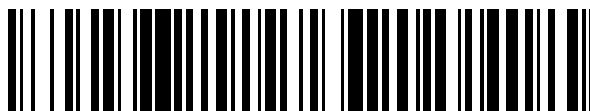


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 712**

51 Int. Cl.:

C11C 3/04 (2006.01)

C10L 1/02 (2006.01)

C07C 67/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2010** **E 10751579 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013** **EP 2480644**

54 Título: **Procedimiento de transesterificación continuo**

30 Prioridad:

22.09.2009 DE 102009042522

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

04.03.2014

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 2 445 712 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 de transesterificación continuo

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la preparación de ésteres de ácidos grasos mediante transesterificación de ésteres de ácidos grasos de alcoholes polivalentes bajo irradiación de microondas a escala técnica.
- 10 Los ésteres de ácidos orgánicos son un grupo de sustancias industrialmente importantes que encuentran un uso múltiple, por ejemplo, como materia prima química, por ejemplo para la preparación de tensioactivos no iónicos y biológicamente degradables, o también como combustible regenerativo (biodiesel). Un método habitual para la preparación de ésteres son reacciones de transesterificación, en las que un éster es transformado en otro éster mediante intercambio del radical alcohol unido a un grupo ácido.
- 15 En los últimos tiempos han alcanzado una particular atención procedimientos para la preparación de ésteres metílicos de ácidos grasos a partir de triglicéridos y su uso como biodiesel. La preocupación por la conservación del medio ambiente, por una parte, y la necesidad de un abastecimiento de energía a largo plazo seguro y duradero, por otra, han aumentado fuertemente la demanda de fuentes energéticas de este tipo. Además, en todo el mundo resultan regularmente grandes cantidades de grasas de desecho, por ejemplo en restaurantes (de comida rápida) y en la industria alimentaria. Después de la transformación de estas grasas usadas en biodiesel, éstas pueden emplearse como combustible, con lo cual se reducen los costes de eliminación para grasas usadas. Sin embargo, también otros aceites y grasas pueden transformarse de igual manera en biodiesel.
- 20
- 25 En el caso de la transformación de aceites y grasas en biodiesel, se lleva a cabo habitualmente una transesterificación, en la que el glicerol de los aceites y grasas que consisten predominantemente en triglicéridos, es intercambiado por un alcohol monovalente, preferiblemente inferior tal como, por ejemplo, metanol o etanol. La transesterificación es una reacción en equilibrio que, por norma general, ya es desencadenada por mezclado de los reaccionantes. Sin embargo, la reacción discurre tan lentamente que para fines comerciales son necesarios un calentamiento más prolongado y la adición de un catalizador para la aceleración de la reacción. En publicaciones recientes se dan a conocer cada vez más procedimientos que trabajan bajo temperaturas y/o presiones elevadas. El glicerol liberado durante la transesterificación es separado por separación de fases, y el alcohol en exceso es reciclado después de la separación por destilación. Finalmente, los ésteres obtenidos se purifican, por ejemplo, mediante lavado con agua, secado en vacío y/o filtración. En el caso de la catálisis alcalina, habitualmente empleada, con alcoholatos de metales alcalinos se ha de tener en cuenta una ausencia de agua lo más amplia posible, dado que el agua conduce a una hidrólisis de los ésteres y, ligado con ello, a una formación de jabones con el catalizador. También, los triglicéridos empleados deben presentar sólo un contenido muy bajo en ácidos grasos libres, dado que los jabones, por lo demás resultantes, dificultan seguidamente la separación del glicerol al igual que también las otras etapas de purificación.
- 30
- 35
- 40 El documento WO 2009/002880 da a conocer un procedimiento para la preparación de ésteres alquílicos de ácidos grasos bajo condiciones casi críticas o súper-críticas en un recipiente estanco a la presión. El calentamiento de la mezcla de reacción tiene lugar en este caso a través de las paredes del recipiente.
- 45 El documento EP 1 884 559 A da a conocer un procedimiento continuo para la transesterificación de triglicéridos en un tubo de reacción a 260 - 420°C a presión elevada, preferiblemente por encima de 90 bar, de modo que el metanol se encuentra en estado súper-crítico, en presencia de un catalizador inmovilizado. Se requieren tiempos de permanencia en el tubo de reacción de al menos 10 minutos con el fin de alcanzar conversiones casi cuantitativas.
- 50 Para el aumento en escala industrialmente interesante, existen para el procedimiento como el descrito en el documento EP 1 884 559 diferentes posibilidades. Por una parte, puede aumentarse la velocidad de flujo en el tubo de reacción, lo cual requiere, sin embargo, elevadas temperaturas de la envolvente para conseguir tasas de caldeo más rápidas. Además, en este caso, el tiempo de permanencia del material de reacción a la temperatura de reacción, necesario para conseguir elevadas conversiones, requiere habitualmente también una prolongación del tubo de reacción. Por otra parte, en el caso de una velocidad de flujo constante puede aumentarse el diámetro del tubo de reacción, lo cual requiere asimismo un aumento de la temperatura de la envolvente para garantizar la
- 55

temperatura de reacción necesaria. Las temperaturas elevadas en las paredes del tubo conducen en ambos casos, mediante sobrecalentamientos locales en estas superficies de caldeo, a menudo a reacciones de descomposición tales como descarboxilación de los ácidos grasos, deshidratación de los polioles y/o polimerización incontrolada, en particular de las partes insaturadas de los triglicéridos y, por consiguiente, a rendimientos reducidos. Por el contrario, temperaturas moderadas de la envolvente requieren, para conseguir la temperatura objetivo, largos tiempos de permanencia en el tubo de reacción y, con ello, bajas velocidades de flujo y/o tubos correspondientemente largos. Durante un calentamiento lento de este tipo se observan en muchas reacciones, asimismo reacciones secundarias indeseadas. En todos los casos se aumenta fuertemente, además, el volumen de reacción, lo cual requiere tomar precauciones de seguridad incrementadas en la realización de un procedimiento de este tipo.

Un nuevo planteamiento para la transesterificación de triglicéridos es la reacción, sustentada por microondas, de triglicéridos con alcoholes inferiores tales como metanol, con la que se puede acelerar la reacción.

Mazzocchia et al. (C.R. Chimie, 2004, 7, 601-605) dan a conocer transesterificaciones sustentadas por microondas de triglicéridos con metanol, bajo catálisis heterogénea mediante zeolitas. En este caso, se consiguen sin embargo, sólo conversiones moderadas a 170°C y durante irradiación durante dos horas en un recipiente cerrado.

Saifuddin et al. (Malaysian J. Chem. 2004, Vol. 6, 77-82) dan a conocer un procedimiento para la preparación de ésteres etílicos de ácidos grasos mediante transesterificación de triglicéridos con etanol. Mediante la irradiación con microondas se consigue en este caso una clara aceleración de la transesterificación con respecto a una reacción puramente térmica, sin que se encontrara influencia alguna sobre la posición en equilibrio. La temperatura de reacción se limitó a 60°C, con el fin de evitar descomposiciones por sobrecalentamiento.

Leadbeater et al. (Energy & Fuels, 2006, Vol. 20, 2281-2283) dan a conocer ensayos para la preparación de ésteres metílicos de ácidos grasos bajo irradiación con microondas y catálisis mediante KOH, en donde la transesterificación discontinua de volúmenes mayores de hasta 5 l se lleva a cabo en un aplicador de microondas multimodo a la presión atmosférica, bajo reflujo.

El documento US 2005/0274065 da a conocer procesos en los que se transesterifican triglicéridos con alcoholes en presencia de catalizadores y/o bajo la influencia de energía de microondas. En este caso, en una forma de realización especial, el material de la reacción que se encuentra en el colector de carga previo es bombeado de forma continua y, con ello, es conducido a través de un recipiente agitado, que se encuentra en un aplicador de microondas. Después de recorrer varias veces el aplicador de microondas, se consiguen elevados grados de transesterificación.

El aumento en escala de transesterificaciones sustentadas por microondas de este tipo en el laboratorio, a una escala técnica y, con ello, el desarrollo de instalaciones que sean adecuadas para una producción de varias toneladas tales como, por ejemplo, varias decenas, varios cientos o varios miles de toneladas por año, con rendimientos espacio-tiempo interesantes para aplicaciones a gran escala, no pudo sin embargo realizarse hasta ahora. El motivo de ello es, por una parte, la profundidad de penetración habitualmente limitada a algunos milímetros hasta unos pocos centímetros de microondas en el material de la reacción, lo cual, en particular en reacciones llevadas a cabo en procedimientos discontinuos, las limita a pequeños recipientes o conduce en reactores agitados a tiempos de reacción demasiado largos. A un aumento de la intensidad de campo deseable para la irradiación de grandes cantidades de sustancias con microondas, se le establecen estrechos límites, en particular en los aparatos multimodo empleados hasta ahora, preferiblemente para el aumento en escala de reacciones químicas mediante procesos de descarga que entonces se manifiestan (formación de plasma). Además, la no homogeneidad del campo de microondas que en estos aparatos de microondas multimodo conduce a sobrecalentamientos locales del material de la reacción, provocada por reflexiones más o menos incontroladas de las microondas irradiadas en el horno microondas en sus paredes y en el material de la reacción, provoca problemas en el aumento en escala. Además, el coeficiente de absorción de microondas de la mezcla de reacción, que varía a menudo durante la reacción, ofrece dificultades en relación con realización segura y reproducible de la reacción.

