

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 406 760**

51 Int. Cl.:

B01J 19/12	(2006.01)	C07C 233/09	(2006.01)
C07C 67/08	(2006.01)	C07C 233/36	(2006.01)
C07C 69/24	(2006.01)	C07D 307/60	(2006.01)
C07C 69/52	(2006.01)	H05B 6/80	(2006.01)
C07C 1/32	(2006.01)		
C07C 15/14	(2006.01)		
C07C 51/567	(2006.01)		
C07C 55/02	(2006.01)		
C07C 231/02	(2006.01)		
C07C 233/05	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2010 E 10725034 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2013 EP 2448663**

54 Título: **Dispositivo para llevar a cabo de forma continua reacciones químicas a temperaturas elevadas**

30 Prioridad:

30.06.2009 DE 102009031059

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

10.06.2013

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG**

72 Inventor/es:

**KRULL, MATTHIAS y
MORSCHHÄUSER, ROMAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 406 760 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

Dispositivo para llevar a cabo de forma continua reacciones químicas a temperaturas elevadas

5 La presente invención se refiere a un dispositivo para llevar a cabo de forma continua reacciones químicas a temperaturas elevadas y a sobrepresión bajo calentamiento mediante irradiación de microondas a escala técnica.

Las reacciones químicas se pueden acelerar mediante el aumento de la temperatura. Técnicamente, sin embargo, al aumento de la temperatura se le han impuesto límites por las presiones que entonces se manifiestan. Al menos en grandes recipientes de reacción de varios litros o varios metros cúbicos, la realización de reacciones bajo altas presiones sólo se pueden realizar, en todo caso, en virtud de los riesgos de seguridad que entonces se manifiestan, con una elevada complejidad técnica. Además, en recipientes agitadores clásicos tales como, por ejemplo, en calderas Pfaudler, las reacciones llevadas a cabo requieren, para el ajuste de la temperatura de reacción, temperaturas de la envolvente o también de los elementos calefactores correspondientemente elevadas con el fin de garantizar la transferencia de calor necesaria. Sin embargo, con ello se producen en las superficies de caldeo sobrecalentamientos locales y, con frecuencia, también reacciones secundarias indeseadas o también descomposiciones de la mezcla de reacción, lo cual conduce a una calidad reducida del producto y/o a rendimientos disminuidos.

Los riesgos de seguridad condicionados por las altas presiones se pueden reducir ciertamente mediante el uso de tubos de reacción accionados de forma continua, pero también en este caso existen los problemas provocados por los gradientes de temperatura necesarios durante la transmisión de calor al medio de reacción. Para tasas de caldeo rápidas se requieren temperaturas de la envolvente elevadas, las cuales pueden conducir, de nuevo, a reacciones secundarias indeseadas o también a descomposiciones. Por el contrario, temperaturas de la envolvente moderadas requieren, para alcanzar la temperatura objetivo, largos tiempos de permanencia en el tubo de reacción y, con ello, bajas velocidades de flujo y/o tubos largos. Durante este lento calentamiento se observan en el caso de muchas reacciones asimismo reacciones secundarias indeseadas.

Una estrategia más reciente para la síntesis química es la realización de reacciones en el campo de las microondas. Esta técnica de reacción se aplica hasta ahora principalmente a escala de laboratorio y sólo rara vez a pequeña escala técnica, dado que hasta ahora no se conocen dispositivos que posibiliten la preparación de más de unos pocos kg al día.

El documento WO-90/03840 da a conocer un procedimiento continuo para llevar a cabo diferentes reacciones químicas en un reactor de microondas de laboratorio continuo. En este caso, el material de reacción se calienta hasta temperaturas de hasta 190°C con velocidades de flujo variables de hasta 1,4 l/h en un horno microondas multimodo bajo presiones de hasta 12 bar. El producto de reacción es enfriado en esencia inmediatamente después de recorrer la zona de microondas. Las conversiones alcanzadas muestran, sin embargo, en muchos casos todavía un potencial de optimización y el grado de acción de este procedimiento en relación con la absorción de microondas del material de reacción es bajo en virtud de la energía de microondas repartida de manera más o menos homogénea en los aplicadores de microondas multimodo sobre el recinto de aplicador y no enfocada al serpentín. Un fuerte aumento de la potencia de microondas irradiada conduciría, en este caso a descargas de plasma indeseadas. Además, las no homogeneidades del campo de microondas en el espacio, designadas como puntos calientes y que varían con el tiempo, hacen imposible una realización de la reacción segura y reproducible a gran escala.

El documento EP-A-1 291 077 da a conocer un reactor de microondas en el que un líquido es conducido en un tubo a través de un conductor hueco de microondas transversalmente a la dirección de expansión de la onda electromagnética estacionaria, y en el que moléculas son activadas mediante disociación y/o ionización por medio de irradiación de microondas con el fin de hacerlas reaccionar posteriormente en un recinto de reacción con otros reaccionantes. En virtud de la muy pequeña zona de irradiación, la cantidad de sustancia susceptible de ser tratada en la misma es extremadamente limitada y, por otra parte, la cantidad de energía incorporable es pequeña. A una expansión de este procedimiento mediante el aumento de la sección transversal del tubo se le opone, además, la profundidad de penetración de microondas en el material de reacción, delimitada habitualmente a algunos milímetros hasta unos pocos centímetros.

Esveld et al., Chem. Eng. Technol. 23 (2000), 429-435 dan a conocer un procedimiento continuo para la preparación de ésteres de cera, en el que alcohol graso y ácido graso son esterificados en ausencia de disolventes en presencia de montmorillonita. Sobre una cinta transportadora, la mezcla de reacción es calentada hasta la temperatura de reacción mediante irradiación de microondas en el espacio de 5 minutos y, a continuación, se

mantiene durante otros 30 minutos para la amplia separación del agua de la reacción resultante a esta temperatura. Este procedimiento llevado a cabo en un sistema abierto sólo puede ser aplicado por naturaleza a reaccionantes (y productos de reacción) de alto punto de ebullición.

5 Habitualmente, el material de reacción, en el caso de reacciones llevadas a cabo de forma continua en el tubo de flujo y sustentadas por microondas, es enfriado lo más rápidamente posible después de abandonar la zona de irradiación, p. ej. mediante expansión adiabática conforme al documento WO-04/054707.

10 El documento WO-2003/041856 enseña una calefacción por circulación y un procedimiento para llevar a cabo reacciones químicas en un sistema que comprende al menos un tramo de calentamiento con un dispositivo calefactor de microondas y al menos un agente calefactor con el fin de mantener esencialmente constante la temperatura del fluido del proceso.

15 El documento WO-2008/043494 enseña un procedimiento para la preparación de amidas terciarias de ácidos alquilfenilcarboxílicos, haciendo reaccionar al menos una amina secundaria con al menos un ácido alquilfenilcarboxílico para formar una sal de amonio, y haciendo reaccionar seguidamente esta sal de amonio, bajo irradiación con microondas, para formar la amida terciaria.

20 Muchas reacciones químicas requieren, junto a un calentamiento rápido y preestablecido para el ajuste del equilibrio químico y, con ello, para la optimización del rendimiento, un determinado tiempo de permanencia a la temperatura de reacción pretendida. Por lo tanto, para el ajuste del equilibrio químico y, con ello, para alcanzar rendimientos lo más elevados posibles sería deseable un tiempo de permanencia correspondiente en la zona de irradiación de microondas, lo cual, sin embargo, reduce el rendimiento específico y, con ello el rendimiento espacio-tiempo.

25 Por consiguiente, misión de la invención era habilitar un dispositivo para llevar a cabo de forma continua reacciones químicas a escala técnica a temperaturas elevadas, en el que el material de reacción fuese calentado a la temperatura de reacción deseada lo más rápidamente posible y sin sobrecalentamiento parcial y, acto seguido, poder mantenerlo durante un espacio de tiempo definido a esta temperatura de reacción y, a continuación, poderle enfriar. Además, el dispositivo debe permitir trabajar por encima de la presión atmosférica, de modo que todos los componentes de la mezcla de reacción permanezcan en estado líquido. El dispositivo ha de posibilitar un elevado rendimiento espacio-tiempo, una elevada eficacia energética y, además de ello, un trabajo seguro y reproducible.

