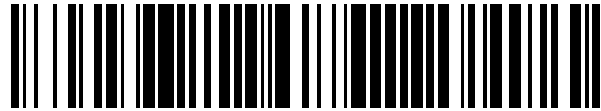


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 107**

51 Int. Cl.:

**B01J 31/16** (2006.01)

**B01J 20/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07822192 .6**

96 Fecha de presentación: **05.11.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2089157**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.08.2009**

54 Título: **Isoftalato butílico de magnesio como material estructural organometálico poroso**

30 Prioridad:

**06.11.2006 EP 06123525**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**04.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**04.12.2012**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**TRUKHAN, NATALIA;  
MÜLLER, ULRICH y  
SCHUBERT, MARKUS**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 392 107 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

Isoftalato butílico de magnesio como material estructural organometálico poroso

La presente invención se refiere a una material estructural organometálico poroso, a su preparación y al uso.

5 Los materiales estructurales organometálicos poroso se conocen del estado de la técnica. Principalmente se caracterizan por su porosidad y pueden emplearse en aplicaciones comparables a las de las zeolitas inorgánicas.

Los materiales estructurales organometálicos contienen usualmente un compuesto orgánico al menos bidentado enlazado de manera coordinada con un ión de metal; tal compuesto orgánico representa junto con el ión metálico la estructura del material estructural organometálico.

10 La selección adecuada del metal y/o de compuesto orgánico hace posible una optimización para el campo de aplicación deseado. En este caso, por ejemplo, la elección del compuesto orgánico puede influenciar la distribución de poros. Además, el metal puede hacer una contribución en los procesos de adsorción.

Entonces, existe una necesidad permanente de proporcionar materiales estructurales organometálicos especiales que tengan propiedades principalmente extraordinarias que se atribuyan a la selección del metal y del compuesto orgánico.

15 Puede mencionarse magnesio como metal interesante porque debido a sus fuertes enlaces de coordinación es posible basarse en un material estructural de poros comparativamente estrechos y porque el magnesio es un metal comparativamente compatible tanto fisiológica como ecológicamente.

20 M. Dinca et al., J. Am. Chem. Soc. 127 (2005), 9376 - 9377 describen 2,6-naftalindicarboxilato de magnesio como un sólido microporoso de estructura coordinada. Este material estructural muestra una estructura análoga al correspondiente material estructural organometálico a base de cinc. En el estudio del material, los autores han establecido que este tiene una alta entalpía a la adsorción de hidrógeno y muestra adsorción selectiva de hidrógeno u oxígeno frente al nitrógeno o monóxido de carbono.

25 En WO-A 2005/049892 se describe la producción electroquímica de tereftalato de magnesio en la presencia de maleato de dietilo como material estructural organometálico poroso. El material estructural obtenido de esta manera es asimismo comparable con el correspondiente material estructural organometálico a base de zinc en términos de su estructura.

A pesar de los resultados prometedores obtenidos del material estructural organometálico a base de magnesio que se conoce en el estado de la técnica, igual que antes hoy existe una necesidad de estructuras alternativas de entramado que puedan lograrse seleccionando adecuadamente el metal y el compuesto orgánico.

30 De esta manera, un objeto de la presente invención consiste en proporcionar un material estructural organometálico a base de magnesio de este tipo.

El objeto se logra mediante un material estructural organometálico poroso formado a partir de iones de  $Mg^{2+}$ , enlazados de manera coordinada a una estructura de entramado.

35 A saber, se ha encontrado sorprendentemente que el material estructural de la invención presenta una superficie específica sorprendentemente grande en comparación con el isoftalato de magnesio análogo y es adecuado principalmente para separar gases que pueden contener agua gaseosa.

El material estructural de la invención se forma a partir de iones de  $Mg^{2+}$  y ácido 5-ter.-butilsoftálico (ácido 5-t-butil-1,3-bencenodicarboxílico) y sus formas aniónicas.

El material estructural organometálico de la invención puede presentarse en forma pulverulenta o como aglomerado.

40 El material estructural organometálico poroso de la invención puede usarse como tal en forma pulverulenta o es se convierte en un cuerpo moldeado. Por consiguiente otro aspecto de la presente invención es que el material estructural organometálico poroso de la invención se presenta como parte de un cuerpo moldeado.

La preparación de cuerpos moldeados a partir de materiales estructurales organometálicos se describe, por ejemplo, en WOA 03/102000.

45 Métodos preferidos para la producción de cuerpos moldeados son aquí la extrusión o formación de tabletas. En la producción de cuerpos moldeados el material estructural puede comprender otros materiales tales como aglutinantes, lubricantes u otros aditivos los cuales se agregan durante la producción. Asimismo es concebible que el material estructural comprenda otros componentes, como por ejemplo absorbentes tales como carbón activado o similares.

En esencia no existen restricciones respecto de las posibles geometrías de los cuerpos moldeados. Los ejemplos son, entre otros, aglomerados o pellets, tales como pellets con forma de disco, pastillas, esferas, gránulos, mezclas extrudidas tales como hebras, panales, rejillas y cuerpos huecos.

5 Para la producción de estos cuerpos moldeados son posibles fundamentalmente todos los métodos adecuados. Principalmente se prefieren los siguientes procesos:

- Amasado/trituración del material estructural ya sea solo o junto con al menos un aglutinante y/o al menos un agente de empastado y/o al menos un compuesto modelo para obtener una mezcla; moldeamiento de la mezcla resultante por medio de al menos un método adecuado, por ejemplo extrusión; opcionalmente lavado y/o secado y/o calcinación de la mezcla extrudida; opcionalmente confección.

10 - Formación de tabletas junto con al menos un aglutinante y/u otro material auxiliar.

