



PATENTE
DE
INVENCIÓN

246396

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE SESQUICLORUROS DE ALKILALUMINIO", a favor de la firma alemana CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT, domiciliada en Marl (Kreis Recklinghausen).- Alemania.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de sesquicloruros de alquilaluminio.

- Es sabido que se pueden obtener sesquisulfuros de alquilaluminio por transposición de aluminio metálico con cloruros de alquilo a presión ordinaria. Sin embargo se presentan considerables dificultades para poner en marcha la transposición. Para esta finalidad debe ser activado el aluminio metálico mezclándolo con mercurio, compuestos de mercurio, yodo elemental, etc., y calentándolo a temperaturas de unos 50 a 100° mas tratándolo con bromuros de alquilo hasta que se inicia la transposición, lo cual eventualmente tarda horas. Las materias utilizadas para el activado impurifican entonces los sesquicloruros de alquilaluminio obtenidos, haciendo necesaria por lo tanto una purificación adicional.
- También los propios sesquicloruros de alquilaluminio deben



246396

activar suficientemente el aluminio metálico. Pero, en efecto, la transposición, incluso entonces, al operar sin presión, solamente se pone en marcha si se utilizan las adiciones antes citadas y si se aplican adicionalmente bromuros de alquilo.

5. Se ha encontrado que se pueden preparar sesquicloruros de alquilaluminio por transposición de aluminio metálico con cloruros de alquilo gaseosos a presión reducida, de modo más ventajoso, si se completa el aluminio metálico presente en la mezcla reaccional con aluminio fresco antes de que el primero se haya gastado totalmente. Como cloruros de alquilo se utilizan preferentemente cloruro de metilo y cloruro de etilo.
Como aluminio metálico se utiliza, preferentemente, menudo de aluminio, si bien se puede emplear asimismo, virutas de aluminio, granulados de aluminio, polvo de aluminio, etc. La transposición es llevada a cabo a una temperatura entre 0° y 200°, preferentemente entre 60 y 120°. Al arrancar la reacción debe ser llevada la mezcla a esta temperatura. Puesto que la reacción es marcadamente exotérmica, la temperatura entonces deseada es mantenida mediante enfriamiento. Puede ser ventajoso llevar a cabo la transposición en presencia de un diluyente. Diluyentes apropiados son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos saturados, como hexano, ciclohexano, isopropilciclohexano, etc., que son aplicados en cantidades de 10 a 200% referidos al sesquicloruro de alquilaluminio que se está formando. Se entiende por presión reducida acaso la presión atmosférica. Al operar con un diluyente que presenta un bajo punto de ebullición resulta conveniente, eventualmente, una ligera sobrepresión. No obstante, por regla general, no hace falta que ésta sea mayor de 5 atmósferas efectivas, aproximadamente, como máximo. También al operar sin diluyente es conveniente
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

246396

- 8 EN



una insignificante sobrepresión hasta de unas 0,5 atm. abs. para impedir que pueda entrar aire en el equipo de aparatos. Eventualmente se puede operar en una torre reaccional con aluminio en reposo, aunque resulta mas ventajoso utilizar un recipiente con agitador y mover toda la mezcla reaccional.

5.

Una vez puesta en marcha la transposición, de modo en si conocido, por activación del aluminio con mercurio, compuestos de aluminio, yodo, etc., y tratamiento con bromuros de alkilo, como bromuro de metilo, bromuro de etilo, a temperaturas entre

10.

0° y 200°, se introduce en la mezcla de transposición los cloruros de alkilo en una cantidad tal que solo se gaste, aproximadamente, un 50 a un 99%, preferentemente un 80 a un 95%, del aluminio metálico. Entonces se puede extraer el sesquicloruro de alkilaluminio formado, eventualmente después de la interrupción de la alimentación de cloruro de alkilo y de la sedimentación del aluminio. Ventajosamente se extrae solo tanto sesqui-

15.

cloruro de alkilaluminio que el aluminio remanente forme con este sesquicloruro, también después de la adición del aluminio fresco, todavía una mezcla agitable. Si se ha adicionado alu-

20.

minio fresco, convenientemente no mas que 5 a 20 veces el aluminio aun presente, entonces la reacción, al introducir ulteriormente cloruros de alkilo gaseosos, vuelve a ponerse en marcha inmediatamente y sin demora alguna. Entonces se deja trans-

25.

currir la transposición hasta que el aluminio recién introducido en la reacción se haya gastado, pero que una cantidad correspondiente al aluminio primitivamente presente quede aun sin gastar. Entonces el sesquicloruro de alkilaluminio formado es extraido como antes se ha descrito. Estas operaciones pueden ser repetidas con frecuencia a voluntad con introducción

30.

de aluminio fresco.

