

AÑO

Expediente núm.



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN.

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INVENCIÓN por 20 años, en España

a favor de

PECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques et
Electrometallurgiques, entidad francesa., de nacionalidad

..... domiciliado en 23, Rue Balzac,
calle de PARIS, Francia. núm.

por:

..... Procedimiento y aparato para la fabricación de derivados
orgánicos del aluminio".
.....
.....

Nº 11513

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

PATENTE DE INVENCION

B.708.



2 45720

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento y aparato para la fabricación de
"derivados orgánicos del aluminio".

=====

Solicitante: PECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques et
Electrometallurgiques, entidad francesa, domiciliada en
23 Rue Balzac, PARIS, Francia.

=====

La presente invención, que es un resultado de las investigaciones efectuadas por los Sres. Georges WETROFF y Emile TREBILLON, se relaciona con la fabricación de derivados orgánicos del aluminio, y más especialmente, con un perfeccionamiento en el tratamiento del aluminio a los fines de tal fabricación.

La producción de los derivados orgánicos del aluminio exige una preparación con frecuencia bastante delicada del metal a utilizar. Así, por ejemplo, en la fabricación de los aluminos alcoholados, la técnica

2 45 720



- aplica diversos tratamientos que se traducen siempre en un gasto de energía sensible y que complica al mismo tiempo la fabricación. Se conoce, en particular, el procedimiento que consiste en atacar mecánicamente un bloque de aluminio, por medio de un útil, en una atmósfera de gas inerte o bajo la protección de un órgano-alumínico;
5. otros preconizan la pulverización del metal fundido con ayuda de una corriente de gas inerte, recibiendo inmediatamente y conservándose las partículas metálicas en el seno de un órgano-metálico; el procedimiento que consiste en utilizar el aluminio en estado de división muy fina es bastante costoso y puede dar lugar a la introducción de una gran proporción de metal oxidado. También, el método que consiste en calentar previamente el aluminio a 150° C. con hidrógeno en presencia de un órgano-alumínico, es oneroso y poco cómodo.
- 10.
- 15.

- De un modo general, todos los procedimientos propuestos hasta ahora, para el tratamiento del metal que deba servir para la preparación de los órgano-alumínicos, son de aplicación industrial delicada y, en fin de cuentas, se traducen en gastos sensibles.
- 20.

- La presente invención prevé un nuevo procedimiento que tiene por objeto evitar los inconvenientes antedichos y permitir el trabajo industrial en continuo si así se desea. La invención introduce una simplificación importante en la fabricación de los órgano-alumínicos, porque hace posible el empleo del metal bajo una cualquiera de sus formas comerciales corrientes; así, por ejemplo, se puede utilizar la granalla técnica de tamaño variable limaduras o torneaduras y, eventualmente, trozos o piezas
- 25.
- 30.



- de formas y dimensiones muy diversas. Otra ventaja importante del nuevo procedimiento es el hecho de que no introduce , en el órgano aluminico preparado, compuesto extraño alguno (ni catalizador, ni otras substancias). La invención evita asimismo el empleo de cualesquiera disolventes u otros líquidos; particularmente resulta inutil trabajar en presencia de un órgano-aluminico. El nuevo procedimiento solo necesita un gasto muy reducido de energía y utiliza reactivos muy económicos.
- 5.
10. Otra ventaja del nuevo procedimiento objeto de la presente invención reside en la posibilidad de obtener un aluminio de gran reactividad; esto autoriza el empleo de granalla o de copos de dimensiones bastante grandes; se pueden, pues, emplear aparatos en los que los reactivos circulan a través de las columnas que contienen el aluminio. Esta forma de reactor es particularmente ventajosa para una instalación industrial que funciona en continuo.
- 15.
20. La invención consiste, en primer lugar, en someter el aluminio a un tratamiento previo por uno o varios cuerpos halogenados, tales como halógeno elemental y/o hidrácida, y en eliminar la sal de aluminio formada, antes de someter el metal a la acción del reactivo o reactivos orgánicos.
25. Los expresados cuerpos halogenados se toman de preferencia en estado gaseoso y anhídoro, pero pueden, eventualmente, utilizarse en solución o en suspensión, por ejemplo, en un líquido inerte con relación al aluminio.
30. Así, pues, según la presente invención, el aluminio se ataca ^{primero} superficialmente por cuerpos tales como fluor, cloro, bromo, yodo, ácidos fluorhídrico, clorhídrico, bromhí-