Breccia et al. (J. Microwave Power Electromag. Energy 1999, 34, 3-8), dan a conocer la transesterificación continua

de aceites vegetales en presencia de diferentes catalizadores bajo irradiación con microondas. En este caso, la mezcla de reacción es conducida a través de una espiral de vidrio montada en el horno microondas multimodo, alcanzando la mezcla de reacción, en el caso de un tiempo de permanencia en el campo de microondas de 2 minutos, la temperatura de ebullición del disolvente.

El documento WO 03/014272 da a conocer un procedimiento para la preparación de ésteres metílicos de ácidos grasos a partir de triglicéridos y metanol bajo irradiación con microondas, así como un dispositivo para la realización continua del procedimiento, en el que la transesterificación tiene lugar en un cilindro de acero agitado, de una longitud de aproximadamente 120 cm, acoplándose la radiación de microondas en el recipiente de reacción por medio de una pluralidad de magnetrones y conductores huecos.

El documento WO 90/03840 da a conocer un procedimiento continuo para la realización de diferentes reacciones químicas tales como, por ejemplo, transesterificaciones en un reactor de microondas de laboratorio continuo. La microonda hecha funcionar en multimodo no permite, sin embargo, ningún aumento en escala al intervalo de gran escala. Su grado de acción en relación con la absorción de microondas del material de reacción es bajo, en virtud de la energía de microondas distribuida de manera más o menos homogénea en aplicadores de microondas multimodo sobre el recinto del aplicador, y no enfocada al serpentín. Un aumento intenso de la potencia irradiada de microondas puede conducir a descargas de plasma indeseadas o a los así denominados efectos de desbordamiento térmicos. Además, las no homogeneidades del campo de microondas, designadas como puntos calientes, que varían con el tiempo en el espacio hacen imposible una realización segura y reproducible de la reacción a gran escala.

Leadbeater et al. (Energy & Fuels, 2007, 21, (3), págs. 1777-1781) dan a conocer la transesterificación de triglicéridos con metanol en un recipiente de agitación accionado de forma continua, que está montado en un aplicador de microondas multimodo con un volumen de hasta 4 l, bajo la presión atmosférica y a un caudal de hasta 7,2 l/min. En este caso, se informa de una demanda de energía comparativamente baja en comparación con transesterificaciones caldeadas de manera convencional. Los ésteres metílicos, así preparados, adquieren, mediante la agitación necesaria para impedir la acumulación de glicerol en el recipiente de reacción y la mezcladura renovada ligada con ello del material de reacción en el recipiente de reacción, sin embargo todavía, cantidades comparativamente elevadas de diglicéridos y triglicéridos que rebasan claramente los valores límite establecidos para el biodiesel en la norma DIN EN 14214. De manera correspondiente, no se pueden comercializar como biodiesel. Además, el procedimiento, condicionado por el gran volumen de reacción, es problemático desde un punto de vista de la técnica de seguridad y, además, condicionado por la profundidad de penetración limitada de microondas en el material de reacción y la incorporación limitada de energía en hornos microondas monomodo, no se puede aumentar arbitrariamente.

Lertsathapornsuk et al. (Fuel Processing Technology, 2008, 89, 1330-1336) dan a conocer un procedimiento continuo para la preparación de ésteres, en el que un aceite de palma se hace reaccionar con etanol bajo irradiación de microondas en un tubo de reacción para formar biodiesel.

La irradiación de la mezcla de reacción con microondas tiene lugar en un tubo de reacción ampliamente transparente para las microondas dentro de un conductor hueco.

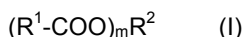
Además, se conocen aplicadores de microondas monomodo o bien modo sencillo, en los que se trabaja con un único modo de ondas que se expande sólo en una dirección en el espacio y que, mediante conductores huecos dimensionados con precisión, es enfocado sobre el recipiente de reacción. Ciertamente, estos aparatos permiten intensidades de campo locales más elevadas, pero hasta ahora, en virtud de las exigencias geométricas (p. ej. la intensidad del campo eléctrico es máxima en sus crestas de onda y cae hacia cero en los puntos de nudo), están limitados a pequeños volúmenes de reacción (≤ 50 ml) a escala de laboratorio.

Por lo tanto, se buscó un procedimiento para la transesterificación de ésteres en el que un éster poliólico de ácido carboxílico pueda hacerse reaccionar con un alcohol monovalente bajo irradiación de microondas, también a escala técnica, para formar un éster a partir de ácido carboxílico y del alcohol monovalente. En este caso, con tiempos de reacción lo más cortos posibles, deben alcanzarse tasas de reacción lo más elevadas posible, es decir, hasta cuantitativas. Además, el procedimiento debe posibilitar una preparación del éster a partir de ácido carboxílico y alcohol monovalente que ahorre energía en la medida de lo posible, es decir, la potencia de

microondas empleada debe ser absorbida en la medida de lo posible cuantitativamente por el material de la reacción y, por consiguiente, el procedimiento debe ofrecer un alto grado de acción energético. En este caso – junto al poliol – no deben resultar cantidades de productos secundarios o sólo lo deben hacer de orden subordinado. Además, el procedimiento debe permitir la elaboración de aceites y grasas con una proporción elevada de ácidos grasos libres. Los ésteres preparados a partir de ácido carboxílico y alcohol monovalente deben presentar, además, una escasa coloración propia. Además, el procedimiento debe garantizar una realización de la invención segura y reproducible.

Sorprendentemente, se encontró que la transesterificación de ésteres poliólicos mediante reacción de ésteres poliólicos con alcoholes en un procedimiento continuo puede llevarse a cabo mediante un solo breve calentamiento, mediante irradiación con microondas en un tubo de reacción, cuyo eje longitudinal se encuentra en la dirección de expansión de las microondas de un aplicador de microondas monomodo, en cantidades técnicamente relevantes. En este caso, también las porciones de ácidos grasos libres, contenidas en el poliéster empleado, en particular en el caso de catálisis ácida, se transforman en los correspondientes ésteres. La energía de microondas irradiada en el aplicador de microondas es absorbida en este caso prácticamente de forma cuantitativa por el material de la reacción. El procedimiento de acuerdo con la invención posee, además de ello, una elevada seguridad en la realización y ofrece una elevada reproducibilidad de las condiciones de reacción ajustadas. Los ésteres preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención muestran una elevada pureza y una baja coloración propia a las que no se puede acceder según procedimientos de preparación convencionales sin etapas de procedimiento adicionales.

Objeto de la invención es un procedimiento continuo para la preparación de ésteres, en el que al menos un éster poliólico de la fórmula (I)



en donde

R^1 representa hidrógeno o un radical hidrocarbonado con 1 a 50 átomos de carbono, eventualmente sustituido,

R^2 representa un radical hidrocarbonado con 2 a 10 átomos de carbono, eventualmente sustituido y

m representa un número de 2 a 10 y es menor que o igual al número de los átomos de carbono en R^2 ,

se hace reaccionar con al menos un alcohol monovalente de la fórmula (II)



en donde

R^3 representa un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de C, eventualmente sustituido,

bajo irradiación de microondas en un tubo de reacción, cuyo eje longitudinal se encuentra en la dirección de expansión de las microondas de un aplicador de microondas monomodo, para formar al menos un éster de la fórmula (III)



en donde

R^1 y R^3 tienen los significados arriba indicados.

Ésteres de la fórmula (I) preferidos de acuerdo con la invención derivan de ácidos carboxílicos de la fórmula (IV)



y polioles de la fórmula (V)



en donde R^1 , R^2 y m tienen los significados arriba indicados, a partir de los cuales se pueden preparar según

métodos conocidos tal como, por ejemplo, mediante condensación, o resultan en procesos bioquímicos.

Por ácidos carboxílicos (IV) se entienden en este caso, en general, compuestos que poseen al menos un grupo carboxilo en un radical hidrocarbonado con 1 a 50 átomos de C, eventualmente sustituido, así como ácido fórmico.

5 En una forma de realización preferida, el radical hidrocarbonado R^3 es un radical hidrocarbonado alifático y, en particular, un radical alquilo o alqueno no sustituido. En otra forma de realización preferida, el radical hidrocarbonado alifático porta uno o varios tal como, por ejemplo, dos, tres, cuatro o más de otros sustituyentes. Sustituyentes adecuados son, por ejemplo, átomos de halógeno, grupos alcoxi C_1-C_5 tales como, grupos metoxi, poli(alcoxi C_1-C_5)alquilo, ceto, amida, ciano, nitrilo, nitro y/o arilo con hasta 5 a 20 átomos de carbono tales como, por ejemplo, grupos fenilo, con la condición de que estos sustituyentes sean estables bajo las condiciones de reacción y no pasen a formar parte de reacciones secundarias tales como, por ejemplo, reacciones de eliminación. Por su parte, los grupos arilo, C_5-C_{20} pueden portar de nuevo sustituyentes tales como, por ejemplo, átomos de halógeno, grupos alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , alcoxi C_1-C_5 tales como, por ejemplo, grupos metoxi, amida, ciano, nitrilo y/o nitro. El radical hidrocarbonado porta, sin embargo, a lo sumo tantos sustituyentes como valencias tenga.

