



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1009755-4 B1



(22) Data do Depósito: 23/02/2010

(45) Data de Concessão: 14/02/2018

(54) Título: PROCESSO PARA O ENRIQUECIMENTO DE UM CATALISADOR HOMOGÊNEO DE UM FLUXO DE PROCESSO E PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE TRIDECANOL

(51) Int.Cl.: B01J 31/40; B01J 31/18

(30) Prioridade Unionista: 27/02/2009 DE 102009001225.7

(73) Titular(es): EVONIK DEGUSSA GMBH

(72) Inventor(es): MARKUS PRISKE; GOTZ BAUMGARTEN; HANS-GERD LUKEN; ALFRED KAIZIK;
KLAUS-DIETHER WIESE; UWE ERNST; PATRICK MUHLACK

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO PARA O ENRIQUECIMENTO DE UM CATALISADOR HOMOGÊNEO DE UM FLUXO DE PROCESSO E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE TRIDECANOL".

5 A presente invenção refere-se a um processo para o enriquecimento de um catalisador homogêneo de um fluxo de processo, que contém esse catalisador homogêneo como componente. Para o enriquecimento, o fluxo de processo é conduzido através de pelo menos uma membrana.

10 Sistemas de catalisadores usados na catálise homogênea devem ser geralmente inteira ou parcialmente removidos da respectiva mistura de reação. Os motivos para isso podem ser exigências quanto à pureza do produto ou a recuperação do sistema catalisador como material reciclável, o qual, por exemplo, pode ser reconduzido direta ou indiretamente à reação.

15 Especialmente quando são usados complexos de metais de transição tal como, por exemplo, ródio como catalisador ou quando são usados ligantes caros, a separação do sistema catalisador representa um estágio de processo importante devido aos custos do catalisador. Processos técnicos, que são efetuados com o uso de complexos de metais de transição em fase homogênea são, por exemplo, telomerizações, metateses, hidrogenações ou hidroformilações. Reações com complexos de ródio são tecnicamente divulgadas e associadas com custos relativamente altos do catalisador.

20 Complexos de ródio são usados como catalisador, por exemplo, na hidroformilação de olefinas em escala técnica para aldeídos e/ou alcoóis mais ricos em um átomo de carbono. Nesse caso, utilizam-se especialmente complexos de ródio com ligantes de fosfina, fosfito, fosfonita ou fosfinita como catalisador.

25 O tipo da separação pode possuir uma influência essencial sobre a economia do processo global. A separação do catalisador da mistura de reação pode ser efetuada da maneira mais simples exclusivamente através de processo de separação térmico, por exemplo, em que o produto de reação e eventualmente o produto de partida é separado da mistura de reação contendo catalisador através de evaporação. A desvantagem nesses

processos é que o catalisador e/ou o ligante podem decompor-se durante a destilação. Os subprodutos do catalisador no resíduo de destilação frequentemente não podem ser transformados em um sistema catalítico ativo no processo. Por isso, eles devem ser descarregados e elaboradamente processados antes da recondução no processo. Isso se aplica especialmente para o processamento de misturas de hidroformilação, que contêm complexos de ródio com ligantes como catalisadores, que complexam o ródio de forma mais fraca do que as fosfinas. Na destilação, esses complexos de ligantes, devido à ausência de estabilização, podem decompor-se através de monóxido de carbono, o que pode levar a um agrupamento de ródio. Sob condições de hidroformilação, os agrupamentos de ródio não podem ser reagidos para o catalisador ativo. Além disso, na destilação pode ocorrer uma decomposição parcial dos ligantes.

Uma separação potencialmente protetora de sistemas catalíticos homogêneos é oferecida pela concentração de fluxos de processos contendo catalisadores homogêneos com membranas em uma interconexão de um ou mais estágios.

Na EP 0.781.166 é descrita a separação de catalisador de complexo de ródio-organofosfita dissolvido, bem como de ligante livre de uma mistura de reação de hidroformilação em uma membrana de pelo menos 90% em massa, do catalisador e do ligante livre. Como polímero de membrana são citados teflon, polidimetilsiloxano (PDMS), polietileno, poli-isobutadieno, poliestireno, metacrilato de polimetila, cloreto de polivinila, diacetato de celulose, cloreto de polivinilideno e poliacrilonitrila. A separação de solventes de alto ponto de ebulição do sistema catalítico não é descrita.

Na EP 1.232.008 é descrita a separação de solventes de alto ponto de ebulição de um fluxo de retorno do catalisador por meio de uma membrana (PDMS). O fluxo de retorno é obtido no processamento destilativo de uma descarga de uma reação catalisada de forma metalorgânica. Nesse caso, os produtos de partida e os produtos primários são destilados e como produto de fundo predomina uma mistura de alto ponto de ebulição, na qual o sistema catalítico está dissolvido. Este é reconduzido ao reator. Visto que

no processo são formadas pequenas quantidades de solventes de alto ponto de ebulição, uma parte desses deve ser separada, para manter a concentração de solventes de alto ponto de ebulição constante. Na EP 1.232.008, a separação dos solventes de alto ponto de ebulição do produto de fundo é efetuada com adição de um diluente. Dessa maneira, é acrescentado tanto diluente, que a proporção de solventes de alto ponto de ebulição na solução, que é aduzida à membrana, é menor do que 50% em massa. A separação dos solventes de alto ponto de ebulição ocorre na faixa de temperatura de 10°C a 50°C e na faixa de pressão de 0,1 MPa a 10 MPa. A adição de diluentes é desvantajosa, porque a quantidade de substância conduzida através da membrana aumenta. Além disso, uma parte do diluente acrescentado com os solventes de alto ponto de ebulição é separada, resultando em custos para o diluente ou para a recuperação do mesmo.

Na DE 10 2005 046250 é descrito um processo para a separação de um sistema catalítico metalorgânico. Nesse caso, em um primeiro estágio, a descarga de reação orgânica é separada em um retentado com a maior parte do sistema catalítico e em um permeado, que consiste nos produtos de partida, produtos primários, solventes de alto ponto de ebulição e sistema catalítico. O retentado é diretamente reconduzido ao reator. O permeado é separado por destilação em um produto de topo, que contém principalmente produtos de partida e produtos de reação primários e em um produto de fundo com o sistema catalítico, dissolvido em solventes de alto ponto de ebulição. Neste relatório, como variante de processamento opcional, explica-se que do produto de fundo, antes de ser reconduzido ao reator, uma parte dos solventes de alto ponto de ebulição é separada por meio de uma membrana. Como materiais de membrana utilizáveis, em princípio, são mencionados polidimetilsiloxano (PDMS), poli-imida (PI), poliamidimida (PAI), acrilonitrila/metacrilato de glicidila (PANGMA), poliamida (PA), cetona de poliéster (PEEK), polímeros com microporosidade intrínseca (PIM), bem como membranas cerâmicas hidrofobadas. Contudo, para a remoção dos solventes de alto ponto de ebulição com membranas não são mencionadas quaisquer particularidades, tais como, por exemplo, tipos de membranas

utilizáveis.

Na DE 10 2005 060784A1 é descrito um processo para a recuperação de um fluxo enriquecido em um catalisador de complexo metálico (> 200 Dalton). A descarga do reator é separada por destilação em um fluxo de 5 baixo ponto de ebulição e em um fluxo de fundo de ponto de ebulição mais elevado, que contém o catalisador. O fluxo de fundo é separado com uma membrana em um fluxo de permeado e em um fluxo de retentado enriquecido com catalisador, o qual é inteira ou parcialmente reconduzido à reação. São indicadas apenas membranas de cerâmica com um limite de separação 10 (MWCO) acima de 500 Dalton. Não há qualquer informação sobre a atividade como grau essencial para a qualidade do sistema catalítico retido.

O catalisador exemplificado possui um peso molecular de cerca de 12000 Dalton e, com isso, está em uma ordem de grandeza acima dos catalisadores tecnicamente usados. Uma transmissão para sistemas catalíticos tecnicamente relevantes e de peso molecular menor, não é possível com a explicação da DE 10 2005 060784A1.

Além disso, não é indicado à qual retenção se refere o limite de separação e em qual sistema material o limite de separação foi determinado. Os dados referem-se usualmente, de acordo com o fabricante, a uma retenção de 90 ou 95%. O limite de separação não serve como limite absoluto, mas sim, como auxílio qualitativo para a escolha de uma membrana para um problema de separação concreto (vide Melin, Rautenbach: Membranverfahren. 2^a edição 2004 Springer-Verlag Berlin, Heidelberg). Por isso, é questionável, se os limites de separação indicados acima são válidos para o catalisador de complexo metálico. A necessidade da retenção do ligante não é citada.

