

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 610**

51 Int. Cl.:

**B01J 19/12** (2006.01)  
**B01J 23/44** (2006.01)  
**B01J 23/46** (2006.01)  
**B01J 23/882** (2006.01)  
**C07C 29/143** (2006.01)  
**C07C 67/03** (2006.01)  
**C10G 32/02** (2006.01)  
**B01J 35/04** (2006.01)  
**H05B 6/80** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2010 E 10749814 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 2480327**

54 Título: **Dispositivo y procedimiento para la realización continua de unas reacciones químicas catalizadas heterogéneamente a unas altas temperaturas**

30 Prioridad:

**22.09.2009 DE 102009042523**

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

**23.02.2015**

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;  
MORSCHHÄUSER, ROMAN y  
SCHOLZ, HANS, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 529 610 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Dispositivo y procedimiento para la realización continua de unas reacciones químicas catalizadas heterogéneamente a unas altas temperaturas

5 El presente invento se refiere a un dispositivo para la realización continua de unas reacciones químicas catalizadas heterogéneamente a unas altas temperaturas y bajo una sobrepresión mediando una irradiación con microondas a la escala técnica.

10 Las reacciones químicas se pueden acelerar mediante unos catalizadores. Son especialmente interesantes en este caso las reacciones catalizadas heterogéneamente, en las que el material de reacción circula junto a un material activo catalíticamente, que está inmovilizado. En tal caso, en la presencia de reacciones catalizadas homogéneamente no quedan en lo esencial residuos de ningún tipo en el producto que se ha producido de esta manera y en el caso de un correspondiente dimensionamiento del equipo se pueden producir grandes cantidades de productos en unos altos rendimientos de espacio y tiempo. Son especialmente eficientes las reacciones catalizadas cuando ellas se llevan a cabo a unas altas temperaturas, ocurriendo entonces que las temperaturas necesarias para la realización de estas reacciones son siempre todavía más bajas que sin la presencia del catalizador.

15 Usualmente, las reacciones continuas, catalizadas heterogéneamente se llevan a cabo en unos reactores que contienen unos cuerpos sólidos activos catalíticamente o respectivamente unos materiales de soporte que están impregnados con una especie química activa catalíticamente y que son atravesados por una corriente del material de reacción. Resulta problemático para la realización de unas reacciones catalizadas heterogéneamente a la escala industrial con frecuencia el recurso de ajustar homogéneamente, a lo largo de toda la sección transversal del reactor, las temperaturas en el material de reacción, que son necesarias para la activación de las reacciones. Las temperaturas de la envoltura o también de los elementos de calentamiento, que se necesitan con el fin de garantizar la transferencia de calor necesaria, conducen junto a las superficies de calentamiento, con frecuencia a unos sobrecalentamientos locales (parciales) del material de reacción y, causado por ello, en muchos casos a unas reacciones secundarias indeseadas o también a unas descomposiciones del material de reacción, lo cual disminuye la calidad de los productos y/o su rendimiento. A escala técnica se establecen unos límites a la elevación de las temperaturas, además de ello, por medio de las presiones que aparecen en tal contexto. Por lo menos en unos grandes recipientes de reacción que tienen una capacidad de varios litros o varios metros cúbicos, la realización de las reacciones bajo unas altas presiones se puede efectuar solamente con un alto gasto técnico, si es que se puede, a causa de los riesgos para la seguridad que aparecen en tales casos. Por lo demás, las empaquetaduras de cuerpos sólidos dispuestas a granel, que se emplean usualmente como un catalizador, a causa de su pequeña porosidad conducen a una alta pérdida de presión en el reactor.

35 Con el fin de llevar a cabo unas reacciones continuas a la escala técnica a unas altas temperaturas y bajo unas altas presiones, usualmente se emplean unos recipientes de paredes gruesas o unos largos tubos con una pequeña sección transversal (tubos de circulación), que se hacen funcionar en paso continuo, con el fin de cumplir los requisitos técnicos de seguridad y por otro lado asegurar los periodos de tiempo de permanencia que son necesarios para la consecución de unos rendimientos interesantes. Para tales procedimientos, con el fin de ajustar las necesarias altas velocidades de calentamiento a unas temperaturas de la envoltura que van creciendo con la escala, las cuales, como ya se ha expuesto, pueden conducir a unas reacciones secundarias indeseadas o también a unas descomposiciones. Por el contrario, unas temperaturas moderadas de la envoltura, para la consecución de la temperatura objetivo, exigen largos periodos de tiempo de permanencia en unos recipientes, siendo restringido el grado de conversión por la mezcladura de retorno que entonces se presenta; en los tubos de circulación, unos pequeños gradientes de temperaturas exigen o bien unas bajas velocidades de circulación y/o unos largos tubos. Durante este lento calentamiento se observan en el caso de muchas reacciones, sin embargo, unas indeseadas reacciones secundarias que son favorecidas, por ejemplo, por unos medios cinéticos.

45 Un reciente enfoque para la síntesis química es la realización de unas reacciones en un campo de microondas. Así, M. Hájek (en A. Loupy, *Microwaves in Organic Synthesis* [microondas en síntesis orgánicas], Wiley 2006, capítulo 13) hace referencia a un gran número de reacciones catalizadas heterogéneamente, cuya velocidad de reacción y/o cuya selectividad se aumentan mediante el calentamiento con microondas. Esta técnica de reacción es utilizada hasta ahora principalmente a la escala del laboratorio y solo raramente a la pequeña escala técnica, puesto que no se conoce hasta ahora ningún dispositivo que haga posible la producción de más de unos pocos kilogramos por día y por consiguiente una síntesis a la escala industrial.

55 Wolf y colaboradores (AOSTRA J. of Research (1986) 3, 53) divulgan unos equipos de paso continuo, en los que se llevan a cabo, mediando una irradiación con microondas, unas reacciones que son catalizadas con unos polvos de níquel o respectivamente con unas aleaciones que contienen níquel. El diseño de los equipos está dimensionado para unas reacciones realizadas a la escala del laboratorio y, por lo menos a causa de la limitada profundidad de penetración de las microondas en la materia, no se puede aumentar hasta una escala que sea interesante para usos técnicos.

Shore y colaboradores (Angew. Chem. 2006, 118, 2827-2832) divulgan unos capilares que están revestidos con unas películas de paladio, que tienen un diámetro de 1.150  $\mu\text{m}$ , dentro de los cuales se llevan a cabo unas reacciones apoyadas por microondas. Mediante el revestimiento de paladio se consiguen unos grados de conversión manifiestamente aumentados.

- 5 El documento de solicitud de patente internacional WO 2009/064501 divulga unos procedimientos para la desulfuración catalítica de aceites en bruto o petróleos crudos mediante una irradiación con microondas. El diseño de los aparatos que se propone, sin embargo, no puede ser transferido a una escala técnica, por lo menos a causa de la profundidad de penetración de las microondas en la materia, que está limitada a unos pocos centímetros.

10 El documento WO 2006/024167 divulga un microrreactor, en el que el material de reacción, que circula a través de unos cuerpos que están revestidos con unas sustancias activas catalíticamente o que contienen unos cuerpos activos catalíticamente, es sometido a la acción de una radiación de microondas, que es irradiada en dirección perpendicular al eje longitudinal de los capilares. A causa de la corta zona de irradiación así como de la profundidad de penetración de las microondas en el material de reacción, que es solamente de unos pocos centímetros, tales equipos están restringidos a unos trabajos realizados a la escala del laboratorio.

- 15 Mazzocchia y colaboradores, (C. R. Chemie, 2004, 7, 601-605) divulgan unas transesterificaciones apoyadas por microondas de unos triglicéridos con el metanol mediando una catálisis heterogénea por medio de unas zeolitas. En tales casos, a 170  $^{\circ}\text{C}$  y mediante una irradiación durante dos horas en un recipiente cerrado, se consiguen solamente unos moderados grados de conversión.

20 Esveld y colaboradores (Chem. Eng. Technol. 23 (2000), 429-435) divulgan un procedimiento continuo para la producción de ésteres de ceras, en el cual un alcohol graso y un ácido graso se esterifican de un modo exento de disolventes en presencia de una montmorillonita. Sobre una cinta transportadora, la mezcla de reacción es calentada mediante una irradiación con microondas en el transcurso de 5 minutos hasta llegar a la temperatura de reacción y a continuación es mantenida a esta temperatura durante otros 30 minutos para la eliminación amplia del agua de reacción que ha resultado. Este procedimiento, naturalmente, es aplicable solamente a unos reaccionantes (y a unos  
25 productos de reacción) que hierven a altas temperaturas.

El documento de patente china CN 1351954 divulga la irradiación de una espuma portadora de una especie química activa catalíticamente dentro de un tubo en una cavidad de microondas monomodal.

30 Una misión del invento fue, por consiguiente, la puesta a disposición de un dispositivo para la realización continua de unas reacciones químicas catalizadas heterogéneamente a una escala técnica y a unas altas temperaturas, en el que el material de reacción pueda ser calentado con la mayor rapidez que sea posible y sin ningún sobrecalentamiento parcial hasta alcanzar la deseada temperatura de reacción. Por lo demás, el dispositivo debe de permitir un modo de trabajo por encima de la presión atmosférica, de manera tal que la mezcla de reacción permanezca en el estado líquido o respectivamente disuelto también a unas temperaturas elevadas. El dispositivo debe de hacer posible un alto rendimiento de espacio y tiempo, una alta eficiencia energética y, además de esto, un  
35 trabajo seguro y reproducible. Otra misión del invento fue la puesta a disposición de un dispositivo para la realización continua de unas reacciones apoyadas por microondas, en el que unas mezclas de reacción heterogéneas y/o unos reaccionantes, que son no miscibles o respectivamente no miscibles completamente, se puedan someter a la irradiación con microondas mediando una intensa mezcladura a fondo.

40 De modo sorprendente, se encontró que unas reacciones químicas catalizadas heterogéneamente se pueden llevar a cabo en un procedimiento continuo o en unas cantidades técnicamente relevantes dentro de un dispositivo, en el que el material de reacción que se ha de convertir químicamente es calentado por medio de una irradiación con microondas en un tubo que es transparente para las microondas, cuyo eje longitudinal se encuentra situado en la dirección de propagación de las microondas de un aplicador de microondas monomodal, siendo llenado el tubo, que es transparente para las microondas, con una espuma de celdillas abiertas, que es activa catalíticamente y/o  
45 portadora de unas especies químicas activas catalíticamente. En el dispositivo conforme al invento, la espuma activa catalíticamente y/o portadora de una especie química activa catalíticamente y el material de reacción que circula a través de ella, se calientan homogéneamente y no se llega a ningún gradiente esencial de temperaturas entre el interior de la espuma de poros abiertos, que es activa catalíticamente y portadora de una especie química activa catalíticamente, y la pared tubular que la rodea. Este dispositivo permite un calentamiento del material de reacción  
50 que es muy rápido y a pesar de ello moderado, con unos muy altos rendimientos de espacio y tiempo y una alta eficiencia energética. Por lo demás, la velocidad de calentamiento y la temperatura máxima se pueden ajustar de una manera sencilla, rápida y reproducible por medio de una regulación de la potencia de microondas que se irradia. Además de ello, durante la irradiación con microondas tiene lugar una muy intensa mezcladura a fondo del material de reacción.