Particularmente preferidos de acuerdo con la invención son ésteres de ácidos carboxílicos de la fórmula (I), que se derivan de ácidos carboxílicos (IV) alifáticos con un radical hidrocarbonado R^1 con 2 a 40 átomos de C alifático, eventualmente sustituido y, en particular, con 6 a 30 átomos de C tal como, por ejemplo, con 8 a 24 átomos de C. Pueden ser de origen sintético o, preferiblemente, natural. El radical hidrocarbonado alifático puede contener también heteroátomos tales como, por ejemplo, oxígeno, nitrógeno, fósforo y/o azufre, pero preferiblemente no más de un heteroátomo por cada 2 átomos de C y, en particular, no más de un heteroátomo por cada 3 átomos de C.

25 Los radicales hidrocarbonados R^1 alifáticos pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Preferiblemente, son lineales. En la medida en que sean ramificados, la ramificación se encuentra preferiblemente en el átomo de C contiguo al grupo carbonilo o en el extremo de la cadena. El grupo éster puede estar unido a un átomo de C primario, secundario o terciario. Preferiblemente, está unido a un átomo de C primario. Los radicales hidrocarbonados pueden estar saturados o, en la medida en que su radical hidrocarbonado R^1 comprenda al menos 2 átomos de carbono, también pueden ser insaturados. Radicales hidrocarbonados insaturados preferidos poseen preferiblemente uno o varios dobles enlaces $C=C$ y, de manera particularmente preferida, uno, dos o tres dobles enlaces $C=C$. Además, preferiblemente no portan ningún doble $C=C$ conjugado con el grupo éster. De esta forma, el procedimiento de acuerdo con la invención se ha acreditado particularmente para la transesterificación de ésteres poliólicos que contienen uno o varios ácidos carboxílicos varias veces insaturados, dado que los dobles enlaces de los ácidos carboxílicos insaturados no son atacados bajo las condiciones de reacción del procedimiento de acuerdo con la invención. Radicales hidrocarbonados alifáticos cíclicos preferidos poseen al menos un anillo con cuatro, cinco, seis, siete, ocho o más átomos del anillo.

En una forma de realización particularmente preferida, los ésteres poliólicos (I) se derivan de ácidos grasos. En este caso, R^1 representa un radical hidrocarbonado alifático con 6 a 50 átomos de C, eventualmente sustituido. De manera particularmente preferida, en este caso se derivan de ácidos grasos que portan un radical hidrocarbonado alifático con 7 a 30 átomos de C y, en particular, con 8 a 26 átomos de C tal como, por ejemplo, con 10 a 22 átomos de C. En una forma de realización preferida, el radical hidrocarbonado del ácido graso es un radical alquilo o alqueno no sustituido. En otra forma de realización preferida, el radical hidrocarbonado del ácido graso porta uno o varios tal como, por ejemplo, dos, tres, cuatro o más de otros sustituyentes.

Ésteres poliólicos (I) adecuados para la transesterificación conforme al procedimiento de acuerdo con la invención son ésteres, por ejemplo, de ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido iso-butírico, ácido pentanoico, ácido iso-pentanoico, ácido piválico, ácido crotónico, ácido fenilacético, ácido (metoxifenil)acético, ácido (dimetoxifenil)acético, ácido 2-fenilpropiónico, ácido 3-fenilpropiónico, ácido hexanoico, ácido ciclohexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido neononanoico, ácido decanoico, ácido neodecanoico, ácido undecanoico, ácido neoundecanoico, ácido dodecanoico, ácido tridecanoico, ácido tetradecanoico, ácido 12-metiltridecanoico, ácido pentadecanoico, ácido 13-metiltetradecanoico, ácido 12-metiltetradecanoico, ácido hexadecanoico, ácido 14-metilpentadecanoico, ácido heptadecanoico, ácido 15-metilhexadecanoico, ácido 14-metilhexadecanoico, ácido octadecanoico, ácido iso-octadecanoico, ácido icosanoico, ácido docosanoico y ácido tetracosanoico, ácido miristoleico, palmitoleico, hexadecadienoico, delta-9-cis-heptadecenoico, oleico,

petroselinico, vaccénico, linólico, linolénico, gadoleínico, gondólico, icosadiénico, araquidónico, cetoleínico, erúxico, docosadiénico y tetracosénico, así como sus mezclas. Son adecuados, además, ésteres de mezclas de ésteres de ácidos carboxílicos (IV) que se pueden obtener a partir de grasas y aceites naturales tales como, por ejemplo, aceite de semillas de algodón, de coco, de cacahuete, de cártamo, de maíz, de palma, de palmiste, de colza, de oliva, de semillas de mostaza, de soja, de aceite de girasol, así como aceite de sebo, de huesos, de pescado y sus mezclas.

En una forma de realización preferida, los ésteres de la fórmula (I) se derivan de polioles de fórmula (V), en los que el radical hidrocarbonado R^2 , eventualmente sustituido, representa un radical alifático. Éste tiene preferiblemente 2 a 8, de manera particularmente preferida 3 a 6 y, en especial, 3 átomos de C. El radical alifático puede ser lineal o, en la medida en que comprenda al menos 4 átomos de C, puede ser ramificado o cíclico. Además, puede estar saturado o, en la medida en que posea al menos 3 átomos de C, insaturado. Preferiblemente, el radical R^2 alifático está saturado. Eventualmente, el radical hidrocarbonado R^2 puede portar sustituyentes tales como, por ejemplo, grupos arilo C_5 - C_{20} y/o puede estar interrumpido con heteroátomos tales como, por ejemplo, oxígeno y/o nitrógeno.

Además, preferiblemente, los ésteres de la fórmula (I) se derivan de polioles de la fórmula (V), cuyo radical R^2 alifático porta dos, tres, cuatro, cinco, seis o más grupos hidroxilo. Los grupos hidroxilo pueden estar unidos a átomos de C contiguos o también a átomos de carbono más alejados del radical hidrocarbonado, pero a lo sumo un grupo OH por cada átomo de carbono. Los grupos OH de los polioles (V) en los que se fundamentan los ésteres (I) pueden estar en este caso totalmente esterificados o también sólo parcialmente esterificados. Preferiblemente, los grupos OH están totalmente esterificados o, al menos, ampliamente esterificados en su totalidad. Ampliamente esterificados en su totalidad significa que el índice hidroxilo del éster poliólico (I) empleado es a lo sumo de 50 mg de KOH/g, preferiblemente 0,1 a 30 mg de KOH/g y, en particular, de 1 a 10 mg de KOH/g tal como, por ejemplo, 2 a 5 mg de KOH/g. Los grupos hidroxilo de los polioles (V) pueden estar esterificados con ácidos carboxílicos (IV) iguales o diferentes.

El procedimiento de acuerdo con la invención se adecua, en particular, para la reacción de ésteres poliólicos que se derivan de polioles tales como, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, glicerol, sorbitán, sorbitol, pentaeritrita, fructosa y glucosa. En otra forma de realización particularmente, preferida, en el caso del poliol (V) se trata de glicerol.

Ejemplos de ésteres poliólicos de la fórmula (I) particularmente adecuados de acuerdo con la invención son ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos con 6 a 30 átomos de C y polioles con 3 a 5 átomos de C y, en particular, triglicéridos de ácidos grasos tales como, por ejemplo, trioleína, tristearina y aceites y grasas biógenos. De igual manera, son particularmente adecuados grasas y aceites naturales tales como, por ejemplo, aceite de semilla de algodón, de coco, de cacahuete, de cártamo, de maíz, de jatropha, de palmiste, de colza, de oliva, de semilla de mostaza, de soja, de girasol, así como aceite de sebo, de huesos y de pescado para la reacción conforme al procedimiento de acuerdo con la invención.

En una forma de realización preferida, en el caso del radical hidrocarbonado R^3 se trata de un radical alifático. Preferiblemente este radical alifático tiene 1 a 24, de manera particularmente preferida 2 a 18 y, en especial, 3 a 6 átomos de C. El radical alifático puede ser lineal, ramificado o cíclico. Además, puede estar saturado o, en la medida en que tenga al menos tres átomos de C, insaturado. Preferiblemente, está saturado. El radical hidrocarbonado puede portar sustituyentes tales como, por ejemplo, átomos de halógeno, radicales alquilo halogenados, grupos metoxi, alcoxi C_1 - C_5 -alquilo, ciano, nitrilo, nitro y/o arilo C_5 - C_{20} tales como, por ejemplo, radicales fenilo. Por su parte, los radicales arilo C_5 - C_{20} pueden estar sustituidos, eventualmente, con átomos de halógeno, radicales alquilo halogenados, grupos alquilo C_1 - C_{20} , alquenilo C_2 - C_{20} , alcoxi C_1 - C_5 tales como, por ejemplo, grupos metoxi, amida, ciano, nitrilo y/o nitro.

En otra forma de realización preferida, R^3 representa un radical alquilo interrumpido por heteroátomos. En este caso, R^3 contiene, sin embargo, a lo sumo un heteroátomo por cada dos átomos de C. Heteroátomos preferidos son oxígeno y nitrógeno. Un heteroátomo particularmente preferido es oxígeno. En la medida en que el radical R^2 contenga átomos de nitrógeno, entonces estos átomos de nitrógeno no portan protones ácidos algunos.

En otra forma de realización preferida, R^3 representa un grupo arilo C_6 - C_{12} eventualmente sustituido o un grupo heteroaromático con 5 a 12 miembros del anillo, eventualmente sustituido. Ejemplos de sustituyentes adecuados

son átomos de halógeno, radicales alquilo halogenados, así como grupos alquilo, alqueno, alcoxi, amida, nitrilo y nitro.

