



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 130**

51 Int. Cl.:
C07C 51/41 (2006.01)
C07F 5/06 (2006.01)
C01B 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06792831 .7**
96 Fecha de presentación : **16.08.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1917228**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.05.2008**

54 Título: **Material estructural organometálico mesoposo.**

30 Prioridad: **22.08.2005 DE 10 2005 039 654**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.04.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67063 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Schubert, Markus;**
Müller, Ulrich;
Mattenheimer, Hendrick y
Tonigold, Markus

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 356 130 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material estructural organometálico mesoporoso.

La presente invención comprende un material estructural organometálico poroso así como un procedimiento para su fabricación, y su utilización.

5 Los materiales estructurales organometálicos porosos son conocidos en el estado actual de la técnica.

Presentan, habitualmente, al menos, un compuesto orgánico, al menos, bidentado unido de modo coordinado a, al menos, un ión metálico. Dichos materiales estructurales organometálicos (MOF = metal organic framework) se describen, por ejemplo, en las memorias US-A 5 648 508, EP-A 0 790 253, en M. O. Keefe, J. Sol. State Chem. 152 (2000), 3-20; H. Li et al., Nature 402 (1999), 276; M. Eddaoudi, Topics in Catalysis 9 (1999), 105-111; B. Chen et al., Science 291 (2001), 1021 - 1023 y en DEA 101 11 230.

Los materiales estructurales organometálicos analizados en el estado actual de la técnica son adecuados para diversas aplicaciones. Pueden utilizarse, por ejemplo, para el almacenamiento, la separación, o en la conversión química de sustancias. Se pueden utilizar, sobre todo, como portadores de catalizadores, o como catalizadores.

15 En la búsqueda de otras áreas de aplicación o la mejora de las características de dichos materiales estructurales organometálicos, se evaluaron numerosas combinaciones de iones metálicos y compuestos orgánicos, al menos, bidentados. Recientemente, también se encuentran en el punto de mira los materiales estructurales organometálicos en los que el ión metálico es un elemento de un grupo principal del sistema periódico.

20 T. Loiseau et al., Chem. Eur. J. 10 (2004), 1373-1382 describen, por ejemplo, el tereftalato de aluminio poroso. Pero éste presenta poros de dimensión comparativamente reducida. Ésta se encuentra en un rango que también es conocido y usual para otros materiales estructurales organometálicos sobre la base de otros metales, por ejemplo, zinc. Esto es especialmente desventajoso para reacciones en las cuales se deben convertir reactantes de volúmenes comparativamente grandes en una reacción de difusión limitada.

25 Z.-Z. Lin et al., Eur. J. Inorg. Chem. 2005, 77-81 describen un material estructural basado en In^{III} -BTC (BTC = ácido 1,3,5-benzotricarboxílico). Sin embargo, el material estructural obtenido no presenta características de absorción o éstas son reducidas. Esto es especialmente desventajoso para utilizaciones en el sector de la separación o el almacenamiento de compuestos, especialmente, de gases.

Es decir, que sigue existiendo una demanda de nuevos materiales estructurales organometálicos que presenten, al menos en parte, características superiores respecto de los materiales estructurales conocidos en el estado actual de la técnica.

30 Un objeto de la presente invención es, por ello, presentar un material estructural organometálico poroso con las características descritas.

El objeto se logra con un material estructural organometálico que contiene, al menos, un compuesto orgánico, al menos bidentado, unido de modo coordinado a, al menos, un ión metálico, en donde, al menos, un ión metálico es Al^{III} y, en el caso del, al menos único, compuesto orgánico, al menos bidentado, se trata de un anillo hidrocarburo aromático A de seis eslabones, en el cual uno o múltiples átomos de carbono nuclear pueden estar reemplazados por nitrógeno, y presenta tres sustituyentes X así como, eventualmente, uno o múltiples sustituyentes seleccionados entre el conjunto conformado por R, NRR' , OR, SR, F, Cl, y Br, en donde R, R' son, independientemente entre sí, hidrógeno, metilo opcionalmente sustituido con uno o múltiples átomos de flúor, o etilo opcionalmente sustituido con uno o múltiples átomos de flúor y cada X es, respectivamente independiente, $\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $\text{C}(=\text{S})\text{O}-$, $\text{C}(=\text{O})\text{S}-$, $\text{C}(=\text{S})\text{S}-$ o su forma protonizada, asimismo, el material estructural organometálico en polvo presenta una superficie específico según Langmuir de, al menos, $800 \text{ m}^2/\text{g}$ y, asimismo, al menos 50 % del volumen de los poros está formado por poros con un diámetro de poros de 2 a 10 nm.

45 Puesto que se ha descubierto que, en comparación, los materiales estructurales presentan una proporción comparativamente elevada de poros de volumen grande (mesoporos) y también presentan, comparativamente, superficies específicas elevadas, lo cual trae aparejadas ventajas en la aplicación descrita a continuación. Esto es tanto más sorprendente, si se piensa que dichas características no se conservan si el aluminio es reemplazado por indio, análogo de grupo en el sistema periódico, o en lugar del compuesto orgánico sustituido con tres grupos X sólo se utilizan dos de estos grupos para la conformación de un material estructural organometálico. Esto vale especialmente para el caso en el que el compuesto orgánico es un benzotricarboxilato.

50 Más allá de ello, y en comparación con los mencionados anteriormente en el estado actual de la técnica, los difractogramas de rayos X del material estructural acorde a la invención apenas presentan las señales intensas de entre 5° y 30° (2θ), especialmente, entre 5° y 12° , que son características para los materiales estructurales conocidos.

El material estructural organometálico contiene, al menos, un compuesto orgánico, al menos, bidentado, en donde, en el caso del, al menos único, compuesto orgánico, al menos bidentado, se trata de un anillo hidrocarburo

aromático A de seis eslabones, en el cual uno o múltiples átomos de carbono nuclear pueden estar reemplazados por nitrógeno y presenta tres sustituyentes X así como, eventualmente, uno o múltiples sustituyentes seleccionados entre el conjunto conformado por R, NRR', OR, SR, F, Cl, y Br, en donde R, R' son, independientemente entre sí, hidrógeno, metilo opcionalmente sustituido con uno o múltiples átomos de flúor, o etilo opcionalmente sustituido con uno o múltiples átomos de flúor, y cada X es, respectivamente independiente, C(=O)O-, C(=S)O-, C(=O)S-, C(=S)S- o su forma protonizada. En el material estructural también pueden presentarse otros compuestos orgánicos, especialmente, uno o múltiples ligandos monodentados. Sin embargo, en este caso se prefiere que la proporción molar del primer compuesto orgánico mencionado que se debe encontrar comprenda, al menos, 75 % y, de modo especialmente preferido, al menos, 90 % de la cantidad total del compuesto orgánico en el material estructural.

Preferentemente, en el caso del anillo A se trata de un anillo de benzol, piridina, piridazina, pirimidina, pirazina o triazina. De modo especialmente preferido, A es benzol.

Además, el anillo A presenta tres sustituyentes X. En este caso se trata de grupo carboxilato así como sus tioanálogos. Al menos una parte de los grupos carboxilato y/o tioanálogos presentes en A en el material estructural pueden contar con una forma protonizada.

Además, el anillo A puede presentar uno o múltiples sustituyentes adicionales. En este caso, se trata de grupos funcionales R, NRR', OR, SR, F, Cl, y Br, en donde R y R' pueden ser, independientemente entre sí, hidrógeno, metilo o etilo. Los grupos metilo así como etilo también pueden estar mono o polifluorados. Sin embargo, el anillo A no presenta, preferentemente, con excepción de X, ningún otro sustituyente.

De modo especialmente preferido, en el caso del compuesto orgánico se trata de 1,2,3-, 1,2,4- o 1,3,5-benzoltricarboxilato o sus análogos, al menos parcialmente protonizados. Es preferido, sobre todo, el 1,3,5-benzoltricarboxilato.

El material estructural organometálico acorde a la invención contiene poros, especialmente, micro y/o mesoporos. Los microporos se definen como aquellos con un diámetro de 2 nm o inferior y los mesoporos se definen por un diámetro en el rango de 2 a 50 nm, respectivamente, correspondiente a la definición, como se indica en Pure Applied Chemistry 57 (Química pura aplicada 57) (1985), páginas 603 - 619, especialmente, en la página 606. La presencia de micro y/o mesoporos puede verificarse mediante mediciones de sorción, dichas mediciones determinan la capacidad de absorción de los materiales estructurales organometálicos para nitrógeno a 77 K, acorde a DIN 66131 y/o DIN 66134.

