

2265 93

226593

9 FEB. 1956



FEB. 1956

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de Prof. DR. DR. e.h. KARL ZIEGLER, de nacionalidad alemana, residente en Kaiser Wilhelm-Platz 1, Mülheim/Ruhr, por:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE GASES Y LIQUIDOS,
EN PARTICULAR DE OLEFINAS".

Por una serie de inventos, se ha hecho posible el empleo de combinaciones organometálicas, como los sodio-alcoholes y sodio-arilos o las combinaciones orgáni

226593



cas del aluminio, con finalidades técnicas en cantidades mucho mayores de lo que antes era posible.

Puesto que, en general, en el caso de las citadas combinaciones metálicas, se trata de sustancias muy sensibles y con gran capacidad de reacción, la realización práctica de reacciones que utilizan estos medios tendrán exigencias mucho mayores de las que conocia hasta ahora la técnica en muchos de los procesos usuales desde hace mucho tiempo, a menudo en la pureza de las sustancias que entran en contacto con las combinaciones orgánicas metálicas, o en los productos auxiliares que quizá son necesarios para las transformaciones, como disolventes, gases protectores, etc. En la patente alemana 878.560 se ha propuesto salvar las dificultades producidas por posibles impurezas, en el caso de la polimerización de etileno con aluminio-alcoholes como catalizadores, sometiendo el etileno a un tratamiento previo con compuestos organometálicos en condiciones en las cuales todavía no es posible una transformación del propio etileno. Es evidente que a una purificación como esta pueden someterse, no solamente el etileno, sino también otras sustancias gaseosas o líquidas destilables. Con ello se eliminaron todas las impurezas que reaccionarían con los compuestos organometálicos en el propio proceso definitivo proyectada, y que descompondrían una parte del compuesto organometálico reaccionante.

Esta forma de proceder, de la manera indicada en la citada Patente, presenta, sin embargo, ciertas difi-

2

226593



5 cultades. Si un procedimiento semejante de purificación debe ser aceptable económicamente, solamente pueden emplear se los agentes de purificación organometálicos más baratos. Estos son, sin embargo, en el estado actual de la técnica, exclusivamente los compuestos orgánicos del aluminio, pues 10 to que según el procedimiento de las Solicitudes de Patente 219.859, 221.203, 221.293 y 221.328 son hoy asequibles, sin duda mucho más fácilmente y a precios más reducidos que todas las demás combinaciones organometálicas, por adición 15 directa de hidrógeno, elefinas y aluminio.

20 Cuando de acuerdo con estas consideraciones, se intenta utilizar aluminio-alcoholes como lavadores de gases, o cuando se trata de garantizar la pureza total de disolventes por destilación de estos, después de la adición 25 de aluminio-trialcoholes, se tropieza con la dificultad de que los aluminio-alcoholes poseen una presión de vapor apreciable. Al hacer pasar los gases, no sólo se eliminan las impurezas, sino que también el gas contiene después de pasar por aluminio-trialcoholes cierta cantidad de vapor de aluminio-trialcoholo, la cual puede actuar desfavorablemente en las condiciones de las reacciones proyectadas después, p. ej., cuando para las reacciones proyectadas es precisa una dosificación muy exacta del compuesto organometálico a emplear. La misma propiedad, la volatilidad, naturalmente 30 dificulta también la purificación de líquidos, porque pueden destilar también ciertas porciones de aluminio-alcoholo. Finalmente, la posibilidad de utilización de aluminio-trialcoholes está todavía limitada por el siguiente motivo:

226593



Las olefinas son capaces de dar con frecuencia determinadas reacciones con los aluminio-trialcoholes. La naturaleza de tales reacciones se describe en la Patentes alemanas 878.560 y 917.006. Si se quiere lograr solamente una purificación de las olefinas, sin que haya ninguna transformación en el sentido de las dos Patentes citadas, la temperatura del agente de purificación no debe exceder de 100°, y ya esta temperatura es objeccionable, por ejemplo, para el etileno. Se ha encontrado que hay una serie de impurezas, a las que pertenece p. ej. el óxido de carbono que no reaccionan con los agentes de purificación organometálicos hasta aquellas temperaturas a las que empieza también la transformación de la olefina; así en este caso, o no se logra una purificación completa o se pierde cierta cantidad de olefina en polimerizaciones u otras reacciones difícilmente controlables.

