

23 MAY. 1956



P- 14434.-

23

228745

228745

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. KARL ZIEGLER, de nacionalidad alemana, residente en Kaiser-Wilhelm-Platz-1, Mülheim, Ruhr, Alemania, por:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TRIALCOHILOS DE ALUMINIO E HIDRUROS DE DIALCOHILALUMINIO MEDIANTE COMBINACION DE ALUMINIO \*.

-0-

5 La Patente 219.859 tiene por objeto un procedimiento para la obtención de trialcoholos de aluminio, caracterizado por el hecho de hacerse reaccionar aluminio con olefinas e hidrógeno, a temperatura elevada y bajo presión, en presencia de monohalogenuros de dialcoholaluminio en calidad de catalizadores.

10 La Patente 221.328, tiene por objeto una modificación del procedimiento de su Patente principal num. 219.859, de acuerdo con la cual se encauza la combinación del aluminio con el hidrógeno y las olefinas, sin emplear



AY. 1956

228745

catalizador alguno, activando por vía puramente mecánica la superficie del aluminio e impidiendo la formación de una capa de óxido pasiva sobre la superficie activa.

De acuerdo con una forma de realización de la Patente principal, se opera en presencia de trialcoholo de aluminio.

En la Patente 219.859 ha sido explicado ya, que en el procedimiento de acuerdo con el invento se presentan compuestos, que contienen hidrógeno directamente ligado al aluminio. Tales productos intermedios se hallan frecuentemente mezclados con los trialcoholos de aluminio obtenidos por el procedimiento según el invento, especialmente en forma de hidruros de dialcoholaluminio. En determinadas condiciones pueden incluso llegar a ser productos principales, por ejemplo cuando en la mezcla de la reacción escaseaban las olefinas.

A este respecto se llamó la atención sobre el hecho, de que estos hidruros de dialcoholaluminio podrían transformarse en trialcoholos de aluminio por adición de la tercera molécula de olefina, así como también, a la inversa, pueden formarse tales hidruros de dialcoholaluminio por la disgregación de olefinas a partir de trialcoholos de aluminio. Para la Patente 219.859, los trialcoholos de aluminio y los hidruros de dialcoholaluminio son sustancias absolutamente equivalentes, ya que tan solo es preciso un tratamiento ulterior del hidruro de dialcoholaluminio con olefinas, para transformarlo por completo en trialco-



228745

hilos de aluminio, siendo evidentemente insustancial, el que esta saturación completa con olefinas tenga lugar ya durante la reacción principal o bien tan solo en el curso de otra operación subsiguiente.

5 De acuerdo con esto, y según una forma de realización de la Patente principal 221.328, se puede en la obtención de un trialcoholaluminio que contenga hidruro de dialcoholaluminio, transformar este hidruro de dialcoholaluminio igualmente en trialcoholos de aluminio, median-  
10 te un tratamiento ulterior con olefinas a alrededor de 100°.

Se ha descubierto ahora, que puede mejorarse sustancialmente el procedimiento para la obtención de trialcoholos de aluminio e hidruros de dialcoholaluminio  
15 mediante la combinación de aluminio, hidrógeno y olefinas en presencia de trialcoholos de aluminio y en presencia de catalizadores según la Patente 219.859, o mediante la activación mecánica de la superficie del aluminio e impidiendo la formación de una capa de óxido pasiva sobre la  
20 superficie activa según la Patente principal 221.328, calentando primeramente aluminio con trialcoholos de aluminio bajo presión de hidrógeno, y no introduciéndose a presión la olefina hasta alcanzarse temperaturas de 110 a  
25 120°, y a una velocidad tal, que la concentración de la olefina en la mezcla de la reacción permanezca constantemente muy baja. En tales circunstancias, la mezcla de la reacción contiene durante la reacción, por lo general, una