Ejemplos de radicales R^3 alifáticos preferidos son metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo y terc.-butilo, n-hexilo, ciclohexilo, n-octilo, iso-octilo, 2-etilhexilo, decilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo y sus mezclas. Ejemplos de alcoholes adecuados de la fórmula II son metanol, etanol, 2-metoxietanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, terc.-butanol, pentanol, neopentanol, n-hexanol, iso-hexanol, ciclohexanol, heptanol, n-octanol, iso-octanol, 2-etilhexanol, decanol, dodecanol, tridecanol, iso-tridecanol, tetradecanol, hexadecanol, octadecanol y sus mezclas.

En una forma de realización particularmente preferida, como alcoholes de la fórmula (II) se emplean alcoholes alifáticos inferiores con 1 a 6 átomos de C y, en particular, con 1 a 3 átomos de C, no sustituidos tales como, por ejemplo, metanol, etanol y propanol. También son adecuadas de acuerdo con la invención mezclas de diferentes alcoholes (II). Particularmente preferidos como alcohol (II) son metanol y etanol.

La reacción de los ésteres poliólicos de la fórmula (I) con los alcoholes (II) tiene lugar preferiblemente con una cantidad al menos equimolar del alcohol (II) referido al número de los grupos hidroxilo en el poliol (V). De manera particularmente preferida, la reacción tiene lugar con relaciones molares de alcohol (I) a grupos hidroxilo en el poliol (V) de 1,1:1 a 50:1, en particular de 1,5:1 a 15:1 y, en especial, de 2:1 a 10:1 tal como, por ejemplo, de 3:1 a 8:1. El alcohol en exceso es separado después de realizada la reacción mediante procesos de separación habituales tales como, por ejemplo, mediante destilación o vaporización instantánea.

El procedimiento de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para la preparación de ésteres metílicos de ácidos grasos, ésteres etílicos de ácidos grasos, ésteres propílicos de ácidos grasos y ésteres butílicos de ácidos grasos tales como, por ejemplo, éster metílico del ácido láurico, éster metílico del ácido mirístico, éster metílico del ácido palmítico, éster metílico del ácido margarínico, éster metílico del ácido esteárico, éster metílico del ácido oleico, éster metílico del ácido linoleico, éster metílico del ácido linolénico, éster metílico del ácido araquidónico, éster metílico del ácido behénico, éster metílico del ácido erúxico, éster etílico del ácido láurico, éster etílico del ácido mirístico, éster etílico del ácido palmítico, éster etílico del ácido margarínico, éster etílico del ácido esteárico, éster etílico del ácido oleico, éster etílico del ácido linoleico, éster etílico del ácido linolénico, éster etílico del ácido araquidónico, éster etílico del ácido behénico, éster etílico del ácido erúxico, éster propílico del ácido láurico, éster propílico del ácido mirístico, éster propílico del ácido palmítico, éster propílico del ácido margarínico, éster propílico del ácido esteárico, éster propílico del ácido oleico, éster propílico del ácido linoleico, éster propílico del ácido linolénico, éster propílico del ácido araquidónico, éster propílico del ácido behénico, éster propílico del ácido erúxico, éster butílico del ácido láurico, éster butílico del ácido mirístico, éster butílico del ácido palmítico, éster butílico del ácido margarínico, éster butílico del ácido esteárico, éster butílico del ácido oleico, éster butílico del ácido linoleico, éster butílico del ácido linolénico, éster butílico del ácido araquidónico, éster butílico del ácido behénico, éster butílico del ácido erúxico, y sus mezclas tales como, por ejemplo, éster metílico del ácido graso de coco, éster metílico del ácido graso de cártamo, éster metílico del ácido graso de palma, éster metílico del ácido graso de colza, éster metílico del ácido graso de oliva, éster metílico del ácido graso de girasol, éster metílico del ácido graso de soja, éster metílico del ácido graso de sebo, éster metílico del ácido graso de jatropha, éster etílico del ácido graso de coco, éster etílico del ácido graso de cártamo, éster etílico del ácido graso de palma, éster etílico del ácido graso de colza, éster etílico del ácido graso de oliva, éster etílico del ácido graso de girasol, éster etílico del ácido graso de soja, éster etílico del ácido graso de sebo, éster etílico del ácido graso de jatropha, éster propílico del ácido graso de coco, éster propílico del ácido graso de cártamo, éster propílico del ácido graso de palma, éster propílico del ácido graso de colza, éster propílico del ácido graso de oliva, éster propílico del ácido graso de girasol, éster propílico del ácido graso de soja, éster propílico del ácido graso de sebo, éster propílico del ácido graso de jatropha, éster butílico del ácido graso de coco, éster butílico del ácido graso de cártamo, éster butílico del ácido graso de palma, éster butílico del ácido graso de colza, éster butílico del ácido graso de oliva, éster butílico del ácido graso de girasol, éster butílico del ácido graso de soja, éster butílico del ácido graso de sebo y éster butílico del ácido graso de jatropha.

En una forma de realización preferida, para la aceleración o bien para la compleción de las reacciones de transesterificación de acuerdo con la invención se trabaja en presencia de catalizadores. En este caso, pueden emplearse catalizadores homogéneos, catalizadores heterogéneos al igual que también sus mezclas.

Preferiblemente, en este caso se trabaja en presencia de un catalizador de carácter básico o de mezclas a base varios de estos catalizadores. En calidad de catalizadores de carácter básico se emplean en el marco de la presente invención, de manera muy general, aquellos compuestos de carácter básico que son adecuados para acelerar la transesterificación de ésteres de ácidos carboxílicos con alcoholes. Ejemplos de catalizadores adecuados son bases inorgánicas y orgánicas tales como, por ejemplo, hidróxidos, óxidos, carbonatos o alcóxidos de metales. En una forma de realización preferida, el catalizador de carácter básico se elige del grupo de los hidróxidos, óxidos, carbonatos o alcóxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos. En este caso se prefieren de manera muy particular hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, metóxido de sodio, metóxido de potasio, carbonato de sodio, terc.-butanolato de sodio, terc.-butanolato de potasio, óxido de sodio, óxido de potasio y carbonato de potasio. También son adecuados como catalizador iones cianuro. Estas sustancias pueden emplearse en forma sólida o como disolución tal como, por ejemplo, como disolución alcohólica. Catalizadores de carácter básico particularmente preferidos son alcóxidos de metales alcalinos tales como, por ejemplo, metóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de sodio, etóxido de potasio, terc.-butanolato de sodio y terc.-butanolato de potasio. De manera particularmente preferida, en este caso se emplea el alcóxido de metal alcalino derivado del alcohol (II) empleado.

La cantidad de los catalizadores de carácter básico empleados depende en este caso de la actividad y estabilidad del catalizador en las condiciones de reacción elegidas y se ha de adaptar a la reacción respectiva. De manera particularmente preferida, se emplean cantidades catalíticas de los compuestos que actúan acelerando la reacción, arriba mencionados, preferiblemente en el intervalo entre 0,001 y 10% en peso, de manera particularmente preferida en el intervalo de 0,01 a 5% en peso tal como, por ejemplo, entre 0,02 y 2% en peso, referido a la cantidad empleada de éster de ácido carboxílico (I) y alcohol (II).

De manera adicionalmente preferida, se trabaja en este caso en presencia de un catalizador inorgánico, metalorgánico u orgánico, de carácter ácido, o mezclas a base de varios de estos catalizadores.

En calidad de catalizadores inorgánicos de carácter ácido, en el sentido de la presente invención se han de mencionar, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, sulfato de aluminio hidratado, alumbre, gel de sílice de carácter ácido e hidróxido de aluminio de carácter ácido. Además, en calidad de catalizadores inorgánicos de carácter ácido se pueden emplear, por ejemplo, compuestos de aluminio de la fórmula general $Al(OR^{15})_3$ y titanatos de la fórmula general $Ti(OR^{15})_4$, en donde los radicales R^{15} pueden ser en cada caso iguales o diferentes, e independientemente uno de otro, se eligen de radicales alquilo C_1 - C_{10} , por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo o n-decilo. radicales cicloalquilo C_3 - C_{12} , por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo. Se prefieren los radicales R^{15} en $Al(OR^{15})_3$ o bien $Ti(OR^{15})_4$, en cada caso iguales y elegidos de isopropilo, butilo, isobutilo y 2-etilhexilo.

Catalizadores metalorgánicos de carácter ácido preferidos se eligen, por ejemplo, de óxidos de dialquilestaño $(R^{15})_2SnO$, en donde R^{15} está definido como se indica arriba. Un representante particularmente preferido de catalizadores metalorgánicos de carácter ácido es dióxido de n-butilestaño, el cual se puede adquirir en el comercio como el denominado oxo-estaño o como marcas Fascat®.

