

227594/6



227594

P-14.374

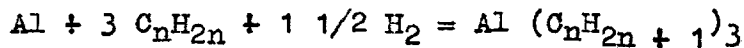
MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
PATENTE DE INVENCION en España  
por 20 años  
a nombre de

PRO. DR. DR. KARL ZIEGLER, de nacionalidad alemana, residen-  
te en Kaiser-Wilhelm 1, Mulheim, Ruhr, Alemania, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HIDRUROS DE DIALCOHIL-  
ALUMINIO Y TRIALCOHILOS DE ALUMINIO"

El invento se refiere a la fabricación de dialcohol-  
aluminohidruros y trialcoholos de aluminio.

En las Patentes españolas Nos. 219.859, 221.203 y  
221.328, se ha descrito un procedimiento para la fabricación  
5 de trialcoholos de aluminio, según el cual se combinan alu-  
minio, olefinas e hidrógeno, según la ecuación



para formar directamente trialcoholos de aluminio. En esta  
reacción puede aceptarse en su primera fase una formación  
de hidruro de aluminio. El hidruro de aluminio es definiti-

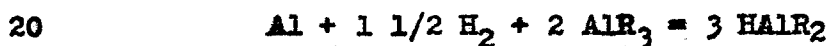
227594



vamente estabilizado en forma de trialcohilo de aluminio por la adición de las olefinas en el momento de su producción. La formación de hidruro de aluminio a partir de aluminio e hidrógeno no es posible directamente ya que, como es sabido, el hidruro de aluminio obtenido de modo indirecto, se descompone ya a temperaturas inferiores a 100° en aluminio e hidrógeno.

Se ha descubierto ahora que se puede hacer reaccionar directamente entre sí aluminio e hidrógeno en una forma todavía diferente a la arriba descrita. De acuerdo con el invento, se calienta aluminio con un trialcohilo de aluminio e hidrógeno y la solución obtenida de un hidruro de dialcoholaluminio se trata eventualmente con una olefina. Para ello, adecuadamente, el aluminio está presente en forma finamente dividida.

Al calentar aluminio con un trialcohilo de aluminio e hidrógeno se absorbe una cantidad de hidrógeno equivalente al aluminio, desde la mezcla, y se forma, de acuerdo con la ecuación siguiente, un hidruro de dialcoholaluminio:



Puede partirse también esta reacción del supuesto de que en la primera fase se forma hidruro de aluminio. Este hidruro de aluminio es estabilizado por la reacción



a hidruro de dialcohol aluminio. Los hidruros de dialcoholaluminio, de modo muy general, son mucho más resistentes al calor que el propio hidruro de aluminio.

#### Ejemplo 1

90 grs. de granalla de aluminio (10 gramo-equivalen-

227594



1056

tes) se muelen en húmedo durante 24 horas en un molino de  
bolas lleno de nitrógeno, con 6 moles (= 684 grs.) de tri-  
etilo de aluminio. Luego, se pasa la suspensión a un auto-  
clave de 2 litros lleno de nitrógeno, y se inyecta a conti-  
5 nuación hidrógeno hasta unas 250 atmósferas. Ahora se ca-  
lienta con agitación o rotación del autoclave a 100-110°,  
descendiendo la presión al cabo de 3-4 horas a unas 80 at.  
Cuando ya no desciende más la presión del hidrógeno, se deja  
enfriar y se expande el hidrógeno. Ahora se extrae el conte-  
10 nido líquido del autoclave que, por impurificaciones del alu-  
minio empleado, está coloreado de oscuro, bajo nitrógeno.  
El producto de reacción puede separarse de estas impurezas  
fácilmente por destilación, centrifugación o filtración. Al  
destilar a alto vacío, se obtienen 700 grs. de hidruro de  
15 dietilaluminio casi puro (punto de ebullición 45-50° a 10<sup>-3</sup>  
mm. Hg) el cual está impurificado con sólo poco aluminotri-  
etilo.

#### Ejemplo 2

Se obtiene primero, por pulverización de aluminio  
20 fundido y que sale de una tobera con un gas indiferente una  
suspensión de aluminio finamente dividido con superficie  
muy activa en tripropilo de aluminio el que, después de re-  
tirar una parte del tripropilo de aluminio, contiene 10% de  
aluminio. 100 grs. de la suspensión se llevan a un autoclave  
25 lleno de nitrógeno de 500 cc. de capacidad. Luego se inyec-  
tan 60 atm. de hidrógeno y el autoclave se calienta con agi-  
tación o rotación a 125-130°. La presión desciende al cabo  
de 6-7 horas a 30 atm. Después de enfriar, se expande el hi-

227594



drógeno. El producto de reacción líquido se expulsa del autoclave, primero en el vacío se liberta de hidrógeno disuelto y, finalmente, se destila en alto vacío. Se obtienen unos 100 grs. de hidruro de dipropilaluminio prácticamente puro, que es un líquido incoloro que se inflama espontáneamente.