55 Es objeto del invento un dispositivo para la realización continua de unas reacciones químicas catalizadas heterogéneamente, que comprende un tubo que es transparente para las microondas, cuyo eje longitudinal se encuentra situado en la dirección de propagación de las microondas de un aplicador de microondas monomodal,

siendo llenado el tubo, que es transparente para las microondas, con una espuma de celdillas abiertas, que es portadora de una especie química activa catalíticamente o se compone de ésta.

Otro objeto del invento es un procedimiento para la realización continua de reacciones químicas catalizadas heterogéneamente, en el que el material de reacción se convierte químicamente por una irradiación con microondas en un tubo que es transparente para las microondas, cuyo eje longitudinal se encuentra situado en la dirección de propagación de las microondas de un aplicador de microondas monomodal, siendo llenado el tubo, que es transparente para las microondas, con una espuma de celdillas abiertas, que es portadora de una especie activa catalíticamente o se compone de ésta.

El dispositivo conforme al invento y el procedimiento conforme al invento son apropiados de manera preferida para unas reacciones de la química orgánica. En particular, ellos son apropiados para aquellas reacciones cuya velocidad de reacción se pueda acelerar mediante la presencia de una especie química activa catalíticamente. Por el concepto de una aceleración de la velocidad de reacción se entiende en el presente contexto el recurso de que, en unas condiciones de reacción por lo demás iguales, tales como por ejemplo la temperatura y presión, por unidad de tiempo se efectúa más conversión química que sin la presencia del catalizador y/o de que, mediante la presencia del catalizador, con la misma conversión química, es posible un caudal de paso aumentado. Por lo demás, ellos son preferidos para unas reacciones que transcurren sin una esencial tonalidad de calor exotérmica. Así, el dispositivo conforme al invento y el procedimiento llevado a cabo dentro de él se adecuan en particular para la realización de unas reacciones cuya tonalidad de calor  $\Delta H$  es más pequeña que  $-50$  kJ/mol y especialmente más pequeña que  $-20$  kJ/mol, tal como por ejemplo más pequeña que  $-10$  kJ/mol. Ellos son especialmente preferidos para unas reacciones endotérmicas, cuya tonalidad de calor  $\Delta H$  es más grande que  $+0,1$  kJ/mol y está especialmente entre  $+1$  kJ/mol y  $+250$  kJ/mol, tal como por ejemplo entre  $+2$  kJ/mol y  $+100$  kJ/mol. Puesto que las especies químicas activas catalíticamente muestran usualmente una muy alta absorción de las microondas, de acuerdo con el procedimiento conforme al invento se pueden llevar a reaccionar también unas sustancias o respectivamente unas mezclas de reacción, que por sí mismas muestran solamente una muy pequeña absorción de las microondas. Unos ejemplos de unas reacciones químicas apropiadas son unas/os esterificaciones, transesterificaciones, amidaciones, desdoblamiento de ésteres, eterificaciones, acetalizaciones, reacciones eno, reacciones de Diels-Alder, oxidaciones, amoxidaciones, cianaciones, reducciones, hidrogenaciones, hidredesoxigenaciones, aminaciones reductivas, sustituciones nucleófilas, reacciones por adición, hidrólisis, isomerizaciones, transposiciones, condensaciones, descarboxilaciones, eliminaciones, ciclizaciones, reacciones de metátesis, reacciones de acoplamiento catalizadas por metales tales como por ejemplo reacciones de Suzuki, acoplamientos de Heck, acoplamientos de Sonogashira, acoplamientos de Stille, reacciones de Ullman y acoplamientos de Kumada, alquilaciones, acilaciones tales como por ejemplo acilaciones de Friedel-Crafts, reacciones de craqueo y polimerizaciones tales como por ejemplo policondensaciones. También para la desulfuración hidrogenante de petróleos crudos y destilados de aceites minerales son muy bien apropiados el dispositivo y el procedimiento conforme al invento. Junto a los reaccionantes propiamente dichos, las mezclas de reacción pueden contener también unos materiales auxiliares tales como por ejemplo unos disolventes.

Por el concepto de espumas de celdillas abiertas se entienden conforme al invento unos materiales que tienen una estructura celular y una baja densidad, en los cuales las paredes de las celdillas no están cerradas en lo esencial. Las estructuras se componen por consiguiente de manera preferida de unos puentes que están unidos unos con otros. Los puentes y los espacios huecos o las cavidades forman dos redes continuas, que se interpenetran recíprocamente. La espuma de celdillas abiertas contiene, como consecuencia de esto, un gran número de caminos de fluidez dentro de una estructura sólida con una superficie que es activa catalíticamente o que respectivamente contiene una especie química que es activa catalíticamente.

De manera preferida, la espuma de celdillas abiertas está estructurada de tal manera que ella hace posible una circulación del material de reacción en la dirección tanto longitudinal como también transversal del tubo que es transparente para las microondas, que en lo sucesivo se ha de designar también como tubo de reacción. Por lo demás, ella está estructurada de tal modo que ella, incluso en el caso de altos caudales de paso, causa una pérdida de presión lo más pequeña que sea posible en el tubo de reacción. La pérdida de presión condicionada por la espuma de celdillas abiertas es de manera preferida de menos que  $5 \cdot 10^5$  Pa/m, de manera especialmente preferida de menos que  $2 \cdot 10^5$  Pa/m y en particular de menos que  $1 \cdot 10^5$  Pa/m, tal como por ejemplo de menos que  $0,5 \cdot 10^5$  Pa/m frente al aire, en el caso de una velocidad de circulación de  $5$  m/s. La porosidad de unas preferidas espumas de celdillas abiertas es de por lo menos  $20$  %, de manera preferida de  $35$  a  $99$  %, de manera especialmente preferida de  $50$  a  $95$  %, tal como por ejemplo de  $70$  a  $90$  %. Por el concepto de "porosidad de la espuma" se entiende en este contexto la relación entre la densidad de la espuma de celdillas abiertas ( $\rho$ ) y la densidad del material que forma los puentes ( $\rho_s$ ):

$$\text{Porosidad} = (1 - \rho / \rho_s) \cdot 100$$

De manera preferida, la porosidad abierta es en este caso de por lo menos un  $50$  %, de manera especialmente preferida de un  $65$  a  $100$  % y en particular de un  $70$  a  $99$  %, tal como por ejemplo de un  $75$  a  $95$  % de las celdillas que están presentes en total. El número de poros o respectivamente la anchura de celdillas, que se pueden

determinar apoyándose en la norma ASTM D3576, puede variar en tal caso dentro de amplios límites. Él o ella se encuentra situado/a de manera preferida entre 1 y 150 ppi (ppi = poros por pulgada) (= 0,39 - 59,06 ppcm) (ppcm = poros por centímetro), de manera especialmente preferida entre 5 y 100 ppi (= 1,97 - 39,37 ppcm) y en particular entre 10 y 80 ppi (= 3,94 - 31,5 ppcm), tal como por ejemplo entre 20 y 60 ppi (7,87 - 23,62 ppcm). La anchura en las preferidas espumas de celdillas abiertas está situada entre 1 cm y 0,01 mm y de manera especialmente preferida entre 0,5 cm y 0,1 mm. Las espumas de celdillas abiertas que se adecuan conforme al invento, poseen una resistencia mecánica que es suficiente por lo menos como para resistir a la presión del material de reacción que circula a través de ellas. Las preferidas espumas de celdillas abiertas tienen una resistencia mecánica (= carga de rotura) promedia determinable por medio de la impresión de una estampa, de por lo menos 100 N (Newton) y en particular de 200 a 15.000 N, tal como por ejemplo de 300 a 10.000 N. La resistencia mecánica de los materiales cerámicos espumados se puede determinar con ayuda de un sencillo procedimiento de ensayo, en el que una estampa de ensayo con un diámetro definido se introduce a presión en el material cerámico espumado y se registra la curva de fuerza y camino. La fuerza que es necesaria para la destrucción de la estructura es supuesta como una medida para la resistencia mecánica. Ella se indica como la carga de rotura en la unidad N y se determina como el valor medio entre un lote de diez muestras. De esta manera se puede determinar con una máquina de comprobación la resistencia mecánica de espumas de celdillas abiertas, cuya máquina utiliza una estampa de comprobación que tiene un diámetro de 20 mm, midiendo el cuerpo de ensayo por lo menos 40 x 40 mm transversalmente a la carga de rotura y debiendo de tener un espesor de por lo menos 10 mm. Como la carga de rotura se utiliza el primer pico de la curva de fuerza y camino. Ésta está condicionada por la rotura del plano de puente más superior.

En otra forma de realización preferida, la espuma de celdillas abiertas está conformada de tal manera que el material de reacción es llevado a una circulación turbulenta.

En una forma de realización preferida, el tubo que es transparente para las microondas está llenado con una espuma de celdillas abiertas que tiene una superficie activa catalíticamente, que está conformada de una manera especial, o que contiene unos cuerpos de relleno que están formados a base de una de tales espumas de celdillas abiertas. En una forma de realización especialmente preferida, las espumas de celdillas abiertas constituyen una superficie para el revestimiento con, o para la incorporación de, una especie química activa catalíticamente.

De manera preferida, la espuma de celdillas abiertas está dimensionada de tal modo que ella llena en lo esencial totalmente el espacio hueco del tubo de reacción, por lo menos en la zona que está sometida a la radiación de microondas (zona de calentamiento). De manera especialmente preferida, la espuma tiene en tal caso una geometría que corresponde a la del espacio interno del tubo de reacción y es fijada en éste como un núcleo. El diámetro de tales núcleos de espuma es de manera preferida por lo menos de 90 %, de manera especialmente preferida de 95 a 99,9 % tal como por ejemplo de 96 a 99 % del diámetro interno del tubo de reacción. En una forma de realización especialmente preferida, el núcleo de la espuma se cierra al ras con la pared del tubo de reacción. De esta manera se evita la formación de unos canales, por los cuales la mezcla de reacción pueda circular a través del tubo de reacción sin pasar por la espuma de celdillas, que es activa catalíticamente y es portadora de una especie química activa catalíticamente. En una forma especial de realización, el tubo de reacción y la espuma se unen integralmente entre sí.

En otra forma de realización adicional, la espuma de celdillas abiertas puede ser incorporada en el tubo de reacción también en la forma de unos cuerpos moldeados que son activos catalíticamente y/o están impregnados con una especie química activa catalíticamente. Como cuerpos moldeados se adecuan unas formas arbitrarias, se prefieren las de tabletas, anillos, cilindros, estrellas, ruedas de carruajes o esferas, son especialmente preferidos unos cilindros que tienen un diámetro que corresponde a la sección transversal del tubo de reacción. De manera preferida el volumen del tubo de reacción está llenado lo más ampliamente que sea posible mediante la carga a granel de los cuerpos moldeados. De manera preferida, en el caso de esta forma de realización más de un 50 % en volumen, de manera especialmente preferida de un 70 a 100 % en volumen, en particular de un 80 a 99 % en volumen, tal como por ejemplo de un 85 a 95 % en volumen del tubo de reacción está llenado con unos cuerpos moldeados (inclusive el volumen de los poros). Los cuerpos de relleno son sostenidos dentro del tubo de reacción preferiblemente mediante unos tamices, unos cuerpos sinterizados o unos estrechamientos de la sección transversal.