El material estructural organometálico acorde a la invención cuenta con un diámetro de poros medio de 2 a 10 nm, preferentemente, de 3 a 9 nm. Es preferido, sobre todo, que la distribución del tamaño de poros sea de, como máximo, +/- 5 nm. Además, preferentemente, el diámetro de poros más frecuente se encuentra en un rango de 3 a 9 nm.

La superficie específica, calculada con el modelo de Langmuir acorde a DIN 66135 (DIN 66131, 66134) es, para un material estructural organometálico acorde a la invención en polvo, al menos, 800 m²/g. Preferentemente, la superficie específica es de, al menos, 1000 m²/g y, de modo preferido, de, al menos, 1300 m²/g. De modo especialmente preferido, la superficie específica es de, al menos, 1500 m²/g.

En este caso, se prefiere que, al menos el 50 % del volumen de poros esté formado por poros con un diámetro de poros de 2 a 10 nm (mesoporos). Preferentemente, la proporción de volumen de poros es de, al menos, 65 %, de modo especialmente preferido, al menos, 80 %. El volumen de poros es de, preferentemente, al menos, 0,8 ml/g, de modo más preferido aún, de, al menos, 1,1 ml/g.

Los cuerpos moldeados del MOF pueden presentar una superficie específica baja. Preferentemente, ésta es, sin embargo, de más de 10 m²/g, de modo más preferido, de más de 50 m²/g y, más aún, de más de 500 m²/g.

Para el material estructural organometálico acorde a la invención, además de los poros descritos, en el cuerpo moldeado se presentan asimismo poros mayores, cuya distribución de tamaño puede variar. Preferentemente, sin embargo, más del 50 % del total del volumen de poros, especialmente, más del 75 % de los poros, se forma con un diámetro de poros de hasta 1000 nm. Preferentemente, sin embargo, la mayor parte del volumen de poros se forma por dos rangos de diámetro. Por ello, se prefiere, asimismo, si más del 25 % del total del diámetro de poros, especialmente, más del 50 % del total del diámetro de poros, es formado por poros que se encuentran en un rango de diámetro de 100 nm a 800 nm, y si más del 15 % del total del diámetro de poros, especialmente, más del 25 % del total del diámetro de poros, es formado por poros que se encuentran en un rango de diámetro de hasta 10 nm. La distribución de poros puede ser determinada mediante simetría de poros con mercurio.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de un material estructural acorde a la invención, que contiene el siguiente paso:

Conversión de, al menos, un compuesto metálico con, al menos, un compuesto orgánico al menos, bidentado, que se puede unir de modo coordinado al ion metálico, en N,N-dimetilformamida, N,N-dietilformamida, N-metilpirolidona o sus mezclas, en donde el metal es Al^{III} y, en el caso del, al menos único, compuesto orgánico, al

5 menos bidentado, se trata de un anillo hidrocarburo aromático A de seis eslabones, en el cual uno o múltiples átomos de carbono nuclear pueden estar reemplazados por nitrógeno y presenta tres sustituyentes X así como, eventualmente, uno o múltiples sustituyentes seleccionados entre el conjunto conformado por R, NRR', OR, SR, F, Cl, y Br, en donde R, R' son, independientemente entre sí, hidrógeno, metilo opcionalmente sustituido con uno o múltiples átomos de flúor, o etilo opcionalmente sustituido con uno o múltiples átomos de flúor, y cada X es, respectivamente independiente, C(=O)O-, C(=S)O-, C(=O)S-, C(=S)S- o su forma protonizada.

Preferentemente, la conversión se lleva a cabo mezclando a una presión de, como máximo, 2 bar (absoluta).

Se prefiere más aún que la presión sea de, como máximo, 1230 mbar (absoluta). De modo especialmente preferido, la conversión se lleva a cabo a presión atmosférica.

10 A través de la implementación de N,N-dimethylformamida, N, N-dietilformamida, N-metilpirrolidona o sus mezclas se puede prescindir de una base. Pero también puede agregarse dicha base.

Las sustancias de aplicación preferidas en la utilización de una sal de aluminio en la síntesis son los hidratos de cloruro o nitrato de aluminio, se prefiere especialmente el cloruro.

15 Preferentemente, además, el compuesto metálico utilizado para la fabricación del material estructural organometálico poroso acorde a la invención puede ser no iónico y/o el contraión del catión Al^{III} puede derivarse de un disolvente prótico. Gracias a la utilización de un compuesto no iónico puede evitarse, con una elección adecuada, que en la conversión al material estructural organometálico poroso el metal se presente en forma de una sal y, de ese modo, se pueden evitar las eventuales dificultades en la eliminación del anión correspondiente en la sal metálica, siempre que en la conversión no se generen otras sales perturbadoras debido al compuesto metálico. Si el contraión representa un
20 anión de disolvente, tras la conversión, éste puede encontrarse, con una elección adecuada, en forma de disolvente igual al disolvente no acuoso utilizado, o diferente de él. En este último caso, se prefiere que dicho disolvente sea, al menos parcialmente, miscible con el disolvente orgánico no-acuoso.

25 Dichos compuestos no-iónicos, o contraiones del catión metálico, que se derivan de disolventes próticos, pueden ser, por ejemplo, alcoholatos de metal, por ejemplo, metanolatos, etanolatos, propanolatos o butanolatos. Son igualmente posibles los óxidos o hidróxidos.

Como disolvente orgánico no-acuoso se puede utilizar N,N-dimethylformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF), N-metilpirrolidona (NMP), o sus mezclas.

Los disolventes preferidos son DMF, DEF y NMP. Se prefiere, especialmente, la DMF.

30 El término "no-acuoso" se refiere, preferentemente, a un disolvente con una proporción máxima de agua que no supera el 10 % en peso, más preferido, 5 % en peso, preferido, además, 1 % en peso, preferido, además, 0,1 % en peso, especialmente preferido, 0,01 % en peso en relación al peso total del disolvente.

Preferentemente, la proporción máxima de agua durante la conversión es de 10 % en peso, preferentemente, de 5 % en peso, y, de modo especialmente preferido, 1 % en peso.

El término "disolvente" corresponde a un disolvente puro así como a mezclas de diferentes disolventes.

35 Además se prefiere que tras el paso de procedimiento de la conversión de, al menos, un compuesto metálico con, al menos, un compuesto orgánico al menos bidentado, se lleve a cabo un paso de calcinación. La temperatura regulada en este caso es de, habitualmente, más de 250 °C, preferentemente, 300 a 400 °C.

Gracias al paso de calcinación, se puede extraer el ligando que se encuentra en los poros.

40 De modo complementario o alternativo, la eliminación del ligando de los poros del material estructural organometálico poroso se puede llevar a cabo a través del tratamiento del material estructural obtenido con un disolvente no acuoso. En este caso, se elimina el ligando con una suerte de "procedimiento de extracción" y, eventualmente, se reemplaza en el material estructural con una molécula de disolvente. Preferentemente, el procedimiento de extracción se lleva a cabo antes de una calcinación, si ésta está contemplada.

45 El tratamiento se lleva a cabo, preferentemente, al menos, durante 30 minutos y puede extenderse, habitualmente, hasta dos días. Esto se puede realizar a temperatura ambiente o a una temperatura más elevada. Preferentemente, se lleva a cabo a una temperatura más elevada, por ejemplo, a al menos 40 °C, preferentemente, a 60 °C. Además, se prefiere una conversión a la temperatura de ebullición del disolvente (reflujo).

50 El tratamiento se puede llevar a cabo en una caldera simple, a través de la suspensión y el mezclado del material estructural. También pueden utilizarse equipos de extracción como aparatos Soxhlet, especialmente, equipos técnicos de extracción.

Como disolvente adecuado pueden utilizarse los mencionados anteriormente, es decir, alcohol C₁₋₆, DMSO, DMF, DEF, acetonitrilo, tolueno, dioxano, bencol, clorobencol, MEK, piridina, THF, etiléster de ácido acético, eventualmente, alcano C₁₋₂₀₀ halogenado, sulfoles, glicol, NMP o sus mezclas.

