

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES

(11) NUMERO	(10) A1
(21) 477.378	
(23) FECHA DE PRESENTACION	
1-Febrero-1.979	

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

PATENTE DE INVENCION

477.378

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 28 04 445.3	2-2-78	R.F.A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 01 B	

(64) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE HIDRUROS DE MAGNESIO Mg".

(71) SOLICITANTE (ES)	(File 34 AvK/IM)
STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, Mülheim/Ruhr, República Federal Alemana

(72) INVENTOR (ES)
Prof. Dr. Borislav Bogdanović

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE	(P.-71.010)
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

MCS/.

La invención se refiere a un procedimiento catalítico para la preparación de hidruros de magnesio en condiciones suaves. Para la preparación de hidruro de magnesio por los métodos conocidos hasta ahora son necesarias por lo general temperaturas y presiones de reacción elevadas: 175°C/5 bares (en presencia de yoduro de alilo o de yodo, J.P. Faust y otros., J. Appl. Chem. (Londres) 10, 187 (1960)); 140-170°C/135 bares (en presencia de trietilaluminio (AlEt<sub>3</sub>), M. Mamula y otros., patente checoeslovaca 139.589 (1966), Chemical Abstracts (C.A.) 76, 87972 (1972); 150°C/200 bares (J.C. Snyder, patente de los Estados Unidos 3.485.585 (1964), C.A. 72, 45603 (1970); tricloruro de titanio (TiCl<sub>3</sub>) como catalizador, J.C. Snyder, patente de los Estados Unidos 3.387.948 (1962), C.A. 69, 44943 (1968); 350°C/24 bares (J.J. Reilly y R.H. Wiswall, Inorg. Chem., 2254, (1968); 380-450°C/100-200 bares (T.N. Dymova y otros., Zhur. Neorg. Khim. 6, 763 (1961), C.A. 55, 23144 (1961)).

B. Jezowska-Trzebiatowska y otros (Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. 1976, 24 (4), 331; C.A. 85, 180094 (1976)) describen la formación de hidruro de magnesio MgH<sub>2</sub> a partir de magnesio e hidrógeno (H<sub>2</sub>) en presencia de tetracloruro de vanadio VCl<sub>4</sub> como catalizador, en tetrahydrofurano a 20°C/1 bar. Sin embargo la actividad catalítica de este sistema se reduce ya después de pocas etapas catalíticas tan intensamente, que una preparación técnica de hidruro de magnesio (MgH<sub>2</sub>) por este camino no entra en consideración. Los halogenuros-hidruros de magnesio solubles en tetrahydrofurano hasta ahora sólo eran obtenibles según E.C. Ashby y A.B. Goel (J. Amer. Chem. Soc., 99, 310 (1977)), por reacción de un hidruro de magnesio, obtenido a partir de un

dialcohilmagnesio o diarilmagnesio y  $\text{LiAlH}_4$  (hidruro de litio y aluminio), con halogenuros de magnesio.

Para la preparación del hidruro de magnesio por el procedimiento según la invención se hace reaccionar magnesio metálico con hidrógeno en presencia de un catalizador y eventualmente de un activador A; para la preparación de halogenuros-hidruros de magnesio solubles, adicionalmente se añaden halogenuros de magnesio anhidros al medio de reacción. La reacción se lleva a cabo por lo general en un disolvente, que simultáneamente puede servir como activador. Como disolvente preferido se emplea tetrahidrofurano.

Como catalizador sirven combinaciones de un compuesto de un metal de los grupos secundarios 4º a 8º y un compuesto organometálico M-C o un hidruro M-H de los metales M de los grupos principales 1º a 3º del sistema periódico.

Como compuestos de los metales de transición de los grupos secundarios 4º a 8º entran en consideración, por ejemplo, halogenuros, alcoholatos, enolatos, derivados de ácidos carboxílicos, compuestos alílicos y compuestos de cilopentadienilo.