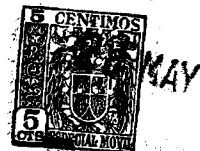
228745

cierta cantidad de hidruro de dialcoholaluminio en libertad. Para el buen curso del procedimiento de acuerdo con el invento ha resultado ser conveniente el trabajar deliberadamente de tal modo, que en la mezcla de la reacción exista siempre algo de hidruro de dialcoholaluminio libre. Ello se tiene en la mano mediante la regulación de la velocidad de adición de la olefina, pudiéndose controlar fácilmente en pruebas sacadas bajo atmósfera de nitrógeno, ya que el hidruro de dialcoholaluminio es muy sensible a colorearse de rojo con isoquinolina.

Los productos de la reacción, que siguen siempre conteniendo al menos cantidades pequeñas de hidruro de dialcoholaluminio en libertad, se transforman ahora, mediante la regulación de la adición de olefina e introducción a presión de hidrógeno, en hidruros de dialcoholaluminio puros, o aumentando la adición de olefina, en trialcoholos de aluminio puros.

Es conveniente realizar la transformación entre los trialcoholos de aluminio e hidrógeno, en presencia de un diluyente inerte. Como tales pueden ser considerados los hidrocarburos saturados, por ejemplo el hexano. Las propias olefinas, precisas para la reacción, no pueden ser empleadas como disolventes en esta forma de realización, ya que de acuerdo con el invento, la concentración de las olefinas en la mezcla de la reacción ha de mantenerse constantemente muy baja.

228745



De este modo se puede producir tripropilo de aluminio de manera excelente, a partir de aluminio, propileno e hidrógeno. A este respecto, el propileno se introduce en la mezcla de la reacción mediante una bomba, en forma líquida y bajo presión. De manera análoga se puede producir con buen rendimiento trietilo de aluminio, a partir de aluminio, etileno e hidrógeno. También con otras olefinas proporciona el procedimiento de acuerdo con el invento buenos rendimientos de trialcoholos de aluminio.

10 EJEMPLO 1.

800 g de granalla de aluminio en 2 l. de una solución al 10% de tripropilo de aluminio en hexano, fueron molidas bajo atmósfera de nitrógeno durante 12 horas en un molino de bolas, y la suspensión obtenida, muy uniforme y bien fluida, se trasladó bajo atmósfera de nitrógeno a un autoclave giratorio de 13 l de capacidad. En éste se dejó por lo pronto depositarse el aluminio metálico, y se absorbió entonces la mayor parte del medio líquido de la suspensión. Con este medio de la suspensión, y utilizando 400 g de aluminio, se volvió a preparar una nueva suspensión en el molino de bolas, que fué trasladada al mismo autoclave, de modo que en éste se encontraron, aparte de los 2 l de medio de suspensión, 1200 g de aluminio. Con el fin de aprovechar mejor el contenido del autoclave, se volvió a dejar depositarse el aluminio, se extrajo la mitad del medio líquido de suspensión y se agregaron nuevamente 200 c.c. de

228745



tripropilo de aluminio. Ahora ya se hizo entrar hidrógeno hasta una presión de 200 atm. a temperatura ambiente, se puso en rotación el autoclave y se calentó hasta 110-120°. Con ello subió la presión en el autoclave hasta 240 atm.

5 Una vez alcanzada esta temperatura se paró el autoclave, se introdujeron a presión con ayuda de una bomba 300 g de propileno líquido, y se volvió a poner en marcha el dispositivo rotativo. La temperatura desciende algo pasajeramente. Se vuelve a regular a 110-120° y se calienta durante

10 30 minutos mientras el autoclave gira constantemente. A continuación se repite la adición de propileno de la manera más arriba descrita. A partir aproximadamente de la 2ª o 3ª adición de propileno, se observa un aumento pasajero y un nuevo descenso de la presión hasta alrededor de su valor

15 primitivo. En este momento se puede empezar entonces con la adición siguiente de propileno. La presión total en el autoclave no desciende sustancialmente, a pesar de consumirse el hidrógeno, ya que el volumen de gas libre en el autoclave disminuye constantemente, debido al aumento del

