



ESPAÑA

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

ES

11

21

22

NUMERO

FECHA DE PRESENTACION

14 SET. 1979

AT-

484183

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
08547/78 37949/78	3 de marzo de 1.978 25 de septiembre de 1.978	Inglaterra Inglaterra

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7F13/00//CO1B13/02, 21/04	

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPLEJOS METALICOS PARA LA SORCION DE GASES.

71 SOLICITANTE (S)

NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORPORATION.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

66-74 Victoria Street, Londres SW1, Inglaterra.

72 INVENTOR (ES)

CHARLES ANDREW McAULIFFE, WILLIAM LEVASON, FRANCIS PATRICK McCULLOUGH.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

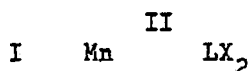
POOR QUALITY

Esta invención se relaciona con la sorción de gases y encuentra aplicación en la purificación de gases, en particular en la purificación de nitrógeno por separación de trazas de oxígeno, y en la producción de oxígeno a partir de aire.

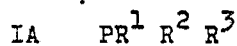
5 Es conocido que ciertos complejos metálicos absorben gases para formar aductos a partir de los cuales pueden recuperarse los gases. El complejo de cobalto (II) conocido como el quelato Salen y los complejos de quelato Fluomine relacionados del tipo Vaska, en donde el metal es iridio, rutenio, osmio o rodio, absorben oxígeno de forma reversible. Bajo condiciones moderadas, los aductos no liberan, sin embargo, oxígeno, para regenerar los complejos sorbentes de un modo suficientemente fácil para permitir la producción de oxígeno o para purificar nitrógeno a escala comercial.

10 Se ha encontrado ahora complejos que absorben gases para formar aductos a partir de los cuales los gases pueden ser fácilmente recuperados.

15 En consecuencia, la presente invención comprende un compuesto de fórmula I:



en la que L es un ligando monodentato de fórmula IA



20 en cuya fórmula, R^1, R^2 y R^3 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan grupos alquilo, cicloalquilo o arilo, sustituidos o insustituidos o hidrógeno y X que es una especie capaz de existir como un anión, representa $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NO}_3$, $-\text{NCS}$, $-\text{NCO}$, a condición de que no más de dos de los grupos R^1, R^2 y R^3 sean grupos arilo sustituidos o insustituidos y a condición de que al menos uno de los grupos R^1, R^2 y R^3 sea un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo, sustituido o insustituido.

Dentro del alcance de la presente invención se encuentra un método para la separación de un gas de un fluido que comprende a dicho gas, en donde el fluido, que generalmente es gaseoso, se trata con un compuesto de fórmula I de modo que el gas es absorbido por el compuesto.

Los compuestos según esta invención pueden existir en forma dimérica o tetramérica en cuyo caso mientras la fórmula empírica es $Mn^{II} IX_2$, las fórmulas moleculares son $(X)(L) Mn X_2 Mn(X)(L) X_2$ y $Mn(X)(L) Mn X_2 Mn(L)(X) Mn X_2$.

Aunque, como podrá apreciarse, la especie X en el compuesto de fórmula I puede elegirse entre una gama de átomos o grupos capaces de existir en forma aniónica, los halógenos, cloro, bromo y yodo, y el isotiocianato, son los preferidos ya que sus compuestos muestran unas velocidades de absorción de oxígeno particularmente rápidas.

En general, es preferible que en cada uno de los grupos R^1 , R^2 y R^3 representen un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo sustituido o insustituido y que al menos uno de los grupos R^1 , R^2 y R^3 represente un radical de fórmula $-CH_2R^a$ en donde R^a representa hidrógeno o un grupo alquilo o cicloalquilo sustituido o insustituido. Cuando el grupo R^a es un grupo alquilo sustituido, el sustituyente se encuentra generalmente sobre un átomo de carbono que está separado del fósforo por al menos dos átomos de carbono y el grupo alquilo comprende preferiblemente al menos 4 átomos de carbono y con preferencia no más de 10 átomos de carbono en la cadena. El grupo alquilo puede estar sustituido por uno o más grupos arilo en cuyo caso es preferible que dicho grupo arilo lleve al menos un sustituyente donador de electrones tal como un grupo alquilo. El grupo R^a cuando está presente, puede ser un grupo alquilo o cicloalquilo insustituido, por ejemplo un grupo alquilo ramificado. Sin embargo, es preferible que el grupo R^a sea un grupo alquilo de cadena recta conteniendo al menos uno y con preferencia has-

ta 10 átomos de carbono.