- drico, yodhidrico o por mezclas de ciertos de estos diferentes cuerpos entre sí. Tambien se pueden emplear cuerpos orgánicos halogenados que tengan por lo menos un halógeno labil en sus moléculas; cuerpos tales como tetracloretano o tetrabromometano son muy convenientes para este objeto.
5. Se sobrentiende ,desde el punto de vista económico, que el cloro y el ácido clorhidrico son los más recomendables. Por otra parte, la volatilidad del cloruro de aluminio hace fácil en extremo la eliminación de este producto de ataque.
- 10.

- Segun una idea particular de la invención, los halogenos y/o las hidracidas,empleadas para el ataque superficial del aluminio, se diluyen en un gas inerte. Esta forma de ejecución del invento es preferible,debido a la
15. regularidad del ataque que procura. Se sabe, en efecto, que el aluminio, más o menos dividido,es atacado por los cuerpos halogenados de un modo bastante brusco; iniciada en un punto, la reacción se propaga en la masa segun una zona en la que el ataque del metal se hace prácticamente total.
20. El ataque ,puede, por el contrario, hacerse suficientemente progresivo y uniforme por dilución de los cuerpos halogenados en un gas inerte, por ejemplo,el nitrógeno, el argón, el propano, el butano, etc...

- Segun otra idea de la presente invención, el
25. ataque del aluminio por los expresados cuerpos halogenados, se vá disminuyendo y se hace progresivo y uniforme por la reducción de la presión de este cuerpo tomado en estado gaseoso. Así, se trata ,por ejemplo, el aluminio - segun una variante del procedimiento - con cloro y/o con ácido
30. clorhidrico a una presión inferior a una atmósfera, tal que



45720

el ataque se produce con la velocidad deseada; el caudal se regula a los fines de un ataque uniforme en toda la carga metálica.

5. Una forma de ejecución particular consiste en utilizar el gas inerte de dilución de un modo cíclico; se reutiliza después de su paso a través de la carga metálica con, cada vez, una inyección de la cantidad necesaria de cuerpos halogenados.

10. El tratamiento del aluminio por el cuerpo halogenados según la presente invención, puede efectuarse en un solo tiempo o en dos tiempos.

15. El modo operatorio en un solo tiempo consiste en trabajar a la temperatura a la que el halogenuro de aluminio formado es suficientemente volátil para eliminarse simultáneamente con el ataque del metal. Si el cuerpo halogenado empleado es el cloro o HCL, la operación en un solo tiempo, tiene lugar de preferencia entre 300° y 550° C.; el cloruro de aluminio formado se elimina entonces totalmente por sublimación y puede recuperarse en forma pulverulenta, directamente utilizable como producto químico; es suficiente para condensarle, refrigerar a unos 20° a 50°/los gases que abandonan la carga de aluminio.

25. El modo operatorio en dos tiempos consiste en llevar a cabo el ataque por el cuerpo halogenado a una temperatura inferior a la de volatilización del halogenuro de aluminio formado; este último se elimina a continuación a una temperatura más elevada o, eventualmente, por otro tratamiento.

30. En la aplicación del procedimiento según la presente invención, es por lo general, suficiente y posible



245720

retirar, en forma de halogenuro, tan solo una fracción muy reducida del metal utilizado. Prácticamente la proporción de metal retirado es del orden de 0,2 a 5% ,según la calidad y la forma del metal utilizado depende tambien

5. de las otras condiciones operatorias aplicadas, Se obtienen buenos resultados con una disminución de un 1% del peso del aluminio.