Catalizadores orgánicos de carácter ácido preferidos son compuestos orgánicos de carácter ácido, por ejemplo con grupos fosfato, grupos ácido sulfónico, grupos sulfato o grupos ácido fosfónico. Ácidos sulfónicos particularmente preferidos contienen al menos un grupo ácido sulfónico y al menos un radical hidrocarbonado con 1 a 40 átomos de C y, preferiblemente, con 3 a 24 átomos de C saturado o insaturado, lineal, ramificado y/o cíclico. Particularmente preferidos son ácidos sulfónicos alifáticos y ácidos sulfónicos aromáticos, en especial ácidos mono-sulfónicos alquil-aromáticos con uno o varios radicales alquilo C_1 - C_{28} , y en particular aquellos con radicales alquilo C_3 - C_{22} . Ejemplos adecuados son ácido metanosulfónico, ácido butanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido xilenosulfónico, ácido 2-mesilenosulfónico, ácido 4-etilbencenosulfónico, ácido isopropilbencenosulfónico, ácido 4-butilbencenosulfónico, ácido 4-octilbencenosulfónico; ácido dodecilbencenosulfónico, ácido didodecilbencenosulfónico, ácido naftalensulfónico. También intercambiadores de iones de carácter ácido pueden emplearse como catalizadores orgánicos de carácter ácido, por ejemplo resinas de poli(estireno) portadoras de grupos ácido sulfónico, que están reticuladas con aproximadamente 2% en moles de

divinilbenceno.

Catalizadores de carácter ácido particularmente preferidos para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención son ácido bórico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácidos alquilbencenosulfónicos tales como, por ejemplo, ácido dodecibencenosulfónico, y ácidos poliestirenosulfónicos. Particularmente preferidos son titanatos de la fórmula general $Ti(OR^{15})_4$ y, en especial, tetrabutolato de titanio y tetraisopropilato de titanio.

Si se desea emplear catalizadores inorgánicos, metalorgánicos u orgánicos de carácter ácido, entonces se emplean de acuerdo con la invención preferiblemente 0,001 a 10% en peso, de manera particularmente preferida 0,01 a 5% en peso tal como, por ejemplo, entre 0,02 y 2% en peso de catalizador, referido a la cantidad empleada de éster de ácido carboxílico y alcohol.

En otra forma de realización preferida, la irradiación con microondas se lleva a cabo en presencia de catalizadores sólidos. En este caso, el catalizador sólido se suspende en un precursor eventualmente mezclado con disolvente o suspendido en la mezcla de reacción o, ventajosamente, la mezcla de reacción combinada eventualmente con disolvente se conduce sobre un catalizador de lecho fijo y se expone a radiación por microondas. Catalizadores sólidos adecuados son, por ejemplo, zeolitas, gel de sílice, montmorillonita y poli(ácido estirenosulfónico) (parcialmente) reticulado, que eventualmente pueden estar impregnados con sales de metales catalíticamente activas.

Si la transesterificación se lleva a cabo bajo condiciones de temperatura y presión bajo las cuales se encuentra en estado supercrítico el alcohol (II) empleado, la transesterificación tiene lugar, en una forma de realización preferida de acuerdo con la invención, sin la adición de un catalizador.

La transesterificación de acuerdo con la invención tiene lugar mediante mezclado de éster de ácido carboxílico (I) y alcohol (II), así como eventualmente catalizador y posterior irradiación de la mezcla de reacción con microondas en un tubo de reacción, cuyo eje longitudinal se encuentra en la dirección de expansión de las microondas en un aplicador de microondas monomodo.

Preferiblemente, la irradiación de la mezcla de reacción con microondas tiene lugar en un tubo de reacción ampliamente transparente a las microondas que se encuentra dentro de un conductor hueco unido con un generador de microondas. Preferiblemente, el tubo de reacción está axialmente alineado con el eje de simetría central del conductor hueco.

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

La cavidad de resonancia se hace funcionar preferiblemente en el modo E_{01n} , en donde n representa un número entero e indica el número de máximos de campo de las microondas a lo largo del eje de simetría central del resonador. En el caso de 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 el valor cero en dirección a la superficie de la envolvente. Esta configuración del 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 de reacción, de la temperatura requerida y del tiempo de permanencia requerido en el resonador, se elige la longitud del resonador con relación a 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, especialmente 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 modo TM_{01n} , véase, por ejemplo, K. Lange,

K.H. Löcherer, Taschenbuch der Hochfrequenztechnik", tomo 2, páginas 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 rendijas de dimensiones adecuadas. En una forma de realización particularmente preferida de acuerdo con la invención, la irradiación de la mezcla de reacción tiene lugar con microondas en un tubo de reacción que se encuentra en un conductor hueco con transición coaxial de las microondas. Dispositivos microondas particularmente preferidos para este procedimiento están constituidos a base de una cavidad de resonancia, un dispositivo de acoplamiento para el acoplamiento de un campo de microondas en la cavidad de resonancia y en cada caso con un orificio en dos paredes frontales enfrentadas para la introducción del 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 centrales en la cavidad de resonancia. De manera particularmente preferida, el tubo de reacción se une al tubo conductor interno de la transición axial y especialmente es conducido a través de su cavidad en la cavidad de resonancia. Preferiblemente, el tubo de reacción 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 el tubo de reacción.

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 de la mezcla de reacción con microondas tiene lugar en un tubo de reacción 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 de reacción 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 de la mezcla de reacción tiene lugar con microondas en un tubo de reacción 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 de la mezcla de reacción tiene lugar con microondas 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 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 de reacción empleados para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención están hechos preferiblemente de un material ampliamente transparente para las microondas y de alto punto de fusión. De manera particularmente preferida, se emplean tubos de reacción no metálicos. Por ampliamente transparente para las microondas se entienden en este caso materiales que 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, Teflon, 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 de reacción adecuados particularmente para el procedimiento 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 de reacción 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 de reacción se entiende en este caso el tramo del tubo de reacción sobre el que tiene lugar la irradiación con microondas. En el tubo de reacción pueden estar incorporados interruptores de corriente y/u otros elementos mixtos.

Cavidades de resonancia E_{01} particularmente adecuadas para el procedimiento 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 tubo de reacción está provisto habitualmente en la entrada de al menos una bomba dosificadora así como un manómetro, y en la salida está provisto de un presostato y un dispositivo refrigerador tal como, por ejemplo, un intercambiador de calor. Con ello, son posibles reacciones en un intervalo de presiones y temperaturas muy amplio. En una forma de realización preferida, el material de reacción es enfriado después de abandonar el tubo de reacción lo más rápidamente posible hasta temperaturas por debajo de 120°C, preferiblemente por debajo de 100°C, y especialmente por debajo de 60°C. Esto puede tener lugar, por ejemplo, mediante intercambiadores de calor o expansión adiabática. 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.

En una forma de realización particularmente preferida, la mezcla de reacción, después de pasar el tubo de reacción, es transferida directamente, es decir sin enfriamiento intermedio, a un tramo de reacción isotérmico en el que se mantiene durante un cierto tiempo a la temperatura de reacción. Sólo después de abandonar el tramo de reacción, la mezcla de reacción es eventualmente aliviada en presión y enfriada. Por la transferencia directa desde el tubo de reacción al tramo de reacción isotérmico se ha de entender que entre el tubo de reacción y el tramo de reacción no se toman medidas activas algunas para la aportación y, en particular, para la evacuación de calor. Preferiblemente, la diferencia de temperaturas entre abandonar el tubo de reacción y la entrada en el tramo de reacción es menor que $\pm 30^\circ\text{C}$, preferiblemente menor que $\pm 20^\circ\text{C}$, de manera particularmente preferida menor que $\pm 10^\circ\text{C}$ y, en especial, menor que $\pm 5^\circ\text{C}$. En una forma de realización especial, la temperatura del material de reacción en la entrada al tramo de reacción corresponde a la temperatura al abandonar el tubo de reacción. Esta

variante de realización posibilita un calentamiento rápido y preestablecido del material de reacción a la temperatura de reacción deseada sin uso de calentamiento parcial y, acto seguido, una permanencia a esta temperatura de reacción durante un espacio de tiempo definido antes de que sea enfriado. De esta forma pueden conseguirse un elevado rendimiento espacio-tiempo, una elevada eficacia energética y, además de ello, un trabajo seguro y reproducible.

Como tramo de reacción isotérmico entran en consideración todos los recipientes químicamente inertes que posibiliten una permanencia de las mezclas de reacción a la temperatura ajustada en el tubo de reacción. Por tramo de reacción isotérmico se entiende que la temperatura del material de reacción en el tramo de reacción se mantiene constante con respecto a la temperatura de entrada en $\pm 30^{\circ}\text{C}$, preferiblemente en $\pm 20^{\circ}\text{C}$, de manera particularmente preferida en $\pm 10^{\circ}\text{C}$ y, en especial, en $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Por consiguiente, el material de reacción, al abandonar el tramo de reacción, tiene una temperatura que se desvía como máximo $\pm 30^{\circ}\text{C}$, preferiblemente $\pm 20^{\circ}\text{C}$, de manera particularmente preferida $\pm 10^{\circ}\text{C}$ y, en particular, $\pm 5^{\circ}\text{C}$ de la temperatura a la entrada en el tramo de reacción.

Junto a recipientes agitadores y cascadas de recipientes hechos funcionar de manera continua son particularmente adecuados tubos como tramo de reacción isotérmico. Estos tramos de reacción pueden consistir en diferentes materiales tales como, por ejemplo, metales, material cerámico, 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. En este caso, se han acreditado particularmente recipientes térmicamente aislados. El tiempo de permanencia del material de reacción en el tramo de reacción puede ajustarse, por ejemplo, por encima del volumen del tramo de reacción. En el caso de utilizar recipientes agitadores y cascadas de recipientes se ha acreditado de igual manera ajustar el tiempo de permanencia a través del grado de carga de los recipientes.