As membranas listadas são exclusivamente membranas porosas, cujos limites de separação, tal como mostrado abaixo, não são adequados para o sistema catalítico de acordo com o processo. Nas membranas 30 listadas, além das diversas membranas cerâmicas, são mencionados como possíveis materiais de membrana apenas politetrafluoretíleno, fluoreto de polivinilideno (PVDF), polissulfona, sulfona de poliéster, polidimetilsiloxano

(PDMS), cetona de poliéster, poliamida e poli-imida.

Na US 2006/0246273A1 é descrito um moderno polímero com microporosidade intrínseca (PIM). Com base na ligação spiro rígida, esse polímero ou as misturas poliméricas baseadas nesse dispõem de um grande volume livre dentro da matriz polimérica. O polímero é potencialmente aplicável para a separação ou enriquecimento de misturas gasosas, de vapor ou líquidas. O uso do polímero, com base no alto volume livre, é especialmente adequado para a separação do gás como material de membrana. Fritsch e colaboradores (J. Mem. Sci. 251, 263-269 (2005)) obtêm permeabilidades relativamente altas.

Além da separação gasosa, as membranas à base de PIM são também potencialmente aplicáveis para a separação de moléculas quirais, tais como aminoácidos, para a separação de orgânicos, por exemplo, álcool de sistemas aquosos, para a separação isomérica, na farmácia e biotecnologia para a separação de proteínas ou outros componentes termicamente instáveis, em fermentadores e biorreatores para a gaseificação e separação de biomassa, bem como para a remoção de micro-organismos do ar e água.

Outras possibilidades de aplicação potenciais são a purificação da água, a detecção ou remoção de oligocomponentes ou sais metálicos do ar ou água, a separação de misturas líquidas com pervaporação (por exemplo, na produção de etanol), bem como a separação de gás/vapor (por exemplo, separação de vapores orgânicos do gás) e a separação líquido-líquida de componentes orgânicos ou também o melhoramento do rendimento em reações de equilíbrio através de remoção seletiva do produto. A separação de sólidos dissolvidos, tais como, por exemplo, catalisadores homogêneos, não é descrita. As espessuras de membranas indicadas de 10 a 500 µm também são muito espessas para a tarefa de separação desejada.

Na WO 2005/113121 A1 é descrita a produção de membranas compostas com uma camada fina de um material microporoso com alta microporosidade intrínseca. Além da produção de membranas, também são mencionadas possíveis aplicações das membranas, tais como a separação do fluido e a separação de sólidos de baixo peso molecular de fluidos. É ci-

tada, também, a separação de hidrogênio e hidrocarbonetos, N₂ ou CO, a separação de CO₂, H₂O e H₂S de gás natural, a separação de nitrogênio e oxigênio, a separação de VOCs (compostos voláteis orgânicos) e de outros hidrocarbonetos inferiores do ar e outros gases, a separação de vestígios de 5 componentes orgânicos de fluxos aquosos, bem como a separação de componentes de baixo peso molecular e oligômeros de fluidos e especialmente de solventes.

A desvantagem desses processos conhecidos do estado da técnica é que os processos ou não protegem suficientemente o sistema catalítico e, com isso, podem separá-lo sustentando a atividade e/ou os sistemas catalíticos ativos não podem ser suficientemente retidos. Especialmente na retenção de um sistema catalítico ativo de menos do que 1500 g/mol, o qual possui uma massa molar essencialmente mais baixa do que as espécies de catalisadores agrupados, há a dificuldade de separar com uma membrana, 10 uns dos outros, os componentes com uma diferença de massa molar de poucos 100 g/mol. Ao mesmo tempo, a membrana para os componentes orgânicos tem que ser suficientemente permeável, para permitir um processo econômico, 15

Visto que para o enriquecimento protetor de um sistema catalítico de fluxos de processo da hidroformilação de olefinas superiores (C4 e superiores), que consiste no catalisador de complexo metálico e seus grupos, bem como no ligante livre, não se conhece qualquer solução satisfatória, o objeto consistiu em desenvolver um processo que separa o fluxo de processo contendo o sistema catalítico (por exemplo, descarga do reator ou 20 produto de fundo) em um fluxo enriquecido no sistema catalítico e em um fluxo esgotado de sistema catalítico e apresenta um alto grau de retenção para o sistema catalítico, especialmente para o componente metálico, 25

O objeto técnico da invenção, por conseguinte, é pôr um processo à disposição para o enriquecimento de um catalisador homogêneo, no qual o sistema catalítico pode ser enriquecido ou separado com a obtenção 30 de sua atividade, em que o processo deve apresentar um alto grau de retenção para o sistema catalítico, não sendo necessários diluentes para a recu-

peração e também não é observado qualquer agrupamento da fração metálica do catalisador ou decomposição do complexo catalítico.

Esse objeto técnico é resolvido por um processo para o enriquecimento de um catalisador homogêneo a partir de um fluxo de processo, que 5 contém esse catalisador homogêneo como componente, em que a corrente de processo é conduzida através de pelo menos uma membrana e em que as membranas consistem inteira ou parcialmente em um polímero, que apresenta unidades poliméricas planares, que estão ligadas umas com as outras através de um ligador rígido, sendo que o ligador está enrolado em si, 10 de maneira que pelo menos uma unidade polimérica planar está ligada através do ligador em uma disposição não coplanar com pelo menos uma segunda unidade polimérica planar.

Esses polímeros são designados a seguir como polímeros com microporosidade intrínseca (PIM).

15 De maneira surpreendente foi verificado que tanto de uma descarga de reação orgânica de uma reação catalisada com metal, quanto também de um sedimento de destilado enriquecido com solventes de alto ponto de ebulação, produzido da descarga de reação, o qual contém solventes de alto ponto de ebulação, complexos metálicos, seus aglomerados bem como 20 ligantes livres, é possível separar solventes de alto ponto de ebulação, produto e produtos de partida do sistema catalítico por meio de uma ou mais membrana(s), sendo que a retenção para o componente metálico por membrana é maior do que 70% e para o ligante livre, maior do que 60%, se a separação é efetuada em membranas, que contêm polímeros com microporosidade intrínseca (PIM). 25

Preferivelmente, o processo é efetuado com um limite de separação de 400 a 2000 g/mol na faixa de temperatura de 40 a 150°C e em uma faixa da pressão de transmembrana (pressão diferencial sobre a membrana) de 500 a 6000 KPa (5 a 60 bar).

30 Também em concentrações de solventes de alto ponto de ebulação acima de 50% em massa, não é necessária qualquer adição de um diluente, pois também em altas concentrações de solventes de alto ponto de

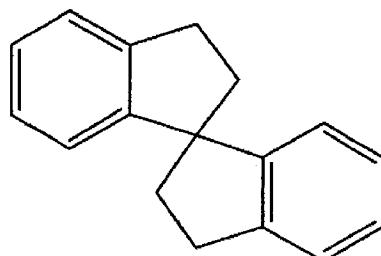
ebulição o fluxo do permeado e a seletividade da separação é suficientemente alta para uma realização técnica. É supreendente, que com membranas à base de PIM, os complexos de catalisadores, cujas massas molares estão na mesma ordem de grandeza da dos solventes de alto ponto de ebullição, são retidos melhor do que os solventes de alto ponto de ebullição.

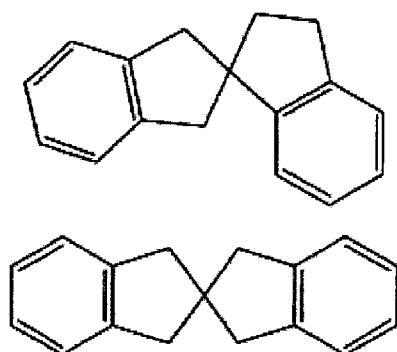
Solventes de alto ponto de ebullição no sentido da invenção, são substâncias, cujo ponto de ebullição é superior ao dos produtos de hidroformilação primários (aldeídos e/ou alcoóis com um átomo de carbono a mais do que a olefina usada) e que apresentam massas molares mais elevadas e se formam durante a hidroformilação. Nesses incluem-se produtos de aldoli-saçã e produtos de acetalisação, bem como ésteres, que se formam através da reação de alcoóis e ácidos, em que os alcoóis e ácidos são formados através do desproporcionamento de aldeídos. Solventes de alto ponto de ebullição que estão presentes em correntes de processo da hidroformilação, possuem geralmente pontos de ebullição acima de 55°C com 0,1 MPa.

Em uma forma de concretização preferida, os polímeros possuem ligações de espirobisindano dentro das estruturas poliméricas, que atuam como ligadores.

Em uma forma de concretização preferida, os polímeros possuem subestruturas dentro das 15 estruturas poliméricas substituídas ou não substituídas de espirobisindano, que atuam como ligadores.