Se ha descubierto ahora, que pueden evitarse todas estas dificultades cuando se utilizan como agentes de purificación, no los propios aluminio-trialcoholes, sino combinaciones complejas de aluminio de fórmula general $Me(AlR_2XY)$, en donde Me representa un metal alcalino, R un resto alcoholilo, X un resto alcoholilo o hidrógeno e Y un resto alcoholilo, hidrógeno o flúor.

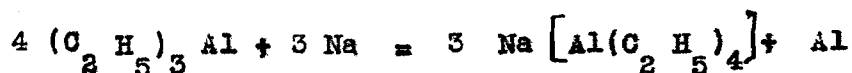
Combinaciones complejas de este tipo pueden obtenerse de diferentes maneras, la más sencilla cuando se mezcla con agitación un aluminio-trialcoholilo con sodio metálico a una temperatura de 120-150°, con lo cual en el caso de uti

- 4 -

226593



lizar aluminio-trietilo tiene lugar la reacción siguiente:



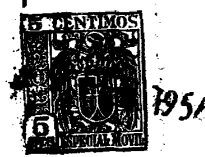
5 (compárese con Grosse y Mavity, The Journal of Organic Chemistry, 5, (1940), pág 111). De manera similar trans-
curren con éxito reacciones análogas con todos los alumi-
nio-trialcoholes. Puede ocurrir también que durante esta
10 reacción se separen parte de los grupos alcohol como ole-
finas, formándose entonces, totalmente o en parte, hidruros
de sodio-aluminio-alcohol de fórmula $\text{Na} [\text{Al}(\text{R})_3\text{H}]$. Semejan-
te curso de la reacción se observa, p. ej., al utilizar
aluminio-trisobutilo. Finalmente, se pueden obtener también
15 combinaciones complejas semejantes por adición de hidruro
de sodio al aluminio-trialcohol o al hidruro de aluminio-
dialcohol. En el segundo caso se forman hidruros de sodio
aluminio-dialcohol, p. ej., a partir del hidruro de diiso-
butil-aluminio e hidruro de sodio, la combinación $\text{Na} [\text{Al}$
20 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}]$ (Iso-combinaciones).

Además, de acuerdo con la patente alemana
925.384, los aluminotrialeholes o hidruros de alcohol
se pueden fundir con fluoruros alcalinos para dar combina-
ciones complejas que contienen flúor. Por regla general,
para la obtención de estos agentes de purificación es pre-
25 ferible el procedimiento primeramente citado de fusión de
aluminio-trialcoholes con sodio.

El progreso especial que supone la utilización

-5-

226593



de estos agentes de purificación se basa en los siguientes:

1) Estos compuestos no son volátiles. Sus vapores no pueden por lo tanto mezclarse con los de los gases o líquidos que se purifican.

2) Debido a una unión compleja del aluminio-alcoholo con hidruro de sodio o sodioalcoholo, la reactividad de las combinaciones aluminicas frente a las olefinas disminuye muy fuertemente; p. ej., puede ocurrir fácilmente que cuando el etileno a una presión entre 100 y 200 atmósferas, entra en contacto con, p. ej., aluminio-trietilo a 120°, reaccione violentamente con explosión, con lo cual, a causa de la enorme elevación de temperatura, tiene lugar una descomposición del etileno en carbono e hidrógeno como reacción principal. Utilizando las citadas combinaciones complejas, no tienen lugar nunca semejantes reacciones explosivas. Estos compuestos no reaccionan con el etileno ni otras olefinas hasta temperaturas bastante elevadas, de unos 200°, y aun entonces no tienen lugar nunca explosiones. Por otra parte, es un hecho comprobado que las combinaciones complejas absorben totalmente a temperaturas entre 100° y 120° todas las impurezas que reaccionarían de algún modo con los metal-alcoholos, haciéndolas con ello inofensivas. Gases, disolventes, pero especialmente las olefinas, se obtienen mediante las citadas combinaciones complejas de aluminio en un estado de pureza extraordinariamente