En una forma de realización preferida, como tramo de reacción se utiliza un tubo. En este caso, se puede tratar de una prolongación del tubo calefactor transparente para las microondas a continuación de la zona de caldeo o también de un tubo separado, que se encuentra unido con el tubo calefactor del mismo o de diferente material. A lo largo de la longitud del tubo y/o de su sección transversal se puede determinar, en el caso de un caudal dado, el tiempo de permanencia del material de reacción. El tubo que funciona como tramo de reacción está aislado térmicamente en el caso más sencillo, de modo que la temperatura que reina en la entrada del material de reacción en el tramo de reacción se mantiene dentro de los límites arriba indicados. Al material de reacción puede también aportarse o retirarse de manera preestablecida en el tramo de reacción energía, pero también por ejemplo, mediante un portador de calor o bien agente de refrigeración. Esta forma de realización se ha acreditado particularmente para la puesta en marcha del procedimiento. Así, el tramo de reacción puede estar configurado, por ejemplo, como serpentín de tubos o haz de tubos que se encuentra en un baño calefactor o de refrigeración, o en forma de un tubo de doble envolvente puede ser cargado con un medio calefactor o de refrigeración. El tramo de reacción también se puede encontrar en otro aplicador de microondas en el que el material de reacción sea tratado de nuevo con microondas. En este caso pueden pasar a emplearse tanto aplicadores que trabajan en monomodo como también en multimodo.

El tiempo de permanencia del material de reacción en el tramo de reacción isotérmico oscila habitualmente 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. Después de abandonar el tramo de reacción isotérmico, la mezcla de reacción se enfría luego de nuevo, lo más rápidamente posible, a temperaturas por debajo de 120°C , preferiblemente por debajo de 100°C y, en especial, por debajo de 60°C , prefiriéndose de nuevo los dispositivos y las medidas arriba indicadas.

La preparación de la mezcla de reacción a partir de éster (I), alcohol (II) y eventualmente catalizador y/o disolvente puede llevarse a cabo de manera continua, discontinua o también en procesos semi-continuos. Así, la mezcla de reacción puede prepararse en un proceso (semi)-continuo antepuesto tal como, por ejemplo en un recipiente agitador. En una forma de realización preferida, los precursores poliéster (I) y alcohol (II), ambos independientemente entre sí, eventualmente diluidos con disolvente, se mezclan sólo poco antes de la entrada en el tubo de reacción. Así, en particular en el caso de emplear precursores no miscibles entre sí de manera ilimitada, se ha acreditado realizar la mezcladura de poliéster (I) y alcohol (II) en un tramo de mezcladura a partir del cual la mezcla de reacción es transportada al tubo de reacción. Además, preferiblemente, los precursores son aportados al procedimiento de acuerdo con la invención en forma líquida. Para ello, pueden emplearse por ejemplo como

disolución, dispersión o emulsión precursores de mayor punto de fusión y/o más viscosos, por ejemplo en estado fundido y/o mezclados con disolvente. 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 en el tubo de reacción. Preferiblemente, los catalizadores se emplean en forma líquida, por ejemplo en forma de disolución en uno de los precursores o en un disolvente inerte bajo las condiciones de reacción. También se pueden hacer reaccionar sistemas heterogéneos según el procedimiento de acuerdo con la invención, siendo necesarios correspondientes dispositivos técnicos para el transporte del material de reacción.

La mezcla de reacción debe ser alimentada en el tubo de reacción en el extremo dirigido a través del tubo conductor interno, al igual que en el extremo opuesto.

Mediante la variación de la sección transversal del tubo, longitud de la zona de irradiación (por ella se entiende la longitud del tubo de reacción en la que el material de reacción es expuesto a la radiación de microondas), velocidad de flujo, geometría de la cavidad de resonancia, así como de la potencia de las microondas irradiadas, las condiciones de reacción se ajustan preferiblemente de modo que la temperatura de reacción máxima se alcance lo más rápidamente posible y el tiempo de permanencia a la temperatura máxima se mantenga tan corto que se manifiesten el menor número posible de reacciones secundarias o consecutivas. El material de reacción para completar la reacción, eventualmente después del enfriamiento intermedio y/o separación de componentes tales como, por ejemplo, poliol y/o la compleción de reaccionantes tales como, por ejemplo, alcohol y/o catalizador, puede recorrer varias veces el tubo de reacción. En este caso, pueden pasar a emplearse con el mismo resultado también cascadas a base de dos, tres o varios de los aplicadores de microondas. Se ha acreditado muchas veces que el producto de reacción sea enfriado inmediatamente después de abandonar el tubo de reacción, p. ej. mediante enfriamiento de la envoltura o alivio de la presión.

Preferiblemente, el aumento de la temperatura condicionado por la irradiación de microondas se limita como máximo a 500°C, por ejemplo mediante regulación de la intensidad de las microondas, de la velocidad de paso y/o mediante enfriamiento del tubo de reacción, por ejemplo mediante una corriente de nitrógeno. La temperatura puede medirse, por ejemplo, en la superficie del tubo de reacción; preferiblemente, se determina en el material de reacción directamente después de abandonar la zona de caldeo. Se ha acreditado particularmente llevar a cabo la reacción a temperaturas entre 80 y como máximo 400°C, en particular entre 100 y 180°C y, en especial, entre 120 y como máximo 170°C tal como, por ejemplo, a temperaturas entre 130 y 160°C.

La duración de la irradiación de microondas depende de diversos factores tales como, por ejemplo, de la geometría del tubo de reacción, de la energía de microondas irradiada, de los reaccionantes empleados y del grado de reacción deseado. Habitualmente, la irradiación con microondas se realiza a lo largo de un espacio de tiempo menor que 30 minutos, preferiblemente entre 0,01 segundos y 15 minutos, de manera particularmente preferida entre 0,1 segundos y 10 minutos y, en especial, entre un segundo y 5 minutos, tal como, por ejemplo, entre 5 segundos y 2 minutos. La intensidad (potencia) de la radiación de microondas se ajusta en este caso de modo que el material de reacción tenga la temperatura máxima deseada al abandonar el tubo de reacción. En una forma de realización preferida, el producto de reacción se enfría, directamente después de finalizar la radiación de microondas, lo más rápidamente posible a temperaturas por debajo de 120°C, preferiblemente por debajo de 100°C y, en especial, por debajo de 60°C. En otra forma de realización preferida, el catalizador, en la medida en que esté presente, se neutraliza directamente después de abandonar el tubo de reacción.

Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo a presiones entre la presión atmosférica y 500 bar, de manera particularmente preferida entre 1,5 bar y 150 bar, en particular entre 3 bar y 100 bar, y en especial entre 5 bar y 100 bar tal como, por ejemplo, entre 10 bar y 50 bar. Se ha acreditado particularmente trabajar bajo presión elevada, trabajándose por encima de la temperatura de ebullición (a la presión normal) de los precursores, productos, del disolvente eventualmente presente y/o por encima del alcohol formado durante la reacción. De manera particularmente preferida, la presión se ajusta a un valor tan elevado que la mezcla de reacción permanezca en estado líquido durante la irradiación con microondas y no hierva. En una forma de realización especial, se trabaja bajo condiciones en las que el alcohol (II) muestra un comportamiento súper-crítico. Así, por ejemplo, la transesterificación con metanol se lleva a cabo, en una forma de realización preferida, a temperaturas por encima de 240°C y a 81 bar.

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.

A pesar de que el alcohol (I) empleado puede funcionar como disolvente, se ha acreditado a menudo trabajar en presencia de otros disolventes con el fin de reducir, por ejemplo, la viscosidad del medio de reacción y/o fluidizar la mezcla de reacción, en la medida en que ésta sea heterogénea. Para ello, pueden emplearse en principio todos los disolventes que sean inertes bajo las condiciones de reacción empleadas y no reaccionen con los precursores o bien los productos formados. Un factor importante en la elección de disolventes adicionales adecuados es su polaridad, la cual, por una parte, determina las propiedades de disolución y, por otra, la magnitud de la interacción de la radiación de microondas. Un factor particularmente importante en la elección de otros disolventes adecuados es su pérdida dieléctrica ϵ'' . La pérdida dieléctrica ϵ'' describe la porción de radiación de microondas que en el caso de la interacción de la sustancia con radiación de microondas es transformada en calor. El valor mencionado en último lugar se ha manifestado como un criterio particularmente importante para la idoneidad de un disolvente para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención.

Se ha acreditado particularmente trabajar en otros disolventes que muestren una absorción de microondas lo más baja posible y, por consiguiente, proporcionen sólo una pequeña aportación al calentamiento del sistema de reacción. Disolventes adicionales preferidos para el procedimiento de acuerdo con la invención poseen una pérdida dieléctrica ϵ'' , medida a la temperatura ambiente y a 2450 MHz, menor que 10 y, preferiblemente, menor que 1, tal como, por ejemplo, menor que 0,5. Una perspectiva sobre la pérdida dieléctrica de diferentes disolventes se encuentra, por ejemplo, en "Microwave Synthesis" de B.L. Hayes, CEM Publishing 2002. Para el procedimiento de acuerdo con la invención, son adecuados, en particular, disolventes con valores ϵ'' por debajo de 10 tal como N-metilpirrolidona, N,N-dimetilformamida o acetona y, en particular, disolventes con valores ϵ'' por debajo de 1. Ejemplos de disolventes particularmente preferidos con valores ϵ'' por debajo de 1 son hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos tales como, por ejemplo, tolueno, xileno, etilbenceno, tetralina, hexano, ciclohexano, decano, pentadecano, decalina, así como mezclas de hidrocarburos comerciales tales como fracciones de bencina, queroseno, disolvente nafta, Shellsol® AB, Solvesso® 150, Solvesso® 200, Exxsol®, Isopar® y tipos de Shellsol®. Son igualmente preferidas para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención mezclas de disolventes que presentan valores ϵ'' preferiblemente por debajo de 10 y, en especial, por debajo de 1.

