

192147



Quando se trata del éter-sal glicérico, se produce heptanal y ácido undecilénico.

5 - Estas raciones se producen a temperaturas relativamente altas, y se acompañan a reacciones secundarias que tienen por efecto disminuir el rendimiento de heptanal y de undecilenoato o de ácido undecilénico.

10 - Las reacciones secundarias que se producen se deben, principalmente, al calor que provoca la destrucción del heptanal y la deshidratación del ricinoleato en éteres-sales de los ácidos linoleico o linolénico.

15 - La presente patente concierne un procedimiento para la pirolisis de los éteres-sales ricinoleicos en el que las reacciones secundarias quedan muy reducidas, y que proporciona rendimientos óptimos de ácido undecilénico o de heptanal.

Este procedimiento consiste en hacer llegar el éter-sal ricinoleico en contacto con un cuerpo mantenido a una temperatura suficiente, para que el éter-sal se vaporice a medida de su llegada.

20 - Durante esta vaporización, que es prácticamente instantánea, una parte notable del éter-sal ricinoleico se transforma principalmente en heptanal y en éter-sal undecilénico.

25 - Los vapores, que constan en mayor parte de los dos productos de transformación del ricinoleato, mezclados con ricinoleato no transformado, se condensan tan rápidamente, como sea posible, por enfriamiento, se substraen así los productos de la reacción, y principalmente el heptanal, a la destrucción por la acción del calor. Los productos condensados van separados en sus constituyentes por destilación. Cuando queda ricinoleato que no ha reaccionado, el

30 -

192147



mismo va enviado de nuevo a la pirolisis.

La temperatura del cuerpo que sirve para producir la vaporización pirolizante según el procedimiento objeto de la patente, es de 400 hasta 650° C y, preferiblemente, de 5 - 500 hasta 600° C.

Entre las temperaturas de 400 hasta 650° C, el grado de transformación, es decir, la proporción de ricinoleato transformado, aumenta en función de la temperatura, mientras que el rendimiento de productos de reacción disminuye respecto a la teórica, así como se indica en el cuadro siguiente. Este cuadro indica, a título de ejemplo, el grado de transformación y los rendimientos obtenidos pirolizando ricinoleato de metilo.

	<u>Temperatura</u>	<u>Grado de transformacion</u>	<u>Rendimiento</u>
15 -	500	48 %	88 %
	550	70 %	86 %
	600	88 %	77 %
	650	96 %	63 %

Se puede efectuar la pirolisis en superficies metálicas calentadas. Sin embargo, la fundición, el hierro y el acero ejercen una acción catalítica desfavorable, y disminuyen el rendimiento; En cambio, las aleaciones de hierro, llamadas inoxidables que contienen níquel, cobalto, cromo, molibdeno, vanadio, tantalio, etc., convienen bien. Todos los otros metales o aleaciones, cuyos puntos de fusión son superiores a 650° C pueden ir empleados. Se pueden utilizar también materiales llamados refractarios tales como el cuarzo, ladrillos refractarios, etc... Sin embargo, los metales ofrecen la ventaja de ser mejores conductores térmicos que permiten una mejor transmisión del calor y una más grande unifor-

192147



midad de la temperatura de superficie.

- Se pueden utilizar cuerpos líquidos también, así como, por ejemplo, todos los metales o aleaciones fusibles a una temperatura inferior a 650° C (excepto el mercurio, cuyo punto de ebullición se encuentra debajo de la temperatura de reacción y, sus aleaciones también, que se descomponen a una temperatura inferior a 450° C con eliminación del mercurio en forma de vapor y a excepción de los metales alcalinos y alcalino-terrosos). Sales fundidas o mezclas de sales fundidas convienen igualmente, si son estables a estas temperaturas, y si no ejercen ninguna acción en los productos de la reacción.

- Se pueden utilizar numerosos tipos de aparatos para llevar a la práctica el procedimiento según la patente.
- 15 - Los siguientes ejemplos se dan solamente a título indicativo, pues la patente no se limita al empleo de un cualquier aparato, ni a un cualquier modo de calentamiento del aparato.

- El aparato puede constar de una solera calentada, metálica, o de metales refractarios, cubierta o no con una capa de metales, o de sales fundidos y, por encima de la que se encuentra una campana hermética, que lleva un tubo de escape y medios para llevar el producto para pirolizar en la superficie de la solera.

- Puede comprender también un tambor, rotatorio en una cámara hermética (calentada interiormente por resistencias eléctricas, por circulación de gases calientes o por cualquier otro medio apropiado). Se riega el tambor en una generatriz paralela a su eje, con el producto para pirolizar.

- Se puede utilizar todavía un baño de metal fundido, en el que están inmersos tubos por los que se hace llegar, con el auxilio de una bomba, el producto para pirolizar.

