

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 770**

51 Int. Cl.:
B01J 35/00 (2006.01)
C07C 63/38 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
C07C 51/41 (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
C01B 3/00 (2006.01)
F17C 11/00 (2006.01)
B01J 31/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07821749 .4**
 96 Fecha de presentación: **24.10.2007**
 97 Número de publicación de la solicitud: **2089153**
 97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.08.2009**

54 Título: **Naftalindicarboxilato de aluminio como material estructural poroso organometálico**

30 Prioridad:
30.10.2006 EP 06123200

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.06.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE

72 Inventor/es:
SCHUBERT, Markus;
MÜLLER, Ulrich;
MARX, Stefan;
KIENER, Christoph;
BROWN, James Reuben y
KRENNRICH, Gerhard

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 383 770 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

Naftalindicarboxilato de aluminio como material estructural poroso organometálico

5 La presente invención se refiere a un material estructural poroso organometálico, a cuerpos moldeados que contienen el mismo, a procedimientos para la obtención del material estructural, así como al empleo de dicho material estructural o cuerpo moldeado para el almacenaje, separación, emisión controlada, reacción química, o como soporte.

Materiales estructurales porosos organometálicos son conocidos en el estado de la técnica. En especial se distinguen por su porosidad, y frecuentemente se pueden alimentar a aplicaciones comparables, que son conocidas para zeolitas inorgánicas.

10 Los materiales estructurales organometálicos contienen habitualmente un compuesto orgánico, al menos bidentado, unido mediante enlace coordinativo a un ión metálico, que constituye, junto con el ion metálico, el esqueleto del material estructural organometálico. El documento WO 03/064030 da a conocer igualmente materiales estructurales para el almacenaje de gases.

15 La selección apropiada de metal y/o compuesto orgánico posibilita una optimización para el campo de aplicación deseado. En este caso, a modo de ejemplo, la selección de compuesto orgánico puede influir sobre la distribución de poros. Además, el metal puede contribuir en procesos de adsorción.

Por lo tanto, existe una demanda constante de puesta a disposición de materiales estructurales organometálicos especiales, que presenten en especial propiedades extraordinarias, que se puedan atribuir a la selección de metal, así como de compuesto orgánico.

20 Como metal interesante se puede citar aluminio, ya que debido a fuertes enlaces coordinativos, se pueden obtener materiales estructurales organometálicos relativamente robustos. Además, debido a su coordinación octaédrica, el ion Al^{3+} es apropiado en principio para sintetizar compuestos estructurales tridimensionales. Además, las sales de aluminio empleables como sustancia de empleo son accesibles y económicas.

25 Como compuesto bidentado interesante se puede citar ácido 2,6-naftalindicarboxílico. Debido al esqueleto de naftalina, así como a la posición de ambas funcionalidades ácido carboxílico, los centros metálicos aislados en el material estructural poroso organometálico se pueden distanciar relativamente en gran medida, siendo el material estructural organometálico como tal igualmente rígido y robusto en comparación, con ayuda del esqueleto de naftalina rígido. El propio ácido 2,6-naftalindicarboxílico es relativamente estable desde el punto de vista químico y térmico, y se encuentra disponible en gran cantidad, como las sales de aluminio.

30 T. Loiseau et al., C. R. Chimie 8 (2005), 765-772, describen la síntesis hidrotérmica y la estructura cristalina del material estructural orgánico de aluminio de constitución tridimensional "MIL-69", que está formado por iones aluminio y carboxilato de 2,6-naftalina. En este caso se investiga la estructura cristalina, así como otras propiedades físicas del material de esqueleto.

35 En este caso, para la estructura "MIL-69" se encuentra una estructura fuertemente deformada, pero por lo demás análoga "MIL-53" (tereftalato de aluminio), pero pudiéndose eliminar la molécula de agua alojada típicamente en esta estructura sin modificación de la misma.

No obstante, una reproducción del material estructural descrito proporciona superficies específicas relativamente reducidas, de modo que su aptitud para aplicaciones, como el almacenaje o separación de gases, es relativamente reducida.

40 Por lo tanto, existe una demanda de materiales estructurales de naftalindicarboxilato de aluminio alternativos que presenten propiedades superiores, en especial respecto al almacenaje y separación de gases.

Por consiguiente, una tarea de la presente invención consiste en la puesta a disposición de tales materiales estructurales.

45 Este problema se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de un material estructural poroso organometálico, que contiene un compuesto orgánico bidentado unido mediante enlace coordinativo a un ion metálico, siendo el ion metálico Al^{III} y el compuesto orgánico bidentado dicarboxilato de 2,6-naftalina, caracterizado porque el difractograma de rayos X (XRD) del material estructural presenta un primer reflejo en la zona de $6,5^\circ < 2\theta < 7,5^\circ$, y un segundo reflejo en la zona de $13,8^\circ < 2\theta < 15,0^\circ$, siendo la superficie del primer reflejo la mayor, y la superficie del segundo reflejo la segunda en tamaño, en relación con la superficie de todos los reflejos en la zona de $2^\circ < 2\theta < 70^\circ$, y dando por resultado al menos un 50 % la suma de superficies del primer y segundo reflejo, en

50

- relación con la superficie total de todos los reflejos en la zona de $2^\circ < 2\theta < 70^\circ$, que contiene el paso de reacción de una mezcla de reacción que comprende un compuesto de aluminio, ácido 2,6-naftalindicarboxílico o una de sus sales y N,N-dimetilformamida como disolvente orgánico a temperaturas en el intervalo de 100°C a 200°C bajo agitación, ascendiendo a menos de un 20 % en peso la suma de fracciones de compuesto de aluminio y de ácido 2,6-naftalindicarboxílico, o de una de sus sales, referido al peso total de mezcla de reacción, y un material estructural poroso organometálico según la reivindicación 3, y su empleo según la reivindicación 8.
- Se descubrió que mediante variación de las condiciones de obtención es posible obtener un nuevo material estructural organometálico que está constituido, como la estructura "MIL-69" conocida en el estado de la técnica, por iones aluminio y dicarboxilato de 2,6-naftalina, pero presenta un difractograma de rayos X diferente a ésta, y además dispone de una superficie específica relativamente elevada.
- En este caso se ha mostrado en especial que la selección de la fracción en peso de eductos (aluminio y dicarboxilato de 2,6-naftalina), en relación con el peso total de mezcla de reacción, para sobrepasar un determinado valor, posibilita la formación de la nueva estructura.
- Como ya se indicó anteriormente, la nueva estructura se diferencia claramente en su difractograma de rayos X.
- En la figura 1 se muestra el difractograma de rayos X del material estructural poroso organometálico según la invención. En este caso, como en todos los difractogramas representados en las figuras, la intensidad I (Lin (Counts)) está representada como funciones de la escala 2θ (2θ).
- Por el contrario, la figura 2 muestra la estructura de esqueleto "MIL-69" conocida por el estado de la técnica.
- Por medio del difractograma de rayos X, claramente diferente, ambas estructuras se pueden diferenciar. Es igualmente posible que el material estructural poroso organometálico se presente en mezcla con el material del estado de la técnica, efectuándose correspondientemente una superposición de ambos difractogramas. Tal ejemplo se muestra en la figura 3.
- La estructura del material de esqueleto poroso organometálico según la invención se puede identificar en especial en que el difractograma de rayos X (XRD) presenta un primer reflejo en la zona de $6,5^\circ < 2\theta < 7,5^\circ$, y un segundo reflejo en la zona de $13,8^\circ < 2\theta < 15,0^\circ$, siendo la superficie del primer reflejo la mayor, y la superficie del segundo reflejo la segunda en tamaño, en relación con la superficie de todos los reflejos en la zona de $2^\circ < 2\theta < 70^\circ$, y dando por resultado al menos un 50 % la suma de superficies del primer y segundo reflejo, en relación con la superficie total de todos los reflejos en la zona de $2^\circ < 2\theta < 70^\circ$.
- El primer reflejo se sitúa preferentemente en la zona de $6,7^\circ < 2\theta < 7,3^\circ$, y el segundo reflejo se sitúa preferentemente en la zona de $13,9^\circ < 2\theta < 14,8^\circ$, en especial en la zona de $14,0^\circ < 2\theta < 14,5^\circ$.
- En este caso, el difractograma se puede determinar como sigue: la muestra se incorpora como polvo en el depósito de muestras de un aparato adquirible en el comercio (Siemens D-5000 Diffraktometer o Bruker D8-Advance). Como fuente de radiación se emplea 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 2θ 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. El análisis de superficies se puede efectuar manualmente, aplicándose una línea base en los reflejos aislados. 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.
- La estructura del material de esqueleto según la invención presenta preferentemente una estructura de canales monodimensional, en la que se puentean cadenas lineales de iones Al^{III} y grupos OH a través del dicarboxilato de 2,5-naftalina orgánico para dar estructura tridimensional, ortorrómbica, situándose el ángulo de apertura α (Al-Al-Al) en el intervalo de 78° a 90° , preferentemente en el intervalo de 80° a 90° , más preferentemente en $82,5^\circ \pm 1,5^\circ$ o en $88,5^\circ \pm 1,5^\circ$.
- Además, la estructura del material de esqueleto según la invención presenta una constante de retículo b (altura de célula unitaria) de 16 a $18,5 \text{ \AA}$.
- El material estructural organometálico según la invención se puede presentar en forma de polvo, o bien como aglomerado.
- El material estructural poroso organometálico según la invención se puede emplear como tal en forma de polvo, o se transforma en un cuerpo moldeado.