En otra forma de realización preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en disolventes con valores ϵ'' superiores de, por ejemplo, 5 y superiores tal como, en particular, con valores ϵ'' de 10 y superiores. Esta forma de realización se ha acreditado en particular en la reacción de mezclas de reacción que por sí mismas, es decir, sin la presencia de disolventes y/o agentes diluyentes, muestren sólo una muy baja absorción de microondas. Así, esta forma de realización se ha acreditado en particular en el caso de mezclas de reacción que presenten una pérdida dieléctrica ϵ'' menor que 10 y, preferiblemente, menor que 1. El calentamiento acelerado de la mezcla de reacción, observado a menudo por la adición del disolvente, requiere sin embargo medidas para mantener la temperatura máxima.

En la medida en que se trabaje en presencia de otros disolventes, su proporción en la mezcla de reacción oscila preferiblemente entre 2 y 95% en peso, en especial entre 5 y 90% en peso y, en particular, entre 10 y 75% en peso tal como, por ejemplo, entre 30 y 60% en peso. De manera particularmente preferida, el procedimiento se lleva a cabo sin la adición de un disolvente adicional. Asimismo, de manera particularmente preferida, el procedimiento se lleva a cabo con un exceso del alcohol (II) que funciona entonces también como disolvente.

En otra forma de realización preferida, a la mezcla de reacción se añaden sustancias insolubles en la misma y que absorben fuertemente microondas. Éstas conducen a un calentamiento local intenso de la mezcla de reacción y, como consecuencia de ello, a reacciones adicionalmente aceleradas. Colectores de calor de este tipo adecuados son, por ejemplo, grafito y carburo de boro.

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

La potencia de microondas a irradiar en la cavidad de resonancia para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención depende particularmente de la temperatura de reacción pretendida, pero también de la geometría del tubo de reacción y, con ello, del volumen de reacción así como de la velocidad de paso del material de reacción a través del tubo de reacción y de la duración de la irradiación necesaria. Habitualmente oscila entre 200 W y varios 100 kW y, en particular, entre 500 W y 100 kW tal como, por ejemplo, entre 1 kW y 70 kW. Puede generarse a través de uno o varios generadores de microondas.

En una forma de realización preferida, el procedimiento se lleva a cabo en un tubo estanco a la presión y químicamente inerte, en donde eventualmente los precursores así como los productos y, en la medida en que estén presentes, disolventes, pueden conducir a un aumento de la presión. Después de finalizada la reacción, la sobre-presión puede ser utilizada mediante el alivio de presión, para la volatilización y separación de componentes fácilmente volátiles así como, eventualmente, disolventes y/o para el enfriamiento del producto de reacción. El poliol (V) formado como producto secundario, al igual que también el alcohol (II) en exceso, pueden ser separados después del enfriamiento y/o alivio de presión mediante procedimientos habituales tales como, por ejemplo, separación de fases, destilación, separación por arrastre, vaporización instantánea y/o absorción.

Para conseguir grados de conversión particularmente elevados, se ha acreditado en muchos casos exponer al producto de reacción obtenido, eventualmente después de la expulsión del producto y/o del producto secundario, de nuevo a la irradiación de microondas, debiéndose completar eventualmente la relación de los reaccionantes empleados por los precursores consumidos o en defecto.

Habitualmente, los ésteres preparados a través de la vía de acuerdo con la invención resultan con una pureza suficiente para el uso ulterior, de modo que no son necesarias otras etapas de tratamiento ni de tratamiento posterior. Para requisitos especiales, pueden continuar siendo purificados, sin embargo, según procedimientos de purificación habituales tales como, por ejemplo, destilación, recristalización, filtración o bien procedimientos cromatográficos.

Las ventajas del procedimiento de acuerdo con la invención estriban en una radiación muy uniforme 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 y, en particular, dentro de una cavidad de resonancia E_{01} , por ejemplo con transferencia coaxial de las microondas. En este caso, el diseño del reactor de acuerdo con la invención permite llevar a cabo reacciones también a presiones y/o temperaturas muy elevadas. Mediante el aumento de la temperatura y/o presión se observa un claro aumento del grado de conversión y del rendimiento, también con respecto a reactores de microondas conocidos, sin que con ello se produzcan reacciones secundarias indeseadas y/o decoloraciones. Sorprendentemente, en este caso se alcanza un grado de acción muy elevado en el aprovechamiento de la energía de microondas irradiada en la cavidad de resonancia, que habitualmente se encuentra 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 las microondas irradiadas y, por consiguiente, ofrece ventajas económicas al igual que también ecológicas con respecto a procedimientos de preparación convencionales al igual que también frente a procedimientos de microondas del estado conocido de la técnica.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite, además, una realización controlada, segura y reproducible de la reacción. Dado que el material de la reacción es movido en el tubo de reacción paralelamente a la dirección de expansión de las microondas, fenómenos de sobrecalentamiento conocidos mediante distribuciones descontrolables del campo que pueden conducir a sobrecalentamientos locales por intensidades alternas del campo de microondas, por ejemplo en crestas de microondas y puntos de nudo, son compensados por el movimiento de flujo del material de reacción. Además, a través de un aumento de la longitud y/o del diámetro del tubo de reacción, así como de la elección de la longitud de onda de la radiación de microondas, cuya profundidad de penetración en el material de reacción aumenta con una frecuencia decreciente, pueden aumentarse la energía transmisible al material de reacción y, con ello, el rendimiento. Las ventajas mencionadas permiten, por consiguiente, trabajar también con elevadas potencias de microondas, por ejemplo de más de 10 kW o de más de 100 kW y, por consiguiente, en combinación con un tiempo de permanencia sólo corto en el resonador de cavidad, obtener grandes cantidades de producción de 100 y más toneladas al año en una instalación.

En este caso, era sorprendente que, a pesar del sólo muy corto tiempo de permanencia en el tubo de flujo recorrido de forma continua del material de reacción en el campo de microondas tenga lugar una muy amplia transesterificación con conversiones generalmente superiores a 80%, a menudo también superiores a 90% y especialmente superiores a 95% tal como, por ejemplo, superiores a 98%, referidas al componente empleado en defecto, sin la formación de cantidades de productos secundarios dignas de mención. En el caso de una reacción correspondiente de estas mezclas de reacción en un tubo de flujo de las mismas dimensiones bajo calentamiento de la envolvente térmica, se requieren, para conseguir temperaturas de reacción adecuadas, temperaturas de la pared extremadamente elevadas que conducían a la formación de especies coloreadas, pero que, en el mismo intervalo de tiempo, solamente determinan una escasa transesterificación.

Por consiguiente, el procedimiento de acuerdo con la invención permite una preparación de ésteres de ácidos carboxílicos muy rápida, ahorradora de energía y económica, en elevados rendimientos y con elevada pureza en cantidades a gran escala. En este caso, también pueden emplearse ésteres poliólicos con una proporción elevada de ácidos grasos libres. En el caso de este procedimiento, no resultan – junto al polioliol (V) – cantidades esenciales de productos secundarios. Reacciones rápidas y selectivas de este tipo no se pueden conseguir según los métodos clásicos y no eran de esperar únicamente mediante el calentamiento a elevadas temperaturas.

Ejemplos

Las irradiaciones de las mezclas de reacción con microondas tuvieron lugar en un sistema de aparatos que contenía como tubo de reacción 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) (zona de irradiación). En una de las caras frontales de la cavidad de resonancia, este tubo de material cerámico 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 E_{01} ; monomodo), en el que se configuró una onda estacionaria. En caso de utilizar un tramo de reacción isotérmico, las mezclas de reacción calentadas fueron transportadas, inmediatamente después de abandonar el tubo de reacción, 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 el tubo de reacción o bien de utilizar tramo de reacción isotérmico después de abandonar los mismos, las mezclas de reacción se aliviaron a la presión atmosférica e inmediatamente se enfriaron hasta la temperatura indicada por medio de un intercambiador de calor intenso, y el catalizador se neutralizó.

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 en el extremo del tubo de reacción. 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 el tubo de reacción (tramo de aproximadamente 15 cm en un capilar de acero fino aislado, Ø 1 cm), así como, eventualmente, 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 tampoco por la mezcla de reacción en el reflujo 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 la potencia de pérdida (determinada mediante el calentamiento de la 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 bombearon a través del dispositivo con un caudal constante, y el tiempo de permanencia en el tubo de reacción (zona de irradiación) y el tramo de reacción se ajustó mediante la modificación de la velocidad de flujo.

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

Ejemplo 1: Preparación de éster metílico de ácido graso de coco

En un autoclave con agitador Büchi de 10 l, con tubo de entrada de gas, agitador, termómetro interno y compensación de presión, se dispusieron 3,43 kg de grasa de coco (5 mol / peso molecular 686 g/mol) y se calentaron hasta 55°C. A esta temperatura se añadieron lentamente 1,23 kg de metanol (40 mol), así como 50 g de metilato de sodio como catalizador y se homogeneizaron con agitación.

