

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 992 645**

51 Int. Cl.:

C07C 45/50 (2006.01)

C07C 45/78 (2006.01)

C07C 45/81 (2006.01)

C07C 47/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2022 E 22205989 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2024 EP 4183768**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de aldehídos y enfriamiento de una corriente de sustancias**

30 Prioridad:

19.11.2021 EP 21209272

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

16.12.2024

73 Titular/es:

**EVONIK OXENO GMBH & CO. KG (100.0%)
Paul-Baumann-Straße 1
45772 Marl, DE**

72 Inventor/es:

**MARKOVIC, ANA;
GEILEN, FRANK;
BRÄCHER, ALEXANDER;
DERCKS, BENEDIKT;
DREES, STEFAN;
WEBER, TONIA;
FRANKE, ROBERT y
FRIDAG, DIRK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 992 645 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de aldehídos y enfriamiento de una corriente de sustancias

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de aldehídos mediante una hidroformilación catalizada homogéneamente de olefinas de C4 a C20, en el que se recoge una corriente de dos fases (líquida/gaseosa) y se expande en dos etapas. Antes, entremedias o después, se enfría la fase líquida. Solo después de liberar la presión y enfriar se separa el sistema catalítico de rodio homogéneamente disuelto de la corriente restante.
- 10 La separación del sistema catalítico de rodio homogéneamente disuelto de las mezclas de hidroformilación resultantes es un cometido técnico exigente que se resuelve en la industria química, por ejemplo, mediante evaporación de la corriente de producto bruto y/o una nanofiltración organófila. Ambos procesos de separación tienen en común que por norma general se llevan a cabo a presiones claramente más bajas que la propia reacción de hidroformilación anterior. Dado que la hidroformilación se lleva a cabo habitualmente con un exceso significativo de gas de síntesis, al menos una parte del gas de síntesis se disolverá en la mezcla de reacción. Por lo tanto, antes de los procesos de separación, por ejemplo, se puede disponer una descompresión del producto de salida del reactor obtenido de la hidroformilación para separar el gas de síntesis disuelto (véase el documento WO 2014/131623 A1 y la descripción general del estado de la técnica conocido allí).
- 15 Partiendo del estado de la técnica conocido, existe el cometido continuo de optimizar la hidroformilación y las siguientes etapas del proceso. Una atención principal se centra en este caso en separar el sistema catalítico de rodio de las mezclas de reacción, porque el rodio es un metal precioso muy caro y se deben evitar las pérdidas en la medida de lo posible. Pérdidas de catalizador de este tipo pueden producirse en distintos puntos del procedimiento, según el documento WO 2014/131623 A1 ya citado, por ejemplo en la separación por membrana. El hecho de que en otros puntos del procedimiento se pierdan también determinadas cantidades de catalizador solo ha desempeñado hasta ahora un papel secundario en el estado de la técnica.
- 20 Por lo tanto, el cometido de la presente invención era proporcionar un procedimiento para la hidroformilación de olefinas, en el que, mediante un tratamiento adecuado de las mezclas de reacción obtenidas, las pérdidas del sistema catalítico de rodio sean menores que en los procedimientos conocidos por el estado de la técnica.
- 30 Este problema pudo resolverse mediante el procedimiento descrito según la invención para la preparación de aldehídos mediante hidroformilación de olefinas según la reivindicación 1. Ejecuciones preferidas se indican en las reivindicaciones subordinadas.
- 35 El procedimiento según la invención es, por consiguiente, un procedimiento para la preparación de aldehídos mediante hidroformilación de olefinas, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:
- 40 a) hidroformilación de olefinas de C4 a C20, preferentemente olefinas de C8 a C12, en una zona de reacción en presencia de gas de síntesis y un sistema catalítico de rodio homogéneo a una presión de 100 a 350 bares y una temperatura de 90 °C a 250 °C, preferentemente de 110 °C a 250 °C, obteniéndose una fase bifásica, es decir, una mezcla de hidroformilación que comprende una fase gaseosa y una fase líquida, que contiene al menos olefinas que no han reaccionado, gas de síntesis, el sistema catalítico de rodio homogéneo y los aldehídos formados y que se recoge de la al menos una zona de reacción;
- 45 b) descomprimir primero la mezcla de hidroformilación a una presión entre 11 bares y 50 bares, y separar la mezcla de hidroformilación en una primera fase gaseosa, que comprende, en particular, el gas de síntesis, y una primera fase líquida, que comprende, en particular, las olefinas que no han reaccionado, el sistema catalítico de rodio homogéneo y los aldehídos formados;
- 50 c) segunda descompresión de la primera fase líquida obtenida en la etapa b) a una presión entre 10 mbar y 10 bares y separación en una segunda fase gaseosa, que comprende, en particular, el gas de síntesis, y una segunda fase líquida que comprende, en particular, las olefinas que no han reaccionado, el sistema catalítico de rodio homogéneo y los aldehídos formados; y
- d) aportar la segunda fase líquida a una separación, en donde en una primera etapa se lleva a cabo una separación térmica para separar los aldehídos formados, y en una segunda etapa se lleva a cabo una separación por membrana, preferiblemente multietapa, para separar el sistema catalítico de rodio,
- 55 en donde la mezcla de hidroformilación de dos fases antes de la primera descompresión en la etapa b), la fase líquida antes de la segunda descompresión en la etapa c) o la segunda fase líquida antes del aporte a una separación en la etapa d), se enfría a una temperatura entre 40 y 100 °C, preferiblemente entre 50 y 95 °C, de manera particularmente preferida entre 60 y 90 °C.

