

205218



MEMORIA DESCRIPTIVA  
DE UNA  
PATENTE DE INVENCION

205218

a favor del PATRONATO "JUAN DE LA CIERVA" DE INVESTIGACION TECNICA, residente en Madrid, Calle de Alcalá, 95, que solicita por término de 20 años para:

"NUEVO PROCEDIMIENTO PARA EL FRACCIONAMIENTO DE MEZCLAS DE SUSTANCIAS ORGANICAS POR MEDIO DE LA UREA, TIOUREA Y SUS ANALOGOS".

Inventores: Juan M. Martínez Moreno y Antonio Vázquez Roncero del INSTITUTO ESPECIAL DE LA GRASA Y SUS DERIVADOS.

La urea presenta la propiedad de formar, en determinadas condiciones, compuestos de adición con numerosos tipos de sustancias orgánicas. La capacidad de una molécula orgánica para formar esta clase de compuestos está determinada por la estructura y tamaño de la misma en mucho mayor grado que por su naturaleza química. Para que una sustancia sea activa en este sentido, ha de tener una cadena recta de cinco o seis átomos de carbono como mínimo, y no estar ramificada ni ser muy insaturada. Esta particularidad, unida a la facilidad de formación y descomposición de los productos resultantes con recuperación de la urea y del producto orgánico adicionado a ella, permite establecer un método de fraccionamiento de mezclas de productos orgánicos, basado en un criterio distinto de los utilizados hasta ahora. Así, en la separación por destilación, es la tensión de vapor el factor fundamental que permite el fraccionamiento; en la extracción por disolventes, la solubilidad en determinados líquidos de moléculas con distinta polaridad es lo que hace posible la separación; la relación entre la solubilidad y la temperatura es el fundamento de la cristalización fraccionada, mientras que en el método que describimos, la estructura de la cadena carbonada y, particularmente, su grado de ramificación, es el criterio determinante para el fraccionamiento.



Analogamente a la urea, la tiourea forma compuestos de adición con muchas sustancias orgánicas, que presentan la misma facilidad de formación y descomposición. Ocurre, como en el caso de la urea, que el factor esencial para que un compuesto se adicione a la tiourea es la estructura del mismo, mientras que su carácter químico tiene una influencia totalmente secundaria; pero existe una diferencia esencial en las exigencias de estructura ya que, para que una molécula orgánica forme compuestos de este tipo con la tiourea, ha de poseer su esqueleto carbonado un cierto grado de ramificación o tener naturaleza cíclica. Por lo tanto, los procesos de separación con urea y tiourea se complementan mutuamente.

Llamamos "cristalización extractiva" a este <sup>único</sup> método de fraccionamiento que se puede definir como la "separación selectiva de compuestos de tipos estructurales ~~en~~ específicos, mediante la urea y sus análogos".

La formación de los compuestos de adición se consigue poniendo en íntimo contacto la urea o tiourea con la mezcla a resolver. La urea y tiourea pueden emplearse sólidas o bien ~~en~~ en sus soluciones saturadas en agua o alcoholes, y la mezcla a resolver puede emplearse sola, si es líquida, o disuelta en un medio que no forme complejo y que conviene que no sea miscible con el disolvente empleado para la urea (por ej. éter, benceno o éter de petróleo ligero), aunque esta condición no es imprescindible para lograr la formación del complejo y sólo afecta a los rendimientos. La mezcla se agita a la temperatura ordinaria durante un tiempo más o menos largo, según la naturaleza de la mezcla. El proceso es ligeramente exotérmico. La cantidad de urea que debe emplearse es de tres a cinco veces el peso del componente orgánico activo, la relación entre la mezcla y el disolvente puede oscilar ~~en~~ de 1:1 a 1:20. Si se utilizan urea o tiourea sólidas para la reacción, es muy ~~conveniente~~ conveniente humedecerlas con algo de agua o ~~alcoholes~~ alcoholes para facilitar el contacto, permitiendo así una reacción más fácil. En determinados casos pueden ~~emplearse~~ emplearse otros procedimientos como son: disolver la urea en el componente orgánico o bien éste en una solución saturada de urea en alcoholes. El compuesto de adición se separa al enfriar, o bien, si el componente orgánico es muy volátil, basta dejar la urea o tiourea en contacto con sus vapores en un desecador durante varios días.

Una vez formado el complejo, se separa por filtración y se lava convenientemente con un disolvente que no lo disocie para separar la



fracción de sustancia inactiva que queda englobada en la masa cristalina. En el filtrado y en el líquido de lavado se encuentra el compuesto inactivo. Una vez lavada y seca la masa cristalina se puede proceder a su descomposición. Esta se consigue por una de los siguientes procedimientos: destilación (cuando el compuesto adicionado es volátil), arrastre con vapor de agua, o tratamiento con un disolvente de la urea, del compuesto adicionado o de ambos a la vez; de estos el mas efectivo y mejor es el agua, no sólo por su economía sino por ser el mejor disolvente de la urea. Para la disociación, se coloca el complejo con una cantidad de agua suficiente para disolver toda la urea que contenga y se calienta. La urea se disuelve y el compuesto adicionado se separa, pudiendo filtrarse, si es sólido, o mejor, extraerlo con un disolvente adecuado.