La mezcla de reacción, así obtenida, se bombeó a una presión de trabajo de 30 bar de forma continua con 5 l/h a través del sistema de aparatos y se expuso a una potencia de microondas de 2,0 kW, de las cuales el 90% fue absorbido por el material de reacción. El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en el tubo de reacción ascendió a aprox. 34 segundos. En el extremo del tubo de reacción, la mezcla de reacción tenía una temperatura de 220°C. La mezcla de reacción se enfrió directamente después de abandonar el tubo de reacción hasta 50°C, y se neutralizó con ácido acético.

El producto de reacción tenía un color ligeramente amarillento. Después de la separación de glicerol formado y metanol en exceso, se obtuvieron 3,4 kg de éster metílico de ácido graso de coco con una pureza de 98%. El contenido en mono- y di-glicéridos ascendió a 1,2 o bien 0,2% en peso.

Ejemplo 2: Preparación de éster metílico de ácido graso de colza

En un autoclave con agitador Büchi de 10 l, con tubo de entrada de gas, agitador, termómetro interno y compensación de presión, se dispusieron 4,39 kg de aceite de colza (5 mol / peso molecular 878 g/mol) y se calentaron hasta 55°C. A esta temperatura se añadieron lentamente 1,12 kg de metanol (35 mol), así como 50 g de metilato de sodio como catalizador y se homogeneizaron con agitación.

La mezcla de reacción, así obtenida, se bombeó a una presión de trabajo de 35 bar de forma continua con 4,5 l/h a través del sistema de aparatos y se expuso a una potencia de microondas de 1,95 kW, de las cuales el 92% fue absorbido por el material de reacción. El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la zona de irradiación ascendió a aprox. 38 segundos. Al abandonar el tubo de reacción, la mezcla de reacción tenía una temperatura de 205°C y se transfirió directamente con esta temperatura al tramo de reacción isotérmico. Al final del tramo de reacción, la mezcla de reacción tenía una temperatura de 195°C. La mezcla de reacción se enfrió directamente después de abandonar el tramo de reacción hasta la temperatura ambiente, y se neutralizó con ácido láctico.

El producto de reacción tenía un color ligeramente amarillento. Después de la separación de glicerol formado y metanol en exceso, se obtuvieron 4,4 kg de éster metílico de ácido graso de colza con una pureza de > 99%. El producto contenía 0,6% en peso de monoglicéridos y < 0,2% en peso de diglicéridos (límite de detección).

Ejemplo 3: Preparación de éster etílico de ácido graso de colza

En un autoclave con agitador Büchi de 10 l, con tubo de entrada de gas, agitador, termómetro interno y compensación de presión, se dispusieron 6,45 kg de aceite de colza (7 mol / peso molecular 878 g/mol) y se calentaron hasta 55°C. A esta temperatura se añadieron lentamente 2,58 kg de etanol (56 mol), así como 50 g de etilato de sodio como catalizador y se homogeneizaron con agitación.

La mezcla de reacción, así obtenida, se bombeó a una presión de trabajo de 35 bar de forma continua con 5 l/h a través del sistema de aparatos y se expuso a una potencia de microondas de 2,2 kW, de las cuales el 90% fue absorbido por el material de reacción. El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la zona de irradiación ascendió a aprox. 34 segundos. Al abandonar el tubo de reacción, la mezcla de reacción tenía una temperatura de 207°C y se transfirió directamente con esta temperatura al tramo de reacción isotérmico. Al final del tramo de reacción, la mezcla de reacción tenía una temperatura de 198°C. La mezcla de reacción se enfrió directamente después de abandonar el tramo de reacción hasta la temperatura ambiente, y se neutralizó con ácido láctico.

El producto de reacción tenía un color amarillento. Después de la separación de glicerol formado y etanol en exceso, se obtuvieron 6,74 kg de éster etílico de ácido graso de colza con una pureza de 96%. El producto contenía 2,2% en peso de monoglicéridos y 0,5% en peso de diglicéridos.

Ejemplo 4: Preparación de éster metílico de ácido graso de colza a partir de aceite de colza con contenido elevado de ácidos grasos libres

- 5 En un autoclave con agitador Büchi de 10 l, con tubo de entrada de gas, agitador, termómetro interno y compensación de presión, se dispusieron 4,62 kg de aceite de colza (5 mol / peso molecular 878 g/mol) con una porción de 5% en peso de ácido graso de aceite de colza libre (280 g/mol) con un índice de acidez total del aceite de 10 mg de KOH/g y se calentaron hasta 55°C. A esta temperatura se añadieron lentamente 1,12 kg de metanol (35 mol), así como 50 g de ácido metanosulfónico como catalizador y se homogeneizaron con agitación.
- 10 La mezcla de reacción, así obtenida, se bombeó a una presión de trabajo de 35 bar de forma continua con 5 l/h a través del sistema de aparatos y se expuso a una potencia de microondas de 2,1 kW, de las cuales el 92% fue absorbido por el material de reacción. El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la zona de irradiación ascendió a aprox. 34 segundos. Al abandonar el tubo de reacción, la mezcla de reacción tenía una temperatura de 199°C. La mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente directamente después de abandonar el tubo de reacción.
- 15 El producto de reacción tenía un color ligeramente amarillento. Después de la separación de glicerol formado y metanol en exceso, el producto de reacción se liberó de restos de catalizador mediante lavado con disolución acuosa diluida de hidrógeno-carbonato de sodio. La separación de fases discurrió sin problemas, lo cual confirma la ausencia de sales de ácidos grasos fuertemente emulsionantes. La fase orgánica superior separada tenía un índice de acidez residual de 0,9 mg de KOH/g. El éster metílico de ácido graso de colza, así preparado, contenía
- 20 0,7% en peso de monoglicéridos y 0,2% en peso de diglicéridos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento continuo para la preparación de ésteres, en el que al menos un éster poliólico de la fórmula (I)



en donde

- 10 R^1 representa hidrógeno o un radical hidrocarbonado con 1 a 50 átomos de carbono, eventualmente sustituido,
 R^2 representa un radical hidrocarbonado con 2 a 10 átomos de carbono, eventualmente sustituido y
 m representa un número de 2 a 10 y es menor que o igual al número de los átomos de carbono en R^2 ,

se hace reaccionar con al menos un alcohol monovalente de la fórmula (II)



en donde

- 20 R^3 representa un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de C, eventualmente sustituido, bajo irradiación de microondas en un tubo de reacción, cuyo eje longitudinal se encuentra en la dirección de expansión de las microondas de un aplicador de microondas monomodo, para formar al menos un éster de la fórmula (III)



25 en donde

R^1 y R^3 tienen los significados arriba indicados.

30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la irradiación de la mezcla de reacción con microondas tiene lugar en un tubo de reacción ampliamente transparente para las microondas dentro de un conductor hueco unido con un generador de microondas a través de guíasondas.

3. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el aplicador de microondas está configurado como cavidad de resonancia.

35 4. Procedimiento 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. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el tubo de reacción está alineado axialmente con un eje de simetría central del conductor hueco.

40 6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la irradiación de la mezcla de reacción tiene lugar en una cavidad de resonancia con transferencia coaxial de las microondas.

45 7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la cavidad de resonancia se hace funcionar en el modo E_{01n} , en donde n es un número entero de 1 a 200.

8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en la cavidad de resonancia se configura una onda estacionaria.

50 9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el material de reacción se calienta mediante la irradiación con microondas hasta temperaturas entre 80 y 500°C.

55 10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la regulación de la potencia de microondas irradiada tiene lugar a través de la diferencia entre la temperatura máxima del material de reacción pretendida y realmente alcanzada.

11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la irradiación con microondas tiene lugar a presiones por encima de la presión atmosférica.
- 5 12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el material de reacción, calentado mediante microondas hasta la temperatura de reacción y que se encuentra eventualmente bajo presión, después de abandonar el tubo de reacción se transfiere directamente a un tramo de reacción isotérmico que se une al tubo de reacción, y se enfría después de abandonar el tramo de reacción isotérmico.
- 10 13. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, en el que R^1 representa un radical hidrocarbonado con 2 a 40 átomos de C alifático, eventualmente sustituido.
14. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, en el que R^1 representa un radical alquilo o alquenilo.
- 15 15. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 14, en el que R^1 representa un radical hidrocarbonado con 7 a 30 átomos de C alifático.
- 20 16. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 15, en el que R^2 representa un radical hidrocarbonado alifático, eventualmente sustituido.
17. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 16, en el que el éster poliólico (I) se elige de ésteres de etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, glicerol, sorbitán, sorbitol, pentaeritritol, fructosa y glucosa.
- 25 18. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 17, en el que R^3 representa un radical alifático con 1 a 24 átomos de C.
- 30 19. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 18, en el que el alcohol de la fórmula (II) se elige de metanol y etanol.
20. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 18, en el que R^3 representa un radical alquilo interrumpido por heteroátomos.
- 35 21. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 16, en el que R^3 representa un grupo arilo C_6-C_{12} eventualmente sustituido o un grupo heteroaromático con 5 a 12 miembros del anillo, eventualmente sustituido.
22. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 21, en el que se emplean 0,001 a 10% en peso, referido al peso de ésteres del ácido carboxílico (I) y alcohol (II), de un catalizador de carácter básico.
- 40 23. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 22, en el que se emplean 0,001 a 10% en peso, referido al peso de ésteres del ácido carboxílico (I) y alcohol (II), de un catalizador de carácter ácido.