El procedimiento según la invención tiene la ventaja de que mediante el enfriamiento antes de la descompresión se puede

reducir de forma demostrable la pérdida de rodio. Por lo tanto, el procedimiento según la presente invención ofrece importantes ventajas económicas, ya que el rodio es muy costoso. También tiene ventajas ecológicas porque precipita menos rodio y hay que retirarlo y eliminarlo con mucho esfuerzo. Además, el procedimiento es ventajoso debido a la descompresión en dos etapas. La descompresión en dos etapas impide una precipitación adicional de rodio debido a una reducción de presión demasiado fuerte y demasiado rápida. Además, la descompresión en dos etapas evita la formación de espuma en la solución de reacción a descomprimir. La formación de espuma conduce a problemas en las siguientes etapas del proceso.

En la primera etapa a), en primer lugar se hidroformilan las olefinas de C4 a C20 empleadas, preferentemente olefinas de C8 a C12. Como es habitual, la hidroformilación tiene lugar en este caso en presencia de gas de síntesis (una mezcla de CO y H₂) y un sistema catalítico de rodio disuelto homogéneamente.

Habitualmente se utilizan corrientes de hidrocarburos adecuadas para proporcionar las olefinas en el procedimiento según la invención. Las olefinas de C4 a C20, preferiblemente olefinas de C8 a C12, previstas para la hidroformilación según la invención, pueden ser olefinas con dobles enlaces C-C terminales y/o internos. Las corrientes de hidrocarburos mencionadas pueden comprender, además, olefinas con el mismo o diferente número de átomos de carbono. Como olefinas se adecuan especialmente 1- o 2-buteno o mezclas de los mismos, isobuteno, 1- o 2-penteno o mezclas de los mismos, isopentenos, 1-, 2- o 3-hexeno, 1-hepteno, heptenos lineales con un doble enlace interno (2-hepteno, 3-hepteno, etc.), mezclas de heptenos lineales, 2- o 3-metil-1-hexeno, 1-octeno, octenos lineales con un doble enlace interno, mezclas de octenos lineales, 2-, 3- o 5-metilheptenos, 2-etilhexenos, 2-etil-3-metilpentenos, 3,4-dimetilhexenos o mezclas de las olefinas de C8 lineales y ramificadas mencionadas anteriormente (el denominado di-n-buteno), 2,4,4-trimetilpentenos (el denominado diisobuteno), mezclas de di-n-buteno y diisobuteno, 1-noneno, nonenos lineales con doble enlace interno, mezclas de nonenos lineales, 2-, 3- o 4-metiloctenos, 1-, 2-, 3-, 4- o 5-deceno, 2-etil-1-octeno, 1-dodeceno, dodecenos lineales con un doble enlace interno, dodecenos ramificados (en el sentido de olefinas ramificadas con 12 átomos de carbono) con un doble enlace terminal o interno, mezclas de dodecenos lineales y ramificados de este tipo (el denominado tri-n-buteno), 1-tetradeceno, tetradecenos lineales con doble enlace interno, mezclas de tetradecenos lineales, 1-hexadeceno, hexadecenos lineales con doble enlace interno y mezclas de hexadecenos lineales.

