

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 622**

51 Int. Cl.:

C07C 51/34 (2006.01)

C07C 55/18 (2006.01)

C07B 41/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2007 E 07008766 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2015 EP 1860093**

54 Título: **Método para la ozonólisis de compuestos no saturados**

30 Prioridad:

09.05.2006 DE 102006021438

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

19.01.2016

73 Titular/es:

**AMRIL AG (100.0%)
Baarerstrasse 10
6304 Zug, CH**

72 Inventor/es:

**GUTSCHE, BERNHARD;
FRANZEN, STEFAN y
KLOEKER, MARKUS**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 556 622 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

Método para la ozonólisis de compuestos no saturados

Campo técnico

5 La invención se enmarca en el campo de la ozonólisis y se refiere a un método para la oxidación de compuestos no saturados, que se realiza en reactores estructurados.

Estado de la técnica

10 La ozonólisis de insumos olefínicos es uno de los métodos estándar de la Química Orgánica y, en consecuencia, se ha descrito ampliamente en la literatura y en las patentes. A modo de ejemplo, cabe hacer referencia a los ensayos de Aufsätze von Naudert und Pasero en Fette, Seifen Anstrichmittel 62, 1110 (1960); Pryde et al. en J. Org. Chem. 25, 618 (1960) e ibídem 27, 3055 (1962); Moore et al. en J. Americ. Oil Chem. Soc. 42, 894 (1965), así como US 2.813.113 y US 3.028.297. En la primera parte de la reacción, una reacción líquida o gaseosa del ozono con el insumo olefínico, se generan ozónidos como productos intermedios inestables. En este proceso se suelen añadir sustancias acuosas (DE-OS 2311532) u orgánicas (US 5.883.269) a los reactantes olefínicos a modo de diluyentes. Este aspecto guarda relación, por un lado, con la alta viscosidad de los ozónidos formados (compárese Naudert y Pasero en Fette, Steifen, Anstrichmittel 62, 1110 (1960)) y, por otro, con el control de la reactividad [US 5.883.269]. En el caso de los disolventes orgánicos se pueden emplear de forma conveniente sustancias generadas en la subsiguiente oxidación o reducción de los productos de ozonización. Alimentar agua puede resultar ventajoso para evitar la formación de subproductos no deseados (US 2002/006837 A1). En la ozonólisis oxidativa, en la que se oxidan los productos de ozonización surgidos de forma intermedia, se generan cetonas o ácidos carboxílicos. La oxidación de los productos intermedios se describe, por ejemplo, en la publicación WO 95/21809 A1. Si los productos intermedios se fragmentan de forma reductora, se obtienen aldehídos (DE-OS 3440620).

25 Sin embargo, una desventaja es que los métodos del estado de la técnica están necesitados de mejoras tanto en términos de rendimiento espacio-tiempo como de selectividad. Además, en los reactores convencionales se suelen producir cargas térmicas irregulares debido a la fuerte exotermia, lo que se traduce en una calidad del producto y, particularmente, en un color del producto variable y no siempre satisfactorio. Además, el peligro de puntos calientes cuando la eliminación del calor es insuficiente supone un riesgo para la seguridad, puesto que los productos de ozonización son inestables y se pueden desintegrar, provocando explosiones. Debido a que la eliminación del calor es limitada en los reactores convencionales, el volumen de ozono se suele mantener relativamente bajo, siendo normalmente de aproximadamente un 2 % (compárese R. W. Johnson, "Dibasic Fatty Acids in Fatty Acids in Industry", Marcel Dekker, 1989). Este hecho tiene como consecuencia que circulen cantidades significativas de gas que se deben depurar como corresponde (DE-AS 1.103.308). La circulación y el procesamiento del gas circulante conllevan un gran coste técnico y energético, y tienen como consecuencia una carga económica del método, al igual que el uso alternativo de gas limpio para generar ozono y el descarte de un proceso de reciclaje. Para reducir el riesgo de autoinflamación o explosión del reactor se emplea aire, además de oxígeno extrapuro, como gas de aplicación para generar ozono, lo que, sin embargo, resulta desventajoso en relación con la formación de óxidos de nitrógeno. Además, se emplea también dióxido de carbono para generar ozono [WO 02/064498 A1].

40 Asimismo, en los procesos convencionales se generan en mayor medida subproductos volátiles en ambas etapas de la reacción, los cuales representan una carga de gases residuales significativa y, al mismo tiempo, una desventaja económica. La publicación JP 2004 285001 describe la posible aplicación de la tecnología de microrreacción para proporcionar ozónidos.

45 Por consiguiente, el objeto complejo de la presente invención consiste en evitar o reducir con seguridad las desventajas señaladas del estado de la técnica. Particularmente, se ha pretendido proporcionar un método para obtener los productos de la ozonólisis con mayores rendimientos espacio-tiempo y selectividades, y simplificar la configuración técnica del método, en el que se debe aumentar, particularmente, la cantidad de ozono en la mezcla de reacción sin pasar por alto aspectos relativos a la seguridad.

Descripción de la invención

El objeto de la invención es un método para la ozonólisis de insumos no saturados, caracterizado por que la reacción se realiza en un reactor estructurado.