Cuando uno o más de los grupos R^1 , R^2 y R^3 es un grupo arilo, el anillo aromático del grupo lleva preferiblemente uno o más sustituyentes donadores de electrones, normalmente un sustituyente alquilo.

Ligandos de interés particular incluyen aquellos de las siguientes fórmulas en donde Cy representa ciclohexilo ; y Pn representa:

n-pentilo y R representa: Me, Et, Pr^n , Pr^i , Bu^n , Bu^i , Pn:-

$PhPR_2$, Ph_2PR , $CyPR_2$, Cy_2PR , PR_3 , $MePR_2$, $EtPR_2$, Pt^nPR_2 ,

Bu^nPR_2 , PPh_2H . Los ligandos PMe_3 , PEt_3 , PPR_3^n , PPR_3^i ;

10 PBu_3^n , PBu_3^i , PEt_2Me , $PEtMe_2$, $PPhMe_2$, $PPhEt_2$, PPh_2Me , PPh_2Et y PPh_2H son de especial interés.

Los compuestos de fórmula I pueden usarse para absorber varios gases tales como oxígeno, hidrógeno, dióxido de azufre, alquenos, por ejemplo, etileno, y monóxido de carbono, a partir de fluidos que con-

15 tienen uno o más de los gases. Sin embargo, y como anteriormente se ha indicado, los compuestos encuentran una aplicación particular en la se-

paración de trazas de oxígeno de gases tales como nitrógeno, y en la producción de oxígeno a partir del aire. Para la primera aplicación es

20 preferible que X sea cloro, bromo o yodo y que el ligando L sea L^1 lo cual representa $PPhMe_2$, $PPhEt_2$, PMe_3 , PEt_3 , PPR_3^n , PPR_3^i , PBu_3^n ó PBu_3^i .

Para la segunda aplicación, sin embargo, es en general preferible que X sea isotiocianato ya que los compuestos tales como $Mn(NCS)_2$ $Bu_3^n P$ pueden

utilizarse para absorber y desorber oxígeno a presiones próximas a la ambiente. Cuando X es isotiocianato el ligando L es con preferencia uno

25 del grupo L^1 . Sin embargo, los compuestos en donde X representa cloro, bromo o yodo son también de interés para utilizarse en la producción

de oxígeno a partir de aire y, en este caso, es preferible que el ligando L sea PPh_2Me ó PPh_2Et ó $PPhEt_2$ (por ejemplo $PPhEt_2MnBr_2$). La pre-

30 sente invención permite la recuperación, del aire, de oxígeno que está sustancialmente libre de gases inertes, tal como argón.

Los compuestos de fórmula I pueden prepararse tratando una sal de manganeso (II) adecuada con el ligando, preferiblemente en un disolvente, cuya ulterior separación proporciona un aceite o sólido cristalino que cambia de color tras la absorción de oxígeno del aire desde un color pálido a un color verde, azul, púrpura o rosa, intenso, por ejemplo. Debido a la reactividad de las moléculas de ligando hacia el oxígeno, el ligando se maneja normalmente en la práctica en condiciones libres de oxígeno, por ejemplo, bajo nitrógeno. Por otra parte, es necesario generalmente realizar la preparación bajo condiciones rigurosamente anhidras empleando materiales de partida que han sido totalmente secados antes de su empleo. Las sales de manganeso son en particular preferiblemente deshidratadas por calentamiento prolongado in vacuo.

