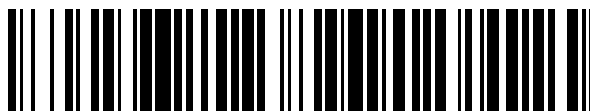


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 441**

51 Int. Cl.:
C07C 7/13 (2006.01)
C07C 53/06 (2006.01)
C07C 53/10 (2006.01)
F17C 11/00 (2006.01)
B01D 53/04 (2006.01)
C10L 3/06 (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09723621 .0**
96 Fecha de presentación: **17.03.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2279157**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.02.2011**

54 Título: **Empleo de materiales estructurales organometálicos porosos basados en formiato para almacenaje de metano**

30 Prioridad:
17.03.2008 EP 08152821

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.04.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
LEUNG, Emi;
MÜLLER, Ulrich;
COX, Gerhard y
HÖFFKEN, Hans, Wolfgang

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 378 441 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).

DESCRIPCION

Empleo de materiales estructurales organometálicos porosos basados en formiato para el almacenaje de metano

5 La invención se refiere al empleo de un material estructural organometálico poroso para el almacenaje o separación de metano, a procedimientos correspondientes, a materiales estructurales organometálicos porosos, así como a su obtención.

En el estado de la técnica son conocidos materiales para el almacenaje o separación de gases. A modo de ejemplo se deben citar carbón activo y tamices moleculares, así como materiales estructurales organometálicos.

10 En este caso, los materiales estructurales organometálicos citados en último lugar se distinguen especialmente porque, mediante selección correspondiente de metal, así como de ligando, se pueden obtener materiales de almacenaje o separación que se pueden emplear para aplicaciones especiales.

En este caso existe especialmente una demanda de materiales económicos y robustos, que se distinguen además por un comportamiento selectivo en el almacenaje o en la separación frente a determinados gases.

En el caso de materiales estructurales organometálicos se ha mostrado que, mediante síntesis apropiada, se pueden obtener materiales estructurales, cuyos componentes a partir de sales convencionales son conocidos.

15 A modo de ejemplo, es adquirible comercialmente formiato de magnesio. El dihidrato de formiato de magnesio con el nº Cas 6150-82-9 se puede adquirir, a modo de ejemplo, en la firma Sigma Aldrich.

J. A. Rood et al., Inorg. Chem. 45 (2006), 5521-5528, mediante prescripción de síntesis apropiada se pudo obtener un material estructural organometálico a partir de magnesio y formiato, que es poroso, lo que se identificó mediante estudios de adsorción de gases bajo empleo de nitrógeno e hidrógeno.

20 La WO 2007 118841 da a conocer un material estructural organometálico poroso constituido por aluminio y ácido fumárico, que se puede emplear para absorción, almacenaje o emisión controlada de sustancias, como metano.

A pesar de los materiales estructurales organometálicos conocidos en el estado de la técnica, tanto ahora como antes existe una demanda de materiales estructurales organometálicos, que se distinguen en especial por un comportamiento selectivo en el almacenaje o separación frente a determinados gases.

25 Por consiguiente, una tarea de la presente invención consiste en poner a disposición empleos apropiados para el almacenaje y separación, así como otros materiales.

30 La tarea se soluciona mediante el empleo de un material estructural organometálico poroso que contiene al menos un primer compuesto, y en caso dado un segundo compuesto orgánico, uniéndose al menos el primer compuesto orgánico, al menos parcialmente, a al menos un ion metálico mediante enlace coordinativo bidentado, siendo el ion metálico Mg (II), y derivándose el primer compuesto orgánico de ácido fórmico y el segundo compuesto orgánico de ácido acético, para el almacenaje o separación de metano.

35 El problema se soluciona además mediante un material estructural organometálico poroso que contiene al menos un primer y un segundo compuesto orgánico, uniéndose al menos el primer compuesto orgánico a al menos un ion metálico mediante enlace coordinativo bidentado, al menos parcialmente, siendo el ion metálico Mg (II), y derivándose el primer compuesto orgánico de ácido fórmico, y el segundo compuesto orgánico de ácido acético.