5 El disolvente utilizado para la extracción puede ser igual o diferente de aquel de la conversión de, al menos, un compuesto metálico con el, al menos único, compuesto orgánico al menos bidentado. Durante la extracción no es necesario, sobre todo, que el disolvente esté libre de agua.

Un disolvente de extracción preferido es metanol, etanol, acetona, MEK o una mezcla. Se prefiere, especialmente, el metanol.

10 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de un material estructural acorde a la invención, en el cual el Al^{III} es preparado para la conversión a través de la oxidación anódica.

La obtención de materiales estructurales organometálicos en un procedimiento electroquímico se describe en la memoria WO 2005/049892.

15 El material estructural organometálico acorde a la invención puede hallarse en forma de polvo, es decir, como aglomerado. El material estructural puede ser utilizado como tal o ser convertido en un cuerpo moldeado. Los procedimientos preferidos son, a su vez, la confección de barras o pastillas. En la obtención de cuerpos moldeados, el material estructural puede comprender otros materiales, por ejemplo, aglutinantes, lubricantes u otros aditivos agregados durante la fabricación. Es igualmente posible que el material estructural presente otros componentes, por ejemplo, adsorbentes, como carbón activo, o similares.

20 No existen, en principio, restricciones en la posible geometría de los cuerpos moldeados. Se pueden mencionar, a modo de ejemplo, entre otros, pellets como, por ejemplo pellets en forma de discos, pastillas, esferas, granulados, productos extrusionados, por ejemplo, barras, panales, rejillas o cuerpos huecos.

Para la obtención de estos cuerpos moldeados en principio son posibles todos los procedimientos adecuados. Se prefieren, especialmente, los siguientes pasos de procedimiento:

25 - amasado/molido del material estructural solo o junto con, al menos, una sustancia aglutinante y/o al menos, un agente de empastado y/o, al menos, un compuesto templado hasta obtener una mezcla; deformado de la mezcla obtenida mediante, al menos, un método adecuado, por ejemplo, extrusionado; opcionalmente, lavado y/o secado y/o calcinación del producto extrusionado; opcionalmente, confección.

30 - aplicación del material estructural sobre, al menos, un material portante eventualmente poroso. El material obtenido puede ser procesado entonces acorde al método descrito anteriormente, hasta obtener un cuerpo moldeado.

- aplicación del material estructural sobre, al menos, un sustrato eventualmente poroso.

El amasado/molido y deformado puede llevarse a cabo acorde a cualquier procedimiento adecuado, como se describe, por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie (Enciclopedia de la química técnica Ullmann), 4ª edición, tomo 2, pág. 313 y ss. (1972).

35 El amasado/molido puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante una prensa de pistón, una prensa de rodillos en presencia o ausencia de, al menos, un material aglutinante, composición, pelleteado, pastillado, extrudado, co-extrudado, espumado, hilado, revestido, granulados, preferentemente, granulados por pulverización, rociados, desecados por pulverización o una combinación de dos o más de dichos métodos.

De modo especialmente preferido, se confeccionan pellets y/o pastillas.

40 El amasado y/o deformado puede llevarse a cabo a temperaturas elevadas, por ejemplo, en el rango que va desde la temperatura ambiente hasta 300 °C y/o a una presión elevada, por ejemplo, en el rango desde la presión normal hasta unos cientos de bar y/o en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo, en presencia de, al menos, un gas noble, nitrógeno o una mezcla de dos o más de ellos.

45 El amasado y/o deformado se lleva a cabo, acorde a otro modo de ejecución, agregando, al menos, una sustancia aglutinante, en donde, en principio, como sustancia aglutinante se puede utilizar cualquier compuesto químico que garantice la viscosidad deseada de la masa por amasar o deformar, en dichos procesos. Acorde a ello, las sustancias aglutinantes en el sentido de la presente invención pueden ser compuestos tanto incrementadores como así también reductores de la viscosidad.

50 Como sustancias aglutinantes preferidas, entre otras, mencionaremos, por ejemplo, el óxido de aluminio o sustancias aglutinantes que contienen óxido de aluminio, como las descritas, por ejemplo, en la memoria WO 94/29408, dióxido de silicio, como descrito, por ejemplo, en la memoria EP 0 592 050 A1, mezclas de dióxido de silicio y óxido de aluminio, como descrito, por ejemplo, en WO 94/13584, minerales arcillosos, como descrito, por ejemplo, en JP 03-037156 A, por ejemplo montmorillonita, caolina, bentonita, halosita, dickita, nacrita y anauxita, alcoxisilanos, como

5 descrito, por ejemplo, en EP 0 102 544 B1, por ejemplo, tetraalcoxisilanos, por ejemplo, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetrabutoxisilano, o por ejemplo, trialcoxisilanos como, por ejemplo, trimetoxisilano, trietoxisilano, tripropoxisilano, tributoxisilano, alcoxititanatos, por ejemplo tetraalcoxititanatos como, por ejemplo, tetrametoxititanato, tetraetoxititanato, tetrapropoxititanato, tetrabutoxititanato, o, por ejemplo, trialcoxititanatos como, por ejemplo, trimetoxititanato, trietoxititanato, tripropoxititanato, tributoxititanato, alcoxircirconatos, por ejemplo, tetraalcoxircirconate, por ejemplo, tetrametoxircirconato, tetraetoxircirconato, tetrapropoxircirconato, tetrabutoxircirconato o, por ejemplo, trialcoxircirconatos, por ejemplo, trimetoxircirconato, trietoxircirconato, tripropoxircirconato, tributoxircirconato, silicasoles, sustancias anfífilas y/o grafitos. Es preferido, sobre todo, el grafito.

10 Como compuesto que eleva la viscosidad también puede utilizarse, por ejemplo, eventualmente, y de manera adicional, los compuestos mencionados anteriormente, un compuesto orgánico y/o un polímero hidrófilo, por ejemplo, celulosa o un derivado de la celulosa, por ejemplo, metilcelulosa y/o un poliácido y/o un polimetacrilato y/o un alcohol de polivinilo y/o una polivinilpirrolidona y/o un poliisobuteno y/o un politetrahidrofurano y/o un óxido de polietileno.

15 Como agente de empastado se puede utilizar, entre otros, preferentemente, agua, o, al menos, un alcohol, por ejemplo, un monoalcohol con 1 a 4 átomos de C, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol o 2-metil-2-propanol o una mezcla de agua y, al menos, uno de los alcoholes mencionados, o un alcohol polivalente, por ejemplo, un glicol, preferentemente, un alcohol polivalente miscible en agua, solo o como mezcla con agua y/o, al menos, uno de los alcoholes monovalentes mencionados.

20 Otros aditivos que se pueden utilizar para el amasado y/o deformado son, entre otros, aminas o derivados de aminas, por ejemplo, compuestos de tetraalquilamonio o compuestos que contienen aminoalcoholes y carbonato, como, por ejemplo, carbonato de calcio. Dichos aditivos adicionales están descritos, por ejemplo, en EP 0 389 041 A1, EP 0 200 260 A1 o WO 95/19222.

En principio, no es crítico el orden de los aditivos como compuestos templados, aglutinantes, agentes de empastado, sustancias que incrementan la viscosidad durante la deformación y el amasado.

25 Acorde a otro modo de ejecución preferido, el cuerpo moldeado obtenido por amasado y/o deformación es sometido, al menos, a un secado, realizado, en general, a temperaturas en el rango de 25 a 300 °C, preferentemente, en el rango de 50 a 300 °C y, de modo especialmente preferido, en el rango de 100 a 300 °C. También es posible efectuar el secado en vacío o en atmósfera de gas inerte, o por desecado por pulverización.

30 Acorde a un modo de ejecución especialmente preferido, en el marco de dicho procedimiento de secado, al menos, uno de los compuestos agregados como aditivos, se extrae, al menos parcialmente, del cuerpo moldeado.

Otro objeto de la presente invención es la utilización del material estructural organometálico poroso para la recepción de, al menos, una sustancia, para su almacenamiento, separación, distribución controlada o conversión química, así como a modo de material portante, por ejemplo, para metales, óxidos metálicos, sulfuros metálicos u otras estructuras, y en la catálisis.

35 En el caso de dicha, al menos única, sustancia, se puede tratar de un gas o de un líquido. Preferentemente, la sustancia es un gas.