El disolvente empleado, que en general es totalmente deshidratado antes de su empleo, puede ser uno que disuelva adecuadamente a los reactantes mientras se coordina de un modo insuficientemente fuerte con el manganeso para evitar la reacción del anterior. Alternativamente, no obstante, el disolvente puede ser uno en el cual la sal sea sustancialmente insoluble pero que sin embargo reaccione con el ligando a uno de los presentes compuestos. Los disolventes hidroxílicos son en general indeseables pero normalmente son adecuados los disolventes étereos y de hidrocarburos aromáticos, tales como tetrahydrofurano, 1,4-dioxano y tolueno. Aunque la gama de disolvente disponible para utilizarse en la preparación de los presente compuestos es limitada, la gama de disolventes en los cuales pueden transferirse los compuestos para su utilización, una vez formados, es mayor e incluye, por ejemplo, cloroformo. No obstante, la elección del disolvente puede tener un efecto pronunciado sobre la actividad de al menos algunos de los compuestos según la invención.

Es altamente conveniente que el método de separación

del gas del fluido se efectue bajo condiciones estrictamente anhidras, de manera que se reduzca al mínimo el riesgo de la descomposición del compuesto.

5 Aunque, por otra parte, muchos de los presentes compuestos son notablemente fuertes y soportan un gran número de ciclos de sorbción-desorbción sin descomposición, es preferible, al menos para algunos compuestos, que se controle la cantidad de gas, por ejemplo, oxígeno, disponible para los compuestos, al objeto de reducir el riesgo de una desactivación irreversible de los mismos.

10 En la práctica, los presentes compuestos se distribuyen preferiblemente sobre la superficie de un material soporte, por ejemplo, una masa de perlas de cristal, durante el contacto con el fluido conteniendo gas, cuyo fluido es por si mismo normalmente gaseoso, de manera que se aumenta relativamente el area superficial accesible al fluido.

15 Los gases son en general separados convenientemente de los aductos con los presentes compuestos mediante ajuste de la presión externa. Según un sistema típico, adecuado para la producción de oxígeno a partir de aire, una masa de material soporte particulado portador del compuesto activo, por ejemplo un lecho del mismo, en un recipiente proporcionado con una entrada para el fluido, se trata con fluido a presión conteniendo oxígeno. El oxígeno se separa del fluido por el compuesto, se separa el fluido residual del material soporte portador del compuesto activo y se recupera oxígeno del mismo mediante una reducción relativa de la presión. El ciclo puede entonces repetirse con el compuesto desoxigenado. Alternativamente, una solución que contiene al compuesto activo puede presurizarse y bombearse a un recipiente relleno de un material particulado a través del cual se pasa un fluido gaseoso conteniendo oxígeno, tal como aire, bajo presión, preferiblemente en contracorriente con la misma. El oxígeno se transfiere desde

20

25

30

el fluido a esta solución la cual pasa entonces a una cámara en donde se disminuye relativamente la presión, por ejemplo, a la atmosférica. El oxígeno hierve y puede recuperarse y la solución residual se utiliza en otras repeticiones del ciclo.

5

Aunque la sorbción de los gases por los compuestos de fórmula I procede a una velocidad apreciable en la oscuridad, sorprendentemente se ha encontrado que la sorbción, particularmente de oxígeno, es acelerada por la luz, por ejemplo, por la luz solar o procedente de lámparas de tungsteno o fluorescentes. En muchos casos, dicha irradiación aumenta también la capacidad y sensibilidad de los compuestos con respecto al gas. Por consiguiente, es preferible generalmente que el presente compuesto esté sometido a la luz solar o sea irradiado artificialmente durante la absorción del gas.

10

15

En general, a medida que disminuye la temperatura del compuesto sorbente aumenta su capacidad para el gas, pero disminuye la velocidad de desorbción. Las temperaturas operativas reflejan normalmente un compromiso entre estos factores, pero las temperaturas de guía se encuentran generalmente en la gama de 0 a 50°C.

20

La presente invención incluye también dentro de su alcance un aducto de un gas con un compuesto de fórmula I, a partir de cuyo aducto pueden regenerarse los últimos compuestos por separación del gas, por ejemplo, por reducción de la presión. Se considera que dichos compuestos tienen la fórmula $M_n L X_2 Y$ en donde Y representa una o más moléculas de un gas tal como hidrógeno, dióxido de azufre, monóxido de carbono o un alqueno, por ejemplo, etileno, o bien una molécula de oxígeno.

