

376864

24 FEB 1971



376864

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE B-01 C-01
SUBCLASE D E

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: LITHIUM CORPORATION OF AMERICA

RESIDENCIA: Two Pennsylvania Plaza, NEW YORK,

N.Y. USA.

ENUNCIADO: "UN METODO DE CONCENTRACION DE SOLU
CIONES DILUIDAS DE ALQUIL-LITIOS".

Prioridad: Patente n.º del

ES

376864

24 FEB 1971



1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

10

Un método de concentrar soluciones de alquil-litios, especialmente n-butil-lítico, en un disolvente orgánico volátil como hexano o heptano, que implica el paso de una delgada película del mismo a lo largo de una superficie calentada durante un corto tiempo de permanencia, especialmente del orden de unos 20 segundos o menos, mientras se mantiene la superficie calentada a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición de dicho alquil-lítico, especialmente entre 75° y 80°C aproximadamente. La solución que ha de ser concentrada, se pasa ventajosamente a lo largo de la superficie en dirección descendente y se recupera en forma concentrada en el extremo inferior de la misma, lista para envío o almacenamiento.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20

25

30

El método habitual de concentrar soluciones diluidas en disolventes orgánicos de alquil-litios, ilustrados especialmente por n-butil-lítico, ha consistido en colocar una pequeña remesa de esta solución en una vasija de calefacción y calentar la solución desde la temperatura ambiente a temperaturas elevadas, por ejemplo a unos 75°C, durante un largo periodo para expulsar el disolvente orgánico volátil. Aparte de los largos periodos de tiempo requeridos para obtener una solución concentrada del n-butil-lítico o de otros alquil-litios mediante esta práctica, es esencial un cuidadoso control de la temperatura, especialmente en las fases finales del calentamiento, ya que una ligera fluctuación en la temperatura final de la solución puede dar lugar a reacciones secundarias que influyen adversamente sobre la concentración de alquil-lítico. Además, en el método

376864

24



1 discontinuo de concentración de estas soluciones, siempre
se encuentra presente la posibilidad de pérdida de la reme-
sa completa debido a error humano o al mal funcionamiento
del equipo. Además, el método discontinuo requiere general-
5 mente el bombeo de la solución concentrada desde la vasija
de calefacción a otro depósito para su envío o almacena-
miento. Debido a la naturaleza pirofórica del alquil-litio
en la solución concentrada, la transferencia de la solución
concentrada desde la vasija de calefacción a otro depósito
10 debe tener lugar dentro de un sistema esencialmente cerrado
bajo una atmósfera inerte.

COMPENDIO DE LA INVENCION

La invención será descrita a continuación refiriendo
se específicamente a la concentración de soluciones de n-but-
15 til-litio, que es donde presenta sus ventajas más importan-
tes, pero también es útil en la concentración de solucio-
nes en disolventes orgánicos de otros alquil-litios, como
propil-litio, isobutil-litio, terc-butil-litio, amil-litios
y hexil-litios y ciclohexil-litio.

20 En pocas palabras, el método del presente invento
implica la conversión de una solución diluída de n-butil-
litio en un disolvente orgánico volátil, inerte al n-butil-
litio, en un estado que permita una transferencia rápida y
fácil del calor a su través y después someter la solución
25 diluída, mientras se encuentra en este estado, a la acción
de un calor prácticamente uniforme para efectuar la separa-
ción rápida del disolvente orgánico volátil. De acuerdo con
la práctica preferida del invento, la solución diluída de
n-butil-litio se convierte mecánicamente en una delgada pe-
30 lícula que después se deja fluir en dirección descendente