Los compuestos orgánicos que forman este tipo de combinaciones de adición con la urea son, en general, todos los alifáticos de cadena recta con una longitud mínima de cinco o seis átomos de carbono, sin importar mucho el grupo funcional a que pertenezcan. Se consiguen complejos con los hidrocarburos, alcoholes, éteres, aldehidos, cetonas, ácidos mono y dicarboxílicos y ésteres. Igualmente son activos muchos hidrocarburos no saturados, halogenuros, aminas, nitrilos, tioalcoholes y tioéteres. Los compuestos ramificados son, en general, inapropiados para formar compuestos de adición con la urea, a menos que la sustancia lleve como sustituyente una cadena alifática larga y no ramificada.

La tiourea forma compuestos de adición con las isoparafinas que presentan un cierto grado de ramificación ( como por ej. el 2,2,4-trimetilpentano), con los naftenos (como el ciclopentano) o derivados de ellos y con otros hidrocarburos con estructura cíclica como la decalina, mentano, pinano y vanfano. Igualmente son activos los alcoholes, cetonas y derivados halogenados de hidrocarburos alicíclicos o terpénicos como el cloruro de ciclohexilo, la ciclopentanona, mentona, alcanfor y pulegona. Los derivados halogenados con varios átomos de halógenos en el mismo carbono, se adicionan también a la tiourea.

La formación de complejos de urea y tiourea puede aplicarse a la separación de dos tipos de mezclas: a) Mezclas en las que algunos de los componentes forman complejos y otros no. Naturalmente éstas son las más fáciles de separar, según el procedimiento general descrito anteriormente. b) Mezclas en las que existen varios compuestos



100

activos pero que reaccionan con distinta velocidad y que pueden estar mezclados o no con sustancias inactivas. En estos casos se puede conseguir una adición fraccionada modificando determinadas condiciones de la operación como son: la concentración, la agitación, la temperatura y, sobre todo, la cantidad de urea. Utilizando la

105

cantidad necesaria, no de una vez, sino en ~~diversas~~ diversas porciones en operaciones sucesivas, se consiguen separaciones buenas de sustancias comprendidas dentro de una misma serie ~~homóloga~~ homóloga.

110

La "cristalización extractiva", tanto con urea como con tiourea, se puede aplicar a la industria del petróleo para separar fracciones de composición determinada. En las industrias de materias grasas, la formación de complejos de urea se presta a las siguientes separaciones: a) aceite neutro de ~~ácidos~~ ácidos grasos libres. b) ácidos grasos oxidados y no oxidados. c) ésteres de alcoholes alifáticos y triglicéridos. d) ácidos chaulmoógrico de otros ácidos lineales. e) ácidos grasos de ácidos resínicos, y otras separaciones análogas.

115

La cristalización extractiva con la tiourea presenta su mayor campo de aplicación en la industria de aceites esenciales, particularmente en la separación de compuestos de tipo canforáceo de los compuestos alifáticos.

120

Por modificaciones adecuadas del proceso descrito se puede conseguir una aplicación más general. Por ejemplo, se pueden combinar los tratamientos de urea y tiourea, intercalar en determinados momentos de proceso otros métodos separativos como la adición de disolventes que ~~precipiten o extraigan~~ precipiten o extraigan los

125

productos que convenga eliminar de un tratamiento posterior, o bien, obtener derivados apropiados, antes del tratamiento con urea o tiourea, de los que una vez separados, se puedan recuperar el compuesto primitivo.

205218



REIVINDICACIONES

130 1ª.-NUEVO PROCEDIMIENTO PARA EL FRACCIONAMIENTO DE MEZCLAS DE SUSTANCIAS ORGANICAS POR MEDIO DE LA UREA, TIUREA Y SUS ANALOGOS, consistente en ponerlas en contacto con urea o tiourea sólidas o con sus disoluciones saturadas en agua o alcoholes, con lo que tiene lugar la formación de compuestos de adición de un nuevo tipo.

135 2ª.- NUEVO PROCEDIMIENTO PARA EL FRACCIONAMIENTO DE MEZCLAS DE SUSTANCIAS ORGANICAS POR MEDIO DE LA UREA, TIUREA Y SUS ANALOGOS, caracterizado por el filtrado y lavado de los compuestos antes descritos para separarlos de los productos que no han reaccionado.

140 3ª.- NUEVO PROCEDIMIENTO PARA EL FRACCIONAMIENTO DE MEZCLAS DE SUSTANCIAS ORGANICAS POR MEDIO DE LA UREA, TIUREA Y SUS ANALOGOS, caracterizado porque una vez lavada y seca la masa cristalina se consigue la descomposición de estos compuestos de adición, con recuperación de los componentes, por medio de la destilación (cuando el compuesto adicionado es volátil); por arrastre con vapor de agua, o por tratamiento con un disolvente de la urea del compuesto adicionado, o de ambos a la vez.

150 4ª.- NUEVO PROCEDIMIENTO PARA EL FRACCIONAMIENTO DE MEZCLAS DE SUSTANCIAS ORGANICAS POR MEDIO DE LA UREA, TIUREA Y SUS ANALOGOS.

De conformidad en un todo con lo expuesto en el cuerpo de esta Memoria descriptiva que consta de cinco hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 2 Septiembre 1952