Compuestos preferidos de metales de transición son halogenuros de cromo, hierro y titanio, y los compuestos organometálicos M-C preferidos son compuestos orgánicos de magnesio, tal como magnesio-antraceno, y compuestos de magnesio y butadieno.

Como activadores se emplean compuestos aromáticos policíclicos, tales como por ejemplo naftaleno, tetraceno, pentaceno, fenantreno, perileno y en especial antraceno, y aminas terciarias  $\text{NR}_3$  con R = grupos alcoholilo, cicloalcoholilo o arilo, tales como por ejemplo trietilamina o tributila

mina, o piridinas.

Según la invención los catalizadores se pueden emplear en la proporción de magnesio : metal de transición desde  $10^4$  hasta 10:1, pudiéndose elegir la proporción metal de transición: M-C ó M-H desde 0,1 : 1 hasta 10 : 1. Se trabaja a temperaturas desde 0 hasta 200°C, pero de preferencia desde 20 hasta 100°C, así como a presiones desde 1 a 300 bares.

El procedimiento según la invención hace posible por vez primera una preparación técnica de hidruro de magnesio altamente reactivo o de haloguros-hidruros de magnesio solubles, a partir de magnesio e hidrógeno en condiciones suaves, por vía catalítica. El hidruro de magnesio posee una gran importancia como acumulador de hidrógeno, puesto que contiene 7,66 por ciento en peso de hidrógeno, que a temperaturas elevadas puede ser separado con nueva formación de magnesio elemental (véase D.L. Cummings y G.J. Powers, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.* 13, 182 (1974)).

El hidruro de magnesio preparado por el procedimiento según la invención es superior en su función como acumulador de hidrógeno a los hidruros de magnesio, que se habían preparado por métodos conocidos hasta ahora (véase M.H. Mintz y otros., *J. Inorg.Nucl.Chem.* 40, 765 (1978)). Así por ejemplo, una muestra (15,8 g) del hidruro de magnesio preparado a 20°C con empleo de tricloruro de cromo  $\text{CrCl}_3$  como componente catalizador, se deshidrogenó cuantitativamente a 300 - 315°C y 1 torr en el espacio de 40 minutos (cesión de 11,5 litros de hidrógeno a 1 bar y 20°C). El magnesio en forma de polvo, altamente activo, obtenido de este modo, reacciona de nuevo con hidrógeno a 290 - 310°C y 50 bares, estan

do prácticamente terminada la formación de hidruro de magnesio en el espacio de 30 minutos (absorción de 11,5 litros de hidrógeno a 1 bar y 20°C). El proceso de hidrogenación/deshidrogenación puede ser repetido varias veces, sin que aparezcan variaciones considerables en la velocidad o en la capacidad de acumulación de hidrógeno.

Además de ello, el hidruro de magnesio o los halogenuros-hidruros de magnesio solubles pueden ser empleados en lugar del caro  $\text{LiAlH}_4$  como agente reductor.

#### Ejemplo 1

Una suspensión de 97,2 g (4,0 moles) de magnesio en polvo (malla 50) en 400 ml de tetrahidrofurano absoluto se mezcla con 1,0 ml de bromuro de etilo, y después de agitar durante media hora, con 8,0 g (45 milimoles) de antraceno. Después de agitar la mezcla durante 3 horas (formación de magnesio-antraceno) se añaden 7,0 g (44 milimoles) de tricloruro de cromo ( $\text{CrCl}_3$ ) y luego se agita durante otros 25-30 minutos. Después la suspensión de color verde oliva se hidrogena en un autoclave con sistema de agitación, de 2 litros, a 52°C y una presión inicial de hidrógeno de 135 bares. Después de un tiempo de reacción de 5 horas la presión de hidrógeno es de 92 bares, al cabo de 8 horas es de 82 bares, y después de un tiempo total de reacción de 20 horas la presión permanece constante a 72 bares. La caída de presión corresponde a una absorción de 100 litros de hidrógeno o a una conversión cuantitativa de Mg en  $\text{MgH}_2$ . Por filtración de la suspensión obtenida el hidruro de magnesio puede ser separado de la solución de catalizador, y por lavado con tetrahidrofurano y pentano o por secado en vacío puede ser obtenido en forma pirofórica sólida. Rendimiento: cuantitativo.