- 4 -
376864



1 a lo largo de una superficie calentada. La delgada pellicu-
la de solución diluída se mantiene en contacto con la super-
ficie calentada durante un periodo del orden de una fracción
de minuto en una sola pasada y, después, se recoge directa-
5 mente, en forma altamente concentrada, en los depósitos de
transporte o embalaje, a voluntad. El método es esencialmen-
te continuo y puede realizarse en mucho menos tiempo del re-
querido para el método convencional discontinuo. Además, el
10 método permite controlar cuidadosamente la calidad del pro-
ducto final en todos los momentos, eliminando con ello la
posibilidad de pérdidas de cualquier cantidad apreciable de
solución debido a problemas que pueden surgir durante el
procesado. Además, la recogida directa del producto concen-
trado en los depósitos para transporte o almacenamiento, a
15 medida que abandona la superficie calentada, elimina la ne-
cesidad y los problemas de bombear el producto concentrado
desde un punto a otro, como en el caso del método convencio-
nal discontinuo. Las soluciones concentradas de n-butil-litio
preparadas por el método del presente invento dan típi-
camente unos valores del análisis de la base activa y de la
20 base total del 90 % como mínimo, generalmente del orden de
92 % o 93 % y 95 %, respectivamente.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

25 La concentración de n-butil-litio en las soluciones
de partida diluídas empleadas en el método de este invento
es variable. Sin embargo, desde el punto de vista de las
consideraciones prácticas, se prefiere utilizar soluciones
constituidas, en peso, por alrededor de 20 % a 30 % de
n-butil-litio en un disolvente orgánico volátil. Las solucio-
30 nes de este tipo se preparan convencionalmente haciendo

376864²⁴



1 reaccionar litio metálico disperso con cloruro de n-butilo
en un disolvente orgánico que es inerte frente a las sus-
tancias reaccionantes y frente al n-butil-litio formado,
especialmente hidrocarburos alifáticos normalmente líqui-
5 dos (incluidos los cicloalifáticos), como n-hexano, n-hep-
tano, n-pentano y ciclohexano. El cloruro de litio subpro-
ducido en la reacción se separa después por filtración.

Aunque pueden utilizarse varios tipos de equipos pa-
ra convertir la solución diluida de partida en un estado
10 que permita la transferencia fácil y rápida de calor a su
través y después someterla a una superficie calentada, es
especialmente ventajoso emplear un aparato del tipo que
comprende una sección de evaporador cilíndrica vertical,
rodeada por una camisa de calefacción, una sección de se-
15 parador con tabiques estacionarios, extendiéndose un rotor
a través de las secciones del separador y del evaporador, y
un condensador. Las unidades de esta construcción se encuen-
tran en el mercado y están descritas en varias patentes.

20 Cuando se utiliza el aparato del tipo descrito para
poner en práctica el método, la solución diluida de partida
se introduce a un caudal previamente seleccionado a través
de una entrada de alimentación situada encima de la sec-
ción del evaporador. Las cuchillas del rotor actúan distri-
buyendo la solución sobre las paredes internas, generalmen-
25 te cilíndricas, de la sección del evaporador en forma de
película delgada y altamente turbulenta. La película flu-
ye hacia abajo por la acción de la gravedad, en una forma
de distribución prácticamente uniforme sobre la superficie
de las paredes internas del evaporador, mientras que simul-
30 táneamente experimenta una evaporación rápida e intensa de-

376864

24 FEB 1970



1 bido al calor transferido desde la camisa de calefacción a
los tabiques y las paredes de la sección del evaporador. El
espesor de la película, aunque variable, está generalmente
comprendido de preferencia entre 0,03 y 0,06 pulgadas
5 (0,76 y 1,52 mm), más o menos. La solución concentrada se
descarga en el extremo inferior de la unidad y, si se de-
sea, se enfría o se pasa directamente a los depósitos de
transporte o almacenamiento. Los vapores producidos por la
evaporación son arrastrados hacia arriba en contracorrien-
10 te con el líquido y pasan a través de un conducto de vapor
superior y después son condensados.

En algunos casos en los que se desea enfriar la so-
lución concentrada a medida que sale del evaporador, esto
puede realizarse convenientemente, por ejemplo, enfriando
15 con heptano refrigerado entre -40° y -50°C , aunque esto
puede producir la condensación de vapores hidrocarbonados
y la dilución de la solución concentrada. En general, cuan-
do se emplea refrigeración, es más conveniente utilizar un
aceite mineral refrigerante a una temperatura superior a
20 $^{\circ}\text{C}$, con objeto de evitar la condensación de los vapores
20 hidrocarbonados.

