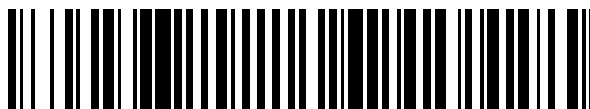


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 323**

51 Int. Cl.:

B01J 20/22 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
C07F 5/06 (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01)
B01J 31/16 (2006.01)
F17C 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2008 E 08750345 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 2150338**

54 Título: **Aminocarboxilatos de aluminio como materiales estructurales organometálicos porosos**

30 Prioridad:

21.05.2007 EP 07108526

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

30.04.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHUBERT, MARKUS;
MÜLLER, ULRICH y
KIENER, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 402 323 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

Aminocarboxilatos de aluminio como materiales estructurales organometálicos porosos

La presente invención se refiere a un material estructural organometálico poroso, a cuerpos moldeados que lo contienen así como a procedimientos para la producción y su uso.

- 5 En el estado de la técnica se conocen materiales estructurales organometálicos porosos. Se caracterizan en particular por su porosidad y a menudo pueden suministrarse a aplicaciones comparables, que se conocen de las zeolitas inorgánicas.

10 Los materiales estructurales organometálicos contienen habitualmente un compuesto orgánico al menos bidentado, unido de manera coordinada a un ión metálico, que junto con el ión metálico representa el esqueleto del material estructural organometálico.

La elección adecuada del metal y/o del compuesto orgánico posibilita una optimización para el campo de aplicación deseado. En este sentido, por ejemplo, la elección del compuesto orgánico puede influir en la distribución de poros. Además, el metal puede contribuir en las operaciones de adsorción.

- 15 Por tanto, existe una necesidad constante de proporcionar materiales estructurales organometálicos especiales, que presenten en particular propiedades excepcionales, que pueden atribuirse a la elección del metal así como del compuesto orgánico.

Además, se ha demostrado que modificando los procedimientos de producción para los materiales estructurales organometálicos pueden obtenerse diferentes materiales estructurales, aunque éstos estén constituidos por el mismo metal y el mismo compuesto orgánico.

- 20 Un ejemplo de este tipo se describe en el documento WO 2008/052916 A1. En este sentido pudo producirse naftalenodicarboxilato de aluminio como material estructural organometálico mediante la variación de las condiciones de reacción, de tal manera que se formó una nueva estructura. El naftalenodicarboxilato de aluminio conocido hasta la fecha como material estructural organometálico presentaba una estructura denominada "MIL-69". Un ejemplo adicional se describe en el documento WO 2008/129051 A2.

- 25 Los materiales estructurales organometálicos a base de aluminio representan materiales interesantes, dado que debido a enlaces de coordinación fuertes pueden obtenerse materiales estructurales organometálicos comparativamente robustos. Además, el ión Al^{3+} debido a su coordinación octaédrica es en principio adecuado para constituir compuestos estructurales tridimensionales. Además las sales de aluminio que pueden utilizarse como sustancia utilizada son fácilmente accesibles y baratas.

- 30 Finalmente, también por el documento US 2008/0121105 A1 se conoce que un material estructural organometálico a base de aluminio y ácido aminotereftálico se encuentra igualmente en una estructura "MIL-53".

Este material estructural se caracteriza en particular por su uso como adsorbente, en particular de dióxido de carbono.

- 35 El documento WO 2007/023134 A1 describe un procedimiento para la producción de materiales estructurales organometálicos que contienen iones metálicos de grupo principal.

A. R. Millward *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005), 17998-17999, describen materiales estructurales organometálicos con una capacidad extremadamente elevada para almacenar dióxido de carbono a temperatura ambiente.

- 40 I. Senkovska *et al.*, Eur. J. Inorg. Chem. 2006, 4564-4569, describen la producción de materiales estructurales organometálicos a base de magnesio con ácido 2,6-naftalenodicarboxílico como ligando bidentado.

T. Loiseau *et al.*, Chem. Eur. J. 10 (2004), 1373-1382, describen la producción de MIL-53.

El documento 2007/131948 A2 describe un procedimiento para la producción de materiales estructurales organometálicos porosos mediante la oxidación de al menos un metal.

- 45 El documento WO 2008/061958 A1 describe un procedimiento para la separación de dióxido de carbono con ayuda de un material estructural organometálico poroso.

El documento WO 2008/062034 describe un procedimiento para la separación de gases con ayuda de materiales estructurales organometálicos porosos, sometiéndose éstos antes de ponerse en contacto a una etapa de activación.

- 5 A pesar de los materiales estructurales conocidos en el estado de la técnica existe una necesidad constante de materiales estructurales alternativos, que presenten propiedades superiores en particular con respecto al almacenamiento y la separación de gases.

En particular existe igualmente una necesidad de procedimientos de producción alternativos, con los que puedan producirse nuevos materiales estructurales organometálicos porosos, que se basen en metales y compuestos orgánicos conocidos.

- 10 Por tanto un objetivo de la presente invención consiste en poner a disposición materiales estructurales y procedimientos de este tipo.