- Aplicación del material estructural a al menos un material de soporte opcionalmente poroso. El material obtenido puede seguir procesándose luego según el método descrito previamente para producir un cuerpo moldeado.

- Aplicación del material estructural a al menos un sustrato opcionalmente poroso.

15 El amasado/trituración y moldeamiento se pueden llevar a cabo mediante cualquier método adecuado, como se describe, por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Edición, tomo 2, página 313 y siguientes (1972).

20 Por ejemplo, el amasado/trituración en cuba y/o moldeamiento pueden llevarse a cabo por medio de una prensa de pistones, prensa de rodillos en la presencia o ausencia de al menos un material aglutinante, combinación con otros materiales, peletización, formación de tabletas, extrusión, coextrusión, espumado, hilado, recubrimiento, granulación, preferiblemente granulación por pulverización, atomización, secado con pulverización o una combinación de dos o más de estos métodos.

Muy particularmente se prefiere producir pellets y/o tabletas.

25 El amasado y/o moldeamiento pueden llevarse a cabo a temperaturas elevadas como, por ejemplo, en el rango de la temperatura ambiente hasta 300 °C y/o a presión elevada como, por ejemplo, en el rango de presión normal hasta algunos cientos de bares y/o en una atmósfera de gas protector como, por ejemplo, en presencia de al menos un gas noble, nitrógeno o una mezcla de dos o más de los mismos.

30 El amasado y/o moldeamiento de acuerdo con una modalidad adicional, se lleva a cabo adicionando al menos un aglutinante, en cuyo caso puede emplearse como aglutinante fundamentalmente cada compuesto químico que asegure la viscosidad deseada para amasar y/o moldear la composición. De acuerdo con esto, para los propósitos de la presente invención los aglutinantes pueden ser compuestos tanto que aumentan como también que reducen la viscosidad.

35 Entre otros, los aglutinantes preferidos pueden mencionarse, por ejemplo, óxido de aluminio o aglutinantes que contienen óxido de aluminio, tal como se describen, por ejemplo, en la WO94/29408, dióxido de silicio como se describe, por ejemplo, en la EP 0 592 050 A1, mezclas de dióxido de silicio y óxido de aluminio, tal como se describen en la WO 94/13584, minerales de arcilla como se describen, por ejemplo, en la JP 03-037156 A, por ejemplo montmorilonita, caolín, bentonita, halosita, dickita, nacrita y anauxita, alcoxisilanos como se describen, por ejemplo, en la EP 0 102 544 B1, por ejemplo tetraalcoxisilanos como, 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 tetraalcoxircirconatos como, por ejemplo, tetrametoxicirconato, tetraetoxicirconato, tetrapropoxicirconato, tetrabutoxicirconato o, por ejemplo, trialcoxircirconatos como, por ejemplo, trimetoxicirconato, trietoxicirconato, tripropoxicirconato, tributoxicirconato, sales de sílice, sustancias anfífilas y/o grafito.

45 Como compuesto que aumenta la viscosidad también puede emplearse, por ejemplo, de manera opcionalmente adicional a los compuestos arriba mencionados, un compuesto orgánico y/o un polímero hidrofílico como, por ejemplo, celulosa o un derivado de celulosa como, por ejemplo, metilcelulosa y/o un poliácido y/o un polimetacrilato y/o un alcohol polivinílico y/o una polivinilpirrolidona y/o un poliisobuteno y/o un politetrahidrofurano y/o un poli(óxido de etileno).

50 Como agente de empastado, se da preferencia a usar, entre otros, agua o al menos un alcohol, por ejemplo un monoalcohol que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, 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 polihídrico tal como, por ejemplo, un glicol, preferiblemente un alcohol polihídrico miscible en agua, ya sea solo o como una mezcla con agua y/o al menos uno de los alcoholes monohídricos mencionados.

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

- 5 Al moldear y amasar el orden de adición de los aditivos tales como compuesto modelo, aglutinante, agente de empastado, sustancia de incremento de viscosidad en conformar y amasar en principio no es crítico.

De acuerdo con otra modalidad preferida el cuerpo moldeado obtenido mediante amasado y/o moldeado se somete al menos a un proceso de secado que se realiza en general a una temperatura en el rango de 25 a 500 °C, preferible en el rango de 50 a 500 °C y particularmente preferible en el rango de 100 a 350 °C. Asimismo es posible secar al vacío o en atmósfera de gas protector o mediante secado por pulverización.

10

Según una modalidad particularmente preferida, en el marco de este proceso de secado, al menos uno de los compuestos agregados como aditivos se retira al menos parcialmente del cuerpo moldeado.

El material estructural organometálico de la invención contiene poros, principalmente micro- y/o mesoporos. Se definen microporos como aquellos con un diámetro de 2 nm o menos y se definen mesoporos por un diámetro en el rango de 2 a 50 nm. La presencia de micro- y/o mesoporos puede comprobarse con ayuda de mediciones de absorción, en cuyo caso estas mediciones determinan la capacidad de absorción de nitrógeno de los materiales estructurales organometálicos a 77 Kelvin según DIN 66131 y/o DIN 66134.

15

La superficie específica, calculada según el modelo de Langmuir (DIN 66131, 66134) para un MOF en forma pulverulenta es de más de 5 m<sup>2</sup>/g, más preferido por encima de 10 m<sup>2</sup>/g, aún más preferido más de 50 m<sup>2</sup>/g, con mayor preferencia más de 100 m<sup>2</sup>/g, aún con mayor preferencia más de 200 m<sup>2</sup>/g y particularmente preferible más de 300 m<sup>2</sup>/g.

20

Los cuerpos moldeados hechos de materiales estructurales organometálicos pueden poseer una superficie específica más baja; sin embargo, preferentemente, más de 10 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente mayor a 50 m<sup>2</sup>/g, aún más preferible mayor a 100 m<sup>2</sup>/g, principalmente más de 200 m<sup>2</sup>/g.