40 Se ha mostrado que un material estructural organometálico poroso basado en formiato de magnesio es apropiado para el almacenaje y la separación de metano. Además se ha mostrado que en la obtención de un material estructural organometálico de formiato de magnesio, en presencia de ácido acético, se puede obtener un nuevo material estructural organometálico, cuya estructura de esqueleto es comparable a la del material estructural de formiato de magnesio puro, y es apropiado igualmente para el almacenaje, o bien la separación de metano.

En el ámbito de la presente invención, bajo el concepto "derivar" se debe entender que ácido fórmico, y en caso dado ácido acético, se presentan como formiato, o bien acetato, en el material estructural organometálico poroso según la presente invención, siendo posible también una forma protonada parcialmente.

45 La figura 1 muestra el difractograma de rayos X del material estructural organometálico según la invención a partir de formiato y acetato. En este caso, I describe la intensidad (L_{in} (Counts)) y 2θ la escala 2-theta.

El material estructural según la invención se caracteriza preferentemente porque su difractograma de rayos X (XRD) presenta dos reflejos en el intervalo de $8^\circ < 2\theta < 12^\circ$, que constituyen los máximos reflejos en el intervalo de $2^\circ < 2\theta < 70^\circ$.

5 En este caso se puede determinar el difractograma como sigue: la muestra se incorpora como polvo en el depósito de muestra de un aparato adquirible en el comercio (Siemens D-5000 Diffraktometer o Bruker D8-Advance). Como fuente de radiación se utiliza radiación Cu-K α con diafragmas primarios y secundarios, y monocromador secundario. La detección de la señal se efectúa a través de un detector de escintilación (Siemens) o semiconductor Solex (Bruker). El intervalo de medida para 2 θ se selecciona típicamente entre 2° y 70° . El paso angular asciende a $0,02^\circ$, el tiempo de medida por paso angular asciende típicamente a 2-4s. En la valoración se diferencian reflejos de ruido de fondo por una intensidad de señal al menos 3 veces más elevada. Alternativamente se pueden emplear programas, como por ejemplo "Topas-Profile" de la firma Bruker, efectuándose automáticamente la adaptación al fondo preferentemente a través de un polinomio 1. La clasificación se efectúa automáticamente en el software.

Además es preferente que el material estructural organometálico según la invención no presente otros iones metálicos además de Mg (II).

15 Además, es igualmente preferente, que el material estructural organometálico según la invención no contenga otros compuestos orgánicos al menos bidentados, que se unen al menos a un ion metálico mediante enlace coordinativo.

La proporción molar de primer a segundo compuesto orgánico en el material estructural organometálico según la invención se sitúa preferentemente en el intervalo de 10 : 1 a 1 : 10. De modo más preferente, la proporción se sitúa en el intervalo de 5 : 1 a 1 : 5, más preferentemente en el intervalo de 2 : 1 a 1 : 2, además, de modo más preferente, en el intervalo de 1,5 : 1 a 1 : 1,5, aún más preferentemente en el intervalo de 1,2 : 1 a 1 : 1,2, de modo más preferente en el intervalo de 1,1 : 1 a 1 : 1,1, y en especial en 1 : 1. Correspondientemente se pueden emplear las cantidades de ácido fórmico y ácido acético necesarias en la obtención.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de un material estructural organometálico poroso según la invención, que contiene los pasos

25 (a) reacción de una disolución de reacción que contiene nitrato de magnesio hexahidrato, ácido fórmico y ácido acético, así como un disolvente, a una temperatura en el intervalo de 110°C a 150°C , durante al menos 10 horas, y

(b) separación del producto sólido precipitado.

El procedimiento según la invención para la obtención de material estructural según la invención contiene como paso (a) la reacción de una disolución de reacción, que contiene nitrato de magnesio hexahidrato y ácido fórmico, ácido acético, así como un disolvente, a una temperatura en el intervalo de 110°C a 150°C durante al menos 10 horas.

La reacción se efectúa preferentemente bajo agitación al menos de manera temporal, en especial al comienzo de la reacción.

35 Como compuesto de partida se emplea nitrato de magnesio hexahidrato. Su concentración inicial en la disolución de reacción se sitúa preferentemente en el intervalo de 0,005 mol/l a 0,5 mol/l. Además, la concentración inicial se sitúa preferentemente en el intervalo de 0,1 mol/l a 0,4 mol/l. La concentración inicial se sitúa en especial en el intervalo de 0,15 mol/l a 0,3 mol/l.