Ejemplo 2

97,2 g (4,0 moles) de magnesio en forma de polvo en 250 ml de tetrahidrofurano absoluto se ponen en un autoclave con sistema de agitación, de 2 litros, y se activan por adición de 0,4 g de yodo. Una suspensión de 3,8 g (19 milimoles) de magnesio-antraceno y 0,5 g (20 milimoles) de polvo de magnesio en 180 ml de tetrahidrofurano se mezcla con una solución de 3,0 g (17,5 milimoles) de cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) en 20 ml de tetrahidrofurano, la mezcla se agita durante 20 minutos y se añade al contenido del autoclave. La masa se hidrogena a  $52^\circ\text{C}$  y una presión inicial de hidrógeno de 120 bares. Después de un tiempo de reacción de 24 horas la presión de hidrógeno es de 80 bares, y después de 48 horas la presión de hidrógeno permanece constante a 62 bares. La caída de presión corresponde a una absorción total de 4,3 moles de  $\text{H}_2$  o a una conversión total del Mg en  $\text{MgH}_2$ .


Ejemplos 3-11

Una suspensión de 4,86 g (0,2 moles) de polvo de magnesio (malla 50) en 50 ml de tetrahidrofurano absoluto se mezcla con 0,05 ml de bromuro de etilo, y después de agitar durante media hora, con 0,36 g (2,0 milimoles) de antraceno. Después de agitar la masa durante 3 horas (en este tiempo se forma magnesio-antraceno, como es reconocible por la separación del precipitado anaranjado) se añaden a la suspensión 2,0 milimoles de uno de los compuestos de metales de transición (véase tabla) y se agita durante otros 15-20 minutos. El recipiente de reacción se llena con hidrógeno a presión normal, y se mide la absorción de hidrógeno a  $20^\circ\text{C}$ , con agitación vigorosa, con ayuda de una bureta de gas. Las absorciones de hidrógeno transcurren durante varios días con ve-

locidad casi constante. Los datos sobre cantidades de hidrógeno absorbidas después de 48 horas o sobre porcentaje de conversión en  $MgH_2$  están indicados en la tabla:

5	Ejemplo	3	4	5	6	7
	Compuesto de	$CrCl_3$	$FeCl_3$	$Feacac_3$ <sup>a)</sup>	$TiCl_4$	$VCl_4$
	metal de transición	0,32	0,32	0,71	0,38	0,39
	g (2,0 milimoles)					
10	Absorción de $H_2$ al cabo de	2000	1500	300	1300	500
	48 horas (ml)					
	% de conversión en $MgH_2$ al cabo de 48 horas	42	31	6	27	10
15	Ejemplo	8	9	10	11	
	Compuesto de	$MoCl_5$	$MnCl_2$	$CoCl_2$	$NiCl_2$	
	metal de transición	0,56	0,25	0,26	0,26	
	g (2,0 milimoles)					
20	Absorción de $H_2$ al cabo de	700	950	250	200	
	48 horas (ml)					
	% de conversión en $MgH_2$ al cabo de 48 horas	15	20	5	4	
25	a) acac = acetilacetato					
	<u>Ejemplos 12-15</u>					
	Los ejemplos 12-15 se llevan a cabo análogamente al ejemplo 4. En este caso la proporción molar de cloruro férrico: magnesio-antraceno se hace variar desde 1 : 0,5 hasta 1 : 10.					
30	La tabla siguiente reproduce los valores de cantidades de					

hidrógeno absorbidas al cabo de 48 horas o de % de conversión en  $MgH_2$ :