25

30

El método de la presente invención puede emplearse para la purificación de gases tales como nitrógeno, pasando el gas a través del compuesto de fórmula I portado sobre un soporte particulado. El compuesto portado sobre dicho soporte particulado, cuando se utiliza en

este método, está contenido normalmente en un recipiente tubular dotado con una entrada de gas y una entrada. Cuando se agota, el compuesto puede reactivarse por tratamiento térmico o sometiéndose a presión reducida, o bien puede desecharse.

5 La invención se ilustra por los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS 1 - 6

Preparación de los compuestos $Mn^{II}LX_2$ (X = Cl, Br ó I)

10 Se preparan haluros de manganeso (II) anhidros ($Mn X_2$, X = Cl, Br, ó I) calentando las sales hidratadas comerciales in vacuo a 150 - 300°C/1mm de mercurio durante 12 horas. Los productos son sólidos de color rosa pálido en forma de polvo y se manejan en una caja seca (absorbiendo rápidamente humedad del aire). Se seca tetrahidrofurano mediante reflujo sobre alambre de sodio y se destila del sodio la cetilbenzocenona, bajo nitrógeno.

15 Se preparan ligandos por el método descrito en L. Maier, "Organic Phosphorus Compounds", Vol. 1, p. 1, (Wiley & Sons 1972) y por los métodos descritos en dicha referencia. Los ligandos son purificados por destilación in vacuo cuando son líquidos o por recristalización cuando son sólidos.

20 La naturaleza sensible al aire de muchos de los ligandos requiere que los mismos sean manejados generalmente bajo nitrógeno y mediante técnicas de jeringa.

25 En 50 ml de tetrahidrofurano se disuelven 0,002 moles de cloruro de manganeso (II) anhidro (0,252 gramos), o bien 0,430 gramos de bromuro o bien 0,618 gramos de yoduro, bajo una atmósfera de nitrógeno libre de oxígeno, y se añaden, por medio de una jeringa, x moles del ligando L. Después de agitar durante 30 minutos, el disolvente se separa bajo presión reducida para proporcionar un aceite o semi-sólido incoloro.

30 Tras la exposición al aire, los compuestos absorben

oxígeno, cambiando de color como se muestra en la Tabla I, la cual registra también la cantidad usada de ligando para la reacción con 0,002 moles del haluro de manganeso.

TABLA I

Ejemplo	Ligando	Cantidad de ligando		color del compuesto	color del compuesto
		mol.	g.		
1	PMe ₃			} incoloro o amari- llo muy pálido	} azul- púrpura
2	PEt ₃	0,002	0,216		
3	P(n-C ₃ H ₇) ₃	0,002	0,320		
4	P(n-C ₄ H ₉) ₃	0,002	0,404		
5	PMe ₂ Ph	0,002	0,266		
6	P(i-C ₃ H ₇) ₃	0,002	0,320		

5

La separación de oxígeno por reducción de la presión en el recipiente que contiene el compuesto de fórmula I, se traduce en la inversión del cambio de color, indicativo de la regeneración del compuesto.

10

Una corriente de nitrógeno, pasada a través de una solución del compuesto de fórmula I en tetrahydrofurano, devuelve a la solución su primer color a una velocidad rápida. La exposición al oxígeno produce un color intenso. El ciclo puede repetirse al menos cinco veces.

EJEMPLO 7

Datos isotérmicos de la absorción de oxígeno

Compuesto: MnBr₂ (Me₂PPh) (P.M.=352,84). Peso muestra = 7,3 mg(0,02 mmol)

15

Absorción total O₂ = 0,08 mg t=21°C (1:1 requiere 0,66 mg (12%))

	<u>Presión parcial O₂ (torr)</u>	<u>Aumento peso (mg)</u>
	0,5	0
	0,75	0
	1	0
5	2	0
	3	0,01
	6	0,03
	9	0,04
	14	0,05
10	18	0,06
	21	0,08
	23	0,08
	25	0,08
	100	0,08

15

EJEMPLO 8

Datos isotérmicos de la absorción de oxígeno

Compuesto: MnI₂ (Me₂PPh) (P.M.= 446,88). Peso muestra= 20 mg (0,045 mmol).