### Ejemplo 3

Al igual que en los Ejemplos 1 o 2, se prepara una suspensión de 30 grs. de aluminio finamente dividido en 1070mgrs. de tridodecilo de aluminio, y se lleva la suspensión a un autoclave lleno de nitrógeno, de 2 litros de capacidad. Se inyecta ahora hidrógeno a 100 atm. y se calienta el autoclave sacudido o girado a 110-115°. Al cabo de varias horas desciende la presión de hidrógeno hasta 40 atm. Si no tiene lugar disminución ulterior de la presión, se deja enfriar a unos 50°, se expande el hidrógeno y se saca el contenido, caliente a 40-50° aproximadamente, del autoclave. Se filtra (siempre bajo nitrógeno) en caliente de las impurezas del aluminio y de los restos de aluminio no modificado, y así se obtiene un líquido que al enfriar a 10-20°, se solidifica y luego al calentar entre 30 y 40° funde de nuevo. El material contiene 6,3% de aluminio (calculado para  $(C_{12}H_{25})_2 AlH$  7,4% Al). Al descomponer con agua quedan libres por 0,366 grs. = 1 milimol exactamente 22,4 c.c. de hidrógeno.

### Ejemplo 4

Como en los Ejemplos 1 o 2, se prepara una suspensión de 30 grs. de aluminio finamente dividido en 150 grs. de trimetilo de aluminio y se lleva la suspensión a un autoclave

227594



1056

llenó de nitrógeno de 500 c.c. de volumen. Después de inyectar hidrógeno hasta 250 atm., se calienta al autoclave con agitación o rotación a 120-130°. Al cabo de unas pocas horas la presión desciende a unas 120 atm. Al terminar la reacción, que se puede reconocer en que la presión de hidrógeno ya no desciende, se deja enfriar a unos 50°, se expande el hidrógeno y se deja salir bajo nitrógeno el hidruro de dimetilaluminio que a 50° todavía es bastante fluido. A la temperatura ambiente el producto de reacción es un líquido muy viscoso que por destilación en el vacío puede separarse de las impurezas (p.eb. 60-61° a 16 mm. Hg). Se obtienen unos 165 grs. de hidruro de dimetilaluminio.

#### Ejemplo 5

Como se ha descrito en los Ejemplos 1 o 2, se obtiene una suspensión de 150 grs. de aluminio en 2 Kgs. de triisobutilo de aluminio y se lleva a reacción en un autoclave lleno de nitrógeno de unos 5 litros de capacidad a 110-115° con hidrógeno a 100 atm. de presión. Después de 5-6 horas, la presión de hidrógeno ha descendido hasta unas 20 atm. Ahora se expande el hidrógeno, el producto de reacción líquido se retira del autoclave bajo nitrógeno y después de retirar el hidrógeno disuelto se destila en alto vacío (p. eb. 105°C/2.10<sup>-1</sup> mm. Hg). Se obtienen unos 2,1 Kgs. de un hidruro de diisobutilaluminio.

El procedimiento del presente invento ofrece las siguientes ventajas técnicas:

Según el procedimiento ya propuesto para la obtención de hidruros de dialcoholaluminio eran hasta ahora particularmente accesibles sólo hidruros de dialcoholaluminio de la clase

227594



5 del diisobutilhidruro de aluminio, ya que éstos se forman a partir de compuestos de la clase del trisobutilo de aluminio de modo especialmente sencillo por simple disociación de isobutileno al calor. Tal procedimiento ha sido descrito en la solicitud de Patente alemana No. Z 4269 IVc/12 o). Según el invento, es posible obtener también fácilmente hidruros de dialcoholaluminio si los mismos llevan sustituyentes no ramificados, especialmente alifáticos primarios, en la posición alfa.