Por consiguiente, otro aspecto de la presente invención consiste en que el material estructural poroso organometálico según la invención se presenta como polvo.

Consecuentemente, otro aspecto de la presente invención es un cuerpo moldeado que contiene el material estructural poroso organometálico según la invención.

- 5 La obtención de cuerpos moldeados a partir de materiales estructurales organometálicos se describe, a modo de ejemplo, en la WO-A 03/102000.

En este caso, procedimientos preferentes para la obtención de cuerpos moldeados son la extrusión o el tableteado. En el caso de obtención de cuerpos moldeados, el material estructural puede contener otros materiales, como por ejemplo aglutinantes, agentes deslizantes u otros aditivos, que se añaden durante la obtención. Del mismo modo es concebible que el material estructural presente otros componentes, como por ejemplo absorbentes, como carbón activo o similares.

- 10

Respecto a las posibles geometrías de cuerpos moldeados no existen esencialmente limitaciones. A modo de ejemplo se deben citar, entre otros, aglomerados en bolas, como por ejemplo aglomerados en forma de disco, píldoras, bolas, granulados, productos de extrusión, como por ejemplo barras, panales, rejillas o cuerpos moldeados.

- 15 Para la obtención de estos cuerpos moldeados son posibles en principio todos los procedimientos apropiados. En especial son preferentes los siguientes controles de procedimiento:

- amasado/rodadura del material estructural por separado o junto con al menos un agente aglutinante y/o al menos un agente de amasado y/o al menos

- 20 un compuesto matriz bajo obtención de una mezcla; conformado de la mezcla obtenida por medio de al menos un método apropiado, como por ejemplo extrusión; opcionalmente lavado y/o secado y/o calcinación del producto de extrusión;

opcionalmente confección.

- Tableteado junto con al menos un agente aglutinante y/u otra sustancia auxiliar.

- 25 - Aplicación del material estructural sobre al menos un material, en caso dado poroso. El material obtenido se puede elaborar entonces para dar un cuerpo moldeado según el método descrito anteriormente.

- Aplicación del material estructural sobre al menos un substrato, en caso dado poroso.

Amasado/rodadura y conformado se puede efectuar según cada uno de los procedimientos apropiados, como se describen, a modo de ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, tomo 2, páginas 313 y siguientes (1972).

- 30 A modo de ejemplo, el amasado/rodadura y/o conformado se puede efectuar por medio de una prensa de émbolos, prensa de cilindros en presencia o ausencia de al menos un material aglutinante, mezclado, peletizado, tableteado, extrusión, co-extrusión, espumado, hilatura, revestimiento, granulado, preferentemente granulado por pulverizado, atomización, secado por pulverizado, o una combinación de dos o más de estos métodos.

De modo muy especialmente preferente se obtienen aglomerados en bolas y/o comprimidos.

- 35 El amasado y/o conformado se puede efectuar a temperaturas elevadas, como por ejemplo en el intervalo de temperatura ambiente a 300°C y/o a presión elevada, como por ejemplo en el intervalo de presión normal hasta algunos cientos de bar y/o en una atmósfera de gas de protección, como por ejemplo en presencia de al menos un gas noble, nitrógeno, o una mezcla de dos o más de los mismos.

- 40 El amasado y/o conformado se lleva a cabo bajo adición de al menos un agente aglutinante según otra forma de ejecución, pudiéndose emplear como agente aglutinante en principio cualquier compuesto químico que garantice la viscosidad de masa a amasar y/o a conformar deseada para el amasado y/o conformado. Por consiguiente, los agentes aglutinantes en el sentido de la presente invención pueden ser tanto compuestos que aumentan la viscosidad, como también compuestos que reducen la viscosidad.

- 45 Como agentes aglutinantes preferentes, entre otros, se deben citar, a modo de ejemplo, óxido de aluminio o aglutinantes que contienen óxido de aluminio, como se describen, a modo de ejemplo, en la WO 94/29408, dióxido de silicio, como se describe, a modo de ejemplo, en la EP 0 592 050 A1, mezclas de dióxido de silicio y óxido de

aluminio, como se describen, a modo de ejemplo, en la WO 94/13548, minerales arcillosos, como se describen, a modo de ejemplo, en la JP 03-037156 A, a modo de ejemplo montmorillonita, caolín, bentonita, haloisita, dickita, nacrita y anauxita, alcoxisilanos, como se describen, a modo de ejemplo, en la EP 0 102 544 B1, a modo de ejemplo tetraalcoxisilanos, como por ejemplo tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetrabutoxisilano, o por ejemplo trialcoxisilanos, como por ejemplo trimetoxisilano, trietoxisilano, tripropoxisilano, tributoxisilano, alcoxititanatos, a modo de ejemplo tetraalcoxititanatos, como por ejemplo tetrametoxititanato, tetraetoxititanato, tetrapropoxititanato, tetrabutoxititanato, o por ejemplo trialcoxititanatos, como por ejemplo trimetoxititanato, trietoxititanato, tripropoxititanato, tributoxititanato, alcoxircirconatos, por ejemplo tetraalcoxircirconatos, como por ejemplo tetrametoxircirconato, tetraetoxircirconato, tetrapropoxircirconato, tetrabutoxicirconato, o por ejemplo trialcoxircirconatos, como por ejemplo trimetoxircirconato, trietoxircirconato, tripropoxircirconato, tributoxircirconato, soles de sílice, sustancias anfífilas y/o grafitos.

Como compuesto que aumenta la viscosidad se puede emplear también, a modo de ejemplo, en caso dado adicionalmente a los compuestos citados con anterioridad, un compuesto orgánico y/o un polímero hidrófilo, como por ejemplo celulosa, o un derivado de celulosa, como por ejemplo metilcelulosa, y/o un poliacrilato y/o un polimetacrilato y/o un alcohol polivinílico y/o una polivinilpirrolidona y/o un poliisobuteno y/o un politetrahidrofurano y/o un óxido de polietileno.

Como agente de amasado se puede emplear, entre otros, preferentemente agua, o al menos un alcohol, como por ejemplo un monoalcohol con 1 a 4 átomos de carbono, como 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 citados alcoholes, o un alcohol polivalente, como por ejemplo un glicol, preferentemente un alcohol polivalentes miscible con agua, por separado o como mezcla con agua y/o al menos uno de los citados alcoholes monovalentes.

Otros aditivos, que se pueden emplear para el amasado y/o conformado, son, entre otros, aminas o derivados de aminas, como por ejemplo compuestos de tetraalquilamonio o aminoalcoholes, y compuestos que contienen carbonato, como por ejemplo carbonato de calcio. Tales aditivos adicionales se describen, por ejemplo, en la EP 0 389 041 A1, la EP 0 200 260 A1 o la WO 95/19222.

El orden de aditivos, como compuesto matriz, aglutinante, agente de amasado, sustancia que aumenta la viscosidad en el conformado y amasado, no es crítico en principio.

Según otra forma de ejecución preferente, el cuerpo moldeado obtenido según amasado y/o conformado se somete al menos a un secado, que se lleva a cabo en general a una temperatura en el intervalo de 25 a 500°C, preferentemente en el intervalo de 50 a 500°C, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 100 a 350°C. Del mismo modo es posible secar en vacío o bajo atmósfera de gas de protección, o mediante secado por pulverizado.

Según una forma de ejecución especialmente preferente, en el ámbito de este proceso de secado se elimina al menos parcialmente del cuerpo moldeado al menos uno de los compuestos añadidos como aditivo.

