

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES	11 NUMERO	10 A1
21	4602	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	27-4-78	2201

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCIÓN

46 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
Ser No. 791.361	27 de abril de 1.977	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C04F 5/06	

54 TITULO DE LA INVENCIÓN
Procedimiento de redistribución para la producción de cloruro de dimetilaluminio y cloruros de alquilaluminio.

71 SOLICITANTE (S)
TEXAS ALKYL, INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Deer Park, Texas, EE.UU. de A.

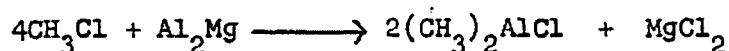
72 INVENTOR (ES)
Scott Hubert Eidt.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar cloruro de dimetilaluminio, un compuesto conocido por su utilidad en diversas aplicaciones. Ejemplos comunes de estas aplicaciones son el empleo como cocatalizador con compuestos de metal de transición para la polimerización de olefinas y dienos, como agente de metilación y como material de partida para preparar trimetilaluminio, un compuesto de considerable utilidad como cocatalizador, intermediario químico y combustible hipergólico.

Uno de los procesos conocidos para la preparación de cloruro de dimetilaluminio comprende la reacción de cloruro de metilo con una aleación especial de aluminio-magnesio, Al_2Mg ; C. J. Marsel, E.O. Kalil, A. Reidlinger, y L. Kramer, Advances in Chemistry Series, No. 23, p. 176 (1959):



Este proceso tiene el inconveniente del elevado costo de la materia prima, puesto que el costo de la aleación es significativamente mayor que el costo del aluminio. Por otra parte, se forma cloruro de magnesio como subproducto que presenta problemas de distribución a causa de sus propiedades físicas y bajo valor comercial. El empleo de una aleación de 70% en peso de aluminio/30% en peso de magnesio, producida comercialmente por Dow Chemical Co., se describe también en dicha referencia. Desafortunadamente, el contenido en aluminio de la aleación 70/30 es mayor que el de Al_2Mg , que contiene solamente 69% en peso de aluminio. De este modo, el cloruro de dimetilaluminio producido a partir de la misma está contaminado con una pequeña cantidad de dicloruro de metilaluminio.

La Patente USA No. 2.786.860 describe un procedimiento para la producción de compuestos orgánicos de aluminio

5 haciendo reaccionar un haluro de aluminio o haluro de alquilaluminio con un hidruro alcalino y una olefina que tiene un doble enlace terminal. Este proceso comprende un ciclo de reacción de tres etapas, que deben repetirse varias veces para obtener el rendimiento deseado, mientras que se recicla uno de los subproductos como material de partida.

10 El cloruro de dimetilaluminio se puede obtener también por reacción entre trimetilaluminio y sesquicloruro de metilaluminio. Este último es una mezcla equimolar de cloruro de dimetilaluminio y dicloruro de metilaluminio. Este proceso tiene también el inconveniente de un elevado costo de las materias primas, en este caso debido al trimetilaluminio.

15 En la técnica se conocen numerosas reacciones para producir sesquihaluros de alquilaluminio. La Patente USA No. 2.863.894 describe la reacción entre aluminio y un haluro de alquilo primario en presencia de un disolvente inerte. Cuando se obtiene el sesquihaluro, el dihaluro de alquilaluminio está presente en una proporción molar del 50% y debe separarse por destilación.

20 El cloruro de dimetilaluminio se obtiene también por reacción de sesquicloruro de metilaluminio con cloruro sódico (V.F. Hnizda y C.A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. 60, p. 2276 (1938). En este proceso, la mitad del sesquicloruro de metilaluminio se convierte a $\text{CH}_3\text{AlCl}_2 \cdot \text{NaCl}$, una sal compleja
25 de muy poca utilidad comercial que presenta problemas de distribución debido a su baja solubilidad en disolventes orgánicos y a los peligros potenciales debidos a su fuerte reactividad hacia los disolventes acuosos.