La velocidad de alimentación de la solución diluí-
da de partida en este tipo de unidad es variable. En tér-
minos generales, se emplean unas velocidades de alimenta-
25 ción del orden de 80 a 120 libras por hora (36,3 a 54,4
kg/hora), consiguiéndose los resultados óptimos con una
velocidad de alimentación de aproximadamente 100 libras
por hora (45,4 kg/hora) para una unidad conteniendo 1,4
pies² (0,13 m²) de superficie de calefacción. La velocidad
30 de descarga de la solución concentrada en las mismas cir-

376864

24 F



1
5
10
15
20
25
30

cunstancias oscilará aproximadamente entre 25 y 30 libras por hora (11,3 y 13,6 kg/hora). Las velocidades de alimentación y descarga en las unidades mayores serán proporcionalmente mayores.

Como se ha indicado, los periodos de tiempo implicados en la conversión de la solución diluida de partida en una solución concentrada son extraordinariamente cortos. En la realización del método con una unidad evaporadora del tipo descrito, la concentración de la solución diluida de partida que comprende, en peso, alrededor de 20-30 % de n-butil-litio, puede conseguirse en menos de 20 segundos, normalmente entre 5 y 10 segundos, es decir, el tiempo para que la película atraviese la longitud de la sección del evaporador en una sola pasada. Naturalmente, lo más conveniente es una sola pasada a través de la unidad evaporadora y, en general, resultará adecuada.

Las temperaturas empleadas para efectuar la evaporación del disolvente orgánico de la solución diluida de partida deben mantenerse por debajo del valor al cual se produce la degradación térmica del alquil-litio. Los objetivos generalmente óptimos del invento se consiguen más ventajosamente, por lo tanto, manteniendo la superficie calentada, a través de la cual pasa la delgada película de solución; a una temperatura de 70-85°C, especialmente entre unos 75° y 80°C, siendo óptima una temperatura de unos 78°C en el caso del n-butil-litio. Cuando se realiza el método con una unidad evaporadora, pueden emplearse unas temperaturas de entrada del líquido de calefacción del orden de 95-105°C, habitualmente 100°C, para aumentar más rápidamente la temperatura de la solución diluida de partida.

376864



1 La conversión de una solución diluída en un disol-
 vente orgánico de n-butil-litio en una solución concentrada
 con una base activa y una base total superior al 90 % es
 favorecida, aumentada y provocada realizando el método ba-
 5 jo un vacío de unas 25 pulgadas (635 mm) de mercurio como
 mínimo y una presión de operación del orden de 15 a 150 mm.
 de mercurio. De acuerdo con los aspectos preferidos del mé-
 todo, lo más ventajoso es emplear un vacío comprendido en-
 tre 26 o 27 y 30 pulgadas de mercurio (660 o 686 y 762 mm,
 10 respectivamente) y una presión de operación que oscila en-
 tre 70 y 110 mm de mercurio, normalmente 100 mm.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la for-
 ma de realizar el método del presente invento.

EJEMPLO 1

15 Una solución constituida aproximadamente por 22 %
 en peso de n-butil-litio y 78 % en peso de n-hexano se in-
 troduce en un equipo del tipo antes descrito, con un evapo-
 rador de 1,4 pies² (0,13 m²) de superficie de calefacción,
 bajo las siguientes condiciones:

20	Velocidad de alimentación, libras/hora (kg/hora)	100 (45,4)
	Temperatura de entrada del fluido de calefacción, °C	100
	Presión de operación, mm de Hg	100
	Vacío, pulgadas de Hg (mm de Hg)	26 (660)
	Temperatura del condensador, °C	10
25	Temperatura del fondo, °C	80
	Caudal de producto concentrado, libras/hora (kg/hora)	25 (11,3)
	Tiempo de permanencia en el evaporador, segundos	10

30 El producto concentrado es un líquido pirofórico,
 de color amarillo pálido, que contiene el 95 % de base

376864 24



1 total y el 93 % de base activa.