El aluminio activado según el nuevo procedimiento descrito, puede utilizarse para la preparación de sus

10. diversas combinaciones con radicales orgánicos. Así, por ejemplo, se pueden obtener trialcoholos-aluminio o hidruros de los dialcoholos-aluminio por reacción del metal con un hidrocarburo alfa etilénico, en presencia de hidrógeno. Estas obtenciones son extremadamente fáciles

15. con el aluminio tratado según la presente invención, si bien es posible realizarlas con granallas bastante gruesas, que tengan, por ejemplo, dimensiones comprendidas entre 0,1 y 1 mm; se pueden tambien emplear torneaduras o escamas que tengan alrededor de 0,1 mm. de espesor.

20. Por el contrario de lo que sucede con el procedimiento conocido en el que se emplean polvos extremadamente finos, la separación del líquido formado y del aluminio que queda no presenta problema alguno; se puede, en efecto, introducir un gran exceso de granalla de aluminio en el

25. reactor y extraer los líquidos formados a través de una rejilla por debajo de la carga de aluminio.

Por consiguiente, la invención abarca igualmente un nuevo dispositivo para la preparación de derivados orgánicos del aluminio. Este dispositivo consiste en una

30. columna cargada de aluminio en toda o en parte de su altura.



Hay dispuestos unos medios o elementos para regar la parte superior de la carga con las substancias que se quiera hacer reaccionar; por otra parte, hay previstos tambien, en la parte superior y/o en la inferior de la

5. columna unos dispositivos para la introducción de gas; la columna vá provista además , en su parte inferior, de unos dispositivos que permiten la evacuación de los líquidos formados.

Segun una idea particular de la invención,

10. el dispositivo anteriormente descrito se completa por un aparato en el que se trata el aluminio con uno o varios cuerpos halogenados. Hay previstos tambien unos dispositivos para ir pasando en continuo o discontinuo, el aluminio así tratado, del referido aparato hacia

15. el interior de la columna de reacción.

A título de ejemplo no limitativo, se describe, a continuación una instalación conveniente para la fabricación de alcohilos aluminio.

En el dibujo adjunto , la tolva 1 contiene

20. granalla de aluminio. La parte inferior cilindrica 2, en la prolongación de la tolva 1, vá rodeada de un horno 5. En esta parte cilindrica 2, terminan lateralmente tres tubuladuras : 6 - para la llegada de un gas inerte; 7 - para la introducción del cuerpo halogenado; 8 - para

25. la evaporación del halogenuro de aluminio formado y de los gases. En 4 se halla un tamiz de introducción de aluminio. A uno y otro lado del tamiz hay previstos unos dispositivos de cierre o válvulas 9 y 10.

La válvula 10 permite poner en comunicación el

30. tamiz 4 con el interior de la columna 3. En la parte



inferior de la columna 3 se vé una placa perforada 11 en la que descansa la carga de granalla de aluminio, La válvula 15 y la tubería o conducto 13 sirven para extraer el líquido 12 que se reúne en la parte inferior de la columna durante el funcionamiento de ésta. Por 14 llega la substancia orgánica que debe reaccionar con el aluminio, es enviada a la parte superior de la columna 2 por medio de la bomba 16, por la tubería 17 y el sistema de regado 18. La tubería 19 sirve para la introducción de un gas, por ejemplo, hidrógeno.

Cuando funciona el aparato, la granalla metálica almacenada en la tolva 1 desciende a medida que se precisa, a la parte cilíndrica 2, que puede estar constituida por un tubo esmaltado. El horno 5 garantiza el calentamiento a una temperatura comprendida ,por ejemplo, entre 300° y 550° C. La granalla encuentra, a contracorriente ,el gas inerte introducido en 6 y el cuerpo halogenado procedente de 7. Estando colocada la tubuladura 6 prácticamente por debajo de 7, la granalla que llega a la válvula 9, no contiene halogenuro de aluminio habiendose volatilizado éste en la parte calentada y barrida por el gas inerte. Actuando sucesivamente sobre las válvulas 9 y 10 se introduce en la columna 3, por medio del tamiz 4, unas fracciones de granalla de aluminio tratado.