- 25 El tamaño de los poros del material estructural organometálico es preferentemente de 0,2 nm a 30 nm, el tamaño de poro está particularmente preferible en el rango de 0,3 nm a 3 nm respecto del material cristalino.

Sin embargo, en un cuerpo moldeado del material estructural organometálico de la invención también aparecen poros más grandes cuya distribución de tamaños puede variar. Aunque preferentemente más del 50 % de todo el volumen de poros, principalmente más del 75 %, se forma de poros con un diámetro de poros de hasta 1000 nm. Aunque preferentemente una gran parte del volumen de los poros se forma de dos rangos de diámetros. Por lo tanto es más preferido si se forma más de 25 % de todo el volumen de poros, principalmente más de 50 % de todo el volumen de poros que se encuentran en un rango de diámetros de 100 nm a 800 nm y si se forma más de 15 % de todo el volumen de poros, principalmente más de 25 % de todo el volumen de poros que se encuentran en un rango de diámetros de hasta 10 nm. La distribución de poros puede determinarse mediante porosimetría de mercurio.

30

- 35 Otro objeto de la presente invención es un método para producir un material estructural organometálico poroso según la invención que comprende el paso de

- hacer reaccionar un compuesto de magnesio con ácido 5-ter.-butilisoftálico o una sal del mismo.

Como componente orgánico del material estructural organometálico poroso de la invención sirve el ácido 5-ter.-butilisoftálico que puede reaccionar con un compuesto de magnesio. Asimismo es posible emplear derivados del ácido 5-ter.-butilisoftálico. Es concebible, por ejemplo, emplear el ácido 5-ter.-butilisoftálico en forma de sus sales. La sal en la que está presente ácido 5-ter.-butilisoftálico como anión total o parcialmente desprotonizado, puede tener un catión adecuado cualquiera. Tales cationes pueden ser, por ejemplo iones metálicos mono- o bivalentes. Ejemplos de estos son principalmente sales de sodio y de potasio. Asimismo pueden emplearse cationes de compuestos de amonio. En tal caso pueden mencionarse principalmente el amonio mismo así como cationes de alquilamonio.

40

45

El compuesto de magnesio puede generarse por oxidación anódica de magnesio metálico. En un caso tal, el material estructural organometálico poroso de la invención se produce de manera electroquímica. En WO-A 2005/049892 se describen métodos para la producción electroquímica de materiales estructurales organometálicos porosos. El material estructural organometálico poroso de la invención también puede prepararse de esta manera.

- 50 En el caso de la preparación electroquímica del material estructural organometálico poroso de la invención se impide preferentemente, al menos en parte, la re-deposición catódica del ión de magnesio mediante al menos una de las siguientes medidas:

(i) uso de un electrolito que favorece la formación catódica de hidrógeno;

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

(iii) empleo de un cátodo con una sobre-tensión de hidrógeno adecuada.

El proceso puede realizarse en una celda electrolítica no dividida. Celdas especialmente adecuadas son celdas huecas o celdas de placas apiladas. Estas pueden conectarse a modo bipolar. Como medio de reacción son adecuados, por ejemplo, metanol, etanol, dimetilformamida, dietilformamida o una mezcla de dos o más de estos disolventes.

En el medio de reacción puede(n) estar presente(s) además una sal conductora o varias sales conductoras. La sal conductora puede tener aquí como componente catión un amonio cuaternario, y como componente anión un alcoxisulfato. El contenido total de sólidos debe estar en el rango de mayor o igual a 0,5 % en peso.

La reacción en el proceso de la invención para la preparación del material estructural organometálico de la invención también puede efectuarse de manera clásica. En tal caso el compuesto de magnesio es de manera típica una sal de magnesio.

La sal de magnesio puede estar presente en forma de un alcoholato, acetonato, haluro, sulfito, como sal de un ácido que contiene oxígeno, orgánico o inorgánico, de una mezcla de los mismos.

Un alcoholato es, por ejemplo, un metanolato, etanolato, n-propanolato, i-propanolato, n-butanolato, i-butanolato, t-butanolato o fenolato.

Un acetonato es, por ejemplo, acetonato de acetilo.

Un haluro es, por ejemplo, cloruro, bromuro o yoduro.

Un ácido orgánico, que contiene oxígeno, es, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico u otros ácidos alquilmonocarboxílicos.

Un ácido inorgánico que contiene oxígeno es, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico o ácido nítrico.

Aquí el magnesio aparece como catión  $Mg^{2+}$ .

Otros compuestos de magnesio preferidos son sales de magnesio inorgánicas como cloruro de magnesio, bromuro de magnesio, hidrosulfato de magnesio, dihidrosulfato de magnesio, monohidrofosfato de magnesio, nitrato de magnesio.

El compuesto de magnesio puede tener opcionalmente agua de hidrato.

La reacción en el proceso de la invención para producir el material estructural organometálico poroso de la invención puede efectuarse en medio acuoso. En tal caso pueden emplearse condiciones hidrotérmicas o condiciones solvotérmicas en términos generales. Por el término "térmico" en el marco de la presente invención debe entenderse un proceso de producción en el que la reacción hacia el material estructural organometálico de la invención se realice en un recipiente presurizado de tal modo que éste se encuentre cerrado durante la reacción y se aplique una temperatura elevada de modo que se genere una presión en el medio de reacción en el recipiente presurizado como resultado de la presión de vapor del disolvente presente.

Sin embargo, la reacción no se efectúa preferentemente en medio acuoso ni tampoco en condiciones solvotérmicas.

La reacción en el proceso de la invención se efectúa preferentemente en presencia de un disolvente no acuoso.