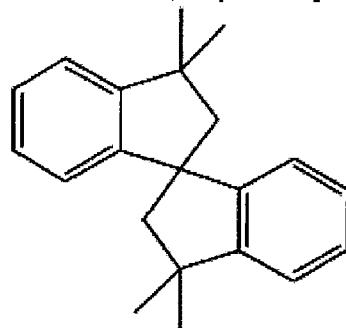
Ligações espirobisindano no sentido da invenção, são 1,1'-spirobis[indano], 1,2'-spirobis[indano] e 2,2'-spirobis[indano]; cujas estruturas podem ser representadas tal como segue:





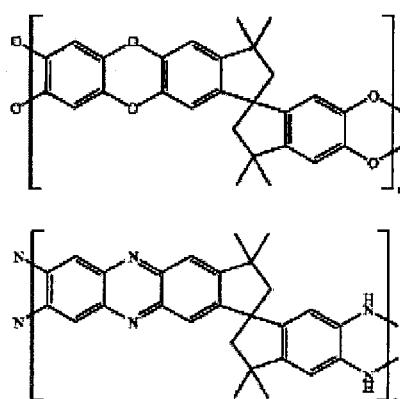
A ligação spirobisindano não é uma ligação química no sentido estrito, mas sim, muito mais, uma subestrutura disposta entre os polímeros.

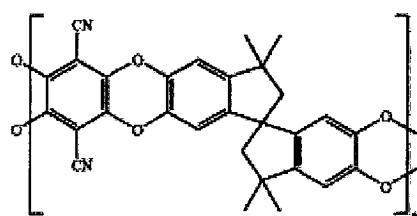
Uma ligação spirobisindano preferida de modo muito particular é a subestrutura de 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'spirobis[indano]:



5

Como material de membrana de divisão ativa preferem-se particularmente polímeros, que apresentam unidades repetidas de uma ou várias das fórmulas seguintes, em que n representa o número das unidades e encontra-se preferivelmente entre 10 e 100000.





Os polímeros acima são designados, a seguir, como PIM (polímeros com microporosidade intrínseca).

Por enriquecimento no sentido da invenção, é entendido não apenas o enriquecimento do catalisador homogêneo, mas sim, também a separação completa do catalisador homogêneo da corrente de processo.

É vantajoso, que membranas à base de PIM, em comparação com membranas atuais, apresentem uma retenção particularmente alta de sólidos dissolvidos em solventes orgânicos, tais como catalisadores homogêneos e seus ligantes e, ao mesmo tempo, possuem um alto fluxo de permeado.

Complementando, pode-se obter uma separação particularmente cuidadosa para o sistema catalítico, se o sistema catalítico é processado tanto quanto possível na presença de monóxido de carbono e hidrogênio, pois por esse meio, o processo de agrupamento pode ser adicionalmente impedido. Uma sobreposição com monóxido de carbono, como também com hidrogênio, é especialmente possível na separação de membranas.

A quantidade de gás de síntese durante a separação deveria ser sobreposta pelo menos na quantidade estequiométrica necessária para a formação das espécies de catalisadores ativos, para poder impedir a formação de espécies de catalisadores inativos ou mesmo que precipitam de forma irreversível.

Conexão de Membranas

O processo de acordo com a invenção pode ser efetuado com o emprego de uma, duas ou mais membrana(s) ou com o emprego de um, dois ou mais estágios de separação de membrana. Dependendo da capacidade de separação da membrana e da retenção desejada, é possível obter a retenção desejada através da conexão de vários estágios de separação de membrana em série. No processo de acordo com a invenção, podem ser

efetuados especialmente dois ou mais estágios de separação de membrana. Os estágios de separação de membrana podem ser diretamente conectados em série. A conexão em série pode ser efetuada de tal maneira, que ou o retentado ou o permeado, preferivelmente o permeado de um primeiro estágio 5 de separação de membranas é conduzido como corrente de alimentação para um outro estágio de separação de membranas. Os estágios de separação de membranas eventualmente subsequentes ao primeiro estágio de separação de membranas de acordo com a invenção podem ser igualmente efetuados em condições semelhantes ao primeiro. Em um estágio de separação 10 de membranas, podem ser usadas uma membrana ou várias membranas. Em um estágio de separação de membranas utilizam-se preferivelmente duas ou mais membranas.

Em um processo de separação de estágios múltiplos, pode ser vantajoso usar diferentes membranas nos estágios de separação de membranas. Dessa maneira, em um estágio de separação de membranas pré-conectado a um estágio de separação de membranas, utiliza-se preferivelmente 15 uma membrana mais permeável. A classificação que ocorre nesse caso leva a uma melhor permeabilidade no estágio de separação de membranas pós-conectado.

No processo de acordo com a invenção, o limite de temperatura superior nos estágios de separação de membranas é pré-determinado pela estabilidade das membranas usadas e pela estabilidade do sistema catalítico. O limite de temperatura inferior depende da viscosidade da solução a ser separada e da solubilidade dependente de temperatura do sistema catalítico 20 nesta. No processo de acordo com a invenção, é preferivelmente efetuado um estágio de separação de membranas, especialmente o primeiro estágio de separação de membranas, a uma temperatura de 40°C a 150°C, de modo particularmente preferido, a uma temperatura de 60°C a 90°C. Se no processo de acordo com a invenção, para a separação de catalisador das misturas de reação de hidroformilação são usados aqueles que são obtidos na hidroformilação de C₁₂-olefinas, então o estágio de membranas, especialmente o primeiro estágio de membranas é preferivelmente efetuado a uma 25 30

temperatura de 60°C a 90°C. Se no processo de acordo com a invenção, para a separação de catalisador das misturas de reação de hidroformilação são usados aqueles, que são obtidos na hidroformilação de C₈-olefinas, então o estágio de membranas, especialmente o primeiro estágio de membranas é preferivelmente efetuado a uma temperatura de 40°C a 80°C. A execução do processo de acordo com a invenção, nas temperaturas preferidas pode causar, por um lado, um fluxo maior através da membrana. Por outro lado, mantendo as faixas de temperatura preferidas mencionadas, evita-se uma decomposição do catalisador que, ademais, pode levar a perdas de catalisador ativo e a uma deposição de produtos de decomposição do catalisador sobre a membrana. Através de uma deposição, a corrente quantitativa através da membrana pode ser reduzida. Em caso extremo, o fluxo quantitativo pode ser inteiramente vencido pelo bloqueio.

A pressão transmembrana (pressão na membrana entre o lado do retentado e permeado), no qual o processo de acordo com a invenção, é preferivelmente efetuado, importa preferivelmente em 500 a 6000 KPa (5 a 60 bar), de modo particularmente preferido, 1000 a 3000 KPa (10 a 30 bar).

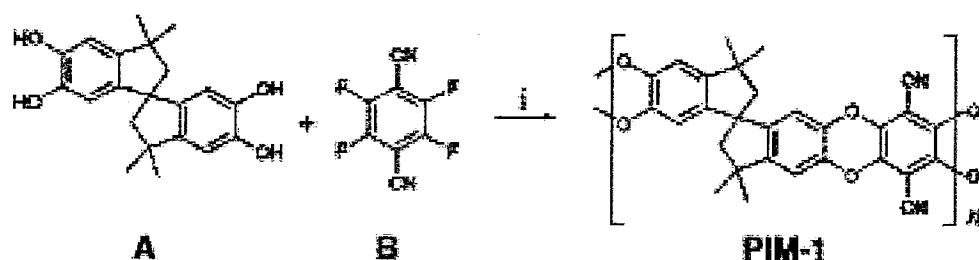
No processo de acordo com a invenção, podem ser usadas membranas PIM que, com base em suas propriedades químicas ou físicas, são adequadas para reter catalisadores de complexo metálico, especialmente catalisador de complexo metálico fosforo-orgânico, em um grau de pelo menos 60%, especialmente superior a 80% e apresentam um limite de separação de 400 a 2000 g/mol. Uma outra condição para a utilidade da membrana, consiste em que a membrana deve ser estável contra todos os compostos presentes na mistura de reação, especialmente contra os solventes.

PIM

Pela designação microporoso, também são entendidos materiais que poderiam ser designados como nanoporosos. Até agora, existem duas classes de materiais microporos intrínsecos. Zeólitas e carvão ativado amorf. Devido à falta de solubilidade em solventes orgânicos, não é possível produzir quaisquer películas e, com isso, também quaisquer membranas a partir desses materiais. Isso é diferente nos polímeros.