35 Sorprendentemente, se encontró que reacciones químicas pueden ser llevadas a cabo de forma particularmente cuidada y con muy elevados rendimientos espacio-tiempo en un dispositivo en el que el material de reacción sea conducido en un tubo transparente para las microondas a través de una zona de caldeo en la que, mediante microondas, sea calentado hasta la temperatura de reacción en el tiempo más corto y a partir de la cual el material de reacción calentado y eventualmente a presión sea transferido a un tramo de reacción isotérmica, que después de abandonarlo sea eventualmente aliviado de presión y enfriado.

40 Objeto de la invención es un dispositivo para llevar a cabo de forma continua reacciones químicas, que comprende un generador de microondas, un aplicador de microondas en el que se encuentra un tubo transparente para las microondas, y un tramo de reacción isotérmica, los cuales están dispuestos de manera que el material de reacción es conducido en el tubo transparente para las microondas, cuyo eje longitudinal se encuentra en la dirección de expansión de las microondas, a través de un aplicador de microondas monomodo que funciona como zona de caldeo al ser calentado hasta la temperatura de reacción por medio de microondas que son conducidas desde el generador de microondas al aplicador de microondas, y en el que el material de reacción, calentado y eventualmente puesto bajo presión, es transferido directamente después de abandonar la zona de caldeo a un tramo de reacción isotérmica que se une a la zona de caldeo y es enfriado después de abandonar el tramo de
50 reacción isotérmica.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para llevar a cabo de forma continua reacciones químicas, en el que el material de reacción es conducido en un tubo transparente a las microondas, cuyo eje longitudinal se encuentra en la dirección de expansión de las microondas, a través de una zona de caldeo en la que es calentado
55 hasta la temperatura de reacción por medio de microondas, y a partir de la que el material de reacción, calentado y eventualmente puesto bajo presión, es transferido directamente después de abandonar la zona de caldeo a un tramo de reacción isotérmica que se une a la zona de caldeo y es enfriado después de abandonar el tramo de reacción isotérmica.

60 El dispositivo de acuerdo con la invención y el procedimiento de acuerdo con la invención son particularmente

5 adecuados para reacciones que requieran de una determinada energía de activación. Son particularmente adecuados para reacciones, cuya energía de activación ascienda al menos a 0,01 kJ/mol, de preferencia al menos a 0,1 kJ/mol tal como, por ejemplo, a 1 hasta 100 kJ/mol. Además, de manera preferida, el dispositivo de acuerdo con la invención y el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados para reacciones que discurren sin una tonalidad térmica exotérmica esencial. Así, son particularmente adecuados para reacciones cuya tonalidad térmica ΔH sea menor que -20 kJ/mol, y en especial menor que -10 kJ/mol tal como, por ejemplo, menor que -2 kJ/mol. El dispositivo de acuerdo con la invención y el procedimiento de acuerdo con la invención son particularmente preferidos para reacciones endotérmicas, cuya tonalidad térmica ΔH sea mayor que + 0,1 kJ/mol y, en especial entre + 1 kJ/mol y + 100 kJ/mol tal como, por ejemplo, entre + 2 kJ/mol y 70 kJ/mol. Ejemplos de reacciones químicas adecuadas son esterificaciones, amidaciones, disociaciones de ésteres, eterificaciones, acetalizaciones, reacciones en, reacciones de Diels-Alder, oxidaciones, reducciones, hidrogenaciones, sustituciones nucleófilas, adiciones, hidrólisis, isomerizaciones, condensaciones, descarboxilaciones, eliminaciones y polimerizaciones tales como, por ejemplo, policondensaciones. Junto a los verdaderos reaccionantes, las mezclas de reacción pueden contener también coadyuvantes tales como, por ejemplo, disolventes y/o catalizadores para la aceleración de las reacciones.

20 Como microondas se designan rayos electromagnéticos con una longitud de onda entre 1 cm y 1 m y frecuencias entre 300 MHz y 30 GHz. Este intervalo de frecuencias es, en principio, adecuado para el procedimiento de acuerdo con la invención. Preferiblemente, de acuerdo con la invención, se utiliza radiación de microondas con frecuencias emitidas para aplicaciones industriales, científicas, médicas, domésticas o similares tales como, por ejemplo, frecuencias de 915 MHz, 2,45 GHz, 5,8 GHz o 24,12 GHz.

25 En una forma de realización preferida, el dispositivo de acuerdo con la invención contiene como tubo transparente para las microondas un tubo estanco a la presión y químicamente inerte (tubo calefactor) en cuyo recorrido el material de reacción es expuesto a la radiación de microondas. Para la irradiación con microondas se emplean hornos de microondas (o bien aplicadores de microondas) monomodo de diversas geometrías.

30 Generador de microondas, aplicador de microondas y tubo transparente para las microondas están dispuestos de manera que el material de reacción es conducido en el tubo transparente para las microondas a través de un aplicador de microondas que funciona como zona de caldeo en la que por medio de microondas, que son conducidas desde el generador de microondas al aplicador de microondas, dicho material es calentado hasta la temperatura de reacción. El tramo de reacción isotérmica está dispuesto de manera que el material de reacción calentado y eventualmente puesto bajo presión pasa, directamente después de abandonar la zona de caldeo, al tramo de reacción isotérmica que se une a la zona de caldeo y es enfriado después de abandonar el tramo de reacción isotérmica.

40 El calentamiento del material de reacción tiene lugar en un tubo recto transparente para las microondas, cuyo eje longitudinal se encuentra en la dirección de expansión de las microondas de un aplicador de microondas monomodo.

45 Preferiblemente, la irradiación del material de reacción con microondas tiene lugar en un tubo calefactor recto y transparente para las microondas que se encuentra dentro de un conductor hueco unido con un generador de microondas. Preferiblemente, el tubo calefactor está alineado axialmente con el eje de simetría central del conductor hueco.

50 El conductor hueco que funciona como aplicador de microondas está preferiblemente conformado como cavidad de resonancia. Además, preferiblemente, las microondas no absorbidas por el material de reacción en el conductor hueco son reflejadas en su extremo. Preferiblemente, la longitud de la cavidad de resonancia está dimensionada de manera que en la misma se configura una onda estacionaria. Mediante la configuración del aplicador de microondas como resonador del tipo de reflexión se alcanzan en el aplicador un aumento local de la intensidad de campo eléctrico con idéntica potencia aportada por el generador y se alcanza un aprovechamiento incrementado de la energía.

55 La cavidad de resonancia se hace funcionar preferiblemente en modo E_{01n} , en donde n representa un número entero e indica el número de los máximos de campo de la microonda a lo largo del eje de simetría central del resonador. En este modo de funcionamiento, el campo eléctrico está orientado en dirección al eje de simetría central de la cavidad de resonancia. En la zona del eje de simetría central tiene un máximo y desciende hacia la superficie envolvente hasta el valor cero. Esta configuración de campo se presenta de forma simétrica rotativa en torno al eje de simetría central. Mediante el uso de una cavidad de resonancia con una longitud en la que n es un número entero se posibilita la configuración de una onda estacionaria. En función de la velocidad de flujo deseada

del material de reacción a través del tubo calefactor, de la temperatura deseada y del tiempo de permanencia requerido para ello en el resonador se elige la longitud del resonador en relación con la longitud de onda de la radiación de microondas empleada. Preferiblemente, n es un número entero de 1 a 200, de manera particularmente preferida de 2 a 100, en particular de 3 a 50, en especial de 4 a 20, tal como, por ejemplo, tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho, nueve o diez.

El modo E_{01n} de la cavidad de resonancia se designa en inglés también como modo TM_{01n} , véase, por ejemplo, K. Lange, K.H. Löcherer, Taschenbuch der Hochfrequenztechnik, tomo 2, página K21 y siguientes.