50 Según la reivindicación 1, la invención comprende un método para la ozonólisis de insumos no saturados, en el que, en un sistema de microrreacción estructurado que presenta 3 zonas, dos zonas de reacción y una zona de enfriamiento, y dos reactores estructurados dispuestos uno detrás de otro, con una profundidad de 20 a 1800 μm y una sección transversal de 20x20 a 1500x1500 μm^2 , de forma que el diámetro del canal de reacción no sobrepase la

5 extensión máxima permitida, reaccionan los insumos no saturados, seleccionados del grupo formado por hidrocarburos alifáticos C₄₋₄₀, ácidos monocarboxílicos C₁₆₋₂₂ y dicarboxílicos, así como sus ésteres con alcoholes C₁₋₁₀ o polialcoholes con 1 a 4 dobles enlaces, en un primer reactor con una mezcla de gas que contiene ozono, la ozonólisis se realiza sin presión o a una presión en el rango de 2 a 25 bar y a temperaturas en el rango de 10 a 30 °C, y los productos de ozonización formados de manera intermedia se transportan acto seguido a un segundo reactor, en el que se someten a una escisión oxidativa con una corriente de gas que contiene oxígeno, en la que la escisión oxidativa de los productos de ozonización se realiza en una corriente de gas que contiene oxígeno a temperaturas en el rango de 20 a 140 °C, opcionalmente en presencia de catalizadores adecuados, a presiones en el rango de 1 a 10 bares, o a una escisión reductora con una corriente de gas que contiene hidrógeno, opcionalmente en presencia de catalizadores adecuados, a temperaturas de 20 a 100 °C y a presiones en el rango de 1 a 10 bares, en el que el sistema de microrreacción se dispone en un soporte, y el soporte presenta de 10 a 1000 sistemas de microrreacción paralelos entre sí, que se pueden activar de forma secuencial o simultánea con los eductos.

15 De forma reveladora, se ha descubierto que realizar la ozonólisis en un reactor estructurado, preferentemente, en un reactor microestructurado ("μ-reactor"), facilita numerosas ventajas y supera claramente a los métodos del estado de la técnica, puesto que:

- Mediante la mejora en el intercambio de calor y de material, la evacuación significativamente mejorada del calor de reacción debido a la elevada relación volumen/superficie, así como los regímenes y las formas de corriente definidos se obtienen mayores rendimientos espacio-tiempo y mayores selectividades, así como una calidad de producto mejorada.
- Además, como resultado de la mayor selectividad, desciende la cantidad de subproductos volátiles y no volátiles, lo que tiene como resultado una simplificación de las etapas de limpieza o descontaminación posteriores.
- La composición de los agentes reactivos se puede seleccionar con independencia de los límites de explosión. De esta forma, es posible incrementar particularmente la concentración de ozono del gas empleado, ya que, debido a la mejora de la eliminación del calor, se evitan picos de temperatura locales que, de lo contrario, podrían provocar una decoloración de los productos. Además, de esta forma también se reduce la cantidad de gas circulante.

Reactores estructurados y sistemas de microrreacción

30 Una realización preferente de la presente invención aprovecha el descubrimiento de que los reactores estructurados permiten realizar la ozonólisis de insumos no saturados con independencia de los límites de explosión, siempre que los canales de reacción presenten diámetros que no superen la extensión máxima permitida. Aquí se entiende el término extensión máxima permitida como el diámetro máximo de un reactor en el que todavía se extingue automáticamente una llama resultante de la explosión. Este hecho hace posible usar cualquier mezcla de ozono y sustratos no saturados y, a pesar de ello, accionar el reactor de forma segura en la zona de explosión. Como ya se ha explicado anteriormente, de esta forma se hace posible emplear por primera vez altas concentraciones de ozono y, así, limitar la cantidad de gas circulante. Resulta evidente que este método conlleva un beneficio económico, ya que permite reducir tanto la circulación y el procesamiento del gas circulante como los sistemas de depuración de los gases residuales.

40 El término "reactor estructurado" se entiende como una disposición de canales reactivos que se pueden accionar de forma individual, en módulos o de forma conjunta, y se encuentra en una matriz cuya función es la de estabilizar, fijar, calentar o enfriar. Una realización preferente de un reactor estructurado es la representada por los sistemas de microrreacción, también denominados comúnmente reactores microestructurados o μ-reactores. Su principal característica consiste en que al menos una de las tres dimensiones espaciales de la zona de reacción presenta un tamaño en el rango de 1 a 2000 μm y que, con ello, se caracterizan por que presentan una superficie interior con una alta transferencia específica, periodos de permanencia de los agentes reactivos reducidos y altos rendimientos de transporte térmico y de material específico. Una demostración detallada de este aspecto se encuentra, por ejemplo, en Jähnisch et al., en *Angewandte Chemie* vol. 116, 410-451 (2004). A modo de ejemplo cabe mencionar la solicitud de patente europea EP 0903174 A1 (Bayer), en la que se describe la oxidación en fase líquida de compuestos orgánicos en un microrreactor consistente en una pluralidad de canales reactivos paralelos. Al mismo tiempo, los microrreactores pueden contener, de forma adicional, componentes microelectrónicos a modo de componentes integrales. A diferencia de los sistemas microanalíticos conocidos, en los microrreactores no es necesario, en ningún aspecto, que todas las dimensiones laterales de la zona de reacción se encuentren en el rango de μm. Más bien, sus dimensiones se determinan únicamente por la naturaleza de la reacción. Por consiguiente, para determinadas reacciones solo se plantean aquellos microrreactores en los que se incluye un cierto número de microcanales, de forma que puedan estar presentes micro- y macrocanales o un accionamiento paralelo de una

pluralidad de microcanales simultáneamente. Preferentemente, los canales se disponen de forma paralela entre sí para permitir un caudal de gas elevado y mantener la pérdida de presión lo más reducida posible.