- 6 -

226593



5 elevado, con lo cual la utilización de gases y especial-
mente de olefinas y disolventes no presentan más difi-
cultades ni complicaciones en las reacciones con compues-
tos organometálicos posteriores a las operaciones de la-
vado. En el procedimiento según este invento, no es nece-
sario utilizar tales combinaciones complejas en forma ho-
megénea. Evidentemente, son también utilizables mezclas
arbitrarias, especialmente también mezclas de alcalialumi-
nio-tetraalcoholes con fluoruros de alcalialuminio-trial-
10 coholes.

Otro perfeccionamiento del procedimiento de es-
te invento consiste en la utilización de una mezcla de alcali-
aluminio-tetraalcoholes con un fluoruro alcalino pulveriza-
do. Esta mezcla ofrece, en especial en la purificación de
15 etileno, la siguientes ventajas: Ocurre a veces que los sodios
aluminio-tetraalcoholes se comportan, en las reacciones con
otras sustancias, como una mezcla de aluminio trialcoholes y
sodio-alcoholes. En estos casos, reaccionan entonces en pri-
mer lugar los sodio-alcoholes con las sustancias en cuestión
20 y quedan aluminio-trialcoholes sobrantes. Estos podrían en-
tonces inducir al etileno a explosión, del modo descrito an-
teriormente, en las condiciones quizá apropiadas existentes.
En presencia de fluoruro alcalino, los aluminio-trialcoholes,
que pueden quedar libres, quedarán retenidos en estos casos
25 en forma de combinaciones complejas del fluoruro alcalino,
asegurándose así una acción completamente uniforme del agen-
te de purificación.

- 7 -

226593



El nuevo procedimiento de lavado es también especialmente apropiado para la purificación de etileno y propileno con objeto de preparar polímeros plásticos de etileno mediante catalizadores mixtos organometálicos.

5

Ejemplo I

Purificación de propileno-(I) con la sal compleja I.

10

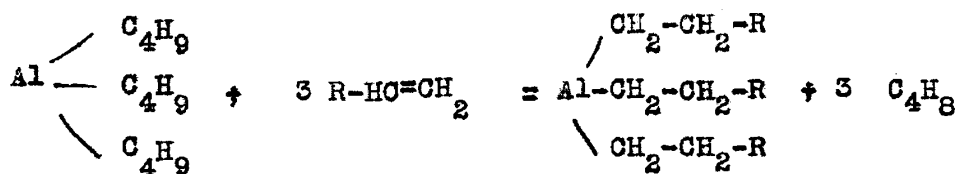
Los ensayos de purificación de olefinas y disolventes se llevaron a cabo con un gran número de sales complejas organometálicas, todas las cuales presentaron el mismo efecto favorable.