- 15 El objetivo se soluciona mediante un procedimiento para la producción de un material estructural organometálico poroso que contiene un compuesto orgánico al menos bidentado unido de manera coordinada con al menos un ión metálico, siendo el al menos un ión metálico Al^{III} y siendo el compuesto orgánico al menos bidentado un ácido dicarboxílico aromático sustituido al menos con un grupo amino seleccionado del grupo compuesto por ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico y derivados de los mismos, en los que al menos un grupo CH en el anillo está sustituido por nitrógeno, presentando el material estructural en forma de polvo una superficie específica según Langmuir (N_2 , 77 K) de al menos 2500 m^2/g , que contiene la etapa de

- 20 - hacer reaccionar una mezcla de reacción que contiene un compuesto de aluminio(III), un compuesto orgánico al menos bidentado, que es un ácido dicarboxílico aromático sustituido al menos con un grupo amino, seleccionado del grupo compuesto por ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico y derivados de los mismos, en los que al menos un grupo CH en el anillo está sustituido por nitrógeno, o una de sus sales y un disolvente orgánico a una temperatura en el intervalo de desde 75°C hasta 200°C, siendo la razón molar de Al^{III} con respecto al ácido dicarboxílico aromático sustituido inferior a 1.

Además, el objetivo se soluciona mediante un material estructural organometálico poroso que puede obtenerse según el procedimiento de producción según la invención.

- 30 Se encontró que los ácidos dicarboxílicos aromáticos, que están sustituidos con al menos un grupo amino, con aluminio dan como resultado materiales estructurales organometálicos porosos, que no se han descrito hasta el momento, si durante la reacción según el procedimiento según la invención la razón molar de Al^{III} con respecto al ácido dicarboxílico aromático sustituido es < 1 . Los materiales estructurales organometálicos porosos así obtenidos presentan en forma de polvo una superficie específica según Langmuir, que presentan una superficie muy por encima de la superficies correspondientes para los materiales estructurales conocidos en el estado de la técnica a base de Al. Ésta asciende al menos a 2500 m^2/g .

- 35 En el caso del compuesto orgánico al menos bidentado, que está contenido en materiales estructurales organometálicos porosos según la invención, se trata de un ácido dicarboxílico aromático sustituido al menos con un grupo amino seleccionado del grupo compuesto por ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico y derivados de los mismos, en los que al menos un grupo CH en el anillo está sustituido por nitrógeno.

- 40 Estos ácidos pueden encontrarse en el material estructural organometálico como carboxilatos parcial o completamente desprotonados.

- 45 Los derivados de ácido aminotereftálico, en los que al menos un grupo CH en el anillo está sustituido por N, dan como resultado las correspondientes piridinas, piridazinas, pirimidinas o 1,2,4-triazinas. Los derivados de los ácidos naftalenodicarboxílicos son en particular ácidos dicarboxílicos a base de isoquinolina, quinolina, ftalazina, 1,8-naftiridina, quinoxalina, quinazolina, cinolina así como pteridina.

El ácido dicarboxílico aromático puede portar uno o varios, por ejemplo dos, tres o cuatro grupos amino. Sin embargo, preferiblemente el ácido dicarboxílico aromático está sustituido sólo con un grupo amino. Por grupo amino se entiende en el marco de la presente invención el grupo funcional NRR' , en el que R y R' son independientemente entre sí H, CH_3 , C_2H_5 , preferiblemente H.

- 50 Como ácidos dicarboxílicos aromáticos sustituidos se prefieren en particular ácido tereftálico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, en particular ácido tereftálico.

En el caso del ácido dicarboxílico aromático se trata preferiblemente de ácido 2-aminotereftálico.

Por consiguiente, un material estructural organometálico poroso según la invención especialmente preferido está formado por aluminio y ácido 2-aminotereftálico. Éste presenta en el difractograma de rayos X un intervalo de reflexión basal de $2^\circ < 2\theta < 7^\circ$. Preferiblemente en el intervalo de $2,5^\circ < 2\theta < 4^\circ$.

- 5 Preferiblemente más del 40% de las 10 reflexiones más altas se encuentran a $2\theta < 10^\circ$, más preferiblemente más del 60%.

La composición elemental asciende en este sentido para 2-aminotereftalato de Al preferiblemente a menos del 12% en peso, más preferiblemente a menos del 10,5% en peso, en particular en el intervalo de desde el 8,0 hasta el 9,5% en peso de Al y más del 30% en peso, preferiblemente en el intervalo de entre el 35% en peso y el 43% en peso de C.

En el marco de la presente invención se denomina reflexión basal a aquella reflexión en el difractograma de rayos X (XRD) que provoca el pico más alto.