La cantidad de nitrato de magnesio hexahidrato se alimenta en este caso a la disolución de reacción en una proporción tal que la concentración de magnesio en la disolución de reacción desciende debido al producto sólido precipitado en el paso (b).

40 Además es preferente que la proporción de cantidad material inicial de ácido fórmico empleado y ácido acético respecto a la cantidad material inicial de nitrato de magnesio hexahidrato se sitúa en el intervalo de 2,5 : 1 a 3,0 : 1. Además, la proporción se sitúa preferentemente en el intervalo de 2,6 : 1 a 2,9 : 1, más preferentemente en el intervalo de 2,7 : 1 a 2,8 : 1. En este caso se debe considerar correspondientemente la suma de cantidades materiales iniciales de ácido fórmico y ácido acético.

45 La disolución de reacción para el paso (a) del procedimiento según la invención para la obtención del material estructural organometálico según la invención contiene un disolvente, además de nitrato de magnesio hexahidrato y ácido fórmico, así como ácido acético.

El disolvente debe ser apropiado para disolver al menos parcialmente las sustancias de partida empleadas. Además, el disolvente se debe seleccionar de tal manera que se pueda mantener el intervalo de temperatura necesario.

- 5 Por consiguiente, la reacción en el procedimiento según la invención para la obtención del material según la invención se efectúa en presencia de un disolvente. En este caso se pueden emplear condiciones solvotérmicas. En el ámbito de la presente invención, bajo el concepto "térmico" se entenderá un procedimiento de obtención en el que la reacción se lleva a cabo en un depósito de presión, de tal manera que éste está cerrado durante la reacción, y se aplica temperatura elevada, de modo que en el depósito de presión se genera una presión dentro del medio de reacción debido a la presión de vapor del disolvente presente. De este modo se puede alcanzar, en caso dado, la temperatura de reacción deseada.
- Preferentemente, la reacción no se efectúa en medio hidratado, ni tampoco bajo condiciones solvotérmicas.
- 10 Por consiguiente, la reacción en el procedimiento según la invención se efectúa preferentemente en presencia de un disolvente no acuoso.
- 15 La reacción se efectúa preferentemente a una presión de un máximo de 2 bar (presión absoluta). No obstante, la presión asciende preferentemente a un máximo de 1230 mbar (presión absoluta). La reacción tiene lugar de modo especialmente preferente a presión atmosférica. No obstante, en este caso se puede llegar a sobrepresiones o a vacío debido a la instalación. Por lo tanto, en el ámbito de la presente invención, bajo el concepto "presión atmosférica" se entenderá aquel intervalo de presión que resulta de la presión atmosférica presente de manera efectiva ± 150 mbar.
- La reacción tiene lugar en un intervalo de temperatura de 110°C a 150°C. La temperatura se sitúa preferentemente en el intervalo de 115°C a 130°C. Además, la temperatura se sitúa preferentemente en un intervalo de 120°C a 125°C.
- 20 La disolución de reacción puede presentar además una base. Mediante el empleo de un disolvente orgánico, frecuentemente no es necesario emplear tal base. Pese a ello, el disolvente para el procedimiento según la invención se puede seleccionar de tal manera que éste presente reactividad básica como tal, lo cual, no obstante, no es forzoso para la puesta en práctica del procedimiento según la invención.
- Del mismo modo se puede emplear una base. No obstante, es preferente no emplear base adicional.
- 25 Además es ventajoso que la reacción pueda tener lugar bajo agitación, lo que es ventajoso también en el caso de una ampliación.
- 30 El disolvente orgánico (no acuoso) es preferentemente un alcohol con 1 a 6 átomos de carbono, dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF), N,N-dimetilacetamida (DMAc), acetonitrilo, tolueno, dioxano, benceno, clorobenceno, metiletilcetona (MEK), piridina, tetrahidrofurano (THF), acetato de etilo, alcano con 1 a 200 átomos de carbono, en caso dado halogenado, sulfolano, glicol, N-metilpirrolidona (NMP), gamma-butirolactona, alcoholes alicíclicos, como ciclohexanol, cetonas, como acetona o acetilacetona, ciclocetonas, como ciclohexanona, sulfoleno, o mezclas de los mismos.
- 35 Un alcohol con 1 a 6 átomos de carbono designa un alcohol con 1 a 6 átomos de carbono. Son ejemplos a tal efecto metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, t-butanol, pentanol, hexanol, así como mezclas de los mismos.
- Un alcano con 1 a 200 átomos de carbono, en caso dado halogenado, designa un alcano con 1 a 200 átomos de carbono, pudiendo estar substituido uno a todos los átomos de hidrógeno por halógeno, preferentemente cloro o flúor, en especial cloro. Son ejemplos a tal efecto cloroformo, diclorometano, tetraclorometano, dicloroetano, hexano, heptano, octano, así como mezclas de los mismos.
- 40 Disolventes preferentes son DMF, DEF, DMAc y NMP. Es especialmente preferente DMF.
- El concepto "no acuoso" se refiere preferentemente a un disolvente que no sobrepasa un contenido máximo en agua de un 10 % en peso, más preferentemente un 5 % en peso, además más preferentemente un 1 % en peso, además preferentemente un 0,1 % en peso, de modo especialmente preferente un 0,01 % en peso, referido al peso total de disolvente.
- 45 El contenido máximo en agua durante la reacción asciende preferentemente a un 10 % en peso, más preferentemente un 5 % en peso, y de modo más preferente un 1 % en peso.
- El concepto "disolvente" se refiere a disolventes puros, así como a mezclas de diversos disolventes.