El material estructural organometálico según la invención contiene poros, en especial micro- y/o mesoporos. Microporos se definen como aquellos con un diámetro de 2 nm o menor, y mesoporos se definen mediante un diámetro en el intervalo de 2 a 50 nm (Pure & Appl. Chem. 57 (1985) 603-619). La presencia de micro- y/o mesoporos se puede verificar con ayuda de medidas de sorción, determinando estas medidas la capacidad de absorción de materiales estructurales organometálicos para nitrógeno a 77 Kelvin (según Langmuir) conforme a DIN 66131 y/o DIN 66134.

Los poros se presentan preferentemente en forma de canales monodimensionales con un diámetro de más de 10, pero menos de 25 Angström, de modo especialmente preferente de 15 a 20, en especial de 16 a 18 Å.

La superficie específica - calculada según el modelo de Langmuir (DIN 66131, 66134) para el material de esqueleto organometálico según la invención en forma de polvo asciende preferentemente al menos a 1000 m²/g, más preferentemente al menos 1200 m²/g, de modo más preferente al menos 1400 m²/g, de modo aún más preferente al menos 1600 m²/g, de modo aún más preferente al menos 1800 m²/g, y de modo especialmente preferente al menos 1950 m²/g.

Cuerpos moldeados del material estructural organometálico según la invención pueden poseer una superficie específica más reducida; pero preferentemente al menos 500 m²/g, más preferentemente al menos 600 m²/g, de modo más preferente al menos 700 m²/g, en especial al menos 800 m²/g.

Como componente orgánico del material estructural poroso organometálico según la invención sirve ácido 2,6-naftalindicarboxílico, que se puede hacer reaccionar con un compuesto de aluminio. Del mismo modo es posible emplear derivados de ácido 2,6-naftalindicarboxílico. De este modo es concebible, por ejemplo, emplear ácido 2,6-

naftalindicarboxílico en forma de su sal. La sal en la que el ácido 2,6-naftalindicarboxílico como anión completa o parcialmente desprotonado puede presentar cualquier catión apropiado.

5 Tales cationes pueden ser, a modo de ejemplo, iones metálicos divalentes, preferentemente monovalentes. Son ejemplos a tal efecto en especial sales sódicas y potásicas. Del mismo modo son empleables cationes de compuestos amónicos. En este caso se deben citar en especial el propio amonio, así como cationes alquilamonio.

10 El compuesto de aluminio se puede generar mediante oxidación anódica de aluminio metálico. En tal caso, el material estructural poroso organometálico según la invención se obtiene al menos parcialmente por vía electroquímica. En la WO-A 2005/049892 se describen procedimientos para la obtención electroquímica de materiales estructurales porosos organometálicos. También se puede obtener por esta vía el compuesto de aluminio para el material estructural poroso organometálico.

En la obtención electroquímica del material estructural poroso organometálico según la invención es preferente que la reprecipitación catódica de ion aluminio se impida al menos parcialmente mediante al menos una de las siguientes medidas:

(i) empleo de un electrólito que favorece la formación catódica de hidrógeno;

15 (ii) adición de al menos un compuesto que conduce a una despolarización catódica;

(iii) empleo de un cátodo con una sobretensión de hidrógeno apropiada.

20 El procedimiento se puede llevar a cabo en una célula electrolítica no dividida. Células especialmente apropiadas son células divididas o células de placas apiladas. Estas pueden presentar conexión bipolar. Como medio de reacción es apropiado, a modo de ejemplo, metanol, etanol, dimetilformamida, dietilformamida, o una mezcla de dos o más de estos disolventes.

En la mezcla de reacción pueden estar presentes además una sal conductora o varias sales conductoras. En este caso, la sal conductora puede presentar como componente catiónico un amonio cuaternario y como componente aniónico un alcoxisulfato. El contenido en producto sólido total se situará en el intervalo mayor o igual a un 0,5 % en peso.

25 La reacción en el procedimiento según la invención para la obtención del material estructural organometálico según la invención se puede efectuar también por vía clásica. En este caso, el compuesto de aluminio es típicamente una sal de aluminio.

La sal de aluminio se puede presentar en forma de un alcoholato, acetonato, halogenuro, sulfito, como sal de un ácido orgánico o inorgánico que contiene oxígeno, o una mezcla de las mismas.

30 Un alcoholato es, a modo de ejemplo, un metanolato, etanolato, n-propanolato, i-propanolato, n-butanolato, i-butanolato, t-butanolato o fenolato.

Un acetonato es, a modo de ejemplo, acetilacetonato.

Un halogenuro es, a modo de ejemplo, cloruro, bromuro o yoduro.

35 Un ácido orgánico que contiene oxígeno es, a modo de ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, u otros ácidos alquilmonocarboxílicos.

Un ácido inorgánico que contiene oxígeno es, a modo de ejemplo, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico o ácido nítrico.

40 Otros compuestos de aluminio preferentes son sales de aluminio inorgánicas, como cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, hidrogenosulfato de aluminio, dihidrogenofosfato de aluminio, monohidrogenofosfato de aluminio, fosfato de aluminio, nitrato de aluminio.

El compuesto de aluminio puede presentar, en caso dado, agua de hidratación. Como compuesto de aluminio son preferentes los hidratos de cloruro, nitrato, así como sulfato.

45 La reacción en el procedimiento según la invención para la obtención de material estructural poroso organometálico según la invención se efectúa al menos en presencia de un disolvente orgánico. En este caso se pueden emplear condiciones solvotérmicas. En el ámbito de la presente invención, bajo el concepto "término" se entiende un

procedimiento de obtención en el que la reacción para dar el material estructural poroso organometálico según la invención 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 se genera una presión dentro del medio de reacción en el depósito de presión debido a la presión de vapor del disolvente presente.

5 Preferentemente, la reacción no se efectúa en medio que contiene agua, ni tampoco bajo condiciones solvotérmicas.

Por consiguiente, la reacción en el procedimiento según la invención se efectúa preferentemente en presencia de un disolvente no acuoso.

10 La reacción se efectúa preferentemente a una presión de un máximo de 2 bar (absoluta). No obstante, la presión asciende preferentemente a 1230 (absoluta) mbar como máximo. La reacción tiene lugar en especial a presión atmosférica. No obstante, en este caso, debido a la instalación, se puede llegar a ligeras sobrepresiones o vacíos. Por lo tanto, en el ámbito de la presente invención, bajo el concepto "presión atmosférica" se debe entender aquel intervalo de presión que resulta de la presión atmosférica presente efectivamente ± 150 mbar.

15 La reacción tiene lugar en un intervalo de temperaturas de 100°C a 200°C. La temperatura se sitúa preferentemente en el intervalo de 110°C a 170°C. Además, la temperatura se sitúa preferentemente en un intervalo de 120°C a 150°C.

20 La mezcla de reacción puede presentar además una base. Esta sirve en especial para que, en el caso de empleo de ácido carboxílico como compuesto orgánico al menos bidentado, éste sea fácilmente soluble. Mediante el empleo de un disolvente orgánico, frecuentemente no es necesario emplear tal base. Sin embargo, el disolvente para el procedimiento según la invención se puede seleccionar de modo que éste como tal presente reactividad básica, lo que no será forzoso, no obstante, 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.

Además es ventajoso que la reacción pueda tener lugar bajo agitación, lo que es ventajoso en el caso de un aumento de escala.

25 El disolvente orgánico (no acuoso) es preferentemente un alcohol con 1 a 6 átomos de carbono, dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-diethylformamida (DEF), N,N-dimetilacetamida (DMAc), acetonitrilo, tolueno, dioxano, benceno, clorobenceno, metilacetona (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, cicloketonas, como ciclohexanona, sulfoleno, o mezclas de los mismos.

30 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.

35 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 o varios, hasta 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.

Disolventes preferentes son DMF, DEF, DMAc y NMP. Es especialmente preferente DMF.

40 El concepto "no acuoso" se refiere preferentemente a un disolvente que no sobrepasa un contenido en agua máximo de un 10 % en peso, más preferentemente un 5 % en peso, de modo más preferente 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.

El contenido en agua máximo durante la reacción asciende preferentemente a un 10 % en peso, de modo más preferente a un 5 % en peso, y de modo aún más preferente a un 1 % en peso.

El concepto "disolvente" se refiere a disolventes puros, así como a mezclas de diversos disolventes.

45 Además, al paso de procedimiento de reacción de al menos un compuesto metálico con al menos un compuesto orgánico, al menos bidentado, sigue un paso de calcinación. La temperatura ajustada en este caso asciende típicamente a más de 250°C, preferentemente a 300 hasta 400°C.

