exterior

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Dispositivo para la conversión catalítica homogénea continua de un líquido con un gas y, dado el caso, con otro fluido, en el que el dispositivo comprende al menos un reactor con una circulación exterior de líquido, accionada por una bomba, y en el que el dispositivo presenta al menos una fase de separación de membrana que retiene con preferencia el catalizador homogéneo con un límite de peso molecular (MWCO) de 150 g/mol a menos de 1000 g/mol, caracterizado por que en el reactor se trata de un reactor de bucle de chorro, por que la bomba y la fase de separación de membrana están dispuestas en la misma circulación exterior de líquido, y por que en la fase de separación de membrana está previsto un volumen libre en el lado de permeado, que es al menos 0,3 dm³ por m² de superficie de la membrana.
- 10 2.- Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado por que la bomba está construida para el bombeo duradero de fluido, que contienen fases líquida y gaseosa.
- 3.- Dispositivo según la reivindicación 2, caracterizado por que en la bomba se trata de una bomba de rueda periférica.
- 15 4.- Dispositivo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por una descarga de gas dispuesta en el lado del permeado curso abajo detrás de la fase de separación de membrana.
- 5.- Dispositivo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la circulación exterior de líquido, especialmente curso arriba delante de la fase de separación de membrana está dispuesto un intercambiador de calor para calentar o refrigerar la alimentación o el permeado de la fase de separación de membrana.
- 20 6.- Dispositivo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en el reactor de bucle de chorro se extiende un espacio de reacción en forma de tubo, en el que desembocan en común una tobera de chorro para la inyección del líquido en el espacio de reacción así como un tubo de aspiración para la aspiración del gas, y en el que está prevista una extracción blindada por la placa de rebote para la circulación exterior de líquido.
- 25 7.- Dispositivo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por al menos un conducto de derivación, que está dispuesto en la circulación exterior de líquido paralelamente al reactor de bucle de chorro o a la fase de separación de la membrana.
- 8.- Dispositivo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que está prevista una pluralidad de reactores de bucle de chorro conmutables en paralelo con una circulación exterior común de líquido, en el que la fase de separación de membrana está dispuesta dentro de la circulación exterior común de líquido.
- 30 9.- Dispositivo según la reivindicación 8, caracterizado por que la fase de separación de membrana comprende una pluralidad de membranas conmutables en paralelo, de tal manera que toda la superficie activa de la membrana de la fase de separación de membrana es ajustable a través de conexión y desconexión de las membranas.
- 35 10.- Procedimiento para la conversión catalítica homogénea de un líquido con un gas y, dado el caso, otro fluido, caracterizado por que la conversión se realiza en un dispositivo según una de las reivindicaciones 1 a 9 y por que el producto objetivo de la conversión se descarga con el permeado de la fase de separación de la membrana desde la circulación de líquido.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que la circulación exterior de líquido curso arriba delante de la fase de separación de la membrana representa una mezcla, que comprende una fase líquida y una fase gaseosa distribuida dispersa, en donde la porción de volumen de la fase gaseosa está entre cero y treinta por ciento.
- 40 12.- Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, caracterizado por que en el dispositivo se realizan oxidaciones, epoxidaciones, hidroformilaciones, hidroaminaciones, hidroaminometilaciones, hidrocianuraciones, hidrocarboxialquilación, aminaciones, amonoxidación, oximidaciones, hidroxilaciones, etoxilaciones, propoxilaciones, carboxilaciones, telomerizaciones, metátesis, acoplamientos de Suzuki o hidrogenaciones.
- 45 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que se convierten compuestos con enlaces dobles olefínicos a través de hidroformilación con gas de síntesis en aldehídos y/o alcoholes.

14.- Utilización del dispositivo según una de las reivindicaciones 1 a 9 para la realización de conversiones catalíticas homogéneas, especialmente para la hidroformilación.