En el marco de la presente invención, y para una mayor simplificación, se utilizan los términos "gas" y "líquido", debiéndose entender en la presente, sin embargo, que se incluyen las mezclas de gas así como las mezclas de líquidos, es decir, las soluciones líquidas, en los términos "gas" y "líquido".

40 Los gases preferidos son hidrógeno, hidrocarburos, especialmente, metano, etano, eteno, acetileno, propano, n-butano así como i-butano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, oxígeno, óxidos de azufre, halógenos, hidrocarburos halogenados, NF₃, SF₆, amoníaco, boranos, fosfanos, sulfuro de hidrógeno, aminas, formaldehídos, gases nobles, especialmente, helio, neón, argón, criptón y xenón.

45 Es especialmente preferido el uso del material estructural organometálico acorde a la invención para el almacenamiento de hidrógeno y para la reacción de difusión limitada con reactantes de grandes volúmenes. Además, se prefiere el almacenamiento de sustancias comparativamente grandes, que habitualmente no pueden ser almacenadas, o sólo de manera insuficiente, en otros materiales estructurales organometálicos o en otros materiales porosos, como zeolita. Ejemplos de ello son los colorantes (pigmentos) o proteínas pequeñas, por ejemplo, enzimas.

50 Las reacciones mencionadas pueden ser hidrogenación, oxidación en fase líquida, metatesis en fase líquida, alcoxilación, esterificación, eterificación, alquilación, hidrolización o reacciones comparables. Los reactantes de tamaño típico en las reacciones de difusión limitada pueden ser, por ejemplo, polioles, bencenos sustituidos, colorantes u otros compuestos.

55 En el caso de la, al menos única sustancia, también se puede tratar de un líquido, como descrito anteriormente. Los ejemplos de un líquido de ese tipo son los desinfectantes, disolventes orgánicos o inorgánicos, o combustibles, especialmente, gasolina o diesel, líquido hidráulico, refrigerante o de frenos o un aceite, especialmente,

aceite de máquina. Además, en el caso del líquido se puede tratar de un hidrocarburo halogenado, alifático o aromático, cíclico o acíclico o sus mezclas. El líquido puede ser, sobre todo, acetona, acetonitrilo, anilina, anisol, benzol, benzonitrilo, brombenzol, butanol, terc.-butanol, quinolina, clorobenzol, cloroformo, ciclohexano, dietilenglicol, dietiléter, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, ácido acético glacial, anhídrido de ácido acético, etiléster de ácido acético, etanol, carbonato de etileno, dicloruro de etileno, etilenglicol, dimetiléter de etilenglicol, formamida, hexano, isopropanol, metanol, metoxipropanol, 3-metil- 1-butanol, cloruro de metileno, metiletilcetona, N-metilformamida, N-metilpirrolidona, nitrobenzol, nitrometano, piperidina, propanol, carbonato de propileno, piridina, sulfuro de carbono, sulfolano, tetracloroetano, tetracloruro de carbono, tetrahidrofurano, toluol, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, trietilamina, trietilenglicol, triglyme, agua o sus mezclas.

Además, la, al menos única, sustancia puede ser una sustancia aromatizante.

En el caso de una sustancia aromatizante, se trata, preferentemente, de un compuesto orgánico o inorgánico volátil, que contiene, al menos, uno de los elementos nitrógeno, fósforo, oxígeno, azufre, flúor, cloro, bromo o yodo, o es un hidrocarburo insaturado o aromático, o un aldehído saturado o insaturado o una cetona. Los elementos preferidos son nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre, cloro, bromo; se prefieren, sobre todo, el nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre.

En el caso de la sustancia aromatizante se trata, especialmente, de amoníaco, sulfuro de hidrógeno, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, ozono, aminas cíclicas o acíclicas, tioles, tioéteres, así como aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, ácidos o alcoholes. Son especialmente preferidos el amoníaco, sulfuro de hidrógeno, ácidos orgánicos (preferentemente, ácido acético, ácido propiónico, ácido butérico, ácido isobutérico, ácido valeránico, ácido isovaleránico, ácido caprónico, ácido heptílico, ácido láurico, ácido pelargónico) así como hidrocarburos cíclicos o acíclicos, que contienen nitrógeno o azufre, así como aldehídos saturados o insaturados, como hexanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal, octenal o nonenal y, especialmente, aldehídos volátiles como butilaldehído, propionaldehído, acetaldehído y formaldehído y, además, combustibles como gasolina, diesel (ingredientes).

En el caso de las sustancias aromatizantes también se puede tratar de aromatizantes que se utilizan, por ejemplo, para la obtención de perfumes. Mencionaremos a modo de ejemplo los aromatizantes o aceites que liberan este tipo de aromatizantes: Aceites etéricos, aceite de albahaca, aceite de geranio, aceite de menta, aceite de árbol de cananga, aceite de cardamomo, aceite de lavanda, aceite de hierbabuena, aceite de nuez moscada, aceite de manzanilla, aceite de eucalipto, aceite de romero, aceite de limón, aceite de lima, aceite de naranja, aceite de bergamota, aceite de salvia moscatel, aceite de cilantro, aceite de ciprés, 1,1-dimetoxi-2-feriletano, 2,4-dimetil-4-feniltetrahidrofurano, dimetiltetrahidrobenzaldehído, 2,6-dimetil-7-octen-2-ol, 1,2-dietoxi-3,7-dimetil-2,6-octadieno, fenilacetaldehído, óxido de rosa, etil-2-metilpentanoato, 1-(2,6,6-trimetil-1,3-ciclohexadien-1-il)- 2-buten-1-ona, etilvanilina, 2,6-dimetil-2-octenol, 3,7- dimetil-2-octenol, terc-butilciclohexilacetato, anisilacetato, allilciclohexiloxiacetato, etilinalool, eugenol, cumarina, etilacetacetato, 4-fenil-2,4,6-trimetil-1,3- dioxano, 4-metilen-3,5,6,6-tetrametil-2-heptanona, etiltetrahidrosafuranato, nitrilo de geranilo, cis-3-hexen-1-ol, cis-3-hexenilacetato, cis-3-hexenilmetilcarbonatos, 2, 6-dimetil-5-hepten-1-al, 4-(tríciclo[5.2.1.0]decilideno)- 8-butanal, 5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-3- metilpentan-2-ol, p-terc-butilalfa-metilhidrozimtaldehído, etil[5.2.1.0]tríciclodecancarboxilato, geraniol, citronelol, citral, linalool, acetato de linalil, jonona, feniletanol o sus mezclas.

En el marco de la presente invención, la sustancia aromatizante volátil presenta, preferentemente, un punto de ebullición o un intervalo de ebullición de menos de 300 °C. Se prefiere especialmente que la sustancia aromatizante sea un compuesto ligeramente volátil o una mezcla. Se prefiere, sobre todo, que la sustancia aromatizante presente un punto de ebullición o un intervalo de ebullición inferior a 250 °C, preferentemente, inferior a 230 °C, preferentemente, sobre todo, inferior a 200 °C.

También se prefieren las sustancias aromatizantes que presentan una elevada volatilidad. Como medida de la volatilidad se puede recurrir a la presión de vapor. En el marco de la presente invención, la sustancia aromatizante volátil presenta, preferentemente, una presión de vapor mayor que 0,001 kPa (20 °C). Se prefiere especialmente que la sustancia aromatizante sea un compuesto ligeramente volátil o una mezcla. Se prefiere, sobre todo, que la sustancia aromatizante presente una presión de vapor de más de 0,01 kPa (20 °C), preferentemente, sobre todo, mayor que 0,05 kPa (20 °C). La sustancia aromatizante volátil presenta, de modo especialmente preferido, una presión de vapor mayor que 0,1 kPa (20 °C).

