

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 355**

51 Int. Cl.:

C07C 51/41 (2006.01)

C07C 53/06 (2006.01)

C07F 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2010** **E 10709510 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013** **EP 2408732**

54 Título: **Obtención exenta de disolvente de material estructural organometálico poroso basado en formiato de magnesio**

30 Prioridad:

20.03.2009 EP 09155685

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.04.2013

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

LEUNG, EMI;
MUELLER, ULRICH y
COX, GERHARD

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 400 355 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

Obtención exenta de disolvente de material estructural organometálico poroso basado en formiato de magnesio.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un material estructural organometálico poroso basado en formiato de magnesio.

- 5 Formiato de magnesio como material estructural organometálico poroso constituye un polímero de coordinación organometálico interesante, que es apropiado para la adsorción de gases debido a su porosidad.

Una investigación más cercana de esta sustancia se llevó a cabo, a modo de ejemplo, por J. A. Rood et al., Inorg. Chem. 45 (2006), 5521-5528.

- 10 Del mismo modo, en la WO2009/115513 se describe la obtención de material estructural de formiato de magnesio, así como su empleo para el almacenaje de metano.

En el estado de la técnica citado anteriormente, el material estructural se realiza en N,N-dimetilformamida como disolvente.

- 15 A pesar de los buenos resultados en la obtención de material estructural organometálico poroso basado en formiato de magnesio existe una demanda de otros procedimientos, que evitan en especial la influencia de disolvente, como DMF, y proporcionan el material estructural deseado en buenos rendimientos, y del modo más sencillo posible.

Por consiguiente, una tarea de la presente invención consiste en poner a disposición tal procedimiento.

La tarea se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de un material estructural organometálico poroso basado en formiato de magnesio, que comprende los pasos

- 20 (a) adición de magnesio u óxido de magnesio a ácido fórmico;
(b) agitación de la mezcla de reacción al menos a 75°C;
(c) separación por filtración de la suspensión producida.

- 25 Esto es, se ha descubierto que una síntesis exenta de disolvente conduce a buenos resultados, actuando el ácido fórmico presente en forma líquida tanto como reactivo, como también a modo de disolvente. Tales procedimientos de obtención se denominan típicamente "exentos de disolvente", ya que no se emplea ningún líquido que intervenga en la reacción, que se presenta habitualmente en gran exceso en comparación con los reactivos.

- 30 El concepto "basado en formiato de magnesio" expresará que el esqueleto del material estructural organometálico poroso está constituido por aniones formiato y cationes magnesio. Sin embargo, una parte de formiato se puede presentar también en forma protonada, de modo que el material de esqueleto puede presentar también "vacantes". Además, el material estructural organometálico, debido a su porosidad, puede contener en los poros ácido acético o formiato, o también otras sustancias, que no se deben considerar, no obstante, parte del material estructural.

En el paso (a) del procedimiento según la invención se añade magnesio u óxido de magnesio al ácido fórmico.

- 35 Es preferente llevar a cabo la adición bajo una atmósfera de gas de protección, como una atmósfera de argón. Esto es válido en especial si se emplea magnesio. En tanto se emplee magnesio metálico, éste se presenta preferentemente en forma de virutas de magnesio. La cantidad molar de ácido fórmico en relación con magnesio u óxido de magnesio corresponde preferentemente al menos a un exceso molar de 2,5 veces. Además, el exceso asciende preferentemente a un quintuplo.

La pureza de ácido fórmico asciende preferentemente al menos a un 95 %, más preferentemente al menos a un 98 %, de modo más preferente al menos a un 99 %. En especial se emplea ácido fórmico. Preferentemente, el ácido fórmico es anhidro.

- 40 En especial en el caso de empleo de óxido de magnesio, debido a la reacción exotérmica puede ser necesario un enfriamiento en el paso (a). La adición se efectúa preferentemente de modo que la temperatura ascienda a menos de 100°C, en especial de 50 a 80°C.

- 45 Una vez efectuada la adición se agita la mezcla de reacción formada en el paso (b) del procedimiento según la invención. Esto se efectúa preferentemente al menos durante 30 minutos, de modo más preferente al menos durante 45 minutos, y en especial al menos durante una hora. Esto se efectúa preferentemente en menos de 10 horas, de modo más preferente en menos de 7,5 horas, y en especial en menos de 5 horas.

- 50 La reacción se puede efectuar bajo presión, de modo que sean posibles temperaturas más elevadas que la temperatura de ebullición de ácido fórmico. No obstante, la presión asciende preferentemente a lo sumo a 2 bar (absolutos). No obstante, de modo más preferente, la presión asciende a lo sumo a 1230 mbar (absolutos). La reacción tiene lugar en especial a presión atmosférica. No obstante, en este caso se puede llegar a ligeras

sobrepresiones o ligeros vacíos debido a la instalación. Por lo tanto, en el ámbito de la presente invención se entiende bajo el concepto "presión atmosférica" aquel intervalo de presión que resulta de la presión atmosférica presente de manera efectiva +/- 150 mbar.