El derivado orgánico del aluminio se produce en la columna 3 en la que la granalla se riega con reactivos, por ejemplo, una olefina, con ayuda del distribuidor 18. Si es preciso, se introduce, un gas tal como hidrógeno, por el conducto 19. El producto líquido formado atraviesa la placa perforada 11 en la parte inferior de



la columna de granalla y se acumula en 12 para ser evacuado por 13 y 15. Se puede obtener así un funcionamiento perfectamente continuo, estando compensada la granalla consumida, por unas adiciones intermitentes o hasta continuas a partir del tamiz 4.

5.

Segun los casos, la fase gaseosa, en el interior de la columna 3, que ocupa los intersticios entre los granos metálicos es estática o bien en circulación más o menos intensa.

10.

Cuando el procedimiento de la presente invención se aplica al caso particular de fabricación de los aluminio-trialcoholos o de un hidruro dialcoholo-aluminio, la columna 3 trabaja por lo general a una presión del orden de 80 a 200 kg./cm² y, por lo general, entre alrededor de 100 y 150 kg./cm². La temperatura más favorable es, en este caso entre 110 y 150° C., pero puede eventualmente variar ampliamente fuera de este límite, alcanzando, por ejemplo, 200° C., sin otro inconveniente que la formación de una reducida cantidad de productos secundarios.

15.

20.

Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran algunas formas de ejecución del presente invento.

EJEMPLO 1 -

25.

En un tubo vertical se colocaron 6 kg. de granalla de aluminio a 99,5% de pureza, cuyas partículas eran de dimensiones comprendidas entre 0,1 y 1 mm.

30.

Después de sometidas a un barrido por una corriente de argón, el metal se calentó y se mantuvo a 450° C. Entonces se hizo pasar, a través de la carga de granalla, una corriente de argon que contenia en volumen 2% HCl anhidro. El caudal del gas era de 250 l/h.



Pronto se produjeron unos humos de cloruro de aluminio a la salida del tubo; se condensaron en forma de un polvo amarillento en una prolongación refrigerada a 20° C. Transcurridas tres horas, se para la introducción de HCl y se deja refrigerar la granalla en una corriente de argón solo, para eliminar los últimos vestigios de AlCl₃.

5.

La granalla así tratada se ha transvasado, en atmósfera de argón a un autoclave giratorio que contiene un kg. de tri-isobutil-aluminio. Se han cargado después en este autoclave, 4 kg. de isobuteno y se ha establecido en él una presión de hidrógeno de 150 kg/cm². La temperatura se ha regulado a 130° C. Se ha dejado continuar la absorción de hidrógeno hasta que se ha consumido la cantidad correspondiente para la formación de tri-

10.

15.

isobutil-aluminio, lo cual ha exigido 2 h. 1/2. Se ha extraído entonces el líquido por una tubuladura inferior, provista de una rejilla fina, de modo que se deje el resto del metal en el autoclave.

20.

Para una nueva operación, se volverá a cargar el autoclave con isobuteno y con hidrógeno como anteriormente; el órgano-aluminico que impregna la granalla es suficiente para iniciar la reacción.

25.

La producción de tri-isobutil-aluminio bruto es, por término medio, de 4,5 kg. por operación. El producto contiene alrededor de 5% de isobutano disuelto. Las impurezas metálicas del aluminio, liberadas por disolución de la granalla, se eliminan en estado de suspensión en el órgano-aluminico extraído.

30.

El ciclo de la operación se repitió 9 veces, sin recargar el autoclave con aluminio, Aun cuando la



cantidad de aluminio haya llegado a ser más reducida hacia el final, la velocidad de reacción tenía más bien tendencia a aumentar, sin duda porque la granalla se hacía más fina, la superficie reactiva había aumentado.