Ejemplos

Ejemplo 1: Obtención sin presión/caracterización de un MOF de Al-BTC

7,8 g de ácido 1,3,5-benzotricarboxílico y 22,9 g de Al (NO₃)₃*9H₂O se suspendieron en 520,5 g de DMF en un matraz y se agitaron durante 4 días a 130 °C bajo reflujo. Tras la refrigeración, se filtra la sustancia sólida, se lava con 2x100 ml de DMF y 4x100 ml de metanol y se seca en el armario de secado de vacío durante 16 h a 200 °C. Posteriormente, la muestra es tratada durante 3 días en un horno de mufla (100 l/h de aire) a 330 °C (calentamiento con, aprox. 75 °C/h). Se obtuvieron 8,4 g de un MOF de Al-BTC con una superficie de 1791 m²/g (con N₂ según Langmuir). El difractograma de rayos X (XRD) está representado en la figura 1. Para todos los difractogramas se prepara la muestra sin ser molida en una campana de N₂ y se recubre con una película de Styroflex para hacerla hermética al aire. La muestra es tomada en un equipo D5000 de Siemens con un ánodo de Cu con un ancho de pasaje

de 0,02° y una velocidad de pasaje de 3,6 s. El difractograma apenas muestra reflejos y presenta un aspecto muy amorfo, lo cual no es habitual para MOF. La distribución de poros está representada en la figura 8. En la figura 8 se puede observar el volumen de poros V (ml/g) como función del diámetro de poros d (nm). Aquí se puede observar una proporción inusualmente elevada de mesoporos para MOF.

5 Ejemplo 2: Obtención hidrotérmica/caracterización de un MOF de Al-BTC

2,46 g de ácido 1,3,5-benzotricarboxílico y 8,7 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se suspendieron en 33 ml de DMF. La mezcla se templó en un autoclave de Berghoff ("Teflon-Liner") durante 1 día a 170 °C. Tras la refrigeración, se filtra la sustancia sólida, se lava con DMF y metanol y se seca en el armario de secado de vacío durante 5 h a 200 °C. Posteriormente, la muestra es tratada durante 3 días en un horno de mufla (100 l/h de aire) a 330 °C (calentamiento con, aprox. 75 °C/h). Se obtuvieron 2,5 g de un MOF de Al-BTC con una superficie de 1516 m²/g (con N₂ según Langmuir). El XRD está representado en la figura 2. El difractograma apenas muestra reflejos y presenta un aspecto muy amorfo, lo cual no es habitual para MOF.

En las figuras 3 y 4 se muestran tomas de microscopio de electrones de transmisión (MET). Estas muestran claramente la presencia de estructuras cristalinas parciales.

15 La toma con el MET se lleva a cabo mezclando la muestra con un poco de etanol y triturándola entre dos soportes de objetos de vidrio. Luego son estirados formando una capa delgada y se aplican con rejillas portadoras de preparado, revestidas con formvar/carbón. Las tomas se realizaron con un MET con un cañón FEG de 200 kV de la empresa FEI. Denominación de los equipos: Tecnai G2.

Ejemplo 3: Obtención/caracterización de un MOF de Al-BTC

20 15,6 g de ácido 1,3,5-benzotricarboxílico y 45,8 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se suspendieron en 520,5 g de DMF en un matraz y se agitaron durante 4 días a 130 °C bajo reflujo. Tras la refrigeración, se filtra la sustancia sólida, se lava con 2x100 ml de DMF y 4x100 ml de metanol y se seca en el armario de secado de vacío durante 16 h, a 200 °C. Posteriormente, la muestra es tratada durante 3 días en un horno de mufla (100 l/h de aire) a 330 °C (calentamiento con, aprox. 75 °C/h). Se obtuvieron 17,7 g de un MOF de Al-BTC con una superficie de 1696 m²/g (con N₂ según Langmuir). El difractograma (XRD) no muestra diferencias significativas en comparación con el ejemplo 2.

Ejemplo 4: Obtención/caracterización de un MOF de Al-BTC

30 7,8 g de ácido 1,3,5-benzotricarboxílico y 14,7 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se suspendieron en 520,5 g de DMF en un matraz y se agitaron durante 4 días a 130 °C bajo reflujo. Tras la refrigeración, se filtra la sustancia sólida, se lava con 2x100 ml de DMF y 4x100 ml de metanol y se seca en el armario de secado de vacío durante 16 h a 200 °C. Posteriormente, la muestra es tratada durante 3 días en un horno de mufla (100 l/h de aire) a 330 °C (calentamiento con, aprox. 75 °C/h). Se obtuvieron 10,9 g de un MOF de Al-BTC con una superficie de 1451 m²/g (con N₂ según Langmuir). El difractograma de rayos X (XRD) está representado en la figura 5.

Ejemplo 5: Obtención/caracterización de un MOF de Al-BTC

35 23,1 g de ácido 1,3,5-benzotricarboxílico y 29,4 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se suspendieron en 520,5 g de DMF en un matraz y se agitaron durante 4 días a 130 °C bajo reflujo. Tras la refrigeración, se filtra la sustancia sólida, se lava con 2x100 ml de DMF y 4x100 ml de metanol y se seca en el armario de secado de vacío durante 16 h a 200 °C. Posteriormente, la muestra es tratada durante 3 días en un horno de mufla (100 l/h de aire) a 330 °C (calentamiento con, aprox. 75 °C/h). Se obtuvieron 12,3 g de un MOF de Al-BTC con una superficie de 2033 m²/g (con N₂ según Langmuir). El difractograma de rayos X (XRD) está representado en la figura 6.

40 Ejemplo 6: Obtención/caracterización de un MOF de Al-BTC

45 15,6 g de ácido 1,3,5-benzotricarboxílico y 29,4 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se suspendieron en 520,5 g de DMF en un matraz y se agitaron durante 4 días a 130 °C bajo reflujo. Tras la refrigeración, se filtra la sustancia sólida, se lava con 2x100 ml de DMF y 4x100 ml de metanol y se seca en el armario de secado de vacío durante 16 h a 200 °C. Posteriormente, la muestra es tratada durante 3 días en un horno de mufla (100 l/h de aire) a 330 °C (calentamiento con, aprox. 75 °C/h). Se obtuvieron 20,1 g de un MOF de Al-BTC con una superficie de 1898 m²/g (con N₂ según Langmuir). El difractograma de rayos X (XRD) está representado en la figura 7.

Ejemplo 7: Almacenamiento de hidrógeno en un MOF de Al-BTC

50 En primer lugar, se evacúan a 200°C, 314 mg del material estructural del ejemplo 1. Posteriormente, se lleva a cabo la toma de hidrógeno mediante el equipo Quantachrome Autosorb 1 a 77 K. Se obtuvo una absorción de hidrógeno a $p/p_0 = 6,5 \cdot 10^{-3}$ de, aprox. 100 ml/g.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Material estructural organometálico poroso que contiene, al menos, un compuesto orgánico, al menos, bidentado, unido de modo coordinado a, al menos, un ión metálico, en donde al menos un ión metálico es Al^{III} y, en el caso del, al menos único, compuesto orgánico, al menos bidentado, se trata de un anillo hidrocarburo aromático A de seis eslabones, en el cual uno o múltiples átomos de carbono nuclear pueden estar reemplazados por nitrógeno y presenta tres sustituyentes X así como, eventualmente, uno o múltiples sustituyentes seleccionados entre el conjunto conformado por R, NRR', OR, SR, F, Cl, y Br, en donde R, R' son, independientemente entre sí, hidrógeno, metilo opcionalmente sustituido con uno o múltiples átomos de flúor, o etilo opcionalmente sustituido con uno o múltiples átomos de flúor, y cada X es, respectivamente independiente, C(=O)O-, C(=S)O-, C(=O)S-, C(=S)S- o su forma protonizada, asimismo, el material estructural organometálico en polvo presenta una superficie específica según Langmuir de, al menos, 800 m²/g y, asimismo, al menos 50 % del volumen de los poros está formado por poros con un diámetro de 2 a 10 nm.
- 15 **2.** Material estructural acorde a la reivindicación 1, **caracterizado porque** A es benzol, piridina, piridazina, pirimidina, pirazina o triazina.
- 15 **3.** Material estructural acorde a la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque**, el, al menos único, compuesto orgánico bidentado es 1,3,5-, 1,2,3-, 1,2,4-benzotricarboxilato o su forma protonizada.
- 4.** Material estructural acorde a una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** dicho material estructural presenta una proporción molar del, al menos único compuesto orgánico, al menos bidentado, de, al menos, 50 % de la cantidad total de compuestos orgánicos.
- 20 **5.** Material estructural acorde a una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el diámetro de poros más frecuente se encuentra en el rango de 3 a 9 nm.
- 6.** Material estructural acorde a una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el volumen de poros del material estructural presenta, al menos, 0,8 mg/l.
- 25 **7.** Material estructural acorde a una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el en polvo presenta una superficie específica según Langmuir de, al menos, 1000 m²/g.
- 30 **8.** Procedimiento para la obtención de un material estructural acorde a una de las reivindicaciones 1 a 7, que contiene el paso de conversión de, al menos, un compuesto metálico con, al menos, un compuesto orgánico bidentado, que se puede unir de modo coordinado al ion metálico, en N,N-dimetilformamida, N,Ndietilformamida, N-metilpirolidona o sus mezclas, en donde el metal es Al^{III} y, en el caso del, al menos único, compuesto orgánico, al menos bidentado, se trata de un anillo hidrocarburo aromático A de seis eslabones, en el cual uno o múltiples átomos de carbono nuclear pueden estar reemplazados por nitrógeno y presenta tres sustituyentes X así como, eventualmente, uno o múltiples sustituyentes seleccionados entre el conjunto conformado por R, NRR', OR, SR, F, Cl, y Br, en donde R, R' son, independientemente entre sí, hidrógeno, metilo opcionalmente sustituido con uno o múltiples átomos de flúor, o etilo opcionalmente sustituido con uno o múltiples átomos de flúor, y cada X es, respectivamente independiente, C(=O)O-, C(=S)O-, C(=O)S-, C(=S)S- o su forma protonizada.
- 35 **9.** Procedimiento acorde a la reivindicación 8, **caracterizado porque**, tras la conversión, el material estructural obtenido se calcina y/o se trata posteriormente con un disolvente orgánico.
- 10.** Procedimiento acorde a la reivindicación 7 u 8, **caracterizado porque** el Al^{III} se prepara a través de la oxidación anódica para la conversión.
- 40 **11.** Utilización del material estructural acorde a una de las reivindicaciones 1 a 7 para recibir, al menos, una sustancia, para su almacenamiento, separación o distribución controlada.
- 12.** Utilización acorde a la reivindicación 11 para el almacenamiento de hidrógeno.