El paso (a) del procedimiento según la invención para la obtención del material estructural según la invención se lleva a cabo durante al menos 10 horas. La reacción se efectúa preferentemente al menos un día, más preferentemente al menos dos días.

El procedimiento según la invención presenta además el paso (b), separación del producto sólido precipitado.

- 5 Debido al paso (a) del procedimiento de obtención según la invención, el material estructural precipita como producto sólido a partir de la disolución de reacción. Una separación se efectúa mediante métodos conocidos en el estado de la técnica, como filtración o similares.

10 El material estructural organometálico poroso basado puramente en formiato de magnesio se puede obtener según el procedimiento llevado a cabo anteriormente, o según la síntesis que se describe en J. A. Rood et al., Inorg. Chem. 45 (2006), 5521-5528.

Para el almacenaje y la separación de metano se pueden emplear tanto el material estructural organometálico basado puramente en formiato de magnesio, como también el material estructural organometálico poroso basado en magnesio, que contiene tanto formiato, como también acetato. En este caso es preferente el empleo del material estructural que contiene tanto acetato, como también formiato.

- 15 Por consiguiente, una forma de ejecución preferente consiste en el empleo de un material estructural organometálico poroso para el almacenaje o separación de metano, conteniendo el material estructural el primer y el segundo compuesto orgánico.

Un empleo preferente consiste en separar metano de una mezcla gaseosa con ayuda de un material estructural organometálico según la invención.

- 20 En este caso, la mezcla gaseosa presenta preferentemente monóxido de carbono y/o hidrógeno, además de metano.

25 Por consiguiente, otro objeto de la presente invención es el empleo preferente del material estructural organometálico según la invención, así como del material estructural basado puramente en formiato de magnesio para la separación de metano a partir de una mezcla gaseosa, presentando la mezcla gaseosa, además de metano, al menos uno de los gases, seleccionados a partir del grupo constituido por monóxido de carbono e hidrógeno.

Debido al empleo indicado del material estructural según la invención, así como del material estructural basado en formiato de magnesio puro, otro objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para el almacenaje o separación de metano, que contiene los pasos

- 30 - puesta en contacto de metano o de una mezcla gaseosa que contiene metano con un correspondiente material estructural organometálico.

La adsorción, o bien separación de gas, se efectúa en principio según procedimientos conocidos por el estado de la técnica.

Se describen bases y procedimientos técnicos, a modo de ejemplo, en Werner Kast, Adsorption aus der Gasphase, VCH, Weinheim, 1988.

- 35 La adsorción por cambio de presión se describe, a modo de ejemplo, en D. M. Ruthven et al., Wiley-VCH, 1993.