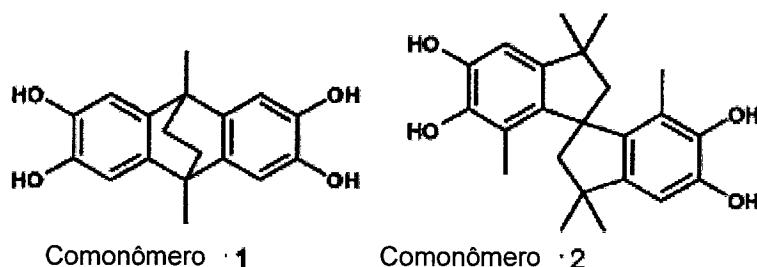
Por PIM (polímero com microporosidade intrínseca) designa-se uma classe de polímeros recentemente desenvolvida, a qual se destaca preferivelmente por uma ligação spirobisindano rígida, que causa uma torção dentro da estrutura polimérica. A distribuição aleatória da ligação spiro impede a vedação do polímero. A torção rígida (das cadeias poliméricas planares) na ligação spirobisindano leva a uma alta proporção de volumes livres, livres ligados uns aos outros. A microporosidade é designada como intrínseca, visto que ela ocorre independente do pré-tratamento térmico e do processamento do polímero.

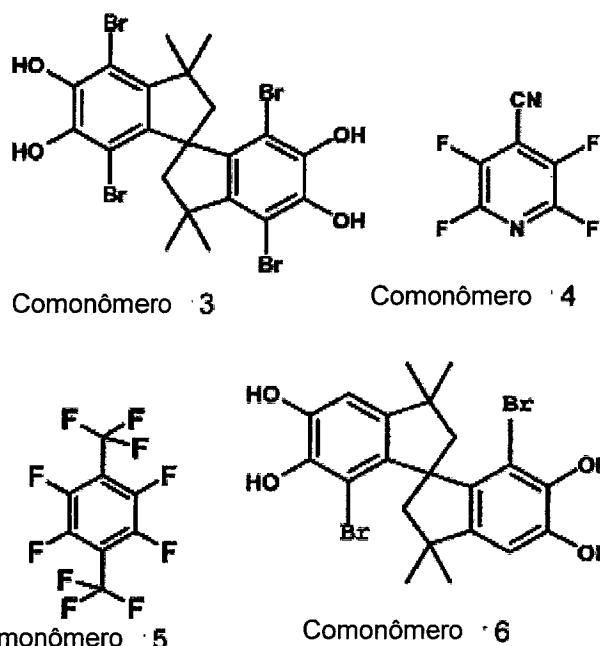
Um exemplo de um polímero com microporosidade intrínseca é o chamado PIM-1. Por PIM-1 é entendido um dos primeiros polímeros sintetizado nessa classe de polímeros. O nome do índice CA é 1,4 benzenodicarbonitrila, polímero 2,3,5,6-tetrafluor com 2,2',3,3'-tetra-hidro-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobis[1H-indeno]-5,5';6,6'-tetrol com o número CA 676450-48-9. O PIM-1 é obtido da reação de 5,5',6,6'-tetra-hidróxi-3,3,3',3'-tetrametil-1,1-spirobisindano com 2,3,5,6-tetrafluorftalonitrila:



Outros exemplos de polímeros com microporosidade intrínseca são mostrados na US2006/0246273A1 e na WO2005/113121.

Outros exemplos de comonomômeros, que se presta para a modificação de PIM-1 são:





O comonômero 3, nesse caso, é produzido através da bromação de spirobisindano.

Outros exemplos de substâncias de partida são 9,9'-spirobisfluorenos, modificados como 2,2'-dicarbóxi-9,9'-spirofluorenos ou 5 2,2'-diamino-9,9'-spirobisfluorenos, os quais são adequados para a produção de poliamidas e poli-imidas intrinsecamente microporosas.

Além dos polímeros com microporosidade intrínseca mencionados acima, as membranas podem apresentar outros materiais. As membranas podem apresentar especialmente materiais de apoio ou suporte, sobre 10 os quais o PIM é aplicado como camada fina, de separação ativa. Nessas membranas compostas, além da própria membrana, há ainda um material de apoio. A EP 0 781 166 descreve uma seleção de materiais de apoio, à qual é feita referência explícita. Além disso, na membrana aplicável de acordo com a invenção, podem estar presentes materiais de reforço, tais como, por exemplo, 15 partículas de óxidos inorgânicos ou fibras inorgânicas, tais como, por exemplo, fibras cerâmicas ou de vidro, que aumentam a estabilidade das membranas, especialmente contra variações de pressão ou altas diferenças de pressão. A espessura da camada de separação da membrana para o processo de acordo com a invenção, importa preferivelmente em 10 – 1000 20 nm, de modo particularmente preferido, 100 – 700 nm.

Módulos Técnicos

As membranas são usadas no processo de acordo com a invenção, preferivelmente em forma de módulos de membranas. Nesses módulos, as membranas são dispostas de modo tal, que o lado do retentado da membrana pode ser transbordado de modo tal, que a polarização da concentração dos componentes separados, aqui sistema de catalisador-ligante, reage contra e, além disso, a força motriz necessária (pressão) pode ser gravada. Na câmara de coleta de permeado, o permeado é unido do lado do permeado da membrana e removido do módulo. Módulos de membrana convencionais apresentam as membranas em forma de discos de membranas, almofadas de membranas ou bolsas de membranas. No processo de acordo com a invenção, as membranas são preferivelmente usadas em forma de módulos de membranas, que apresentam módulos de membranas com sistemas de módulos em almofadas de canais abertos, nos quais as membranas são termicamente soldadas ou coladas para formar bolsas ou almofadas de membranas ou módulos enovelados de canais abertos ("wide-spacer"), nos quais as membranas são coladas ou soldadas para formar bolsas de membranas ou almofadas de membranas e enroladas com "feed-spacers" em volta de um tubo coletor de permeado.

Transbordamento, Estágio de Separação

Para evitar deposições sobre a membrana, devem ser mantidas certas proporções de corrente dentro dos estágios da membrana. Foi demonstrado, que o perigo de deposições de uma corrente depende de sua turbulência e, com isso, de seu índice de Reynolds. Dessa maneira, independente do tipo de construção do módulo de membrana, deve-se observar, para que o índice de Reynolds seja entre 55 e 13500, preferivelmente entre 100 e 3500 e de modo muito particularmente preferido, entre 170 e 900. Nesse caso, a viscosidade cinemática deve ser menor do que 10 mPas e preferivelmente ser de 1 mPas. As deposições são evitadas nessas proporções de corrente.

Para a conversão dessas proporções de corrente, ao usar membranas enoveladas com um comprimento do tubo de 1 m e uma perda de

pressão de 150 KPa (1,5 bar) e uma viscosidade cinemática do meio de 1 mPas para evitar deposições sobre a membrana, o processo é preferivelmente efetuado de modo tal, que o estágio de separação da membrana, especialmente o primeiro estágio de separação da membrana está presente 5 com uma velocidade de transbordamento na membrana de 0,1 a 15 m/segundos, preferivelmente 0,2 a 4 m/segundos, preferivelmente de 0,3 a 1 m/segundo.

O processo de acordo com a invenção, é preferivelmente operado de modo tal, que a solução a ser separada é conduzida como afluente 10 para a membrana e a corrente do retentado é parcialmente reconduzida à membrana, antes associada com a solução a ser separada. A parte da corrente do retentado, que não é reconduzida à membrana, ou é utilizada como corrente de adução para um ou mais estágios de separação seguintes ou então, é reconduzida à reação.

15 Se uma corrente com pequena proporção de solventes de alto ponto de ebulação e alta proporção de produtos primários é conduzida ao estágio de separação de membranas, tal como é o caso em uma descarga de reator sem prévia concentração de solventes de alto ponto de ebulação, a proporção do fluxo volumétrico do fluxo de permeado para fluxo de alimentação 20 do reator (sem a recondução do retentado), importa em 1 para 1,1 até 1 para 5, preferivelmente de 1 para 1,4 até 1 para 3 e de modo particularmente preferido, de 1 para 1,6 até 1 para 2.

Se no caso inverso, uma corrente nitidamente enriquecida de solventes de alto ponto de ebulação comparada com a descarga do reator, é 25 conduzida ao estágio de separação de membranas após o reator, por exemplo, por um estágio de separação térmico, então a proporção do fluxo volumétrico do fluxo do permeado para fluxo de alimentação do reator (sem a recondução do retentado), importa preferivelmente em 1 para 5 até 1 para 20, preferivelmente de 1 para 7,5 até 1 para 12,5 e de modo particularmente preferido, de 1 para 9 até 1 para 11.