20 contenido de líquido. El aumento de la presión y su nuevo descenso son motivados exclusivamente por la introducción a presión del propileno y el consumo de éste por la reacción. Esta puede continuarse hasta el consumo prácticamente

25 completo del aluminio. Es entonces cuando ya no se produce un nuevo aumento de la presión, incluso cuando se vuelve a hacer entrar a presión nuevo propileno. Se deja entonces enfriar, se vacía el autoclave bajo atmósfera de nitrógeno

228745



y se extrae del producto líquido de la reacción el propileno todavía disuelto y porciones muy pequeñas de propeno dímero en pequeño porcentaje y de hexano. La destilación en el vacío proporciona entonces un tripropilo de aluminio absolutamente uniforme y puro, de un punto de ebullición de  $64^{\circ}/0,2$  mm. en una cantidad de 6,5 - 7 kgs. Disolviéndose el aluminio por completo, pueden formarse a lo sumo 7 kgs. En el producto de la reacción está contenido naturalmente el tripropilo de aluminio agregado en un principio en una cantidad de alrededor de 250 g, de manera que la cantidad de tripropilo de aluminio verdaderamente formada de nuevo en el ensayo descrito, asciende aproximadamente a 6,5 - 6,75 kgs. de tripropilo de aluminio.

EJEMPLO 2.

En un autoclave rotativo de 13 l de capacidad se introdujeron 2 kgs de granzas del aluminio, se llenó el autoclave con nitrógeno y se agregó entonces la cantidad de alrededor de 200 c.c. de sesquibromuro de etilaluminio, cantidad que es justamente suficiente para humedecer el aluminio, siendo fácilmente de obtener este sesquibromuro de etilaluminio mediante disolución de granalla de aluminio en bromoetilo en un ensayo separado. A continuación se introdujeron cuidadosamente en el autoclave por lo pronto 200 c.c. de cloroetilo líquido y se hizo girar el autoclave sin calefacción exterior y observando la temperatura interior. Al cabo de algún tiempo se produce la conocida reacción entre el aluminio y el cloroetilo, que

23 MAY



228745

se exterioriza en una subida de la temperatura. Una vez que la temperatura ha vuelto a descender, se vuelven a agregar dos nuevas porciones de a 200 g de cloroetilo y se espera en cada caso que termine la reacción. Se ha formado entonces en el autoclave, con el aluminio ahora ya atacado superficialmente, una cierta cantidad de sesquicloruro de etilaluminio que contiene sesquibromuro, y se extrae en lo posible del autoclave. A continuación se hace entrar a presión hidrógeno, similarmente como en el Ejemplo 1, hasta alcanzarse la presión de 200 atm. y se calienta a 110-120°. Después de calentar durante aproximadamente 1/2 hora, se hace entrar por lo pronto en el autoclave desde un recipiente con etileno a alta presión, una pequeña cantidad de alrededor de 50 - 100 g de etileno, se hace girar nuevamente durante aproximadamente 20 minutos y se repite el proceso de rotación alterna del autoclave bajo calentamiento y de la adición de etileno, pudiéndose aumentar la magnitud de las diversas adiciones de etileno en la medida en que progresa la reacción. Hacia el final del ensayo es conveniente volver a hacer entrar a presión hidrógeno en el autoclave. Cuando se ha agregado la cantidad de etileno necesaria para la formación de alrededor de 10 l - 8 kgs. de trietilo de aluminio líquido, se interrumpe convenientemente el ensayo, con el fin de evitar los peligros conocidos que amenazan en el caso de cargar demasiado fuertemente un recipiente con un líquido. Se hace enfriar, se distensa y se extrae el contenido del

228745



autoclave bajo atmósfera de nitrógeno. En la destilación en el vacío se obtiene la cantidad de aproximadamente 8 kgs de trietilo de aluminio, correspondiente al etileno introducido, que está impurificado algo por el halogenuro de dietilaluminio procedente de la corrosión primitiva del aluminio. Para muchos fines de empleo del trietilo de aluminio no estorba este contenido de halógeno.