En este sentido el difractograma puede determinarse de la siguiente manera: la muestra se introduce como polvo en el recipiente de muestra de un aparato disponible comercialmente (difractómetro Siemens D-5000 o Bruker D8-Advance). Como fuente de radiación se utiliza radiación Cu-K α con diafragmas primarios y secundarios variables y monocromador secundario. La detección de la señal tiene lugar a través de un detector de centelleo (Siemens) o de semiconductor Solex (Bruker). El intervalo de medición para 2θ se selecciona normalmente entre 2° y 70° . El paso angular asciende a $0,02^\circ$, el tiempo de medición por paso angular normalmente a 2-4 s. Durante la evaluación se diferencian las reflexiones del ruido de fondo por una intensidad de señal al menos 3 veces mayor. El análisis superficial puede tener lugar manualmente, aplicando una línea basal a las reflexiones individuales. Alternativamente pueden utilizarse programas tales como por ejemplo "Topas-Profile" de la empresa Bruker, teniendo lugar la adaptación al fondo entonces preferiblemente a través de un polinomio de 1^{er} grado automáticamente en el software.

El material estructural organometálico según la invención puede encontrarse en forma de polvo o como aglomerado.

El material estructural organometálico poroso según la invención puede usarse como tal en forma de polvo o se transforma en un cuerpo moldeado.

Por consiguiente un aspecto adicional de la presente invención es que el material estructural organometálico poroso según la invención se encuentre como polvo.

En consecuencia, un aspecto adicional de la presente invención es un cuerpo moldeado que contiene el material estructural organometálico poroso según la invención.

La producción de cuerpos moldeados a partir de materiales estructurales organometálicos se describe por ejemplo en el documento WO-A 03/102000.

Procedimientos preferidos para la producción de cuerpos moldeados son en este sentido la formación de barras o la formación de comprimidos. En la producción de cuerpos moldeados el material estructural puede presentar materiales adicionales, tal como por ejemplo aglutinantes, lubricantes u otros aditivos, que se añaden durante la producción. Igualmente es concebible que el material estructural presente componentes adicionales, tales como por ejemplo adsorbentes tales como carbón activo o similares.

Con respecto a las posibles geometrías de los cuerpos moldeados no existe esencialmente ninguna limitación. Por ejemplo pueden mencionarse, entre otros, aglomerados tales como por ejemplo aglomerados en forma de disco, pastillas, bolas, producto granulado, productos extruidos tales como por ejemplo barras, panales, rejillas o cuerpos huecos.

Para la producción de estos cuerpos moldeados son posibles básicamente todos los procedimientos adecuados. En particular se prefieren los siguientes modos de realizar el procedimiento:

- Amasar/triturar el material estructural solo o junto con al menos un aglutinante y/o al menos un agente de formación de pasta y/o al menos un compuesto de molde obteniendo una mezcla; conformar la mezcla obtenida por medio de al menos un método adecuado tal como por ejemplo extrusión; lavar y/o secar y/o calcinar opcionalmente el producto extruido; confeccionar adicionalmente.
- Formar comprimidos junto con al menos un aglutinante y/u otra sustancia auxiliar.

- Aplicar el material estructural sobre al menos un material de soporte dado el caso poroso. El material obtenido puede entonces procesarse adicionalmente según el método descrito anteriormente para dar un cuerpo moldeado.

- Aplicar el material estructural sobre al menos un sustrato dado el caso poroso.

5 El amasado/la trituration y la conformación pueden tener lugar según cualquier procedimiento adecuado, tal como se describe por ejemplo en Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, tomo 2, págs. 313 y siguientes (1972).

10 Por ejemplo el amasado/la trituration y/o la conformación pueden tener lugar por medio de una prensa de émbolo, prensa de cilindros en presencia o ausencia de al menos un material aglutinante, formación de compuestos, aglomeración, formación de comprimidos, extrusión, coextrusión, espumación, hilatura, recubrimiento, granulación, preferiblemente granulación por pulverización, atomización, secado por pulverización o una combinación de dos o más de estos métodos.

De manera muy especialmente preferida se producen aglomerados y/o comprimidos.

15 El amasado y/o la conformación pueden tener lugar a temperaturas elevadas tal como por ejemplo en el intervalo de desde temperatura ambiente hasta 300°C y/o a presión elevada tal como por ejemplo en el intervalo de desde presión normal hasta algunos cientos de bares y/o en una atmósfera de gas protector tal como por ejemplo en presencia al menos un gas noble, nitrógeno o una mezcla de dos o más de los mismos.

20 El amasado y/o la conformación se realizan según una forma de realización adicional añadiendo al menos un aglutinante, pudiendo utilizarse como aglutinante básicamente cualquier compuesto químico que garantice la viscosidad deseada para el amasado y/o la conformación de la masa que va a amasarse y/o conformarse. En consecuencia, en el sentido de la presente invención pueden ser aglutinantes tanto compuestos que aumentan la viscosidad como compuestos que reducen la viscosidad.