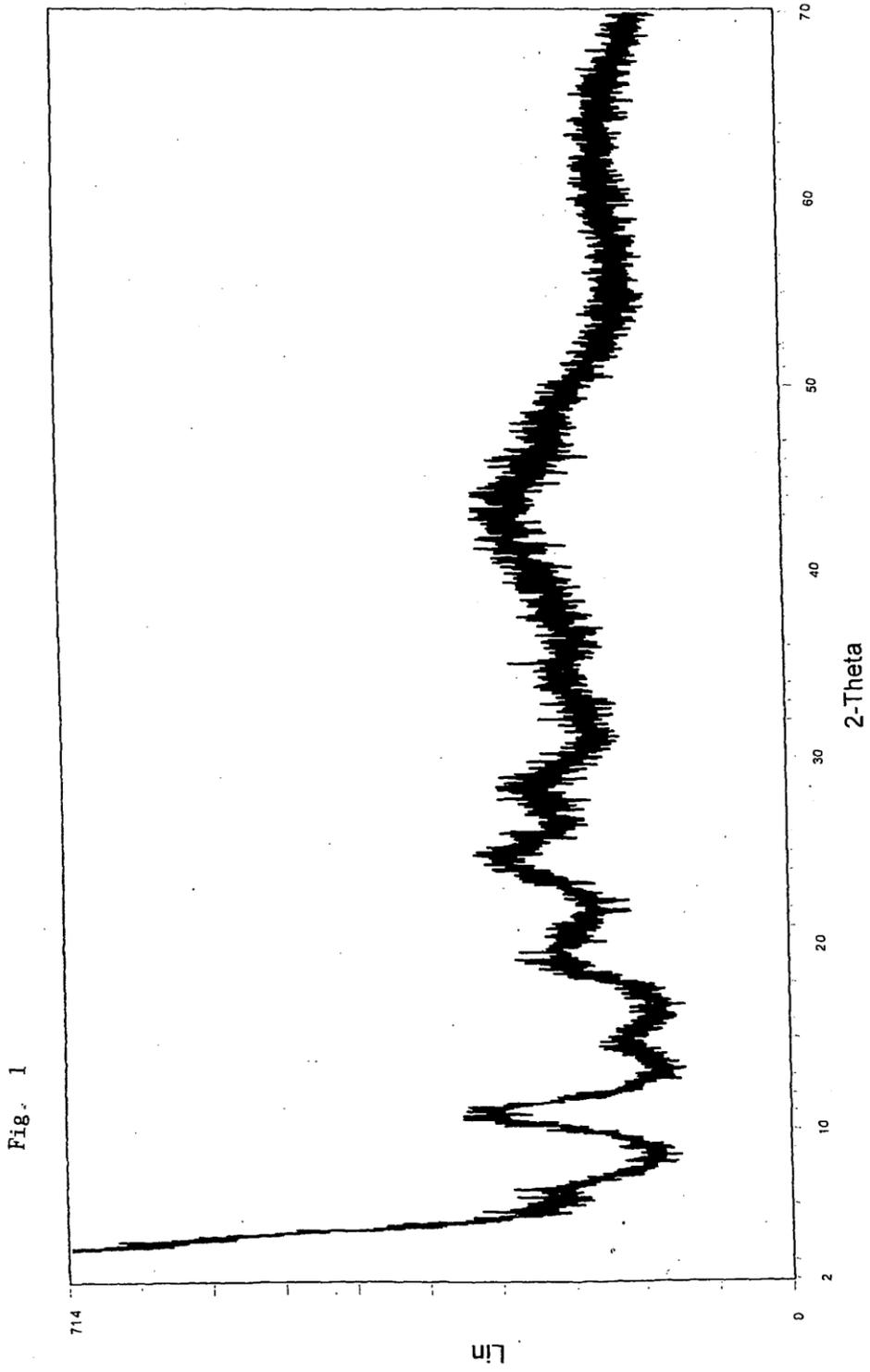


Fig. 2

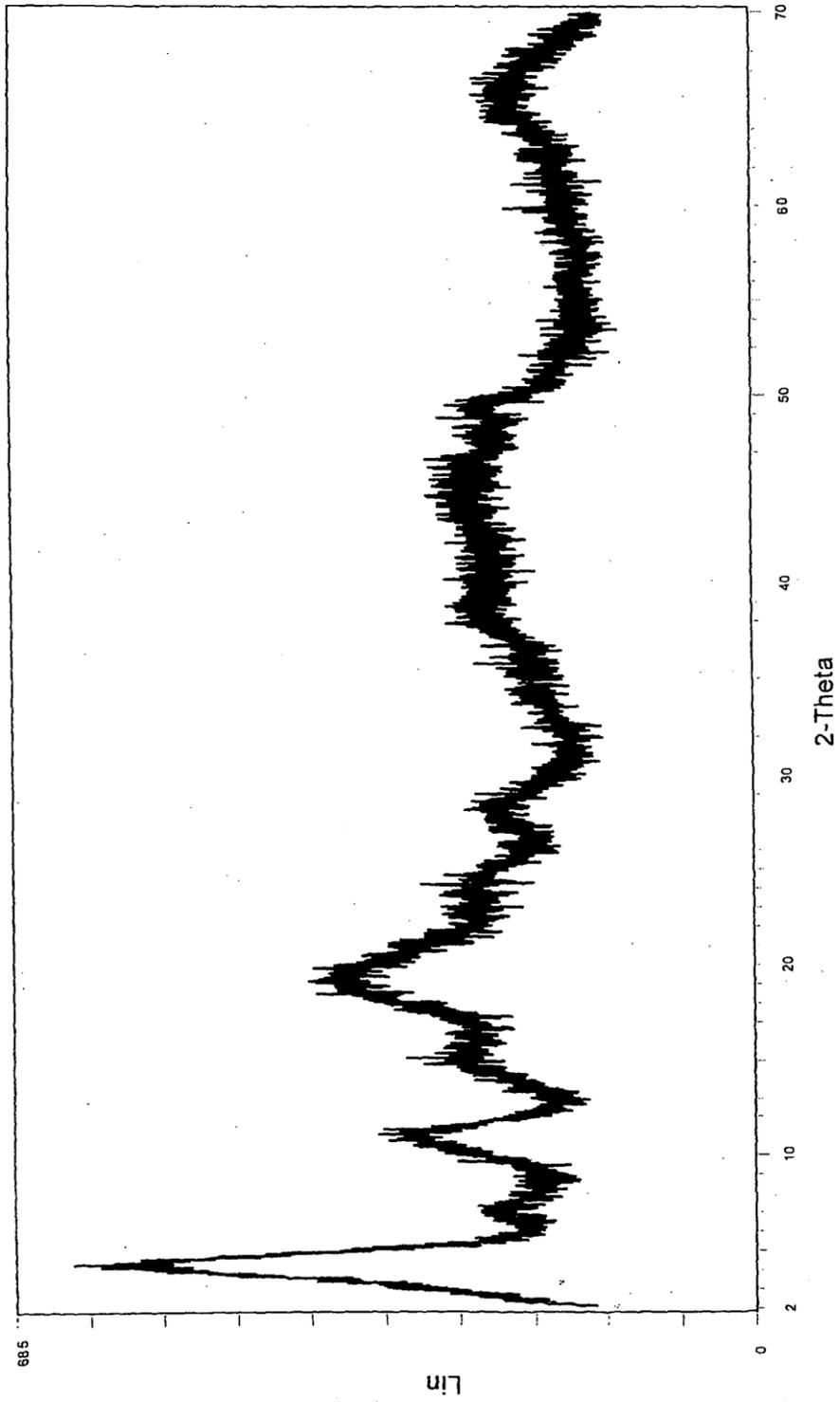


Fig. 3