Las olefinas de C5, es decir, los pentenos, se encuentran en fracciones ligeras de gasolina procedentes de refinerías o craqueadores. Las mezclas técnicas que contienen olefinas de C4, es decir, n- e iso-butenos, son fracciones de gasolina ligera de refinerías, fracciones de C4 de FC o craqueadores de vapor, mezclas de síntesis de Fischer-Tropsch, mezclas de la deshidrogenación de butanos y por metátesis o de otras mezclas resultantes de otros procesos técnicos. Las olefinas superiores pueden obtenerse, en particular, mediante reacciones de oligomerización, por ejemplo dimerización, trimerización o tetramerización. Corrientes de hidrocarburos adecuadas son, además, la mezcla de hexenos isoméricos (dipropeno) resultante de la dimerización de propeno, la mezcla de octenos isoméricos (dibuteno) resultante de la dimerización de butenos, la mezcla de nonenos isoméricos (tripropeno) resultante de la trimerización de propeno, la mezcla resultante de la mezcla de tetramerización de dodecenos isoméricos (tetrapropeno o tributo) obtenidos a partir de propeno o de la trimerización de butenos, el hexadeceno isomérico (tetrabuteno) obtenido de la tetramerización de butenos, así como las mezclas de olefinas producidas por co-oligomerización de olefinas con diferente número de átomos de carbono (preferiblemente 2 a 4 átomos de C), eventualmente después de la separación por destilación en fracciones con el mismo o diferente número de C. Además se pueden emplear olefinas o mezclas de olefinas obtenidas mediante síntesis de Fischer-Tropsch. Además de ello, se pueden utilizar olefinas producidas mediante metátesis de olefinas u otros procesos técnicos.

Las olefinas empleadas en el procedimiento se hidroformilan con gas de síntesis. El gas de síntesis, es decir una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, para el procedimiento según la invención se puede emplear en diferentes proporciones de mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. La relación molar entre el gas de síntesis y la corriente de hidrocarburos empleada, que contiene las olefinas a hidroformilar, debería estar entre 6:1 y 1:1, preferiblemente entre 3:1 y 1:1, de manera especialmente preferida entre 2:1 y 1:1. La hidroformilación se puede llevar a cabo opcionalmente en presencia de un disolvente adicional conocido por el experto en la técnica, pero preferentemente no se utiliza disolvente adicional alguno, sino que la olefina empleada actúa como disolvente en la hidroformilación.

El sistema catalítico de rodio homogéneo empleado en la hidroformilación en la etapa a) del procedimiento según la invención se compone de rodio (Rh) y preferentemente de un ligando que contiene fósforo. Ligandos adecuados para los sistemas catalíticos según la invención son conocidos por el experto en la técnica (véanse, por ejemplo, los libros de texto *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*" (de 2002) de P. W. N. M van Leeuwen o *"Hydroformylation - Fundamentals, Proceses and Applications in Organic Synthesis"* (de 2016) de A. Börner y R. Franke). El ligando con contenido de fósforo para el sistema catalítico según la invención es preferentemente una fosfina (p. ej., TPP (trifenilfosfina)), un monofosfito (p. ej. Alkanox 240 (tris(2,4-di-terc.-butilfenil)fosfito) o un bifosfito (p. ej., Biphephos). También se pueden emplear mezclas de ligandos. La concentración de rodio en la zona de reacción en la etapa a) se sitúa preferentemente entre 10 y 50 ppm, de forma especialmente preferente entre 15 y 30 ppm.