25 Como aglutinantes preferidos, entre otros, pueden mencionarse por ejemplo óxido de aluminio o aglutinantes que contienen óxido de aluminio, tal como se describen por ejemplo en el documento WO 94/29408, dióxido de silicio, tal como se describe por ejemplo en el documento EP 0 592 050 A1, mezclas de dióxido de silicio y óxido de aluminio, tal como se describen por ejemplo en el documento WO 94/13584, minerales arcillosos, tal como se describen por ejemplo en el documento JP 03-037156 A, por ejemplo montmorillonita, caolín, bentonita, halloysita, dickita, nacrita y anauxita, alcoxisilanos, tal como se describen por ejemplo en el documento EP 0 102 544 B1, por ejemplo tetraalcóxisilanos tal como por ejemplo tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetrabutoxisilano, o por ejemplo trialcóxisilanos tales como por ejemplo trimetoxisilano, trietoxisilano, tripropoxisilano, tributoxisilano, alcoxititanatos, por ejemplo tetraalcóxititanatos tales como por ejemplo tetrametoxititanato, tetraetoxititanato, tetrapropoxititanato, tetrabutoxititanato, o por ejemplo trialcóxititanatos tales como por ejemplo trimetoxititanato, trietoxititanato, tripropoxititanato, tributoxititanato, alcoxizirconatos, por ejemplo tetraalcóxizirconatos tales como por ejemplo tetrametoxizirconato, tetraetoxizirconato, tetrapropoxizirconato, tetrabutoxizirconato, o por ejemplo trialcóxizirconatos tales como por ejemplo trimetoxizirconato, trietoxizirconato, tripropoxizirconato, tributoxizirconato, silicasoles, sustancias anfífilas y/o grafitos.

40 Como compuesto que aumenta la viscosidad puede utilizarse por ejemplo también, dado el caso además de los compuestos mencionados anteriormente, un compuesto orgánico y/o un polímero hidrófilo tal como por ejemplo celulosa o un derivado de celulosa tal como por ejemplo metilcelulosa y/o un poliacrilato y/o un polimetacrilato y/o un poli(alcohol vinílico) y/o una polivinilpirrolidona y/o un poliisobuteno y/o un politetrahidrofurano y/o un poli(óxido de etileno).

45 Como agente de formación de pasta puede utilizarse, entre otros, preferiblemente agua o al menos un alcohol tal como por ejemplo monoalcohol con de 1 a 4 átomos de C tal 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 alcoholes mencionados o un alcohol polivalente tal como por ejemplo un glicol, preferiblemente un alcohol polivalente miscible con agua, solo o como mezcla con agua y/o al menos uno de los alcoholes monovalentes mencionados.

50 Aditivos adicionales, que pueden utilizarse para el amasado y/o la conformación, son, entre otros, aminos o derivados de amina tales como por ejemplo compuestos de tetraalquilamonio o aminoalcoholes y compuestos que contienen carbonato tales como por ejemplo carbonato de calcio. Tales aditivos adicionales se describen por ejemplo en el documento EP 0 389 041 A1, el documento EP 0 200 260 A1 o el documento WO 95/19222.

La secuencia de los aditivos tal como compuesto de molde, aglutinante, agente de formación de pasta, sustancia que aumenta la viscosidad básicamente no es crítica durante la conformación y el amasado.

Según una forma de realización preferida adicional el cuerpo moldeado obtenido según el amasado y/o la conformación se somete al menos a un secado, que se realiza en general a una temperatura en el intervalo de desde 25 hasta 500°C, preferiblemente en el intervalo de desde 50 hasta 500°C y de manera especialmente preferible en el intervalo de desde 100 hasta 350°C. Igualmente es posible secar a vacío o bajo una atmósfera de gas protector o mediante secado por pulverización.

Según una forma de realización especialmente preferida en el marco de esta operación de secado se elimina al menos uno de los compuestos añadidos como aditivos al menos parcialmente del cuerpo moldeado.

El material estructural organometálico según la invención contiene poros, en particular micro y/o mesoporos. Se definen como microporos aquéllos con un diámetro de 2 nm o inferior y los mesoporos se definen por un diámetro en el intervalo de desde 2 hasta 50 nm (Pure & Appl. Chem. 57 (1985) 603-619). La presencia de micro y/o mesoporos puede comprobarse con ayuda de mediciones de sorción, determinando estas mediciones la capacidad de absorción de los materiales estructurales organometálicos para nitrógeno a 77 Kelvin (según Langmuir) según las normas DIN 66131 y/o DIN 66134.

La superficie específica (calculada según el modelo de Langmuir (normas DIN 66131, 66134)) para el material estructural organometálico según la invención en forma de polvo asciende preferiblemente a al menos 2600 m²/g, más preferiblemente al menos 2700 m²/g, más preferiblemente al menos 2800 m²/g, aún más preferiblemente al menos 2900 m²/g, aún más preferiblemente al menos 3000 m²/g y de manera especialmente preferible al menos 3100 m²/g.

Los cuerpos moldeados a partir del material estructural organometálico según la invención pueden tener una superficie específica menor; sin embargo, preferiblemente de al menos 500 m²/g, más preferiblemente al menos 600 m²/g, aún más preferiblemente al menos 700 m²/g, en particular al menos 800 m²/g.

La distribución de poros medida con Ar según el método BJH presenta preferiblemente un máximo en el intervalo de desde 20 Å hasta 50 Å, más preferiblemente de desde 30 hasta 45 Å.