La irradiación de la energía de microondas en el conductor hueco que funciona como aplicador de microondas puede tener lugar a través de agujeros o ranuras adecuadamente dimensionados. En una forma de realización particularmente preferida de acuerdo con la invención, la irradiación del material de reacción tiene lugar con microondas en un tubo calefactor que se encuentra en un conductor hueco con transmisión coaxial de las microondas. Dispositivos de microondas particularmente preferidos para este procedimiento están constituidos por una cavidad de resonancia, un dispositivo de acoplamiento para el acoplamiento de un campo de microondas en la cavidad de resonancia y con en cada caso un orificio en dos paredes frontales enfrentadas para introducir el tubo de reacción a través del resonador. El acoplamiento de las microondas en la cavidad de resonancia tiene lugar preferiblemente a través de un pasador de acoplamiento que penetra en la cavidad de resonancia. Preferiblemente, el pasador de acoplamiento está configurado como un tubo conductor interno que funciona como antena de acoplamiento, preferiblemente metálico. En una forma de realización particularmente preferida, este pasador de acoplamiento penetra a través de uno de los orificios frontales en la cavidad de resonancia. De manera particularmente preferida, el tubo calefactor se une al tubo conductor interno de la transición coaxial, y especialmente es conducido a través de su cavidad en la cavidad de resonancia. Preferiblemente, el tubo calefactor está alineado axialmente con un eje de simetría central de la cavidad de resonancia. Para ello, la cavidad de resonancia presenta preferiblemente en cada caso un orificio central en dos paredes frontales enfrentadas para conducir a su través del tubo calefactor.

La alimentación de las microondas al pasador de acoplamiento o bien al tubo conductor interno que funciona como antena de acoplamiento puede tener lugar, por ejemplo, por medio de una tubería de conexión coaxial. En una forma de realización preferida, el campo de microondas es aportado al resonador a través de un conductor hueco, estando el extremo del pasador de acoplamiento que sobresale de la cavidad de resonancia introducido en el conductor hueco en un orificio que se encuentra en la pared del conductor hueco y toma energía de microondas del conductor hueco y la acopla en el resonador.

En una forma de realización especial, la irradiación del material de reacción con microondas tiene lugar en un tubo calefactor transparente para las microondas, el cual se encuentra de forma axialmente simétrica en un conductor hueco redondo E_{01n} con transición coaxial de las microondas. En tal caso, preferiblemente el tubo calefactor es conducido a la cavidad de resonancia a través de la cavidad de un tubo conductor interno que funciona como antena de acoplamiento. En otra forma de realización preferida, la irradiación del material de reacción tiene lugar con microondas en un tubo calefactor transparente para las microondas, el cual es conducido a través de una cavidad de resonancia E_{01n} con alimentación coaxial de las microondas, estando dimensionada la longitud de la cavidad de resonancia de modo que se configuran $n = 2$ o más máximos de campo de la microonda. En otra forma de realización preferida, la irradiación de la mezcla de reacción con microondas tiene lugar en un tubo de reacción transparente para las microondas que es conducido a través de una cavidad de resonancia E_{01n} con alimentación coaxial de las microondas, estando dimensionada la longitud de la cavidad de resonancia de modo que se configura una onda estacionaria con $n = 2$ o más máximos de campo de la microonda. En otra forma de realización preferida, la irradiación del material de reacción tiene lugar con microondas en un tubo calefactor transparente para las microondas que se encuentra de forma axialmente simétrica en una cavidad de resonancia E_{01n} circular cilíndrica con transición coaxial de las microondas, estando dimensionada la longitud de la cavidad de resonancia de manera que se configuran $n = 2$ o más máximos de campo de la microonda. En otra forma de realización preferida, la irradiación de la mezcla de reacción con microondas tiene lugar en un tubo de reacción transparente para las microondas que se encuentra de forma axialmente simétrica en una cavidad de resonancia E_{01n} circular, cilíndrica con transición coaxial de las microondas, estando dimensionada la longitud de la cavidad de resonancia de modo que se configura una onda estacionaria con $n = 2$ o más máximos de campo de la microonda.

Generadores de microondas tales como, por ejemplo, el magnetrón, el klistrón y el girotrón son conocidos por el experto en la materia.

Los tubos calefactores empleados para la irradiación con microondas están hechos preferiblemente de un material

transparente para las microondas y de alto punto de fusión. De manera particularmente preferida, se emplean tubos calefactores no metálicos. Por transparentes para las microondas se entienden en este caso materiales que por si mismos absorben la menor cantidad posible de energía de microondas y la transforman en calor. Como medida de la capacidad de una sustancia de absorber energía de microondas y transformarla en calor se recurre, a menudo, al factor de pérdida dieléctrica $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$. El factor de pérdida dieléctrica $\tan \delta$ se define como la relación a base de la pérdida dieléctrica ϵ'' y la constante de dielectricidad ϵ' . Ejemplos de valores $\tan \delta$ de diferentes materiales se recogen, por ejemplo, en D. Bogdal, Microwave-assisted Organic Synthesis, Elsevier 2005. Para tubos de reacción adecuados de acuerdo con la invención se prefieren materiales con valores $\tan \delta$, medidos a 2,45 GHz y 25 °C, inferiores a 0,01, en particular inferiores a 0,005, y en especial inferiores a 0,001. En calidad de materiales transparentes para microondas y estables frente a la temperatura entran en consideración, en primer término, materiales sobre una base mineral tales como, por ejemplo, cuarzo, óxido de aluminio, zafiro, óxido de zirconio, nitruro de silicio y similares. También son adecuados como materiales para tubos materiales sintéticos estables frente a la temperatura tales como, en particular, fluoropolímeros tales como, por ejemplo, Teflón, y materiales sintéticos técnicos tales como polipropileno o poliaril-éter-cetonas tales como, por ejemplo, poliéter-éter-cetona (PEEK – siglas en alemán) reforzada con fibras de vidrio. Con el fin de resistir durante la reacción las condiciones de temperatura se han acreditado como materiales para el reactor, en particular, minerales revestidos con estos materiales sintéticos tales como cuarzo u óxido de aluminio.

Tubos calefactores adecuados particularmente para la irradiación con microondas, de acuerdo con la invención, tienen un diámetro interno de un milímetro hasta aprox. 50 cm, en particular entre 2 mm y 35 cm y, en especial, entre 5 mm y 15 cm tales como, por ejemplo, entre 10 mm y 7 cm. Por tubos calefactores se entienden en este caso recipientes cuya relación de longitud a diámetro es mayor que 5, preferiblemente entre 10 y 100.000, de manera particularmente preferida entre 20 y 10.000 tal como, por ejemplo, entre 30 y 1.000. Por la longitud del tubo calefactor se entiende en este caso el tramo del tubo sobre el que tiene lugar la irradiación con microondas. En el tubo calefactor pueden estar incorporados interruptores de corriente y/u otros elementos mixtos.

Cavidades de resonancia E_{01} particularmente adecuadas de acuerdo con la invención tienen preferiblemente un diámetro que corresponde al menos a la mitad de la longitud de onda de la radiación de microondas utilizada. Preferiblemente, el diámetro de la cavidad de resonancia supone 1,0 a 10 veces, de manera particularmente preferida 1,1 a 5 veces y, en particular, 2,1 a 2,6 veces la mitad de la longitud de onda de la radiación de microondas utilizada. Preferiblemente, la cavidad de resonancia E_{01} tiene una sección transversal redonda, la cual se designa también como conductor hueco redondo E_{01} . De manera particularmente preferida, tiene una forma cilíndrica y, en especial, una forma circular cilíndrica.