En una forma de realización preferida de la presente invención, el sistema catalítico de rodio se disuelve en al menos una parte del disolvente, a saber, por ejemplo las olefinas empleadas o bien la corriente de hidrocarburos empleada que contiene las olefinas utilizadas, antes de entrar en la zona de reacción y luego se aporta a la zona de reacción. Esto tiene la ventaja de que el sistema catalítico llega ya disuelto a la zona de reacción y no tiene que disolverse allí antes de poder

catalizar la hidroformilación. La solución resultante del sistema catalítico de rodio en olefina/disolvente se puede precalentar antes de entrar en la zona de reacción. De esta manera, no es necesario utilizar energía para calentar la zona de reacción.

La hidroformilación en la etapa a) del procedimiento según la invención se lleva a cabo en las siguientes condiciones: la temperatura durante la hidroformilación está en el intervalo de 100 °C a 250 °C, preferiblemente en el intervalo de 120 °C a 200 °C y de manera particularmente preferida en el intervalo de 120 a 170 °C. La presión durante la hidroformilación se sitúa en el intervalo de 100 a 350 bares, preferentemente en el intervalo de 175 a 300 bares y de forma especialmente preferente en el intervalo de 200 a 280 bares.

Según la invención, la hidroformilación se lleva a cabo en al menos una zona de reacción. En el sentido de la presente invención, una zona de reacción comprende al menos un reactor en el que se lleva a cabo la hidroformilación. También es imaginable que la zona de reacción comprenda más de un reactor, en particular dos o tres reactores, que pueden estar conectados en paralelo o en serie o en forma mixta de conexión en paralelo y en serie.

Durante la hidroformilación en la etapa a), según la invención, se obtiene una mezcla de hidroformilación de dos fases, es decir, que comprende una fase gaseosa y una fase líquida, que contiene al menos olefinas que no han reaccionado, gas de síntesis, el sistema catalítico de rodio homogéneo y los aldehídos formados. En este caso, el gas de síntesis se encuentra tanto en forma disuelta, es decir, disuelto en la fase orgánica líquida, como también como gas de síntesis libre, es decir, forma la fase gaseosa de la mezcla de hidroformilación de dos fases. La mezcla de hidroformilación puede contener, además, compuestos de alto punto de ebullición que pueden formarse como subproductos durante la hidroformilación.

En la etapa b), la mezcla de hidroformilación resultante y opcionalmente enfriada se expande desde la presión de reacción existente hasta una presión entre 11 bares y 50 bares, preferentemente en un recipiente adecuado en el que puede tener lugar una separación de las fases gaseosa y líquida. Un ejemplo de ello es un recipiente de descompresión conocido por el estado de la técnica. Esta primera descompresión se lleva a cabo preferentemente en una sola etapa, pero también puede tener lugar en varias etapas parciales. Además, puede ser ventajoso que para cada una de las etapas de descompresión esté presente al menos un recipiente para la separación de la primera fase líquida de la fase gaseosa.

Mediante la primera descompresión el gas de síntesis disuelto pasará a la fase gaseosa. Por lo tanto, a la etapa b) pertenece también la separación de la mezcla de hidroformilación en una primera fase gaseosa, que comprende predominantemente, es decir, más del 90 % en volumen, gas de síntesis, y una primera fase líquida que comprende las olefinas que no han reaccionado, el sistema catalítico de rodio homogéneo y los aldehídos formados. En la primera fase líquida también puede estar presente gas de síntesis disuelto. Si la mezcla de hidroformilación contiene adicionalmente también compuestos de alto punto de ebullición, estos compuestos de alto punto de ebullición también están presentes en la primera fase líquida.