10 También el procedimiento de acuerdo con el invento representa un progreso considerable para la obtención de determinados trialcoholos de aluminio. La obtención, ya propuesta, de trialcoholos de aluminio a partir de aluminio, hidrógeno y olefinas, transcurre de modo especialmente suave efectivamente sólo con hidrocarburos ramificados de la clase del isobutileno. Al emplear etileno y etilenos de simple sustitución, se producen dificultades al realizar el procedimiento, ya que el mismo debe practicarse en condiciones en las cuales el etileno y los etilenos de simple sustitución siguen reaccionando con los trialcoholos de aluminio formados como productos de la  
15  
20 reacción.

25 Por otra realización del procedimiento de acuerdo con el invento es ahora posible, en la transformación de etileno y de etilenos monosustituídos, llevar a cabo la acción del hidrógeno y la adición de las olefinas en fases separadas. En este caso la adición de las olefinas se realiza en el hidruro de dialcoholaluminio en condiciones muy suaves, más que en la absorción de hidrógeno. Por el procedimiento de acuerdo

227594



1956

con el invento se evita asimismo que las olefinas y el hidrógeno se encuentren en una mezcla de reacción, de modo que no pueden tener lugar reacciones secundarias que conduzcan a hidrocarburos saturados.

5           Adecuadamente, la obtención de los trialcoholos de aluminio se realiza en un proceso cíclico que se describirá en lo que sigue para el caso especial de la fabricación de trietilo de aluminio, pero que, correspondientemente, también vale para otras olefinas.

10           En el proceso cíclico se unen entre sí dos torres de reacción resistentes a la presión, en forma adecuada. En la primera torre se realiza la reacción entre aluminio, trietilo de aluminio e hidrógeno y el producto líquido de la reacción se pasa luego a la segunda torre de tal modo que no llegue  
15 a la segunda torre de reacción más que el mínimo posible de hidrógeno, preferentemente ninguno. Partes del aluminio metálico, en cambio, pueden llegar sin inconveniente a la segunda torre de reacción.

20           Adecuadamente, en la primera torre de reacción se mantiene una temperatura de reacción entre 100 y 150°. a una presión de hidrógeno de, adecuadamente, más de 20 atm. Los límites de la presión hacia arriba son determinados solamente por la resistencia de la torre de reacción. La temperatura de la reacción en la segunda torre se mantiene considerablemente por debajo, de 50-80°, adecuadamente a 60-65°. En esta  
25 torre se reúne entonces la mezcla de reacción con etileno. La presión del etileno puede variar también dentro de amplios límites. Se puede asimismo emplear etileno de presión atmos-

227594



1956

férica. Es esencial que entre la temperatura que ha de mantenerse en la segunda torre, la presión de etileno a emplear y el rendimiento-espacio-tiempo a conseguir en la segunda torre existan ciertas relaciones. Por lo general, la presión del etileno no precisa rebasar 10-20 atm. Se puede tener éxito con las temperaturas antes citadas. Pero si la temperatura se eleva a unos 90-100° y se le da a la torre un volumen suficientemente grande, entonces basta el sencillo paso del etileno a presión normal. Por la transferencia del hidruro de aluminodietilo en trietilo de aluminio tiene lugar en la segunda torre un considerable aumento de volumen y se puede retirar continuamente de la segunda torre el trietilo de aluminio recién formado. Es conveniente combinar esta retirada del trietilo de aluminio recién formado con la aportación continua de aluminio a la primera torre de reacción.

Como ya hemos dicho, es adecuado, en el procedimiento del invento, emplear el aluminio en forma finamente dividida. El método, más activo con mucho, para transformar el aluminio en un estado de fina división y muy reactivo, es la pulverización de aluminio licuado por medio de una corriente de un gas indiferente a presión directamente en el trietilo de aluminio. Se puede pulverizar asimismo en un disolvente indiferente que contenga adecuadamente algunas unidades por ciento de trietilo de aluminio. En tal procedimiento de pulverización es conveniente mover rápidamente en ciclo el líquido en el cual es pulverizado el aluminio. En tal procedimiento cíclico se inyecta aluminio en un punto, que se deposita en otro punto del ciclo. En el punto de depósito se puede obtener una suspensión

227594



espesa, que contiene mucho aluminio.

Para la realización de tal procedimiento de pulverización debe moverse en el ciclo más líquido que el que se necesita posteriormente para la transformación del aluminio mismo. Es, por lo tanto, conveniente, en el procedimiento según el invento realizado en ciclo, conducir primero toda la cantidad de líquido que sale de la segunda torre de reacción al ciclo para la obtención del aluminio pulverizado y, entonces, retirar de este ciclo en un punto apropiado el trietilo de aluminio continuamente formado. El aluminio metálico es devuelto luego por medio de una bomba apropiada para la impulsión de masas pastosas, a la primera torre de reacción.