Por medio del paso de calcinación se puede eliminar el compuesto orgánico al menos bidentado, que se encuentra en los poros.

5 De manera complementaria o alternativa, la eliminación del compuesto orgánico al menos bidentado (ligando) de los poros de material estructural poroso organometálico se puede efectuar mediante el tratamiento de material estructural formado con un disolvente no acuoso. En este caso se elimina el ligando en un tipo de "procedimiento de extracción", y en caso dado se substituye por una molécula de disolvente en el material estructural.

10 El tratamiento se efectúa preferentemente al menos 30 minutos, y típicamente se puede llevar a cabo hasta 7 días. Esto se puede efectuar a temperatura ambiente o a temperatura elevada. Esto se efectúa preferentemente bajo temperatura elevada, a modo de ejemplo al menos 40°C, preferentemente 60°C. Además, la extracción se efectúa preferentemente a la temperatura de ebullición del disolvente empleado (bajo reflujo).

El tratamiento se puede efectuar en una caldera mediante suspensión y agitación del material estructural. También se pueden emplear instalaciones de extracción, como instalaciones Soxhlet, en especial instalaciones de extracción técnicas.

15 Como disolventes apropiados se pueden emplear los citados anteriormente, es decir, a modo de ejemplo 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, o mezclas de los mismos.

20 Son preferentes metanol, etanol, propanol, acetona, MEK, y mezclas de los mismos.

Un disolvente de extracción muy especialmente preferente es metanol.

El disolvente empleado para la extracción puede ser igual o diferente al empleado para la reacción de al menos un compuesto metálico con al menos un compuesto orgánico al menos bidentado. En la "extracción" no es estrictamente necesario, pero es preferente que el disolvente sea anhidro.

25 Conforme al procedimiento según la invención, la suma de fracciones de compuesto de aluminio y de ácido 2,6-naftalindicarboxílico, o de una de sus sales (X_1), asciende a menos de un 20 % en peso, referido al peso total de la mezcla de reacción. Esta fracción asciende preferentemente a menos de un 15 % en peso, en especial menos de un 12 % en peso. No obstante, esta fracción será mayor que un 2 % en peso, preferentemente mayor que un 2,7 % en peso.

30 Es preferente que, en el procedimiento según la invención, la proporción molar de compuesto de aluminio respecto a ácido 2,6-naftalindicarboxílico o una de sus sales (X_2) se sitúe en el intervalo de 0,3 a 1,5. De modo más preferente, la proporción se sitúa en el intervalo de 0,4 a 0,8. Otro intervalo preferente para la proporción es el intervalo a partir de 2, en especial a partir de 2,6; no obstante, el valor no sobrepasará 5.

35 Otro objeto de la presente invención es el empleo de un material estructural poroso organometálico según la invención para el alojamiento de al menos una substancia, para su almacenaje, separación, emisión controlada, reacción química o como soporte.

En el caso de al menos esta substancia se trata preferentemente de un gas o una mezcla gaseosa.

40 En general se describen procedimientos para el almacenaje con ayuda de materiales estructurales organometálicos en la WO-A 2005/003622, la WO-A 2003/064030, la WO-A 2005/049484, la WO-A 2006/089908, así como la DE-A 10 2005 012 087. Los procedimientos descritos en las mismas se pueden emplear también para el material estructural organometálico según la invención.

45 En general se describen procedimientos para la separación, o bien purificación con ayuda de materiales estructurales organometálicos, en la EP-A 1 674 555, la DE-A 10 2005 000938, y en la solicitud de patente alemana con el número de solicitante DE-A 10 2005 022 844. Los procedimientos descritos en las mismas se pueden emplear también para el material estructural organometálico según la invención.

En tanto el material estructural poroso organometálico según la invención se emplee para el almacenaje, esto se efectúa preferentemente en un intervalo de temperaturas de -200°C a +80°C. Es más preferente un intervalo de temperaturas de -40°C a +80°C.

En el ámbito de la presente invención se emplean de manera simplificada los conceptos "gas" y "líquido", pero en este caso no se deben entender mezclas gaseosas ni mezclas de líquidos, o bien disoluciones líquidas, bajo el concepto "gas", o bien "líquido".

5 Gases preferentes son hidrógeno, gas natural, gas ciudad, hidrocarburos, en especial 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, NF_3 , SF_6 , amoniaco, boranos, fosfanos, sulfuro de hidrógeno, aminas, formaldehído, gases nobles, en especial helio, neón, argón, kriptón, así como xenón.

10 En el caso del gas se trata de modo especialmente preferente de dióxido de carbono, que se separa a partir de una mezcla gaseosa que contiene dióxido de carbono. En este caso, la mezcla gaseosa presenta al menos H_2 , CH_4 o monóxido de carbono, además de dióxido de carbono. En este caso, la mezcla gaseosa presenta monóxido de carbono, además de dióxido de carbono. Son muy especialmente preferentes mezclas que contienen al menos un 10 y a lo sumo un 45 % en volumen de dióxido de carbono, y al menos un 30 y a lo sumo un 90 % en volumen de monóxido de carbono.

15 Una forma de ejecución preferente es la adsorción a presión variable con varios reactores de adsorción paralelos, estando constituida la carga de adsorbente completa o parcialmente por el material según la invención. La fase de adsorción tiene lugar preferentemente a una presión parcial de CO_2 de 0,6 a 3 bar, y a una temperatura de al menos 20, pero a lo sumo 70°C , para la separación de CO_2 . Para la desorción de dióxido de carbono adsorbido, la presión total en el respectivo reactor de adsorción se reduce a valores entre 100 mbar y 1 bar.

20 Además es preferente el empleo del material estructural según la invención para el almacenaje de un gas a una presión mínima de 100 bar (absoluta). De modo más preferente, la presión de vapor mínima asciende a 200 bar (absoluta), en especial 300 bar (absoluta). De modo especialmente preferente, en el caso del gas se trata de hidrógeno o metano.

25 No obstante, en el caso de al menos esta sustancia se puede tratar también de un líquido. Son ejemplos de tal líquido agentes desinfectantes, disolventes inorgánicos u orgánicos, agentes propulsores - en especial gasolina o diesel -, líquidos hidráulicos, refrigerantes o de frenos, o un aceite, en especial aceite para motores. Además, en el caso del líquido se puede tratar de hidrocarburos alifáticos o aromáticos halogenados, cíclicos o acíclicos, o mezclas de los mismos. El líquido puede ser en especial acetona, acetonitrilo, anilina, anisol, benceno, benzonitrilo, bromobenceno, butanol, terc-butanol, quinolina, clorobenceno, cloroformo, ciclohexano, dietilenglicol, dietiléter, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, ácido acético glacial, anhídrido de ácido acético, acetato de etilo, etanol, carbonato de etileno, dicloruro de etileno, etilenglicol, etilenglicoldimetiléter, formamida, hexano, isopropanol, metanol, metoxipropanol, 3-metil-1-butanol, cloruro de metileno, metiletilcetona, N-metilformamida, N-metilpirrolidona, nitrobenzoceno, nitrometano, piperidina, propanol, carbonato de propileno, piridina, sulfuro de carbono, sulfolano, tetracloroetano, tetracloruro de carbono, tetrahidrofurano, tolueno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, trietilamina, trietilenglicol, triglime, agua, o mezclas de los mismos.

35 Al menos esta sustancia puede ser además una sustancia odorífera.

40 En el caso de la sustancia odorífera 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 más preferentes son nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre, cloro, bromo; son especial son preferentes nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre.

45 En el caso de la sustancia odorífera se trata en especial de amoniaco, 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 preferentes amoniaco, sulfuro de hidrógeno, ácidos orgánicos (preferentemente ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido isovalérico, 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 en especial aldehídos volátiles, como aldehído butírico, aldehído propiónico, acetaldehído y formaldehído, y además agentes propulsores, como gasolina, diesel (sustancias de contenido).