La porosidad (determinada con Ar) para todos los poros con un diámetro < 4026,7 Å se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 0,6 hasta 1,5 ml/g, más preferiblemente de 0,8 a 1,5 ml/g, en particular de 0,9 a 1,2 ml/g.

El compuesto de aluminio puede generarse mediante la oxidación anódica de aluminio metálico. En tal caso, el material estructural organometálico poroso según la invención se produce de un modo al menos parcialmente electroquímico. Procedimientos para la producción electroquímica de materiales estructurales organometálicos porosos se describen en el documento WO-A 2005/049892. También la generación del compuesto de aluminio para el material estructural organometálico poroso según la invención puede realizarse de esta manera.

En la producción electroquímica del material estructural organometálico poroso según la invención se prefiere que la redeposición catódica del ión aluminio se evite al menos parcialmente mediante al menos una de las siguientes medidas:

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

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

(iii) la utilización de un cátodo con un sobrepotencial de hidrógeno adecuado.

El procedimiento puede realizarse en una célula electrolítica sin división. Células especialmente adecuadas son células de ranura o células de placas apiladas. Éstas pueden estar conectadas de manera bipolar. Como medio de reacción son adecuados por 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 sentido la sal conductora puede presentar como componente catiónico un amonio cuaternario y como componente aniónico un alcóxidosulfato. El contenido en sólidos total debe encontrarse en el intervalo de mayor o igual al 0,5% en peso.

La reacción en el procedimiento según la invención para la producción del material estructural organometálico según la invención puede tener lugar también de manera clásica. En este sentido el compuesto de aluminio es normalmente una sal de aluminio.

La sal de aluminio puede encontrarse en forma de un alcoholato, acetato, halogenuro, sulfato, como sal de un

ácido orgánico o inorgánico que contiene oxígeno o 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.

- 5 Un halogenuro 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.

- 10 Compuestos de aluminio preferidos adicionalmente son sales de aluminio inorgánicas tales 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 dado el caso agua de hidratación. Como compuesto de aluminio se prefieren los hidratos de cloruro, de nitrato así como de sulfato, en particular el del cloruro.

- 15 La reacción en el procedimiento según la invención para la producción del material estructural organometálico poroso según la invención tiene lugar al menos en presencia de un disolvente orgánico.

En este sentido pueden utilizarse condiciones solvotérmicas. Por el término "térmico" debe entenderse en el marco de la presente invención un procedimiento de producción, en el que la reacción para dar el material estructural organometálico poroso según la invención se realiza en un tanque de presión de tal manera que éste está cerrado durante la reacción y se aplica una temperatura elevada, de modo que debido a la presión de vapor del disolvente existente se genera una presión dentro del medio de reacción en el tanque de presión.

- 20

Preferiblemente la reacción no tiene lugar en medio que contiene agua y tampoco en condiciones solvotérmicas.

La reacción en el procedimiento según la invención tiene lugar por consiguiente preferiblemente en presencia de un disolvente no acuoso.

- 25 La reacción tiene lugar preferiblemente a una presión de como máximo 2 bares (absolutos). Sin embargo, la presión asciende preferiblemente a como máximo 1230 mbars (absolutos). En particular la reacción tiene lugar preferiblemente a presión atmosférica. Sin embargo, en este sentido, condicionado por los aparatos, pueden producirse ligeras sobrepresiones o subpresiones. Por tanto, en el marco de la presente invención por el término "presión atmosférica" debe entenderse aquel intervalo de presión, que resulta de la presión atmosférica real existente ± 150 mbars.

- 30

La reacción tiene lugar en un intervalo de temperatura de desde 75°C hasta 200°C. La temperatura se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 80°C hasta 150°C. La temperatura se encuentra más preferiblemente en un intervalo de desde 85°C hasta 135°C.

- 35 En el procedimiento según la invención la razón molar (tras la adición completa) de Al^{III} y del ácido dicarboxílico aromático sustituido asciende a menos de 1. Esta razón asciende preferiblemente a menos de 0,85, en particular a menos de 0,7.

El contenido en Al en la mezcla de reacción asciende a este respecto preferiblemente a menos de 0,2 mol/l, más preferiblemente a menos de 0,16 mol/l, aún más preferiblemente a menos de 0,1 mol/l y en particular a menos de 0,05 mol/l con respecto al volumen total de la mezcla de reacción.

- 40 La mezcla de reacción puede presentar además una base. Ésta sirve en particular para que en caso de utilizar el ácido carboxílico como compuesto orgánico al menos bidentado, éste sea fácilmente soluble. Por el uso de un disolvente orgánico a menudo no es necesario utilizar una base de este tipo. No obstante, el disolvente para el procedimiento según la invención puede seleccionarse de tal manera que éste reaccione de manera básica como tal, lo que sin embargo no tiene que ser obligatorio para la realización del procedimiento según la invención.

- 45 Igualmente puede utilizarse una base. Sin embargo se prefiere que no se utilice ninguna base adicional.