De manera preferida los materiales que se emplean para la producción de las espumas de poros abiertos poseen unos puntos de fusión que están situados por encima de la pretendida temperatura de reacción, de manera especialmente preferida en por lo menos 50 °C por encima de la pretendida temperatura de reacción, en especial en por lo menos 100 °C y en particular en por lo menos 200 °C por encima de la pretendida temperatura de reacción.

En una primera forma de realización i) preferida, la espuma de celdillas abiertas está conformada a base de un material cerámico. Sobre muchas reacciones los materiales cerámicos tienen un pronunciado efecto catalítico. Para el empleo en unas reacciones, en las que el material cerámico propiamente dicho no muestra sin embargo ninguna actividad o muestra solamente una actividad catalítica muy pequeña, el material cerámico, en una segunda forma de realización ii) preferida, puede estar entremezclado o impregnado con una o varias otras especies químicas activas catalíticamente. En una tercera forma de realización iii) preferida, la espuma de celdillas abiertas está conformada

en lo esencial a base de uno o varios metales, en particular unos metales de transición, unas aleaciones que contienen metales de transición, sus óxidos o sus mezclas.

5 Unas espumas cerámicas preferidas de la primera forma de realización i) se pueden componer a base del mismo material que el del tubo de reacción, o a base de un material diferente. En una forma de realización i) preferida la espuma se compone del mismo material que el del tubo de reacción. Unos materiales preferidos para los materiales cerámicos que son apropiados conforme al invento son, por ejemplo, el óxido de aluminio, el zafiro, el óxido de zirconio, el nitruro de silicio y un compuesto similar así como sus mezclas. También son apropiados el dióxido de silicio, unos silicatos y en particular un cuarzo así como sus mezclas con los materiales cerámicos que se han mencionado con anterioridad.

10 Unas espumas cerámicas de poros abiertos son conocidas en el estado de la técnica. Tales espumas cerámicas se producen por regla general impregnando en primer lugar una estructura espumada que se puede eliminar por combustión, usualmente una estructura espumada orgánica tal como por ejemplo una espuma de poliuretano, con una suspensión acuosa (barbotina) que usualmente contiene unos componentes destinados a la formación de un material cerámico. Después de esto, la estructura espumada impregnada se libera eventualmente de la suspensión en exceso, se seca para la eliminación del disolvente y a continuación se calcina a una temperatura a la que la estructura espumada se quema, y los componentes de la suspensión, que se han depositado sobre la estructura espumada, se sinterizan conjuntamente para formar un material cerámico. En tal caso se obtiene una denominada impronta o copia positiva de la estructura espumada con la misma macroestructura que poseía la espuma polimérica original. En particular, para la consecución de unas espumas de poros abiertos especialmente estables mecánicamente, se ha acreditado el recurso de llenar los espacios huecos o las cavidades de una espuma polimérica con una suspensión contenida para la formación del material cerámico y a continuación obtener mediante eliminación pirolítica del polímero original una denominada impronta o copia negativa de la estructura polimérica. Mediante una variación, por ejemplo, del substrato polimérico, de la densidad de revestimiento del substrato, de la composición química de la suspensión y/o de las etapas de procedimiento que se usan, se puede producir un gran número de diferentes estructuras de celdillas abiertas. En este modo se pueden producir, por ejemplo, unas espumas con diferentes geometrías, propiedades físicas, porosidades, resistencias a la circulación, superficies específicas, actividades catalíticas y/o duraciones de vida útil. Así, por ejemplo, mediante una elección apropiada de un substrato polimérico, de la composición de la barbotina y de las condiciones de sinterización, es posible estructurar la espuma de celdillas abiertas, en lo que se refiere a la macro-, meso- y/o micro-porosidad, de tal manera que ella posea un área de superficie accesible lo más grande que sea posible, para el material de reacción en relación con el volumen propio. Por el concepto de macroporos se entienden unos poros que tienen unos diámetros más grandes que aproximadamente 500 Ångstrom (Å), por el de "mesoporos" se entienden unos poros que tienen unos diámetros de desde aproximadamente 20 Ångstrom hasta aproximadamente 500 Ångstrom y por el de microporos se entienden unos poros que tienen unos diámetros de menos que aproximadamente 20 Ångstrom.

35 Otro ejemplo de un método destinado a la producción de unas espumas de celdillas abiertas que sean apropiadas conforme al invento, es el de la heterocoagulación. En tal caso, en unos sistemas coloidales mediante una interacción electrostática, por ejemplo, de unas nanopartículas que se adecuan por ejemplo para la formación de un material cerámico, con unas partículas poliméricas se obtienen unas estructuras, que después de una filtración y una calcinación proporcionan unas espumas de celdillas abiertas con unas propiedades apropiadas conforme al invento. También en este caso, mediante una variación, por ejemplo, del tamaño, de la forma, de la carga eléctrica, de la densidad de cargas eléctricas y de la composición química de las nanopartículas, así como también de las partículas poliméricas, se pueden ajustar dentro de amplios límites las propiedades de las espumas de celdillas abiertas que se obtengan. Este método es apropiado en particular para la producción de unas espumas cerámicas de celdillas abiertas que tienen una gran área de superficie, una alta actividad catalítica y una pequeña resistencia a la fluencia.

45 Unas apropiadas espumas de celdillas abiertas comprenden también unas estructuras que están formadas a base de conglomerados de esferas, microesferas, granos, nanotubitos y/o fibras huecas y son consolidadas por calcinación, las cuales poseen una gran área de superficie y un gran número de caminos de fluidez. También mediante una espumación directa de unas suspensiones de materiales que forman un material cerámico o respectivamente de unos metales de transición, sus óxidos, silicatos sales y/o compuestos complejos, y eventualmente mediante una calcinación de las estructuras obtenidas se pueden obtener unas espumas de celdillas abiertas conformes al invento.

55 Para unas reacciones en cuyos casos el material cerámico propiamente dicho no muestra ninguna actividad o muestra una actividad catalítica demasiado pequeña, se ha acreditado, en una segunda forma de realización ii) preferida, entremezclar, revestir o impregnar los materiales cerámicos de celdillas abiertas de la primera forma de realización i) preferida con una o varias otras especies químicas activas catalíticamente. De esta manera, la espuma de poros abiertos, en una forma de realización ii) especialmente preferida, se compone a base de un material cerámico en el que están incorporadas unas especies químicas activas catalíticamente y/o que está revestido o impregnado con la especie activa catalíticamente.

Como una especie química activa catalíticamente son apropiados en principio todos los compuestos sólidos, que están en situación de acelerar una o varias reacciones químicas sin ser consumidos en tal caso por sí propios. Los catalizadores preferidos conforme al invento muestran una absorción pronunciada de una radiación de microondas.

5 Así, la espuma cerámica de celdillas abiertas puede estar entremezclada por ejemplo con por lo menos un material que reacciona de un modo ácido o básico. Tales espumas son accesibles en principio de acuerdo con el mismo procedimiento que el que se ha usado para las espumas de material cerámico de celdillas abiertas que se han descrito más arriba para la forma de realización i), añadiéndose, a la suspensión contenida para la formación de un material cerámico, unas especies químicas activas catalíticamente o sus compuestos precursores que se incorporan en la masa que forma el material cerámico. Unos ejemplos de tales adiciones que reaccionan de un modo básico son por ejemplo las sales y los óxidos de los metales alcalinos y alcalino-térreos tales como CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y sus mezclas. También se le pueden añadir a la barbotina como especie química activa catalíticamente una montmorillonita, una zeolita, una arcilla, unos silicatos, un óxido de aluminio en forma ácida o básica. También se le puede añadir a la barbotina el carburo de boro B<sub>4</sub>C. De igual manera, por ejemplo de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito para la forma de realización i) las espumas de celdillas abiertas que son accesibles de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito para la forma de realización i) pueden ser revestidas o impregnadas con estos u otros materiales que reaccionan de un modo ácido o básico, por ejemplo mediante la aplicación de una solución o suspensión de por lo menos un material activo catalíticamente y/o uno de sus compuestos precursores sobre la espuma cerámica de celdillas abiertas, y mediante una subsiguiente desecación y eventualmente una calcinación de la espuma que ha sido tratada de esta manera.

20 Por lo demás, la espuma cerámica de celdillas abiertas puede estar entremezclada con por lo menos un metal de transición, uno de sus óxidos, sulfuros, silicatos, sales y/o compuestos complejos, unas aleaciones que contienen un metal de transición y/o sus mezclas, o puede ser revestida o impregnada con éstos. Unos metales de transición especialmente apropiados son los elementos de los grupos IVA hasta VIIIA así como IA y IIA del sistema periódico de los elementos químicos. Unos ejemplos de unas especies químicas catalíticamente que se adecuan conforme al invento, son unos metales de transición así como sus óxidos y silicatos. Unos ejemplos de apropiados metales son paladio, níquel, cobalto, platino, rodio, hierro, cobre, cromo, zinc, rutenio, osmio, iridio, plata, oro, vanadio, wolframio, titanio, manganeso, molibdeno, zirconio así como aluminio y sus mezclas. También se pueden emplear como catalizador conforme al invento unas mezclas así como unas aleaciones de diferentes metales, tales como por ejemplo diferentes metales de transición o de unos metales de transición con unos metales de los grupos principales tales como por ejemplo unos metales alcalinos y alcalino-térreos. Unos ejemplos de tales mezclas son las de cobre y zinc, de níquel y molibdeno, de cobalto, níquel y molibdeno, de cobalto y molibdeno, de níquel y wolframio, de níquel y sodio y de níquel, wolframio y titanio. Unos ejemplos de unas apropiadas sales son los acetatos, halogenuros, carbonatos, nitratos, fosfatos y/o sulfatos; unos ejemplos de ligandos para compuestos complejos apropiados conformes al invento son unos ligandos mono- y multidentados, preferiblemente bi-, tri- y multidentados tales como por ejemplo la trifenilfosfina (TPP), la dibencilidenacetona, el 1,2-bis(diciclohexilfosfino)etano, el ciclopentadienil-, el 2,3-bis(difenilfosfino)-biciclo[2.2.1]hept-5-eno (NorPhos), el biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno (= norbornadieno, NOR), el 2,2'-bis[(N,N-dimetilamino)(fenil)metil]-1,1'-bisdiciclohexilfosfino)ferroceno (MandyPhos), la 3,5-dioxa-4-fosfociclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaftilén-4-il)dimetilamina (MonoPhos), la 4,4'-di-terc.-butil-4,4',5,5'-tetrahidro-3,3'-bis-3H-dinafto[2,1-c:1',2'-e]fosfepina (binapina), la butoxicarbonil-4-difenilfosfino-2-difenilfosfinoetil-pirrolidina (BPPM), el (1R,2R)-bis[(2-metoxifenil)fenilfosfino]etano (DIPAMP), el O-isopropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenilfosfino)butano (DIOP), el 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), el etilendiaminotetraacetato (EDTA), la tetrametilendiamina (TEMEDA), la etilendiamina (EN), la dietilentriamina (DIEN), el ilminodiacetato (IDA), la dietilentetraamina, la triaminotrietilamina, el nitrilotriacetato (NTA), el etilendiaminotriacetato (TED), el dietilentriaminopentaacetato (DTPA), el 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7,10-tetraacetato (DOTA), el oxalato (OX), el citrato, el tartrato, la dimetilglioxima (DMG), el tris(pirazolil)borato (Tp), la 2,2'-binaftildifenildifosfina (BINAP), la 8-hidroxiquinolina, la 2,2'-bipiridina (BPY), la 1,10-fenantrolina (PHEN), el ácido dimercaptosuccínico, el ácido nitrilotriacético (NTA) y unos ligandos que se basan en el entramado de la porfirina.