EJEMPLO 3.

2 l de una mezcla de hidrocarburos obtenida mediante cracking de Fischer-Tropsch-Gatsch, de una gama de ebullición de 165-220° con un contenido de  $\alpha$ -olefinas de 3 moles/l, se mezclan con 350 g de triisobutilo de aluminio y la cantidad necesaria de benzol, para que el punto de ebullición de la mezcla ascienda a 110 - 115°. Se hierve bajo reflujo y se mide la cantidad de isobutileno que escapa. Al cabo de algunas horas ha escapado la cantidad correcta de 250-280 g de isobutileno, y las  $\alpha$ -olefinas se han transformado en las correspondientes mezclas de trialcoholos de aluminio, que como es natural, contienen todavía la porción de parafina del producto de cracking primitivo, a la par que las olefinas no  $\alpha$ -olefínicas y un resto de la  $\alpha$ -olefina empleada en exceso. Se agregan 4 l de hexano libre de aire y seco, y se vierte bajo atmósfera de nitrógeno en un molino de bolas cargado con 2 kg de granalla de aluminio. Se muele durante 12 horas, al igual que en el Ejemplo 1, y se obtiene así una suspensión uniformemente fluida de aluminio en una solución de trialcoholos

228745

23



más elevados en hexano. Se traslada toda la mezcla a un reactor vertical resistente a la presión, de 15 cm de diámetro interior y 4 m de altura. El reactor está provisto de guarniciones que permiten la introducción de hidrocarburos líquidos procedentes de cracking, así como también de una suspensión de aluminio pastosa, mediante una bomba para pastas, y por las cuales se pueden extraer también muestras, El autoclave se llena con hidrógeno bajo 100 atm de presión, y se mantiene el hidrógeno en circulación mediante una bomba, de modo que penetre por abajo en el reactor y arremoline el aluminio y pueda volver a salir por arriba. Se calienta el dispositivo por lo pronto durante alrededor de media hora a aproximadamente 120° y se introducen a presión en el reactor mediante una bomba de inyección, olefinas líquidas procedentes de cracking, del tipo de las empleadas en un principio. En las condiciones descritas, la olefina en reacción absorbe, tal como se puede calcular fácilmente, menos hidrógeno que el correspondiente al volumen de la olefina líquida introducida a presión, de modo que la presión no desciende en la instalación durante el curso del ensayo, sino que sube. Esto tiene que evitarse, cuando el aumento de la presión es demasiado grande, dejando que parte del hidrógeno se expanda en un depósito.

En la disposición del ensayo descrita, no se puede reconocer bien el comienzo y el progreso de la reacción por las variaciones de la presión. A pesar de

228745

23



ello resulta fácilmente posible vigilar la reacción, extra-  
yendo bajo atmósfera de nitrógeno pequeñas muestras y mez-  
clando éstas con isoquinolina. Se regula la adición de olee-  
finas de tal modo, que las muestras se sigan tiñendo vi-  
siblemente de amarillo con la isoquinolina. Se observa, que  
5 algún tiempo después de una adición de olefinas, el color  
de una muestra se hace más intenso, y se agrega en cada ca-  
so tanta olefina, que el color desaparezca casi, pero no  
por completo. La cantidad de aluminio existente en el reac-  
tor es absolutamente suficiente para transformar una carga  
10 de olefinas de partida en el reactor, en trialcoholos de  
aluminio.