El tiempo de permanencia del material de reacción en la zona de caldeo depende de diversos factores tales como, por ejemplo, de la geometría del tubo calefactor, de la energía de microondas irradiada, de la absorción de microondas específica del material de reacción y de la temperatura de reacción deseada. El tiempo de permanencia del material de reacción en la zona de caldeo asciende habitualmente a menos de 30 minutos, preferiblemente entre 0,01 segundos y 15 minutos, de manera particularmente preferida entre 0,1 segundos y 10 minutos y, en particular, entre un segundo y 5 minutos tal como, por ejemplo, entre 5 segundos y 2 minutos. La intensidad (rendimiento) de la radiación de microondas se ajusta en tal caso de manera que el material de reacción posee, al abandonar la zona de caldeo, la temperatura de reacción deseada.

La potencia de microondas a irradiar en la cavidad de resonancia para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención depende especialmente de la temperatura de reacción pretendida, pero también de la geometría del tubo calefactor y, con ello, del volumen de reacción, así como de la velocidad de flujo del material de reacción a través de la zona de caldeo. La potencia de microondas a irradiar oscila habitualmente entre 200 W y varios cientos de kW, en particular entre 500 W y 100 kW tal como, por ejemplo, entre 1 kW y 70 kW. Ésta puede ser generada a través de uno o varios generadores de microondas. Para la optimización del rendimiento espacio-tiempo, la potencia de microondas se ajusta preferiblemente de manera que la mezcla de reacción alcance, en el tiempo más corto posible, la temperatura de reacción deseada, sin que, sin embargo, se produzcan descargas eléctricas en el aplicador de microondas.

Preferiblemente, el aumento de temperatura condicionado por la irradiación de microondas se delimita a como máximo 500°C, por ejemplo mediante la regulación de la intensidad de las microondas y/o la velocidad de flujo, al menos para reacciones de la química orgánica. Para reacciones inorgánicas también se pueden ajustar temperaturas mayores. Se ha acreditado particularmente llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención a temperaturas entre 70 y como máximo 400 °C, en particular a temperaturas entre 120 y como máximo 330 °C y, en especial, entre 150 y como máximo 300 °C tal como, por ejemplo, a temperaturas entre 180 y 270 °C.

ES 2 406 760 T3

En la zona de caldeo precursor, producto, eventualmente producto secundario y, en la medida en que estén presentes, disolventes, pueden conducir mediante el aumento de la temperatura a una acumulación de presión. Esta sobrepresión es aliviada preferiblemente sólo después de pasar el tramo de reacción, pudiendo aprovecharse el alivio de presión para la volatilización y separación de precursor o precursores, producto, producto secundario así como eventualmente disolvente en exceso y/o para el enfriamiento del producto de reacción.

La reacción del material de reacción comienza a menudo ya en la zona de caldeo, pero habitualmente no se encuentra todavía en equilibrio químico en su extremo. Después de alcanzar la temperatura de reacción, el material de reacción es transferido directamente, es decir, sin enfriamiento intermedio, desde el tubo calefactor al tramo de reacción isotérmica. Preferiblemente, por consiguiente, la diferencia de temperatura entre el abandono de la zona de caldeo hasta la entrada en el tramo de reacción isotérmica es menor que ± 30 °C, preferiblemente menor que ± 20 °C, de manera particularmente preferida menor que ± 10 °C y, en particular, menor que ± 5 °C. En una forma de realización especial, la temperatura del material de reacción corresponde, en la entrada al tramo de reacción, a la temperatura al abandonar la zona de caldeo. En otra forma de realización especial, al material de reacción pueden añadirse, antes de su entrada en el tramo de reacción isotérmica, otros reaccionantes y/o coadyuvantes.

Por la unión directa entre la zona de caldeo y el tramo de reacción isotérmica se ha de entender una unión que no presenta medidas activas para la aportación y, en particular, para la evacuación de calor.

En calidad de tramos de reacción isotérmica entran en consideración todos los recipientes químicamente inertes que posibiliten una permanencia de las mezclas de reacción a la temperatura ajustada en la zona de caldeo. Por tramo de reacción isotérmica se entiende que la temperatura del material de reacción se mantiene constante en el tramo de reacción con respecto a la temperatura de entrada en ± 20 °C, de manera particularmente preferida en ± 10 °C y, en especial, en ± 5 °C. Por consiguiente, el material de reacción tiene, al abandonar el tramo de reacción, una temperatura que se desvía como máximo ± 20 °C, de manera particularmente preferida ± 10 °C y, en particular, ± 5 °C de la temperatura a la entrada en el tramo de reacción.

Junto a recipientes de agitación hechos funcionar de manera continua y cascadas de recipientes son particularmente adecuados tubos en calidad de tramo de reacción isotérmica. Estos tramos de reacción pueden consistir en diferentes materiales tales como, por ejemplo, metales, cerámica, vidrio, cuarzo o materiales sintéticos, con la condición de que éstos sean mecánicamente estables y químicamente inertes bajo las condiciones de temperatura y presión elegidas. Se han acreditado particularmente en tal caso recipientes térmicamente aislados. El tiempo de permanencia del material de reacción en el tramo de reacción puede ajustarse, por ejemplo, a través del volumen del tramo de reacción. Al utilizar recipientes de agitación y cascadas de recipientes se ha acreditado igualmente ajustar el tiempo de permanencia a través del grado de llenado de los recipientes.

En una forma de realización preferida, como tramo de reacción isotérmica se utiliza un tubo. En tal caso, puede tratarse de una prolongación del tubo calefactor transparente para las microondas o también de un tubo separado, unido con el tubo calefactor, del mismo o de diferente material. A través de la longitud del tubo y/o de su sección transversal se puede determinar, con un caudal dado, el tiempo de permanencia del material de reacción. El tubo que funciona como tramo de reacción está, en el caso más sencillo, térmicamente aislado, de modo que la temperatura que reina en la entrada del material de reacción en el tramo de reacción se mantiene en los límites arriba indicados. Al material de reacción se puede aportar o extraer de forma deliberada energía en el tramo de reacción pero también, por ejemplo, por medio de un soporte de calor o bien de medio de refrigeración. Esta forma de realización se ha acreditado particularmente para poner en funcionamiento el dispositivo o bien el procedimiento, así como para llevar a cabo reacciones más fuertemente endotérmicas o bien exotérmicas. Así, el tramo de reacción puede estar configurado, por ejemplo como serpentín o haces de tubos que se encuentra en un baño de calentamiento o de refrigeración o que es solicitada en forma de un tubo de doble envoltorio con un medio calefactor o de refrigeración. El tramo de reacción se puede encontrar también en otro aplicador de microondas en el cual el material de reacción es tratado de nuevo con microondas. En tal caso, pueden pasar a emplearse aplicadores que trabajan tanto en monomodo como también en multimodo.

El tiempo de permanencia del material de reacción en el tramo de reacción depende de la velocidad de reacción de la reacción llevada a cabo, así como de la velocidad de eventuales reacciones secundarias indeseadas. En el caso ideal, el tiempo de permanencia en el tramo de reacción se dimensiona de modo que se alcance precisamente el estado de equilibrio térmico definido por las condiciones reinantes. Habitualmente, el tiempo de permanencia oscila entre 1 segundo y 10 horas, preferiblemente entre 10 segundos y 2 horas, de manera particularmente preferida entre 20 segundos y 60 minutos tal como, por ejemplo, entre 30 segundos y 30 minutos.

En una forma de realización preferida, el material de reacción es enfriado, directamente después de abandonar el tramo de reacción isotérmica, lo más rápidamente posible hasta temperaturas por debajo de 120 °C, preferiblemente por debajo de 100 °C y, en especial, por debajo de 60 °C. Esto puede tener lugar, por ejemplo, mediante intercambiadores de calor, expansión adiabática o dilución con disolvente frío.