Fig: 4

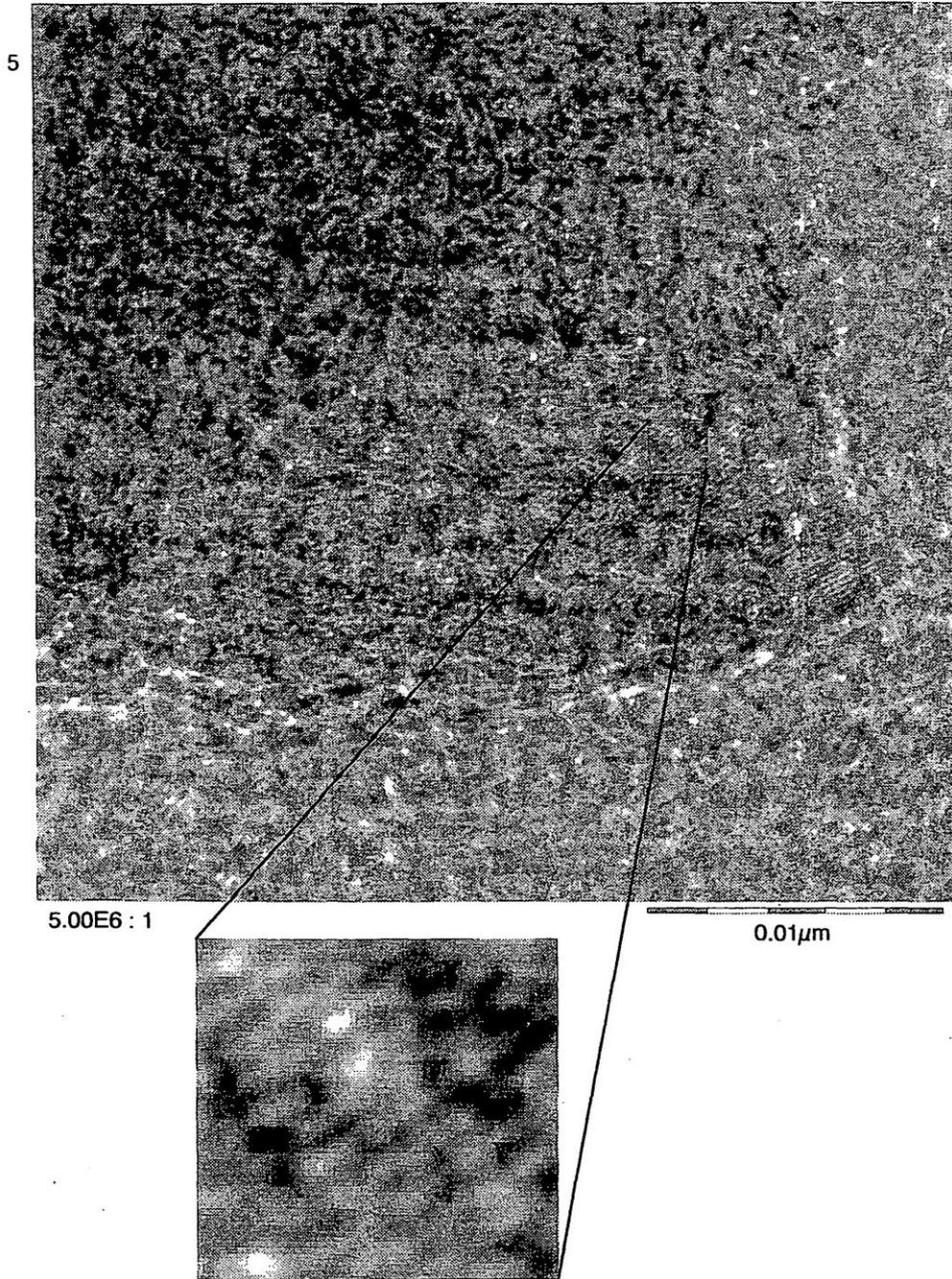


Fig. 5

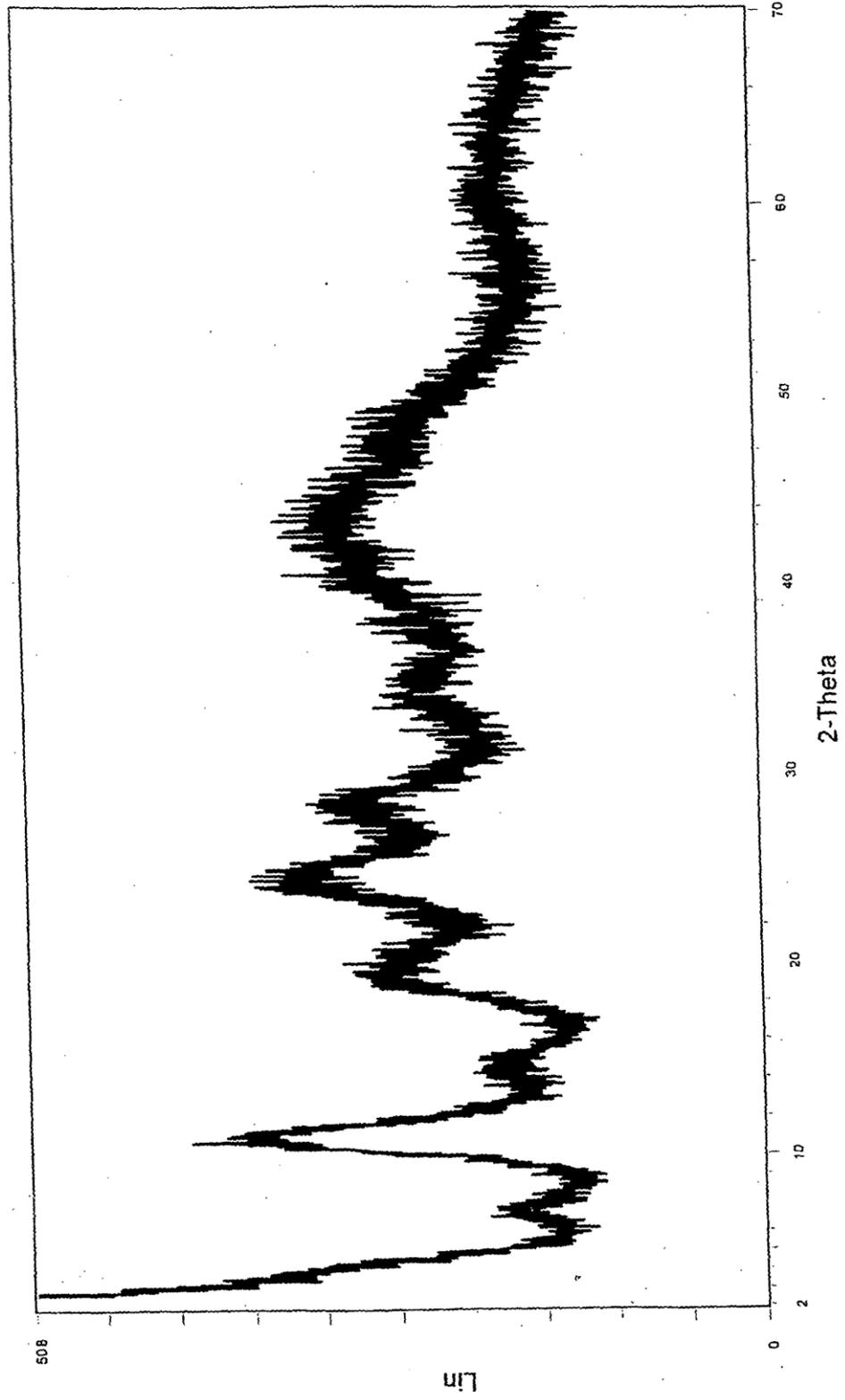


Fig. 6