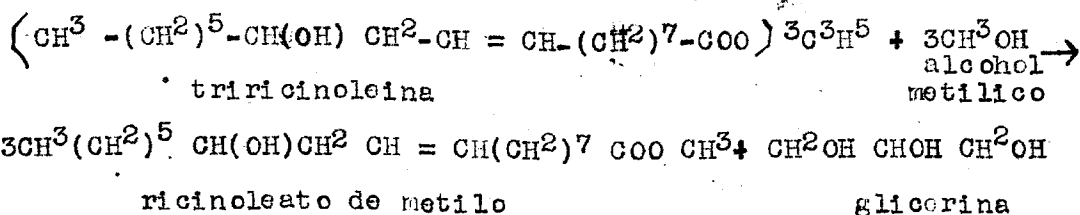


Los éteres-sales ricinoleicos sometidos a la pirolisis, de acuerdo con la patente, son, preferentemente, los de los monoalcoholes de menos de 6 átomos de carbono. Pero se puede someter, igualmente, a la pirolisis en las mismas condiciones, el mismo aceite de ricino que es, como sabido, constituido por éteres-sales glicéricos de ácidos grasos, entre los que domina el ácido ricinoleico.

Quando se someten a la destilación los productos de pirolisis del aceite de ricino, se obtienen cerca de 200 partes de enaltol y 180 partes de ácido undecilénico libre para 1.000 partes de aceite. El residuo de la destilación contiene undecilenato de glicerina que, después de la saponificación y de la liberación del ácido, o bien después de la transformación de los éteres-sales glicéricos en éteres-sales de alcoholes inferiores, por ejemplo en éteres-sales del alcohol metílico por alcoholisis, separación, por destilación, del éter-sal undecilénico formado y saponificación ulterior, proporciona todavía 40 partes de ácido undecilénico. (Las partes se entienden en peso).

Se pueden utilizar los otros éteres-sales del ácido ricinoleico, sea en el estado puro, sea en la forma de una mezcla, constituida por el conjunto de los productos de alcoholisis del aceite de ricino. Así como es sabido el alcoholisis consiste en transformar glicéridos en éteres-sales correspondientes de un alcohol escogido, por calentamiento, con un exceso de este alcohol en presencia de catalizadores ácidos o alcalinos. Por ejemplo, en el caso de la transformación de la triricinoleína en ricinoleato de metilo, la reacción se puede escribir en la forma siguiente:

192147



5 - El producto del alcoholisis del aceite de ricino queda constituido por los eteres-sales del conjunto de los ácidos grasos de este aceite.

Se indican, a continuación, a título de ejemplos, sin carácter limitativo, unos modos de ejecución del objeto del invento, a partir de aceite de ricino, con alcoholisis previa:

10 - EJEMPLO I.- Se calientan durante 4 horas a reflujo, 1 kg. de aceite de ricino, de calidad comercial normal, y 1 kg. de alcohol metilico que contiene 20 gr. de ácido sulfurico concentrado. Se vierte el producto de la reacción en 5 litros de agua. El ricinoleato de metilo bruto se separa y vá a formarse en la superficie del agua una capa aceitosa que se lava con agua que contiene un poco de carbonato de sodio, y después con agua pura. El ricinoleato de metilo bruto se seca después por calentamiento en el vacío hacia 100° C. Se obtiene así 1 kg. de ricinoleato de metilo bruto, constituido por los éteres-sales metilicos del conjunto de los ácidos que entran en la constitución del aceite de ricino.

Se piroliza este producto en un aparato constituido por un cilindro de cuarzo de 30 mm. de diámetro y de 150 mm. de altura, que está cerrado en su parte inferior y que está colocado, verticalmente, en un horno eléctrico. Este cilindro está inmerso por 80 mm. en el horno. Está guarnecido de plomo que, en el estado fundido, forma una capa de 50 mm. de altura. Está provisto de un tubo de escape seguido de un refrigerante descendiente, de un tubo de llegada, y de un pirómetro que está al mismo nivel de la superficie del plomo

192147

- 7 -



fundido. La temperatura en la superficie del plomo se mantiene a 550-560- C y se hace llegar, en el espacio de 5 horas 1 kg. de ricinoleato de metilo bruto. Se recoge cerca de 970 gr. de destilado que se somete a un fraccionamiento.

5 - Se separa, en primer lugar, la fracción que pasa hasta 100- C, bajo 15 mm. de Hg. Esta fracción contiene 190 gr. de heptanal a 90 %, que corresponde a cerca de 170 gr. de heptanal-puro. Se separan después, entre 130 y 135- C, bajo 5 mm., 300 gr. de undecilinato de metilo. El residuo de la
10 - destilación se envía de nuevo al aparato de pirolisis. En consecuencia de este nuevo ciclo, se obtiene todavía 41 gr. de heptanal y 92 gr. de undecilenato de metilo.