El dispositivo de acuerdo con la invención está provisto habitualmente en la entrada de al menos una bomba dosificadora así como un manómetro. En la transición entre la zona de caldeo y el tramo de reacción isotérmica se encuentra preferiblemente al menos un dispositivo medidor de la temperatura. Para aumentar la seguridad del dispositivo y el procedimiento se ha acreditado instalar en la transición entre la zona de caldeo y el tramo de reacción isotérmica, además, una válvula de retención. En el caso de tramos de reacción isotérmica más largos, éstos pueden estar también subdivididos en varios segmentos mediante otras válvulas de retención. En una forma de realización preferida, el tramo de reacción está asegurado frente a sobrepresión con al menos un dispositivo de alivio de presión. En la salida del tramo de reacción isotérmica, el material de la reacción se enfría y se alivia de presión. Para ello, el dispositivo de acuerdo con la invención está provisto habitualmente de al menos un presostato, una medición de la temperatura y un dispositivo refrigerador tal como, por ejemplo, un intercambiador de calor. Habitualmente, el alivio de la presión de la mezcla de reacción tiene lugar hasta la presión atmosférica, pero también puede tener lugar para etapas del procedimiento subsiguientes o bien, en el caso de utilizar sistemas de aparatos especiales, también a presiones mayores o menores. Así, por ejemplo, se ha acreditado aliviar la presión de la mezcla de reacción para la separación de disolvente y/o precursores que no han reaccionado, a presiones claramente por debajo de la presión atmosférica. El enfriamiento puede tener lugar, en función de las propiedades de los productos que han reaccionado y de las etapas de procedimiento adicionales previstas, antes o también después de la disminución de presión o en el caso de una presión situada entremedias.

La preparación de las mezclas de reacción puede llevarse a cabo de forma continua, discontinua o también en procesos semi-continuos. Así, la preparación de la mezcla de reacción puede llevarse a cabo en un proceso (semi)-continuo antepuesto tal como, por ejemplo, en un recipiente de agitación. La mezcla de reacción se genera preferiblemente in situ y no se aísla. En una forma de realización preferida, los precursores, eventualmente diluidos independientemente uno de otro con disolvente, se mezclan sólo poco antes de la entrada al tubo de reacción. Así, se ha acreditado particularmente reunir los componentes de la mezcla de reacción en un tramo de mezclado del que son transportados, eventualmente después de un enfriamiento intermedio, a la zona de caldeo. De forma adicionalmente preferida, los precursores son aportados en forma líquida al procedimiento de acuerdo con la invención. Para ello pueden emplearse precursores de mayor punto de fusión y/o más viscosos, por ejemplo en estado fundido y/o mezclados con disolventes, por ejemplo en forma de disolución, dispersión o emulsión. Un catalizador, en la medida en que se emplee, puede ser añadido a uno de los precursores o también a la mezcla de precursores antes de la entrada al tubo calefactor. También pueden hacerse reaccionar sistemas heterogéneos según el procedimiento de acuerdo con la invención, siendo necesarios correspondientes dispositivos técnicos para el transporte del material de reacción.

Para evitar reacciones secundarias y para la preparación de productos lo más puros posibles se ha acreditado manipular precursores y productos en presencia de un gas protector inerte tal como, por ejemplo, nitrógeno, argón o helio.

El material de reacción puede alimentarse al tubo de reacción tanto en el extremo conducido a través del tubo conductor interno como también en el extremo opuesto. La mezcla de reacción puede ser conducida, por consiguiente, de forma paralela o anti-paralela a la dirección de expansión de las microondas a través del aplicador de microondas.

Para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, mediante la elección de la sección transversal del tubo, longitud de la zona de caldeo (por ella se entiende el tramo del tubo en el que el material de reacción está expuesto a radiación de microondas), velocidad de flujo, geometría de la cavidad de resonancia así como de la potencia irradiada de microondas, las condiciones de reacción se ajustan preferiblemente de manera que se alcance lo más rápidamente posible la temperatura de reacción deseada. La regulación de las condiciones de reacción deseadas para las distintas reacciones químicas tiene lugar preferiblemente mediante el control de la temperatura de la mezcla de reacción alcanzada al final de la zona de caldeo a través de la potencia de microondas irradiadas y/o a través de la velocidad de flujo de la mezcla de reacción a través de la zona de caldeo. En tal caso, la presión se ajusta a través de la válvula de descompresión (presostato) al final del tramo de reacción con un valor tan elevado que la mezcla de reacción, incluidos los productos y productos secundarios que resultan, no hierva.

Preferiblemente, el procedimiento se lleva a cabo a presiones entre 1 bar (presión atmosférica) y 500 bar y, de manera particularmente preferida, entre 1,5 y 200 bar, en particular entre 3 bar y 150 bar y, en especial, entre 10 bar y 100 bar tal como, por ejemplo, entre 15 bar y 50 bar. Se ha acreditado particularmente trabajar a presión elevada, trabajándose por encima de la temperatura de ebullición (a la presión normal) de los precursores, productos, del disolvente eventualmente presente y/o de los productos que se forman durante la reacción. De manera particularmente preferida, la presión se ajusta a un valor tan alto que la mezcla de reacción permanezca en estado líquido durante la irradiación con microondas y no hierva.

El dispositivo de acuerdo con la invención y el procedimiento de acuerdo con la invención permiten una realización muy rápida, con ahorro de energía y económica de reacciones químicas en altos rendimientos en cantidades a escala industrial. Las ventajas del procedimiento de acuerdo con la invención se encuentran en tal caso, en particular, en un calentamiento del material de reacción muy rápido y, a pesar de ello, preestablecido, por medio de microondas a la temperatura de reacción pretendida, sin que se produzcan rebasamientos esenciales de la temperatura media del material de reacción, por ejemplo en la pared del recipiente. Esto es particularmente acusado en el caso de irradiación del material de reacción en el centro de un campo de microondas simétrico en el interior de un tubo de reacción, cuyo eje longitudinal se encuentra en la dirección de expansión de las microondas de un aplicador de microondas monomodo y, en particular, dentro de una cavidad de resonancia E_{01} , por ejemplo con transición coaxial de las microondas. Con el dispositivo de acuerdo con la invención es posible, a diferencia de técnicas de calentamiento convencionales con transferencia de calor por medio de un gradiente de temperaturas, calentar la mezcla de reacción hasta cerca de la temperatura de descomposición de los componentes más sensibles a la temperatura y, a continuación, mantenerla a esta temperatura hasta el ajuste del estado de equilibrio que reina en estas condiciones.

En el tramo de reacción isotérmica puede tener lugar la reacción propiamente dicha o bien la compleción de la reacción sin una sollicitación térmica externa adicional del material de reacción. En tal caso, el dispositivo de acuerdo con la invención permite llevar a cabo reacciones, también a presiones y/o temperaturas muy elevadas.

En el dispositivo de acuerdo con la invención así como en el procedimiento que le aprovecha se alcanza un grado de acción muy elevado en el aprovechamiento de la energía de microondas irradiada en la cavidad de resonancia, grado que se encuentra habitualmente por encima del 50%, a menudo por encima del 80%, en parte por encima del 90% y, en casos especiales, por encima del 95% tal como, por ejemplo, por encima del 98% de la potencia de microondas irradiada y, por consiguiente, ofrece ventajas tanto económicas como también ecológicas con respecto a procedimientos de preparación convencionales, al igual que también con respecto a procedimientos de microondas del estado conocido de la técnica.

El dispositivo y el procedimiento de acuerdo con la invención permiten, además, mediante la irradiación continua de microondas de cantidades sólo pequeñas de material de reacción, una realización de la reacción controlada, segura y reproducible. En particular, en el caso de la irradiación del material de reacción en el centro de un campo de microondas simétrico dentro de un tubo de reacción, cuyo eje longitudinal se encuentra en la dirección de expansión de las microondas de un aplicador de microondas monomodo, el material de reacción es movido durante la irradiación con microondas paralelamente a la dirección de expansión de las microondas. Así, fenómenos de sobrecalentamiento conocidos por distribuciones no controlables del campo que conducen a sobrecalentamientos locales mediante intensidades alternantes del campo de microondas, por ejemplo en crestas de ondas y puntos de nudo, son compensados por el movimiento de flujo del material de reacción. Las ventajas mencionadas permiten también trabajar con potencias de microondas elevadas de, por ejemplo, más de 10 kW o más de 100 kW y, por consiguiente, alcanzar, en combinación con un tiempo de permanencia sólo corto en el tubo calefactor, grandes cantidades de producción de 100 y más toneladas al año en una instalación. Mediante el tramo de reacción isotérmica se consigue una optimización del rendimiento espacio-tiempo mediante un ajuste posterior del equilibrio químico, dado que no es necesario aumento alguno del tiempo de permanencia en la zona de irradiación por la disminución de la velocidad de flujo. Por otra parte, con ello es posible un rendimiento específico incrementado en la zona de caldeo con respecto al mismo dispositivo sin tramo de reacción, lo cual continúa mejorando la rentabilidad de un procedimiento sustentado por microondas de este tipo.