30 Se ha descubierto que el cloruro de dimetilaluminio se puede obtener mediante un proceso que requiere materias pri-

mas relativamente baratas y que son menos pirofóricas que el trimetilaluminio y que no producen subproductos inútiles que sean difíciles de distribuir. Estos resultados mejorados se consiguen mediante una combinación de proceso de destilación/redistribución, que comprende la reacción de dicloruro de metilaluminio con un compuesto de alquilaluminio adecuado seleccionado del grupo consistente en trialquilaluminio, cloruro de dialquilaluminio y sesquicloruro de alquilaluminio, en donde el grupo alquilo contiene 2 ó más átomos de carbono. El subproducto de este proceso es un cloruro de dialquilaluminio, un dicloruro de dialquilaluminio o una mezcla de ambos. La composición del subproducto se puede controlar mediante el tipo y cantidad de compuesto de alquilaluminio usado como reactante.

Según el proceso de la invención, se prepara una mezcla que comprende dicloruro de metilaluminio y un compuesto de alquilaluminio elegido entre trialquilaluminio, cloruro de dialquilaluminio y sesquicloruro de alquilaluminio, en donde el grupo alquilo contiene de 2 a 16 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono y más preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono. Todas las gamas de átomos de carbono aquí establecidas intentan incluir sus límites superior e inferior. En lugar de dicloruro de metilaluminio puro se puede utilizar una solución de dicloruro de metilaluminio en cloruro de dimetilaluminio.

El término "alquilo" se utiliza en esta memoria para representar un radical monovalente compuesto de un alcano saturado de cadena recta o ramificada con un átomo de hidrógeno separado en el punto de unión al átomo de aluminio. El radical alquilo mismo tiene así la fórmula empírica $C_n H_{2n + 1}$ en donde n representa el número de átomos de carbono indicado

5 anteriormente. Aunque son posibles las combinaciones de diferentes grupos alquilo en el mismo compuesto de alquilaluminio, normalmente son iguales todos los grupos alquilo en un compuesto de alquilaluminio particular. Los compuestos de alquilaluminio que contienen grupos alquilo secundarios o terciarios no son tan preferidos como aquellos que contienen grupos alquilo de cadena recta o ramificada, puesto que los primeros no son tan fácilmente disponibles o tan estables como los últimos. Compuestos de alquilaluminio particularmente preferidos son trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, triisobutilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio y sesquicloruro de isobutilaluminio. De todos éstos, los más preferidos son trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio y triisobutilaluminio.

15 La mezcla se coloca en una columna de destilación eficaz en donde se presenta la asociación o intercambio de grupos alquilo entre los reactantes, simultáneamente con la emigración de los diversos componentes del sistema a través de la columna. En la asociación o intercambio de grupos alquilo, es decir la reacción de redistribución, las moléculas vecinas intercambian y redistribuyen sus sustituyentes de aluminio para producir moléculas con nuevas combinaciones de sustituyentes. Las cantidades y tipos de las diferentes combinaciones producidas de este modo, se controla mediante el equilibrio químico de la reacción. La emigración anteriormente citada es el resultado común del proceso de destilación, llevado a cabo por la evaporación y condensación simultáneas de cada componente a medida que el sistema consigue el equilibrio térmico a través de la longitud de la columna. La columna de destilación promueve la emigración de los componentes de menor punto de

20

25

30

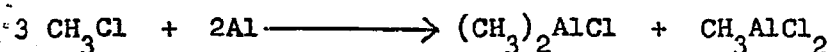
ebullición hacia las zonas más elevadas de la columna, y la emigración de los componentes de mayor punto de ebullición hacia las zonas inferiores de la columna. De este modo, las fuerzas térmicas y químicas se combinan para colocar el componente de menor punto de ebullición en el extremo superior de la columna. La separación de este componente se traduce en un desajuste del equilibrio químico en la parte superior de la columna, que el proceso de redistribución parece resolver produciendo más cantidad del mismo componente de bajo punto de ebullición. En un sistema que contiene ambos sustituyentes metilo y alquilo superior, los componentes metil-sustituídos son generalmente de menor punto de ebullición que los alquilos superiores. El proceso de redistribución en dicho sistema continúa hasta que prácticamente todos los grupos metilo han salido de la parte superior de la columna en forma del componente de menor punto de ebullición.

