



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

C L O R U R O   D E   A L U M I N I O

ENRIQUETA MARTHA MALLEN VILLARREAL

Q U I M I C O

1978



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS TESIS 1978  
ABO M.T. 268  
FECHA \_\_\_\_\_  
PROC \_\_\_\_\_  
S \_\_\_\_\_



**JURADO:**

**PRESIDENTE:** Q. Alicia Benítez de Altamirano  
**VOCAL:** Ing. Alberto Obregón Pérez  
**SECRETARIO:** Ing. Martha Rodríguez Pérez  
**1er. SUPLENTE:** Ing. José Francisco Guerra Recasens  
**2do. SUPLENTE:** Q. Sara Obregón Romo

**Sitio donde se desarrolló el tema:** FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.

**Sustentante:** Enriqueta Martha Mallén Villarreal

**Asesor del tema:** Alicia Benítez de Altamirano

A mis padres:

Guillermo y Enriqueta

A mis hermanos:

Guillermo Manuel

Manuel Eduardo

Elsa Alejandra

Arturo Humberto

Gerardo Javier

Ricardo Raúl

Carlos Alberto

a José Luis, con amor

# I N D I C E

	Página No.
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	3
GENERALIDADES	
CAPITULO II	14
METODOS DE PREPARACION DEL CLORURO DE ALUMINIO ANHIDRO	
CAPITULO III	29
MECANISMO DE LAS REACCIONES CATALIZA- DAS POR CLORURO DE ALUMINIO ANHIDRO	
RESUMEN Y CONCLUSIONES	36
BIBLIOGRAFIA	38

## INTRODUCCION

## I N T R O D U C C I O N

El cloruro de aluminio anhidro es una sustancia muy utilizada en la industria, debido a su gran versatilidad. Sus usos varían desde su función como catalizador, hasta ser base de una industria como la de los desodorantes.

La síntesis que se estudia en esta tesis fue escogida por ser fácilmente reproducible a nivel experimental aún cuando se presentan otros métodos de obtención que posiblemente fueran mas adecuados, dadas las materias primas naturales - de nuestro país. Otra razón que se tomó en cuenta, proviene del hecho de que la única planta mexicana productora de cloruro de aluminio anhidro utiliza el método estudiado, lo que hizo posible efectuar comparaciones técnicas y analíticas entre el producto obtenido en el laboratorio con el industrial.

Básicamente en esta tesis se presenta un estudio teórico práctico del cloruro de aluminio anhidro, señalando sus principales aplicaciones.

En el capítulo en el que se trata su función como catalizador se lograron establecer los mecanismos de reacción que explican satisfactoriamente esta función; se consideró necesario el hacerlo, dado que tradicionalmente en la literatura al respecto se hace incapie en la reacción catalizada y no a la función del catalizador.

También fue necesario en la parte experimental adaptar la técnica de obtención mas usual, consistente en hacer reaccionar aluminio con ácido clorhídrico al sistema aluminio - cloro.

En las conclusiones se consideró conveniente proponer la producción de cloruro de aluminio a partir de arcillas, materia prima abundante en nuestro país y no se desarrolló ningún estudio, ni teórico, ni práctico, a este respecto dado que en sí constituiría el objetivo de otro trabajo, que es de desearse se pueda elaborar.

CAPITULO I

GENERALIDADES

## C A P I T U L O I

### GENERALIDADES

El cloruro de aluminio anhidro fué preparado por primera vez por Oersted en 1824, haciendo pasar una corriente de cloro sobre una mezcla alúmina y carbón vegetal, calentada al rojo.

Investigadores posteriores modificaron esta técnica, hasta que en 1854, Deville inició los estudios para convertir estos métodos en un proceso industrial.

El descubrimiento del uso del cloruro de aluminio como catalizador de reacciones orgánicas vino de una observación accidental, cuando en 1877 el investigador francés Charles Friedel y su colaborador americano James M. Crafts, trabajaban con cloruro amílico y aluminio. Ellos notaron que el aluminio no era el cuerpo activante de la reacción, sino que lo era el cloruro de aluminio formado durante ella.

A partir de este momento, se incrementaron los estudios sobre cloruro de aluminio anhidro.

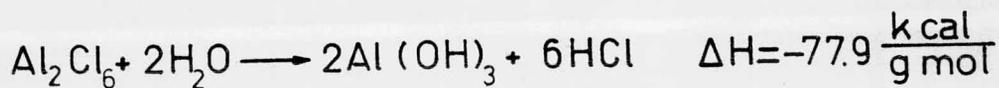
El cloruro de aluminio se encuentra comercialmente en tres for-

mas: anhidro, hidratado y en solución.

Cloruro de aluminio anhidro.- El cloruro de aluminio anhidro es un sólido amarillo, que forma cristales deliquescentes que de ordinario tiene un fuerte olor a cloruro de hidrógeno.

No es un producto corrosivo para el acero ni para otros metales comunmente usados, pero en contacto con la humedad del aire, crea condiciones corrosivas por la formación de cloruro de hidrógeno.

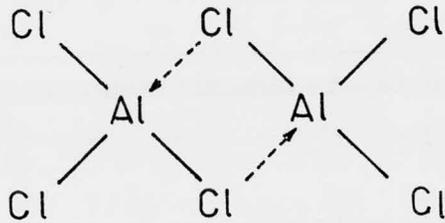
La reacción con agua es exotérmica y muy violenta, liberando cloruro de hidrógeno gas.



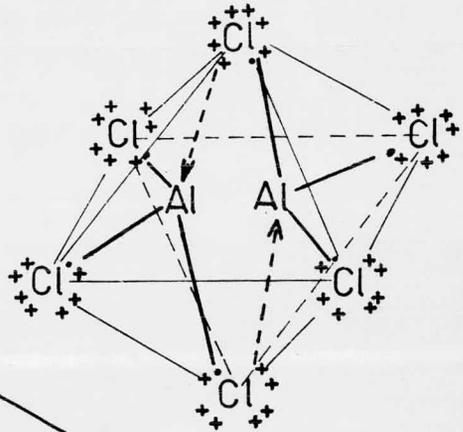
Propiedades:

Estructura molecular.- El cloruro de aluminio anhidro es un sólido cuya estructura molecular consiste de cristales monoclinicos pseudorombocédricos. Los estudios por rayos X, han revelado que los átomos de aluminio se encuentran en pares a una distancia de  $0.64 \text{ \AA}$  rodeados por seis átomos de cloro dando simetría rombohedral.

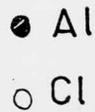
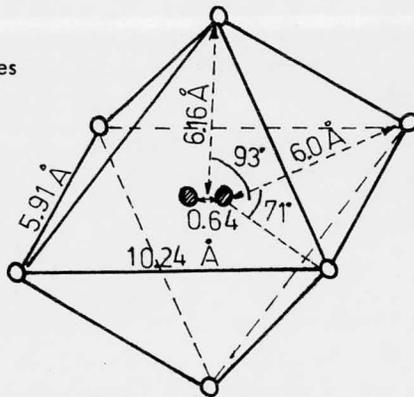
Werner propuso la fórmula estructural del cloruro de aluminio anhidro:



y un esquema de su estructura sería:



y sus dimensiones



En la que se observa que no todos los átomos de cloruro del cloruro de aluminio tienen la misma reactividad, ya que los dos átomos de cloro en los vértices se encuentran en parte apantallados y los otros cuatro no lo están.