Absorción total O₂ = 0,05 mg t=24°C (1:1 requiere 1,4 mg (3,5 %))

	<u>Presión parcial O₂ (torr)</u>	<u>Aumento peso (mg)</u>
20	0,4	0
	0,75	0
	1	0
	3	0
	6	0
25	9	0,01
	12	0,015
	17	0,02
	21	0,03
	25	0,035

<u>Presión Parcial O₂ (torr)</u>	<u>Aumento peso (mg)</u>
31	0,045
36	0,05
41	0,05
46	0,05
100	0,05

5

EJEMPLO 9

Datos isotérmicos de la absorción de oxígeno

Compuesto: $MnI_2(Pr_3^N P)$ (P.M.= 468,97). Peso muestra= 18,4mg (0,039 mmol)

10

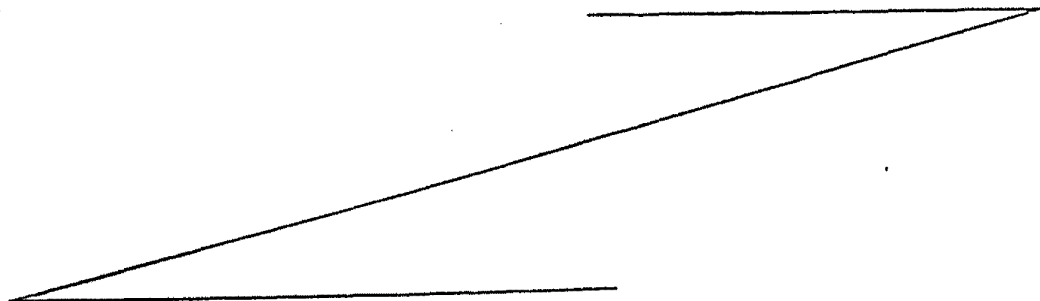
Absorción total O₂ = 2mg t=15°C (1:1 requiere 1,26 mg (16%))

<u>Presión parcial O₂ (torr)</u>	<u>Aumento peso (mg)</u>
---	--------------------------

15

0,5	0
1	0
2	0
3	0
4	0
5	0,02
6	0,059
11	0,14
18	0,18
20	0,20
23	0,20
100	0,20

20



EJEMPLO 10

Datos isotérmicos de la absorción de oxígeno

Compuesto: $\text{MnBr}_2(\text{Et}_2\text{PPh})$ (P.M.=380,9) Peso muestra = 18 mg (0,047 mmol).

Absorción total $\text{O}_2 = 1 \text{ mg}$ $t=27^\circ\text{C}$ (1:1 requiere 1,51 mg (7%))

5	<u>Presión Parcial O_2 (torr)</u>	<u>Aumento peso (mg)</u>
	0,3	0
	0,7	0
	1	0
	2	0
10	3	0,01
	5	0,02
	7	0,03
	9	0,04
	14	0,06
15	19	0,08
	22	0,09
	26	0,1
	27	0,1
20	100	0,1

EJEMPLO 11

Preparación de $\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{Bu}_3\text{P})$

Se prepara tiocianato de manganeso (II) a partir de sulfato de manganeso y tiocianato de bario y se recristaliza en alcohol.

25 El tiocianato se seca como antes se ha descrito para los haluros de manganeso y se utilizan para la preparación de $\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{Bu}_3\text{P})$ por el método descrito en los ejemplos 1 a 6.