En definitiva, un kg. de aceite de ricino da, en estas condiciones 210 gr. de heptanal y 392 gr. de undecilenato
15 - de metilo, que corresponden a 365 gr. de ácido undecilénico.

EJEMPLO 2.- En el aparato descrito en el ejemplo I, se ha reemplazado el plomo con arena llamada de Fontainbleau (cuarzosa). Se ha efectuado la pirolisis entre 480 y 500- con una
20 - velocidad de 1 kg. en 6 horas. Se ha separado, en los productos de cracking: 159 gr. de enantol y 299 gr. de undecilenato de metilo.

El residuo de la destilación ha sido sometido a la pirolisis en las mismas condiciones como en la operación principal. El nuevo ciclo ha proporcionado 31 gr. de enantol y
25 - 36 gr. de undecilenato de metilo que lleva la cantidad de enantol obtenida a 190 gr. y 335 gr. de undecilenato de metilo para 1 kg. de eter-sal metílico del conjunto de los ácidos que constituyen el aceite de ricino.

EJEMPLO 3.- En el mismo aparato descrito en el ejemplo I,
30 - se ha reemplazado el plomo por un cilindro macizo de acero

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

192147

- 8 -



llamado inoxidable de 18 % de cromo y 8 % de níquel. La pirolisis ha sido efectuada a 550-570° con un nuevo ciclo a 600°, en 1 Kg. de producto de alcoholisis del aceite de ricino por el alcohol etílico.

- 5 - Se ha obtenido, para 1 kg. de mezcla de éter-sal etílico que constituye el aceite de ricino; 195 gr. de enantol y 385 gr. de undecilonato de etilo.

N O T A

=====

- 10 - En resumen la presente patente de introducción, recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

15 - 1a.- Procedimiento para la pirolisis de éteres-sales ricinoleicos, para la fabricación de heptanal y de ácido undecilénico o de ésteres-sales de este ácido, caracterizado porque se hace llegar el éter-sal ricinoleico en contacto con un cuerpo mantenido a una temperatura comprendida entre 20 - 400 y 650° C (preferiblemente entre 500 y 600° C) de manera que el mismo se vaporice a medida de su llegada, y se condensan, por enfriamiento, los vapores formados, siendo el cuerpo calentado prácticamente inerte respecto a la materia primera y a los productos de reacción.

25 - 2a.- Procedimiento, según la reivindicación 1a, caracterizado porque el cuerpo caliente es, o sea un cuerpo metálico sólido, preferentemente diferente de la fundición, del hierro o del acero ordinario, o sea un material refractario, o un metal o aleación de metales que se encuentran en forma fundida, a la temperatura de la pirolisis (a excepción del mercurio y de sus aleaciones y de los metales alcalinos o alcalinoterrosos), o bien, el referido cuerpo caliente, se constituye por sales fundidas.

30 - 3a.- Procedimiento, según la reivindicación 1a, caracterizado porque los éteres-sales sometidos a la pirolisis

192147



son los que forma el ácido ricinoleico con mono-alcoholes que contienen menos de 6 átomos de carbono.

5 - 4a.- Procedimiento, según la reivindicación 1a, caracterizado porque los éteres-sales ricinoleicos que se someten a la pirolisis se encuentran mezclados con éteres-sales de los otros ácidos que acompañan al ácido ricinoleico en el aceite de ricino.

10 - 5a.- Procedimiento según la reivindicación 4a, caracterizado porque las mezclas de éteres-sales que contienen los éteres-sales del ácido ricinoleico se obtienen por el alcoholisis del aceite de ricino.

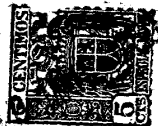
6a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el éster-sal ricinoleico pirolizado es el aceite de ricino.

15 - 7a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto obtenido por la pirolisis va sometido a una nueva pirolisis después de eliminar el heptanal del ácido undecilénico y de sus éteres-sales.

20 - 8a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ciclo de operaciones que consiste en separar el heptanal y los éteres-sales undecilénicos del ricinoleato no transformado, y en realizar un nuevo ciclo para los productos restantes después de esta separación, se continúa hasta que no se encuentran más
25 - éteres-sales ricinoleicos en los productos de reacción.

9a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la pirolisis del aceite de ricino, la separación del ácido undecilénico se obtiene,
30 - en parte por destilación y, en parte, por saponificación

192147



o alcoholisis de los productos que quedan, después de separar el heptanal y el ácido undecilénico contenidos en los productos de la pirolisis.

10a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PIROLISIS DE ETÉRES-SALES
5 - RICINOLEICOS".

Según se describe en la presente memoria que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16.de marzo de 1950.