Una vez que se ha hecho entrar a presión en  
el reactor la cantidad de olefinas procedentes de cracking  
15 precisa para que el reactor se halle prácticamente lleno,  
se para la bomba de circulación para el hidrógeno a presión,  
se deja reposar durante breve tiempo la mezcla de la reac-  
ción en el reactor - siempre a la temperatura del ensayo -,  
de manera que los restos del aluminio puedan depositarse, y  
20 se extrae la mayor parte del contenido líquido del reactor,  
una vez quitada la presión, introduciéndolo en un recipien-  
te lleno de nitrógeno. El producto de la reacción que se  
obtiene de este modo, contiene por litro 25 - 30 g de alu-  
minio combinado. Parte de este producto de la reacción se  
25 utiliza para la preparación de una nueva suspensión de alu-  
minio en el molino de bolas, o bien se pulveriza aluminio  
líquido, mediante el dispositivo descrito en la solicitud



228745

de patente alemana Z 4843 IVc/12c, dentro del producto de la reacción, de modo que se obtiene una suspensión bien bombeable y bien fluida, que contiene alrededor de 10% de aluminio.

5                   Esta suspensión se conduce ahora, mediante una bomba para pastas, al reactor, que sigue siendo mantenido a la temperatura de la reacción, y al mismo tiempo se vuelve a poner en marcha la circulación del hidrógeno y la introducción mediante bomba de la olefina. Puede deducirse  
10                   fácilmente, que al introducir mediante bomba una suspensión de aluminio al 10% y con un contenido del producto de la reacción de 2,5% de aluminio disuelto, se puede agregar alrededor de 4 veces el volumen de suspensión de olefina  
15                   introducido mediante la bomba. Se puede entonces muy pronto, en cuanto el reactor nuevamente está lleno del producto de la reacción, extraer constantemente por el extremo superior, convenientemente a través de un dispositivo de filtrado a presión montado para retener el aluminio, el producto líquido de la reacción, y mantener constantemente en  
20                   marcha todo el proceso, para lo cual se deriva constantemente una parte del producto líquido de la reacción, para preparar una nueva suspensión de aluminio.

                  Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 25 de Mayo de 1955 bajo el nº Z 4937  
25                   IVb/12 O, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

228745



- 0 - N O T A - 0 -

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

- 5                    1º.- Un procedimiento para la obtención de trialcoholos de aluminio e hidruros de dialcoholaluminio mediante combinación de aluminio, hidrógeno y olefinas en presencia de trialcoholo de aluminio y presencia de catalizadores de acuerdo con la Patente 219.859, o mediante la activación mecánica de la superficie del aluminio e impedimento
- 10                    de la formación de una capa de óxido pasiva sobre la superficie activa según la Patente 221.328, caracterizado por calentarse aluminio con trialcoholo de aluminio bajo presión de hidrógeno, no introduciéndose la olefina a presión hasta
- 15                    alcanzarse temperaturas de 110 a 120º, a una velocidad tal, que la concentración de olefina en la mezcla de la reacción permanezca constantemente muy baja, a cuyo respecto hacia
- 20                    el final de la transformación se regula la adición de olefina y se introduce posteriormente a presión hidrógeno, para obtener hidruros de dialcoholaluminio, o bien se aumenta la adición de olefina para obtener trialcoholos de aluminios.

228745<sup>23 M</sup>



5 2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por operarse en presencia de disolventes inertes, tales como hidrocarburos saturados, por ejemplo hexano, que no descomponen los compuestos de alcoholos de aluminio.

10 3º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la velocidad de la introducción de la olefina se regula de tal modo, que en la mezcla de la reacción se encuentren hasta el consumo prácticamente absoluto del hidrógeno, siempre al menos cantidades tan pequeñas de hidruro de dialcoholaluminio en libertad, que una muestra de la mezcla de la reacción extraída bajo atmósfera de nitrógeno, proporcione con isoquinolina una manifiesta coloración roja.

15 4º.- Un procedimiento para la obtención de trialcoholos de aluminio e hidruros de dialcoholaluminio mediante combinación de aluminio.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 23 MAY. 1956

P. A.  
Alberto de Elzaburu  
Por Poder.