246396

- 8 EN 6



5. Con el mismo éxito se puede también adicionar el aluminio metálico de modo totalmente continuo durante la transposición, mientras que se extrae del mismo modo el sesquicloruro de alquilaluminio formado, liberándolo del aluminio metálico suspendido que entonces se devuelve juntamente con el aluminio fresco otra vez al procedimiento. En general este modo operatorio, no obstante, no ofrece ventajas particulares, sobretudo debido a que la incorporación continua del aluminio metálico con miras a la inflamabilidad espontánea de los sesquicloruros de alquilaluminio requiere un considerable gasto en aparatos.

10. El completar el aluminio metálico presente en la mezcla reaccional con aluminio fresco antes de que el primero esté completamente gastado, ofrece la ventaja de que la transposición, incluso al operar sin presión, puede ser mantenida en marcha con perfecta seguridad. Esto es de gran importancia técnica en atención a los peligros particulares que están relacionados con el manejo de los sesquicloruros de alquilaluminio espontáneamente inflamables.

15. EJEMPLO 1º. - En una caldera reaccional de 150 l. de cabida se introducen, bajo nitrógeno como gas protector, 35 kg. de sesquicloruro de etilaluminio y 27 kg. de aluminio. Se adicionan 10 g. de yodo y un kilo de bromuro de etilo y se calienta la caldera cerrada bajo agitación paulatinamente a 70°. Entonces se comienza con caldera abierta, protegida de la atmósfera mediante una inmersión, con la introducción de cloruro de etilo, manteniendo por enfriamiento la temperatura de 80-90°. Del cloruro de etilo que se transpone totalmente, son introducidos 90% de la cantidad teóricamente necesaria para 27 kg. de aluminio, o sean 87 kg., desconectando entonces la agitación. En la caldera quedan sin transponer un 10%, aproximadamente, de aluminio apli-

20.

25.

30.



- 8 ENP

246396

cados, es decir, unos 2,7 kg., que es dicho 10% de los 27 kg. iniciales. Después del enfriamiento se deja sedimentar el aluminio, separando el sesquicloruro de etilaluminio formado.

5. Se introducen nuevamente 27 kg. de aluminio en la caldera, se calienta a 70° y se comienza con la introducción de cloruro de etilo. La reacción se inicia vivamente y se introduce la cantidad (96,8 kg.) de cloruro de etilo, calculada para 27 kg. de aluminio. Después de enfriamiento y sedimentación del aluminio es separado el sesquicloruro de etilaluminio formado, con un rendimiento de más del 98% (122 kg.). Esta transposición con empleo de un aluminio puro puede ser repetida prácticamente las veces que se desee.
- 10.

- EJEMPLO 2º. - En una caldera reaccional de 150 l. de cabida se carga bajo nitrógeno como gas protector 17,5 kg. de sesquicloruro de etilaluminio y 13,5 kg. de aluminio. Se agregan 5 g. de yodo y 0,5 kg. de bromuro de etilo y se calienta la caldera cerrada bajo agitación paulatinamente a 70°. Entonces se añaden 50 kg. de ciclohexano y se empieza la introducción de cloruro de etilo a cuyo efecto la temperatura es mantenida por enfriamiento a 70-80°. Para evitar la ebullición del ciclohexano la caldera está bloqueada contra la atmósfera por una válvula de descarga a justada a 2 atmósferas, abs. El cloruro de etilo que se introduce se transpone totalmente siendo esta introducción de un 80% de la cantidad teóricamente necesaria para 13,5 kg. de aluminio, o sean 38,7 kg.; entonces se desconecta la agitación.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- En la caldera quedan sin transponer un remanente de un 20% de los 13,5 kg. de aluminio, es decir, aproximadamente 2,7 kg. Después del enfriamiento se deja sedimentar el aluminio y se separa el sesquicloruro de etilaluminio formado y la mayor parte del ciclohexano.

- 8 ENE



246396

5. Se carga nuevamente 13.5 kg. de aluminio y 50 kg. de ciclohexano en la caldera, se calienta a 70° y se vuelve a empezar con la introducción de cloruro de etilo. La reacción se inicia vicamente y se incorpora la cantidad de cloruro de etilo (48,4 kg.) calculada para 13,5 kg. de aluminio. Después del enfriamiento y sedimentación del aluminio se separa el sesquicloruro de etilaluminio formado, juntamente con el ciclohexano, siendo el rendimiento mas del 98% de dicho sesquicloruro. Esta transposición puede ser repetida las veces que se desee con empleo de un aluminio puro.
- 10.

N O T A

15. Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a los beneficios de prioridad de la solicitud de patente alemana N° C 16 168 IVb/12 o, depositada el 23 de Enero de 1958, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

20. 1.- Procedimiento para la preparación de sesquicloruros de alquilaluminio, por transposición de aluminio metálico con cloruros de alquilo gaseosos a presión reducida, caracterizado porque el aluminio metálico presente en la mezcla reaccional es completado con aluminio fresco antes de que quede el primeramente mencionado totalmente gastado.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se opera en presencia de un diluyente inerte.

25. 3.- Procedimiento para la preparación de sesquicloruros de alquilaluminio.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que

246396-8E



consta de siete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 8 de Enero de 1959.

CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT.

p. a.

JAI ME ISE RN MIR ALLES

P. P.