Ejemplos

Ejemplo 1: obtención de un material estructural organometálico que contiene formiato-acetato de magnesio

Carga:

1) nitrato de magnesio * 6 H ₂ O	38,5 mmol	9,90 g
40 2) ácido fórmico	53,2 mmol	2,5 g
3) ácido acético	53,2 mmol	3,2 g
4) N,N-dimetilformamida (DMF)	2,19 mol	160,0 g

Se disuelve el nitrato de magnesio en DMF en un vaso de autoclave. Se añade una disolución de ácido fórmico y ácido acético y se agita la disolución durante 10 minutos.

Cristalización

125°C/78 h

5 Desarrollo

Disolución clara con cristales blancos. La disolución tenía un pH de 6,67.

Elaboración

Los cristales se separan por filtración, se lavan 2 veces con 50 ml de DMF.

Contenido en producto sólido

10 Pesada: 2,7 % de producto sólido

La figura 1 muestra el XRD del material obtenido, indicando I la intensidad (L_{in} (Counts)) y 2θ la escala 2-theta.

Ejemplo 2: obtención de un material estructural organometálico basado en formiato de magnesio

1) nitrato de magnesio * 6 H₂O 38,5 mmol 9,90 g

2) ácido fórmico 106,5 mmol 4,8 g

15 3) DMF 2,19 mol 160,0 g

Se disuelve el nitrato de magnesio en DMF en un vaso de autoclave. Se añade el ácido fórmico y se agita la disolución durante 10 minutos (pH = 3,49).

Cristalización

125°C/78 h

20 Desarrollo

Disolución clara con cristales blancos.

Elaboración:

Los cristales se separan por filtración, se lavan 2 veces con 50 ml de DMF.

Pesada: 5,162 g.

25 Contenido en producto sólido:

pesada: 2,9 % de producto sólido.

Ejemplo 3: medidas de adsorción

Para el material estructural del ejemplo 1 y el material estructural basado en formiato de magnesio según el ejemplo 2 se llevan a cabo medidas de adsorción.

30 La figura 2 muestra la absorción de metano (gráfico superior) a 298 K, así como de monóxido de carbono (gráfico medio) e hidrógeno (gráfico inferior) a 313 K para el material estructural del ejemplo 1.

La figura 3 muestra igualmente la absorción de metano (gráfico superior), monóxido de carbono (gráfico medio) e hidrógeno (gráfico inferior) con ayuda del material estructural organometálico conocido, basado en formiato de magnesio, bajo las mismas condiciones que se mantuvieron en las medidas para la figura 2.

ES 2 378 441 T3

Como resulta de las líneas isotermas de substancia pura, es posible un almacenaje de metano, así como la separación de metano a partir de una mezcla que contiene metano, que contiene además monóxido de carbono e hidrógeno.

En las figuras 2 y 3 se representa la absorción A (en mmol/g) como función de la presión absoluta p (en mm de Hg).

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Empleo de un material estructural organometálico poroso que contiene al menos un primer compuesto, y en caso dado un segundo compuesto orgánico, uniéndose al menos el primer compuesto orgánico, al menos parcialmente, a al menos un ion metálico mediante enlace coordinativo bidentado, siendo el ion metálico Mg (II), y derivándose el primer compuesto orgánico de ácido fórmico y el segundo compuesto orgánico de ácido acético, para el almacenaje o separación de metano.
- 2.- Empleo según la reivindicación 1, caracterizado porque el material estructural contiene el primer y el segundo compuesto orgánico.
- 10 3.- Empleo según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se separa metano a partir de una mezcla gaseosa, presentando la mezcla gaseosa, además de metano, al menos uno de los gases seleccionados a partir del grupo constituido por monóxido de carbono e hidrógeno.
- 4.- Procedimiento para el almacenaje o separación de metano, que contiene el paso
- puesta en contacto de metano o de una mezcla gaseosa que contiene metano con un correspondiente material estructural organometálico, como se indica en la reivindicación 1 o 2.
- 15 5.- Material estructural organometálico poroso, que contiene al menos un primer y un segundo compuesto orgánico, uniéndose al menos el primer compuesto orgánico, al menos parcialmente, a al menos un ion metálico mediante enlace coordinativo bidentado, siendo al menos el ion metálico Mg (II), y derivándose el primer compuesto orgánico de ácido fórmico, y el segundo compuesto orgánico de ácido acético.
- 20 6.- Material estructural según la reivindicación 5, caracterizado porque su difractograma de rayos X (XRD) presenta dos reflejos en el intervalo de $8^\circ < 2\theta < 12^\circ$, que constituyen los máximos reflejos en el intervalo de $2^\circ < 2\theta < 70^\circ$.
- 7.- Material estructural según la reivindicación 5 o 6, caracterizado porque el material estructural organometálico no presenta otros iones metálicos, además de Mg (II).
- 25 8.- Material estructural según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque el material estructural organometálico no contiene otros compuestos orgánicos, al menos bidentados, que se unen a al menos un ion metálico mediante enlace coordinativo.
- 9.- Material estructural según una de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque la proporción molar de primer a segundo compuesto orgánico se sitúa en el intervalo de 10 : 1 a 1 : 10.
- 10.- Procedimiento para la obtención de un material estructural organometálico poroso según una de las reivindicaciones 5 a 9, que contiene los pasos
- 30 (a) reacción de una disolución de reacción que contiene nitrato de magnesio hexahidrato, ácido fórmico y ácido acético, así como un disolvente, a una temperatura en el intervalo de 110°C a 150°C, durante al menos 10 horas, y
- (b) separación del producto sólido precipitado.