La primera fase gaseosa separada durante la separación en la etapa b), que comprende en particular el gas de síntesis, puede devolverse al menos parcialmente a la zona de reacción. Una devolución no siempre es deseada o necesaria. Por lo tanto, puede resultar ventajoso que la primera fase gaseosa separada se utilice para otro fin, p. ej., se aporte a la generación de hidrógeno. Si la primera fase gaseosa se devuelve a la zona de reacción, se prefiere que la primera fase gaseosa se comprima antes de entrar en el o los reactores de la zona de reacción. En este caso, se prefiere especialmente que la primera fase gaseosa pase primero a través de un refrigerador para separar los vapores orgánicos y las gotitas arrastradas como condensado. El condensado así obtenido se puede alimentar a la fase líquida desde el recipiente de separación de fases. Además, puede ser ventajoso liberar, mediante un lavado de impurezas, el gas de síntesis antes del uso posterior (devolución u otra utilización), p. ej., durante la hidroformilación como ácido fórmico formado como subproducto. Además de agua y soluciones acuosas que contienen aminas, como medio de lavado también se pueden utilizar disolventes orgánicos. En la práctica se ha demostrado que es ventajoso utilizar como líquido de lavado los compuestos de alto punto de ebullición que se generan como subproductos de la hidroformilación.

La primera fase líquida obtenida de la separación en la etapa b) se conduce a la segunda descompresión en la etapa c). En esta etapa c), la primera fase líquida obtenida se descomprime desde la presión existente de la primera descompresión hasta una presión entre 10 mbar y 10 bares, preferiblemente en un recipiente de descompresión adecuado. Esta segunda descompresión se puede llevar a cabo en una sola etapa o en varias etapas. Si se descomprime en vacío, es ventajoso que la descompresión tenga lugar en al menos dos etapas. Además, puede ser ventajoso que para cada una de las etapas parciales de descompresión esté presente al menos un recipiente de descompresión para la separación de la fase líquida de la fase gaseosa.

También mediante la segunda descompresión el gas de síntesis disuelto puede pasar a la fase gaseosa. Por lo tanto, para la segunda descompresión en la etapa c) pertenece también la separación de la mezcla de hidroformilación en una segunda fase gaseosa, que comprende predominantemente, es decir, más del 90 % en volumen, gas de síntesis, y una segunda fase líquida que comprende las olefinas que no han reaccionado, el sistema catalítico de rodio homogéneo y los aldehídos formados. En la segunda fase líquida pueden estar presentes adicionalmente pequeñas cantidades de gas de síntesis disuelto. Si la mezcla de hidroformilación contiene adicionalmente también compuestos de alto punto de ebullición, estos compuestos de alto punto de ebullición también están presentes en la primera fase líquida.

La segunda fase gaseosa separada durante la separación en la etapa c), que comprende en particular el gas de síntesis, puede devolverse al menos parcialmente a la zona de reacción. Una devolución no siempre es deseada o necesaria. Por lo tanto, puede resultar ventajoso que la segunda fase gaseosa separada se utilice para otro fin, p. ej., se aporte a la generación de hidrógeno o a una combustión. Si la segunda fase gaseosa se devuelve a la zona de reacción, se prefiere que la segunda fase gaseosa se comprima antes de entrar en el o los reactores de la zona de reacción. En este caso, se prefiere especialmente que la segunda fase gaseosa pase primero a través de un refrigerador para separar los vapores orgánicos y las gotitas arrastradas como condensado. El condensado así obtenido se puede alimentar a la primera y/o segunda fase líquida desde el recipiente de separación de fases.

La fase líquida obtenida de la segunda descompresión en la etapa c) se conduce entonces a una segunda separación en la etapa d).

El rasgo característico de la presente invención es el enfriamiento de la corriente en un punto del procedimiento, pero a más tardar antes de la separación en la etapa d). El enfriamiento de la corriente de hidrocarburos respectiva procura una reducción en el factor de uso de rodio. El problema es que durante la hidroformilación y la posterior separación, siempre se pierde una pequeña parte del rodio de diversas maneras. Debido a los elevados precios del rodio o bien de los compuestos de rodio, esto aumenta los costes del proceso, ya que las pérdidas de rodio deben compensarse mediante una nueva dosificación. Sin embargo, el enfriamiento según la invención tiene ahora el efecto de que el factor de uso disminuye, es decir, se pierde menos rodio y también hay que dosificar posteriormente menos rodio. De esta manera se pueden reducir considerablemente los costes del proceso.