- Soportes

5 Los soportes en los que se establecen la estructura y la masa de los sistemas de microrreacción pueden ser combinaciones de materiales como, por ejemplo, silicio-silicio, vidrio-vidrio, metal-metal, metal-plástico, plástico-plástico o cerámica-cerámica, o combinaciones de estos materiales, si bien la realización preferida consiste en un compuesto de silicio-vidrio. La estructuración de una placa con un espesor de, por ejemplo, 100 a 2000, preferentemente, 400 μm se lleva a cabo preferentemente mediante técnicas adecuadas de microestructuración o de grabado, como el grabado iónico reactivo ("Reactive Ion Etching"), mediante las que se pueden fabricar estructuras tridimensionales, por ejemplo, en silicio, independientemente de la orientación cristalina [compárese James et al. en Sci. Am. 4, 248 (1993)]. Igualmente se pueden tratar, por ejemplo, microrreactores de vidrio. Las placas tratadas de esta forma pueden presentar de 10 a 1000, preferentemente, de 100 a 500 y particularmente, de 200 a 300 sistemas de microrreacción paralelos entre sí, que se pueden activar o accionar bien de forma paralela o bien de forma secuencial. La geometría, o lo que es lo mismo, el recorrido bidimensional de los canales puede tener formas muy distintas: se contemplan líneas rectas, curvas, ángulos y similares, así como combinaciones de estas formas. Del mismo modo, no es necesario que todos los sistemas de microrreacción presenten la misma geometría. Así, las estructuras se distinguen por dimensiones de 50 a 1500, preferentemente, de 10 a 1000 μm y por paredes verticales, en las que la profundidad de los canales es de 20 a 1800 y, preferentemente, de 200 a 500 μm , aproximadamente. Las secciones transversales de cada una de las zonas de microrreacción, que pueden ser cuadradas pero no de forma necesaria, tienen generalmente una magnitud de 20x20 a 1500x1500 y, particularmente, de 100x100 a 300x300 μm^2 , como es típico según, por ejemplo, Bums et al., en Trans IChemE 77(5), 206 (1999). Para suministrar los eductos a los espacios de microrreacción, la placa se graba en los puntos previstos para esta función.

25 Por último, la placa estructurada se adhiere a otra placa, por ejemplo, de vidrio, preferentemente, de vidrio Pyrex, mediante un método adecuado, por ejemplo, soldadura anódica, y los canales de flujo individuales se cierran entre sí de forma hermética. Evidentemente, también es posible emplear otras técnicas de fabricación y adhesión para realizar sistemas de flujo herméticos en función del material del sustrato claramente conocidas por el experto en la materia, sin que este las deba considerar materia inventiva.

- Estructuración de los microrreactores

30 Los sistemas de microrreacción se pueden dividir en una o varias zonas de mezcla, uno o varias zonas de reacción, una o varias zonas de mezcla y de reacción, una o varias zonas de calefacción y de refrigeración, o cualquier combinación de las mismas. Preferentemente presentan tres zonas, en concreto, dos zonas de reacción y una zona de refrigeración, con lo que se pueden realizar de forma eficiente reacciones en fase líquida o gaseosa, particularmente, de dos etapas o multietapa. Así, en la primera zona se mezclan y reaccionan dos agentes reactivos, en la segunda zona tiene lugar la reacción entre el producto de la primera zona y otro educto, y en la tercera zona se interrumpe la reacción reduciendo la temperatura. En este aspecto, no es necesario separar térmicamente la primera y la segunda zona de reacción de forma estricta. En el caso concreto de que sea necesario añadir otro agente reactivo o sean deseables varios puntos de mezcla en lugar de uno solo, también se puede realizar mediante la zona 1 y hasta la zona de reacción 2. Los sistemas de microrreacción se pueden accionar de forma secuencial o también simultánea, es decir, de forma paralela, con cantidades de eductos definidas respectivamente y, al mismo tiempo, presentar las mismas o distintas geometrías. Otra posibilidad en la que los sistemas de microrreacción pueden diferir en su geometría tiene que ver con el ángulo de mezcla, bajo el que impactan entre sí los eductos y que se puede encontrar en el rango de 15 a 270° y, preferentemente, 45 a 180°. Además, cada una de las tres zonas se puede enfriar o calentar con independencia de las otras, o la temperatura de una zona puede variar según se desee, presentando las zonas de reacción de este ejemplo canales, cuya longitud por zona puede ser de 10 a 500 μm .