50 En el caso de las sustancias odoríferas se puede tratar también de sustancias aromatizantes, que se emplean, a modo de ejemplo, para la obtención de perfumes. A modo de ejemplo citense como sustancias aromatizantes o esencias, que liberan tales sustancias aromatizantes: aceites etéricos, como aceite de albahaca, aceite de geranio, aceite de menta, aceite de árbol de cananga, aceite de cardamomo, aceite de lavanda, aceite de menta, aceite de nuez moscada, aceite de manzanilla, aceite de eucalipto, aceite de romero, aceite de cítricos, aceite de lima, aceite de naranja, aceite de bergamota, aceite de salvia moscatel, aceite de cilantro, aceite de ciprés, 1,1-dimetoxi-2-feniletano, 2,4-dimetil-4-feniltetrahidrofurano, dimetiltetrahidrobenzaldehído, 2,6-dimetil-7-octen-2-ol, 1,2-dietoxi-3,7-

5 dimetil-2,6-octadieno, fenilacetaldehído, óxido de rosas, pentanoato de etil-2-metilo, 1-(2,6,6-trimetil-1,3-ciclohexadien-1-il)-2-buten-1-ona, etilvainillina, 2,6-dimetil-2-octenol, 3,7-dimetil-2-octenol, acetato de terc-butilciclohexilo, acetatos de anisilo, oxiacetato de alilciclohexilo, etil-linalool, eugenol, cumarina, acetoacetato de etilo, 4-fenil-2,4,6-trimetil-1,3-dioxano, 4-metilen-3,5,6,6-tetrametil-2-heptanona, tetrahidrosafrañato de etilo, geranilnitrilo, cis-3-hexen-1-ol, acetato de cis-3-hexenilo, metilcarbonatos de cis-3-hexenilo, 2,6-dimetil-5-hepten-1-al, 4-(tríciclo[5,2,1,0]deciliden)-8-butanal, 5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-3-metilpentan-2-ol, aldehído p-terc-butilalfa-metilhidrocínámico, carboxilato de etil[5,2,1,0]tríciclododecano, geraniol, citronelol, citral, linalool, acetato de linalilo, yononas, feniletanol, o mezclas de los mismos.

10 En el ámbito de la presente invención, una sustancia odorífera volátil presenta preferentemente un punto de ebullición, o intervalo de puntos de ebullición, de menos de 300°C. De modo más preferente, la sustancia odorífera es un compuesto o mezcla fácilmente volátil. De modo especialmente preferente, la sustancia odorífera presenta un punto de ebullición o intervalo de ebullición de menos de 250°C, de modo más preferentemente menos de 230°C, en especial preferentemente menos de 200°C.

15 Del mismo modo son preferentes sustancias odoríferas que presentan una volatilidad elevada. Como medida de la volatilidad se puede recurrir a la presión de vapor. En el ámbito de la presente invención, una sustancia odorífera volátil presenta preferentemente una presión de vapor de más de 0,001 kPa (20°C). De modo más preferente la sustancia odorífera es un compuesto o mezcla fácilmente volátil. La sustancia odorífera presenta en especial una presión de vapor de más de 0,01 kPa (20°C), más preferentemente una presión de vapor de más de 0,05 kPa (20°C). Las sustancias odoríferas presentan de modo especialmente preferente una presión de vapor de más de 20 0,1 kPa (20°C).

25 La alcoxilación de monooles, así como polioles, representan ejemplos en los que puede tener lugar una reacción química en presencia del material estructural organometálico según la invención. La puesta en práctica de tales alcoxilaciones se describe en la WO-A 03/035717, así como en la WO-A 2005/03069. Del mismo modo, el material estructural poroso organometálico según la invención se puede emplear para la epoxidación, así como para la obtención de carbonatos de polialquileno y peróxido de hidrógeno. Tales reacciones se describen en la WO-A 03/101975, la WO-A 2004/037895, así como la US-A 2004/081611.

Son especialmente preferentes reacciones catalíticas.

Además, el material estructural organometálico según la invención puede servir como soporte, en especial como soporte de un catalizador.

30 Ejemplos

Ejemplo 1: obtención de un material estructural organometálico de ácido Al-2,6-naftalindicarboxílico según la invención (Al-NDC)

35 Se suspenden 5 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 6,72 g de ácido naftalindicarboxílico (proporción molar: proporción de Al : engarce, $x_2 = 0,66$) en un matraz de vidrio en 300 ml de DMF (suma de fracciones de educto respecto a peso total de la mezcla de reacción en % en peso, x_1 , 3,9) y se agita 17 h bajo reflujo (130°C). El producto sólido formado se separa por filtración y se lava con 3 x 50 ml de DMF y 4 x 50 ml de metanol. A continuación se seca la sustancia en armario secador de vacío a 110°C 20 h. Se obtienen 6,89 g de un producto previo blanco. La superficie de N_2 se determina con $269 \text{ m}^2/\text{g}$ (Langmuir).

40 Se extraen 1,71 g de producto previo en una instalación de extracción 4 horas con metanol en ebullición. A continuación se seca el producto (1,09 g) 16 h a 150°C en armario secador de vacío. Este producto presenta una superficie específica según Langmuir de $1988 \text{ m}^2/\text{g}$. El XRD se representa en la figura 1. En este caso, I describe la intensidad (Lin (Counts)), y 2θ la escala 2-Theta en el difractograma, así como en los demás difractogramas.

45 En la figura 6 se representa una propuesta estructural (planos a, c), o bien 7 (planos a, b). Se trata de una estructura ortorrómbica. El ángulo de apertura α en esta estructura asciende a $82,5^\circ$ (en comparación con aproximadamente 35° para MIL-69).

50 Partiendo de la estructura conocida en el estado de la técnica se lleva a cabo una exploración del vector b de la célula Al-NDC de 14 a 18 Å en pasos de 0,5 Å. Todos los demás parámetros celulares (a, b, c) y la estructura molecular se optimizan respecto a cada valor b dentro del grupo espacial C2c, transformándose el "campo de fuerza OFF", como se implementó en la secuencia de programa Cerius. Los modelos XRD en cada uno de los puntos de exploración nuevamente optimizados se generan con ayuda del módulo "Reflex powder diffraction" del paquete software Materials Studio V2.1 (Acceloy Inc., San Diego, US).

Los modelos XRD obtenidos de este modo se comparan con la estructura XRD obtenida experimentalmente mediante superposición, y se selecciona la zona apropiada para el eje x. El eje y se escala de nuevo, de modo que las intensidades del reflejo más intenso coinciden.

5 Sobre esta base se halla inicialmente por vía visual que la estructura correlaciona con los datos experimentales con "b" = 18 Å en el mejor de los casos. A pesar de ello, todas las estructuras con valores en el intervalo de 18 a 16,5 Å coinciden convenientemente con los datos experimentales debido al reflejo relativamente ancho.

10 Esto permite un cierto espacio para la selección de una longitud b apropiada. Si se consideran ambas posiciones de reflejos e intensidades, resulta que una estructura con un vector b de 16,5 Å de longitud coincide con el XRD experimental en el mejor de los casos. Estructuras con valores menores que 16,5 Å para b se desplazan a valores de Theta elevados, no coincidiendo ya la intensidad y las posiciones. Todas estas estructuras se pueden desechar como posibles soluciones.

Las estructuras que se obtienen con los intervalos de longitud b "permitidos" corresponden a los siguientes ángulos internos Al-Al-Al (en comparación con las estructuras experimentales de MIL-69* y ht** - o bien as*** de tereftalato de aluminio):

b (Å)	Angulo (Al-Al-Al)
18,0	90
17,5	87
17,0	84
16,5	81
7,53	35*
	71**
	75***

15

Esta comparación muestra que tanto la dimensión celular, como también la estructura interna de los materiales estructurales según la invención, se diferencian de los del estado de la técnica. En la nueva estructura se pueden encontrar estructuras de canales más abiertas en comparación con las del estado de la técnica.

20 Basándose en la coincidencia de posiciones de reflejos e intensidad entre modelos de XRD experimentales y modelos de simulación se propone como estructura muy probable aquella con las siguientes coordenadas:

Grupo espacial	C2c		
a	19,38570	alfa	90,0
b	16,500000	beta	90,0
c	6,11620	gamma	101,6

Coordenadas fraccionales			
Atomo	a	b	C
O	0,06478	-0,92638	0,60817
O	0,06785	-0,93013	0,97876
C	0,14628	-0,84122	0,84478
C	0,19227	-0,83455	0,05343
C	0,29301	0,77063	0,29415
C	0,08982	-0,90275	0,80853
C	0,24629	-0,77654	0,08763
C	0,34566	-0,71153	0,32867
H	0,31342	-0,37510	0,31175
H	1,28863	-0,18852	-1,07063
H	2,38077	-0,29217	-1,00960
Al	0,00000	0,00000	0,00000
O	0,00000	-0,03397	0,75000

- 5 Esta es la estructura simulada teóricamente, que coincide de manera óptima con la XRD determinada experimentalmente, y presenta también un mínimo en la superficie de energía potencial explorada. No obstante, también se encuentra otra estructura con un mínimo cerca de esta estructura (b = 18), indicándose sus parámetros a continuación a pesar de la menor coincidencia:

Grupo espacial	C2c		
a	17,99800	alfa	90,0
b	18,00000	beta	90,0
c	6,11610	gamma	101,7

Coordenadas fraccionales			
Atomo	a	b	c
O	0,06942	-0,93200	0,60934
O	0,07288	-0,93525	0,98028
C	0,15102	-0,84750	0,84396
C	0,19865	-0,83551	0,05439
C	0,29732	0,76340	0,29709
C	0,09525	-0,90894	0,80963
C	0,24903	-0,77499	0,08855
C	0,34605	-0,70216	0,33147
H	0,30339	-0,37327	0,30879
H	1,29741	-0,19830	-1,06623
H	2,38290	-0,30529	-1,00569
Al	0,00000	0,00000	0,00000
O	0,00000	-0,03093	0,75000

Ejemplo comparativo 1: obtención de un Al-NDC-MOFs ("MIL-69")

5 Se suspenden 15,31 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 15,04 g de ácido 2,6-naftalindicarboxílico ($x_2 = 0,58$) en un matraz de vidrio en 102 g de DMF ($x_1 = 29$) y se mantienen en un autoclave Berghoff ("Teflon-Liner") 24 h a 170°C . El producto sólido formado se separa por filtración y se lava con 2 x 50 ml de DMF y 3 x 100 ml de metanol. A continuación se seca la substancia en armario secador de vacío a 200°C 5 h. Después se extrae el producto en un gran exceso de metanol durante varias horas bajo reflujo, se separa por filtración, y se lava de nuevo varias veces con metanol, y a su vez se seca 5 h a 200°C en armario secador de vacío. Se obtiene un producto blanco con una superficie de N_2 de apenas $238 \text{ m}^2/\text{g}$ (Langmuir). El XRD se representa en la figura 2. Por medio de la posición de reflejos se puede identificar el producto como fase de "MIL-69" conocida por la literatura.

Ejemplo comparativo 2: obtención de una mezcla no correspondiente a la invención, constituida por material estructural Al-NDC según la invención y conocido

15 Se suspenden 59,2 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 90,3 g de ácido 2,6-naftalindicarboxílico ($x_2 = 0,59$) en un matraz de vidrio en 645 ml de DMF ($x_1 = 23$) y se agitan 17 h bajo reflujo (130°C). El producto sólido formado se separa por filtración y se lava con 2 x 150 ml de DMF y 4 x 150 ml de metanol. A continuación se seca la substancia en armario secador de vacío a 110°C 16 h. Después se extrae el producto en un gran exceso de metanol durante varias horas bajo reflujo, se separa por filtración, y se lava de nuevo varias veces con metanol, y a su vez se seca 16 h a 110°C en armario secador de vacío. Se obtiene un producto blanco con una superficie de N_2 de apenas $510 \text{ m}^2/\text{g}$ (Langmuir).
20 El XRD se representa en la figura 3. Presumiblemente se trata de una mezcla de la estructura según la invención y MIL-69.

Ejemplo 2: isotermas de hidrógeno a 77 K (almacenaje de hidrógeno)

25 En la figura 4 se representa la comparación de absorción de H_2 A (ml/g) como función de la presión relativa p/p_0 . Se mide en un aparato adquirible en el comercio de la firma Quantachrome con la denominación Autosorb-1. La temperatura de medida se sitúa en 77,4 K. Las muestras se tratan previamente antes de la medida, en cada caso 4 h a temperatura ambiente, y a continuación otras 4 h a 200°C en vacío.

La anterior curva en la figura 4 muestra la absorción de H₂ en el material estructural del ejemplo 1. La curva inferior se refiere a tereftalato de Al, que se obtuvo según el ejemplo 1 de la DE-A 10 2005 039 623, y tras la precipitación, de modo análogo al del ejemplo 1, se extrajo con metanol, en lugar de someterse a calcinación.

Ejemplo 3: obtención de un material estructural según la invención

5 Se suspenden 10 g de AlCl₃ * 6H₂O y 13,44 g de ácido 2,6-naftalindicarboxílico (x2 = 0,66) en un matraz de vidrio en 600 ml de DMF (x 1 = 3,9) y se agitan 17 h bajo reflujo (130°C). El producto sólido formado se separa por filtración y se lava varias veces con acetona. Después se extrae el producto en un gran exceso de metanol durante varias horas bajo reflujo, se separa por filtración, y se lava de nuevo varias veces con metanol. A continuación se seca la substancia en armario secador de vacío a 110°C 16 h. Se obtienen 11,5 g de un producto previo blanco. Este
10 producto presenta una superficie de N₂ de 2085 m²/g (Langmuir). El XRD es similar al del ejemplo 1.

Ejemplo 4: aptitud para las separaciones de CO₂

Se registran a 42°C isotermas de substancia pura de CO₂ y CO en el material del ejemplo 3 (fig. 5).

15 En la figura 5, la curva superior muestra la cantidad A adsorbida (mg/g) de dióxido de carbono a 42°C, y la curva inferior la cantidad absorbida de monóxido de carbono, en cada caso como función de la presión absoluta (mbar). Por medio de la posición de la curva, claramente diferente, el material estructural según la invención es apropiado en principio para la separación de CO₂ a partir de mezclas de gases, que contienen además monóxido de carbono.

Ejemplo 5: obtención del material estructural según la invención

20 Se suspenden 7,5 g de AlCl₃ * 6H₂O y 10 g de ácido 2,6-naftalindicarboxílico (x2 = 0,66) en un matraz de vidrio en 600 ml de DMF (x 1 = 5,8) y se agitan 17 h bajo reflujo (130°C). El producto sólido formado se separa por filtración y se lava con 2 x 50 ml de DMF y 4 x 50 ml de metanol. A continuación se seca la substancia en armario secador de vacío a 110°C 16 h. Después se extrae el producto previo en un gran exceso de metanol durante varias horas bajo reflujo, se separa por filtración, y se lava de nuevo varias veces con metanol, y a su vez se seca 16 h a 110°C en armario secador de vacío. Se obtiene un producto blanco con una superficie de N₂ de 1866 m²/g (Langmuir). El XRD es similar al del ejemplo 1.

25 **Ejemplo 6:** obtención del material estructural según la invención

30 Se suspenden 15 g de AlCl₃ * 6H₂O y 5 g de ácido 2,6-naftalindicarboxílico (x2 = 0,66) en un matraz de vidrio en 300 ml de DMF (x 1 = 2,66) y se agitan 17 h bajo reflujo (130°C). El producto sólido formado se separa por filtración y se lava con 2 x 50 ml de DMF y 4 x 50 ml de metanol. A continuación se seca la substancia en armario secador de vacío a 110°C 16 h. Después se extrae el producto previo en un gran exceso de metanol durante varias horas bajo reflujo, se separa por filtración, y se lava de nuevo varias veces con metanol, y a su vez se seca 16 h a 110°C en armario secador de vacío. Se obtiene un producto blanco con una superficie de N₂ de 1517 m²/g (Langmuir). El XRD es similar al del ejemplo 1.

Ejemplo 7: obtención del material estructural según la invención

35 Se suspenden 1,25 g de AlCl₃ * 6H₂O y 1,64 g de ácido 2,6-naftalindicarboxílico (x2 = 0,66) en un matraz de vidrio en 142 ml de DMF (x 1 = 2) y se mantienen en un autoclave Berghoff ("Teflon-Liner") 24 h a 170°C. El producto sólido formado se separa por filtración y se lava con 2 x 50 ml de DMF y 4 x 50 ml de metanol. A continuación se seca la substancia en armario secador de vacío a 110°C 16 h. Después se extrae el producto previo en un gran exceso de metanol durante varias horas bajo reflujo, se separa por filtración, y se lava de nuevo varias veces con metanol, y a su vez se seca 16 h a 110°C en armario secador de vacío. Se obtiene un producto blanco con una
40 superficie de N₂ de apenas 1005 m²/g (Langmuir). El XRD es similar al del ejemplo 1, pero presenta cristalinidad muy deficiente.

Ejemplo 8: obtención del material estructural según la invención

45 Se suspenden 120,72 g de AlCl₃ * 6H₂O y 183,76 g de ácido 2,6-naftalindicarboxílico (x2 = 0,59) en un matraz de vidrio en 2400 ml de DMF (x 1 = 12,7) y se agitan 17 h bajo reflujo a 130°C. El producto sólido formado se separa por filtración y se lava con 3 x 400 ml de DMF y 3 x 400 ml de metanol. Después se extrae el producto previo en 2,5 l de metanol 24 horas bajo reflujo, se separa por filtración, y se lava varias veces más con metanol. A continuación se seca la substancia en armario secador de vacío a 100°C 24 h. Se obtiene un producto blanco con una superficie de N₂ de 1465 m²/g (Langmuir).