En tal caso, era sorprendente que, a pesar del solo muy corto tiempo de permanencia del material de reacción en el tubo de flujo recorrido de forma continua se pudiera alcanzar en el campo de microondas un aumento inequívoco de la conversión de los reaccionantes mediante el uso de un tramo de reacción adicional, sin formación de cantidades considerables de productos secundarios. En el caso de una reacción correspondiente del material de reacción en un tubo de flujo de la misma dimensión bajo calentamiento térmico de la envolvente se requieren, para conseguir temperaturas de reacción adecuadas, temperaturas de la pared extremadamente elevadas que, a menudo, conducían a la formación de especies coloreadas. Además, era sorprendente que las conversiones

mencionadas pudieran alcanzarse en el caso de reacciones de condensación tales como amidaciones y esterificaciones bajo estas condiciones de reacción y sin la separación del agua de reacción formada durante la condensación. Además de ello, los productos preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención poseen típicamente contenidos en metales muy bajos, sin que se requiera un tratamiento ulterior de los productos brutos. Así, los contenidos en metales de los productos preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención, referido al hierro como elemento principal, se encuentran habitualmente por debajo de 25 ppm, preferiblemente por debajo de 15 ppm, en especial por debajo de 10 ppm, tal como, por ejemplo, entre 0,01 y 5 ppm de hierro.

La Figura 1 muestra un ejemplo de un dispositivo de acuerdo con la invención. Éste comprende un colector de carga previa de precursores (1) agitado que pone a disposición el material de reacción a través de una tubería de alimentación con bomba de transporte (2). Delante de la entrada del material de reacción en el tubo calefactor (7) hecho de un material transparente para las microondas se determinan la temperatura y la presión del material de reacción en un punto de medición (3). El tubo calefactor (7) es recorrido por el material de reacción en la dirección indicada (5). El tubo calefactor se encuentra en un aplicador de microondas (4). Al final de la zona de caldeo se encuentra un punto de medición para la temperatura y, eventualmente, la presión (8). Inmediatamente después de abandonar el tubo calefactor (4), el material de reacción es transferido al tramo de reacción isotérmica (9). En la salida del tramo de reacción isotérmica (9) se encuentra un punto de medición de la temperatura (10). Detrás del tramo de reacción isotérmica está incorporado un refrigerador (11), seguido de un punto de medición para la presión y temperatura (12). Después de recorrer el refrigerador, el producto penetra a través de una válvula de expansión (13) en el colector de carga previa del producto (14).

La Figura 2 muestra un ejemplo de otro dispositivo de acuerdo con la invención, en el que como horno de microondas (4) sirve un aplicador monomodo en el que la dirección de expansión de las microondas (6) es paralela o anti-paralela a la dirección de flujo del material de reacción (5). El tramo de reacción isotérmica (9) y el refrigerador (11) están configurados en este caso como serpentines.

Ejemplos

Las irradiaciones de las mezclas de reacción con microondas tuvieron lugar en un sistema de aparatos que contenía como tubo calefactor un tubo de material cerámico (60 x 1 cm) que se encontraba de forma axialmente simétrica en una cavidad de resonancia cilíndrica (60 x 10 cm). En una de las caras frontales de la cavidad de resonancia, este tubo calefactor discurría a través de la cavidad de un tubo conductor interno que funciona como antena de acoplamiento. El campo de microondas generado por un magnetrón con una frecuencia de 2,45 GHz se acopló, por medio de la antena de acoplamiento, en la cavidad de resonancia (aplicador de cavidad E₀₁; monomodo), en el que se configuró una onda estacionaria. Las mezclas de reacción calentadas fueron transportadas inmediatamente a continuación a través de un tubo de acero fino térmicamente aislado (3,0 m x 1 cm, si no se indica de otro modo). Después de abandonar este tubo de reacción, las mezclas de reacción se aliviaron a la presión atmosférica e inmediatamente se enfriaron hasta aprox. 60 °C por medio de un intercambiador de calor intenso.

La potencia de las microondas se ajustó a lo largo de la duración del ensayo en cada caso de manera que se mantuvo constante la temperatura deseada del material de reacción al final de la zona de caldeo. Las potencias de microondas mencionadas en las descripciones de los ensayos representan, por lo tanto, el valor medio en el tiempo de la potencia de microondas irradiada. La medición de la temperatura de la mezcla de reacción se realizó directamente después de abandonar la zona de caldeo (tramo de aproximadamente 15 cm en un capilar de acero fino aislado, Ø 1 cm), así como después de abandonar el tramo de reacción por medio del sensor de temperatura Pt100. La energía de microondas no directamente absorbida por la mezcla de reacción fue reflejada en la cara frontal de la cavidad de resonancia opuesta a la antena de acoplamiento; la energía de microondas no absorbida por la mezcla de reacción tampoco en el reflujó y reflejada en la dirección del magnetrón, se condujo con ayuda de un sistema de prismas (circulador) a un recipiente que contenía agua. A partir de la diferencia entre la energía irradiada y el calentamiento de esta carga de agua se calculó la energía de microondas incorporada en el material de reacción.

Por medio de una bomba de alta presión y de una válvula de expansión adecuada, la mezcla de reacción se ajustó en el sistema de aparatos bajo una presión de trabajo tal que era suficiente como para mantener siempre en estado líquido a todos los precursores y productos o bien productos de condensación. Las mezclas de reacción se bombaron a través del dispositivo con un caudal constante, y el tiempo de permanencia en la zona de caldeo y el tramo de reacción se ajustó mediante la modificación de la velocidad de flujo.

ES 2 406 760 T3

La analítica de los productos tuvo lugar mediante espectroscopía de $^1\text{H-RMN}$ a 500 MHz en CDCl_3 .

Ejemplo 1: Preparación de N-(3-(N,N-dimetilamino)propil)laurilamida

5 En un autoclave con agitador Büchi de 10 l con agitador, termómetro interno y compensación de la presión, se dispusieron 3,4 kg de ácido láurico (17 mol), se calentaron hasta 60 °C y, con cuidado y bajo ligero enfriamiento, se mezclaron con 2,6 kg de N,N-dimetilaminopropilamina (25,5 mol).

10 La mezcla, así obtenida, se bombeó a una presión de trabajo de 35 bar de forma continua con un caudal de 10,0 l/h a través del sistema de aparatos y, en tal caso, se expuso en la zona de caldeo a una potencia de microondas de 4,8 kW, de los que el 94% fue absorbido por el material de reacción. El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la zona de caldeo ascendió a aprox. 17 segundos y el tiempo de permanencia en la zona de reacción a aprox. 85 segundos. En el extremo de la zona de caldeo la mezcla de reacción tenía una temperatura de 296 °C, después de abandonar el tramo de reacción, una temperatura de 292 °C.

15 Se alcanzó una conversión del ácido graso de 97% del teórico. El producto de reacción tenía un color ligeramente amarillento y el contenido en hierro del producto se encontraba por debajo de 5 ppm. Después de la separación por destilación del agua de reacción y de N,N-dimetilaminopropilamina en exceso se obtuvieron 4,6 kg de N-(3-(N,N-dimetilamino)propil)laurilamida con una pureza suficiente para el uso ulterior directo (cuaternización).