La reacción se efectúa preferentemente a una presión de máximo 2 bares (absoluta). La presión es preferentemente de máximo 1230 mbar (absoluta). De manera principalmente preferida la reacción tiene lugar a presión atmosférica. Sin embargo, aquí pueden presentarse presiones ligeramente subatmosféricas o supraatmosféricas. Por lo tanto, en el marco de la presente solicitud por el término "presión atmosférica" se entiende aquel rango de presiones que resulta de la presión atmosférica presente de manera fáctica  $\pm 150$  mbar.

La reacción puede llevarse a cabo a temperatura ambiente. Sin embargo, esta tiene lugar a temperaturas por encima de la temperatura ambiente. La temperatura es preferentemente mayor a 100 °C. La temperatura es más preferiblemente de máximo 180 °C y más preferible de máximo 150 °C.

Los materiales estructurales organometálicos arriba descritos se realizan de manera típica en agua como disolvente adicionando una base adicional. Esto sirve principalmente para que al emplear un ácido carboxílico polibásico en calidad de compuesto orgánico al menos bidentado, este sea fácilmente soluble en agua. Mediante el uso preferido del disolvente orgánico no acuoso no se requiere emplear una tal sal. No obstante, el disolvente para el proceso de la invención puede seleccionarse de modo que el mismo tenga una reacción básica, aunque esto no es obligatorio para realizar el proceso de la invención.

Asimismo es posible usar una base. Sin embargo, se da preferencia a no usar una base adicional.

También es ventajoso que la reacción pueda efectuarse revolviendo, lo cual también es ventajoso en el caso de un escalamiento.

5 El disolvente orgánico no acuoso es preferentemente un alcohol de C<sub>1-6</sub>, dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF), acetonitrilo, tolueno, dioxano, benceno, clorobenceno, metiletilcetona (MEK), piridina, tetrahidrofurano (THF), acetato de etilo, alcano de C<sub>1-200</sub> opcionalmente 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.

Un alcohol de C<sub>1-6</sub> designa un alcohol con 1 a 6 átomos de C. Ejemplos de éstos son metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, t-butanol, pentanol, hexanol así como mezclas de los mismos.

10 Un alcano de C<sub>1-200</sub> opcionalmente halogenado designa un alcano con 1 a 200 átomos de C, en cuyo caso uno o varios o hasta todos los átomos de hidrógeno pueden estar reemplazados por halógeno, preferentemente cloro o flúor, principalmente cloro. Ejemplos de estos son cloroformo, diclorometano, tetraclorometano, dicloroetano, hexano, heptano, octano y mezclas de los mismos.

Disolventes preferidos son DMF, DEF y NMP. Particularmente se prefiere DMF.

15 El término "no acuoso" se refiere preferentemente a un disolvente que no sobrepasa un contenido máximo de agua de 10 % en peso, más preferible 5 % en peso, aún más preferible 1 % en peso, aún más preferible 0,1 % en peso, particularmente preferible 0,01 % en peso respecto del peso total del disolvente.

Durante la reacción el contenido máximo de agua es preferentemente de 10 % en peso, más preferible de 5 % en peso y aún más preferible de 1 % en peso.

20 El término "disolvente" se refiere a disolvente puro así como a mezclas de diferentes disolventes.

Al paso de reacción de al menos un compuesto metálico con un compuesto orgánico al menos bidentado le sigue preferiblemente un paso de calcinación. La temperatura establecida en este caso es normalmente mayor a 250 °C, preferible 300 a 400 °C.

25 Gracias al paso de calcinación puede retirarse el compuesto orgánico al menos bidentado que se encuentra en los poros.

De manera complementaria o como alternativa, el retiro del compuesto orgánico al menos bidentado (ligando) de los poros del material estructural organometálico poroso de los poros puede efectuarse mediante tratamiento del material estructural formado con un disolvente no acuoso. En tal caso el ligando se retira en una especie de "proceso de extracción" y opcionalmente se reemplaza en el material estructural por una molécula de disolvente. Este método moderado es adecuado principalmente cuando el ligando es un compuesto con punto de ebullición alto.

30 El tratamiento se efectúa preferentemente al menos por 30 minutos y puede realizarse hasta por 2 días, normalmente. Esto puede pasar a temperatura ambiente o a temperatura elevada. Esto se efectúa preferentemente a temperatura elevada, por ejemplo a al menos 40 °C, preferible 60 °C. Más preferiblemente la extracción se efectúa a la temperatura de ebullición del disolvente empleado (bajo reflujo).

35 El tratamiento puede efectuarse en un tanque sencillo mediante formación de lodo y revolviendo el material estructural. También pueden emplearse aparatos para extracción como los aparatos Soxhlet, principalmente aparatos de extracción industriales.

40 Como disolventes adecuados pueden usarse los arriba mencionados, es decir, por ejemplo, alcohol de C<sub>1-6</sub>, dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF), acetonitrilo, tolueno, dioxano, benceno, clorobenceno, metiletilcetona (MEK), piridina, tetrahidrofurano (THF), acetato de etilo, alcano de C<sub>1-200</sub> opcionalmente 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.

Se prefieren metanol, etanol, propanol, acetona, MEK y mezclas de los mismos.

45 Un disolvente de extracción muy particularmente preferido es metanol.

El disolvente usado para la extracción puede ser igual o diferente de aquellos usados para la reacción del, al menos un, compuesto metálico con el, al menos un, compuesto orgánico al menos bidentado. Principalmente en la "extracción" no es obligatoriamente requerido, aunque si preferido, que el disolvente sea anhidro.

50 Otro objeto de la presente invención es el uso de un material estructural organometálico poroso de acuerdo con la invención para la absorción de al menos una sustancia, para su almacenamiento, separación, liberación controlada o conversión química.

La sustancia, al menos una, es preferentemente un gas o una mezcla de gases, en cuyo caso el gas o la mezcla de gases contiene agua gaseosa.