Ejemplo 9: obtención del material estructural según la invención

5 Se suspenden 181,07 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 275,64 g de ácido 2,6-naftalindicarboxílico ($x_2 = 0,59$) en un matraz de vidrio en 5000 ml de DMF ($x_1 = 9,1$) y se agitan 17 h bajo reflujo a 130°C . El producto sólido formado se separa por filtración y se lava con 3 x 400 ml de DMF y 3 x 400 ml de metanol. Después se extrae el producto previo en 2,5 l de metanol 24 horas bajo reflujo, se separa por filtración, y se lava varias veces más con metanol. A continuación se seca la substancia en armario secador de vacío a 100°C 24 h. Se obtienen 198 g de producto blanco con una superficie de N_2 de $2019 \text{ m}^2/\text{g}$ (Langmuir).

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de un material estructural poroso organometálico, que contiene un compuesto orgánico bidentado unido mediante enlace coordinativo a un ion metálico, siendo el ion metálico Al^{III} y el compuesto orgánico bidentado dicarboxilato de 2,6-naftalina, caracterizado porque el difractograma de rayos X (XRD) del material estructural presenta un primer reflejo en la zona de $6,5^{\circ} < 2\theta < 7,5^{\circ}$, y un segundo reflejo en la zona de $13,8^{\circ} < 2\theta < 15,0^{\circ}$, siendo la superficie del primer reflejo la mayor, y la superficie del segundo reflejo la segunda en tamaño, en relación con la superficie de todos los reflejos en la zona de $2^{\circ} < 2\theta < 70^{\circ}$, y dando por resultado al menos un 50 % la suma de superficies del primer y segundo reflejo, en relación con la superficie total de todos los reflejos en la zona de $2^{\circ} < 2\theta < 70^{\circ}$, que contiene el paso
- 5
- 10 - reacción de una mezcla de reacción que comprende un compuesto de aluminio, ácido 2,6-naftalindicarboxílico o una de sus sales y N,N-dimetilformamida como disolvente orgánico a temperaturas en el intervalo de $100^{\circ}C$ a $200^{\circ}C$ bajo agitación, ascendiendo a menos de un 20 % en peso la suma de fracciones de compuesto de aluminio y de ácido 2,6-naftalindicarboxílico, o de una de sus sales, referido al peso total de mezcla de reacción.
- 15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción molar de compuesto de aluminio respecto a ácido 2,6-naftalindicarboxílico, o una de sus sales, se sitúa en el intervalo de 0,3 a 1,5.
- 3.- Material estructural poroso organometálico obtenible conforme a un procedimiento según la reivindicación 1 o 2.
- 4.- Material estructural según la reivindicación 3, caracterizado porque el primer reflejo se sitúa en la zona de $6,7^{\circ} < 2\theta < 7,3^{\circ}$, y el segundo reflejo se sitúa en la zona de $13,9^{\circ} < 2\theta < 14,8^{\circ}$.
- 20 5.- Material estructural según la reivindicación 3 o 4, caracterizado porque el material estructural como polvo presenta una superficie específica, determinada según Langmuir mediante adsorción de N_2 a 77 K, de al menos $1000 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 6.- Cuerpo moldeado que contiene un material estructural poroso organometálico según una de las reivindicaciones 3 a 5.
- 25 7.- Cuerpo moldeado según la reivindicación 6, caracterizado porque el cuerpo moldeado presenta una superficie específica, determinada según Langmuir mediante adsorción de N_2 a 77 K, de al menos $500 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 8.- Empleo de un material estructural organometálico según una de las reivindicaciones 3 a 5, o un cuerpo moldeado según la reivindicación 6 o 7, para la absorción de al menos una sustancia para su almacenaje, separación, emisión controlada, reacción química o como soporte.
- 30 9.- Empleo según la reivindicación 8, caracterizado porque al menos una sustancia es dióxido de carbono, para separar la misma a partir de una mezcla gaseosa que contiene dióxido de carbono.
- 10.- Empleo según la reivindicación 8, caracterizado porque al menos una sustancia es un gas, para almacenar ésta a una presión mínima de 100 bar (absoluta).