5 La agitación en el paso (b) se lleva a cabo al menos a una temperatura de 75°C. No obstante, la temperatura asciende al menos a 90°C. No obstante, de modo más preferente la temperatura asciende a lo sumo a 110°C, en especial es preferente el intervalo de temperaturas de 95 a 105°C. De modo muy especialmente preferente, la agitación en el paso (b) del procedimiento según la invención se efectúa bajo reflujo, en especial a presión atmosférica.

10 Tras el paso (b) del procedimiento según la invención, en el paso (c) del procedimiento según la invención se efectúa un paso de filtración. Debido al material estructural organometálico poroso producido, basado en formiato de magnesio, se produce una suspensión que se filtra correspondientemente. La filtración se efectúa preferentemente en presencia de un disolvente. Este disolvente se puede añadir antes de la filtración, tras la filtración o durante la filtración de la suspensión. La suspensión se efectúa preferentemente con un disolvente, y la mezcla producida de este modo se alimenta a la filtración. En el caso del disolvente se trata preferentemente de acetona.

15 Ejemplos

Ejemplo 1

Obtención de material estructural organometálico basado en formiato de magnesio con ayuda de magnesio metálico

1) 5 g de	virutas de magnesio	(24,3 g/mol) = 205,8 mmoles
2) 100 g de	ácido fórmico	(46,0 g/mol) = 2174 mmoles

20 a) Síntesis: se dispone ácido fórmico bajo argón, y se añaden virutas de magnesio en porciones en el intervalo de 1 h (reacción exotérmica a 40°C). Se agita adicionalmente (aumento de temperatura a 55°C, la disolución se enturbia). Después se calienta a temperatura de reflujo (RF) y se lleva a ebullición 1 h bajo RF.

b) Elaboración: a temperatura ambiente se introduce con agitación la suspensión producida en 250 ml de acetona, y se separa por filtración, lavándose 2 veces con 100 ml de acetona en cada caso.

25 c) Secado: el material estructural se seca en una placa de porcelana 16 h a 130°C y 50 mbar en estufa secadora de vacío.

Color:	incoloro.
Rendimiento:	21,3 g.
Análisis elemental:	C: 20,8 % en peso, H: 1,8 % en peso, O: 56 % en peso, Mg: 21,2 % en peso.
BET:	583 m ² /g según Langmuir.

30

Ejemplo 2

Obtención de material estructural organometálico basado en formiato de magnesio con ayuda de óxido de magnesio

1) 16,6 g de	óxido de magnesio	(40,3 g/mol) = 412 mmoles
2) 120 g de	ácido fórmico	(46,0 g/mol) = 2609 mmoles

35

a) Síntesis: se dispone ácido fórmico en un matraz de cuatro bocas de 0,25 l, y se añade óxido de magnesio cuidadosamente bajo ligera refrigeración (reacción fuertemente exotérmica a 75°C). Después se calienta a 100°C, y se agita 1 h a 100°C.

40 b) Elaboración: a temperatura ambiente se introduce con agitación la suspensión viscosa producida en 300 ml de acetona, y se separa por filtración, lavándose adicionalmente 2 veces con 200 ml de acetona en cada caso (fácilmente filtrable).

c) Secado: en la placa de porcelana se seca el material estructural 16 h a 130°C y 50 mbar en estufa secadora de vacío.

Color:	incoloro.
Rendimiento:	42,3 g.

45

ES 2 400 355 T3

Análisis elemental: C: 20,9 % en peso, H: 1,8 % en peso, O: 56 % en peso, Mg: 21,0 % en peso.

BET: 556 m²/g según Langmuir.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de un material estructural organometálico poroso basado en formiato de magnesio, que contiene los pasos
 - (a) adición de magnesio u óxido de magnesio a ácido fórmico;
 - (b) agitación de la mezcla de reacción al menos a 75°C;
 - (c) separación por filtración de la suspensión producida.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea ácido fórmico con al menos un exceso molar de 2,5 veces referido a magnesio.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se emplea magnesio en forma de virutas de magnesio.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la adición se efectúa bajo atmósfera de gas de protección.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el ácido fórmico presenta una pureza de al menos un 95 %.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la agitación se efectúa al menos 30 minutos.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la agitación se efectúa bajo presión atmosférica.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la agitación se efectúa al menos a 90°C.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque antes de la filtración, o durante la filtración, la suspensión obtenida se pone en contacto con un disolvente.
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el disolvente es acetona.