Quando se emplean bromuros o yoduros como cualquiera de los dos materiales de partida, el componente de menor punto de ebullición en la columna es trimetilaluminio. De este modo, cuando el proceso de redistribución se pone en práctica con bromuros o yoduros, el componente que predomina en la parte superior de la columna de destilación y escapa a través de la fase vapor, es trimetilaluminio. Debido a la diferencia sustancial de punto de ebullición entre el trimetilaluminio y el siguiente componente de menor punto de ebullición, mediante dicho proceso se puede obtener bromuro o yoduro de dimetilaluminio y trimetilaluminio en un estado altamente puro. Este proceso se describe detalladamente en la solicitud copendiente No. de Serie 455.448, cuya descripción se incorpora aquí con fines de referencia. Sin embargo, cuando se usan cloruros el

5 producto de trimetilaluminio puro es impedido por el hecho de que su punto de ebullición es extremadamente próximo al punto de ebullición del cloruro de dimetilaluminio. La separación de dos de tales componentes cuyos puntos de ebullición se encuentran en estrecha proximidad, sería prácticamente imposible.

10 No obstante, se ha descubierto que en el proceso de la invención la reacción se puede controlar sustancialmente para producir un cloruro de dimetilaluminio altamente puro, prácticamente libre de trimetilaluminio, en lugar de una mezcla de co-destilación de los dos. Este resultado se consigue cuando la relación atómica de cloro a aluminio en el sistema es de 1 a 2 aproximadamente, tal y como más adelante se describirá detalladamente. En el caso de haluros distintos a los cloruros, se forma trimetilaluminio en cierto grado en todas las proporciones atómicas halógeno/aluminio. El bajo punto de ebullición del trimetilaluminio hace que pueda separarse de los sistemas de no cloruros mediante destilación fraccionada. Extendiendo esto a los sistemas de cloruro, se podría intentar la destilación para obtener una mezcla de co-destilación de trimetilaluminio y cloruro de dimetilaluminio, puesto que los dos compuestos son incapaces de separarse por destilación. Sin embargo, la presente invención se basa en el descubrimiento de que la adecuada manipulación de la relación cloro/aluminio se traducirá en la ausencia de formación de trimetilaluminio. De este modo, 25 el proceso se puede usar para producir cloruro de dimetilaluminio altamente puro manteniendo la relación cloro/aluminio en los reactantes (sobre una base atómica) entre 1 y 2 aproximadamente. Una gama preferida de la relación atómica cloro/aluminio es la de 1 a 1,5 aproximadamente. Se obtienen resultados mejorados dentro de esta gama preferida. Los límites de la gama 30

cloro/aluminio se especifican en términos aproximados con el fin de incorporar la flexibilidad necesaria por errores sistemáticos tanto en las técnicas de medición como en los límites de detección. Dentro de estos límites, puede utilizarse un control adicional de la relación cloro/aluminio para controlar el subproducto resultante formado junto con el cloruro de dimetilaluminio. Por ejemplo, utilizando la combinación adecuada de reactantes, se puede obtener un dicloruro de alquilaluminio, un cloruro de dialquilaluminio o bien un sesquicloruro de alquilaluminio (una mezcla equimolar de los dos). A continuación se muestran ecuaciones que ilustran variaciones posibles. Con fines ilustrativos, se utiliza sesquicloruro de metilaluminio en lugar de dicloruro de metilaluminio. El primero es una mezcla equimolar de dicloruro de metilaluminio y cloruro de dimetilaluminio y tiene la fórmula $(\text{CH}_3)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$. Se utiliza por dos razones. En primer lugar, el sesquicloruro tiene un punto de fusión de 23°C y de este modo es mucho más fácil de manejar y transferir que el dicloruro de metilaluminio, el cual tiene un punto de fusión de 73°C . En segundo lugar, el sesquicloruro se prepara fácilmente a partir de materiales iniciales baratos, cloruro de metilo y aluminio, mediante la siguiente reacción:

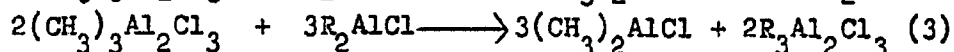
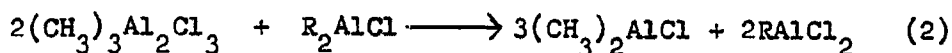


Algunas de las posibles reacciones de reactantes y productos, son las siguientes:

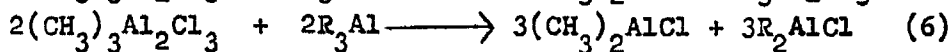
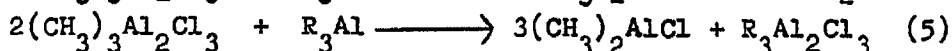
A partir de sesquicloruro de alquilaluminio:



A partir de cloruro de dialquilaluminio:



A partir de trialquilaluminio:



Obsérvese que en las reacciones (1) a (6), la relación Cl/Al está comprendida entre 1 y 2.

10 A una presión determinada, la temperatura operativa cubrirá toda la gama encontrada en la columna de destilación, desde la baja temperatura del vapor en la parte más elevada de la columna a la elevada temperatura del líquido en el calderín. No existen limitaciones con respecto a las temperaturas y presiones operativas, que no sean la de su dependencia mutua debido al estado de ebullición. Sin embargo, y para lograr una operación conveniente, la presión estará comprendida entre 0,01 Torr y 4 atmósferas aproximadamente. En estos extremos, las temperaturas de la columna oscilarán entre -20°C y 200°C aproximadamente. Se prefieren las presiones subatmosféricas debido a un control más fácil de la reacción y para asegurar que las temperaturas del calderín se encuentren por debajo de las temperaturas de descomposición térmica de los compuestos de alquilaluminio. Se prefiere particularmente una gama de presión comprendida entre 20 y 180 Torr aproximadamente, dependiendo de la misma la temperatura de destilación. A estas presiones, la gama de ebullición de cloruro de dimetilaluminio y, por tanto, la temperatura en la parte más elevada de la columna, es de 32 a 80°C aproximadamente. Si bien la temperatura del vapor de cloruro de dimetilaluminio permanece

15

20

25

30

practicamente sin variar durante toda la destilación llevada a cabo a presión constante, la temperatura del líquido del calderín aumenta gradualmente debido al incremento de concentración de los componentes de mayor punto de ebullición. Por otra parte, la temperatura del calderín depende del tipo y cantidad relativa de compuesto de alquilaluminio usado como material de partida. En adición, la diferencia entre las temperaturas del vapor y del calderín aumenta a medida que lo hace la presión del sistema.

La etapa inicial del proceso de redistribución consiste en la mezcla del dicloruro de metilaluminio con el compuesto de alquilaluminio adecuado en un recipiente de reacción que contiene una atmósfera inerte. El recipiente puede ser el calderín de destilación usado en la siguiente etapa. El dicloruro o sesquicloruro de metilaluminio se puede preparar por separado o bien en presencia del compuesto de alquilaluminio. En este último caso, el cloruro de metilo se carga en la suspensión agitada de aluminio activado en el compuesto de alquilaluminio. El calor generado por esta reacción, que normalmente se efectúa a presiones super-atmosféricas ligeras, es mucho mayor que el producido por la mezcla del compuesto de alquilaluminio y cloruro o sesquicloruro de metilaluminio previamente preparado. Bajo estas condiciones del proceso de redistribución, no se presenta ninguna reacción fácilmente detectable entre el cloruro de metilo y el compuesto de alquilaluminio.