Pode ser vantajoso, se o fluxo volumétrico, que é conduzido através da membrana, é nitidamente maior do que o fluxo volumétrico do fluxo

do permeado, visto que, dessa maneira simples, pode ser ajustada uma alta velocidade de transbordamento na membrana. Preferivelmente, a proporção do fluxo volumétrico do fluxo conduzido à membrana, especialmente à primeira membrana do primeiro estágio de separação da membrana (afluxo do reator inclusive retentado reconduzido) ao fluxo do permeado de 10 a 10000 para 1, preferivelmente de 50 a 5000 para 1 e de modo particularmente preferido, de 200 a 2000 para 1. Portanto, preferivelmente um fluxo volumétrico relativamente elevado é conduzido em círculo através da membrana. O tamanho da parte do fluxo do retentado, que é reconduzido à reação ou a uma outra separação, resulta da diferença do fluxo alimentador (sem retentado reconduzido) e fluxo do permeado.

No caso de permeabilidades mais elevadas, também pode ser vantajoso conectar as membranas em uma estrutura de pinho.

Como fluxo alimentador para a separação da membrana, a descarga de reação de uma reação catalisada por complexos metálicos orgânicos pode ser empregada diretamente ou um concentrado produzido desta. As descargas de reação contêm produtos de partida, produtos primários, subprodutos, tais como, por exemplo, solventes de alto ponto de ebulação, o sistema catalítico e eventualmente um solvente. Se essa mistura é processada de acordo com a invenção, o sistema catalítico, especialmente o complexo metálico, predomina no retentado. Com o permeado, que é processado e um outro estágio de separação, os produtos de partida, produtos e solventes de alto ponto de ebulação são separados juntos. Neste caso, o fluxo do permeado é essencialmente maior do que o fluxo do retentado, que não é reconduzido à membrana. Isso condiciona uma grande área de membrana e uma retenção não otimizada do sistema catalítico.

Preferivelmente, por isso, a maior parte dos produtos de partida e produtos são previamente separados através de um estágio de separação térmico. Um tal estágio de separação térmico pode ser realizado, por exemplo, por um ou vários aparelhos de separação térmicos, tais como, por exemplo, evaporadores de camada fina, evaporadores de película descendente, evaporadores flash ou colunas de destilação. Como produto de topo,

nesse caso, separam-se essencialmente produtos de partida e produtos primários. Como produto de fundo, obtém-se uma mistura com solventes de alto ponto de ebulação e o sistema catalítico. Se a mistura de reação é uma mistura de hidroformilação, o produto de topo contém geralmente o produto 5 de hidroformilação, tal como, por exemplo, aldeído e/ou álcool, bem como eventualmente hidrocarbonetos não reagidos, tais como, por exemplo, olefinas ou compostos alifáticos e eventualmente solvente empregado na hidroformilação, o qual tem uma temperatura de ebulação na faixa dos produtos de hidroformilação ou mais baixa, o qual pode ser conduzido a um outro processo. Como produto de fundo do estágio de separação térmico, obtém-se 10 uma mistura, a qual contém o catalisador complexo e/ou ligantes livres, eventualmente um solvente com ponto de ebulação maior do que o produto de hidroformilação, bem como solventes de alto ponto de ebulação formados durante a hidroformilação.

15 A proporção dos solventes de alto ponto de ebulação no produto de fundo encontra-se, dependendo das condições de reação e produto empregado, entre 50 e 98% em massa, especialmente entre 60 e 90% em massa. Essas soluções podem ser conduzidas à separação das membranas sem adicionar um diluente.

20 Opcionalmente, antes do estágio de separação térmico, a mistura de reação pode ser separada por meio de uma membrana em um fluxo com maior concentração de catalisador e em um fluxo com menor concentração de catalisador. O fluxo com a maior concentração de catalisador é reconduzido ao reator. O fluxo com a menor concentração de catalisador é 25 conduzido ao estágio de separação térmico. Um processo desse tipo é descrito, por exemplo, na DE 10 2005 046250.2.

Com auxílio da presente invenção, é possível separar misturas, que se formam nas reações com o uso de catalisadores metálicos dissolvidos de forma homogênea.

30 Como exemplos dessas reações sejam mencionadas hidrogenações, hidroformilações, metateses, hidrocianisações e hidrocarboxalquilações de olefinas. É dada preferência às misturas de hidroformilações, que

contêm catalisadores de complexo de ródio.

As misturas de reação de hidroformilação podem originar-se de processos para a hidroformilação de olefinas, preferivelmente com 2 a 25 átomos de carbono, de modo particularmente preferido, 4 a 16, de modo muito particularmente preferido, de 6 a 12 e especialmente de 8, 9, 10, 11 ou 12 átomos de carbono, nos aldeídos correspondentes. De modo muito particularmente preferido, a mistura de reação de hidroformilação apresenta como produto de hidroformilação um aldeído, o qual é selecionado de aldeídos com 5 a 17 átomos de carbono, preferivelmente 9 ou 13 átomos de carbono, especialmente isononanal e isotridecanal.

Os catalisadores do complexo presentes na mistura de reação de hidroformilação e/ou os ligantes organofosforados livres podem ser os compostos e complexos conhecidos do estado da técnica. Preferivelmente, os catalisadores do complexo ou os ligantes livres apresentam tais ligantes, que são selecionados das fosfinas, fosfitos, fosfinitos, fosfonitos. Nesse caso, os ligantes podem apresentar um ou mais grupos fosfino, fosfito, fosfonito ou fosfinito. Do mesmo modo, é possível que os ligantes apresentem dois ou mais diferentes grupos selecionados dos grupos fosfino, fosfito, fosfonito ou fosfinito. Os ligantes podem ser especialmente bisfosfitas, bisfosfinas, bisfosfonitos, bisfosfinitos, fosfinofosfitos, fosfinofosfonitos, fosfinofosfinitos, fosfitofosfonitas, fosfitofosfinitos ou fosfonitofosfinitos. Os ligantes do catalisador do complexo e os ligantes livres podem ser iguais ou diferentes. Preferivelmente, os ligantes fosforo-orgânicos do catalisador do complexo e os ligantes livres são iguais.

Exemplos de catalisadores de complexo ou ligantes empregáveis e sua produção e uso na hidroformilação, podem ser encontrados, por exemplo, na EP 0.213.639, EP 0.214.622, EP 0.155.508, EP 0.781.166, EP 1.209.164, EP 1.201.675, DE 10.114.868, DE 10.140.083, DE 10.140.086, DE 10.210.918 ou WO 2003/078444, aos quais é feita referência explícita.

Exemplos de ligantes preferidos são:

fosfinas: trifenilfosfina, tris(p-tolil)fosfina, tris(m-tolil)fosfina, tris(o-tolil)fosfina, tris(p-metoxifenil)fosfina, tris(p-dimetilaminofenil)fosfina, triciclo-hexilfosfina,

triciclopentilfosfina, trietylfosfina, tri-(1-naftil)fosfina, tribenzilfosfina, tri-n-butylfosfina, tri-t-butylfosfina.

Fosfitas: trimetilfosfita, triethylfosfita, tri-n-propylfosfita, tri-i-propylfosfita, tri-n-butylfosfita, tri-i-butylfosfita, tri-t-butylfosfita, tris(2-etyl-hexil)fosfita, trifenilfosfita, 5 tris(2,4-di-t-butylfenil)fosfita, tris(2-t-butil-4-metoxifenil)fosfita, tris(2-t-butil-4-metilfenil)fosfita, tris(p-cresil)fosfita.

Fosfonitas: metildietoxifosfina, fenildimetoxifosfina, fenildifenoxifosfina, 2-fenóxi-2H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina e seus derivados, nos quais os átomos de hidrogênio são inteira ou parcialmente substituídos por radicais alquila e/ou arila ou por átomos de halogênio.

Ligantes fosfinita comuns são difenil(fenóxi)fosfina e seus derivados difenil(metóxi)fosfina e difenil(etóxi)fosfina.

Além disso, as misturas de hidroformilação podem apresentar um ligante que apresenta uma acil- ou heteroacilfosfita ou um grupo acil- ou heteroacilfosfita como ligantes organofosforados. Ligantes que apresentam acilfosfitas ou grupos de acilfosfita, sua produção e seu emprego na hidroformilação são descritos, por exemplo, na DE 100 53 272. Ligantes que apresentam heteroacilfosfitas e grupos de heteroacilfosfita, sua produção e seu emprego na hidroformilação são descritos, por exemplo, na DE 10 2004

20 013 514.

A seguir, o processo de acordo com a invenção, é descrito por meio de exemplos, sem que a invenção, cuja área de proteção resulta das reivindicações e do relatório descriptivo, seja restrita a esses.

O processo de acordo com a invenção, para a separação de componentes de ponto de ebulação mais elevado dos catalisadores homogêneos ou sistemas catalíticos homogêneos, através da separação com membranas à base de um polímero com microporosidade intrínseca (PIM) é descrito a seguir por meio de exemplos para a hidroformilação de C₄ até C₁₆-olefinas catalisada com complexo de ródio.