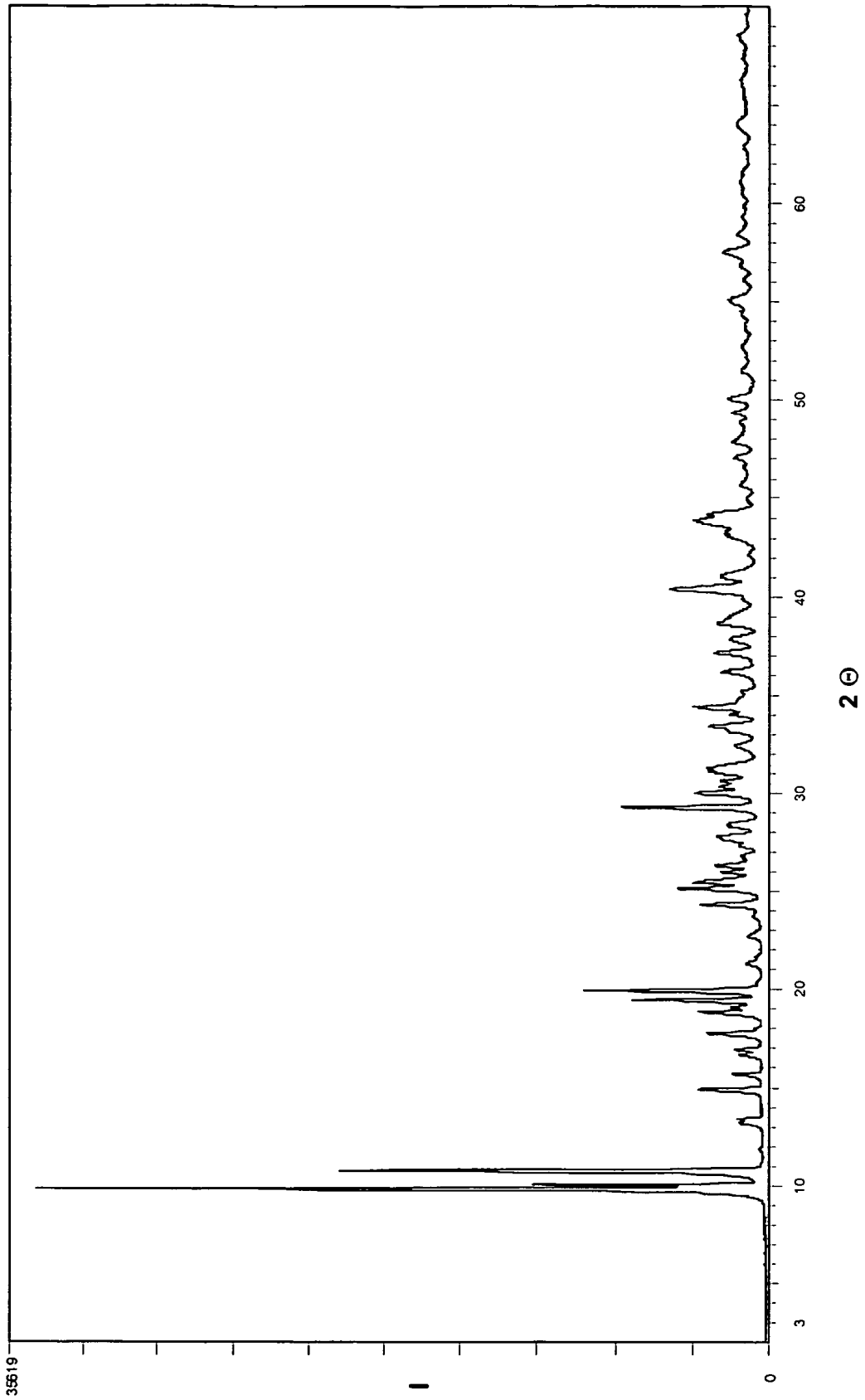


Fig. 1