20 Ejemplo 2: Preparación de N,N-dietilamida de ácido graso de coco

25 En un autoclave con agitador Büchi de 10 l con tubo de introducción de gas, agitador, termómetro interno y compensación de la presión se dispusieron 4,2 kg de grasa de coco (5,5 mol / peso molecular 764 g/mol) y se calentaron hasta 45°C. A esta temperatura se añadieron lentamente 2,0 kg de dietilamina (27 mol) así como 100 g de etilato de sodio en calidad de catalizador y se homogeneizaron con agitación.

30 La mezcla de reacción, así obtenida, se bombeó a través del sistema de aparatos con una presión de trabajo de 32 bar de forma continua con un caudal de 5,5 l/h y en la zona de caldeo se expuso a una potencia de microondas de 2,7 kW, de la que el 90% fue absorbido por el material de reacción. El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la zona de caldeo ascendió a aprox. 31 segundos, el tiempo de permanencia en el tramo de reacción a aprox. 155 segundos. Al final de la zona de caldeo, la mezcla de reacción tenía una temperatura de 260 °C, después de abandonar el tramo de reacción, una temperatura de 258 °C.

35 El producto de reacción tenía un color ligeramente amarillento. Después de la separación por destilación de la dietilamina en exceso, neutralización del catalizador con ácido acético diluido y separación de la fase de glicerina/agua resultante se obtuvieron 4,66 kg de N,N-dietilamida de ácido graso de coco con una pureza de > 97%.

40 Ejemplo 3: Preparación de éster metílico de ácido de aceite de colza

45 En un autoclave con agitador Büchi de 10 l con agitador, tubo de introducción de gas, termómetro interno y compensación de la presión se dispusieron 3,1 kg de ácido graso de aceite de colza (10 mol, PM 309 g/mol) y se mezclaron con 2,58 kg de metanol (80 ml) así como 0,075 kg de ácido metanosulfónico. La mezcla, así obtenida, se bombeó continuamente a una presión de trabajo de 35 bar con un caudal de 10,0 l/h a través del sistema de aparatos y en la zona de caldeo se expuso a una potencia de microondas de 2,6 kW, de la que el 92% fue absorbido por el material de reacción. El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la zona de caldeo ascendió a aprox. 17 segundos, el tiempo de permanencia en el tramo de reacción a aprox. 86 segundos. Al final de la zona de caldeo, la mezcla de reacción tenía una temperatura de 251 °C, después de abandonar el tramo de
50 reacción, una temperatura de 245 °C.

55 Se alcanzó una conversión del ácido graso de 97% del teórico. El producto de reacción tenía un color ligeramente amarillento y su contenido en hierro se encontraba por debajo de 5 ppm. Después de la neutralización del catalizador con disolución de hidrógeno-carbonato, separación por destilación del metanol en exceso y subsiguiente separación por lavado de sales solubles en agua se obtuvieron 3,1 kg de éster metílico del ácido de colza con un índice de acidez residual de 0,2 mg de KOH/g.

Ejemplo 4: Acoplamiento de Suzuki

60 En un matraz de tres bocas de 1 litro con inertización con nitrógeno se dispusieron 500 ml de etanol y en ellos se

suspendieron finamente, con intensa agitación, 50 g de tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) (44 mmol). En un autoclave con agitador Büchi de 10 l inertizado con nitrógeno, con agitador, termómetro interno y compensación de la presión se dispusieron 2 litros de una mezcla de etanol/agua/dimetilformada y en ella se disolvieron 376 g de 4-bromotolueno (2,2 mol) y 244 g (2,0 mol) de ácido fenilborónico. A continuación, la suspensión de catalizador se añadió lentamente al autoclave con agitador, bajo inertización con nitrógeno, y se incorporó con agitación homogéneamente. La suspensión obtenida, fácilmente bombeable, se bombeó a una presión de trabajo de 30 bar continuamente con un caudal de 1,5 l/h a través del sistema de aparatos y en la zona de caldeo se expuso a una potencia de microondas de 1,2 kW, de los que el 92% fue absorbido por el material de reacción. El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la zona de caldeo ascendió a aprox. 113 segundos, el tiempo de permanencia en el tramo de reacción a aprox. 10 minutos. Al final de la zona de caldeo, la mezcla de reacción tenía una temperatura de 255 °C, después de abandonar el tramo de reacción, una temperatura de 251 °C.

Se alcanzó un rendimiento, determinado por medio de ¹H-RMN (referido al ácido fenilborónico empleado en defecto) de 72% del teórico y el contenido en hierro del producto ascendió a < 5 ppm. Mediante filtración se separaron del producto bruto el catalizador y los productos secundarios no solubles y, a continuación, el filtrado se trató mediante destilación. Después de realizado el tratamiento, se obtuvieron 256 g de 4-metilbifenilo con una pureza de > 98%

Ejemplo 5: Preparación de anhídrido del ácido poli(isobutenil)succínico

En un autoclave con agitador Büchi de 10 l con agitador, termómetro interno y compensación de la presión se dispusieron 4,0 kg de poli(isobutileno) (Glissopal® 1000, BASF AG, con un peso molecular de 1000, contenido en dobles enlaces en posición alfa: 80%; 4,0 mol), se mezclaron con 431 g de anhídrido del ácido maleico (4,4 mol) y, bajo agitación, se calentaron hasta aproximadamente 70°C.

La emulsión poco viscosa, así obtenida, se bombeó a una presión de trabajo de 30 bar continuamente con un caudal de 2,0 l/h a través del sistema de aparatos y en la zona de caldeo se expuso a una potencia de microondas de 1,8 kW, de la que el 90% fue absorbido por el material de reacción. El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la zona de caldeo ascendió a aprox. 85 segundos. Como tramo de reacción se trabajó en este caso con un tubo con un diámetro de 2 cm y una longitud de 10 metros, de modo que se alcanzó un tiempo de permanencia en el tramo de reacción de aprox. 94 minutos. Al final de la zona de caldeo, la mezcla de reacción tenía una temperatura de 240 °C, después de abandonar el tramo de reacción, una temperatura de 235 °C.

Se alcanzó una conversión de 82% del poli(isobutileno) empleado. El contenido en hierro del producto ascendió a < 5 ppm. Un examen visual de las paredes internas de la zona de caldeo y de la zona de reacción después de finalizado el ensayo no permitió reconocer en las dos partes del sistema de aparato deposiciones alguna que apuntaran a coquizaciones o descomposiciones tal como se manifiestan regularmente en el caso de reacciones llevadas a cabo térmicamente de modo convencional.

Ejemplos 1C a 5C: Ensayos comparativos sin el uso de un tramo de reacción

En estos ensayos se repitieron los ensayos 1 a 5 sólo con la zona de caldeo arriba descrita, es decir, sin utilizar un tubo de reacción. Los parámetros de ensayo correspondientes están recopilados en la Tabla 1. Las temperaturas indicadas se refieren a los valores medidos al abandonar la zona de caldeo.