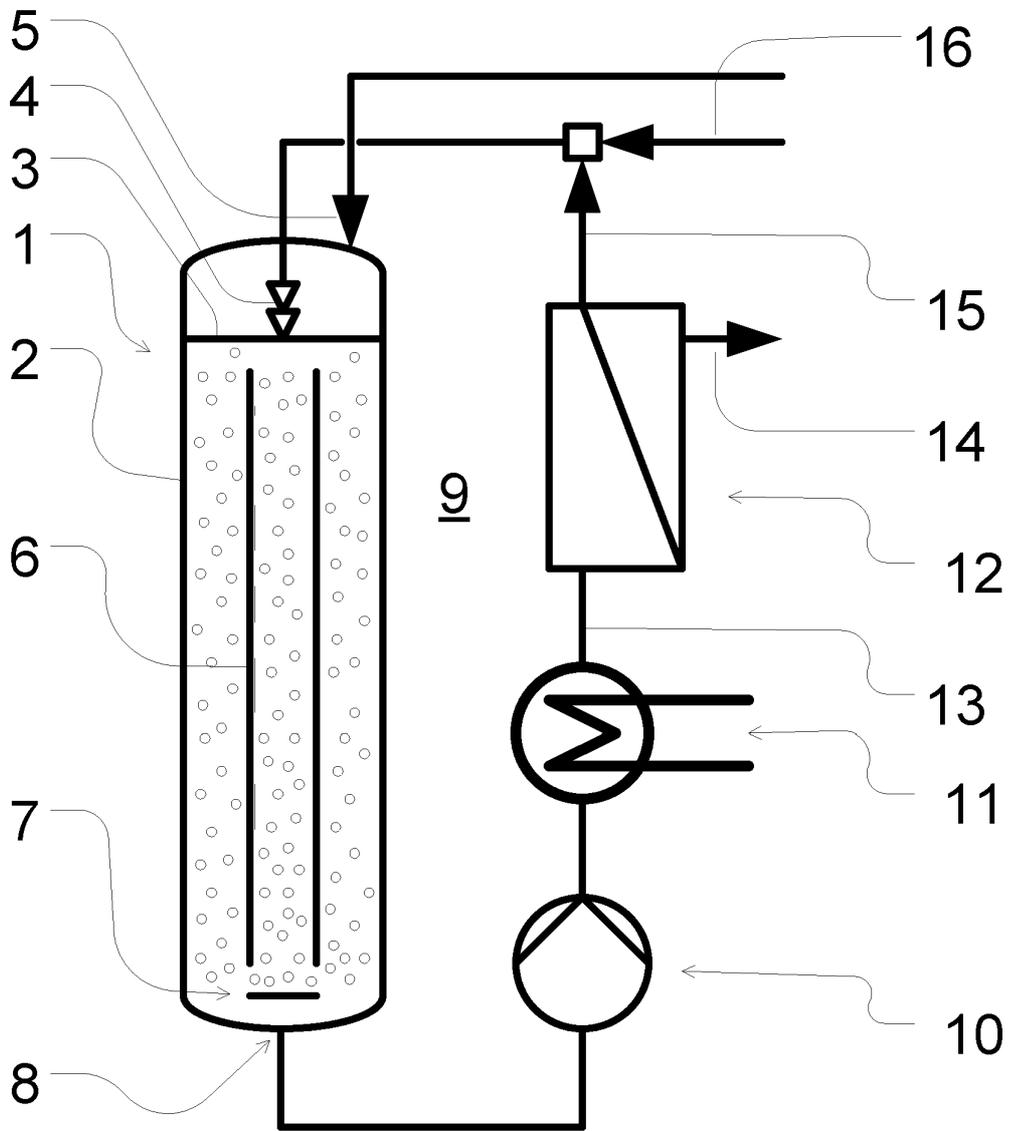