En la segunda etapa, la reacción de redistribución procede de un modo práctico. Una columna de fraccionamiento eficaz proporciona las condiciones que promueven el proceso de redistribución. Una columna de destilación fraccionada eficaz se define como una columna capaz de destilar cloruro de dimetil

aluminio puro a partir de una mezcla compuesto de cloruro de dimetilaluminio y de un cloruro de alquilaluminio que tiene un punto de ebullición, a presión atmosférica, superior al punto de ebullición del cloruro de dimetilaluminio. Ejemplos de dicha columna eficaz consisten en una columna rellena, una columna con platos de campana de burbujeo y una columna de banda rotativa. En las porciones superiores de la columna, en donde se concentran los componentes más volátiles, el ambiente favorece la formación de cloruro de dimetilaluminio. Puesto que es más volátil que los otros componentes, el cloruro de dimetilaluminio escapa de la superficie líquida y deja ya de someterse al proceso de redistribución. El cloruro de dimetilaluminio que está esencialmente libre de impurezas, puede obtenerse utilizando una columna eficaz y una elevada relación de reflujo. El rendimiento en cloruro de dimetilaluminio es del orden de 80-98% de la teoría.

Después de la separación de la fracción de cloruro de dimetilaluminio de alta pureza, se destila una pequeña fracción intermedia. Esta fracción, principalmente una mezcla de cloruro de dimetilaluminio y dicloruro de metilaluminio, contiene la mayoría de los grupos metilo que permanecen después de la destilación del cloruro de dimetilaluminio puro. En un proceso comercial, esta fracción debe ser reciclada.

El líquido residual del calderín tiene un contenido bajo en metilaluminio y contiene prácticamente todos los grupos alquilo del compuesto de alquilaluminio originalmente cargado. De este modo, y en función de la relación molar y tipo de reactantes usados, el líquido residual del calderín consiste en cloruro de dialquilaluminio, sesquicloruro de alquilaluminio o cloruro de alquilaluminio, prácticamente puros. La ma-

5 por parte de estos compuestos son líquidos, mientras que algunos son sólidos que tienen puntos de fusión ligeramente superiores a la temperatura ambiente. Aunque todos estos compuestos son significativamente menos volátiles que los cloruros de metilaluminio, algunos de ellos tienen puntos de ebullición a presión subatmosférica que son suficientemente bajos para permitir realizar la destilación sin descomposición.

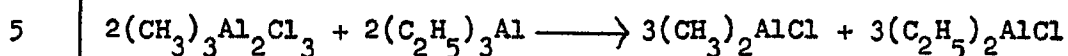
10 El proceso descrito en esta invención posee ventajas significativas con respecto a otros procesos para la producción de cloruro de dimetilaluminio. Una de las ventajas reside en la simplicidad de la instalación usada en el proceso. Debido a que los reactantes y productos son compuestos líquidos a temperatura ambiente o ligeramente por encima de ésta, dichos materiales se transfieren fácilmente, por vía de tuberías o conductos, de un recipiente a otro. Los recipientes de reacción no requieren los potentes, eficaces y costosos agitadores que se necesitan en aquellos procesos en donde los reactantes y/o productos de reacción son sólidos. Tampoco se necesita ningún aparato de filtración costoso o complejo ni ninguna otra
15 instalación para la manipulación de sólidos. Algunos de los otros procesos para la preparación de cloruro de dimetilaluminio utilizan materiales de partida menos costosos que los requeridos en el proceso de redistribución, pero este último tiene la ventaja de producir subproductos comercialmente valiosos.
20 25

La invención anteriormente descrita se puede desarrollar adicionalmente por los siguientes ejemplos específicos.

EJEMPLO 1

30 Este ejemplo describe la preparación de cloruro de dimetilaluminio y cloruro de dietilaluminio, según el meca-

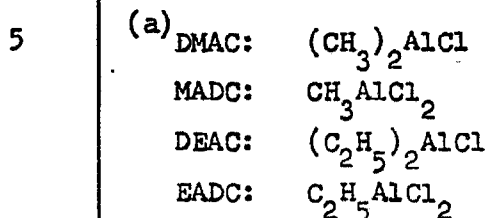
nismo de reacción (6) anterior, con lo cual se combinan del modo indicado a continuación cantidades equimolares de sesquicloruro de metilaluminio y trietilaluminio, para producir una mezcla con una relación atómica Cl/Al de 1:



El reactor consiste en un matr az de cristal, de tres cuellos, de 1 litro, de paredes fuertes, al cual se acopla un termopar, un embudo de adición y una columna de destilación encamisada en vacío. La columna de destilación tiene
10 un diámetro interior de 20 mm y está rellena a una altura de 90 cm aproximadamente con relleno de acero inoxidable. Se conecta una cabeza de destilación en la parte superior de la columna, con una relación de reflujo variable, a un sistema recolector de destilado y una fuente de nitrógeno en vacío.