La densidad obtenida experimentalmente (2.4 g/cc) y los estudios de la estructura molecular indican que el cloruro de aluminio se encuentra como molécula doble,  $Al_2Cl_6$

Punto de fusión:

El cloruro de aluminio sublima cuando se calientan pequeñas - cantidades de la sal a presión atmosférica. Pero cuando se calientan grandes cantidades muy rápidamente, la sal funde y ebulle.

Se encontró que el punto de fusión es de 190 °C y el punto de sublimación 178 °C.

Punto de ebullición:

Se determinó el punto de ebullición a distintas presiones:

Punto de Ebullición (°C)	167.8	170.4	171.1	171.9	175.7	182.7	204.2	207.5
Presión ( mm Hg )	252.1	311.4	311.6	316.5	430.7	755.4	1793.4	2016.1

Calor específico:

El calor específico es  $0.188 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$  el calor de formación es - 381870  $\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$  para el dímero y - 167000 cal/mol para el  $\text{AlCl}_3$

Calor de vaporización:

El calor de sublimación es 27400 cal/g mol, el calor molar de fusión es 19000 cal/g mol y el calor molar de vaporización es de 9600 cal/g mol.

Calor de solución:

El calor de solución es 583 cal/g mol.

Densidad de vapor:

Se ha determinado la densidad de vapor a diferentes temperatu-

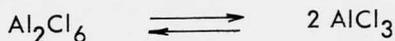
ras:

Temperatura (°C)	218	350	432	440	758	835	943	1117	1244	1260
Densidad de vapor	9.19	9.34	9.19	9.34	4.802	4.532	4.557	4.269	4.247	4.277

De lo que se dedujo la disociación del dímero a temperaturas arriba de los 700 °C, es decir, que el valor de 4.542 encontrado a 835° corresponde a la fórmula molecular  $AlCl_3$ , quien tiene una densidad de vapor teórica de 4.6

Peso molecular:

Los valores de densidad de vapor a temperaturas menores a los 440 ° muestran el valor de 9.24, correspondiente a la fórmula  $Al_2Cl_6$ . A más altas temperaturas se tienen valores menores de densidad de vapor, de donde se deduce que hay una disociación del tipo:



Se concluye entonces que el peso molecular es:

Abajo de 440 °C ———  $Al_2Cl_6$ , 266.6

440 ° a 800 °C ———  $Al_2Cl_6 + AlCl_3$

800 ° a 1000 °C ———  $AlCl_3$ , 133.3

Arriba de 1000 °C ——— disociación

El cloruro de aluminio en solución acuosa o en cualquier solvente que se combine con él, formando un complejo, como piridina, nitrobenzeno, eter

etílico, etc., tiene un peso molecular correspondiente a la fórmula  $AlCl_3$ , y en cualquier disolvente que le sea indiferente, como el disulfuro de carbono, tiene el peso molecular del dímero.

#### Conductividad eléctrica:

El cloruro de aluminio en estado vapor es conductor de la corriente eléctrica, aumentando la conductividad al aumentar la temperatura.

Cuando se aplican bajos potenciales la corriente a través del vapor es proporcional al voltaje aplicado. Pero cuando se aplican altos potenciales, ocurren colisiones entre los iones y como consecuencia se tienen descargas luminosas.

La sal sólida o fundida no conduce la corriente eléctrica pero cuando se encuentra en solución, si la conduce.

#### Solubilidad:

La solubilidad del cloruro de aluminio en solventes no acuosas se detalla en la Tabla:

SOLVENTE	SOLUBILIDAD	OBSERVACIONES
Disulfuro de Carbono	0.2g en 1 litro	---
Disulfuro de Carbono	menor al 2 %	aumenta la temperatura en 2°; no cambia de color
Disulfuro de Carbono	Ligeramente soluble al ebullición	---
Cloroformo	0.1 % a 0 °C	---
Cloroformo	a cerca del 10 %	ebulle; no cambia de color
Tetracloruro de Carbono	0.7 % a 4°C	---
Tetracloruro de Carbono	abajo del 2 %	aumenta la temperatura en 2°; no cambia de color
Fosgeno	soluble	---
Fosgeno	55 % a 25 °C	---
Yoduro de Metilo	soluble	---
Cloruro de Etilo	soluble	---
Bromuro de Etilo	soluble	formación de complejo; solución conductora
Yoduro de Etilo	soluble	---
Cloruro de Etileno	abajo del 4 %	aumenta la temperatura en 3° color pajá tenue
Tetracloro - etano	insoluble	---
Cloruro de n-propilo	soluble	conduce la corriente eléctrica
Cloruro de Isopropilo	soluble	conduce la corriente eléctrica
Ioduro de n-propilo	soluble	---
Cloruro de butilo	soluble	conduce la corriente eléctrica
Cloruro de Isobutilo	soluble a 0°	conduce la corriente eléctrica
Cloruro Amílico	soluble	conduce la corriente eléctrica

SOLVENTE	SOLUBILIDAD	OBSERVACIONES
Cloruro Isoamílico	soluble	conduce la corriente eléctrica
Cloruro de Hexilo	soluble	conduce la corriente eléctrica
Cloruro de Ciclohexilo	soluble	conduce la corriente eléctrica
Eter	soluble	- - -
Eter	5g en 1 ml	ebulle; solución morada oscura
Metanaldehido	insoluble	- - -
Metanol	- - -	ebulle; formación de precipitado blanco
Etanol	muy soluble	- - -
Etilen glicol	cerca de 10 %	aumenta la temperatura en 30°; solución incolora
Acido Acético	13 %	Solución muy ácida
Acetato de Etilo	insoluble	- - -
Acetato de Celosolve	cerca del 50 %	aumenta 30° la temperatura
Acetonitrilo	soluble	- - -
Cloruro de Acetilo	muy soluble	- - -
Acetona	soluble	conduce la corriente eléctrica
Acetaldehido	ligeramente soluble	conduce la corriente eléctrica
Valeraldehido	ligeramente soluble	conduce la corriente eléctrica
Crotonaldehido	ligeramente soluble	conduce la corriente eléctrica
Nitrato de Etilo	soluble	- - -
Nitro metano	3g en 5ml	- - -
Parafina	0.5 en 4 ml	la temperatura aumenta en 1° solución violeta oscura