El proceso de revestimiento o respectivamente la impregnación de las espumas cerámicas de poros abiertos se puede efectuar por ejemplo mediante un empapamiento del material cerámico con unas soluciones o suspensiones de metales de transición, de sus sales y/o de sus compuestos complejos, siendo aplicada una capa a base de un metal o respectivamente de una sal metálica y/o de un compuesto complejo metálico finamente dividido/a y distribuido/a. La impregnación se efectúa de manera preferida con unas sales y/o unos compuestos complejos solubles de los metales más arriba mencionados tales como por ejemplo los acetatos, halogenuros, nitratos, carbonatos, fosfatos y/o sulfatos. Junto al agua son preferidos unos disolventes orgánicos polares así como unas mezclas de agua y de uno o varios disolventes orgánicos polares para la producción de las soluciones y/o suspensiones. Los metales de transición, al igual que también sus sales y compuestos complejos, se pueden fijar sobre la espuma de celdillas abiertas, por ejemplo por absorción y, en particular los compuestos complejos, mediante una unión química. Ellos/as, por lo demás, mediante por ejemplo una calcinación u otros procesos químicos, se pueden transformar en los correspondientes óxidos de los metales. En una forma de realización especialmente preferida, en particular la impronta o copia positiva de una espuma polimérica puede ser revestida con una especie química activa catalíticamente. Las estructuras obtenidas pueden ser a continuación optimizadas aún más, por ejemplo mediante una sinterización. El proceso de revestimiento de las espumas de celdillas abiertas

con unas especies químicas activas catalíticamente puede efectuarse por lo demás por ejemplo mediante un revestimiento con polvos, una galvanización o una aplicación desde la fase de vapor.

5 Las espumas de celdillas abiertas entremezcladas y/o revestidas con unas especies químicas activas catalíticamente contienen de manera preferida de 0,01 a 25 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,05 a 20 % en peso, tal como por ejemplo de 0,1 a 10 % en peso de unas especies químicas activas catalíticamente, referido al peso total de la espuma.

10 Las espumas de celdillas abiertas de la tercera forma de realización iii) preferida son conformadas en lo esencial a base de uno o varios metales de transición, unas aleaciones que contienen unos metales de transición, sus óxidos, sulfuros, silicatos o sus mezclas. Unos preferidos materiales activos catalíticamente son unos metales de transición y sus óxidos. Unos metales de transición especialmente apropiados son unos elementos de los grupos IVA hasta VIII A así como IA y IIA del sistema periódico de los elementos químicos. Unos ejemplos de metales apropiados son paladio, níquel, cobalto, platino, rodio, hierro, cobre, cromo, zinc, rutenio, osmio, iridio, plata, oro, vanadio, wolframio, titanio, manganeso, molibdeno, zirconio así como aluminio y sus mezclas. También se pueden emplear como el catalizador unas mezclas así como unas aleaciones de diferentes metales, tales como por ejemplo diferentes metales de transición, o de unos metales de transición con unos metales de los grupos principales tales como por ejemplo metales alcalinos y alcalino-térreos. Unos ejemplos de tales mezclas son las de cobre y zinc, de níquel y molibdeno, de cobalto, níquel y molibdeno, de cobalto y molibdeno, de níquel y wolframio, de níquel y sodio y de níquel, wolframio y titanio.

20 La producción de tales espumas puede efectuarse por analogía al procedimiento que se ha descrito para la producción de las espumas cerámicas de la primera forma de realización i). En este caso, por ejemplo una espuma polimérica se impregna con la solución o suspensión de uno o varios metales de transición, una o varias aleaciones que contienen metales de transición, sus óxidos, sulfuros, sales y/o compuestos complejos, y se elimina pirolíticamente después de haber eliminado el material en exceso y de haber secado el polímero. La impregnación de la espuma polimérica se efectúa en tal caso de una manera preferida con unas sales solubles y/o con unos compuestos complejos de los metales más arriba mencionados, tales como por ejemplo los acetatos, halogenuros, nitratos, carbonatos, fosfatos y/o sulfatos. Junto al agua se prefieren unos disolventes polares así como unas mezclas de agua y de uno o varios disolventes orgánicos polares para la producción de las soluciones y/o suspensiones. En tal caso se pueden producir unas improntas o copias tanto positivas como también negativas de las espumas poliméricas. Se conocen otros numerosos métodos para la producción de las espumas de celdillas abiertas que se adecuan conforme al invento, tales como por ejemplo la aplicación por espumación directa de unos metales u óxidos metálicos catalíticamente activos.

35 Con frecuencia se ha acreditado el recurso de activar a la espuma de poros abiertos, activa catalíticamente o portadora de especies químicas activas catalíticamente, antes de su empleo. Esto se puede efectuar por ejemplo mediante un tratamiento térmico de la espuma. De un modo especial se ha acreditado en tal caso el tratamiento térmico mediando una irradiación con microondas. Los metales u óxidos metálicos pueden ser transformados de manera conocida en los sulfuros antes de su utilización, por ejemplo, en el caso de la desulfuración hidrogenante.

40 Como microondas se designan las radiaciones electromagnéticas que tienen una longitud de onda comprendida entre aproximadamente 1 cm y 1 m y unas frecuencias comprendidas entre aproximadamente 300 MHz y 30 GHz. Este intervalo de frecuencias es apropiado en principio para el procedimiento conforme al invento. De manera preferida se utiliza conforme al invento una radiación de microondas con las frecuencias que se han autorizado para usos industriales, científicos, medicinales; domésticos o similares, tales como por ejemplo las frecuencias de 915 MHz, 2,45 GHz, 5,8 GHz o 24,12 GHz.

45 En una forma de realización preferida, en el caso del tubo que es transparente para las microondas del dispositivo conforme al invento se trata de un tubo químicamente inerte, resistente a la presión (tubo de reacción), en el caso de cuya circulación a su través el material de reacción es sometido a una radiación de microondas. El tubo de reacción es en tal caso en lo esencial rectilíneo. El calentamiento del material de reacción se efectúa de manera preferida en un tubo rectilíneo que es transparente para las microondas, cuyo eje longitudinal se encuentra situado en la dirección de propagación de las microondas de un aplicador de microondas monomodal.

50 De manera preferida, la irradiación con microondas del material de reacción se efectúa en tubo de reacción rectilíneo que es transparente para las microondas, que se encuentra situado de un conductor hueco que está unido con un generador de microondas. De manera preferida, el tubo de reacción está alineado axialmente con el eje central de simetría del conductor hueco.

55 El conductor hueco que actúa como aplicador de microondas está conformado de manera preferida como un resonador de cavidad. De manera preferida, la longitud del resonador de cavidad está dimensionada de tal manera que dentro de él se forma una onda estacionaria. De manera aún más preferida, las microondas no absorbidas por el material de reacción en el conductor hueco son reflejadas en su extremo. Mediante la conformación del aplicador de microondas como un resonador del tipo de reflexión se consigue una elevación local de la intensidad de campo

eléctrico en el caso de la misma potencia aportada por el generador y de un aprovechamiento aumentado de la energía.

5 El resonador de cavidad se hace funcionar de manera preferida en la modalidad  $E_{01n}$ , representando  $n$  un número entero e indicando el número de los puntos máximos del campo de la microonda a lo largo del eje central de simetría del resonador. En el caso de este funcionamiento, el campo eléctrico está orientado en la dirección del eje central de simetría del resonador de cavidad. Éste tiene en la región del eje central de simetría un valor máximo y disminuye hacia la superficie de la envoltura hasta el valor cero. Esta configuración del campo se presenta con simetría de rotación alrededor del eje central de simetría. Mediante la utilización de un resonador de cavidad con una longitud, en el que  $n$  es un número entero, se hace posible la formación de una onda estacionaria. Según sean la deseada velocidad de circulación del material de reacción a través del tubo de reacción, la temperatura requerida y el período de tiempo de permanencia requerido en el resonador, la longitud del resonador se escogerá en relación con la longitud de onda de la radiación de microondas empleada. De manera preferida,  $n$  es un número entero de 1 a 200, de manera especialmente preferida de 2 a 100, en particular de 3 a 50, en especial de 4 a 20, tal como por ejemplo de tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho, nueve o diez.

La modalidad  $E_{01n}$  del resonador de cavidad se designa en la lengua inglesa también como modalidad  $TM_{01n}$ , véase por ejemplo la cita bibliográfica de K. Lange, K.H. Löcherer, "Taschenbuch der Hochfrequenztechnik" (Libro de bolsillo de la técnica de alta frecuencia), tomo 2, páginas K21 y siguientes.

La irradiación de la energía de las microondas en el conductor hueco, que actúa como un sistema aplicador de microondas, se puede efectuar a través de unos agujeros o de unas rendijas que están dimensionados/as de una manera adecuada. En una forma de realización especialmente preferida conforme al invento, la irradiación con microondas del material de reacción se efectúa en un tubo de reacción, que se encuentra situado dentro de un conductor hueco con una transición coaxial de las microondas. Unas disposiciones de microondas especialmente preferidas para este procedimiento están constituidas por un resonador de cavidad, por una disposición de acoplamiento para la incorporación y el acoplamiento de un campo de microondas en el resonador de cavidad, y por dos paredes frontales situadas enfrentadas entre sí, cada una con un orificio, para guiar al tubo de reacción a través del resonador. La incorporación y el acoplamiento de las microondas en el resonador de cavidad se efectúan de manera preferida a través de una barra de acoplamiento, que penetra dentro del resonador de cavidad. De manera preferida, la barra de acoplamiento está conformada como un tubo conductor interno, de manera preferida metálico, que actúa como una antena de acoplamiento. En una forma especialmente preferida de realización, esta barra de acoplamiento penetra dentro del resonador de cavidad a través de uno de los orificios situados por la parte frontal. De manera especialmente preferida, el tubo de reacción se conecta con el tubo conductor interno de la transición coaxial y especialmente es conducido a través de su cavidad dentro del resonador de cavidad. De manera preferida, el tubo de reacción se alinea axialmente con un eje central de simetría del resonador de cavidad. Para esto, el resonador de cavidad tiene de manera preferida en cada caso un orificio céntrico junto a dos paredes frontales opuestas para guiar a su través al tubo de reacción.