EJEMPLO 2

5 Se realizan varias operaciones utilizando diversas condiciones con el aparato empleado en el Ejemplo 1, empleando 22 % de n-butil-litio en n-hexano, en operaciones de una sola pasada. Los resultados se encuentran en la siguiente tabla:

Prueba nº	1	2	3	4	5	6	7
10 Caudal en el fondo libras/hora (kg/hora)	18,5 (8,4)	24,5 (11,1)	24 (10,9)	24,5 (11,1)	27 (12,2)	24 (10,9)	22,5 (10,2)
Temperatura del fondo, °C	70	68	85	68	83	82	86
Presión de operación, mm de Hg	30	30	15	100	100	140	100
15 Vacío, pulgadas Hg (mm)	29 (736,6)	29 (736,6)	-29,5 (749,3)	26 (660,4)	26 (660,4)	24,5 (622,3)	26 (660,4)
Temperatura de calefacción, °C	82	82	95	95	100	100	100
20 Velocidad de alimentación, libras/hora (kg/hora)	75 (34,0)	90 (40,8)	94 (42,6)	90 (40,8)	105 (47,6)	94 (42,6)	94 (42,6)
Base activa, porcentaje	94,65	94,09	96,40	91,74	91,70	92,59	90,55
Base total, porcentaje	96,63	95,56	97,00	92,41	94,76	94,51	92,7

25 Se comprenderá que es conveniente, para conseguir una operación óptima, que la diferencia entre la Base Activa y la Base Total sea la más pequeña posible, ventajosamente inferior al 2 % y, todavía mejor, inferior al 1,5 % o incluso menos.

30 Cuando se trata de alquil-litios distintos del n-bu-

376864 24 FEB 1970



1

til-litio, las condiciones de temperatura pueden variar a la vista de la temperatura de degradación del alquil-litio particular.

5

En resumen, la Patente de Introducción que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

10

15

20

25

30

376864

24 FEB 1954



REIVINDICACIONES

1

1. Un método de concentración de soluciones diluidas de alquil-litios seleccionados entre el grupo formado por propil-litios, butil-litios, amil-litios, hexil-litios y ciclohexil-litio; en un disolvente orgánico inerte y volátil, que consiste en poner esta solución en forma de película delgada que permita la transferencia rápida y fácil del calor a su través, hacer pasar la película a lo largo de una superficie calentada, manteniendo dicha superficie a una temperatura inferior a la temperatura de degradación del alquil-litio, mantener la película en contacto con la superficie calentada durante menos de 1 minuto en cualquier pasada simple y recuperar una solución concentrada del alquil-litio.

5

10

15

2. Un método según la Reivindicación 1, en el que la temperatura está comprendida entre 70° y 80°C aproximadamente y el tiempo es de 5 a 10 segundos.

20

3. Un método según la Reivindicación 2, en el que se aplica un vacío de unas 25 pulgadas (635 mm) de mercurio como mínimo, a la solución a medida que está siendo calentada.

25

4. Un método según la Reivindicación 3, en el que la solución diluida comprende, en peso, de 20 a 30 % aproximadamente de n-butil-litio y de 80 a 70 % en peso de un disolvente orgánico volátil seleccionado entre el grupo formado por n-hexano y n-heptano.

30

5. Un método según la Reivindicación 4, en el que una solución diluida se pone en forma de película delgada mediante un rotor y la superficie calentada comprende unos tabiques calientes asociados al rotor, la película delgada



376864

24 F

1

es turbulenta y se mueve en dirección descendente por la acción de la gravedad.

5

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: "UN METODO DE CONCENTRACION DE SOLUCIONES DILUIDAS DE ALQUIL-LITIOS".

10

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de doce páginas - mecanografiadas.

Madrid, 24 de febrero de 1970

BERNARDO UNGRIA

p.p.

15

20

25

30