15 A 417 g (2,03 moles) de sesquicloruro de metilaluminio en el reactor, se añaden 232,3 g (2,03 moles) de trietilaluminio en un periodo de 10 minutos, en cuyo tiempo la temperatura de la mezcla aumenta desde 30 a 50 C. La mezcla se agita y calienta y se aplica un vacío para mantener la presión
20 del sistema en 40 Torr. Alcanzada una relación de reflujo rápida en la cabeza de destilación, las temperaturas eran de 44 C y 92 C en el vapor y líquido del calderín, respectivamente. Se aumenta gradualmente el calor del calderín, estableciéndose la relación de reflujo en 10. Se recogen dos fracciones
25 de destilado y, junto con el residuo, se analizan con respecto a la relación Cl/Al y contenidos en grupos metilo y etilo mediante hidrólisis. Los resultados se ofrecen a continuación.

Fracción No.	Peso (g)	Gama ebullición (°C)	Análisis (% en peso)			
			DMAC ^(a)	MADC	DEAC	EADC
1.	270,2	44,0-44,4	99,7	0,3	—	—
2	25,0	47,0-80,0	22,2	2,2	69,5	6,1
Residuo	325,0	---	---	---	98,4 ^(b)	---

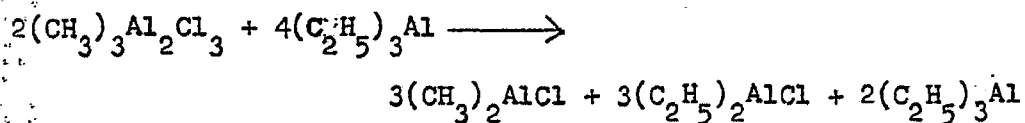


10 (b) El resto consiste en productos de redistribución de impurezas inicialmente presentes en el material de partida $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$.

Los datos obtenidos indican que el trimetilaluminio no se obtiene en este proceso.

EJEMPLO 2

15 Este ejemplo ilustra el efecto de emplear un sistema en donde la relación Cl/Al es inferior a 1. El procedimiento es similar al descrito en el ejemplo 1, excepto que se usa un exceso del 100% molar de trietilaluminio, tal y como se muestra en la siguiente ecuación, para obtener una mezcla que
20 tiene una relación Cl/Al de 0,75:



25 La instalación del experimento es idéntica a la usada en el ejemplo 1. A 414,9 g (2,02 moles) de sesquicloruro de metilaluminio, agitado a 30°C, en el reactor, se añaden 463,3 g (4,04 moles) de trietilaluminio. La presión del sistema se disminuye a 40 Torr y se calienta a ebullición el contenido del calderín. Tras alcanzar una relación de reflujo rápida en

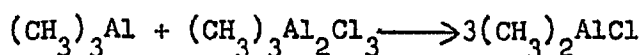
la cabeza de destilación, las temperaturas de la fase vapor y fase líquida eran de 42,4°C y 104°C, respectivamente. A medida que la temperatura del calderín sube gradualmente desde 104 a 122°C. se recogen cinco fracciones de destilado, con una relación de reflujo de 10. A continuación se muestra el análisis de estas fracciones y del residuo:

Fracción No.	Peso (g)	Gama ebullición (°C)	Análisis (% en peso)			
			TMAL ^(a)	DMAC	TEAL	DEAC
1	22,1	42,5-44,0	9,3	90,7	—	—
2	167,9	43,9-44,2	9,3	90,7	—	—
3	30,9	43,8-44,1	9,3	90,7	—	—
4	28,1	44,0-69,0	9,4	86,7	0,5	3,3
5	16,8	70,0-88,0	4,6	36,9	7,6	50,9
Residuo	578,5	—	0,1	—	33,1	66,8 ^(b)

(a) TMAL: $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$
 DMAC: $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$
 TEAL: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$
 DEAC: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$

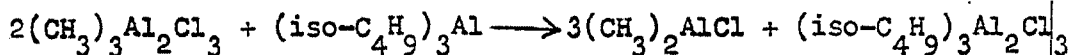
(b) Impurezas presentes como en el ejemplo 1.