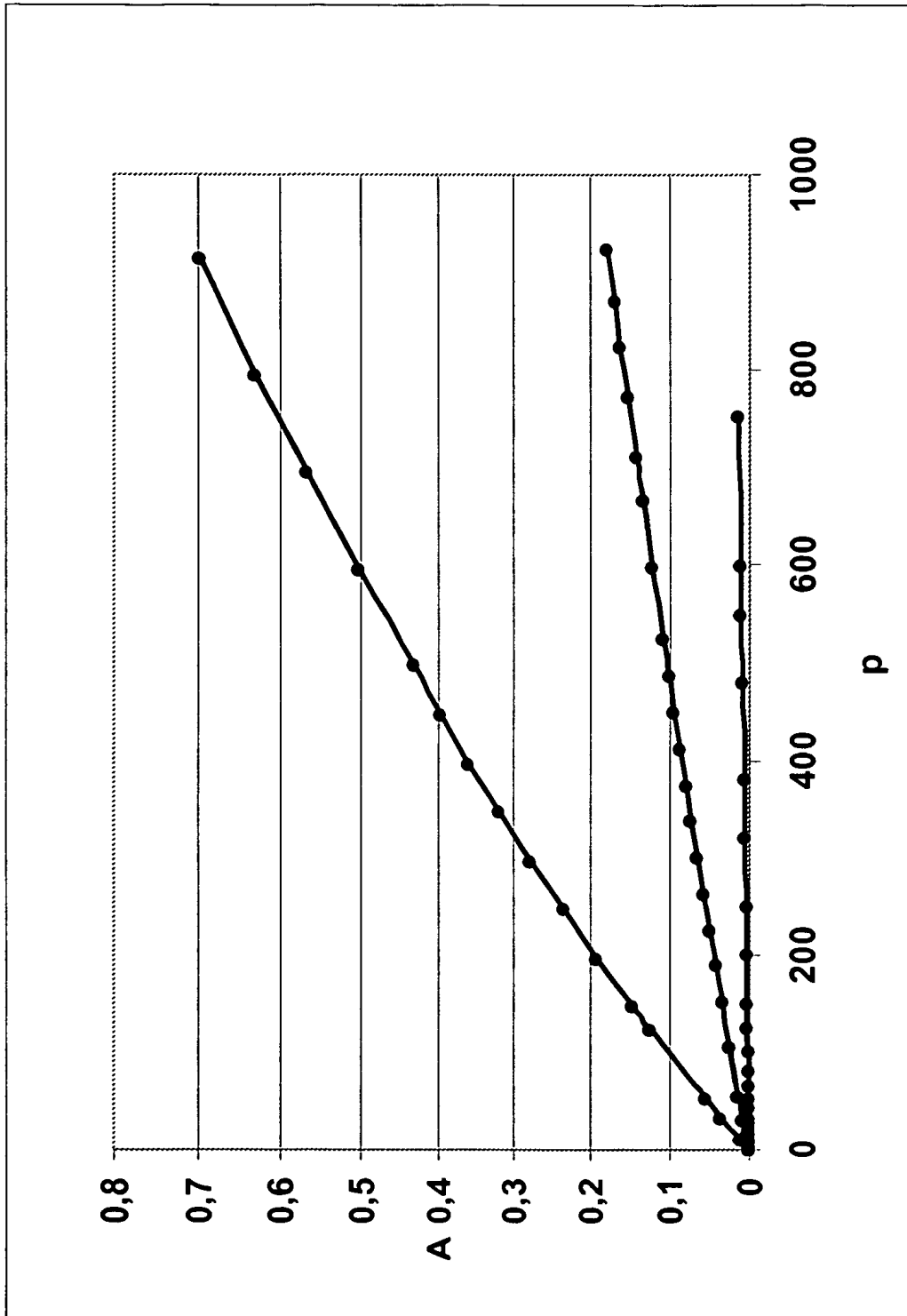


Fig. 2