La incorporación y la alimentación de las microondas en la barra de acoplamiento o respectivamente en el tubo conductor interno que actúa como una antena de acoplamiento, se pueden efectuar por ejemplo mediante una conducción coaxial de conexión. En una forma preferida de realización, el campo de microondas se aporta al resonador a través de un conductor hueco, siendo introducido dentro del conductor hueco el extremo de la barra de acoplamiento que sobresale desde el resonador de cavidad en un orificio que se encuentra situado en la pared del conductor hueco, y retirándose energía de las microondas desde el conductor hueco y acoplándose en el resonador.

En una forma especial de realización, la irradiación con microondas del material de reacción se efectúa en un tubo de reacción que es transparente para las microondas, que se encuentra situado de manera axialmente simétrica dentro de un conductor hueco redondo  $E_{01n}$  con una transición coaxial de las microondas. En este caso, el tubo de reacción es guiado en el resonador de cavidad a través de la cavidad de un tubo conductor interno que actúa como una antena de acoplamiento. En otra forma preferida de realización, la irradiación con microondas del material de reacción se efectúa en un tubo de reacción que es transparente para las microondas, que es guiado a través de un resonador de cavidad  $E_{01n}$  con una alimentación axial de las microondas, habiéndose de dimensionar la longitud del resonador de cavidad de tal manera que se formen  $n = 2$  o más puntos máximos de campo de la microonda. En otra forma preferida de realización, la irradiación con microondas del material de reacción se efectúa en un tubo de reacción que es transparente para las microondas, que es guiado a través de un resonador de cavidad  $E_{01n}$  con una alimentación axial de las microondas, habiéndose de dimensionar la longitud del resonador de cavidad de tal manera que resulte una onda estacionaria con  $n = 2$  o más puntos máximos de campo de la microonda. En otra forma preferida de realización, la irradiación con microondas del material de reacción se efectúa en un tubo de reacción que es transparente para las microondas, que se encuentra situado de manera axialmente simétrica dentro de un resonador de cavidad  $E_{01n}$  cilíndrico circular con una transición coaxial de las microondas, habiéndose de dimensionar la longitud del resonador de cavidad de tal manera que resulten  $n = 2$  o más puntos máximos de campo de la microonda. En otra forma preferida de realización, la irradiación con microondas del material de reacción se efectúa en un tubo de reacción que es transparente para las microondas, que se encuentra situado de manera axialmente simétrica dentro de un resonador de cavidad  $E_{01n}$  cilíndrico circular con una transición coaxial de las

microondas, habiéndose de dimensionar la longitud del resonador de cavidad de tal manera que resulte una onda estacionaria con  $n = 2$  o más puntos máximos de campo de la microonda.

5 Unos generadores de microondas, tales como por ejemplo el magnetrón, el clístrón y el girotrón, son conocidos para un experto en la especialidad.

10 Los tubos de reacción, que se emplean para la irradiación con microondas, son fabricados de manera preferida a base de un material que se funde a altas temperaturas, y que es ampliamente transparente para las microondas. De manera especialmente preferida, se emplean unos tubos de reacción no metálicos. Por el concepto de "transparentes para las microondas" se entienden en este contexto unos materiales de trabajo, que absorben por sí mismos la menor cantidad posible de la energía de las microondas y la transforman en calor. Como medida de la capacidad de una sustancia para absorber la energía de las microondas y transformarla en calor, se hace uso con frecuencia del factor de pérdida dieléctrica  $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ . El factor de pérdida dieléctrica  $\tan \delta$  se define como la relación entre la pérdida dieléctrica  $\epsilon''$  y la constante dieléctrica  $\epsilon'$ . Ejemplos de los valores de  $\tan \delta$  de diversos materiales se reproducen por ejemplo en la obra de D. Bogdal, Microwave-assisted Organic Synthesis (Síntesis orgánica ayudada por microondas), Elsevier 2005. Para unos tubos de reacción adecuados conforme al invento se prefieren unos materiales con unos valores de  $\tan \delta$ , medidos a 2,45 GHz y 25 °C, de por debajo de 0,01, en particular de por debajo de 0,005 y especialmente de por debajo de 0,001. Como unos preferidos materiales transparentes para las microondas y térmicamente estables entran en consideración en primer lugar unos materiales que están constituidos sobre una base mineral, tales como por ejemplo cuarzo, óxido de aluminio, zafiro, óxido de zirconio, nitruro de silicio y compuestos similares. También unos materiales sintéticos térmicamente estables, tales como en particular unos polímeros fluorados, tales como por ejemplo un teflón, y unos materiales sintéticos técnicos, tales como un polipropileno, o unas poli(aril-éter-cetonas), tales como por ejemplo una poli(éter-éter-cetona) (PEEK) reforzada con fibras de vidrio, son adecuados como materiales para los tubos. Con el fin de resistirse a las condiciones de temperatura durante la reacción, como materiales de los reactores se han acreditado en particular unos materiales minerales tales como cuarzo u óxido de aluminio, que están revestidos con estos materiales sintéticos.

30 Unos tubos de reacción, especialmente adecuados para el procedimiento conforme al invento, tienen un diámetro interno de desde un milímetro hasta aproximadamente 50 cm, en particular situado entre 2 mm y 35 cm, y especialmente entre 5 mm y 15 cm, tal como por ejemplo entre 10 mm y 7 cm. Por el concepto de "tubos de reacción" se entienden en el presente contexto unos recipientes, cuya relación de la longitud al diámetro es mayor que 5, que de manera preferida está situada entre 10 y 100.000, y de manera especialmente preferida entre 20 y 10.000, tal como por ejemplo entre 30 y 1.000. Por el concepto de "la longitud del tubo de reacción" se entiende en este contexto el tramo del tubo de reacción, en el que se efectúa la irradiación con microondas.

40 Unos resonadores de cavidad  $E_{01}$ , especialmente adecuados para el procedimiento conforme al invento, tienen de manera preferida un diámetro que corresponde por lo menos a la mitad de la longitud de onda de la radiación de microondas utilizada. De manera preferida, el diámetro del resonador de cavidad es desde 1,0 hasta 10 veces mayor, de manera especialmente preferida desde 1,1 hasta 5 veces mayor, y en particular desde 2,1 hasta 2,6 veces mayor que la mitad de la longitud de onda de la radiación de microondas utilizada. De manera preferida, el resonador de cavidad  $E_{01}$  tiene una sección transversal redonda, lo que se designa también como conductor hueco redondo  $E_{01}$ . De manera especialmente preferida, éste tiene una forma cilíndrica y especialmente una forma cilíndrica circular.

45 El período de tiempo de permanencia del material de reacción en la región del tubo de reacción que está sometida a la irradiación con microondas (zona de calentamiento) depende de diferentes factores tales como por ejemplo la geometría del tubo de reacción, la energía de microondas irradiada, la absorción específica de microondas del tubo de reacción y la deseada temperatura de reacción. El período de tiempo de permanencia del material de reacción en el tubo de reacción y especialmente en la zona de calentamiento es usualmente de menos que 30 minutos, de manera preferida está entre 0,01 segundos y 15 minutos, de manera especialmente preferida entre 0,1 segundos y 10 minutos y en particular entre un segundo y 5 minutos, tal como por ejemplo entre 5 segundos y 2 minutos. La intensidad (potencia) de la radiación de microondas es ajustada en tal caso de tal manera que el material de reacción posea la deseada temperatura de reacción al abandonar el tubo de reacción.

55 La potencia de microondas que ha de ser irradiada dentro del resonador de cavidad para la realización del procedimiento conforme al invento es dependiente en particular de la pretendida temperatura de reacción, pero también de la geometría del tubo de reacción y por consiguiente del volumen de reacción así como de la velocidad de paso continuo del material de reacción a través del tubo de reacción y la duración de la irradiación que es necesaria para la realización de reacción química. La potencia de microondas que se ha de irradiar está situada usualmente entre 200 W y varios cientos 100 kW y en particular entre 500 W y 100 kW tal como por ejemplo entre 1 kW y 70 kW. Ella puede ser generada mediante uno o varios generadores de microondas. Para la optimización del rendimiento de espacio y tiempo, la potencia de microondas es ajustada de manera preferida de tal manera que la mezcla de reacción alcanza la deseada temperatura de reacción en un período de tiempo lo más corto que sea posible, sin que no obstante se llegue a descargas eléctricas en el aplicador de microondas.

De manera preferida el aumento de la temperatura que es condicionado por la irradiación con microondas es limitada por ejemplo mediante una regulación de la intensidad de las microondas y/o de la velocidad de paso continuo a como máximo 500 °C. La temperatura puede ser medida por ejemplo junto a la superficie del tubo de reacción; de manera preferida ella es determinada junto al material de reacción directamente después del abandono de la zona de calentamiento. Se acreditado especialmente la irradiación con microondas a unas temperaturas comprendidas entre 100 y 400 °C, en particular entre 120 y 350 °C y especialmente entre 150 y 300 °C tal como por ejemplo a unas temperaturas comprendidas entre 180 y 270 °C. En una preferida forma de realización, el producto de la reacción es enfriado después de terminado la irradiación con microondas, con la mayor rapidez que sea posible a unas temperaturas situadas por debajo de 120 °C, de manera preferida por debajo de 100 °C y especialmente por debajo de 60 °C.

En la zona de reacción el educto (producto de partida), el producto final, eventualmente un producto secundario y. si es que está presente, un disolvente, pueden conducir por medio de la elevación de la temperatura, a una constitución de la presión. Esta sobrepresión puede ser aprovechada, al realizarse la descompresión, para la volatilización y la separación de uno o varios educto(s) en exceso, del producto final, del producto secundario así como eventualmente de un disolvente y/o para el enfriamiento del producto de reacción.