En este caso, es menos crítico cuándo tiene lugar el enfriamiento, siempre que el enfriamiento tenga lugar después de la hidroformilación en la etapa a) y antes de la separación en la etapa d). De este modo, el enfriamiento se puede realizar en la mezcla de hidroformilación de dos fases antes de la primera descompresión en la etapa b), en la primera fase líquida antes de la segunda descompresión en la etapa c) o en la segunda fase líquida antes de la aportación a la separación en la etapa d). En una forma de realización preferida de la presente invención, el enfriamiento se realiza en la mezcla de hidroformilación de dos fases, es decir, después de la hidroformilación en la etapa a) y antes de la primera descompresión en la etapa b). Durante el enfriamiento se enfría la respectiva fase líquida o la mezcla de hidroformilación a una temperatura entre 40 y 100 °C, preferiblemente entre 50 y 95 °C, de manera especialmente preferida entre 60 y 90 °C. Para ello se necesita un dispositivo de enfriamiento adecuado, especialmente para mezclas de sustancias de dos fases, si se debe enfriar la mezcla de hidroformilación de dos fases. El enfriamiento se realiza en particular con un refrigerador de descarga. Por ejemplo, se han demostrado convenientes los intercambiadores de calor de haces de tubos, en los que la mezcla de reacción se conduce preferentemente a través de los tubos y el medio refrigerante se conduce preferentemente a través de la camisa del intercambiador de calor.

La separación en la etapa d) comprende al menos dos etapas, en donde en una primera etapa se lleva a cabo una separación térmica para separar los aldehídos formados, y en una segunda etapa se lleva a cabo una separación por membrana, preferiblemente multietapa, para separar el sistema catalítico de rodio,

La separación térmica en la primera etapa de separación puede ser una destilación, una evaporación en capa delgada, una evaporación de película descendente o una combinación de dos o más de las mismas. Sin embargo, el experto en la técnica puede elegir un procedimiento adecuado basándose en sus conocimientos especializados según los requisitos del procedimiento respectivo. En una forma de realización preferida de la presente invención, la separación térmica es una evaporación de capa delgada, evaporación de película descendente o una combinación de evaporación de capa delgada y evaporación de película descendente. La evaporación de capa delgada y la evaporación de película descendente también pueden configurarse en varias etapas, es decir, presentarse como una denominada cascada. Si para la separación térmica se ha de emplear una evaporación de capa delgada, una evaporación de película descendente o una combinación de las mismas, se debe descomprimir en vacío, es decir, a una presión ≥ 10 mbar pero inferior a 1 bar.

La separación por membrana como segunda etapa de la separación en la etapa d) puede tener lugar en una o varias etapas, pero preferentemente se lleva a cabo en varias etapas. En el caso de la separación por membrana, el sistema catalítico de rodio se acumula en el retenido, mientras que los aldehídos formados se enriquecen en el permeado. En la medida en que haya presentes compuestos de alto punto de ebullición, estos están al menos parcialmente presentes en el permeado, lo que significa que pueden eliminarse del procedimiento. Para evitar que los compuestos con alto punto de ebullición se acumulen en el procedimiento, una parte del permeado o la totalidad del permeado se puede eliminar del procedimiento como purga. Por el contrario, el sistema catalítico de rodio que resulta en el retenido se devuelve preferentemente a la zona de reacción en la etapa a). La separación en sí por membrana puede tener lugar a una temperatura entre 20 y 80 °C, preferentemente entre 40 y 70 °C. La presión transmembrana durante la separación por membrana en la etapa d) se sitúa preferentemente entre 15 y 50 bares, preferentemente entre 20 y 45 bares. Para llegar a esta presión transmembrana, puede ser necesario que esté presente un actuador a través del cual se aumente la presión de la mezcla conducida para la separación por membrana. Un ejemplo es una bomba o bien una bomba de aumento de presión.