De esta manera es posible principalmente una separación de gases o mezclas de gases en presencia de agua, sin que el agua perturbe la separación en tal sentido que ésta se separe en lugar del gas o de la mezcla de gases.

5 En WO-A 2005/003622, WO-A 2003/064030, WO-A 2005/049484 así como en WO-A 2006/089908 y DE-A 10 2005 012 087 se describen procesos para almacenar con ayuda de materiales estructurales organometálicos. Materiales estructurales se describen en general en WO-A 2005/003622, WO-A 2003/064030, WO-A 2005/049484 así como en WO-A 2006/089908 y DE-A 10 2005 012 087. Los procesos allí descritos también pueden emplearse para el material estructural organometálico de la invención.

10 Procesos para la separación o purificación con ayuda de materiales estructurales organometálicos se describen en términos generales en EP 1 674 555 y DE-A 10 2005 000938 y DE-A 10 2005 022 844. Los procesos allí descritos también pueden emplearse para el material estructural organometálico de la invención.

15 Si el material estructural organometálico poroso de la invención se emplea para almacenamiento, esto se efectúa preferentemente en un rango de temperaturas de -200 °C a +80 °C. Más preferible es un rango de temperaturas de -40 °C a +80 °C.

La sustancia, al menos una, puede ser un gas o líquido. La sustancia es preferentemente un gas.

En el contexto de la presente invención se usan de manera simplificada los términos "gas" y "líquido"; en tal caso las mezclas de gas y las mezclas de líquido y las soluciones líquidas han de entenderse bajo el concepto "gas" y "líquido" respectivamente.

20 Gases preferidos son hidrógeno, gas natural, gas de hulla ("de ciudad"), hidrocarburos, principalmente metano, etano, etino, acetileno, propano, n-butano así como i-butano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, oxígeno, óxidos de azufre, halógenos, haluros de hidrocarburos, NF<sub>3</sub>, SF<sub>6</sub>, amoníaco, boranos, fosfanos, ácido sulfhídrico, aminas, formaldehído, gases nobles, principalmente helio, neón, argón, criptón y xenón.

25 La sustancia, al menos una, puede ser, no obstante, un líquido. Ejemplos de un líquido tal son desinfectantes, disolventes inorgánicos u orgánicos, combustibles, principalmente bencina o diesel, fluidos hidráulicos, refrigerantes, líquidos para frenos o un aceite, principalmente aceite de máquina. El líquido puede ser además hidrocarburos halogenados, alifáticos o aromáticos, cíclicos o acíclicos o mezclas de los mismos. El líquido pueden ser principalmente acetona, acetonitrilo, anilina, anisol, benceno, benzonitrilo, brombenceno, butanol, ter.-butanol, quinolino, clorobenceno, cloroformo, ciclohexano, dietilenglicol, éter de dietilo, dimetilacetamida, dimetilformamida, 30 dimetilsulfóxido, dioxano, ácido acético glacial, anhídrido acético, etanol, carbonato de etileno, dicloruro de etileno, etilenglicol, éter dimetilico de etilenglicol, formamida, hexano, isopropanol, metanol, metoxipropanol, 3-metil-1-butanol, cloruro de metileno, metiletiletona, N-metilformamida, N-metilpirrolidona, nitrobenzoceno, nitrometano, piperidina, propanol, carbonato de propileno, piridina, disulfuro de carbono, sulfolano, tetracloroetano, tetracloruro de carbono, tetrahidrofurano, tolueno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, trietilamina, trietilenglicol, triglicima, agua o 35 mezclas de los mismos.

Además, la sustancia, al menos una, puede ser una sustancia odorífera.

40 La sustancia odorífera es preferentemente un compuesto orgánico o inorgánico volátil que contiene al menos uno de los elementos nitrógeno, fósforo, oxígeno, azufre, flúor, cloro, bromo o yodo o un hidrocarburo insaturado o aromático o un aldehído saturado o insaturado o una cetona. Elementos más preferidos son nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre, cloro, bromo; principalmente se prefieren nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre.

45 La sustancia odorífera es principalmente amoníaco, ácido sulfúrico, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, ozono, aminas cíclicas o acíclicas, tioles, tioéteres, así como aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, ácidos o alcoholes. Particularmente se prefieren amoníaco, ácido sulfhídrico, ácidos orgánicos (preferible ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido isovalérico, ácido caproico, 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 principalmente aldehídos volátiles como butiraldehído, propionaldehído, acetaldehído y formaldehído y además combustibles como bencina, diesel (ingredientes).

50 Las sustancias odoríferas también pueden ser sustancias fragantes que se usan, por ejemplo, para la preparación de perfumes. Como ejemplos pueden mencionarse sustancias fragantes o aceites que liberan tales sustancias fragantes: aceites etéricos, aceite de albahaca, aceite de geranio, aceite de menta, aceite 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 moscatel, aceite de salvia, 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-dimetil-2,6- octadieno, 55 fenilacetaldehído, óxido de rosa, 2-metilpentanoato de etilo, 1-(2,6,6-trimetil-1,3-ciclohexadien-1-il)-2-buten-1-ona,

vainillina de etilo, 2,6-dimetil-2-octenol, 3,7-dimetil-2-octenol, acetato de ter-butilciclohexilo, acetato de anisilo, ciclohexiloxiacetato de alilo, etilolinalool, eugenol, cumarina, acetoacetato de etilo, 4-fenil-2,4,6-trimetil-1,3-dioxano, 4-metilen-3,5,6,6-tetrametil-2-heptanona, tetrahidroafranato de etilo, nitrilo de geranilo, cis-3-hexen-1-ol, acetato de cis-3-hexenilo, carbonato de cis-3-hexenilmetilo, 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, p-ter-butil-alfa-metilhidrocinamaldehído, carboxilato de etil[5.2.1.0]tríciclododecano, geraniol, citronelol, citral, linalool, acetato de linalilo, iononas, feniletanol o mezclas de los mismos.