50 Como ya se ha explicado al principio, la ozonólisis se divide en dos pasos, a saber, la formación de los ozónidos y, a continuación, su fragmentación oxidativa o reductora. Por ello, en la práctica se recomienda realizar la reacción total en dos reactores estructurados dispuestos uno detrás del otro. En el primer reactor se produce la reacción del compuesto no saturado con ozono. Los ozónidos formados se transportan entonces al segundo microrreactor y se oxidan en el mismo con, por ejemplo, aire, o se reducen con hidrógeno en presencia de un catalizador o mediante otro elemento reductor apropiado, como por ejemplo, zinc en ácido acético glacial o bisulfito sódico. La reacción puede llevarse a cabo con o sin dilución mediante disolventes inertes.

Ozonólisis de insumos no saturados

55 La elección de los insumos no saturados no representa un aspecto crítico en sí misma; por el contrario, otra ventaja del método es precisamente la posibilidad de aplicarlo a sustratos muy distintos. Por consiguiente, la selección de

insumos adecuados se debe contemplar como preferente e ilustradora, pero no como limitadora. Ejemplos típicos son:

- 5 • hidrocarburos alifáticos C₄-C₄₀ y, preferentemente, hidrocarburos C₆-C₁₈ con 1 a 4 dobles enlaces, como por ejemplo, butenos isómeros de posición, pentenos, hexenos, heptenos, octenos, decenos, dodecenos, tetradecenos, octadecenos o butadienos, hexadienos, octadienos, y similares;
- ácidos monocarboxílicos C₄-C₄₀, preferentemente, ácidos monocarboxílicos C₁₆-C₂₂ y dicarboxílicos con 1 a 4 dobles enlaces, como por ejemplo, ácido palmítico, ácido eláídico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido gadoleico, ácido behénico, ácido clupanodónico y, particularmente, ácido oleico y ácido maleico, así como ácido fumárico;
- 10 • Ésteres de los ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos con alcoholes C₁-C₁₀ o polioles, particularmente, aquellos con metanol, etanol, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, butanoles isómeros, pentanoles, hexanoles, octanoles, decanoles, pentaeritrol, trimetilolpropano, y, particularmente, glicoles de alquileo y glicerina. El componente de alcohol también puede ser no saturado, como en el ejemplo del alcohol alílico; en este caso, el ácido carboxílico también puede ser saturado. No obstante, de este grupo se prefieren particularmente los triglicéridos no saturados, particularmente como los que se pueden obtener de materias primas vegetales, como por ejemplo, aceites poco insaturados (p. ej., aceite de coco o aceite de palma), aceites medianamente insaturados (p. ej., aceite de oliva), o aceites altamente insaturados (p. ej., aceite de linaza, aceite de girasol, aceite de colza o aceite de cardo).

20 En un principio, los agentes reactivos se pueden aplicar en la relación estequiométrica molar, debiéndose tener en cuenta la inestabilidad del ozono. No obstante, una ventaja particular del método consiste, además, en que se puede utilizar cualquier mezcla de ozono, oxígeno y sustrato no saturado, así como disolvente, puesto que, incluso en el caso de una explosión, las llamas se extinguen por sí mismas si las dimensiones de los de sistemas de microrreacción se encuentran por debajo de la extensión máxima permitida. Por ello, es preferible emplear gases con concentraciones de ozono en el rango del 2 al 13 %. Por lo general, otras concentraciones más elevadas no se encuentran disponibles en la técnica. El componente primario del gas de aplicación para la ozonólisis es el oxígeno, a partir del cual se genera el ozono. Además, también es posible seleccionar una mezcla con otros gases como gas para generar ozono, o bien mezclarlos después de generar el ozono.

25 Para reducir la viscosidad de los ozónidos formados, los reactantes, como ya se ha nombrado anteriormente, se diluyen por lo general con un disolvente. En principio, esta operación es posible en cualquier relación, sin embargo, se realiza preferentemente en una relación de entre 1:2 y 2:1 de reactantes no saturados y disolventes.

Ozonólisis

Por lo general, la reacción del ozono y de los reactantes no saturados tiene lugar a bajas temperaturas de entre -40 °C y 60 °C, prefiriéndose el rango entre 10 y 30 °C. La reacción se puede producir sin presión, o bien en el rango de presión de 1 a 25, y especialmente, de 1 a 5 bares.

35 Escisión oxidativa

La escisión oxidativa de los productos de ozonización tiene lugar generalmente a temperaturas entre 20 y 140 °C, preferentemente, entre 80 y 100 °C sin presión o a leve sobrepresión, preferentemente, entre 1 y 10 bares. Para la oxidación se suele emplear oxígeno o una corriente de gas que contenga oxígeno. Por lo general, la reacción se produce en presencia de un catalizador. En ella se utilizan sales metálicas y catalizadores inmovilizados y heterogéneos. Por lo general, los reactantes se encuentran también en este caso en forma diluida.