SOLVENTE	SOLUBILIDAD	OBSERVACIONES
Gasolina	ligeramente soluble	la temperatura aumenta en 6° solución roja
Eter de Petróleo	ligeramente soluble	la temperatura aumenta en 1°; solución amarilla
Ligroína	0.5 g en 4 ml	la temperatura aumenta 8°; solución amarilla intensa
Vamolina	ligeramente soluble	color rojo
Fenilciclohexano	0.5 g en 1 ml	la temperatura aumenta 15°; aceite rojizo después de 1 hr.
Benceno	0.72 % a 80°	color verde olivo
Tolueno	ligeramente soluble	color amarillo verdoso
Amilbenceno	ligeramente soluble	color rojo; aceitoso
Xileno	ligeramente soluble	la temperatura aumenta 5°; aceite rojizo
Bromobenceno	insoluble	- - -
Clorobenceno	soluble	- - -
Nitrobenceno	muy soluble	- - -
O-, p- y m- Nitrotolueno	soluble	- - -
O-, p- y m- cloro nitrobenceno	soluble	- - -
O-, p- y m- nitrobenceno	soluble	- - -
Tricloro benceno	estable abajo de 40°	- - -
Benzonitrilo	soluble	- - -
Cloruro de Benzoilo	muy soluble	- - -
Acetofenona	soluble	conduce la corriente eléctrica
Benzofenona	soluble	- - -
Benzaldehido	moderadamente soluble	- - -

SOLVENTE	SOLUBILIDAD	OBSERVACIONES
Anisol	soluble	- - -
Piridina	soluble	- - -
Cloruro líquido	insoluble	- - -
Amoniaco líquido	insoluble	- - -

Es importante conocer la solubilidad del cloruro de aluminio en solventes orgánicos, ya que si el cloruro de aluminio anhidro es soluble con el solvente, cataliza las reacciones al llevarse a cabo la formación del complejo.

#### Cloruro de Aluminio Hidratado.-

El cloruro de aluminio hidratado ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  ó  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_3$ ), llamado comercialmente cloralum, tiene un peso molecular de 241.43 y contiene 55.23 % de  $\text{AlCl}_3$  y 44.77 % de agua.

Es un sólido cristalino blanco o incoloro, sin olor o con un ligero olor a clorhídrico. Es deliquescente. Soluble en agua, etanol, eter y glicerol. La solución acuosa tiene pH ácido.

#### Cloruro de Aluminio en Solución.-

Contiene 35 % de  $\text{AlCl}_3$  y es un líquido hialino, en estado puro, pero puede tener un color amarillento muy ligero, si contiene fierro como impureza.

Las soluciones se preparan disolviendo cristales del cloruro hidra-

tado en agua o mediante la acción de ácido clorhídrico sobre alúmina hidratada.

## C A P I T U L O   I I

MÉTODOS DE PREPARACION DEL CLORURO DE ALUMINIO ANHIDRO

## C A P I T U L O II

### MÉTODOS DE PREPARACION DEL CLORURO DE ALUMINIO ANHIDRO

Existen varios métodos de preparación del cloruro de aluminio anhidro. La selección del método conveniente, dependerá básicamente del estudio profundo de las condiciones involucradas en cada uno de ellos para establecer el tipo de reactivos y el equipo necesario para poderlo reproducir en forma aceptable y obtener buenos resultados. La aplicación del sistema elegido a nivel comercial o industrial dependerá de un detallado estudio técnico económico que determinará su factibilidad.

Los métodos de preparación se pueden subdividir de acuerdo a la fuente de aluminio que se desee emplear en:

+ aluminio metálico

- a ) Reacción con cloro
- b ) Reacción con cloruro de hidrógeno
- c ) Reacción con otros cloruros

+ Alúmina o minerales aluminíferos

- a ) Reacción con cloro
- b ) Reacción con cloruro de hidrógeno
- c ) Reacción con cloruros metálicos

d ) Reacción con cloruro de azufre o con una mezcla de azufre y cloro.

e ) Reacción con monóxido de carbono y cloro o con fosgeno .

f ) Reacciones con varios cloruros:

Tetracloruro de carbono

Cloruros de fósforo

Cloruro de amonio

Tetracloruro de silicio

+ Compuestos de aluminio

a ) Reacción con los agentes clorantes .

Se hace una descripción general de cada uno de los métodos:

Preparación de cloruro de aluminio anhidro a partir de aluminio metálico.

Reacción con cloro:

Wöhler en 1887 informó que cuando se calientan limaduras de aluminio en presencia de cloro gaseoso, ocurre la formación de cloruro de aluminio sublimado. La preparación fue comprobada por Weber y Gustavson .

De acuerdo con esto, varios investigadores encontraron que en la preparación de cloruro de aluminio por este método existen las ventajas y desventajas que se examinarán .

Se encontró que si se utiliza aluminio en polvo, el calor de reacción, funde las partículas del metal, lo cual disminuye la superficie de contacto. Además

la película de óxido de aluminio que se forma en cada una de las partículas interfiere en la eficiencia de la reacción con cloro.

De aquí, la necesidad de utilizar aluminio en forma de viruta y corriente continua de cloro para que este ataque la película de óxido que posee el aluminio y una vez eliminado, reaccione con el metal. El calor de reacción de cloro con aluminio metálico sirve para coadyuvar a este propósito.

Se demostró que el porcentaje de superficie de aluminio atacada por el cloro a  $134^{\circ}$ -  $254^{\circ}\text{C}$  es independiente de la presión y tiene una energía de activación de 2000 cal/g; y si depende de la temperatura tanto como de las condiciones en la superficie del aluminio.

La oxidación del aluminio puede ser prevenida durante el proceso por adición de carbón, el cual actúa como agente reductor.

La influencia que las impurezas del aluminio ejercen sobre la temperatura de cloración fue investigada encontrándose que la temperatura de volatilización del aluminio puro es reducida por impurezas tales como fierro y silicio y que, al mismo tiempo se incrementa la volatilidad del cloruro de aluminio. Las impurezas también, minimizan la formación de la película protectora sobre el metal.

Parece ser que el aluminio se ve afectado por cloro líquido a la temperatura de su punto de ebullición ( $-34.6^{\circ}\text{C}$ ), pero a  $-20^{\circ}$  la reacción ocurre con incandescencia. Esta preparación de cloruro de aluminio está patentada.

El cloruro de aluminio que es usado para refinación del petróleo, puede ser preparado por suspensión de partículas de aluminio en el aceite que será tratado, pasando el cloro a través de esa suspensión.

Reacción con cloruro de hidrógeno:

La reacción de aluminio con cloruro de hidrógeno, proporciona un método para la preparación de cloruro de aluminio que, debido al calor de reacción tan bajo, no requiere de aparatos especiales.

Un método para preparar cloruro de aluminio con grado activo alto, se logra en un tubo Pyrex, conectado a un sistema generador de cloruro de hidrógeno; el aluminio se coloca en el tubo y éste en un horno eléctrico. Después de que el aire es expulsado del sistema por una corriente de hidrógeno, se calienta el tubo a 250° y se pasa la corriente de cloruro de hidrógeno; el cloruro de aluminio se recolecta en un recipiente sellado. La producción de hidrógeno en la preparación resulta poco conveniente, ya que en presencia del aire explota fácilmente.

Además es difícil obtener el cloruro de aluminio anhidro, ya que el cloruro de hidrógeno es ávido de agua, que puede encontrarse en alguna parte del sistema, provocando la hidratación.

La preparación de cloruro de aluminio para reacciones de Friedel y Crafts puede efectuarse in situ.