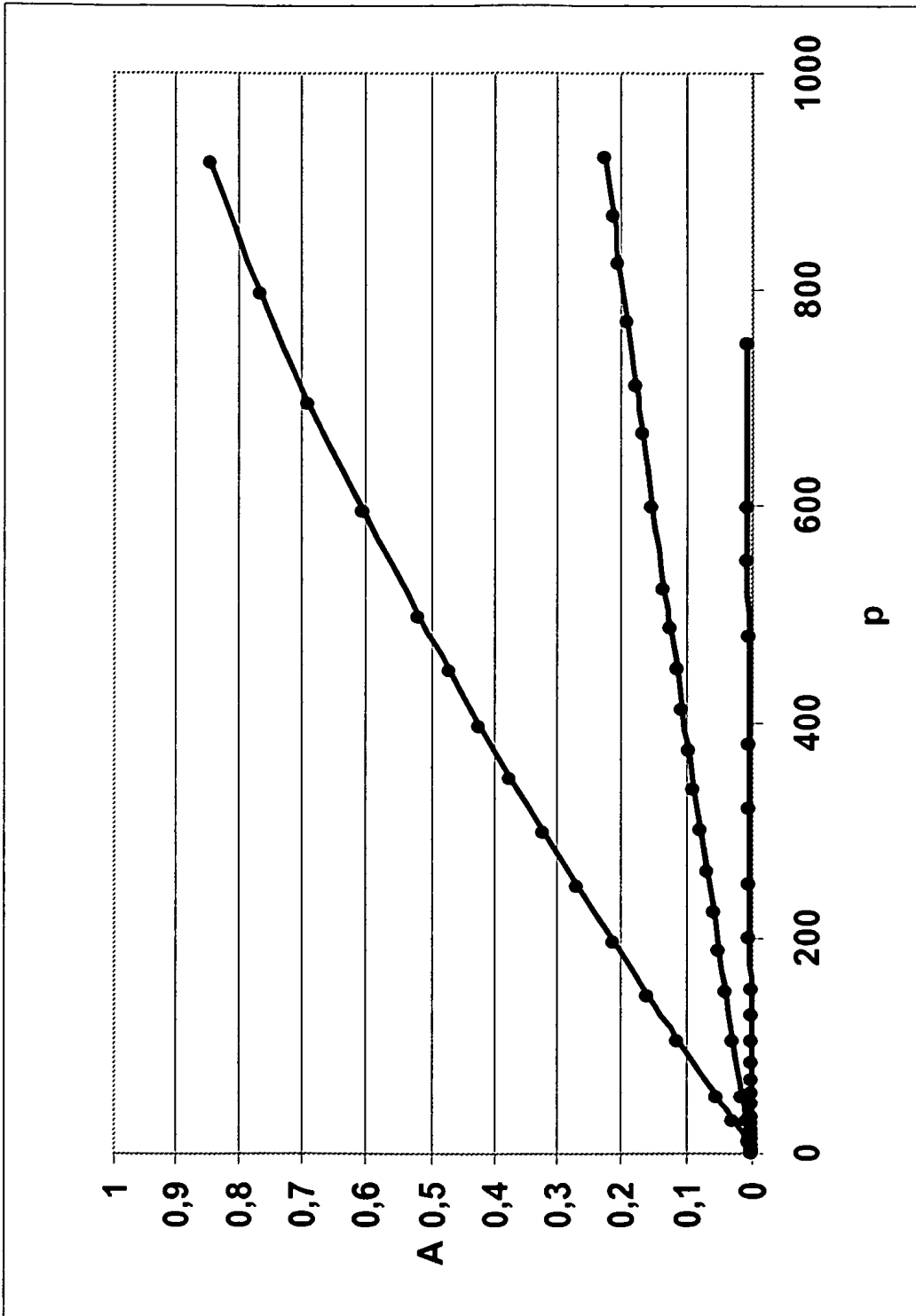


Fig. 3