Ensayo	Rendimiento específico [l/h]	Potencia μ W [kW]	Tiempo de permanencia en la zona de caldeo [°C]	Temperatura después de la zona de caldeo [°C]	Conversión o bien rendimiento
1	10,0	4,8	17	296	97 %
1C	5,6	3,1	30	280	93 %
2	5,5	2,7	31	260	4,66 kg
2C	4,5	2,2	38	265	3,70 kg
3	10,0	2,6	17	251	97 %
3C	7,5	3,0	23	279	91 %
4	1,5	1,2	113	255	72 %
4C	1,0	1,0	170	267	42 %
5	2,0	1,8	85	240	82 %
5C	1,0	1,2	170	245	26 %

REIVINDICACIONES

- 1.- Dispositivo para llevar a cabo de forma continua reacciones químicas, que comprende un generador de microondas, un aplicador de microondas en el que se encuentra un tubo transparente para las microondas, y un tramo de reacción isotérmica, los cuales están dispuestos de manera que el material de reacción es conducido en el tubo transparente para las microondas, cuyo eje longitudinal se encuentra en la dirección de expansión de las microondas, a través de un aplicador de microondas monomodo que funciona como zona de caldeo al ser calentado hasta la temperatura de reacción por medio de microondas que son conducidas desde el generador de microondas al aplicador de microondas, y en el que el material de reacción, calentado y eventualmente puesto bajo presión, es transferido directamente después de abandonar la zona de caldeo a un tramo de reacción isotérmica que se une a la zona de caldeo y es enfriado después de abandonar el tramo de reacción isotérmica.
- 2.- Dispositivo según la reivindicación 1, en el que el tubo transparente para microondas se encuentra dentro de un conductor hueco unido con un generador de microondas a través de guía-ondas.
- 3.- Dispositivo según la reivindicación 1 ó 2, en el que el aplicador de microondas está realizado como cavidad de resonancia.
- 4.- Dispositivo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el aplicador de microondas está configurado como cavidad de resonancia del tipo de reflexión.
- 5.- Dispositivo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el tubo transparente para microondas está alineado axialmente con un eje de simetría central del conductor hueco.
- 6.- Dispositivo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la cavidad de resonancia presenta una transición coaxial de las microondas.
- 7.- Dispositivo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la cavidad de resonancia es hecha funcionar en el modo E_{01n} , siendo n un número entero de 1 a 200.
- 8.- Dispositivo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el tramo de reacción isotérmica es un tubo térmicamente aislado.
- 9.- Dispositivo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el tramo de reacción isotérmica comprende un dispositivo para la aportación o evacuación de energía.
- 10.- Procedimiento para llevar a cabo de forma continua reacciones químicas, en el que el material de reacción es conducido en un dispositivo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9 a través de una zona de caldeo en la que es calentado hasta la temperatura de reacción por medio de microondas, y a partir de la cual el material de reacción, calentado y eventualmente puesto bajo presión, es transferido directamente después de abandonar la zona de caldeo a un tramo de reacción isotérmica que se une a la zona de caldeo y es enfriado después de abandonar el tramo de reacción isotérmica.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, en el que las reacciones químicas se caracterizan por una tonalidad térmica exotérmica menor que -20 kJ/mol.
- 12.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 10 y 11, en el que las reacciones químicas son endotérmicas.
- 13.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el material de reacción es calentado mediante la irradiación de microondas hasta temperaturas entre 70 y 500 °C.
- 14.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 10 a 13, en el que la irradiación con microondas tiene lugar a presiones por encima de la presión atmosférica.
- 15.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 10 a 14, en el que el tramo de reacción isotérmica está constituido de manera que la temperatura del material de reacción, después de recorrer el tramo de reacción, se desvía a lo sumo ± 20 °C con respecto a la temperatura de entrada.
- 16.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 10 a 15, en el que en la cavidad de resonancia se

configura una onda estacionaria.

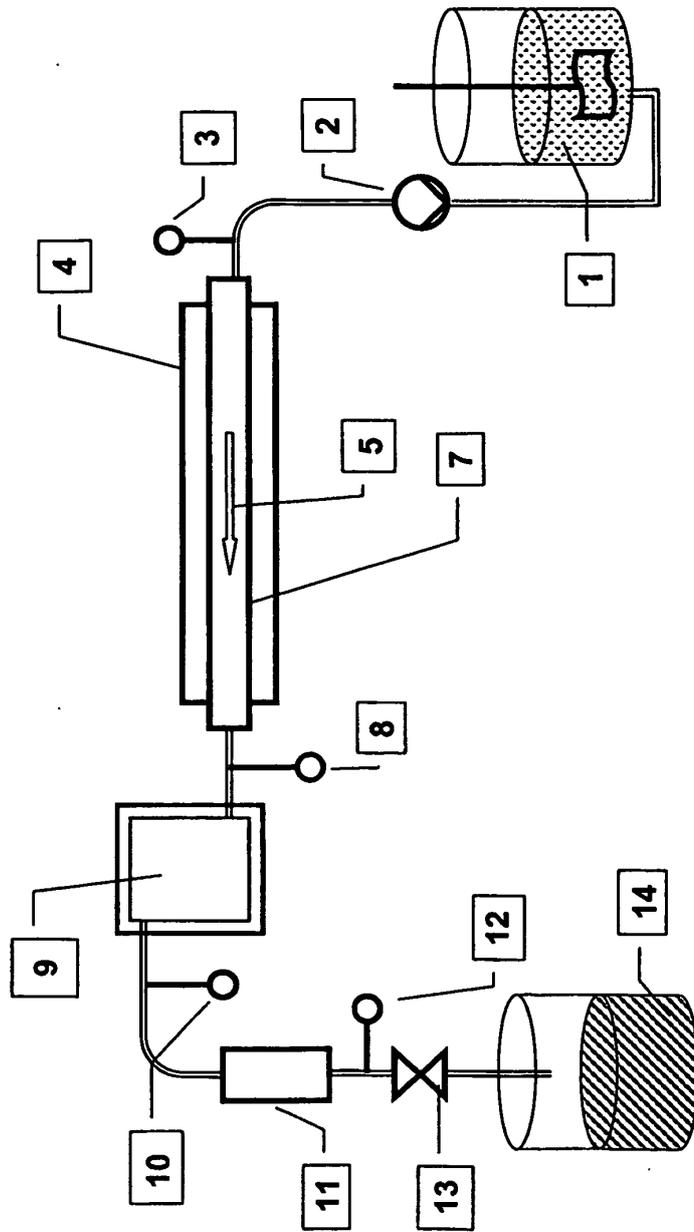


Fig. 1

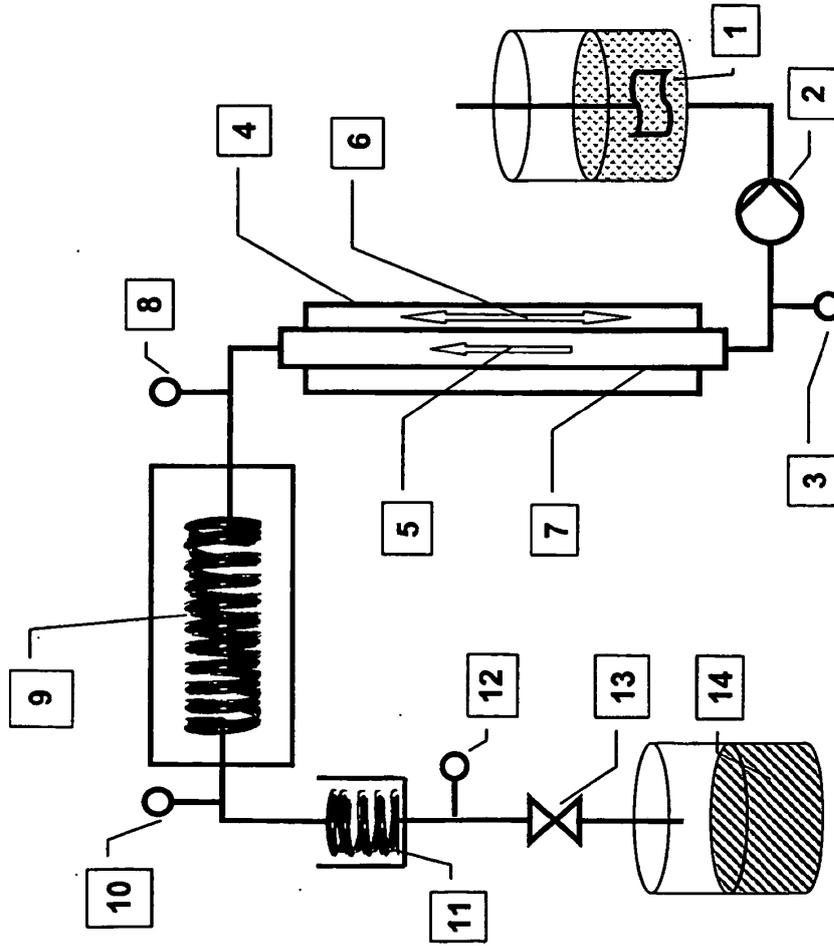


Fig. 2