La conversión química del material de reacción, al abandonar el tubo de reacción con frecuencia todavía no se encuentra en el equilibrio químico. En una forma de realización preferida, la mezcla de reacción, por lo tanto, después de haber pasado por el tubo de reacción, es transferida directamente, es decir sin ningún enfriamiento intermedio, a un tramo de reacción isotérmico, en el que ella es mantenida a la temperatura de reacción durante un cierto período de tiempo. De manera preferida, también el tramo de reacción isotérmico está llenado con una espuma de poros abiertos, que es activa catalíticamente o respectivamente que contiene una especie activa catalíticamente. Tan solo después de haber abandonado el tramo de reacción, la mezcla de reacción es eventualmente descomprimida y enfriada. Por el concepto de “la transferencia directa desde el tubo de reacción al tramo de reacción isotérmico” ha de entenderse el recurso de que entre el tubo de reacción y el tramo de reacción no se toma ninguna medida técnica activa para la aportación, y en particular, para la evacuación del calor. De manera preferida, la diferencia de temperaturas entre el abandono del tubo de reacción hasta la entrada en el tramo de reacción es más pequeña que  $\pm 30$  °C, de manera preferida más pequeña que  $\pm 20$  °C, de manera especialmente preferida más pequeña que  $\pm 10$  °C y en particular más pequeña que  $\pm 5$  °C. En una forma de realización especial, la temperatura del material de reacción, al realizarse la entrada en el tramo de reacción, se corresponde con la temperatura que existía al abandonar el tubo de reacción. Esta variante de realización hace posible un calentamiento rápido y deliberado del material de reacción hasta la deseada temperatura de reacción sin que se produzca ningún sobrecalentamiento parcial y a continuación una permanencia a esta temperatura de reacción durante un periodo de tiempo definido antes de que se enfríe. De esta manera se pueden conseguir un rendimiento aumentado de espacio y tiempo, una eficiencia energética aumentada y además de ello un modo de trabajo seguro y reproducible. En esta forma de realización, el material de reacción es enfriado, de manera preferida directamente después de haber abandonado el tramo de reacción, con la mayor rapidez que sea posible a unas temperaturas que están situadas por debajo de 120 °C, de manera preferida por debajo de 100 °C y de manera especial por debajo de 60 °C.

Como tramo de reacción isotérmico entran en consideración todos los recipientes que son químicamente inertes y que hacen posible una permanencia del material de reacción a la temperatura que se ha ajustado en el tubo de reacción. Por el concepto de “un tramo de reacción isotérmico” se entiende que la temperatura del material de reacción en el tramo de reacción, en comparación con la temperatura de entrada, es mantenida a  $\pm 30$  °C, de manera preferida a  $\pm 20$  °C, de manera especialmente preferida a  $\pm 10$  °C y en particular a  $\pm 5$  °C. Por consiguiente, el material de reacción al abandonar el tramo de reacción tiene una temperatura que se desvía desde la temperatura que existía a la entrada en el tramo de reacción en como máximo  $\pm 30$  °C, de manera preferida en  $\pm 20$  °C, de manera especialmente preferida en  $\pm 10$  °C y en particular en  $\pm 5$  °C.

Junto a unos recipientes con sistemas de agitación y unas cascadas de recipientes que se hacen funcionar de una manera continua son apropiados en particular unos tubos como tramos de reacción isotérmicos. Estos tramos de reacción pueden ser mecánicamente estables e inertes químicamente y componerse a base de diferentes materiales tales como por ejemplo unos metales, un material cerámico, un vidrio, un cuarzo o unos materiales sintéticos, con la condición de que éstos han de ser inertes en las condiciones escogidas de temperatura y presión. Se han acreditado especialmente en este caso unos recipientes que están aislados térmicamente. El período de tiempo de permanencia del material de reacción en el tramo de reacción puede ser ajustado por ejemplo a través del volumen del tramo de reacción. En el caso de la utilización de unos recipientes con sistemas de agitación y de unas cascadas de recipientes, se ha acreditado de igual modo ajustar el período de tiempo de permanencia a través del grado de llenado de los recipientes. En una forma preferida de realización, también el tramo de reacción isotérmico está cargado con una espuma de poros abiertos, activa catalíticamente o respectivamente que contiene una especie activa química activa catalíticamente. En tal caso se puede tratar de la misma espuma que en el tubo de reacción o de una espuma que es diferente de aquella.

En una forma preferida de realización, se utiliza como tramo de reacción un tubo. En este caso se puede tratar de una prolongación del tubo de reacción que es transparente para las microondas, a continuación de la zona de calentamiento, o también de un tubo separado que está en comunicación con el tubo de reacción, constituido a base de un material igual o diferente. A través de la longitud del tubo y/o de su sección transversal, se puede determinar, estando establecido el caudal de circulación, el período de tiempo de permanencia del material de reacción. El tubo que actúa como un tramo de reacción está aislado térmicamente en el caso más sencillo, de modo tal que la temperatura, que reina a la entrada del material de reacción en el tramo de reacción, es mantenida dentro de los límites más arriba establecidos. Si al o desde el material de reacción se puede aportar o evacuar deliberadamente energía en o desde el tramo de reacción también por ejemplo mediante un portador de calor o respectivamente un medio de enfriamiento. Esta forma de realización se ha acreditado en particular para poner en marcha el dispositivo o respectivamente el procedimiento. Así, el tramo de reacción puede estar equipado por ejemplo como un serpentín tubular o un haz de tubos, que se encuentra situado en un baño de calentamiento o de enfriamiento, o en la forma de un tubo de doble envoltura puede ser cargado con un medio de calentamiento o enfriamiento. El tramo de reacción puede encontrarse situado también en otro aplicador de microondas, en el que el material de reacción es tratado de nuevo con las microondas. En tal caso puede pasar a emplearse unos aplicadores que trabajan de un modo tanto monomodal como también multimodal.

El período de tiempo de permanencia del material de reacción en el tramo de reacción isotérmico es dependiente de la velocidad de reacción de la reacción llevada a cabo así como de la velocidad de unas eventuales reacciones secundarias indeseadas. En un caso ideal, el período de tiempo de permanencia en el tramo de reacción está dimensionado de tal manera que se alcanza el estado de equilibrio térmico que es definido por las condiciones reinantes. Usualmente, el período de tiempo de permanencia está situado entre 1 segundo y 10 horas, de manera preferida entre 10 segundos y 2 horas, de manera especialmente preferida entre 20 segundos y 60 minutos, tal como por ejemplo entre 30 segundos y 30 minutos. Por lo demás, de manera aún más preferida, la relación entre el período de tiempo de permanencia del material de reacción en el tramo de reacción y el período de tiempo de permanencia en la zona de calentamiento está situada entre 1:2 y 100:1, de manera especialmente preferida entre 1:1 y 50:1 y en particular entre 1:1,5 y 10:1.

El dispositivo conforme al invento está provisto, usualmente en la entrada, de una bomba dosificadora así como de un manómetro y, en la salida, de un dispositivo para el mantenimiento de la presión y de un dispositivo de enfriamiento tal como por ejemplo un intercambiador de calor. De esta manera son posibles unas reacciones en un intervalo muy amplio de presión y temperatura.

El enfriamiento de la mezcla de reacción, después de haberse abandonado el tubo de reacción o respectivamente el tramo de reacción isotérmico, puede efectuarse por ejemplo mediante unos intercambiadores de calor o mediante una expansión adiabática o una dilución con un disolvente frío. Usualmente, la descompresión de la mezcla de reacción se efectúa a la presión atmosférica pero sin embargo para unas subsiguientes etapas de procedimiento o respectivamente de la aplicación de equipos especiales puede efectuarse a unas presiones más altas o más bajas. Así, por ejemplo se ha acreditado descomprimir la mezcla de reacción para la separación del disolvente y/o de unos eductos que no hayan reaccionado a unas presiones que están situadas manifiestamente por debajo de la presión atmosférica. El enfriamiento puede efectuarse, en dependencia de las propiedades de los productos convertidos químicamente y de las otras etapas de procedimiento que están previstas o también después de una disminución de la presión o a una presión que está situada entremedias de estos valores.

La producción de las mezclas de reacción se pueden llevar a cabo de una manera continua, discontinua o también en unos procesos semi-discontinuos [= semi-Batch]. Así, la producción puede llevarse a cabo en un proceso semi-discontinuo antepuesto, tal como por ejemplo en un recipiente con sistema de agitación. La mezcla de reacción puede comprender uno o varios reaccionantes, de manera preferida desde dos hasta diez, por ejemplo, dos, tres, cuatro, cinco, seis o más reaccionantes así como eventualmente unos materiales auxiliares tales como disolventes y otros catalizadores y/o catalizadores concomitantes (= cocatalizadores), preferiblemente homogéneos. La mezcla de reacción es producida preferiblemente in situ y no es aislada. En una forma de realización preferida, los eductos, diluidos, independientemente unos de otros, eventualmente con unos disolventes, son mezclados tan solo poco antes de la entrada en el tubo de reacción. Así, se ha acreditado especialmente llevar a reunirse a los componentes de la mezcla de reacción en común en un tramo de mezcladura, desde el que ellos son transportados a la zona de calentamiento, eventualmente después de un enfriamiento intermedio. De un modo por lo demás preferido, los eductos se aportan en forma líquida al procedimiento conforme al invento. Para esto se pueden emplear unos eductos que funden a más altas temperaturas y/o más altamente viscosos, por ejemplo en un estado fundido o y/o mezclados con unos disolventes, por ejemplo en forma de una solución, dispersión o emulsión. Otro catalizador más, siempre y cuando que se emplee, puede ser añadido a uno de los eductos o también a la mezcla de eductos antes de la entrada en el tubo de reacción. También unos sistemas gaseosos y heterogéneos pueden ser convertidos químicamente de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, siendo necesarios unos correspondientes dispositivos técnicos para efectuar el transporte de la mezcla de reacción. El tamaño de partículas de unos componentes sólidos del material de reacción debe de estar situado en tal caso manifiestamente por debajo del tamaño de poros de la espuma. De manera preferida, el tamaño de partículas de unos componentes sólidos, en

el caso de que estén presentes, es a lo sumo de 50 % en particular a lo sumo de 10 %, tal como por ejemplo a lo sumo de 2 % de la anchura de poros de la espuma.

En una forma de realización especial, se emplean uno o varios eductos gaseosos. Unos ejemplos de unos apropiados eductos gaseosos son hidrógeno, oxígeno, cloro, flúor, óxido de etileno, óxido de propileno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno, amoníaco, metilmaina, dimetilamina, hidrazina y cloruro de hidrógeno. Éstos son transportados, de manera preferida antes de la entrada de la mezcla de reacción en el tubo de reacción, con una correspondiente bomba hasta los demás reaccionantes. De manera preferida, en el caso del empleo de unos eductos gaseosos, las condiciones de reacción se escogen de tal manera que los gases se presentan en el estado líquido o disuelto en la mezcla de reacción. Alternativamente, los gases se pueden producir por reacción de unos correspondientes compuestos en la zona de calentamiento y pueden intervenir in situ en la reacción propiamente dicha. De esta manera, por ejemplo unas hidrogenaciones se pueden llevar a cabo o bien con hidrógeno molecular o por medio de unas hidrogenaciones de transferencia, por ejemplo con unos formiatos como donantes de hidrógeno. Al pasar la espuma activa catalíticamente y/o portadora de una especie química activa catalíticamente tienen lugar en tal caso una excelente mezcladura a fondo de los reaccionantes así como un contacto intenso de la mezcla de reacción con la espuma activa catalíticamente y/o portadora de una especie química activa catalíticamente. A causa de la resistencia a la presión del sistema se puede trabajar en tal caso bajo unas altas presiones, sin que en particular se desprendan los componentes gaseosos, o también otros componentes que hierven a bajas temperaturas.

Para la evitación de unas reacciones secundarias y para la producción de unos productos lo más puros que sea posible se ha acreditado manipular los eductos y los productos en presencia de un gas protector inerte tal como por ejemplo nitrógeno, argón o helio.