Para los propósitos de la presente invención, una sustancia odorífera volátil tiene preferiblemente un punto de ebullición o rango de ebullición de menos de 300°C. Más preferible, la sustancia odorífera es un compuesto o mezcla fácilmente volátil. La sustancia olorosa tiene de manera principalmente preferida un punto de ebullición o rango de ebullición de menos de 250°C, más preferiblemente de menos de 230°C, principalmente de menos de 200°C.

Asimismo se da preferencia a sustancias odoríferas que tienen una alta volatilidad. Puede recurrirse a la presión de vapor como una medida de la volatilidad. Para los propósitos de la presente invención, una sustancia odorífera volátil tiene preferiblemente una presión de vapor de más de 0,001 kPa (20°C). Más preferiblemente la sustancia odorífera es un compuesto o mezcla fácilmente volátil. De manera principalmente preferida, la sustancia odorífera tiene una presión de vapor de más de 0,01 kPa (20°C), más preferiblemente una presión de vapor mayor a 0,05 kPa (20°C). Se da particular preferencia a las sustancias odoríferas que tienen una presión de vapor mayor a 0,1 kPa (20°C).

Además, se ha encontrado ventajoso que el material estructural organometálico poroso de la invención puede usarse para preparar un óxido de magnesio. En tal caso el material estructural organometálico de la invención se calienta por encima de su temperatura de descomposición completa.

El calentamiento puede efectuarse mediante métodos conocidos para el experto en la materia. El calentamiento se efectúa normalmente en un horno adecuado para este propósito como, por ejemplo, un horno de mufla. Al usar un horno, también es conveniente que existan posibilidades de poder realizar el calentamiento en presencia de una atmósfera adecuada. Para este propósito, una línea de alimentación para un gas apropiado o mezcla de gases puede instalarse apropiadamente en o sobre el horno de modo que la cámara del horno que comprende el material estructural organometálico poroso de la invención pueda anegarse con el gas o mezcla de gases correspondiente.

El material estructural organometálico poroso de la invención se calienta tanto como sea necesario con el fin de convertir el material estructural organometálico en el correspondiente óxido metálico. Por lo tanto, en tal caso se calienta por encima de la temperatura de descomposición total del material estructural organometálico.

Para los propósitos de la presente invención, la "temperatura de descomposición completa" es la temperatura a la cual el material estructural organometálico poroso comienza a convertirse en el correspondiente óxido de metal. Sin embargo, asimismo es posible que el material estructural organometálico se convierta en el óxido de metal mediante etapas intermedias. Por ejemplo, podría haberse formado un carbonato antes de la formación del óxido de metal. En tal caso, la "temperatura de descomposición completa" es la temperatura necesaria para convertir la etapa intermedia respectivamente en el óxido de metal.

La determinación de la temperatura de descomposición completa se puede llevar a cabo mediante métodos conocidos para el experto en la materia. Por ejemplo, esta temperatura puede determinarse por termogravimetría, en cuyo caso también puede confirmarse la formación del correspondiente óxido de metal mediante análisis paralelos.

La temperatura de descomposición completa la cual es necesaria para producir el correspondiente óxido de metal a partir del material estructural organometálico poroso, típicamente está en el rango de 250°C a 1000°C. La temperatura de descomposición completa preferiblemente está en un rango de 350°C a 800°C. La temperatura de descomposición completa se encuentra de manera principalmente preferida en el rango de 450°C a 650°C.

El calentamiento del material estructural organometálico poroso por lo tanto tiene lugar en la presencia de una atmósfera oxidante con un componente que suministra oxígeno. De esta manera puede asegurarse que haya suficiente oxígeno disponible para convertir el material estructural organometálico poroso en el óxido metálico correspondiente. Esto también puede contribuir principalmente a que "se pasen por alto" las etapas intermedias arriba mencionadas. Tales atmósferas oxidantes pueden obtenerse de manera correspondiente por medio de gases o mezclas de gases que proporcionan oxígeno. Como la mezcla de gases más simple y preferida puede mencionarse aquí el aire el cual normalmente comprende una fracción suficientemente alta de oxígeno molecular. El aire pueden emplearse opcionalmente enriquecido con más oxígeno. Finalmente, asimismo es posible obviamente utilizar oxígeno puro como atmósfera oxidante. Además, también pueden usarse otros gases o mezclas de gases las cuales, por ejemplo, se enriquecen con oxígeno molecular. En tal caso se da particular preferencia a los gases inertes. De esta manera, para generar una atmósfera oxidante al calentar el material estructural organometálico poroso pueden usarse mezclas de gases adecuadas, helio, argón, nitrógeno o mezclas de los mismos, enriquecidas respectivamente con oxígeno.



El material estructural organometálico poroso de la invención puede exponerse a una atmósfera oxidante de tal modo que la atmósfera no cambie durante el calentamiento. El gas o mezcla de gases que circundan el material estructural organometálico poroso no se intercambia, de modo que el componente de la atmósfera que proporciona oxígeno disminuye durante el calentamiento.

- 5 Además es posible mantener aproximadamente constante la atmósfera durante el calentamiento respecto de su componente que proporciona oxígeno alimentando adicionalmente al menos este componente.

10 Sin embargo, durante el calentamiento se prefiere incrementar el componente que proporciona oxígeno. Esto puede efectuarse, por ejemplo, intercambiando la atmósfera por un gas o mezcla de gases con fracción superior de oxígeno. Esto puede efectuarse principalmente de tal modo que a la atmósfera se alimenta oxígeno después del inicio del calentamiento hasta que finalmente se presente una atmósfera de oxígeno pura. El incremento puede efectuarse a pasos o continuamente.