Ejemplo	12	4	13	14	15
5	FeCl <sub>3</sub> g (milimoles) 0,32 (2,0) 0,32 0,32 0,32 0,32				
	Antraceno 0,18 0,36 0,71 1,42 3,6				
	g (milimoles) (1,0) (2,0) (4,0) (8,0) (20,0)				
	Absorción de H <sub>2</sub>				
	al cabo de 850 1,500 850 900 1,300				
10	48 horas (ml)				
	% de conversión				
	en $MgH_2$ al cabo 18 31 18 19 27				
	de 48 horas				
	<u>Ejemplos 16-18</u>				
15	Los ejemplos 16-18 se llevan a cabo análogamente al ejemplo 4, en este caso, antes de la introducción del hidrógeno, las cargas se mezclan con 10 milimoles de una amina (véase tabla). La tabla siguiente contiene los valores de las cantidades de hidrógeno absorbidas al cabo de 48 horas o de % de conversión en $MgH_2$ :				
20					
	Ejemplo	16	17	18	
	Amina	$(C_2H_5)_3N$	$(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$		
	g (milimoles)	1,01 (10,0)	1,16 (10,0)	1,12 (10,0)	
25	Absorción de H <sub>2</sub>				
	al cabo de 2,000 1,100 700				
	48 horas (ml)				
	% de conversión				
	en $MgH_2$ al cabo 42 23 15				
30	de 48 horas				

Ejemplo 19

La experiencia se lleva a cabo análogamente al ejemplo 4, ha-  
biéndose empleado una mezcla de 40 ml de tolueno y 10 ml de  
tetrahidrofurano como disolvente. La absorción de hidrógeno  
al cabo de 48 horas es de 500 ml.

5

Ejemplo 20

La experiencia se lleva a cabo análogamente al ejemplo 4,  
empleándose en lugar de tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano  
(50 ml) como disolvente. La absorción de hidrógeno al cabo  
de 48 horas es de 220 ml.

10

Ejemplos 21-27

Los ejemplos 21-27 se llevan a cabo análogamente al ejemplo  
4, en este caso en lugar del magnesio-antraceno, como compo-  
nente catalizador se emplean los compuestos organometálicos  
(M-C) (2,0 milimoles) indicados en la tabla. La tabla con-  
tiene datos sobre las absorciones de hidrógeno obtenidas al  
cabo de 48 horas.

15

Ejemplo	21	22	23	24	25	26	27
M-C	AlEt <sub>3</sub>	BEt <sub>3</sub>	ZnEt <sub>2</sub>	NaC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	LiBu	Na-Naft	Et <sub>2</sub> AlCl
g (en cada caso 2,0 milimoles)	0.23	0.20	0.25	0.20	0.13	0.30	0.26
Absorción de H <sub>2</sub> al cabo de 48 horas (ml)	550	520	570	400	570	450	300

20

25

Ejemplo 28

Una suspensión de 0,60 g (25 milimoles) de polvo de magnesio  
en 10 ml de tetrahidrofurano absoluto se mezcla con 0,02 ml  
de bromuro de etilo, y después de agitar durante media hora,

30

15029

con 0,06 g (0,37 milimoles) de antraceno. Después de agitar durante 3 horas se añaden a la suspensión 0,06 g (0,37 milimoles) de tricloruro de cromo ( $\text{CrCl}_3$ ), y después de otros 15 minutos una solución de 4,9 g (27 milimoles) de bromuro magnésico ( $\text{MgBr}_2$ ) (anhidro) en 120 ml de tetrahidrofurano. La mezcla se hidrogena en un autoclave con sistema de agitación, de 500 ml, provisto de equipo de vidrio, durante 12 horas a  $15^\circ\text{C}$  y 100 bares de hidrógeno. Se deja sedimentar la suspensión durante 20 horas. 25,0 ml (de un total de 130 ml) de la solución transparente que sobrenada proporcionan en la deuterólisis 140 ml de HD; la solución contiene además en total 1,15 g (47,4 milimoles) de magnesio y 4,28 g (53,6 miliátomos-gramo) de bromo. Esta composición corresponde a un rendimiento de  $\text{HM}_g\text{Br}$  soluble (en mezcla con  $\text{M}_g\text{Br}_2$ ) de aproximadamente 60 %.