Fig. 1

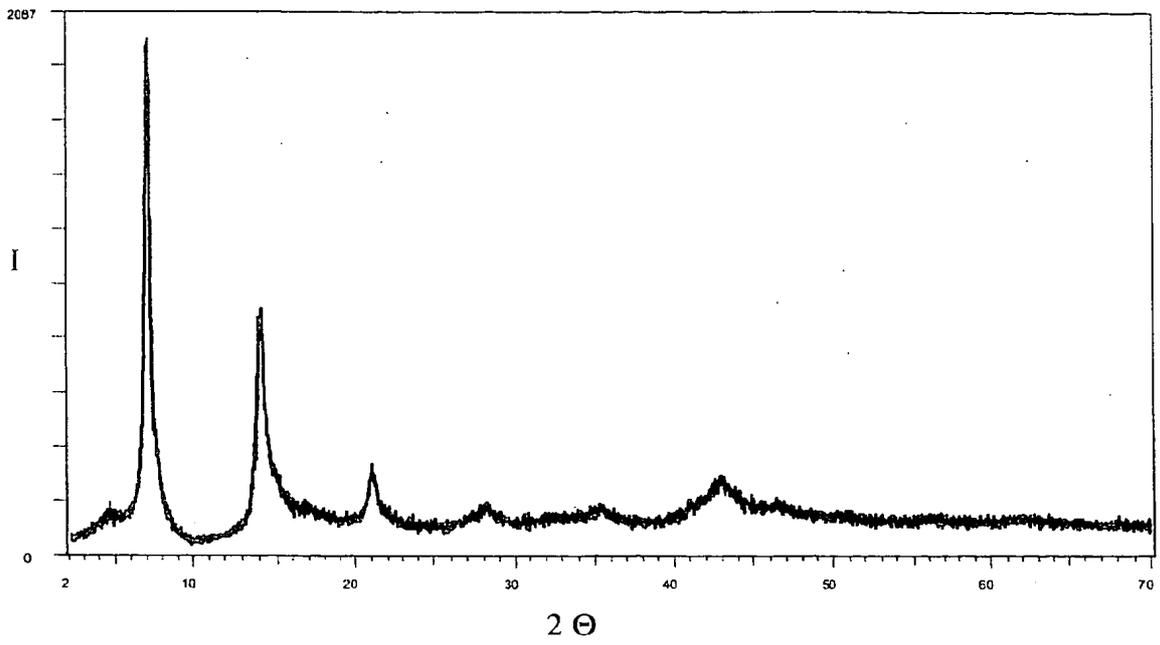


Fig. 2

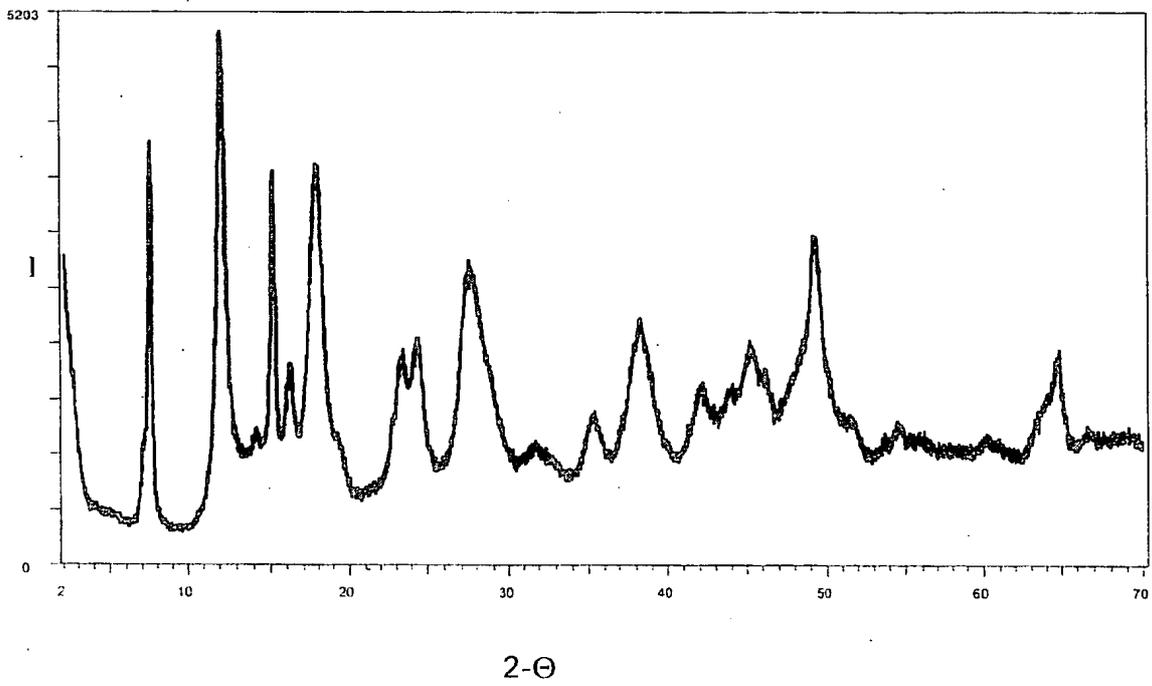


Fig. 3

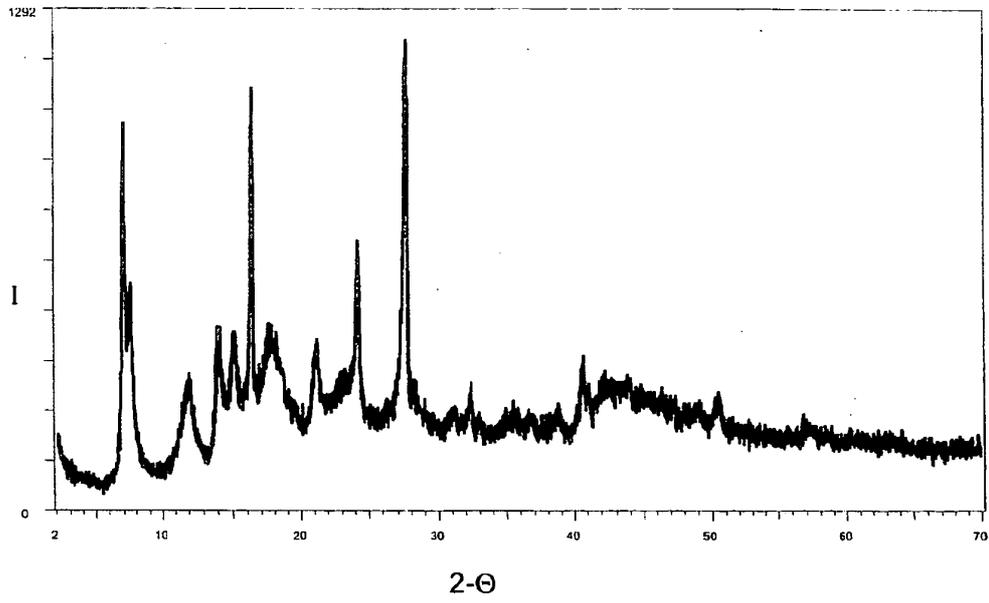


Fig. 4

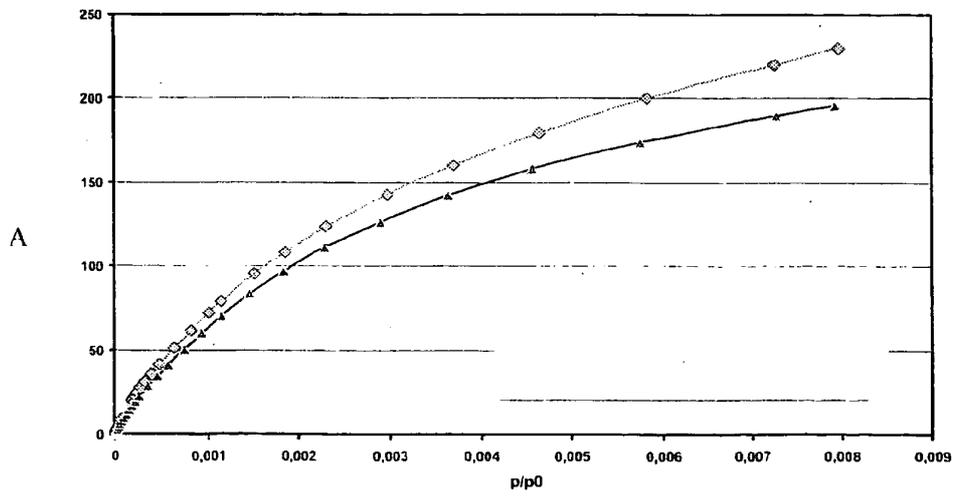


Fig. 5

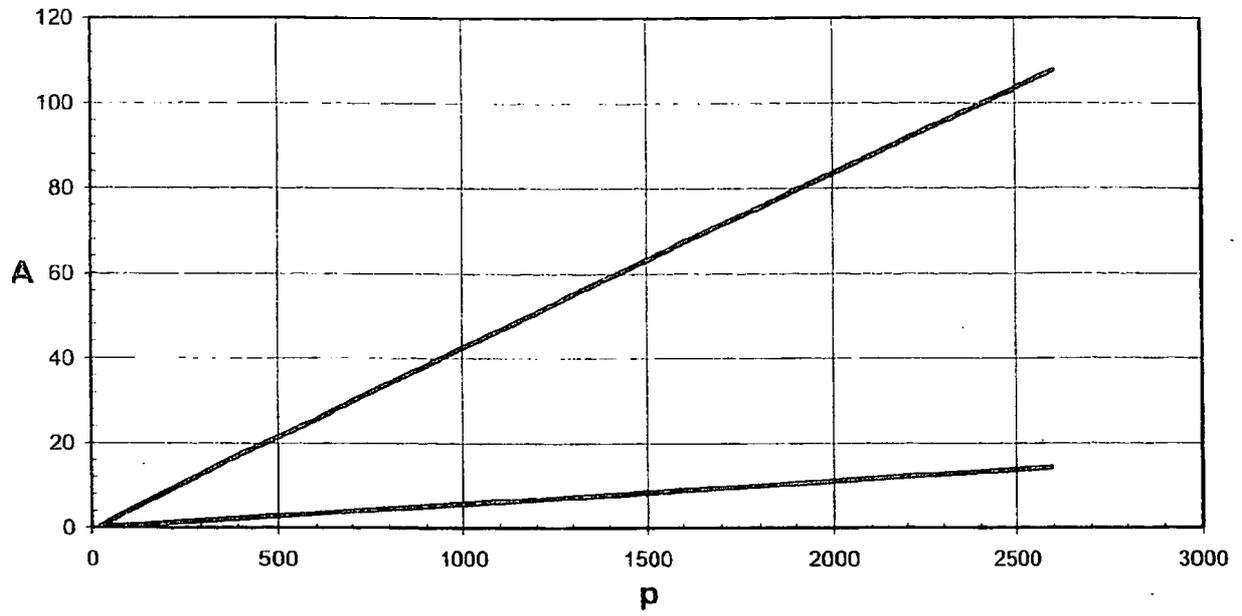


Fig. 6

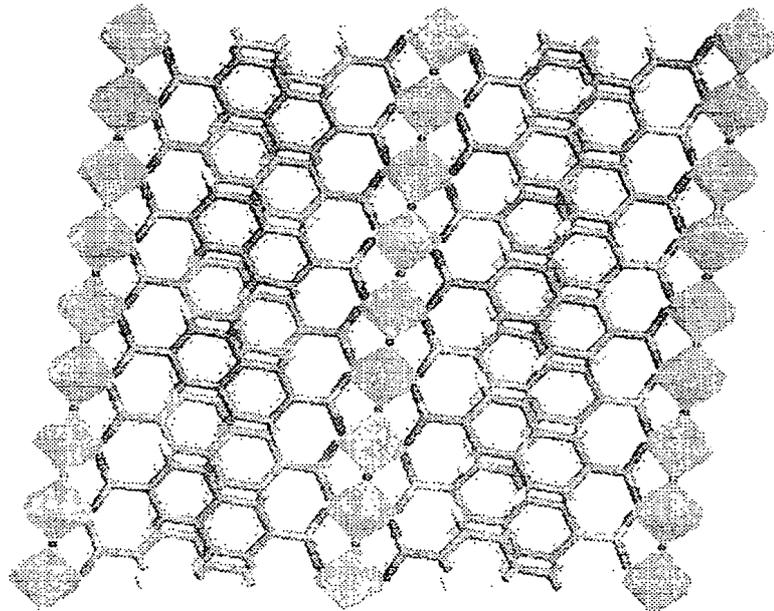


Fig. 7