Reacción con cloruros:

El cloruro de aluminio puede obtenerse por calentamiento de alu-

minio con cloruros de otros metales que tengan menos afinidad por el cloro que el aluminio, dada la posición del aluminio en la clasificación de actividades metálicas. Estos pueden ser cloruro de plomo, cloruro cuproso, cloruro de plata, cloruro mercurioso, cloruro de zinc, etc.

Otros compuestos de cloro, como por ejemplo cloruro de silicio, fósforo, arsénico, antimonio y azufre, en forma de vapor, también reaccionan energéticamente con el aluminio para formar cloruro de aluminio.

El tetracloruro de carbono se puede usar para clorar el aluminio. A  $180^{\circ}$  el aluminio descompone al tetracloruro de carbono, liberando carbono y formando hexacloroetano y cloruro de aluminio.

Preparación de cloruro de aluminio anhidro a partir de alúmina o minerales aluminíferos:

Reacción con cloro:

En ausencia de un agente reductor, el cloro no reacciona con alúmina, cuando se calienta al rojo, la reacción comienza al calentarse al blanco, esto es, que a  $1200^{\circ}\text{C}$ , solamente se tiene el 0.06 % de conversión de alúmina a cloruro de aluminio.

En presencia de un agente reductor, cuando se pasa una corriente de cloro sobre una mezcla con alúmina y carbón caliente, la alúmina se reduce a aluminio por el carbón presente y la reacción con el cloro ocurre rápidamente.

La reacción procede de acuerdo a la ecuación:



La alúmina en presencia de carbón comienza a reaccionar con cloro cerca de los 700 °C, de acuerdo con los datos:

Temperatura (°C)	600	700	800	1000
% óxido reaccionado / hr	0.00	0.01	2.08	86.15

El uso de otros minerales aluminíferos como bauxita, se desarrollaron principalmente en Estados Unidos que fue el país que inició la producción comercial del cloruro de aluminio en 1915.

Reacción con cloruro de hidrógeno:

La cloración de alúmina con cloruro de hidrógeno requiere de muy altas temperaturas, obteniendo muy bajos rendimientos; a 1200 °C, el rendimiento de la reacción es de 5.4 %, además de que el producto sublimado se hidroliza fácilmente por que durante la reacción hay producción de agua.

La reacción en presencia de carbón también, se lleva a cabo a altas temperaturas. Se estudió el rendimiento, encontrándose que a 1000 °C se obtiene el máximo de producto, es decir 35 %.

La mezcla de carbón con minerales de aluminio como caolín, arcillas, etc. también puede ser utilizada en la preparación de cloruro de aluminio con el inconveniente de que se utilizan temperaturas tan altas como las indicadas para el

método con alúmina, el rendimiento también es bajo y el producto se obtiene además, muy impuro.

#### Reacción con cloruros metálicos:

Este método tiene muy poca aplicación, consiste en hacer reaccionar alúmina, con cloruros metálicos aproximadamente a 1200 °C, obteniendo cloruro de aluminio y óxidos metálicos; o bien a partir de arcillas, siguiendo el mismo procedimiento, obteniendo cloruro de aluminio y silicatos metálicos.

#### Reacción con cloruros de azufre o mezcla de azufre y cloro:

La alúmina se convierte fácilmente en cloruro de aluminio cuando se calienta con monocloruro de azufre, aunque es más efectivo usar una mezcla de cloro y monocloruro de azufre, que posee propiedades clorantes y reductoras, efectuándose la reacción a temperatura comparativamente más baja.

Otro método es, calentando arcilla primero a 900°C para quitar el agua de hidratación pasando el cloro y el cloruro de azufre a 400 - 450 ° hasta que todo el hierro y el titanio contenidos en la arcilla, estén clorados y volatilizados. Entonces se aumenta la temperatura a 700 ° para que se efectúe la cloración de la alúmina y a 750 - 850 ° para halogenar los silicatos de aluminio.

#### Reacción con monóxido de carbono y cloro o con fosgeno:

El uso de monóxido de carbono como agente reductor en la producción de cloruro de aluminio partiendo de arcillas o bauxita anhidras, ha sido objeto de numerosos estudios, ya que el calor de cloración es suficiente para que la temperatura interna del horno se mantenga cerca de los 900 °C.

Una modificación a este método, involucra la formación de fosgeno con monóxido de carbono y cloro y pasando el gas resultante sobre alúmina o cualquier mineral se obtiene cloruro de aluminio.

La producción de cloruro de aluminio por reacción de materiales de aluminio con fosgeno fue investigada por Budnikov, quien mezcló bauxita y carbón mineral y la trató con fosgeno a 1000 °C obteniendo un 98.3 % de rendimiento de cloruro de aluminio. Tratando arcilla sola en la misma forma obtuvo un rendimiento del 35.8 %, pero cuando la mezcló con carbón mineral obtuvo un 98 % de rendimiento. La reacción que se efectúa es:



Se explicó este decremento ya que la reacción efectuada es reversible y algo de cloruro de aluminio formado se convierte en alúmina por el dióxido de carbono presente. En presencia de carbón, el dióxido de carbono es reducido a monóxido previniendo la conversión de cloruro de aluminio anhidro.

Reacción con varios cloruros:

La cloración de alúmina o minerales aluminíferos puede efectuarse a 390 ° con tetracloruro de carbono.

También los cloruros de fósforo atacan a la alúmina a 100° y a temperatura ordinaria, pero la reacción es muy lenta.

El tricloruro de boro ataca a la alúmina a altas temperaturas pro-

duciendo borato de aluminio y cloruro de aluminio.

Preparación de cloruro de aluminio anhidro a partir de compuestos de aluminio.-

Han sido utilizadas varias sales de aluminio, como sulfatos, nitratos, carburos, silicatos, etc., en la producción de cloruro de aluminio. Como en las preparaciones que se efectúan con aluminio o sus minerales, los agentes clorantes pueden ser cloro, cloruro de hidrógeno o cloruros metálicos.

Preparación de cloruro de aluminio anhidro por deshidratación del cloruro de aluminio hidratado.-

La preparación de cloruro de aluminio anhidro por deshidratación del hidrato nunca ha sido satisfactoria. Cuando el cloruro de aluminio hidratado se calienta en una corriente de cloro se obtiene la sal básica o clorhidróxido de aluminio.

Purificación del cloruro de aluminio anhidro:

El cloruro de aluminio anhidro preparado de minerales de aluminio, contiene muchas impurezas, entre las que se cuentan el cloruro férrico, tetracloruro de silicio y el tetracloruro de titanio. Estas dos últimas se separan fácilmente, ya que su punto de ebullición es menor que el del cloruro de aluminio.

Las demás impurezas que pudiera tener se eliminan por sublimación del cloruro de aluminio. Aunque el cloruro férrico, es prácticamente imposible separarlo, aún por repetidas sublimaciones, esta impureza se extrae por conversión del cloruro férrico a hierro metálico, calentando con un metal que tenga una mayor

afinidad por el cloruro por ejemplo, aluminio metálico.

## PREPARACION DE CLORURO DE ALUMINIO ANHIDRO EN EL LABORATORIO

De los métodos de preparación indicados se escogió el que se utiliza industrialmente en México por ser fácilmente reproducible en el laboratorio, es decir, la preparación haciendo pasar una corriente de cloro sobre viruta de aluminio caliente.