Escisión reductora

40 La escisión reductora de los productos de ozonización tiene lugar generalmente a temperaturas entre 20 y 100, preferentemente, entre 50 y 80 °C sin presión o a sobrepresión, preferentemente, entre 1 y 10 bares. La reacción se lleva a cabo con un agente reductor adecuado, preferentemente, hidrógeno, o una corriente de gas que contenga hidrógeno.

Preferentemente, la reducción se lleva a cabo en presencia de un catalizador metálico, particularmente, utilizando paladio.

Cada uno de los tres pasos, ozonólisis, escisión oxidativa y escisión reductora, puede llevarse a cabo individualmente o combinado con al menos uno de los otros dos. Particularmente, la reacción también se puede

realizar dentro de los límites de explosión de los reactantes líquidos y de la mezcla de gas si las dimensiones del sistema de microrreacción están por debajo de la extensión máxima permitida.

Ejemplos

Ejemplo 1

5 Ozonólisis oxidativa de ácidos oleicos

10 Para la primera parte de la reacción, la reacción del ozono y del ácido oleico, se empleó un microrreactor de película descendente. El sistema consistió en 64 canales con una anchura y profundidad de canal de 300 μm cada uno y una longitud de canal de 75 mm. Los canales se accionaron en paralelo y se grabaron respectivamente para permitir alimentar el educto y recibir el producto. Los canales de enfriamiento coincidían en diámetro con los canales de reacción. Debido al diseño del microrreactor, el gas y el líquido entraron en contacto exclusivamente en la zona enfriada. La reacción tuvo lugar a contracorriente, aunque también es posible realizarla en corriente paralela.

15 Para la ozonólisis se empleó ácido oleico técnico con la siguiente composición: 5 % de ácido palmitoleico (C16:1-FS), 69 % de ácido oleico (C18:1-FS), 13 % de ácido linoleico (C18:2-FS), 1 % de ácido linolénico (C18:3-FS) y 1 % de ácido gadoleico (C20:1). En cuanto a los otros componentes, se trataban generalmente de ácidos grasos saturados con longitudes de cadena C12 a C20. Para diluir los reactantes se mezcló el ácido oleico técnico con ácido pelargónico en una relación de 1:2.

20 Debido a la inestabilidad de los productos de ozonización, estos reaccionaron directamente con oxígeno y se escindieron en microrreactores dispuestos uno detrás del otro. La siguiente reacción se realizó en un microrreactor de lecho fijo. En este caso se empleó una zeolita activada con manganeso como la descrita en la publicación WO 95/21809 A1. El reactor consistía en 50 canales reactivos paralelos de 70 mm de longitud y 600 μm de diámetro. A la salida de los microcanales se dispusieron filtros de un grosor de 25 μm para retener el polvo catalizador. Se utilizó polvo catalizador con diámetros de partícula de entre 50 y 80 μm . El reactor se templó con aceite térmico. La reacción se llevó a cabo a 95 °C. Debido a los periodos de permanencia necesarios, se emplearon dos reactores de este tipo dispuestos uno detrás del otro. Los reactores para la segunda etapa de reacción se accionaron con oxígeno en corriente paralela (Trickle-Flow), estableciéndose una relación de masa de 90:10 entre los productos de ozonización y el oxígeno. No obstante, también se puede realizar a contracorriente. En todos los ensayos se aplicaron aproximadamente 0,3 NI/h de oxígeno por reactor, respectivamente. El calor de la reacción se eliminó a través del aceite térmico.

30 Ambas etapas de la reacción se realizaron de forma continuada. La primera etapa de la reacción tuvo lugar a 20 °C. Se utilizaron 0,1 ml/min de la mezcla líquida de ácidos grasos. La cantidad de gas de aplicación se modificó en función de la concentración de ozono y el ozono sin reaccionar se destruyó mediante el catalizador.

35 En el primer sistema de microrreacción, la ozonólisis fue realizada por el ácido oleico técnico. Los productos de ozonización resultantes se escindieron en el segundo sistema de microrreacción por la acción del oxígeno en una mezcla con ácido azelaico y ácido pelargónico como componentes primarios. Los resultados están recogidos en la Tabla 1 (valores medios obtenidos de 3 mediciones); el rendimiento de ácido azelaico se mide en función del uso total del ácido oleico técnico empleado, esto es, incluyendo los componentes saturados. El rendimiento espacio-tiempo se mide en función de los volúmenes en vacío de los reactores empleados.

40 La mezcla de la reacción se analizó por cromatografía de gases. Solo se detectaron trazas mínimas de ácido oleico, de modo que se puede hablar de rendimiento total en la primera etapa de reacción en las condiciones establecidas. Los ozónidos no se pudieron volver a determinar después de su salida del segundo reactor de oxidación. Para controlar el análisis por cromatografía de gases, se repitieron muchos ensayos experimentales de la siguiente forma: En primer lugar, el ácido pelargónico se destiló y el ácido azelaico se extrajo con agua y se cristalizó, con lo que se obtuvieron cristales amarillentos. Después de una etapa de recristalización, se obtuvieron cristales blancos. El punto de fusión se situó entre 103 y 105 °C, o lo que es lo mismo, próximo al del ácido azelaico puro. Un análisis por cromatografía de gases dio purezas de entre un 97 y un 99 %.