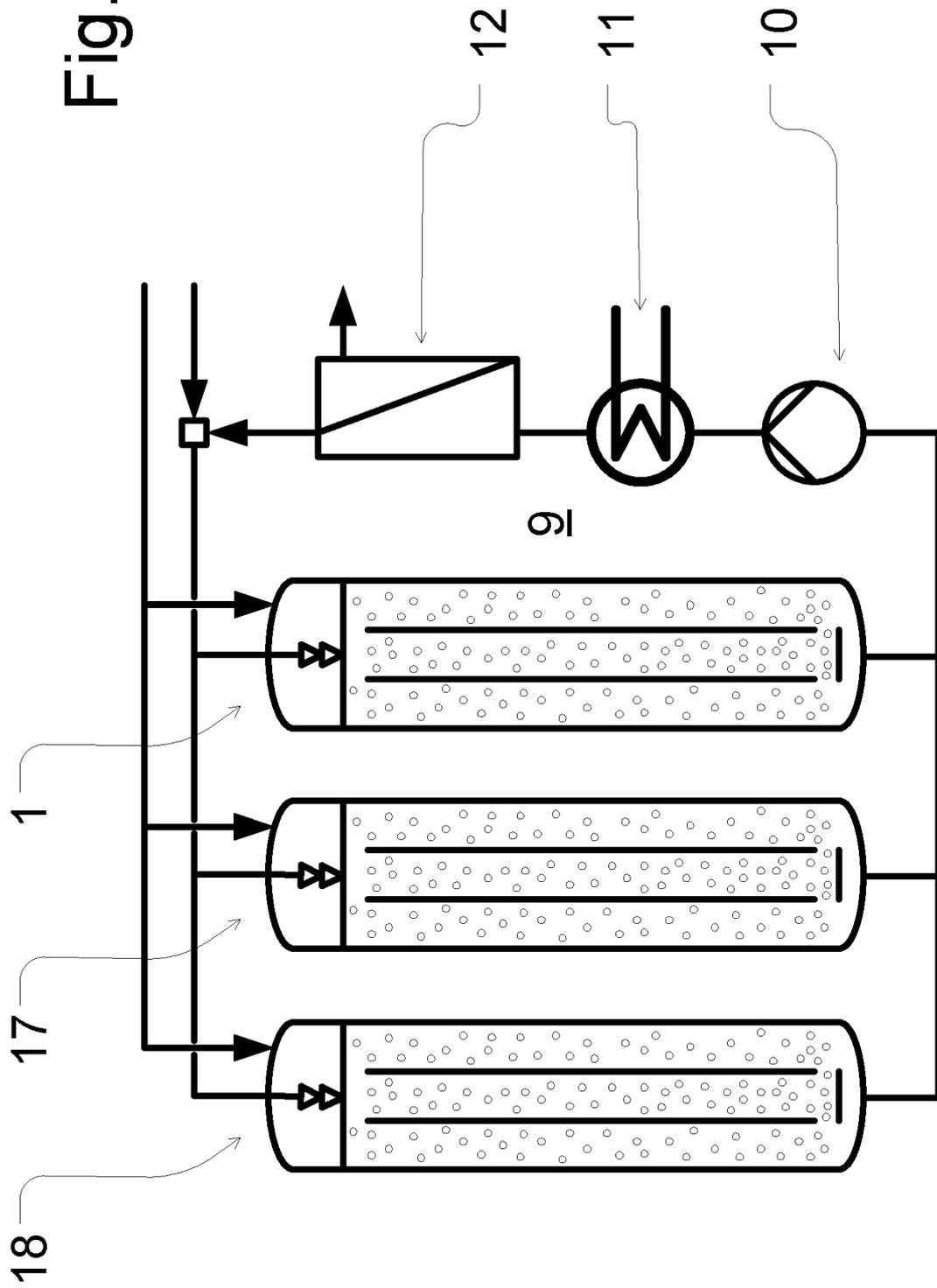