Se pesan 10 g de viruta de aluminio, previamente lavada con alcohol caliente y secada en la estufa por una hora a  $110^{\circ}\text{C}$ . El aluminio se introduce en un tubo de combustión de 2 cm. de diámetro y con uno de sus extremos estirado a un diámetro pequeño para ser conectado a 2 frascos lavadores que contengan sulfúrico y estos a un tanque de cloro, el otro extremo ( con junta esmerilada 24/40 ) se une a un matraz de 2 bocas, por una de ellas y la otra boca se une a un tubo de salida conectado a una trampa de cloruro de calcio anhidro.

El tubo de combustión se coloca en un horno tubular. Después se expulsa el aire por medio de una corriente de cloro, lo cual se reconoce en que el cloro recibido en amoníaco, desprende vapores blancos de cloruro de amonio.

Se enciende el horno y se comienza a recibir cloruro de aluminio sublimado que se condensa en contacto con el matraz, que es conveniente enfriar en baño de hielo. La formación de cloruro de aluminio empieza a  $250^{\circ}\text{C}$  y la temperatura que se mantuvo fluctuó entre  $350^{\circ}$  y  $450^{\circ}\text{C}$ . La corriente de cloro ha de ser tan in-

tensa, que sus burbujas, en los frascos lavadores no puedan contarse una a una.

Las precauciones que deben seguirse son:

- 1).- Todas las partes del aparato deben estar perfectamente secas.
- 2).- Los frascos lavadores de sulfúrico, no deben ser muy pequeños, porque al pasar el cloro se forma espuma.
- 3).- La temperatura del homo debe mantenerse entre 350 °- 450 °C para que, el aluminio no llegue a fundirse. Además de que así, se impide la condensación del cloruro de aluminio en el extremo de salida, que está mas frío que el interior del tubo y puede taponarse.
- 4).- La longitud de la porción del tubo al matraz recibidor, debe ser lo mas corta posible para evitar taponamientos.
- 5).- Las uniones se sellan con grasa de silicón para evitar contaminación con grasa quemada.

Resultados:

La temperatura a la cual comenzó a sublimar el cloruro, de aluminio fue a los 250 °C y se trabajó a los 450 °C.

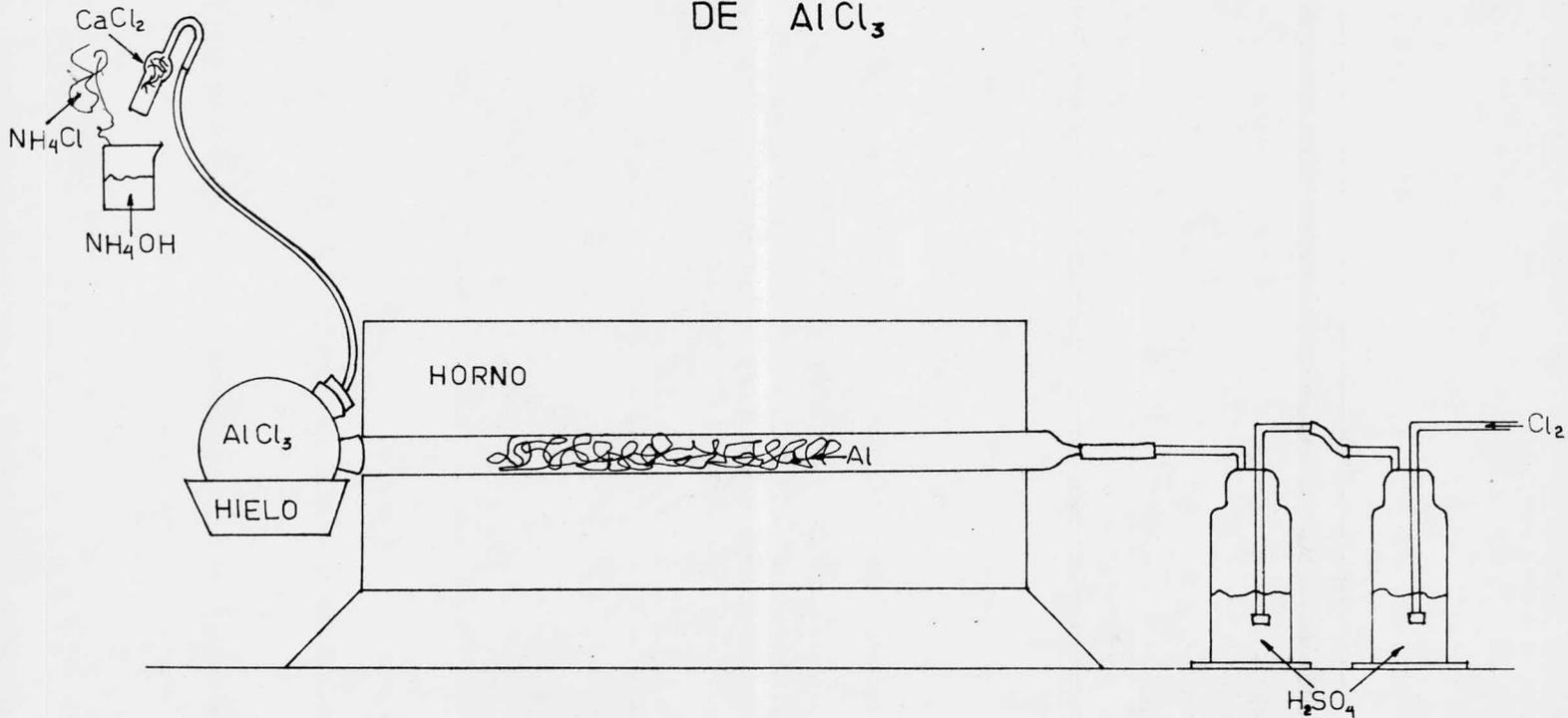
El tiempo en el que reaccionó la totalidad del aluminio fue de 25 minutos.

Reacción:



Rendimiento: 88.97 %

APARATO USADO PARA LA OBTENCION  
DE  $\text{AlCl}_3$



## ANALISIS DEL CLORURO DE ALUMINIO ANHIDRO OBTENIDO

Al producto obtenido en el laboratorio, se le practicaron los siguientes análisis, de acuerdo con los métodos analíticos patrones para cloruro de aluminio usados en la fábrica de Pigmentos y Oxidos, S. A., mismos que han sido modificados de los originales de la Clinton Chemical Company.

Prueba para actividad del cloruro de aluminio anhidro:

La actividad del cloruro de aluminio se determina titulando el ácido clorhídrico que se forma cuando se le disuelve en agua, con sosa IN, utilizando fenolftaleina como indicador.

Cálculo:

$$\frac{V \times N \times 0.0443}{\text{peso muestra}} \times 100 = \% \text{ activo de AlCl}_3$$

Prueba para materia no volátil:

La cantidad de materia no volátil que contiene el cloruro de aluminio se determina por calentamiento de la muestra pesada en un crisol, con mechero. Los residuos se pesan por diferencia.