Datos de sorción Oxígeno

Peso muestra: 40 mg (terrón)

t_1 : 41°C t_2 : 18°C

Presión parcial O₂ (torr)

Aumento peso (mg)

5

10

32

50

70

10

76

170

220

760

t_1

t_2

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0,01

0,14

0,01

0,14

0,01

0,14

EJEMPLO 12

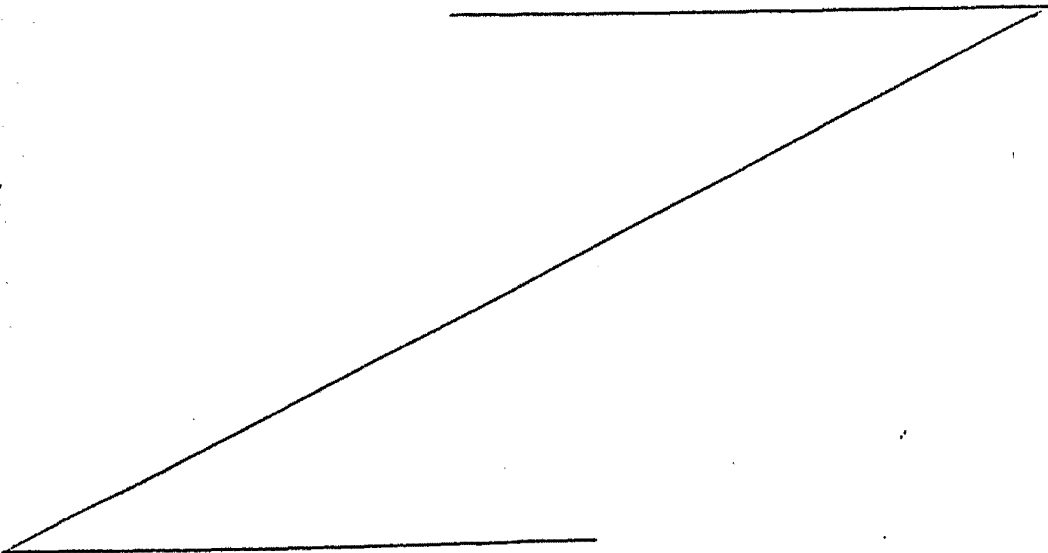
Sorción de SO₂ por MnBr₂(Prⁿ₃P)

15

Peso muestra: 23 mg. (0,0613 mmol)

$t = 19°C$

Absorción total SO₂ = 1,38 mg. (1:1 requiere 3,92 mg (35,2 %))



	<u>pSO₂ (torr)</u>	<u>Aumento peso (mg)</u>
	0,4	0
	34	0,04
	49	0,12
5	68	0,20
	83	0,27
	93	0,33
	106	0,40
	121	0,49
10	136	0,57
	155	0,69
	163	0,78
	178	0,91
	193	1,06
15	207	1,22
	227	1,38

EJEMPLO 13

Sorción de H₂ por MnBr₂P(Me₂Ph)

Peso muestra: 54 mg

t = 21°C

	<u>pH₂ (torr)</u>	<u>Aumento peso (mg)</u>
	0,01	0
	0,10	0
	10	0,01
25	50	0,02
	75	0,025
	100	0,025