45 El rendimiento del ácido azelaico relacionado con la cantidad empleada de ácido oleico técnico se situó entre un 51,5 y 52,7 % de la teoría y era prácticamente independiente de la concentración de ozono del gas empleado debido a la excelente eliminación del calor. El rendimiento y, por tanto, la selectividad relativa al ácido azelaico superaron a las de los procedimientos convencionales en la composición empleada seleccionada.

50

Tabla 1

Resultados de los ensayos (variación de la concentración de ozono en la primera etapa de la reacción, oxidación en condiciones idénticas a 95 °C en el microrreactor de lecho fijo)					
Parámetros	1	2	3	4	5
Relación empleada de ácidos oleicos: Ácido pelargónico [kg/kg]	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2
Empleo de ácidos grasos [ml/min]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
c(ozono) en el gas empleado [%]	2	5	7	10	13
Gas empleado [NI/h]	8,5	3,4	2,4	1,7	1,3
Temperatura [°C]	20	20	20	20	20
Presión [bar]	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Periodo[s] de permanencia	120	120	120	120	120
Rendimiento del ácido azelaico [%]	51,5	52,1	52,5	52,7	52,3
Rendimiento espacio-tiempo [t.h-1.m-3]*	1,12	1,13	1,14	1,14	1,13
Rendimiento espacio-tiempo [t.h-1.m-3]**	0,26	0,26	0,27	0,27	0,27

*) Rendimiento del ácido azelaico con referencia al volumen del absorbedor de película descendente, **) rendimiento del ácido azelaico con referencia al volumen del absorbedor de película descendente y de los dos oxidadores dispuestos uno detrás del otro

5

Además, el reactor también se accionó con altas concentraciones de ozono en el gas empleado, por lo que la cantidad de gas empleado se puede reducir considerablemente.

En principio, también se pueden emplear otros diseños de reactores microestructurados y, con ello, otras formas de corriente para ambas etapas de la reacción, cuya selección es claramente conocida por el experto en la materia y que, por tanto, no representan ninguna limitación con respecto a la protección de la invención. Ambas etapas se pueden realizar de forma independiente en uno o más microrreactores, lo que resulta particularmente ventajoso debido a la inestabilidad de los ozónidos relacionada directamente con una baja retención específica.

10

Ejemplo 2

Ozonólisis reductora de ácidos oleicos

15

Para la primera etapa de la reacción de la ozonólisis reductora se utilizó el mismo reactor de película descendente descrito anteriormente, adaptándose los parámetros operativos del Punto 4 (véase Tabla 1). Los productos de ozonización volvieron a reaccionar directamente en un microrreactor acoplado en la posición posterior. El reactor utilizado para la reducción consistía en un reactor de película revestido de paladio. El reactor consistía en 64 canales con una anchura de 300 µm y una profundidad de 100 µm, así como una longitud de 75 mm. Para la hidrogenólisis del ozónido se empleó hidrógeno a contracorriente. Como productos resultantes se obtuvieron principalmente semialdehído de ácido azelaico y aldehído pelargónico. Los productos se analizaron por cromatografía de gases. La segunda etapa de la reacción se realizó a 30 °C y a una presión de 5 bares. Se realizó un ensayo con 0,25 NI/h de hidrógeno, en el que se obtuvo un rendimiento medio del semialdehído de ácido azelaico de un 48,7 %.

20

En principio, también se pueden emplear otros diseños de reactores microestructurados y, con ello, otras formas de flujo para ambas etapas de reacción, cuya selección es claramente conocida por el experto en la materia y que, por tanto, no representan ninguna limitación con respecto a la protección de la invención. Ambas etapas se pueden realizar de forma independiente en uno o más microrreactores, lo que resulta particularmente ventajoso debido a la inestabilidad de los ozónidos directamente relacionada a una baja retención específica.

Ejemplos

Ejemplo 1

Ozonólisis oxidativa de ácidos oleicos

Para la primera parte de la reacción, la reacción del ozono y del ácido oleico, se empleó un microrreactor de película descendente. El sistema consistió en 64 canales con una anchura y profundidad de canal de 300 μm cada una y una longitud de canal de 75 mm. Los canales se accionaron en paralelo y se grabaron respectivamente para permitir alimentar el educto y recibir el producto. Los canales de enfriamiento coincidían en diámetro con los canales reactivos. Debido al diseño del microrreactor, el gas y el líquido solo entraron en contacto exclusivamente en la zona enfriada. La reacción tuvo lugar a contracorriente, aunque también es posible realizarla en corriente paralela.

Para la ozonólisis se empleó ácido oleico técnico con la siguiente composición: 5 % de ácido palmitoleico (C16:1-FS), 69 % de ácido oleico (C18:1-FS), 13 % de ácido linoleico (C18:2-FS), 1 % de ácido linolénico (C18:3-FS) y 1 % de ácido gadoleico (C20:1). En cuanto a los otros componentes, se trataban en general de ácidos grasos saturados con longitudes de cadena C12 a C20. Para diluir los reactantes se mezcló el ácido oleico técnico con ácido pelagónico en una relación de 1:2.