Fig. 1

Fig. 2



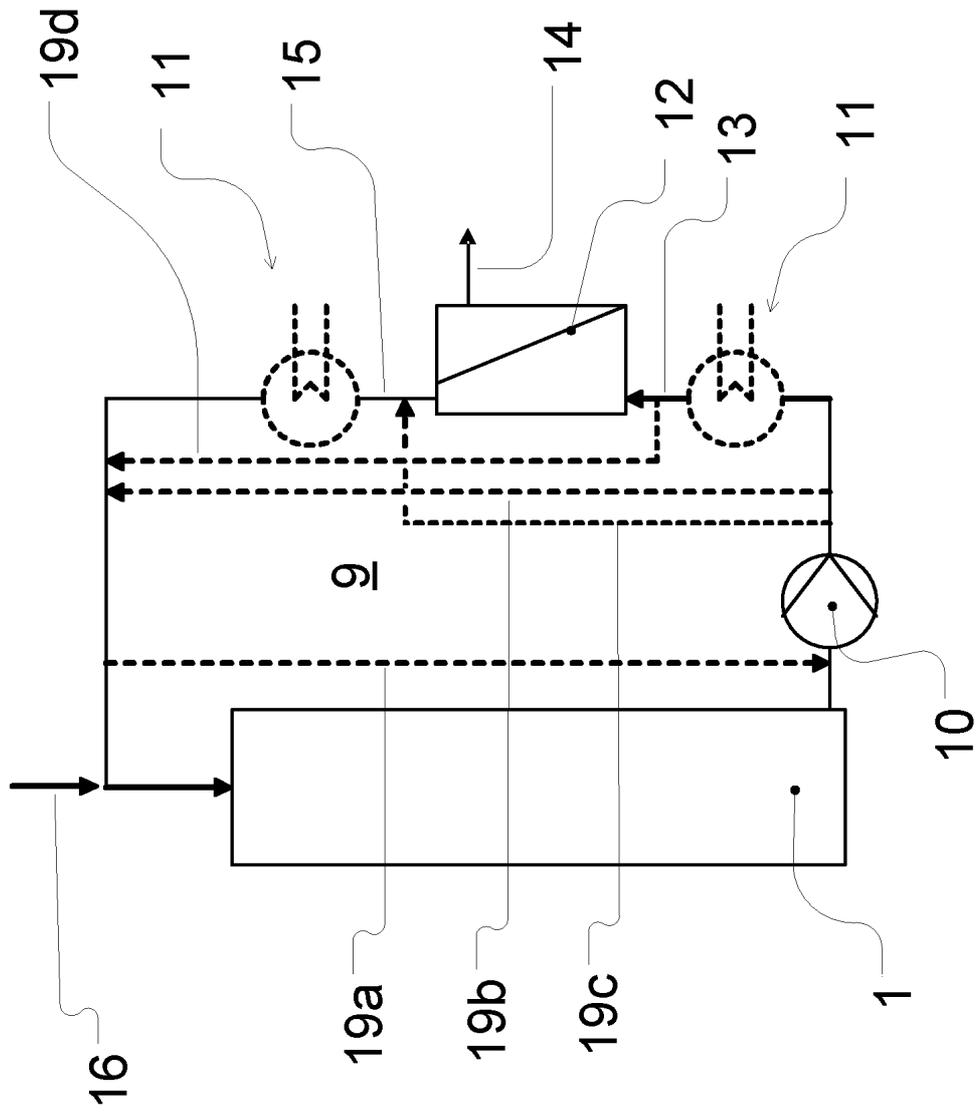


Fig. 3

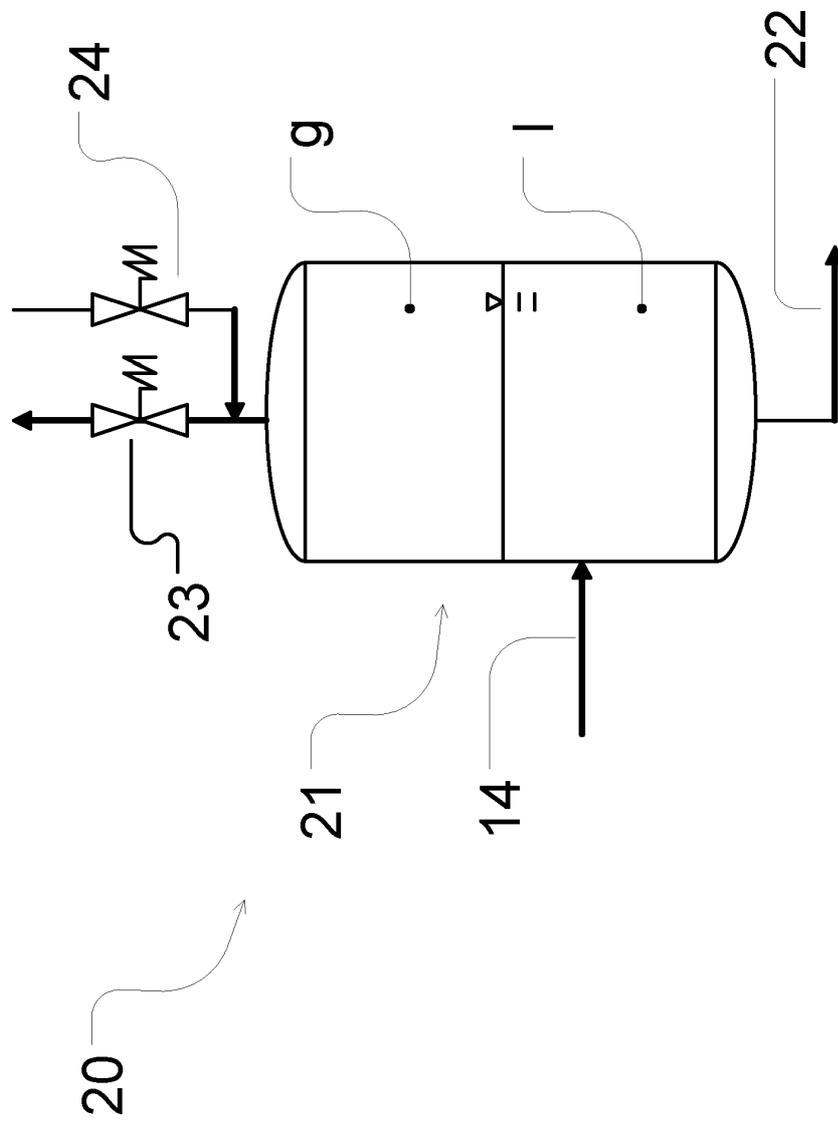