30 De acordo com a figura 1, os produtos de partida (1) da hidroformilação, olefina e gás de síntese são conduzidos ao reator (R). Em presença do sistema catalítico exposto no reator, realiza-se a hidroformilação

da olefina para aldeído. O produto de partida reagido, tal como aldeído e subprodutos e produtos secundários, entre esses, solventes de alto ponto de ebulação, tais como produtos de condensação do aldol e produto de partida não reagido, bem como o sistema catalítico, são removidos do reator como mistura de reação (2) e conduzidos a um estágio de separação de membrana (M) seletivo. Nesse caso, realiza-se um enriquecimento do lado do retentado (3) e um esgotamento do catalisador ou do sistema catalítico do lado do permeado (4).

A figura 2 mostra uma ampliação do processo da figura 1, em que o permeado (4) do estágio de separação de membranas é conduzido a um estágio de separação térmico (D). No estágio de separação térmico, o fluxo do permeado (4) é separado em um fluxo (6) enriquecido com componentes de ponto de ebulação mais elevado, tais como subprodutos da fração da reação, bem como em componentes de catalisador não retidos no estágio de separação de membranas e em um fluxo de produto (5) de ponto de ebulação mais baixo, contendo preponderantemente aldeído. Para evitar um enriquecimento de subprodutos de ponto de ebulação mais elevado no processo, o fluxo (6) ou um fluxo parcial (8) do fluxo (6) podem ser descarregados do processo. A não ser que seja necessário descarregar todo o fluxo (6), pode ser vantajoso reconduzir o fluxo (7) predominante à reação, especialmente, se o fluxo (7) ainda contém frações do sistema catalítico.

Dependendo do prejuízo do fluxo (6) de componentes do catalisador, pode ser vantajoso separar o fluxo 6, através de um segundo estágio de separação de membranas, em um fluxo (7) enriquecido com catalisador e em um fluxo (8) esgotado de forma correspondente com catalisador, para a ejeção de componentes de alto ponto de ebulação (vide figura 3). Dependendo da atividade do catalisador enriquecido na corrente (7), pode ser vantajoso conduzir esse fluxo direta ou indiretamente à reação.

A conexão de acordo com a figura 3, também pode ser vantajosa sem o estágio de separação de membranas após a descarga da reação. A figura 4 mostra tal conexão.

Outro objeto da invenção é um processo para a produção de tri-

decanal, que compreende os seguintes estágios:

a. hidroformilação de tributeno para tridecanal usando um sistema catalítico homogêneo, constituído de ródio e um composto organofosforado,

5 b. separação destilativa da descarga de reação em um destilado, que não contém olefinas e aldeídos reagidos e um produto de fundo contém o solvente de alto ponto de ebulição e o sistema catalítico,

c. execução do processo de acordo com a invenção, para o enriquecimento de um catalisador homogêneo, em que os solventes de alto 10 ponto de ebulição são separados uns dos outros como permeado e o sistema catalítico, como retentado,

d. recondução do retentado com o sistema catalítico enriquecido no reator de hidroformilação.

Em uma forma de concretização preferida, emprega-se um tributeno para a produção do tridecanal, que é produzido através da oligomerização de butenos lineares em catalisadores sólidos contendo níquel.

Em uma forma de concretização particularmente preferida, o composto organofosforado é tris(2,4-ditercbutilfenil)fosfita.

Também sem outras concretizações, parte-se do fato, de que 20 um versado na técnica pode utilizar o relatório descrito acima na mais ampla extensão. Por isso, as formas de concretização preferidas e exemplos devem ser considerados meramente como publicação descritiva e não de qualquer forma ser interpretada como uma limitação. A seguir, a presente invenção é detalhadamente ilustrada com base em exemplos. Formas de 25 concretização alternativas da presente invenção podem ser obtidas de maneira análoga.

Exemplos

Exemplo de acordo com a Invenção

Como exemplo, foi selecionada a desafiadora tarefa de separação 30 de acordo com a figura 4 das conexões anteriores para o estágio de separação de membranas, com base na alta fração de solventes de alto ponto de ebulição. No caso da reação, trata-se de uma hidroformilação de uma

mistura de dodeceno (tri-n-buteno) catalisada com ródio/fosfita. O precursor de ródio empregado é acetilacetona dicarbonila de ródio e o ligante empregado é tris(2,4-di-terc-butil-fenil)fosfita. A concentração de ródio importou em 10 mg/kg. O ródio para a proporção de ligante importou em 20. O produto de 5 partida reagido, tal como o aldeído (isotridecanal) e subprodutos e produtos secundários, entre esses, os solventes de alto ponto de ebulação tais como os produtos de condensação de aldol e produto de partida não reagido, bem como o sistema catalítico, são conduzidos a um estágio de separação térmico, cujo fundo enriquecido de solventes de alto ponto de ebulação e de catalisador, é conduzido ao estágio de separação de membranas. A fração de 10 solventes de alto ponto de ebulação encontra-se acima de 50%. A diferença da massa molar entre as espécies de catalisadores ativos e dos solventes de alto ponto de ebulação é inferior a 500 g/mol.

Foi possível mostrar, por exemplo, que a retenção de ródio com 15 uma membrana PIM no fluxo de solventes de alto ponto de ebulação é superior a 95% (figura 5). A filtração da membrana foi efetuada, nesse caso, por exemplo, com uma pressão de transmembrana de 2500 KPa (25 bar) e com uma temperatura de 60°C. O transbordamento do lado da alimentação importou em 1,7 m/s, a perda de pressão de tubo era inferior a 100 KPa (1 20 bar), o índice de Reynolds importou em cerca de 1200. Essa alta retenção pôde ser comprovada para uma duração de ensaio acima de 20 dias. Os fluxos de permeado obtidos nesse caso, encontram-se entre 0,63 e 1,41 kg/(m²h). As concentrações de ródio na alimentação do estágio de separação de membranas são de 50 a 133 mg/kg.

25 Exemplo Comparativo

Testes mostraram que o procedimento do processo da DE 10 2005 060784A1 não pode ser aplicado para a tarefa de separação de acordo com o processo. O motivo essencial é a seletividade não suficiente das membranas e os materiais das membranas mencionados nessas.

30 A tabela 1 mostra os resultados correspondentes para a seleção de tipos de membranas mencionadas na DE 10 2005 060784A1. No caso da alimentação do estágio de separação de membranas, trata-se, tal como no

exemplo de acordo com o processo, de um fluxo de descarga do reator enriquecido com solventes de alto ponto de ebulação da hidroformilação de dodeceno catalisada com ródio/fosfita. Esse fluxo contém correspondentemente o produto de partida reagido, tal como o aldeído (isotridecanal) e subprodutos e produtos secundários, entre esses, solventes de alto ponto de ebulação, tais como produtos de condensação do aldol e produto de partida não reagido, bem como o sistema catalítico. As membranas cerâmicas de Inopor® e Velterop® apresentam um bom fluxo de permeado, mas não conseguem, de longe, reter suficientemente o sistema catalítico. As membranas poliméricas possuem uma retenção aumentada comparada com as membranas cerâmicas, contudo, não suficiente para o catalisador. A membrana de poliimida Starmem 240® apresenta, além disso, uma baixa permeabilidade inadequada.

Tabela 1 TMP = pressão da transmembrana

fabricante/ membrana	material	alimentação Rh [mg/kg]	permeado Rh [mg/kg]	retenção [%]	fluxo [kg(h*m ²)]	TMP (KPa) [bar]	temperatura [°C]
Inopor nano 0,9 nm	TiO ₂	20	11	45,0	3,08	2000 [20]	121
Velterop 0,1 nm	Al ₂ O ₃	77	62	19,5	11,42	1500 [15]	150
MET Starmem 240	PI	120	62,5	47,9	0,29	3000 [30]	90
GMT oNF2	PDMS	120	27,5	77,1	1,74	2500 [25]	60

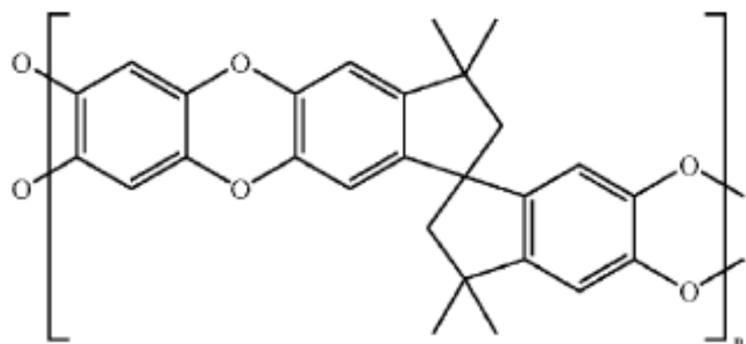
Os exemplos mostram que com o processo de acordo com a invenção, comparado com os processos do estado da técnica, é possível um enriquecimento consideravelmente melhor do sistema catalítico. Com isso, o processo, com base no maior grau de retenção para o sistema catalítico,
5 pode ser efetuado de forma consideravelmente mais econômica. Isso se refere especialmente aos sistemas catalíticos, que contêm metais valiosos, tal como ródio.