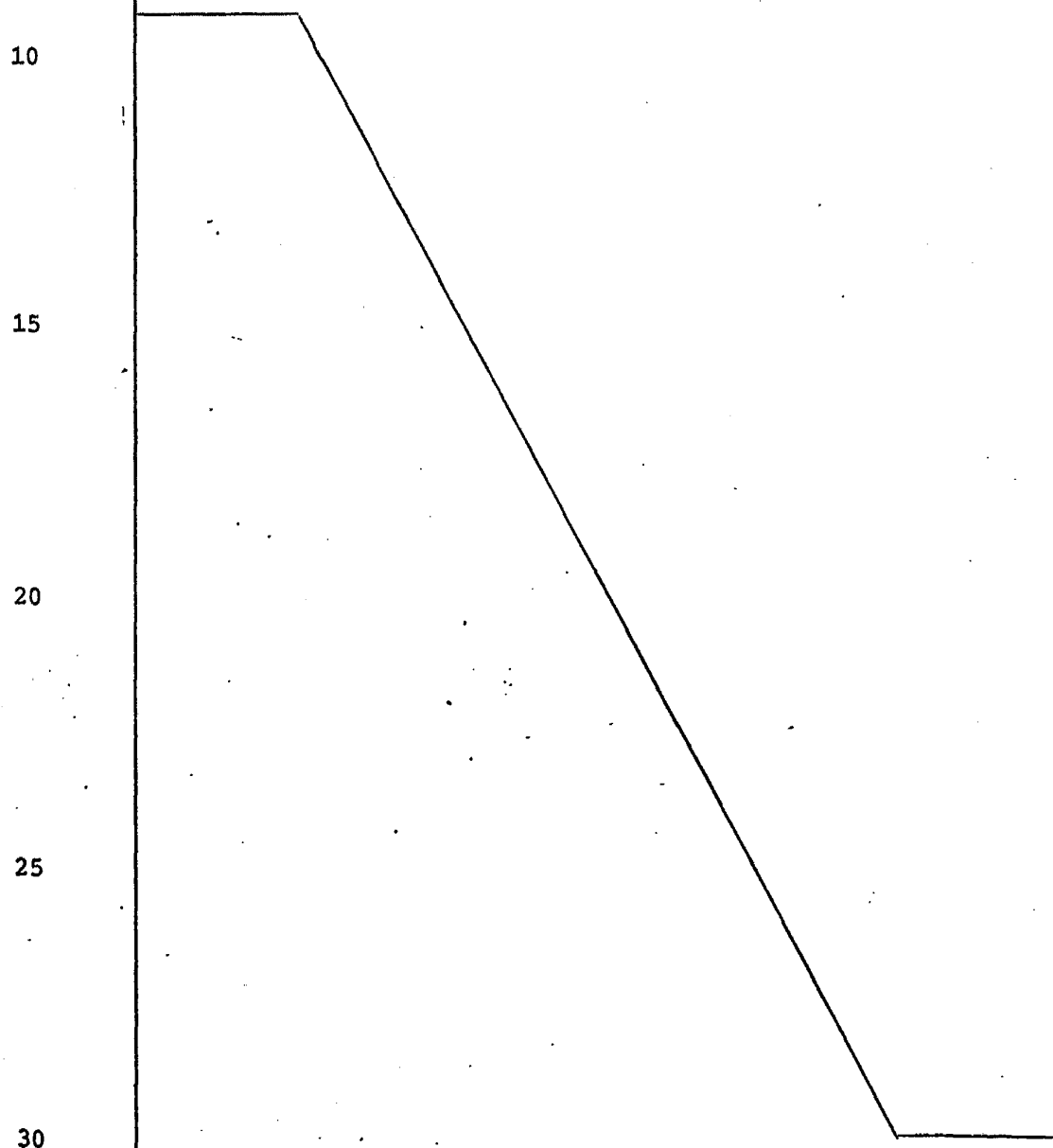
#### Ejemplo 29

97,0 g (4,0 moles) de polvo de magnesio en 370 ml de tetrahidrofurano absoluto se disponen previamente en un autoclave con sistema de agitación, de 2 litros, y se activan por adición de 1,0 ml de bromuro de etilo. En la suspensión se introducen 2 litros (83 milimoles) de butadieno gaseoso y el contenido del autoclave se calienta durante 1,5 horas a  $80^\circ\text{C}$  (formación de un compuesto organomagnésico). Después de enfriamiento a temperatura ambiente, al contenido del autoclave se le añaden 3,2 g (19 milimoles) de cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) en 30 ml de tetrahidrofurano. La carga se hidrogena a  $20\text{--}22^\circ\text{C}$  y una presión inicial de hidrógeno de 120 bares. Después de un tiempo de reacción de 20 horas la presión de hidrógeno cae a 97 bares, y después de 44 horas la presión permanece constante a 92 bares. La caída de presión corres-

ponde a una absorción total de 2 moles de hidrógeno o a una conversión de magnesio en hidruro magnésico de aproximadamente 50 %.

Ejemplo 30

- 5 La experiencia se lleva a cabo análogamente al ejemplo 3, empleándose en lugar de  $\text{CrCl}_3 (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$  (0,36 g = 2,0 milimoles) como componente catalizador. La absorción de hidrógeno al cabo de 48 horas es de 850 ml.



REIVINDICACIONES

5. Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de hidruros de magnesio Mg, caracterizado porque se hace reaccionar magnesio con hidrógeno, en presencia de un catalizador consistente en un compuesto de un metal de los grupos secundarios 4<sup>o</sup> a 8<sup>o</sup> del sistema periódico y de un compuesto organometálico o un hidruro, M-C o M-H, de los metales M de los 15 grupos principales 1<sup>o</sup> a 3<sup>o</sup>, así como eventualmente en presencia de un activador A, tal como un compuesto aromático policíclico o una amina terciaria, así como eventualmente en presencia de un halogenuro  $MgX_2$  con X = cloro, bromo o yodo.