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

5 El disolvente orgánico (no acuoso) es preferiblemente un alcohol C₁₋₆, dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-diethylformamida (DEF), N,N-dimetilacetamida (DMAC), acetonitrilo, tolueno, dioxano, benceno, clorobenceno, metiletil cetona (MEK), piridina, tetrahidrofurano (THF), éster etílico del ácido acético, alcano C₁₋₂₀₀ dado el caso halogenado, sulfolano, glicol, N-metilpirrolidona (NMP), gamma-butirolactona, alcoholes alicíclicos tales como ciclohexanol, cetonas, tales como acetona o acetilacetona, ciclocetonas, tales como ciclohexanona, sulfoleno o mezclas de los mismos. Se prefieren disolventes con un punto de ebullición de al menos 100°C en condiciones normales.

10 Un alcohol C₁₋₆ designa un alcohol con de 1 a 6 átomos de C. Ejemplos de los mismos son metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, t-butanol, pentanol, hexanol así como mezclas de los mismos.

15 Un alcano C₁₋₂₀₀ dado el caso halogenado designa un alcano con de 1 a 200 átomos de C, pudiendo estar sustituidos uno o varios hasta todos los átomos de hidrógeno por halógeno, preferiblemente cloro o flúor, en particular cloro. Ejemplos de los mismos son cloroformo, diclorometano, tetraclorometano, dicloroetano, hexano, heptano, octano así como mezclas de los mismos.

Disolventes preferidos son DMF, DEF, DMAC o una mezcla de las mismas. Se prefiere especialmente DMF.

El término "no acuoso" se refiere preferiblemente a un disolvente que no supera un contenido en agua máximo del 10% en peso, más preferiblemente del 5% en peso, aún más preferiblemente del 1% en peso, más preferiblemente del 0,1% en peso, de manera especialmente preferible del 0,01% en peso con respecto al peso total del disolvente.

20 El contenido en agua máximo durante la reacción asciende preferiblemente al 10% en peso, más preferiblemente al 5% en peso y aún más preferiblemente al 1% en peso.

El término "disolventes" se refiere a disolventes puros así como a mezclas de diferentes disolventes.

25 Además a la etapa de procedimiento de la reacción del al menos un compuesto metálico con el al menos un compuesto orgánico al menos bidentado le puede seguir una etapa de calcinación. La temperatura ajustada en este sentido asciende normalmente a más de 250°C, preferiblemente de 300 a 400°C.

Debido a la etapa de calcinación puede eliminarse el compuesto orgánico al menos bidentado que se encuentra en los poros.

30 Complementaria o alternativamente a esto la eliminación del compuesto orgánico al menos bidentado (ligando) de los poros del material estructural organometálico poroso puede tener lugar mediante el tratamiento del material estructural formado con un disolvente no acuoso. En este sentido se elimina el ligando en una especie de "procedimiento de extracción" y se sustituye dado el caso en el material estructural por una molécula de disolvente.

35 El tratamiento tiene lugar preferiblemente al menos durante 30 minutos y puede realizarse normalmente durante hasta 7 días. Esto puede tener lugar a temperatura ambiente o temperatura elevada. Preferiblemente esto tiene lugar a temperatura elevada, por ejemplo a al menos 40°C, preferiblemente 60°C. Además preferiblemente la extracción tiene lugar a la temperatura de ebullición del disolvente utilizado (a reflujo).

El tratamiento puede tener lugar en una caldera sencilla mediante la suspensión y agitación del material estructural. También pueden utilizarse aparatos de extracción tales como aparatos Soxhlet, en particular aparatos de extracción técnicos.

40 Como disolventes adecuados pueden usarse los mencionados anteriormente, es decir por ejemplo alcohol C₁₋₆, dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-diethylformamida (DEF), N,N-dimetilacetamida (DMAC), acetonitrilo, tolueno, dioxano, benceno, clorobenceno, metiletil cetona (MEK), piridina, tetrahidrofurano (THF), éster etílico del ácido acético, alcano C₁₋₂₀₀ dado el caso halogenado, sulfolano, glicol, N-metilpirrolidona (NMP), gamma-butirolactona, alcoholes alicíclicos tales como ciclohexanol, cetonas, tales como acetona o acetilacetona, ciclocetonas, tales como ciclohexanona o mezclas de los mismos.

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

Un disolvente de extracción muy especialmente preferido es metanol.

El disolvente usado para la extracción puede ser igual o diferente al usado para la reacción del al menos un

compuesto metálico con el al menos un compuesto orgánico al menos bidentado. En la "extracción" no es obligatoriamente necesario pero preferible, que el disolvente esté libre de agua.

Un objeto adicional de la presente invención es el uso de un material estructural organometálico poroso según la invención o de un cuerpo moldeado que contiene el mismo para el almacenamiento o la separación de gases.

- 5 El término gas comprende tanto gases puros como mezclas de gases.

Procedimientos para el almacenamiento con ayuda de materiales estructurales organometálicos se describen en general en los documentos WO-A 2005/003622, WO-A 2003/064030, WO-A 2005/049484, WO-A 2006/089908 así como DE-A 10 2005 012 087. Los procedimientos descritos en los mismos pueden utilizarse también para el material estructural organometálico según la invención.