EJEMPLO 14

Sorción de etileno por $MnBr_2 \cdot P(Me_2Ph)$

Peso muestra: 54 mg

t = 21°C

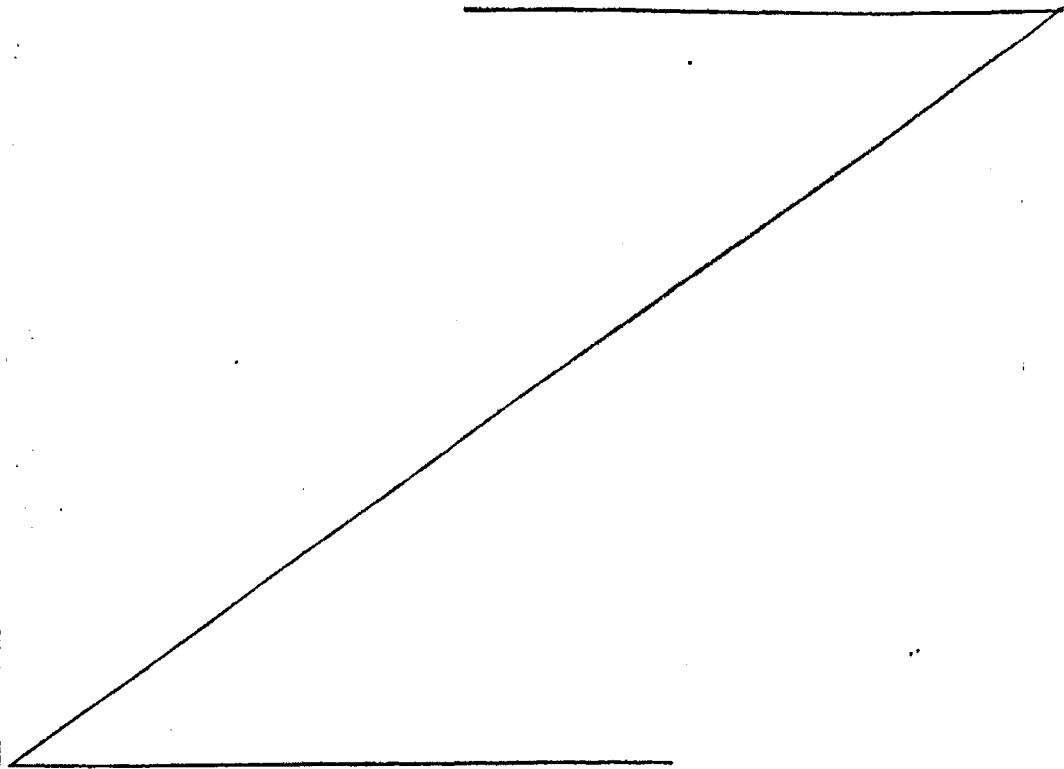
5

<u>pC₂H₄ (torr)</u>	<u>Aumento peso (mg)</u>
0	0
0,1	0
12	0,015
30	0,030
10 36	0,035
40	0,035

10

15

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



- REIVINDICACIONES -

1.- Procedimiento de obtención de complejos metálicos para la sorción de gases, de fórmula:



5 en la que L es un ligando monodentato de fórmula IA y X es una especie capaz de existir como un anión,



10 en la que R¹, R² y R³, que pueden ser iguales o diferentes, representan grupos alquilo, cicloalquilo o arilo, sustituidos o insustituidos, o hidrógeno; y X representa -Cl, -Br, -I, -CN, -NO₂, -NO₃, -OH, -NCS o -NCO, a condición de que no más de dos de los grupos R¹, R² y R³ sean grupos arilo sustituidos o insustituidos y de que al menos uno de los grupos R¹, R² y R³ sea un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo, sustituido o insustituido; caracterizado porque comprende hacer reaccionar
15 un ligando monodentato de fórmula IA con una sal anhidra de fórmula Mn^{II}X₂ en donde IA y X se definen como anteriormente, efectuándose la reacción bajo condiciones anhidras.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque X es Cl, Br, I o NCS.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque uno de los grupos R¹, R² y R³ es hidrógeno.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos uno de los grupos R¹, R² y R³ es un radical de fórmula -CH₂RA en donde RA es hidrógeno o un grupo alquilo o cicloalquilo sustituido o insustituido.
25

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el radical RA es un grupo alquilo de cadena recta que comprende no más de 10 átomos de carbono.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado

porque L representa Ph PR₂, Cy PR₂, Ph₂PR, Cy₂PR, PR₃, Me PR₂, EtPR₂, PrⁿPR₂, BuⁿPR₂ ó PPh₂H en donde Cy es ciclohexilo, R es Me, Et, Prⁿ, Prⁱ, Buⁱ ó Pn, Pn es n-pentilo.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque L represente PMe₃, PEt₃, PPrⁿ₃, Prⁱ₃, PBuⁿ₃, P Buⁱ₃, PEt₂Me, PEt Me₂, PPh Me₂, PPhEt₂, PPh₂ Me ó PPh₂Et.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el compuesto tiene la fórmula MnPMe₃X₂, MnP Et₃X₂, MnP Prⁿ₃X₂, MnPPrⁱ₃X₂, MnP Buⁿ₃X₂, MnP Me₂ PhX₂, MnP Et₂ PhX₂ en donde X es Cl, Br ó I, ó Mn PBuⁿ₃ (NCS)₂.

9.- Procedimiento de obtención de complejos metálicos para la sorción de gases, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 44 DIC. 1979

NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORPORATION

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
D. a. Firmados J. Suarez Diaz