Debido a la inestabilidad de los productos de ozonización, estos reaccionaron directamente con oxígeno y se fragmentaron en microrreactores dispuestos uno detrás del otro. La siguiente reacción se realizó en un microrreactor de lecho fijo. En este caso se empleó una zeolita activada con manganeso como la descrita en la publicación WO 95/21809 A1. El reactor consistía en 50 canales reactivos paralelos de 70 mm de longitud y 600 μm de diámetro. A la salida de los microcanales se dispusieron filtros de un grosor de 25 μm para retener el polvo catalizador. Se utilizó polvo catalizador con diámetros de partícula de entre 50 y 80 μm . El reactor se templó con aceite térmico. La reacción se llevó a cabo a 95 °C. Debido a los periodos de permanencia necesarios, se emplearon dos reactores de este tipo dispuestos uno detrás del otro. Los reactores para la segunda etapa de reacción se accionaron con oxígeno en corriente paralela (Trickle-Flow), estableciéndose una relación de masa de 90:10 entre los productos de ozonización y el oxígeno. No obstante, también se puede realizar a contracorriente. En todos los ensayos se aplicaron aproximadamente 0,3 NI/h de oxígeno por reactor, respectivamente. El calor de la reacción se eliminó mediante el aceite térmico.

Ambas etapas de la reacción se realizaron de forma continuada. La primera etapa de reacción tuvo lugar a 20 °C. Se utilizaron 0,1 ml/min de la mezcla líquida de ácidos grasos. La cantidad de gas empleado se modificó en función de la concentración de ozono y el ozono sin reaccionar se destruyó mediante el catalizador.

En el primer sistema de microrreacción, la ozonólisis fue realizada por el ácido oleico técnico. Los productos de ozonización resultantes se escindieron en el segundo sistema de microrreacción por la acción del oxígeno en una mezcla con ácido azelaico y ácido pelagónico como componentes primarios. Los resultados están recogidos en la Tabla 1 (valores medios obtenidos de 3 mediciones); el rendimiento de ácido azelaico se mide en función del uso total del ácido oleico técnico empleado, esto es, incluyendo los componentes saturados. El rendimiento espacio-tiempo se mide en función de los volúmenes en vacío de los reactores empleados.

La mezcla de la reacción se analizó por cromatografía de gases. Solo se detectaron trazas mínimas de ácido oleico, de modo que se puede hablar de rendimiento total en la primera etapa de reacción en las condiciones establecidas. Los ozónidos no se pudieron volver a determinar después de su salida del segundo reactor de oxidación. Para controlar el análisis por cromatografía de gases, se repitieron muchos ensayos experimentales de la siguiente forma: En primer lugar, el ácido pelagónico se destiló y el ácido azelaico se extrajo con agua y se cristalizó, con lo que se obtuvieron cristales amarillentos. Después de una etapa de recristalización, se obtuvieron cristales blancos. El punto de fusión se situó entre 103 y 105 °C, o lo que es lo mismo, próximo al del ácido azelaico puro. Un análisis por cromatografía de gases dio purezas de entre un 97 y un 99 %.

El rendimiento del ácido azelaico relacionado con la cantidad de aplicación de ácido oleico técnico se situó entre un 51,5 y 52,7 % de la teoría y era prácticamente independiente de la concentración de ozono del gas empleado debido a la excelente eliminación del calor. El rendimiento y, por tanto, la selectividad relativa al ácido azelaico superaron a las de los procedimientos convencionales en la composición empleada seleccionada.

Tabla 1

Resultados de los ensayos (variación de la concentración de ozono en la primera etapa de la reacción, oxidación en condiciones idénticas a 95 °C en el microrreactor de lecho fijo)					
Parámetros	1	2	3	4	5
Relación empleada de ácidos oleicos: Ácido pelargónico [kg/kg]	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2
Aplicación de ácidos grasos [ml/min]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
c(ozono) en el gas empleado [%]	2	5	7	10	13
Gas empleado [NI/h]	8,5	3,4	2,4	1,7	1,3
Temperatura [°C]	20	20	20	20	20
Presión [bar]	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Periodo[s] de permanencia	120	120	120	120	120
Rendimiento del ácido azelaico [%]	51,5	52,1	52,5	52,7	52,3
Rendimiento espacio-tiempo [t.h-1.m-3]*	1,12	1,13	1,14	1,14	1,13
Rendimiento espacio-tiempo [t.h-1.m-3]**	0,26	0,26	0,27	0,27	0,27

*) Rendimiento del ácido azelaico con referencia al volumen del absorbedor de película descendente, **) rendimiento del ácido azelaico con referencia al volumen del absorbedor de película descendente y de los dos oxidadores dispuestos uno detrás del otro.

- 5 Además, el reactor también se accionó con altas concentraciones de ozono en el gas empleado, por lo que la cantidad de gas empleado se puede reducir considerablemente.

En principio, también se pueden emplear otros diseños de reactores microestructurados y, con ello, otras formas de corriente para ambas etapas de reacción, cuya selección es claramente conocida por el experto en la materia y que, por tanto, no representan ninguna limitación con respecto a la protección de la invención. Ambas etapas se pueden realizar de forma independiente en uno o más microrreactores, lo que resulta particularmente ventajoso debido a la inestabilidad de los ozónidos directamente relacionada con una baja retención específica.