- 10 Procedimientos para la separación o depuración con ayuda de materiales estructurales organometálicos se describen en general en los documentos EP-A 1 674 555, DE-A 10 2005 000938 y en la solicitud de patente alemana con el número de solicitud DE-A 10 2005 022 844. Los procedimientos descritos en los mismos pueden utilizarse también para el material estructural organometálico según la invención.

- 15 Siempre que el material estructural organometálico poroso según la invención se utilice para el almacenamiento, éste tiene lugar preferiblemente en un intervalo de temperatura de desde -200°C hasta +80°C. Se prefiere más un intervalo de temperatura de desde -40°C hasta +80°C. En particular se prefiere el almacenamiento a temperatura ambiental, tal como temperatura ambiente.

- 20 Gases preferidos son hidrógeno, gas natural, gas de ciudad, hidrocarburos, en particular 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, hidrocarburos halogenados, NF_3 , SF_6 , amoníaco, boranos, fosfanos, ácido sulfhídrico, aminas, formaldehído, gases nobles, en particular helio, neón, argón, criptón así como xenón.

- 25 De manera especialmente preferible en el caso del gas se trata de dióxido de carbono, que se separa de una mezcla de gases que contiene dióxido de carbono. A este respecto la mezcla de gases presenta preferiblemente además de dióxido de carbono al menos H_2 , CH_4 o monóxido de carbono. A este respecto la mezcla de gases presenta en particular además de dióxido de carbono monóxido de carbono. Se prefieren muy especialmente mezclas que contienen al menos un 10 y como máximo un 45% en volumen de dióxido de carbono y al menos un 30 y como máximo un 90% en volumen de monóxido de carbono.

- 30 Una forma de realización preferida es la adsorción por cambio de presión con varios reactores de adsorción paralelos, consistiendo el material a granel de adsorbente total o parcialmente en el material según la invención. La fase de adsorción tienen lugar para la separación de CO_2/CO preferiblemente a una presión parcial de CO_2 de desde 0,6 hasta 3 bares y una temperatura de al menos 20, sin embargo como máximo de 70°C. Para la desorción del dióxido de carbono adsorbido se reduce habitualmente la presión total del reactor de adsorción en cuestión hasta valores de entre 100 mbares y 1 bares.

- 35 Además se prefiere el uso del material estructural según la invención para almacenar un gas a una presión mínima de 100 bares (absolutos). Más preferiblemente la presión mínima asciende a 200 bares (absolutos), en particular 300 bares (absolutos). En este sentido en el caso del gas se trata de manera especialmente preferible de hidrógeno o metano. A este respecto son lógicas en particular presiones para H_2 de hasta 350 bares (absolutos), además hasta 700 bares (absolutos).

Ejemplos

- 40 **Ejemplo 1:** Producción de un material estructural de $\text{Al}-(\text{NH}_2)\text{BDC}$ según la invención

- 45 Se suspenden 5,89 g de ácido aminotereftálico y 4,62 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 250 ml de DMF en un matraz de vidrio ($n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{ácido aminotereftálico}) = 0,59$), se calientan con agitación hasta 130°C y se mantienen 24 h en estas condiciones. Se filtra el sedimento de color amarillo que precipita tras aproximadamente 1 h y se lava con 2 x 100 ml de DMF y 3 x 100 ml de metanol. A continuación se seca la torta de filtrado durante 16 h a 100°C en una estufa de secado a vacío (rendimiento 8,8 g).

El difractograma de rayos X (XRD) puede verse en la figura 1 y se diferencia claramente del de la estructura MIL-53. En este sentido en la figura 1 se representa la intensidad I (Lin(counts)) como función de la escala 2 Theta (2θ).

Las reflexiones más altas con la reflexión basal se observan a un ángulo (2θ) de 3-4°. La superficie determinada con N_2 (según Langmuir) asciende a 2888 m^2/g .

Ejemplo 2: Producción de un material estructural de $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{BDC}$ según la invención

5 Se suspenden 23,56 g de ácido aminotereftálico y 18,48 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 500 ml de DMF en un matraz de vidrio ($n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{ácido aminotereftálico}) = 0,59$), se calientan con agitación hasta 130°C y se mantienen durante 48 h en estas condiciones. Se filtra el sedimento de color amarillo precipitado tras aproximadamente 1 h y se lava con 2 x 200 ml de DMF y 3 x 200 ml de metanol. A continuación se seca la torta de filtrado durante 16 h a 100°C en una estufa de secado a vacío (rendimiento 22,0 g).

El XRD es igual al del ejemplo 1 y se diferencia claramente del de la estructura MIL-53: las reflexiones más altas con la reflexión basal se observan a un ángulo (2θ) de 3 - 4° .

La superficie determinada con N_2 (según Langmuir) asciende a $3472 \text{ m}^2/\text{g}$.

10 El análisis elemental da como resultado la siguiente composición: Al un 8,8% en peso, H un 4,7% en peso, C un 37,9% en peso y un 5,0% en peso de N. Además se encuentra un 2,3% en peso de Cl, que se atribuye a las impurezas restantes de la mezcla de síntesis. La cantidad residual es oxígeno.