5. EJEMPLO 2 -

Se efectuó una fabricación análoga a la del ejemplo 1, pero la absorción del hidrógeno se continuó durante 3 h. 1/2 de modo que se formó finalmente, una mezcla de 70% de hidruro de di-isobutil-aluminio y 30% de tri-isobutil-aluminio.

10.

EJEMPLO 3 -

En una operación semejante a la del ejemplo 1 se ha utilizado cloro en lugar de ácido clorhídrico.

EJEMPLO 4 -

15. El isobuteno del ejemplo 1 se reemplazó por el metil-2 penteno-1, mientras que la temperatura del autoclave se regaló a 140° C. Se obtuvo el tri-isohexil-aluminio.

EJEMPLO 5 -

20. Se opera como en el ejemplo 1 reemplazando el isobuteno por el trimetil-2,4,4, penteno-1. Se obtiene el tri-(trimetil-2,4,4, pentil) aluminio.

EJEMPLO 6 -

25. En un tubo de acero vertical(montado como la columna 3 del dibujo), resistente a la presión de un volumen de 18 litros, se cargan 12 kg. de aluminio previamente tratado con ácido clorhídrico como en el Ejemplo 1. Esta carga se mantiene en atmósfera de hidrógeno a 140 kg./cm² a 130° C. Se riega por arriba con tri-(trimetil-2,4,4 pentil)-aluminio, por medio de una

30.



- bomba de circulación que vuelve a tomar el líquido en la parte inferior de la columna a razón de 50 litros por hora. El caudal de la bomba de riego es tal que la masa de aluminio no está nunca sumergida, de modo que se tengan efectivamente presentes las tres fases: sólida, líquida y gaseosa. A consecuencia de la reacción, la fase líquida tenderá a evolucionar hacia el hidruro de di(trimetil-2,4,4 pentil) aluminio. Se inyecta continuamente en el circuito un caudal próximo a 5 litros/hora, una cantidad de trimetil-2,4,4, penteno-1 justamente suficiente para retransformar el hidruro de di-alcohol-aluminio formado en trialcohol-aluminio. El exceso de tri-alcohol-aluminio así obtenido se extrae continuamente sobre la fase líquida en circulación. De vez en cuando se introduce aluminio previamente tratado por la parte superior de la columna para restablecer la carga normal. La producción es de 5 a 8 kg. por hora.
- 5.
 - 10.
 - 15.

EJEMPLO 7 -

- En una instalación como la representada en el dibujo, que tiene una columna-autoclave 3, se ha calentado la cámara cilíndrica 2 a 450° C. La granalla de aluminio procedente de la tolva 1 encontraba en esta cámara 2 una mezcla gaseosa a 98% de argón y 2% de HCl anhidro. Según lo representa el dibujo, solo se inyectaba un poco de ácido clorhídrico por encima de la parte inferior de la zona calentada, de tal modo que la parte inferior de la cámara 2 se barra por una corriente de argón puro, arrastando hacia arriba los últimos vestigios de cloruro de aluminio. Por gravedad, el aluminio tratado pasa al tamiz que permite la introducción de la granalla en
- 20.
 - 25.
 - 30.



245720

el autoclave, en pequeñas fracciones, y por ello, prácticamente, de modo continuo. Las condiciones de trabajo y la producción son, por lo demás, idénticas a las del ejemplo 6.

EJEMPLO 8 -

5. De modo idéntico al ejemplo 6, se hace circular una mezcla de hidruro de di-propil-aluminio (30%) y tri-propil-aluminio (70%) y se inyecta poco a poco propileno de modo que se transforme en tripropil-aluminio el exceso de hidruro que tiende a formarse. La producción es de 4 litros por hora, para una temperatura de 125° C. La mezcla obtenida se transforma en tripropil-aluminio puro por calentamiento a 90° C con un exceso de propileno bajo presión.