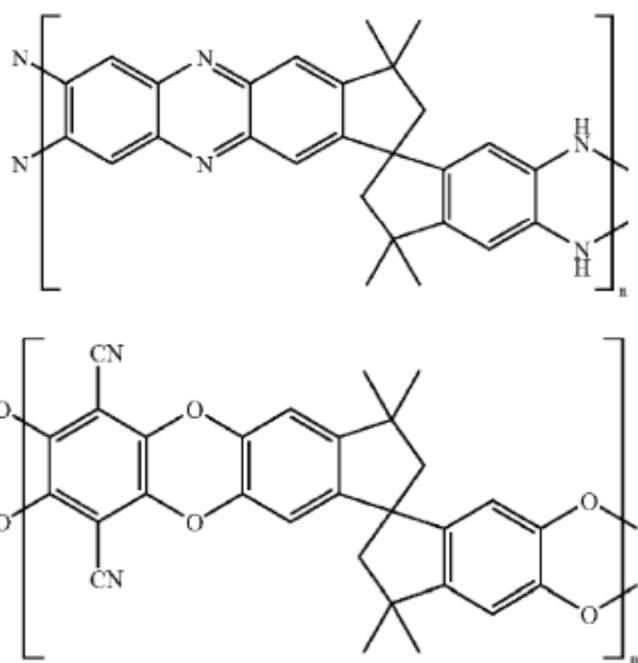
REIVINDICAÇÕES

1. Processo para enriquecimento de um catalisador homogêneo de um fluxo de processo, que contém esse catalisador homogêneo, como componente, sendo que o fluxo de processo é conduzido através de 5 pelo menos uma membrana e em que a membrana consiste inteira ou parcialmente em um polímero, que apresenta unidades poliméricas planares, que são conectadas umas com as outras através de um ligante rígido, sendo que o ligante é torcido em si, de modo que pelo menos uma unidade polimérica planar está conectada em uma disposição não coplanar com pelo menos uma segunda unidade polimérica planar, em que dentro da estrutura polimérica, em que o polímero apresenta na sua estrutura interna ligações de espirobisindano atuando como ligantes, caracterizado pelo fato de que o fluxo de processo contém solventes de alto ponto de ebulação e catalisador homogêneo de uma descarga de reação orgânica 10 homogeneamente catalisada através de uma reação catalisada por complexos metálicos orgânicos e o solvente de alto ponto de ebulação são separados com o permeado e o sistema catalítico permanece no retentado, em que o fluxo de processo é uma reação de produção do produto, com sedimento de destilado enriquecido com solventes de alto ponto de 15 ebulação.

20

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero apresenta unidades repetidas de uma ou várias das seguintes fórmulas, sendo que n é o número das unidades e preferivelmente está na faixa de 10 a 100000





3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o catalisador homogêneo contém um ou mais complexos metálicos.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1
5 a 3, caracterizado pelo fato de que o processo é realizado em membranas com um limite de separação de 200 a 2000 g/mol.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o processo é realizado a uma temperatura de 40 a 150 °C.

10 6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o processo é realizado a uma pressão transmembrana de 0,5 a 6 MPa.

15 7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o processo é realizado na presença de monóxido de carbono e/ou hidrogênio.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o processo é realizado com o emprego de 1 a 3 membranas.

20 9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o processo é realizado com o emprego

de 1 a 3 estágios de separação de membranas.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a fração dos solventes de alto ponto de ebulação no fluxo do processo é de 50% a 98% em massa.

5 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o processo é realizado sem adição de um diluente.

10 12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que os catalisadores homogêneos de complexos metálicos, que apresentam pelo menos um metal do 4º, 5º, 6º, 7º, 8º, 9º ou 10º grupo da tabela periódica dos elementos e pelo menos um ligante orgânico, são separados de solventes de alto ponto de ebulação.

15 13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que os catalisadores de complexos metálicos contendo compostos organofosforados são separados de solventes de alto ponto de ebulação.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que catalisadores de complexos metálicos que contêm ródio e compostos organofosforados, são separados de solventes de alto ponto de ebulação.

20 15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que os solventes de alto ponto de ebulação são separados de um fluxo de processo de uma mistura de hidroformilação, em que a mistura de hidroformilação apresenta solventes de alto ponto de ebulação, pelo menos um catalisador de complexo, que contém ródio e um composto organofosforado e compostos organofosforados.

16. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que a espessura da camada de separação da membrana importa em 10 a 1000 nm.

30 17. Processo para produção de tridecanol, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

(a) hidroformilar tributeno para tridecanal usando um sistema catalítico homogêneo, constituído de ródio e um composto organofosforado,

(b) separar por destilação a descarga de reação em um destilado, que não contém olefinas e aldeídos reagidos e um produto residual que contém o solvente de alto ponto de ebulação e o sistema catalítico,

5 (c) realizar o processo, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 16, para o enriquecimento de um catalisador homogêneo, em que os solventes de alto ponto de ebulação são separados uns dos outros como permeado e o sistema catalítico, como retentado,

(d) reconduzir o retentado com o sistema catalítico enriquecido para reator de hidroformilação.

10 18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que a tris(1,4-ditercbutilfenil)fosfita é empregada como composto organofosforado.