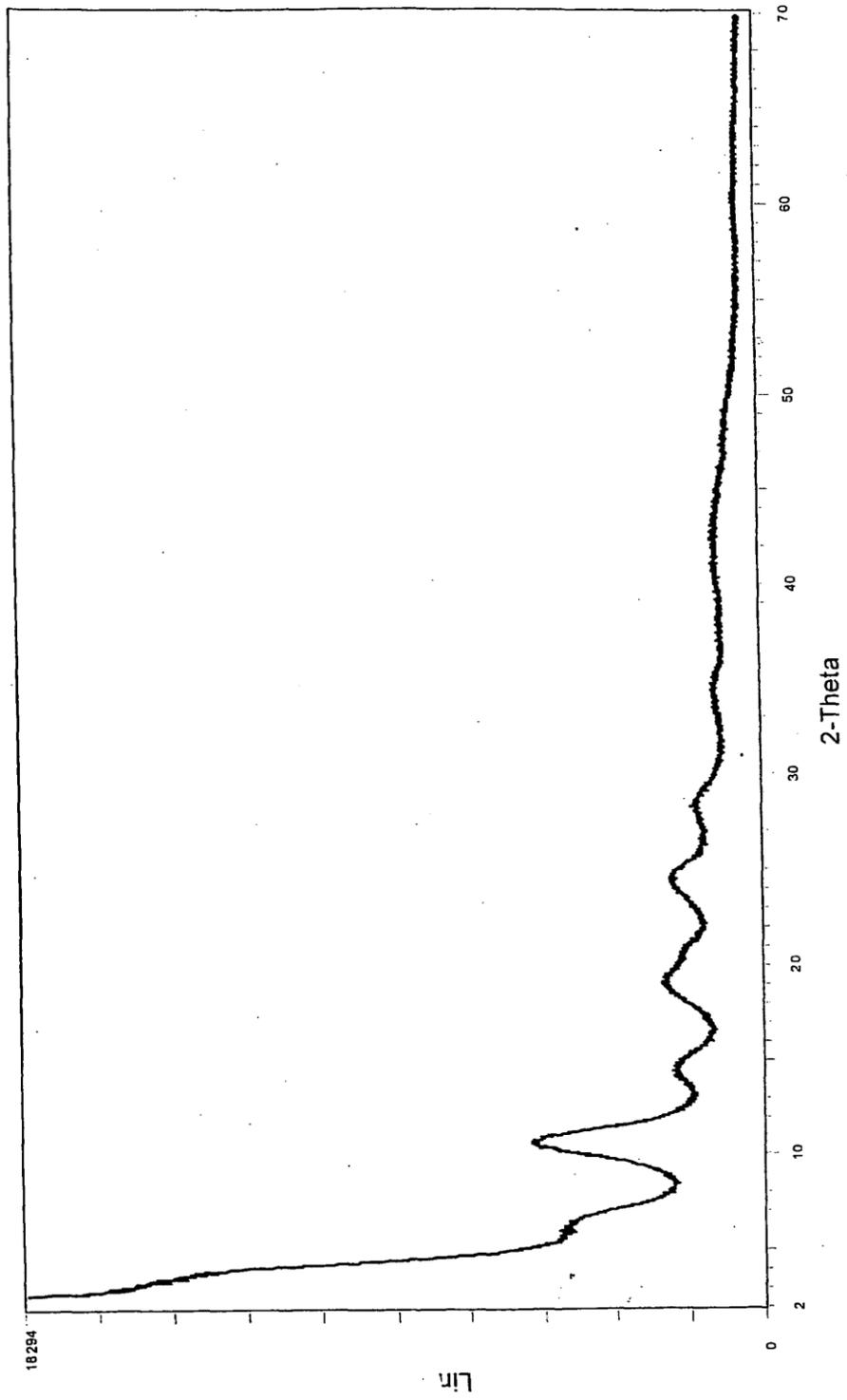


Fig. 7

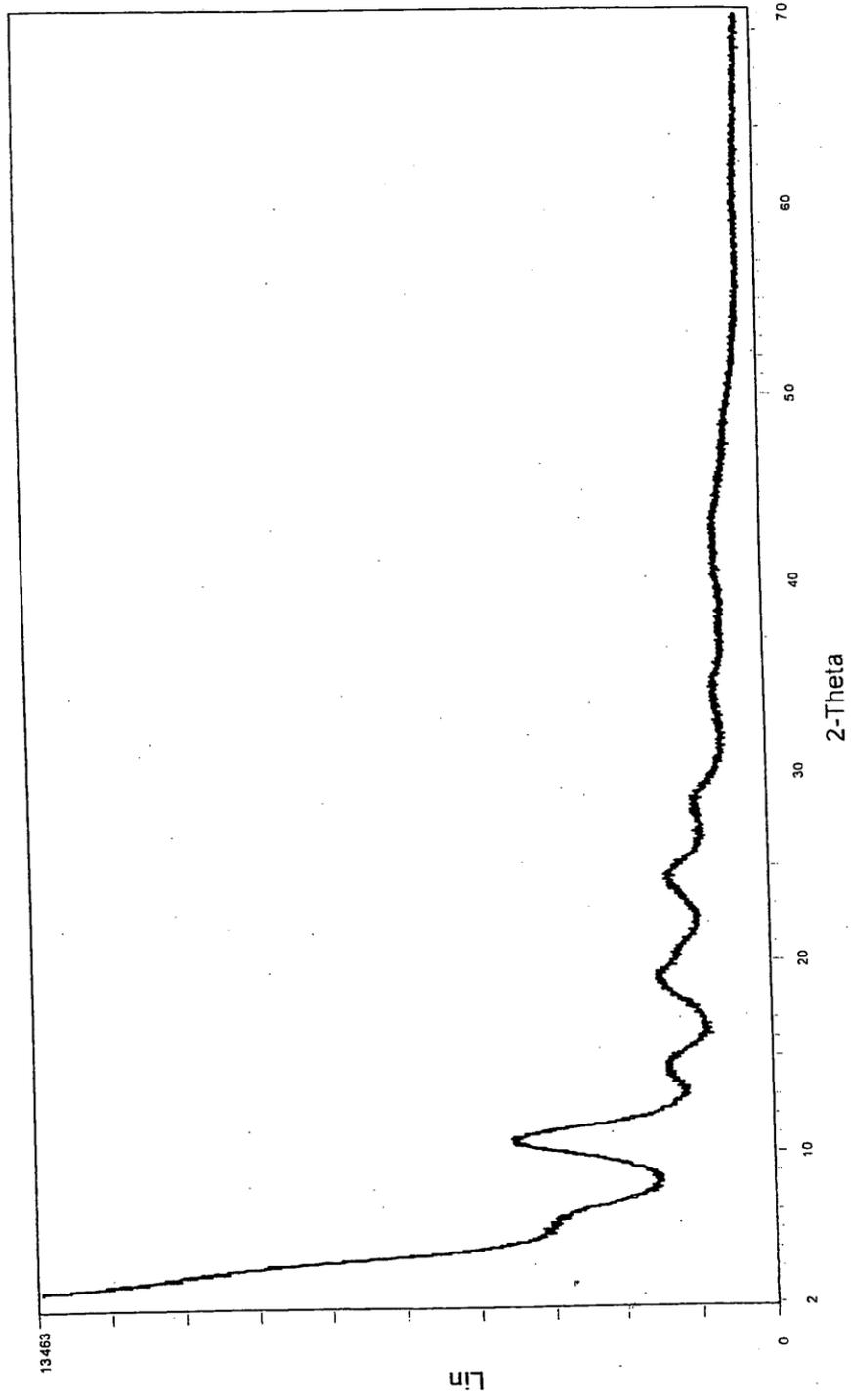


Fig. 8