Cálculo:

$$\frac{\text{Peso residuo}}{\text{Peso muestra}} \times 100 = \% \text{ no volátil}$$

Prueba para aluminio libre:

Para esta prueba se disuelve una muestra pesada de cloruro de

aluminio y se titula la solución con dicromato de potasio 0.01N. Se utiliza difenil amin sulfonato de bario para indicar el final de la reacción ( amarillo transparente a violeta ). Es necesario comparar con un testigo.

Cálculo:

$$\frac{(A - B) \times N \times 0.009}{\text{muestra}} \times 100 = \% \text{ Al libre}$$

A = ml de  $K_2Cr_2O_7$  0.01N para muestra

B = ml de  $K_2Cr_2O_7$  0.01N para testigo

Prueba para materia insoluble en agua:

La muestra insoluble en agua se determina disolviendo una muestra pesada de cloruro de aluminio en agua y se filtra en un gooch previamente pesado, se deja secar en la estufa y se pesa

Cálculo:

$$\frac{\text{Ganancia en peso del Gooch}}{\text{peso muestra}} \times 100 = \% \text{ mat. insoluble}$$

Prueba para fierro:

El fierro puede determinarse por colorimetría con ortofenantrolina.

Cálculo:

$$\frac{\text{mgFe} \times 0.1}{\text{g en la alícuota final}} = \% \text{ Fe}$$

Prueba para cloruro de aluminio:

Para determinar la cantidad de cloruro de aluminio que tiene la muestra disuelta en agua, se precipita el aluminio, con hidróxido de amonio, se pesa el precipitado y a éste se le resta la cantidad de aluminio libre y fierro que contenga

la muestra.

Cálculo:

$$\frac{\text{peso precipitado} \times 2.61 \times 100}{\text{peso muestra}} = \% \text{ AlCl}_3$$

Prueba para cinc:

El cinc en la muestra se determina colorimétricamente con diti-  
zona.

$$\frac{\text{mg Zn} \times 100}{\text{peso muestra}} = \% \text{ Zn}$$

Prueba para metales pesados:

En esta prueba se determina principalmente plomo y ésta se lle-  
va a cabo colorimétricamente con diti-  
zona.

$$\frac{\text{mg Pb} \times 100}{\text{peso muestra}} = \% \text{ Pb}$$

Resultados:

Los resultados de los análisis practicados al cloruro de aluminio  
obtenido en el laboratorio se indican en la tabla:

Actividad del Cloruro de Aluminio	96.00 %
Materia no Volátil	0.34 %
Aluminio Libre	0.00 %
Materia Insoluble en Agua	0.03 %
Cloruro de Aluminio	99.75 %
Cinc	0.00 %
Plomo	0.00 %
Fierro	0.00 %

### C A P I T U L O   I I I

MECANISMO DE LAS REACCIONES CATALIZADAS POR  
CLORURO DE ALUMINIO ANHIDRO

### C A P I T U L O   I I I

#### MECANISMO DE LAS REACCIONES CATALIZADAS POR CLORURO DE ALUMINIO ANHIDRO

Uno de los usos más importantes del cloruro de aluminio anhidro es como catalizador de reacciones orgánicas, por lo que se analizarán brevemente las bases de las teorías desarrolladas para este tipo de catalizadores, para aplicarle al cloruro de aluminio aquella que se ajuste más a su comportamiento.

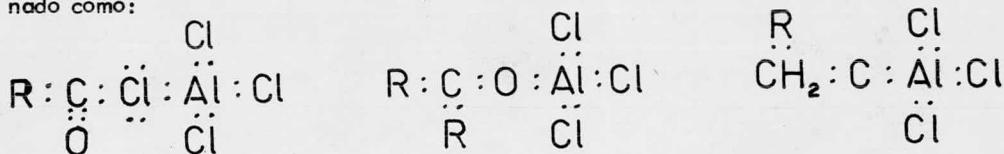
Una de ellas supone la formación de un complejo con el catalizador con uno o todos los reactivos. Sin embargo, existen reacciones catalizadas en las que la formación del complejo no se detecta. Consecuentemente la formación del complejo no siempre explica el mecanismo de reacción.

La teoría de activación indica únicamente el crecimiento de la energía de uno o ambos reactivos por la excitación al encontrarse en contacto con el catalizador, pero tampoco explica la forma en que la excitación es producida.

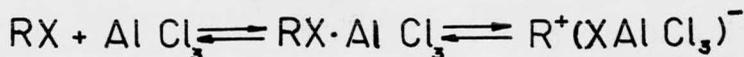
El hecho de que el cloruro de aluminio forme complejos con muchos compuestos es un argumento que fortalece la teoría de catálisis por acomplejamiento. El cloruro de aluminio se acompleja fácilmente debido a que se encuentra deficien-

te en un par de electrones. En aquellos casos en los que el complejo formado es muy inestable, es en los que se hace sentir su acción catalítica.

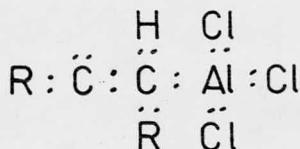
Se ha comprobado la existencia de complejos del tipo mencionado como:



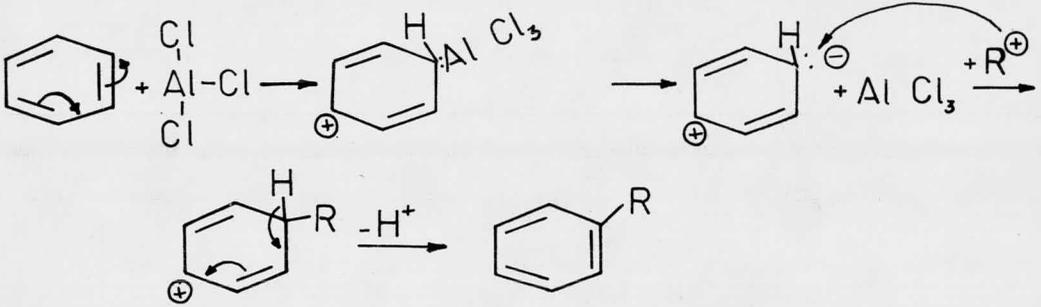
La ionización de estos complejos, produce un ión positivo que explica su reactividad.



Las olefinas forman complejos altamente activos con el cloruro de aluminio, ya que el complejo formado contiene un átomo de carbono con su octeto incompleto dando como consecuencia la inestabilidad y reactividad del producto.



Se ha supuesto que el cloruro de aluminio polariza o ioniza al benceno, produciendo un ión fenilo y un ión hidrógeno. Las reacciones de Friedel y Crafts pueden ser consideradas como la reacción de un fenilo negativo y un ión alquilo positivo. Se han considerado estas reacciones de alquilación, como sustituciones aromáticas electrofílicas.



La adición de haluros de acilo al núcleo bencénico se lleva a cabo siguiendo el mismo tipo de mecanismo.



Otro mecanismo que explica la actividad catalítica del cloruro de aluminio, consiste en el hecho de que este, causa una atracción de los electrones de los átomos de carbono, provocando deformación en los electrones externos y como consecuencia la ruptura de uno o más enlaces, obteniéndose isómeros ramificados a partir de hidrocarburos saturados, la que es una reacción instantánea, comparable con el tautomerismo ceto-enol.