De acuerdo con la forma de procedimiento descrita, el aluminio se puede pulverizar directamente en el trietilo de aluminio concentrado. Con los medios auxiliares técnicos actuales se puede controlar perfectamente tal procedimiento, a pesar de la auto-inflamabilidad del trietilo de aluminio. Se preferirá, sin embargo, <sup>evitar</sup> el empleo de trietilo de aluminio puro concentrado en la fase del procedimiento en cuestión. Tal curso del procedimiento es posible por la siguiente estructuración del objeto de esta solicitud.

Se pulveriza el aluminio, no directamente en trietilo de aluminio concentrado puro, sino, como ya se ha dicho antes, en un disolvente indiferente que, adecuadamente, contiene 3-10% de trietilo de aluminio. En el ciclo de pulverización circula entonces una solución que contiene en el punto de entrada para el aluminio aproximadamente 5% de aluminio. En el punto del ciclo de pulverización en el cual se deposita alu-

227594 10



minio, se retira entonces continuamente una espesa suspensión, con un contenido de hasta 30% de aluminio, por medio de una bomba para pastas, y se inyecta en la primera torre de reacción. Por medio de una segunda bomba se inyecta tanto trietilo de aluminio puro como sea preciso para conseguir un curso suave de la reacción. El producto de reacción de la segunda torre contiene entonces todavía disolvente. Adecuadamente se elige uno que muestre una diferencia de punto de ebullición suficiente frente al trietilo de aluminio, preferentemente que hierva 50° más abajo que el trietilo de aluminio. Por destilación se separa el producto de reacción de la segunda torre del disolvente, obteniendo el trietilo de aluminio. El disolvente recibe entonces la adición de algunas unidades % de trietilo de aluminio (o también, regulando apropiadamente la destilación, se ajusta en el disolvente la concentración de trietilo de aluminio) y se devuelve al ciclo de pulverización. Del trietilo de aluminio que sale de la segunda torre, se alimenta una corriente parcial a la bomba de suministro para la primera.

El procedimiento se explicará a base del dibujo:

El aluminio fundido se pulveriza en el recipiente 2 desde el recipiente de reserva 1, encontrándose un disolvente en el recipiente 2, que es alimentado por los tubos 3 y 4. El disolvente alimentado por el tubo 3 contiene una pequeña cantidad, por ejemplo, 5% de aluminio trietilo. La mezcla de aluminio finamente pulverizado y disolvente se deposita en el recipiente de sedimentación 5 en una suspensión espesa con hasta 30% de aluminio y disolvente casi puro que, por la bomba 6 y el tubo 4, es devuelto al recipiente de pulverización 2. La

227594



1958

suspensión de aluminio es introducida por una bomba de pastas 7 en la parte inferior de la torre I a través del tubo 8. Por el tubo 9 se añade hidrógeno, y por la bomba 10 y el tubo 11 se añade tanto trietilo de aluminio, como sea adecuado para la  
5 realización de la reacción en la torre I. El producto de la reacción en la torre I llega por el tubo 12 a un separador 13. Desde éste el hidrógeno puro es retirado por el tubo 14 y puede emplearse de nuevo en el ciclo por el tubo 9. El hidruro de dietilaluminio llega por el tubo 15 a la parte inferior de la  
10 torre II en la cual, al mismo tiempo, se introduce etileno por el tubo 16. El producto de reacción de la torre II llega por el tubo 17 a una columna de destilación 18 en la cual se realiza la separación del producto en etileno residual que, por el tubo 19 es retirado y puede emplearse de nuevo, en el disolvente utilizado para la suspensión del aluminio pulverizado  
15 que, a través del tubo 3 es conducido al recipiente de pulverización 2, y en trietilo de aluminio, del cual la parte principal llega de nuevo a la torre I por el tubo 20, mientras que una parte adecuada llega a la torre I por el tubo 21, la bomba  
20 10 y el tubo 11. La destilación en la columna puede realizarse de modo que por el tubo 3 se retira disolvente que contiene ya la cantidad de trietilo de aluminio que debe tener en el recipiente de pulverización 2. Pero también puede retirarse disolvente puro al que se añade la cantidad deseada de trietilo de  
25 aluminio.