Ejemplo 2

Ozonólisis reductora de ácidos oléicos

15 Para la primera etapa de la reacción de la ozonólisis reductora se utilizó el mismo reactor de película descendente descrito anteriormente, adaptándose los parámetros operativos del Punto 4 (véase Tabla 1). Los productos de ozonización volvieron a reaccionar directamente en un microrreactor acoplado a continuación. El reactor utilizado para la reducción consistió en un reactor de película revestido de paladio. El reactor consistió en 64 canales con una anchura de 300 μm y una profundidad de 100 μm , así como una longitud de 75 mm. Para la hidrogenólisis del ozónido se empleó hidrógeno a contracorriente. Como productos resultantes se obtuvieron principalmente 20 semialdehído de ácido azelaico y aldehído pelargónico. Los productos se analizaron por cromatografía de gases. La segunda etapa de la reacción se realizó a 30 °C y a una presión de 5 bares. Se realizó un ensayo con 0,25 NI/h de hidrógeno, en el que se obtuvo un rendimiento medio del semialdehído de ácido azelaico de un 48,7 %.

En principio, también se pueden emplear otros diseños de reactores microestructurados y, con ello, otras formas de flujo para ambas etapas de reacción, cuya selección es claramente conocida por el experto en la materia y que, por

tanto, no representan ninguna limitación con respecto a la protección de la invención. Ambas etapas se pueden realizar de forma independiente en uno o más microrreactores, lo que resulta particularmente ventajoso debido a la inestabilidad de los ozónidos directamente relacionada con una baja retención específica.

REIVINDICACIONES

1. Método para la ozonólisis de insumos no saturados, en el que, en un sistema de microrreacción que presenta 3 zonas, dos zonas de reacción y una zona de enfriamiento, y dos reactores estructurados dispuestos uno detrás de otro, con una profundidad de 20 a 1800 μm y una sección transversal de 20x20 a 1500x1500 μm^2 , de forma que el diámetro del canal de reacción no sobrepasa la extensión máxima permitida, reaccionan insumos no saturados, seleccionados del grupo formado por hidrocarburos alifáticos C_{4-40} , ácidos monocarboxílicos C_{16-22} y dicarboxílicos, así como sus ésteres con alcoholes C_{1-10} o polialcoholes con 1 a 4 dobles enlaces, en un primer reactor con una mezcla de gas que contiene ozono, la ozonólisis se realiza sin presión o a una presión en el rango de 2 a 25 bares y temperaturas en el rango de 10 a 30 $^{\circ}\text{C}$, y que conduce acto seguido los productos de ozonización formados de manera intermedia a un segundo reactor y se someten allí a una escisión oxidativa con una corriente de gas que contiene oxígeno, de forma que la escisión oxidativa de los productos de ozonización en una corriente de gas que contiene oxígeno se realiza a temperaturas en el rango de 20 a 140 $^{\circ}\text{C}$, de ser necesario, en presencia de catalizadores adecuados, a presiones en el rango de 1 a 10 bares, o se someten a una escisión reductora con una corriente de gas que contiene hidrógeno, de ser necesario, en presencia de catalizadores adecuados, a temperaturas de 20 a 100 $^{\circ}\text{C}$ y a presiones en el rango de 1 a 10 bares, en el que el sistema de microrreacción se dispone sobre un soporte y el soporte presenta de 10 a 1000 sistemas de microrreacción paralelos entre sí, que se pueden activar de forma secuencial o simultánea con los eductos.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado por que el sistema de microrreacción tiene al menos una entrada para los eductos y al menos una salida para los productos.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el soporte es un compuesto de silicio-vidrio.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que los sistemas de microrreacción se pueden aplicar sobre el soporte mediante técnicas de microestructuración adecuadas.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que todos los sistemas de microrreacción presentan la misma o distinta geometría.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que los sistemas de microrreacción tienen dimensiones en el rango de 50 a 1500 μm en al menos una dimensión espacial.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que los sistemas de microrreacción constituyen canales que presentan una longitud de 1 a 1000 μm .
8. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que los sistemas de microrreacción presentan
- una o varias zonas de mezcla,
 - una o varias zonas de reacción,
 - uno o varias zonas de mezcla y de reacción, y
 - una o varias zonas de calentamiento y enfriamiento
- o cualquier combinación de estas.
9. Método según la reivindicación 8, caracterizado por que la longitud del canal por zona de reacción es de 10 a 500 mm.
10. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que los materiales no saturados se diluyen con un disolvente, y en el que la relación de los materiales no saturados y los disolventes es de entre 1:2 y 2:1.
11. Método según la reivindicación 1, en el que los ozónidos se exponen a una escisión oxidativa a temperaturas de entre 20 $^{\circ}\text{C}$ y 140 $^{\circ}\text{C}$, a presiones en el intervalo de 1 a 10 bares, en presencia de uno o varios catalizadores, o a una escisión reductora a temperaturas entre aproximadamente 20 $^{\circ}\text{C}$ y 100 $^{\circ}\text{C}$, a presiones de entre 1 y 10 bares en presencia de uno o varios catalizadores.