El cloruro de aluminio también puede catalizar la formación de olefinas, si se encuentra presente un producto aceptor de protones, como por ejemplo, compuestos halogenados, tanto orgánicos como inorgánicos. Los mismos hidrocarburos saturados, pueden actuar como aceptores de protones, al romperse sus enlaces, obteniendo hidrocarburos de peso molecular más bajo. Por el contrario, en condiciones adecuadas, las olefinas son productos que se polimerizan inmediatamente, en presencia del cloruro de aluminio.

Bajo condiciones extremas ( altas temperaturas ) el enlace C-H de los hidrocarburos se rompe . El hidrógeno puede aceptarlo cualquier molécula por ruptura del enlace C-C formando hidrocarburos saturados de peso molecular más bajo . Esta reacción es la base para la desintegración térmica de los hidrocarburos con cloruro de aluminio .

Muchas de las reacciones catalizadas por cloruro de aluminio requieren el uso de cloruro de hidrógeno o cloruro de alquilo, como agente activante . No se conoce la manera en que el cloruro de hidrógeno se combina con el cloruro de aluminio, pero es de esperar, que así como el cloruro de aluminio forma compuestos estables, con haluros metálicos como por ejemplo cloruro de sodio produciendo el catalizador  $\text{NaAlCl}_4^-$ , el cloruro de hidrógeno forma compuestos análogos, sin embargo este compuesto nunca ha sido aislado .

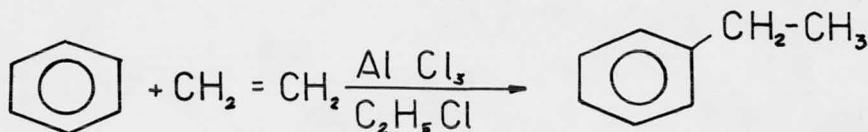


Este ácido es un compuesto altamente ionizable cuyo protón, fuertemente activo puede causar la polarización del benceno, en reacciones de alquilación .

Aplicaciones industriales .

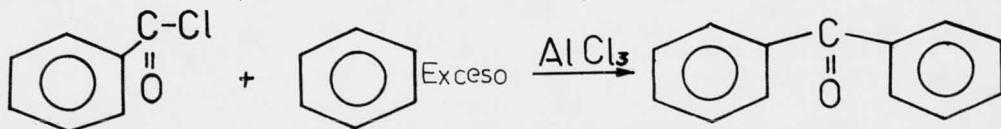
Las reacciones que ilustran el uso del cloruro de aluminio como catalizador en procesos comerciales son :

Alquilación aromática.- El cloruro de aluminio se utiliza en la producción de etil-benceno, que es un producto intermediario en la manufactura de estireno, de acuerdo a la reacción :

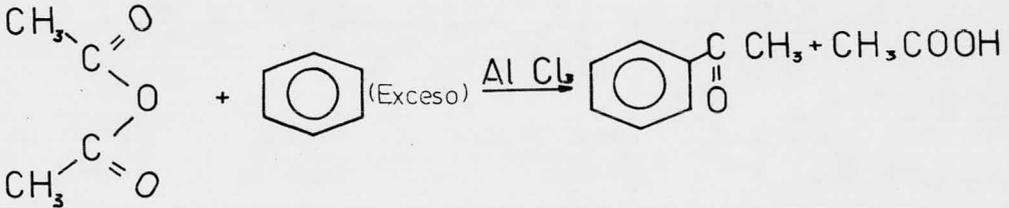


Otra reacción de alquilación importante es la producción de dodecibenceno y en general de C<sub>12</sub> a C<sub>16</sub> alquil bencenos que se usan como intermediarios en la fabricación de detergentes por sulfonación de ellos. Antes de que se requirieran los detergentes biodegradables, el benceno se alquilaba con el tetrámero del propileno en presencia de cloruro de aluminio y cloruro de hidrógeno como promotor, para producir dodecibenceno. En la actualidad se utilizan cloruros de olefinas o de parafinas de cadena larga como sustitutos del tetrámero.

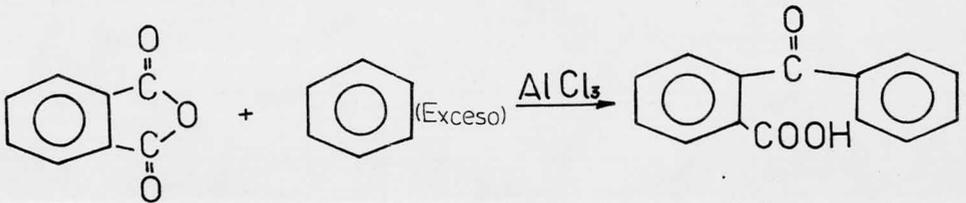
Reacciones de acilación.- En ciertas reacciones de condensación, se requieren cantidades equimoleculares de cloruro de aluminio porque éste se combina con uno de los reactivos formando un complejo que es la especie atacante. Tales reacciones serían la preparación de cetonas aromáticas en donde un cloruro de ácido de cadena alifática o aromática se condensan con un hidrocarburo aromático. La benzofenona se produce por reacción del cloruro de benzoilo con un exceso de benceno y con cloruro de aluminio.



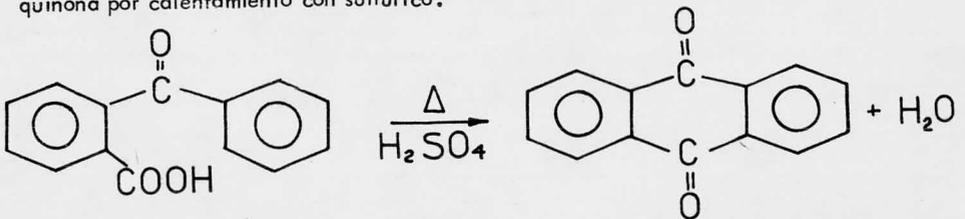
Los anhídridos de ácido se pueden sustituir por cloruros de ácido como se ilustra en la preparación de acetofenona.



El anhídrido ftálico reacciona con el benceno para producir ácido ortobenzoilbenzoico que es un importante intermediario en la manufactura de tintes.



El ácido o-benzoilbenzoico se convierte muy fácilmente a antraquinona por calentamiento con sulfúrico.



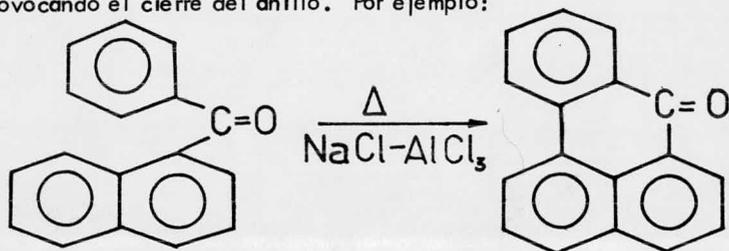
Reacciones de polimerización.- El hule sintético se produce por copolimerización de isobutileno e isopreno en presencia de cloruro de aluminio y cloruro de metilo.