Para la obtención de trialcohilos de aluminio se aprovecha ventajosamente la siguiente circunstancia: Como al comienzo de la reacción del procedimiento según el invento se

227594



1956

precisan por lo menos dos moléculas de trialcohilo de alumi-  
nio por gramo-átomo de aluminio metálico y después de la adi-  
ción de una olefina al producto de reacción formado se obtie-  
nen tres moléculas de trietilo de aluminio, se pueden producir,  
5 por repetición de la serie de reacción, partiendome una canti-  
dad determinada de trialcohilo de aluminio, cualesquiera canti-  
dades de trialcohilo de aluminio.

El procedimiento de acuerdo con el invento representa  
también un considerable progreso para el procedimiento de ob-  
10 tención de plomotetraetilo según la solicitud de patente alema-  
na No. Z 4558 IVc/12o) puesto que la regeneración del electro-  
lito a partir del aluminio catódicamente separado con etileno  
e hidrógeno se facilita muchísimo.

Esta solicitud, de acuerdo con los Convenios Interna-  
20 cionales de los que España es signataria, reivindica los de-  
rechos de prioridad derivados de la solicitud formulada en Ale-  
mania el 1º de Abril de 1955, bajo No. Z 4843 IVb/12o.

NOTA

Los puntos de invención propia y nueva son los siguien-  
20 tes:

1º - Un procedimiento y dispositivo para la obtención  
de hidruros de dialcoholaluminio y trialcoholes de aluminio,  
caracterizado porque se calienta aluminio con un trialcohilo  
de aluminio y hidrógeno y la solución obtenida de un hidruro  
25 de dialcohol aluminio se trata eventualmente con una olefina.

2º - Un procedimiento según se reivindica en el punto  
1, caracterizado porque se emplea aluminio finamente dividido,  
preferentemente en forma de aluminio licuado por pulverización.

2275946



3<sup>a</sup> - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 y 2, caracterizado porque se pulveriza aluminio con ayuda de una corriente de gas indiferentes que se encuentra a presión en el trialcohilo de aluminio líquido o en un disolvente inãiferente, que adecuadamente contiene 3-10% de trialcohilo de aluminio, con movimiento en ciclo del líquido.

4<sup>a</sup> - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 a 3, caracterizado porque en un procedimiento de pulverización realizado en ciclo se mueven mayores cantidades de líquido que las propiamente necesarias para la reacción del aluminio.

5<sup>a</sup> - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 a 4, caracterizado porque se emplea un disolvente que hiere 50<sup>a</sup> por debajo que el trialcohilo de aluminio empleado.

6<sup>a</sup> - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 a 5, caracterizado porque la obtención de los trialcoholos de aluminio se realiza en procedimiento en ciclo.

7<sup>a</sup> - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 a 6, caracterizado porque para la obtención de los trialcoholos de aluminio se transforma primero aluminio con trialcoholos de aluminio e hidrógeno, el producto de reacción líquido se separa y se sigue tratando en ausencia de hidrógeno, eventualmente en presencia de aluminio.

8<sup>a</sup> - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 a 7, caracterizado porque se transforma aluminio con trialcohilo de aluminio e hidrógeno a temperaturas entre 100 y 150<sup>a</sup>.

9<sup>a</sup> - Un procedimiento según se reivindica en los puntos

227594



1956

tos 1 a 8, caracterizado porque se transforma aluminio con trialcohilo de aluminio e hidrógeno a presiones de hidrógeno de, adecuadamente, más de 20 atm.

5           10<sup>2</sup> - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 a 9, caracterizado porque el tratamiento ulterior del producto líquido de reacción procedente de la transformación de aluminio con trialcohilo de aluminio e hidrógeno con olefinas se realiza a presiones que dependen de las temperaturas empleadas y de los rendimientos-espacio-tiempo deseados.

10           11<sup>2</sup> - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 a 10, caracterizado porque el tratamiento ulterior del producto líquido de reacción se realiza a temperaturas entre 50 y 80<sup>2</sup>, preferentemente entre 60 y 65<sup>2</sup>, y a presiones de 10 a 20 atm.

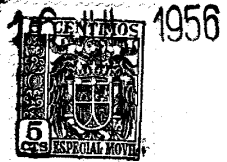
15           12.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 a 10, caracterizado porque el tratamiento ulterior del producto líquido de reacción se realiza a temperaturas entre 90 y 100<sup>2</sup> a presión normal.

20           13<sup>2</sup> - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 a 12, caracterizado porque la extracción del trialcohilo de aluminio recién formado se combina con la aportación continua de aluminio para el procedimiento.