Fig. 4

Fig. 5

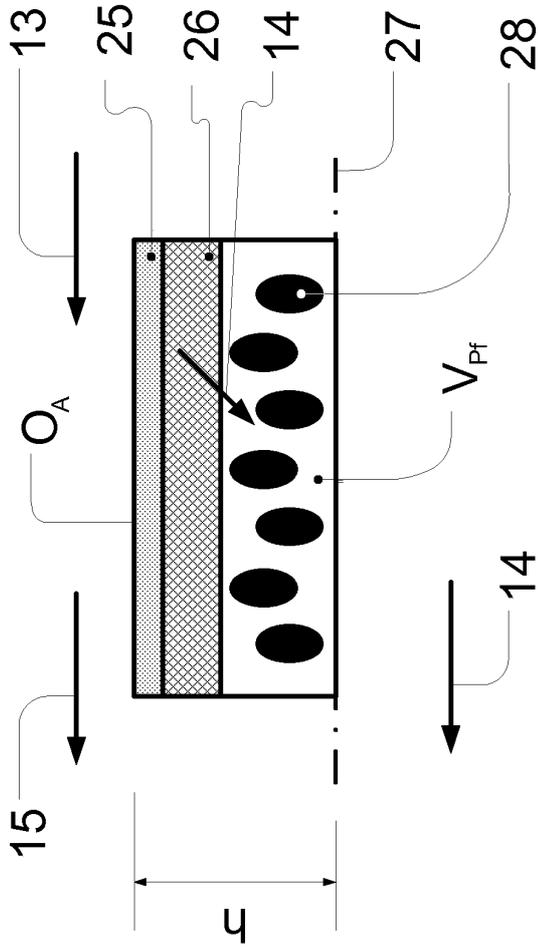
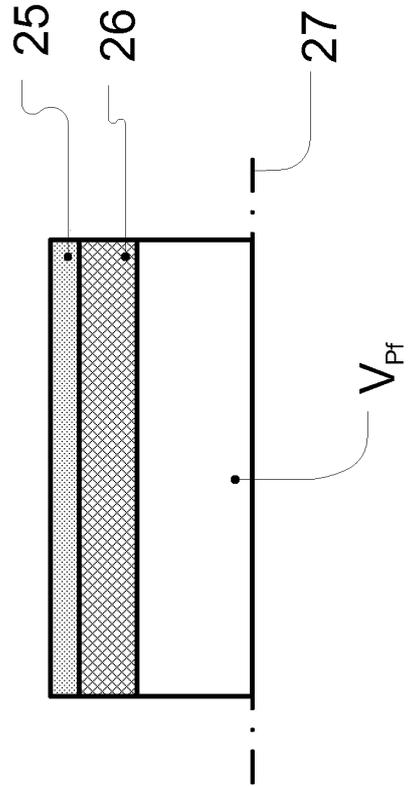