El material de reacción puede ser alimentado dentro del tubo de reacción tanto por el extremo guiado a través del tubo conductor interno como también por el extremo colocado opuestamente.

Mediante una variación de la sección transversal del tubo, de la longitud de la zona de irradiación (por este concepto se entiende el tramo del tubo de reacción en el que el material de reacción es sometido a una radiación de microondas), a la velocidad de fluidez, a la geometría del resonador de cavidad, a la potencia de microondas irradiada así como a la temperatura alcanzada en este caso, se ajustan las condiciones de reacción de tal manera que la deseada temperatura de reacción se alcance del modo más rápido que sea posible y el período de tiempo a la temperatura máxima permanezca tan corto que de esta manera aparezca el menor número posible de reacciones secundarias y consiguientes. La regulación de las condiciones de reacción que se desean para la reacción química individual se efectúa de manera preferida por medio de un control de la temperatura de la mezcla de reacción que se alcance en el extremo de la zona de calentamiento, a través de la potencia de microondas que se irradie. La presión es ajustada en tal caso, a través de la válvula de descompresión (dispositivo para el mantenimiento de la presión) junto al extremo del tramo de reacción, tan alta que la mezcla de reacción, inclusive los productos finales y productos secundarios resultantes, no hierva. En el caso de la presencia de unos reaccionantes gaseosos la concentración y la presión de éstos en el tubo de reacción se ajustan de manera preferida de un modo tal que los reaccionantes gaseosos se presenten disueltos en la mezcla de reacción o en una forma licuada.

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

El dispositivo conforme al invento y el procedimiento conforme al invento permiten una realización muy rápida, ahorrativa de energía y barata de unas reacciones químicas catalizadas heterogéneamente en altos rendimientos y en cantidades de gran escala técnica. Las ventajas del procedimiento conforme al invento residen en particular en tal caso en un calentamiento muy rápido y a pesar de ello deliberado del material de reacción mediante las microondas hasta la temperatura de reacción pretendida, sin que llegue a unos sobrepasamientos esenciales de la temperatura promedia del material de reacción, por ejemplo junto a la pared del recipiente. Esto es especialmente pronunciado en el caso de una irradiación del material de reacción en el centro de un campo de microondas simétrico dentro de un tubo de reacción, cuyo eje longitudinal se encuentra situado en la dirección de propagación de las microondas de un aplicador de microondas monomodal, y en particular dentro de un resonador de cavidad  $E_{01}$ , por ejemplo con una transición coaxial de las microondas. Con el dispositivo conforme al invento es posible, al contrario que en las técnicas de calentamiento convencionales con una transmisión de calor mediante un gradiente de temperaturas, calentar a la mezcla de reacción hasta aproximadamente la temperatura de descomposición de los componentes sensibles térmicamente, y mantenerla a esta temperatura hasta el ajuste del estado de equilibrio que predomina para estas condiciones.

En el dispositivo conforme al invento así como en el caso del procedimiento que lo usa, se consigue un grado de rendimiento muy alto en el caso del aprovechamiento de la energía de microondas que es irradiada dentro del resonador de cavidad, que usualmente está situado por encima de un 50 %, con frecuencia por encima de un 80 %, parcialmente por encima de un 90 % y en casos especiales por encima de un 95 % tal como por ejemplo por encima de un 98 % de la potencia de microondas irradiada, y que por consiguiente ofrece ventajas tanto económicas así como también ecológicas en comparación con unos convencionales procedimientos de producción así como también frente a unos procedimientos de microondas del estado de la técnica.

El dispositivo y el procedimiento conformes al invento permiten además de esto, mediante la irradiación continua con microondas de unas cantidades solamente más pequeñas, limitadas por el volumen del dispositivo del material de reacción, una conducción controlada, segura y reproducible de la reacción. En particular, en el caso de la irradiación del material de reacción en el centro de un campo de microondas simétrico dentro de un tubo de reacción, cuyo eje longitudinal se encuentra situado en la dirección de propagación de las microondas de un aplicador de microondas monomodal, el material de reacción es movido paralelamente a la dirección de propagación de las microondas, durante la irradiación con microondas. De esta manera, unos conocidos fenómenos de sobrecalentamiento local, mediante unas distribuciones incontrolables del campo, que pueden conducir a unos sobrecalentamientos locales por medio de unas intensidades alternantes del campo de microondas por ejemplo en crestas de ondas y puntos de nudos, se compensan mediante el movimiento de fluencia del material de reacción. Las ventajas mencionadas permiten también trabajar con unas altas potencias de microondas de, por ejemplo, más que 10 kW o más que 100 kW y, por consiguiente, en combinación con un breve período de tiempo de permanencia en el resonador de cavidad, llevar a efecto unas grandes cantidades producidas de 100 y más toneladas por año en una instalación.

En tal caso, en comparación con unas reacciones no catalizadas, apoyadas por microondas así como también en comparación con unas reacciones calentadas térmicamente y catalizadas, se necesitan unos más breves períodos de tiempo de permanencia del material de reacción en el tubo de reacción, con lo cual se necesitan unos más cortos y/o más delgados tubos que son transparentes a las microondas para la consecución de un grado de conversión definido. En tal caso prácticamente no se observó ninguna formación de productos de descomposición térmica tal como los que aparecen en el caso de unas correspondientes conversiones químicas en un tubo de circulación con igual dimensionamiento, que está llenado con una espuma de poros abiertos, activa catalíticamente o que contiene una especie química activa catalíticamente, mediando un calentamiento térmico de la envoltura. Por lo demás, entre los productos finales que se han producido de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, se encuentran sorprendentemente unos contenidos más pequeños de un catalizador lavado, de manera tal que no se necesita usualmente de ningún tratamiento de los productos en bruto. Mediante la utilización de unas espumas de poros abiertos como un material de soporte, el material de reacción, mediante la mezcladura transversal causada por la espuma de celdillas abiertas, es muy bien mezclado a fondo y en muchos casos es cambiado a una circulación turbulenta. Por consiguiente, en particular también unos eductos no miscibles o sólo limitadamente miscibles entre ellos, pueden ser añadidos dosificadamente por separado entre ellos antes de la entrada en el tubo de reacción. Por consiguiente, se evita la fluidez de los eductos unos junto a otros que es observada con frecuencia en el caso de un flujo laminar, sin que se pueda llegar a una reacción. Del mismo modo se mejora la mezcladura también de unos participantes en la reacción incompletamente miscibles entre ellos y se facilita una reacción. Además de esto unas estructuras del tipo de espumas poseen una muy grande superficie activa catalíticamente, sin oponer al material de reacción fluente una más grande resistencia a la fluencia, tal como la que muestran los usuales catalizadores de lecho sólido en una forma sólida granular o de otro tipo. Así, la utilización del dispositivo conforme al invento y/o del procedimiento que lo usa conducen a unos rendimientos aumentados del producto objetivo y una más alta pureza del producto objetivo.

### Ejemplos

Las irradiaciones con microondas de las mezclas de reacción se efectuaron en un tubo de reacción (de 60 x 1 cm) a base de óxido de aluminio, que se encontraba de modo axialmente simétrico dentro de un resonador de cavidad cilíndrico (de 60 x 10 cm). El tubo de reacción había sido llenado a lo largo de toda la longitud con una espuma de celdillas abiertas, que se especifica en los respectivos Ejemplos. Junto a uno de los lados frontales del resonador de cavidad el tubo de reacción discurrió a través de la cavidad de un tubo conductor interno que actuaba como una antena de acoplamiento. El campo de microondas producido por un magnetrón, con una frecuencia de 2,45 GHz, fue acoplado por medio de la antena de acoplamiento dentro del resonador de cavidad (aplicador de cavidad  $E_{01}$ ; monomodal) en el que se formaba una onda estacionaria. Después de haber abandonado a este tubo de reacción, las mezclas de reacción, siempre que no se indique otra cosa distinta, fueron descomprimidas hasta la presión atmosférica e inmediatamente enfriadas a aproximadamente 40 °C mediante un intercambiador de calor intensivo.

La potencia de microondas fue ajustada, a lo largo de la duración del ensayo, en cada caso de tal modo que la deseada temperatura del material de reacción fuese mantenida constante junto al extremo del tubo de reacción. Las potencias de microondas mencionadas en las descripciones de los ensayos representan por lo tanto el valor medio cronológico de la potencia de microondas irradiada. La medición de la temperatura de la mezcla de reacción se llevó a cabo directamente después de haber abandonado el tubo de reacción (un tramo de aproximadamente 15 cm en un capilar de acero inoxidable aislado, con un diámetro  $\varnothing$  de 1 cm) mediante un sensor de temperaturas Pt100. La

energía de microondas que no había sido absorbida directamente por la mezcla de reacción fue reflejada por el lado frontal del resonador de cavidad que está situado opuestamente a la antena de acoplamiento; la energía de microondas que también no había sido absorbida durante el reflujo y había sido reflejada de retorno en dirección al magnetrón, fue conducida con ayuda de un sistema de prismas (dispositivo circulador) a un recipiente que contiene agua. A partir de la diferencia entre la energía irradiada y el calentamiento de esta carga de agua se calculó la energía de microondas que había sido incorporada en el material de reacción.

Mediante una bomba a alta presión y una válvula de descarga de la presión, la mezcla de reacción fue puesta dentro del tubo de reacción bajo una presión de trabajo tal que resultaba suficiente como para mantener siempre en el estado líquido a todos los eductos y productos finales o respectivamente productos de condensación. Las mezclas de reacción se bombearon a través del dispositivo con un caudal de flujo constante y el período de tiempo de permanencia en el tubo de reacción se ajustó mediante una modificación de la velocidad de circulación.

La analítica de los productos se efectuó mediante una espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN a 500 MHz en  $\text{CDCl}_3$ .

Ejemplo 1: Preparación de un éster metílico de un ácido graso de aceite de colza

En un autoclave con sistema de agitación de Büchi, que tenía una capacidad de 10 l y estaba provisto de un agitador, un termómetro interno y un sistema de compensación de la presión, se dispusieron 4,4 kg de un aceite de colza (5 moles, MW 878 g/mol) y se reunieron con 1,12 kg del metanol (35 moles) La mezcla obtenida de esta manera se bombeó a través del tubo de reacción en el caso de una presión de trabajo de 35 bares, de un modo continuo con un caudal de 5 l/h a través del tubo de reacción que había sido llenado para este ensayo con una espuma de celdillas abiertas que estaba constituida a base de una cordierita con un número de poros de 50 ppi y con una porosidad de 70 %. Ella fue sometida a una potencia de microondas de 2,2 kW, de los cuales se absorbió un 91 % por el material de reacción. El período de tiempo de permanencia del material de reacción en el tubo de reacción fue de aproximadamente 30 segundos. Después de haber abandonado el tubo de reacción, la mezcla de reacción tenía una temperatura de 211 °C.