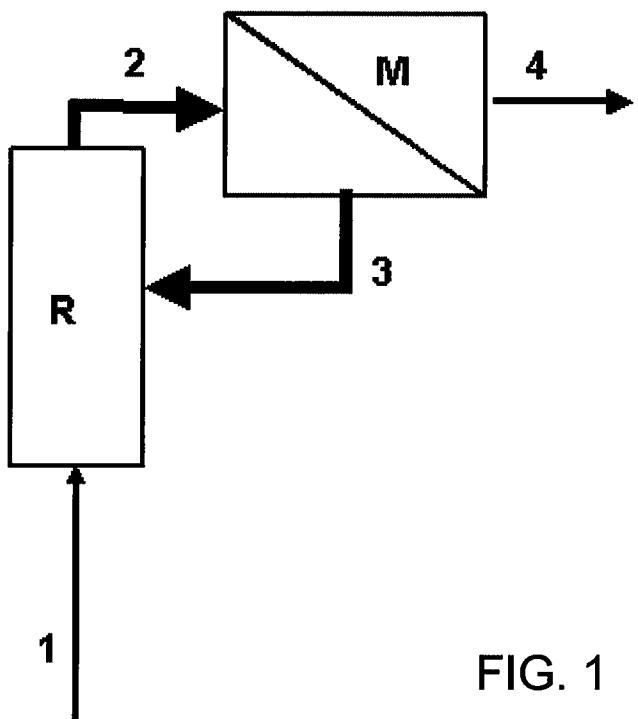


FIG. 1

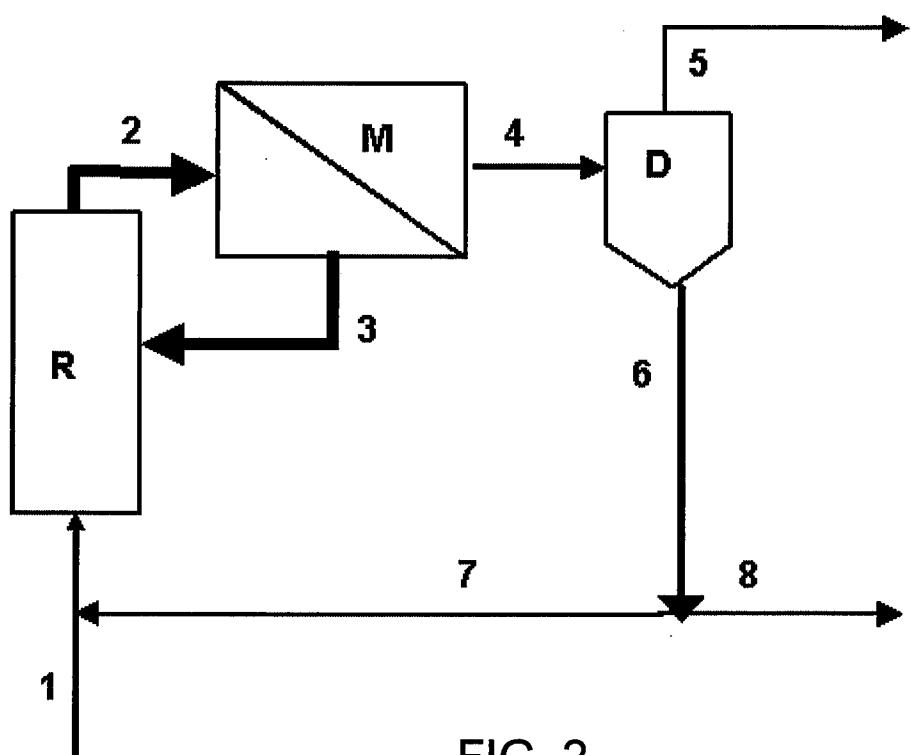


FIG. 2

2/3

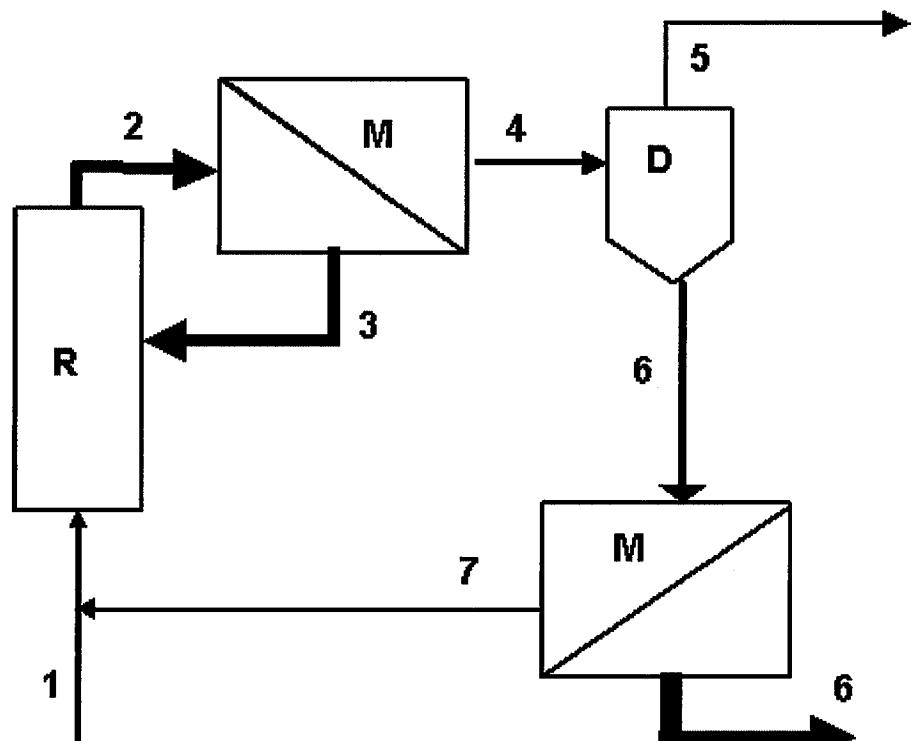


FIG. 3

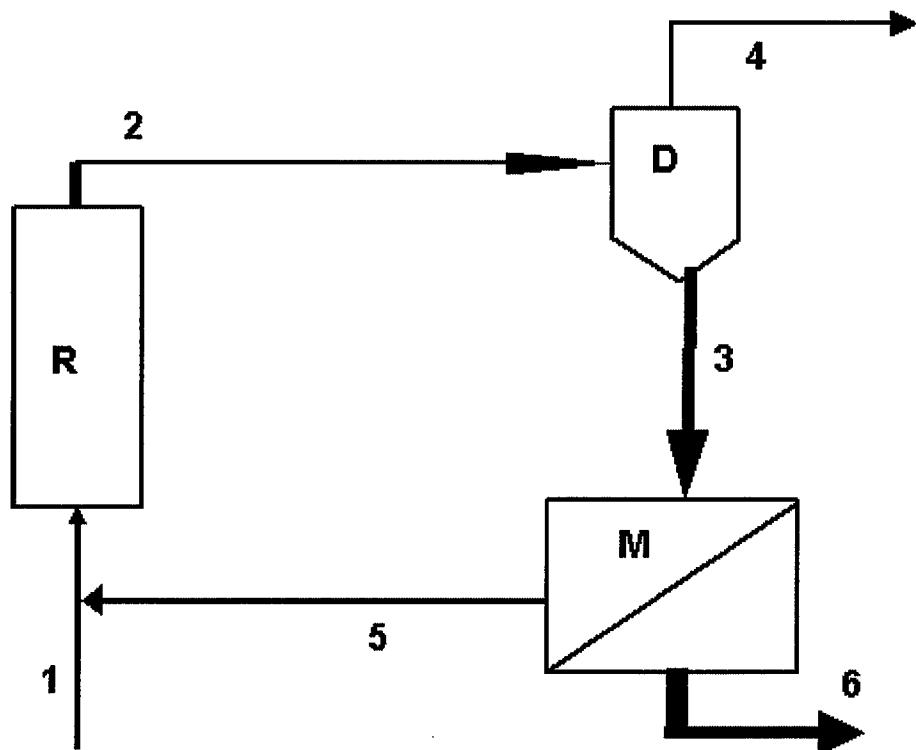


FIG. 4

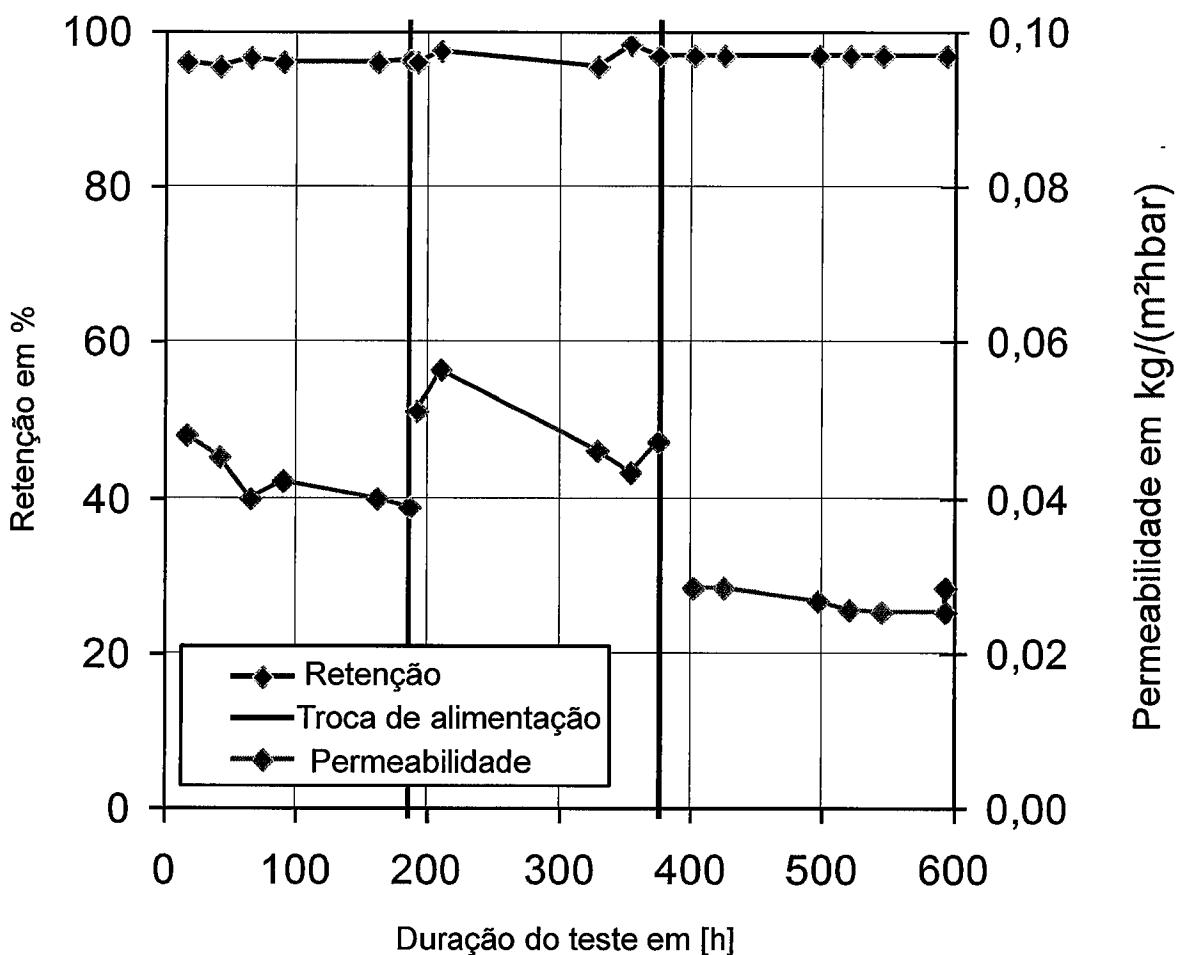


FIG. 5