Fig. 6



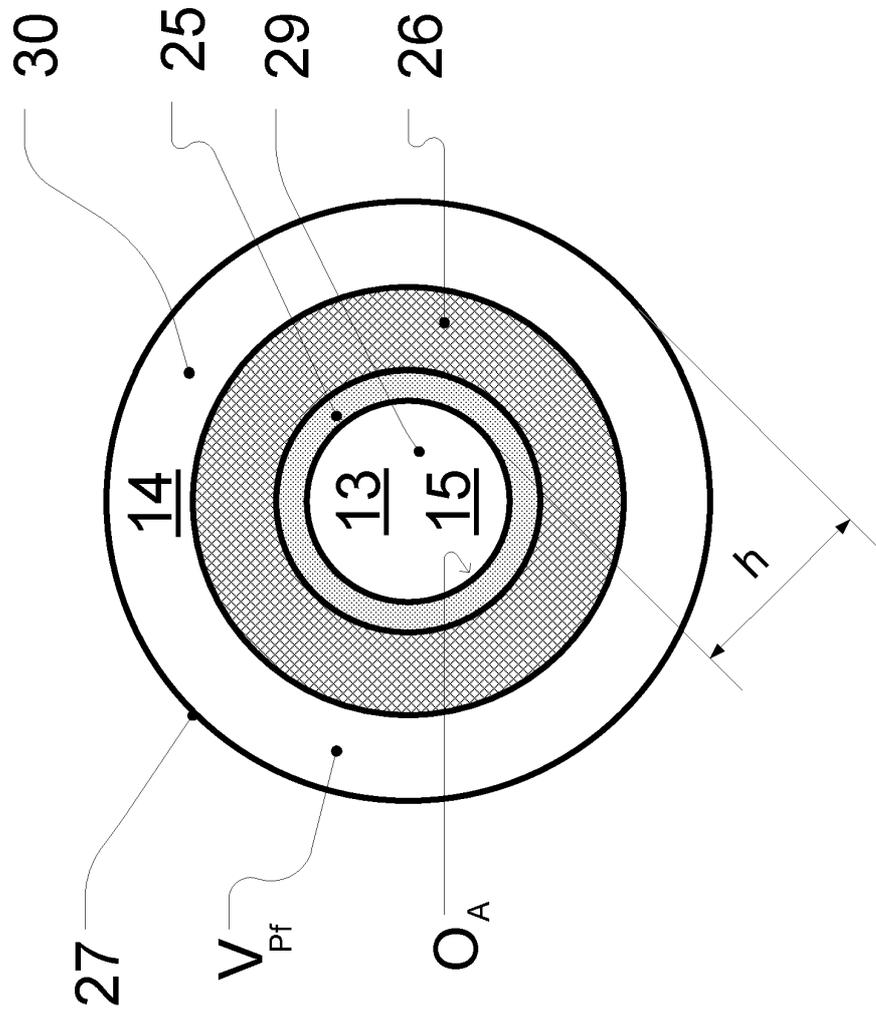


Fig. 7