Se alcanzó un grado de conversión del triglicérido de un 97 % del valor teórico. El producto de la reacción estaba coloreado ligeramente con un color amarillento, su contenido de iones de calcio estaba situado por debajo de 5 ppm (< límite de detección). Después de una separación del glicerol que tenía un mayor peso específico y de una separación por destilación del metanol en exceso se obtuvieron 4,2 kg de un éster metílico de un ácido graso de aceite de colza, que contenía como productos secundarios un 0,5 % de unos diglicéridos y un 1,3 % de unos monoglicéridos.

Ejemplo 2: Acoplamiento de Suzuki

En un autoclave con sistema de agitación de Büchi que tenía una capacidad de 10 l, había sido inertizado con nitrógeno y estaba provisto de un agitador, un termómetro interno y un sistema de compensación de la presión, se dispusieron previamente 6 litros de una mezcla que estaba constituida a base del etanol, del agua y de la dimetilformamida, y en ella se disolvieron 1,13 kg del 4-bromo-tolueno (6,6 moles) y 732 g (6,0 moles) del ácido fenilborónico. A continuación se inertizó renovadamente con nitrógeno. La solución de eductos, que se había obtenido de esta manera, se bombeó en el caso de una presión de trabajo de 30 bares continuamente con un caudal de 3,8 l/h a través del tubo de reacción que había sido llenado con una espuma de óxido de aluminio, dopada con paladio. Una espuma de óxido de aluminio con un número de poros de 40 ppi y con una porosidad de 60 % había sido impregnada para este ensayo con Pd apoyándose en la prescripción de M. Organ (Angew. Chem. 2006, 118, 2827-2832). La mezcla de reacción fue sometida a una potencia de microondas de 1,8 kW, de los cuales se absorbió un 95 % por el material de reacción. El período de tiempo de permanencia del material de reacción en el tubo de reacción fue de aproximadamente 39 segundos. Después de haber abandonado el tubo de reacción, la mezcla de reacción tenía una temperatura de 248 °C.

Se alcanzó un rendimiento, determinado mediante una  $^1\text{H}$ -RMN (referido al ácido fenilborónico que se había empleado en un déficit), de 75 % del valor teórico, el contenido de paladio del producto fue < 5 ppm (< límite de detección). Mediante unos evaporadores de capa delgada se eliminaron los disolventes utilizados y la fracción de colas del producto se transfirió a un equipo de destilación en vacío. Después de una purificación por destilación (a 134 - 136 °C / 12 mbar) se obtuvieron 706 g de 4-metil-bifenilo con una pureza de > 99 %.

Ejemplo 3: Hidrogenación catalítica de un aceite de girasol

En un autoclave con sistema de agitación de Büchi que tenía una capacidad de 10 l, había sido inertizado con nitrógeno y estaba provisto de un agitador, un termómetro interno y un sistema de compensación de la presión, se dispusieron previamente 7 litros de un aceite de girasol que tenía una proporción de ácidos grasos insaturados de un 90 % y se calentaron a 70 °C. A continuación el aceite, en el caso de una presión de trabajo de 8 bares se bombeó continuamente con un caudal de 4 litros por hora a través del tubo de reacción, que había sido llenado con una

espuma de óxido de aluminio dopada con Pd, descrita igual a como en el Ejemplo 2. En tal caso, antes de la entrada del aceite en el tubo de reacción se introdujo hidrógeno en estado gaseoso en la corriente de eductos, de tal modo que no se sobrepasó la presión de 8 bares que se ajustó en el interior del equipo.

5 Mediante una potencia de microondas de 1,7 KW se ajustó una temperatura media de reacción de 160 °C junto al extremo del tubo de reacción. El período de tiempo de permanencia de la mezcla de aceite y H<sub>2</sub> en el tubo de reacción fue en promedio de 37 segundos. Después de haber abandonado el tubo de reacción, el producto de la reacción se enfrió a 40 °C mediante un intercambiador de calor.

10 El resultante aceite de girasol endurecido poseía, después de haberse efectuado la reacción, un contenido de un ácido graso insaturado de 7 %. Al dejarlo reposar, el producto se solidificó después de un breve período de tiempo para dar una masa blanca de tipo ceroso.

Ejemplo 4: Reducción catalítica de la ciclohexanona mediante una hidrogenación de transferencia para formar el ciclohexanol

15 En un autoclave con sistema de agitación de Büchi que tenía una capacidad de 10 l, había sido inertizado con nitrógeno y estaba provisto de un agitador, un termómetro interno y un sistema de compensación de la presión, se dispusieron previamente 5 litros del isopropanol (anhidro), se añadieron a esto mediante agitación 2,94 kg de la ciclohexanona (30 moles) y se calentaron a 50 °C. La solución de ciclohexanona que se había producido de esta manera fue a continuación bombeada a una presión de trabajo de 25 bares con un caudal de flujo de 3 litros por hora a través de la espuma de cordierita impregnada con rutenio, con un número de poros de 30 ppi y con una porosidad de 60 %. La potencia de microondas irradiada de 1,5 KW calentó al material de reacción hasta 155 °C. El 20 período de tiempo de permanencia de la solución de isopropanol y ciclohexanona en el tubo de reacción fue de aproximadamente un minuto. Después de haber abandonado el tubo de reacción el producto de reacción fue enfriado a 40 °C mediante un intercambiador de calor. El rendimiento determinado según una <sup>1</sup>H-RMN fue de 93 % referido a la ciclohexanona empleada. El contenido de rutenio del producto de reacción fue < 5 ppm (< límite de detección).

25 Ejemplo 5: Desulfuración de un material Diesel.

En un autoclave con sistema de agitación de Büchi que tenía una capacidad de 10 l, había sido inertizado con nitrógeno y estaba provisto de un agitador, un termómetro interno y un sistema de compensación de la presión, se dispusieron previamente 8 litros de una fracción de un material destilado medio ("Diesel") con un intervalo de ebullición de 160 a 365 °C y un contenido de azufre de 1.000 ppm y se inertizaron con nitrógeno. En el caso de una 30 presión de trabajo de 20 bares el material Diesel que contenía azufre se bombeó de un modo continuo con un caudal de flujo de 5 l/h a través del tubo de reacción, que para este ensayo había sido llenado con una espuma de celdillas abiertas que estaba constituida a base de óxido de aluminio entremezclado con carburo de silicio que tenía un número de poros de 75 ppi y una porosidad de 60 %, sobre la que se había aplicado una mezcla a base de cobalto y de óxido de molibdeno y había sido transformada a una forma de sulfuro. Antes de la entrada del material Diesel en el tubo de reacción se introdujo a presión H<sub>2</sub> en la corriente de material Diesel mediante una disposición de dosificación apropiada (1,5 litros/h referido a la presión normal). Se aplicó una potencia de microondas de 3 KW, de la que un 85 % había sido absorbido por el material de reacción. El período de tiempo de permanencia del material de reacción en el tubo de reacción fue de aproximadamente 30 segundos. Después de haber abandonado el tubo de reacción el material de reacción tenía una temperatura de 275 °C. Mediante un intercambiador de calor se enfrió a 40 60 °C antes de haber descargado la presión del sistema y luego el producto fue descomprimido en un recipiente de desgasificación, en el que, mediante conducción de nitrógeno a su través, se habían separado por arrastre el sulfuro de hidrógeno resultante y unos restos del hidrógeno que no había reaccionado. El material Diesel obtenido de esta manera poseía un contenido residual de azufre de 35 ppm.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Dispositivo para la realización continua de unas reacciones químicas catalizadas heterogéneamente, que comprende un tubo que es transparente para las microondas, cuyo eje longitudinal se encuentra situado en la dirección de propagación de las microondas de un aplicador de microondas monomodal, siendo llenado el tubo que es transparente para las microondas con una espuma de celdillas abiertas, que es portadora de una especie química activa catalíticamente o se compone de ésta.
2. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un tubo de reacción que es ampliamente transparente para las microondas y está situado dentro de un conductor hueco que está unido con un generador de microondas a través de unos conductores de ondas.
- 10 3. Dispositivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 y 2, en cuyo caso el aplicador de microondas está estructurado como un resonador de cavidad.
4. Dispositivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, en cuyo caso el aplicador de microondas está estructurado como un resonador de cavidad del tipo de reflexión.
- 15 5. Dispositivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, en cuyo caso el tubo de reacción se alinea axialmente con un eje central de simetría del conductor hueco.
6. Dispositivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, que comprende un resonador de cavidad con una transición coaxial de las microondas.
- 20 7. Dispositivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, en cuyo caso el resonador de cavidad está constituido de tal manera que él puede ser hecho funcionar en la modalidad  $E_{01n}$ , siendo n un número entero de 1 a 200.
8. Dispositivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, en cuyo caso el resonador de cavidad está constituido de tal manera que dentro de él se puede formar una onda estacionaria.
9. Dispositivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, que hace posible una irradiación con microondas a unas temperaturas comprendidas entre 100 y 400 °C.
- 25 10. Dispositivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, que hace posible la irradiación microondas a unas presiones situadas por encima de la presión atmosférica.
11. Dispositivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 - 10, en el que la espuma de celdillas abiertas llena esencialmente de modo total al tubo de reacción en la región de la zona de calentamiento.
- 30 12. Dispositivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 - 11, en el que la espuma de celdillas abiertas se compone a base de un material cerámico que por sí mismo es activo catalíticamente.
13. Dispositivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 - 11, en el que la espuma de celdillas abiertas es un material cerámico que es portador de una especie química activa catalíticamente que es diferente de él.
14. Dispositivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 - 11, en el que la espuma de celdillas abiertas se compone de un metal activo catalíticamente.
- 35 15. Dispositivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 - 14, en el que el número de poros de la espuma de celdillas abiertas, que se determina apoyándose en la norma ASTM D3576, está situado entre 1 y 150 ppi.
16. Dispositivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 - 15, en el que la porosidad de la espuma de celdillas abiertas es por lo menos de 20 %.
- 40 17. Dispositivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 - 16, en el que la anchura de poros de la espuma de celdillas abiertas está situada entre 0,01 mm y 1 cm.
18. Dispositivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 - 17, en el que la resistencia mecánica promedio de la espuma de celdillas abiertas, determinable mediante impresión de una estampa, está situada entre 100 y 15.000 N.

19. Dispositivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 - 18, en el que el tubo que es transparente a las microondas, llenado con una espuma de celdillas abiertas, que es portadora de una especie química activa catalíticamente o se compone de ésta, está dimensionado de tal manera que la pérdida de presión condicionada por la espuma de celdillas abiertas es de menos que  $5 \cdot 10^5$  Pa/m.

5 20. Procedimiento para la realización continua de unas reacciones químicas catalizadas heterogéneamente, en cuyo caso el material de reacción es convertido químicamente por una irradiación con microondas dentro de un tubo que es transparente para las microondas, cuyo eje longitudinal se encuentra situado en la dirección de propagación de las microondas de un aplicador de microondas monomodal, siendo llenado el tubo que es transparente para las microondas con una espuma de celdillas abiertas, que es portadora de una especie activa catalíticamente o se compone de ésta.

10 21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20, en cuyo caso las reacciones catalizadas heterogéneamente se llevan a cabo en un dispositivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 19.