EJEMPLO 9 -

15. Operando como en el ejemplo 8 se reemplazan los reactivos de este ejemplo, respectivamente, por tri-etil-aluminio, hidruro de dietil-aluminio y etileno.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 3 de
25. Diciembre de 1957 nº 752.961, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de
30. Invención, por 20 años en España: " Procedimiento y aparato para la fabricación de derivados orgánicos del



aluminio"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1º.- Procedimiento para la fabricación de derivados orgánicos del aluminio, caracterizado porque se trata previamente el aluminio metálico con uno o varios cuerpos halogenados y se elimina la sal de aluminio formada antes de la puesta en contacto del metal con reactivos orgánicos.

10. 2º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque el referido cuerpo halogenado es un halógeno elemental o un hidrácido.

3º.- Procedimiento, según reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizándose porque el referido cuerpo halogenado es una sustancia orgánica que contiene uno o varios halógenos lábiles.

15. 4º.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque el expresado cuerpo halogenado se toma en estado gaseoso y anhídrido.

20. 5º.- Procedimiento, según reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque el cuerpo gaseoso según la reivindicación 4ª, se diluye en un gas inerte en relación con el aluminio.

25. 6º.- Procedimiento, según reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque el cuerpo halogenado se emplea en solución o en suspensión en un líquido inerte en relación con el aluminio.

7º.- Procedimiento, según reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque el tratamiento del aluminio con el cuerpo halogenado gaseoso se efectúa a una presión inferior a una atmósfera.

30. 8º.- Procedimiento, según reivindicaciones



2 45720

precedentes, caracterizándose porque el aluminio se toma en forma de granalla, de torneaduras o en cualquier otra forma dividida.

5. 9^a.- Procedimiento, según reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque el tratamiento se efectúa de un modo cíclico con un gas halogenado diluido según la reivindicación 5^a.

10. 10^a.- Procedimiento, según reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque el halogenuro de aluminio formado se elimina por volatilización durante el mismo tratamiento por el cuerpo halogenado.

15. 11^a.- Procedimiento según reivindicaciones precedentes caracterizándose porque el halogenuro de aluminio formado se elimina después del tratamiento con el cuerpo halogenado.

20. 12^a.- Procedimiento según reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque se hace circular uno o varios reactivos orgánicos a través de una carga de granalla de aluminio tratada según una cualquiera de las reivindicaciones 2^a a 11^a.

25. 13^a.- Procedimiento, según reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque la operación según la reivindicación 12^a, se aplica a la preparación de los aluminios alcohilos y sus hidruros, por reacción con hidrocarburos alfa-etilénicos y con hidrógeno, en presencia de un aluminio alcohilo con granalla de aluminio de tamaño comprendido entre 0,1 y 1 mm.

30. 14^a.- Procedimiento, según reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque el tratamiento con el cuerpo halogenado se efectúa a una temperatura de 300^a a 550^a C.



2 45720

5. 15º.- Aparato, para la realización del procedimiento especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizándose por la disposición de una columna cargada de aluminio en granos, torneaduras u otros trozos, unos dispositivos para regar la carga de aluminio y unos medios para extraer el producto líquido formado debajo de esta carga.

10. 16º.- Aparato, según lo especificado en la reivindicación 15ª, caracterizándose porque se disponen unos medios para la introducción de un gas en la referida columna.

15. 17º.- Aparato, según reivindicaciones 15ª y 16ª, caracterizándose por la disposición de una cámara para el tratamiento del aluminio con un cuerpo halogenado, que comunica con la parte superior de la expresada columna.

18º.- Aparato, según las reivindicaciones 15ª a 17ª, caracterizándose por la disposición de unos órganos para la regulación del caudal del aluminio entre la mencionada cámara y la referida columna,

20. 19º.- Procedimiento y aparato para la fabricación de derivados orgánicos del aluminio; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

25. Esta memoria consta de dieciséis hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

2 DIC 1950

PECHINEY, COMPAGNIE DE PRODUITS
CHIMIQUES ET METALLURGICIENS.

J. GÓMEZ ACEBO Y MOJER