La comparación de los resultados anteriores con los obtenidos en el ejemplo 1, ilustra que se obtiene una cantidad sustancial de trimetilaluminio como resultado de la menor relación Cl/Al. Este componente es inseparable del cloruro de dimetilaluminio deseado por destilación. El trimetilaluminio se puede convertir al cloruro de dimetilaluminio deseado, por adición a la mezcla de la cantidad calculada adecuada del material de partida, sesquicloruro de metilaluminio, mediante la siguiente reacción:



EJEMPLO 3

En este ejemplo, se preparan cloruro de dimetil-
aluminio y sesquicloruro de isobutilaluminio a partir de
sesquicloruro de metilaluminio y triisobutilaluminio, según el
mecanismo de la reacción (5) anterior, con una relación ató-
mica Cl/Al de 1,20:



En el mismo tipo de reactor que el descrito en el
ejemplo 1, se añaden 199,8 g (1,01 moles) de triisobutilalu-
minio a 415 g (2,02 moles) de sesquicloruro de metilaluminio,
con agitación a 80-90°C durante un periodo de 20 minutos. La
presión del sistema se ajusta a 40 Torr y se aplica calor.
Con fuerte reflujo, las temperaturas de la fase vapor y de la
fase líquida eran de 44°C y 90°C respectivamente. Con una re-
lación de reflujo de 10, se recogen cuatro fracciones de desti-
lado. El análisis de cada una de dichas fracciones, junto con
el análisis del líquido residual del calderín, se ilustra a
continuación:

Fracción No.	Peso (g)	Gama ebullición (°C)	Análisis (% en peso)			
			DMAC ^(a)	MADC	DIBAC	IBADC
1	238,0	43,8-44,2	99,3	0,7	---	---
2	18,2	44,0-45,0	99,3	0,7	---	---
3	11,6	45,1-45,8	99,3	0,7	---	---
4	8,7	46,0-59,0	48,5	51,5	---	---
Residuo	312,9	---	1,2	---	57,3	41,2 ^(b)

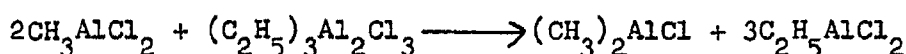
(a) DMAC : $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$
MADC : CH_3AlCl_2
DIBAC : $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$
IBADC : $\text{iso-C}_4\text{H}_9\text{AlCl}_2$

(b) Impurezas presentes como en el ejemplo 1.

De este modo, se ilustra la preparación de cloruro de dimetilaluminio sustancialmente puro, libre de trimetilaluminio.

EJEMPLO 4

5 Este ejemplo ilustra el empleo de una elevada relación atómica Cl/Al. Se preparan cloruro de dimetilaluminio y dicloruro de etilaluminio mediante un proceso similar a la reacción (1) anterior, excepto que se utiliza dicloruro de metilaluminio como material de partida en lugar de sesquicloruro de metilaluminio. Por consiguiente, la reacción que se desarrolla, con una mezcla de partida que tiene una relación Cl/Al de 1,75, es la siguiente:



15 En el mismo tipo de reactor que el descrito en el ejemplo 1, se añaden 500,5 g (2,02 moles) de sesquicloruro de etilaluminio a 456,2 g (4,04 moles) de dicloruro de metilaluminio con agitación a 80°C, en un periodo de media hora. Con una presión del sistema de 40 Torr y a reflujo rápido, se recogen tres fracciones de destilado a una relación de reflujo de 10, tal y como se indica a continuación:

<u>Fracción No.</u>	<u>Peso (g)</u>	<u>Gama de ebullición (°C)</u>
1	56,5	43,7 - 43,8
2	76,1	43,8 - 45,6
3	34,4	50,0 - 58,6
25 Resíduo	751,1	-----

Si bien el 71% inicial de los grupos metilo originalmente cargados en el calderín aparece en el destilado, la composición del destilado en porcentaje en peso es de 99% DMAC

y 1% MADC (abreviaturas idénticas a las usadas en el ejemplo 1). A medida que se destilan más grupos metilo, aumenta notablemente la relación MADC/DMAC en el destilado. Cuando el 86% de los grupos metilo cargados ha sido destilado, el destilado total
5 consiste en 92% en peso de DMAC y 8% en peso de MADC. La cantidad destilada de DMAC de esta impureza corresponde a 90% del rendimiento teórico de DMAC puro.

Como resultado de la destilación incompleta del DMAC, el líquido residual del calderín no consistía en el EADC
10 de alta pureza deseado. En su lugar, la composición aproximada (en porcentaje en peso, calculado a partir de datos analíticos) de este líquido era: EADC-90, MADC-5, y DEAC-5.

En resumen, el experimento demuestra que, a partir de una mezcla en la cual la relación atómica Cl/Al es
15 tan elevada como de 1,75, el proceso de redistribución produce un rendimiento moderado de DMAC que está prácticamente libre de MADC. Se puede obtener una cantidad mucho mayor de destilado rico en DMAC, pero a expensas de la pureza del DMAC.

Con respecto a los ejemplos anteriores, para los
20 expertos en la materia será fácilmente evidente que se pueden conseguir mayores purezas con una columna de destilación más larga y más eficaz, así como con el empleo de una mayor relación de reflujo.

Descrita suficientemente la naturaleza del in-
25 vento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento de redistribución para la
producción de cloruro de dimetilaluminio y cloruros de alquil-
aluminio, caracterizado porque comprende formar una mezcla con-
sistente en dicloruro de dimetilaluminio y en al menos un com-
puesto de alquilaluminio elegido entre un trialquilaluminio,
un cloruro de dialquilaluminio y un sesquicloruro de alquil-
aluminio en donde el grupo alquilo contiene de 2 a 16 átomos
10 de carbono, teniendo dicha mezcla una relación atómica de cloro/
aluminio de 1 a 2 aproximadamente; y destilar dicha mezcla en
una columna de destilación eficaz para llevar a cabo la separa-
ción de dicha mezcla en una primera fracción que consiste esen-
cialmente en cloruro de dimetilaluminio y en un residuo de clo-
15 ruros de alquilaluminio.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque los grupos alquilo del compuesto de alquil-
aluminio consisten en radicales alquilo conteniendo de 2 a 6
átomos de carbono.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque los grupos alquilo del compuesto de al-
quilaluminio consisten en radicales alquilo conteniendo de 2 a
4 átomos de carbono.

25 4.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque la destilación se efectúa a una presión de
0,01 Torr a 4 atmósferas aproximadamente.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque la destilación se efectúa a presión sub-
atmosférica.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la destilación se efectúa a una presión comprendida entre 20 y 180 Torr aproximadamente.

5

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de alquilaluminio se elige entre trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, triisobutilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio y sesquicloruro de isobutilaluminio.

10

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación atómica cloro/aluminio es de 1 a 1,5 aproximadamente.

15

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de alquilaluminio se elige entre trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio y triisobutilaluminio.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de alquilaluminio es trietilaluminio.

20

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de alquilaluminio es sesquicloruro de etilaluminio.

12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de alquilaluminio es cloruro de dietilaluminio.

25

13.- Procedimiento de redistribución para la producción de cloruro de dimetilaluminio y cloruros de alquilaluminio, tal y como queda sustancialmente descrito, en la pre-

sente Memoria.

Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

2 MAYO 1978

Madrid,

TEXAS ALKYL, INC.

5

J. M. GOMEZ ACEDO Y C^{IA} S^U
Firmado J. Suarez