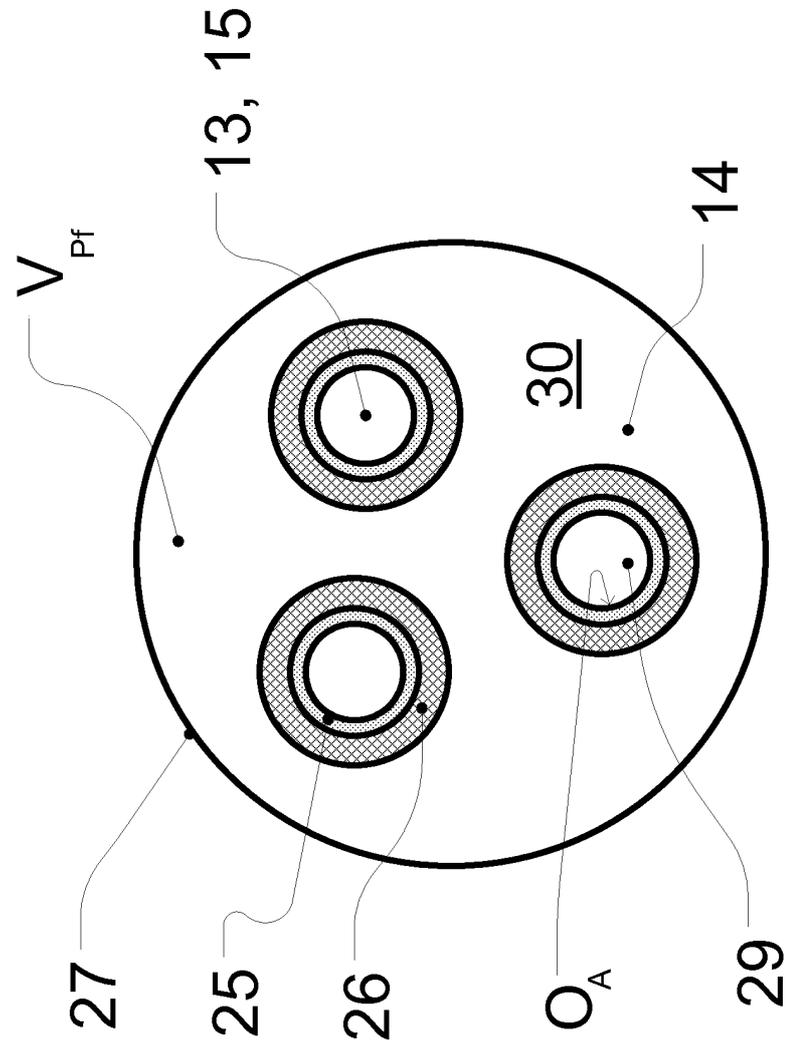


Fig. 9

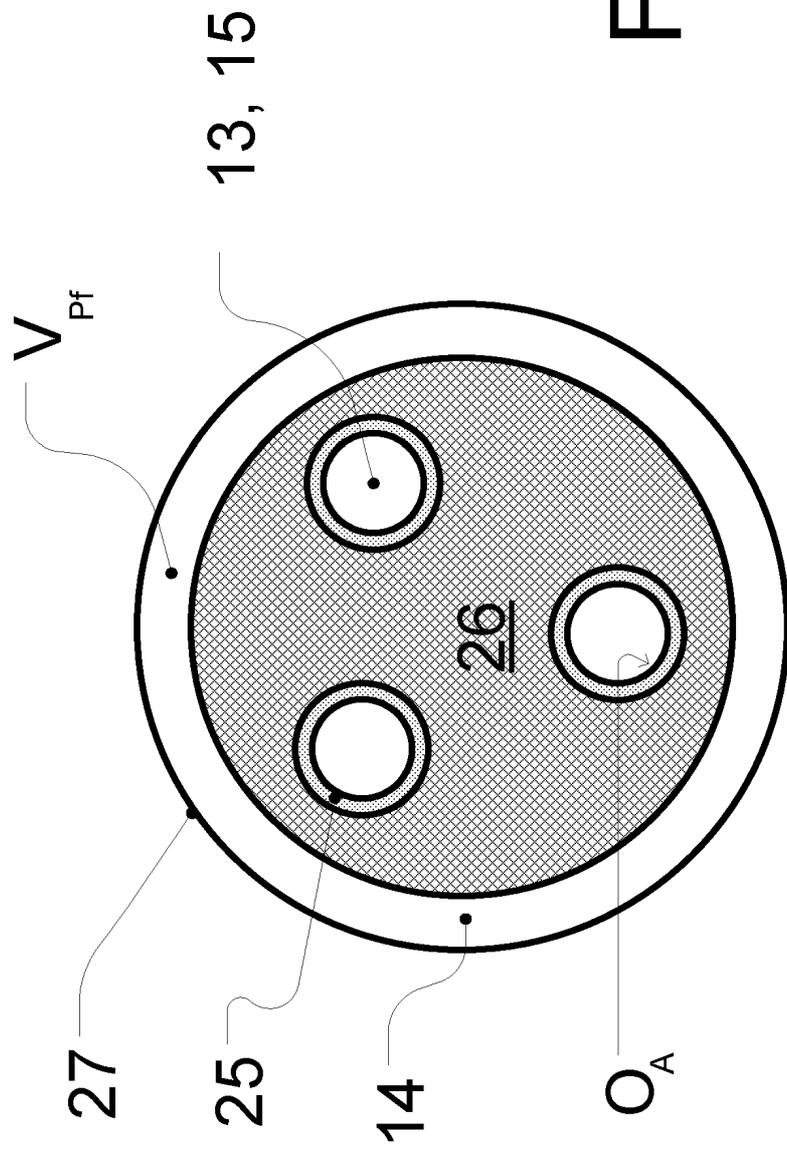


Fig. 10