20 2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente, de preferencia en tetrahidrofurano.

25 3<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 2<sup>a</sup>, caracterizado porque se trabaja a presiones desde 1 hasta 300 bares.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 3<sup>a</sup>, caracterizado porque se trabaja a temperaturas desde 0 hasta 200°C.

30 5<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado porque la proporción Mg : metal de

transición se elige en  $10^4$  a 10:1.

6<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, caracterizado porque la proporción metal de transición: M-C ó M-H se elige en 0,1 : 1 y 10 : 1.

5 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 6<sup>a</sup>, caracterizado porque como activadores A se emplean compuestos aromáticos policíclicos, como por ejemplo naftaleno, antraceno, tetraceno, pentaceno, fenantreno, perileno.

10 8<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 7<sup>a</sup>, caracterizado porque como activadores A se emplean adicionalmente aminas terciarias  $NR_3$  con R = grupos alcohol, cicloalcohol o arilo, o piridinas.

15 9<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 8<sup>a</sup>, caracterizado porque eventualmente en la reacción del magnesio se añaden sus halogenuros  $MgX_2$  con X = cloro, bromo o yodo, en la proporción Mg :  $MX_2$  = 1 : 1.

10<sup>a</sup>.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE HIDRURROS DE MAGNESIO Mg.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 21.FEB.1979

P.A.

Alberto de Izabero  
Por Poder

25

30

15029

LMN.-