Los aldehídos obtenidos del procedimiento se pueden emplear de forma versátil como producto valioso en la industria química. Así, estos aldehídos se pueden emplear como sustancia de partida. Los aldehídos obtenidos se aportan entonces

a una etapa de procedimiento dispuesta a continuación, por ejemplo a una hidrogenación para dar el alcohol o a una oxidación en el ácido.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Hidroformilación de tri-n-buteno

Ensayos de hidroformilación con tri-n-buteno se llevaron a cabo en una instalación de ensayo técnica que comprende un reactor (columna de burbujas en cascada), un evaporador de capa delgada y una separación por membrana. Para ello se hizo reaccionar en el reactor una corriente de tri-n-buteno con gas de síntesis (50 % de CO / 50 % de H₂) a aprox. 270 bares y aprox. 150 °C en presencia de un sistema catalítico de rodio. La mezcla de productos de dos fases, que contiene el producto isotridecanal (ITDA), se expande después de un enfriamiento opcional y se separa en un evaporador de capa delgada (a < 50 mbar), eliminando la fase que contiene el producto. La corriente restante se aporta a una separación por membrana de dos etapas (TMP 40 bares, temperatura 50 °C), por lo que el retenido que contiene catalizador se conduce al reactor y el permeado se descarga como una corriente de purga.

El ensayo se llevó a cabo una vez con enfriamiento del producto de descarga, es decir, enfriamiento antes de la descompresión y una vez sin enfriamiento del producto de descarga. En cada caso se estandarizó el factor de uso de rodio, es decir, la cantidad de rodio en g necesaria para producir una tonelada de ITDA, al valor del procedimiento llevado a cabo según el estado de la técnica (= sin enfriamiento). Los resultados se pueden ver en la siguiente Tabla.

	Factor de uso de rodio (estandarizado al estado de la técnica)
con enfriamiento previo de la mezcla de productos de dos fases (según la invención)	0,67
sin enfriamiento previo de la mezcla de productos de dos fases (estado de la técnica)	1

De la Tabla se desprende que el procedimiento se puede llevar a cabo de forma claramente más eficiente y menos costosa, ya que en el procedimiento con enfriamiento del producto de descarga el factor de uso es claramente menor.

Ejemplo 2: Hidroformilación de diisobuteno

Ensayos de hidroformilación con diisobuteno se llevaron a cabo en una instalación de hidroformilación que comprende, entre otros, un reactor (columna de burbujas en cascada), un evaporador de capa delgada y una separación por membrana. Para ello se hizo reaccionar en el reactor una corriente de diisobuteno con gas de síntesis (50 % de CO / 50 % de H₂) a aprox. 270 bares y aprox. 130 °C en presencia de un sistema catalítico de rodio. La mezcla de productos de dos fases, que contiene el producto TMH (trimetilhexanal), se expande después de un enfriamiento opcional y se separa en un evaporador de capa delgada (a < 50 mbar), eliminando la fase que contiene el producto. La corriente restante se aporta a una separación por membrana de una etapa (TMP 40 bares, temperatura 50 °C), por lo que el retenido que contiene catalizador se conduce al reactor y el permeado se descarga como una corriente de purga.

El ensayo se llevó a cabo una vez con enfriamiento del producto de descarga, es decir, enfriamiento antes de la descompresión y una vez sin enfriamiento del producto de descarga. En cada caso se estandarizó el factor de uso de rodio, es decir, la cantidad de rodio en g necesaria para producir una tonelada de TMH, al valor del procedimiento llevado a cabo según el estado de la técnica (= sin enfriamiento). Los resultados se pueden ver en la siguiente Tabla.