Fácilmente asequible y de manejo práctico es, en particular, la sal compleja obtenida como sigue:

15

Olefinas de cracking, con un margen de ebullición de 180°-250° y un contenido de alrededor del 50% de α -olefinas, se calentaron a 120° con aluminio-triisobutila, con lo cual se lemina isobuteno con formación de aluminio-trialcohilos por medio de las α -olefinas:

20



25

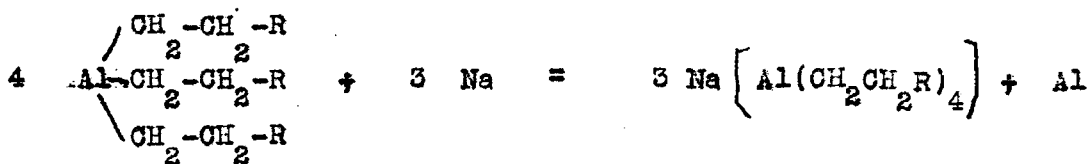
Los aluminio-trialcohilos obtenidos se trataron con sodio a 140°. Con esto se forma la sal compleja I deseada, en forma de un líquido viscoso.

- 8 -



226593

-9 FEB 6



5

Los hidrocarburos sobrantes se destilaron en vacio. Con esta sal compleja I se llevaron a cabo también los ejemplos 2 y 3.

10

El procedimiento más sencillo para determinar cuantitativamente las impurezas que descomponen los compuestos organometálicos es el siguiente:

En el caso de disolventes, la valoración con solución etérea de fenilisopropil-potasio.

15

En el caso de gases, haciendo pasar el gas a ensayar a través de una solución etérea de fenilisopropil-potasio, hasta desaparición de la coloración roja (Ziegler y Schnell, A. 437.265 (1924)).

20

Las impurezas totales (O, H₂O, CO, etc.) se calcularon en todos los ejemplos, para simplificar, como contenido en oxígeno en los gases, como contenido en agua en los disolventes, y se dan en % en peso.

25

En el análisis de propileno bruto, 25 ccm de gas decoloraron 2 ccm. de una solución de fenilisopropil-potasio 0,01 molar. Esto corresponde aproximadamente a un contenido en oxígeno de 0,27%. Después de intercalar una torre de lavado calentada a 120°, que contenía la sal compleja I, fueron necesarios 8.200 ccm de propileno purificado para decolorar la solución de fenilisopropil-potasio, lo que co-

-9-

226593-9 FEB



responde a un 0,0022% de impurezas.

Ejemplo 2

5 El grado de pureza de etileno se ensayó, determinado el rendimiento espacio-tiempo en dos instalaciones de polimerización paralelas.

Utilizando etileno no purificado previamente, se obtuvieron 218 g de polímero; en el caso de etileno purificado, 320 g. La mejora supone una relación de 3:2.

10

Ejemplo 3

6,2 ccm de solución de fenilisopropil-potasio 0,02 molar, se decoloraron por 800 mg. de hexano comercial. Esto comprende a un contenido en agua de 0,28%.

15

Después de dos horas de ebullición con la sal compleja I, se decoloraron sólo 0,3 ccm de solución de fenilisopropil-potasio por 8 g de hexano. Esto comprende a 0,0013% de agua.

20

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania, en 10 de Febrero de 1.955, bajo el núm. Z 4714 IVd/120, se acoge a los beneficios del artículo 51, del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10



226593

NOTA

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- Un procedimiento para la purificación de gases y líquidos, en particular de olefinas, caracterizado porque se utilizan como agentes de purificación combinaciones complejas de aluminio de fórmula general $Me(AIR_2 XY)$ o mezcla de ellas, en donde Me representa un metal alcalino, R un resto alcoholilo, X un resto alcoholilo o hidrógeno e Y un resto alcoholilo, hidrógeno o flúor.

25 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan mezclas de alcalialuminio-tetraalcoholilos con fluoruros de alcalialuminio-trialcoholilo.

- 11 -

226593



FEB. 1956

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utilizan alcalialuminio-tetraalcoholes mezclados con fluoruros alcalinos finamente pulverizados.

5 4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se hace la purificación a temperaturas por debajo de 200°, de preferencia entre 100° y 120°.

10 5.- Un procedimiento para la purificación de gases líquidos, en particular de olefina.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de doce hojas escrita a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 FEB. 1956

P. A.

Alberto de Elzaburu

- 12 -