25           14<sup>2</sup> - Un procedimiento según los puntos 1 a 13, caracterizado porque al final de la reacción, la cantidad saliente total de líquido, se aporta al ciclo para la pulverización de aluminio y, posteriormente, se retira del proceso el trialcohilo de aluminio continuamente formado.

15<sup>2</sup> - Un procedimiento para la obtención de hidru-

227594



ros de dialcohilaluminio y trialcoholos de aluminio.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

16 JUL. 1956

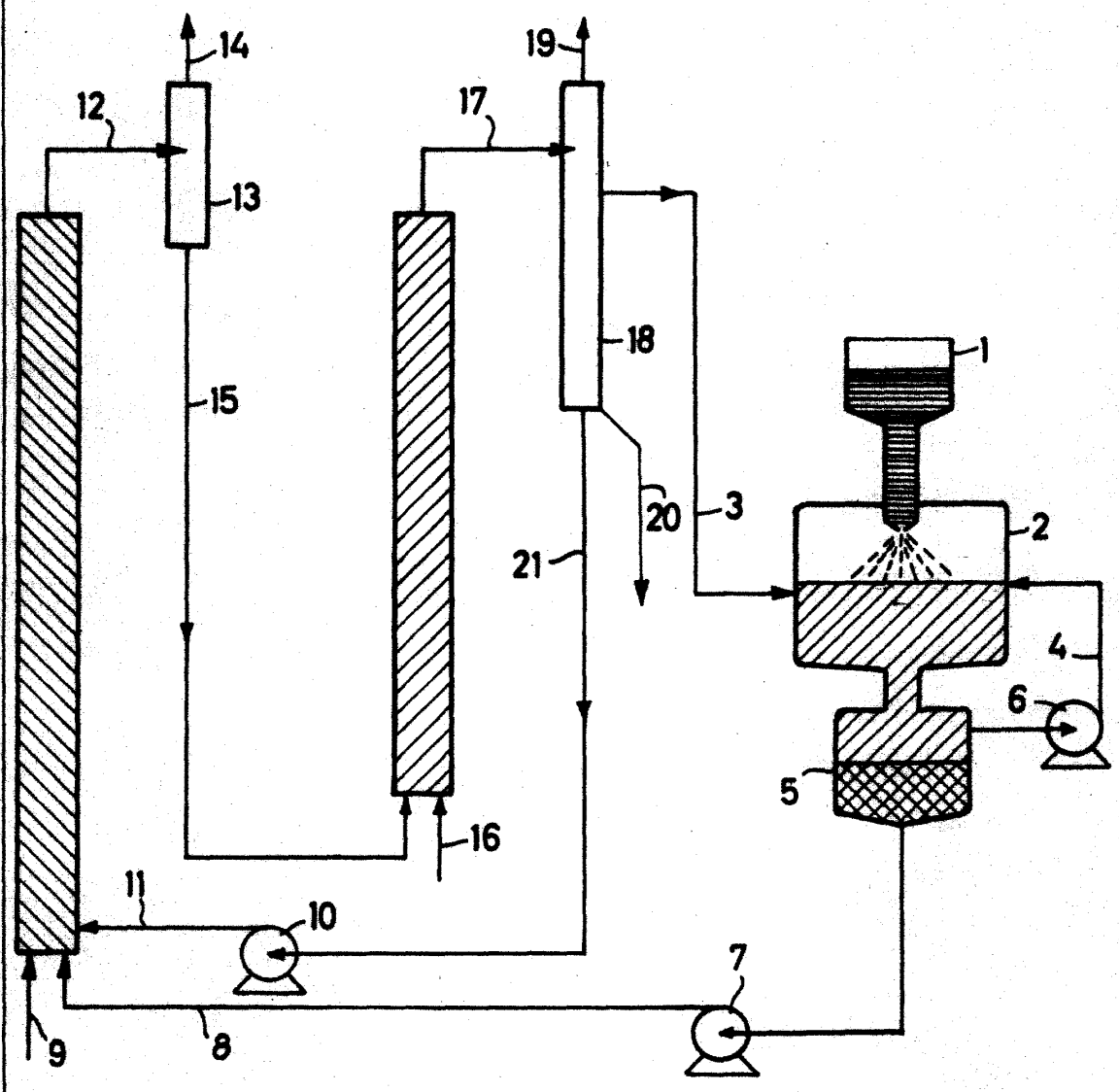
Madrid,

P.A.

Alberto de Ezabara  
Por Poder

227594 01/11/54

227594



Albert Ziegler