15 Ejemplos, en los que puede tener lugar una reacción química en presencia del material estructural organometálico de la invención son la alcoxilación de monooles y polioles. La realización de tales alcoxilaciones se describen en WO-A 03/035717 y WO-A 2005/03069. Asimismo, el material estructural organometálico poroso de la invención puede emplearse para la epoxidación y la producción de carbonatos de polialquileno y peróxido de hidrógeno. Tales reacciones se describen en WO-A 03/101975, WOA 2004/037895 y en US-A 2004/081611.

### Ejemplo 1

20 Una mezcla de 9,5 g de nitrato de magnesio hexahidrato, 2,78 g de ácido 5-ter.-butilisoftálico y 283 g de dietilformamida (DEF) se revuelven en un matraz de 500 ml bajo atmósfera de N<sub>2</sub> por 24 h a 130 °C. Después la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se filtró el producto resultante, se lavó cuatro veces cada una con 50 ml de acetona y a continuación se secó soplando N<sub>2</sub> por 2 días en un frasco para lavado con una frita.

Resulta un material estructural seco de 2,60 g.

La Fig. 1 muestra el difracto grama de rayos X correspondiente (XRD), donde I indica la intensidad (Lino(Cents)) y 2 $\theta$  describe la escala 2-theta.

- 25 El área específica según Langmuir da como resultado un valor de 326 m<sup>2</sup>/g. Se efectúa una descomposición térmica a cerca de 470 °C.

### Ejemplo comparativo 2

30 Una mezcla de 11,0 g de nitrato de magnesio hexahidrato, 5,00 g de ácido 1,3-bencenodicarboxílico (ácido isoftálico) y dietilformamida (DEF) se revuelve en una autoclave de acero inoxidable de 200 ml con un recubrimiento interno de teflón por 24 h a 130 °C. Después la mezcla se enfría a temperatura ambiente y el producto precipitado se filtra, se lava con N,N-dimetilformamida (2 x 30 ml) y cloroformo (2 x 30 ml) y a continuación se seca al aire.

Resulta un material estructural seco de 7,80 g.

No pudo determinarse un área específica según el método de Langmuir.

### Ejemplo 3

- 35 La Fig. 2 muestra la isoterma de adsorción del material estructural del ejemplo 1 para CO<sub>2</sub> y CO a 313K. La curva superior representa CO<sub>2</sub>, la inferior representa CO. Las curvas demuestran que es posible una separación CO/CO<sub>2</sub>.

**REIVINDICACIONES**

1. Material estructural organometálico poroso formado a partir de iones de  $Mg^{2+}$  a los cuales se enlazan de modo coordinado iones de isoftalato de 5-ter.-butilo y se forma una estructura de armazón.
- 5 2. Material estructural según la reivindicación 1, caracterizado porque éste se presenta como parte de un cuerpo moldeado.
3. Método para producir un material estructural organometálico según la reivindicación 1 o 2, que comprende el paso de  
- reacción de un compuesto de magnesio con ácido 5-ter.-butilisoftálico o con una sal del mismo.
- 10 4. Método según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto de magnesio se genera mediante oxidación anódica del magnesio metálico.
5. Método según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto de magnesio es una sal de magnesio.
6. Uso de un material estructural organometálico según la reivindicación 1 o 2 para la absorción de al menos una sustancia para su almacenamiento, separación o liberación controlada.
7. Uso según la reivindicación 6, caracterizado porque la sustancia es un gas o una mezcla de gases.
- 15 8. Uso según la reivindicación 7, caracterizado porque el gas o la mezcla de gases contiene agua gaseosa.