Los polibutenos son productos muy importantes ya que se usan en la manufactura de adhesivos, lubricantes, aditivos y aislantes eléctricos.

Además numerosas resinas termoplásticas de peso molecular bajo

pueden producirse por polimerización catalizada por cloruro de aluminio, de fracciones de alquitrán de hulla, derivados terpénicos y de productos derivados de la desintegración térmica del petróleo.

Reacciones de deshidrogenación y cierre de anillos.- En la industria de los insecticidas y tintes es muy usada una mezcla de cloruro de sodio y cloruro de aluminio como catalizador de deshidrogenaciones en ciertos compuestos orgánicos provocando el cierre del anillo. Por ejemplo:



Reacciones de isomerización.- El cloruro de aluminio se usa en la industria del petróleo para catalizar la isomerización del n-butano y n-pentano para producir isobutano e isopentano y de aquí para alquilación o a producción de gasolinas.

Reacciones de ruptura de enlaces.- En la desintegración térmica del petróleo es muy usado el cloruro de aluminio como catalizador.

El cloruro de aluminio también se utiliza como agente clorante. Además se utiliza en la fabricación de clorhidróxido de aluminio para la elaboración de desodorantes.

Se utiliza también como desinfectante de rastros y para preservar madera.

Otro uso importante es en la formación de sales dobles de litio y aluminio.

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

1).- Se modificó el método de obtención de cloruro de aluminio anhidro a partir de aluminio y cloruro de hidrógeno, sustituyendo éste último por cloro.

2).- Se diseñó el aparato para efectuar la síntesis en condiciones anhidras. Se encontró que la temperatura mas adecuada fue de 450 °C y la presión utilizada fue la normal.

3).- Se obtuvo un cloruro de aluminio de color amarillo pálido, cristalino y que con la humedad del aire produce vapores de cloruro de hidrógeno. Su punto de sublimación fue de 177 - 178 °C.

4).- Se efectuó el análisis químico del producto obtenido:

materia no volátil	0.34 %
aluminio libre	0.00 %
materia insoluble en agua	0.03 %
cloruro de aluminio	99.75 %
cinc	0.00 %
plomo	0.00 %
hierro	0.00 %

Se determinó también su actividad catalítica que fue de 96 %.

5).- El método utilizado es uno de los que han sido desarrollados en México, ya que no necesita de bauxita de la que carece el país. Aún cuando el aluminio que se obtiene en nuestro país, proviene de bauxita de importación.

6).- Se describieron brevemente los métodos que están basados en otras materias primas diferentes del aluminio metálico. De ellos los que se consideran mas adecuados son aquellos que utilizan minerales aluminíferos, ya que México posee excelentes yacimientos de estos minerales.

7).- Para estudiar su acción catalítica se establecieron mecanismos para las reacciones más importantes.

8).- Se presentaron los usos más importantes del producto.

BIBLIOGRAFIA

B I B L I O G R A F I A

- Appell, H. R. ( Universal Oil Products Co. ) Preparation of Aluminum Halide from other aluminum Salts. United States. 2803520. Aug. 20, ( 1957 ), Appl. Sept. 22, ( 1953 )
  
- Ander, P. and A. J. Sonnessa  
Principios de Química  
222 - 224  
1a. Edición en español  
Limusa - Wiley  
México, ( 1973 )
  
- Brauer, J.  
Química Inorgánica Preparativa  
493  
Editorial Reverté  
Barcelona, ( 1958 )
  
- Blanchar, Phelan and Davis  
Synthetic Inorganic Chemistry  
212 - 216  
5th Edition  
John Willey and Sons  
London, ( 1936 )
  
- Cotton, A. F. y G. Wilkinson  
Química Inorgánica Avansada  
466  
2a. Edición  
Editorial Limusa  
México, ( 1974 )

- Fischer, R. B. y D. G. Peters  
Análisis Químico Cuantitativo  
602 - 603, 583 - 585  
3a. Edición  
Editorial Interamericana, S. A.  
México ( 1970 )
- Griffith, and Marsh  
Contact Analysis  
226, 328, 374  
3th Edition  
Oxford Editorial  
London, ( 1957 )
- Huckel, W.  
Estructural Chemistry of Inorganic Compounds  
I, ( 167 - 170 )  
Elsevier Publishing Co. Inc.  
London, ( 1950 )
- Kirk - Othmer  
Enciclopedia de Tecnología Química  
II, ( 65 )  
Editorial U. T. E. H. A.  
México, ( 1961 )
- Lohse, H. W.  
Catalytic Chemistry  
217, 252, 255, 257  
Chemical Publishing Co .  
New York, ( 1945 )
- Manual de Seguridad de Manufacturing Chemist  
Asociation
- Manual de los usos del cloruro de aluminio  
anhidro de la Davison Chemical
- Mellor, J. W.  
A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical  
Chemistry  
V, ( 312 - 323 )  
Longmans Green and Co.  
London, ( 1956 )

- Mellor, J. W.  
Química Inorgánica Moderna  
669  
4a. Edición  
Editorial Continental, S. A.  
México, ( 1960 )
  
- Morrison, R. T. and Boyd, R. N.  
Organic Chemistry  
222, 252 - 259 y 260 - 264  
3th. Edition  
Allyn and Bacon Inc.  
U. S. A., ( 1963 )
  
- Maissan, H.  
Traité de Chemie Minerale  
Vol. IV  
Masson Et C<sup>10</sup> Editeurs  
Paris, ( 1905 )
  
- Merck Index of Chemicals and Drugs  
6<sup>th</sup> Edition  
Published by Merck & Co. Inc.  
U. S. A., ( 1952 )
  
- Partington, J. R.  
Tratado de Química Inorgánica  
1a. Edición  
Editorial Porrúa  
México, ( 1952 )
  
- Rojahn, C. A.  
Traductor: Giral, F.  
Preparación de Productos Químicos y Químico Farmacéuticos  
I, ( 103 - 104 )  
Editorial Atlante  
México, ( 1942 )
  
- Reinsfeld, E. H.  
Prácticas de Química Inorgánica  
Pag. 152  
2a. Edición  
Editorial Labor  
México, ( 1950 )

- Standard Analytical Methods  
Clinton Chemical Company
  
- Thomas, C. A.  
Anhydrous Aluminum Chloride in Organic  
Chemistry American Chemical Society Monograph Series  
12 - 55, 57 - 76, 867 - 878, 843 - 865  
Reinhold Publishing Co .  
New York, ( 1941 )
  
- Thorpe E.  
Enciclopedia de Química Industrial  
I, ( 402 y 403 )  
Editorial Labor, S. A.  
Barcelona, ( 1919 )
  
- Vitoria, E.  
La Catálisis Química  
151 - 152  
2a. Edición  
Editorial Casals  
Barcelona, ( 1918 )

Este Trabajo se imprimió en los Talleres  
Gráficos de Guadarrama Impresores, S. A.  
Av. Cuauhtémoc 1201, Col. Vértiz Narvarte,  
México 13, D. F., Tel. 559 22 77, con 3 líneas.