	Factor de uso de rodio (estandarizado al estado de la técnica)
con enfriamiento previo de la mezcla de productos de dos fases (según la invención)	0,685
sin enfriamiento previo de la mezcla de productos de dos fases (estado de la técnica)	1

De la Tabla se desprende que el procedimiento se puede llevar a cabo de forma claramente más eficiente y menos costosa, ya que en el procedimiento con enfriamiento del producto de descarga el factor de uso es claramente menor.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de aldehídos mediante hidroformilación de olefinas, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

- a) hidroformilación de olefinas de C4 a C20, preferentemente olefinas de C8 a C12, en una zona de reacción en presencia de gas de síntesis y un sistema catalítico de rodio homogéneo a una presión de 100 a 350 bares y una temperatura de 90 °C a 250 °C, obteniéndose una fase bifásica, es decir, una mezcla de hidroformilación que comprende una fase gaseosa y una fase líquida, que contiene al menos olefinas que no han reaccionado, gas de síntesis, el sistema catalítico de rodio homogéneo y los aldehídos formados y que se recoge de la al menos una zona de reacción;
- b) descomprimir primero la mezcla de hidroformilación a una presión entre 11 bares y 50 bares, y separar la mezcla de hidroformilación en una primera fase gaseosa, que comprende, en particular, el gas de síntesis, y una primera fase líquida, que comprende, en particular, las olefinas que no han reaccionado, el sistema catalítico de rodio homogéneo y los aldehídos formados;
- c) segunda descompresión de la primera fase líquida obtenida en la etapa b) a una presión entre 10 mbar y 10 bares y separación en una segunda fase gaseosa, que comprende, en particular, el gas de síntesis, y una segunda fase líquida que comprende, en particular, las olefinas que no han reaccionado, el sistema catalítico de rodio homogéneo y los aldehídos formados; y
- d) aportar la segunda fase líquida a una separación, en donde en una primera etapa se lleva a cabo una separación térmica para separar los aldehídos formados, y en una segunda etapa se lleva a cabo una separación por membrana, preferiblemente multietapa, para separar el sistema catalítico de rodio,

caracterizado por que la mezcla de hidroformilación de dos fases antes de la primera descompresión en la etapa b), la primera fase líquida antes de la segunda descompresión en la etapa c) o la segunda fase líquida antes del aporte a una separación en la etapa d), se enfría a una temperatura entre 40 y 100 °C, preferiblemente entre 50 y 95 °C, de manera particularmente preferida entre 60 y 90 °C.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el enfriamiento en la mezcla de hidroformilación de dos fases tiene lugar antes de la primera descompresión en la etapa b).

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la hidroformilación tiene lugar en la etapa a) a una presión entre 175 y 300 bares, de manera particularmente preferida, entre 200 y 280 bares.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la hidroformilación en la etapa a) tiene lugar a una temperatura en el intervalo de 120 a 200 °C, preferiblemente de 120 a 170 °C.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la olefina empleada en la hidroformilación actúa como disolvente.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el sistema catalítico empleado en la hidroformilación comprende, además de rodio, un ligando que contiene fósforo.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que en la etapa b) y/o en la etapa c) se descomprime en un recipiente en el que puede tener lugar una separación de las fases gaseosa y líquida.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el enfriamiento se realiza mediante un refrigerador de producto de descarga.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la separación por membrana en la etapa d) tiene lugar a una temperatura entre 20 y 80 °C, preferiblemente de 40 a 70 °C.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la presión transmembrana en el caso de la separación por membrana en la etapa d) se sitúa entre 15 y 50 bares, preferentemente entre 20 y 45 bares.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el sistema catalítico de rodio precipita en el caso de la separación por membrana en la etapa d) en el retenido y el retenido se devuelve a la zona de reacción en la etapa a).

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la separación térmica es una destilación, una evaporación de película delgada, una evaporación de película descendente o una combinación de dos o más de las mismas.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que la separación térmica es una evaporación de capa delgada, una evaporación de película descendente o una combinación de evaporación de capa delgada y evaporación de película descendente.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que en la descompresión en la etapa c) se descomprime en vacío.

5 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que los aldehídos obtenidos del procedimiento se aportan a una etapa posterior del procedimiento, por ejemplo a una hidrogenación o a una oxidación.