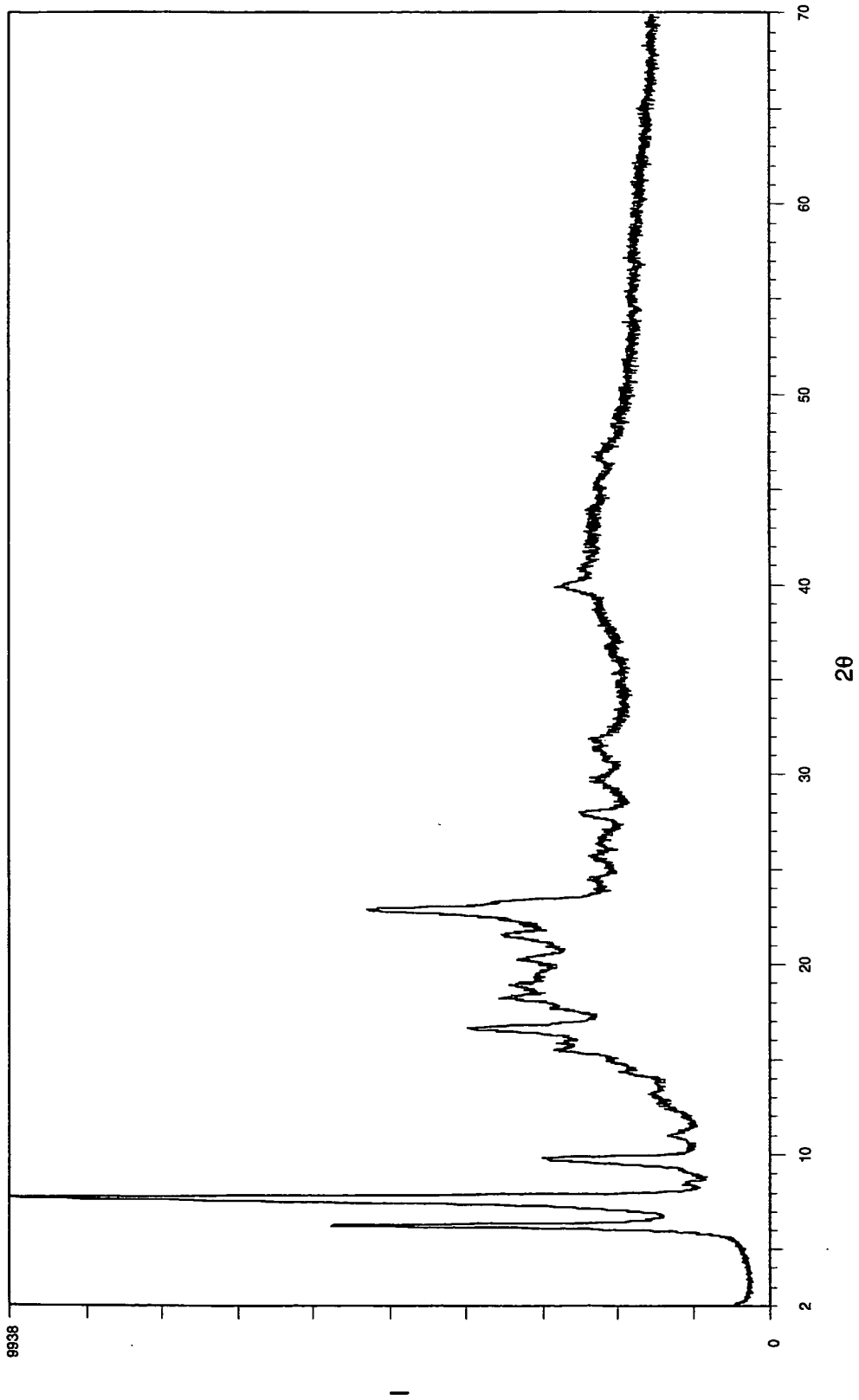


Fig. 1

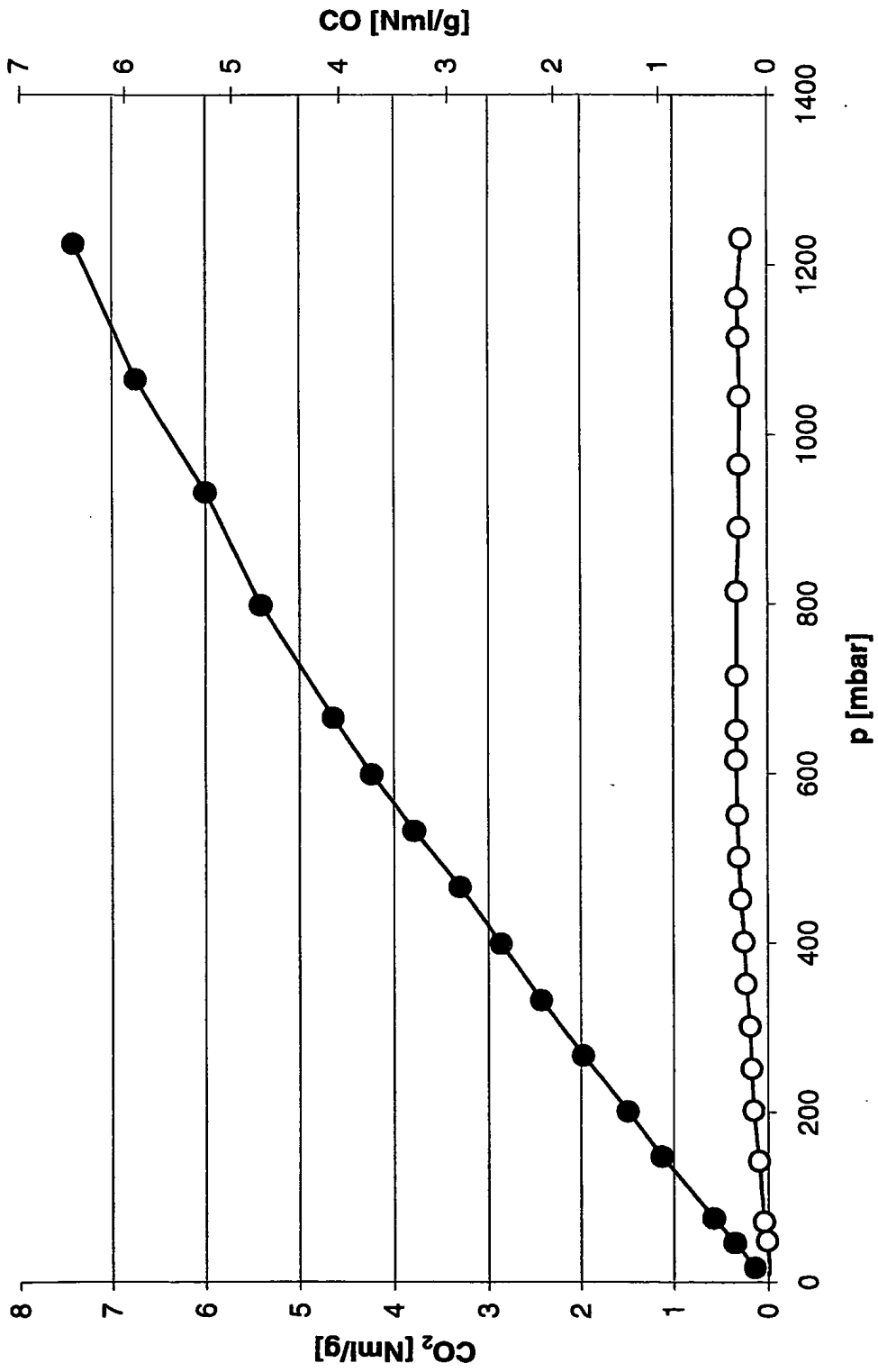


Fig. 2