Ejemplo comparativo 3: Producción de un $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{BDC-MOF}$ con estructura MIL-53

15 Se suspenden 5,89 g de ácido aminotereftálico y 15,8 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 250 ml de DMF en un matraz de vidrio ($\text{Al}^{3+} : \text{ácido aminotereftálico} = 2,01$), se calientan con agitación hasta 130°C y se mantienen 24 h en estas condiciones. Se filtra el sedimento de color amarillo precipitado tras aproximadamente 1 h y se lava con 2 x 100 ml de DMF y 3 x 100 ml de metanol. A continuación se seca la torta de filtrado durante 16 h a 100°C en una estufa de secado a vacío (rendimiento 8,8 g).

20 Mediante el XRD puede identificarse la sustancia moderadamente cristalina como estructura MIL-53 con una constante reticular ligeramente modificada.

La superficie determinada con N_2 (según Langmuir) asciende únicamente a $961 \text{ m}^2/\text{g}$.

25 El análisis elemental da como resultado la siguiente composición: Al un 14,0% en peso, H un 3,8% en peso, C un 29,7% en peso y un 4,7% en peso de N. Además se encuentra un 1,3% en peso de Cl, que se atribuye a las impurezas restantes de la mezcla de síntesis. La cantidad residual es oxígeno. La razón Al:C es en esta estructura claramente diferente a la del ejemplo 2.

Ejemplo comparativo 4: Producción de un $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{BDC-MOF}$ con estructura MIL-53

30 Se suspenden 17,7 g de ácido aminotereftálico y 13,8 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 250 ml de DMF en un matraz de vidrio (contenido en Al en la mezcla de síntesis: $0,23 \text{ mol/l}$), se calientan con agitación hasta 130°C y se mantienen durante 3 h en estas condiciones. Se filtra el sedimento de color amarillo precipitado tras aproximadamente 1 h y se lava con 2 x 100 ml de DMF y 3 x 100 ml de metanol. A continuación se seca la torta de filtrado durante 16 h a 100°C en una estufa de secado a vacío (rendimiento 7,9 g).

Mediante el XRD (figura 2) puede identificarse la sustancia muy cristalina como la estructura MIL-53 con una constante reticular ligeramente modificada. La superficie determinada con N_2 (según Langmuir) asciende sólo a $36 \text{ m}^2/\text{g}$.

35 En este sentido en la figura 2 también se representa la intensidad I (Lin(counts)) como función de la escala 2 Theta (2θ).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de un material estructural organometálico poroso que contiene un compuesto orgánico al menos bidentado unido de manera coordinada con al menos un ión metálico, siendo el al menos un ión metálico Al^{III} y siendo el compuesto orgánico al menos bidentado un ácido dicarboxílico aromático sustituido al menos con un grupo amino seleccionado del grupo compuesto por ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico y derivados de los mismos, en los que al menos un grupo CH en el anillo está sustituido por nitrógeno, presentando el material estructural en forma de polvo una superficie específica según Langmuir (N_2 , 77 K) de al menos $2500 \text{ m}^2/\text{g}$, que contiene la etapa de
 - hacer reaccionar una mezcla de reacción que contiene un compuesto de aluminio(III), un compuesto orgánico al menos bidentado, que es un ácido dicarboxílico aromático sustituido al menos con un grupo amino, seleccionado del grupo compuesto por ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico y derivados de los mismos, en los que al menos un grupo CH en el anillo está sustituido por nitrógeno, o una de sus sales y un disolvente orgánico a una temperatura en el intervalo de desde 75°C hasta 200°C , siendo la razón molar de Al^{III} con respecto al ácido dicarboxílico aromático sustituido inferior a 1.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente orgánico es N,N-dimetilformamida, N,N-diethylformamida, N,N-dimetilacetamida o una mezcla de las mismas.
3. Material estructural organometálico poroso que puede obtenerse según un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2.
- 20 4. Material estructural según la reivindicación 3, caracterizado porque el ácido dicarboxílico aromático está sustituido con un grupo amino.
5. Material estructural según la reivindicación 3 ó 4, caracterizado porque el ácido dicarboxílico aromático sustituido es ácido tereftálico o ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.
6. Material estructural según una de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado porque el ácido dicarboxílico aromático es ácido 2-aminotereftálico.
- 25 7. Material estructural según la reivindicación 6, caracterizado porque la reflexión basal en el difractograma de rayos X se encuentra en el intervalo de desde $2^\circ < 2\theta < 7^\circ$.
8. Cuerpo moldeado que contiene un material estructural organometálico según una de las reivindicaciones 3 a 7.
9. Uso de un material estructural organometálico según una de las reivindicaciones 3 a 7 o cuerpo moldeado según la reivindicación 8 para el almacenamiento de gases.
- 30 10. Uso de un material estructural organometálico según una de las reivindicaciones 3 a 7 o cuerpo moldeado según la reivindicación 8 para la separación de gases.

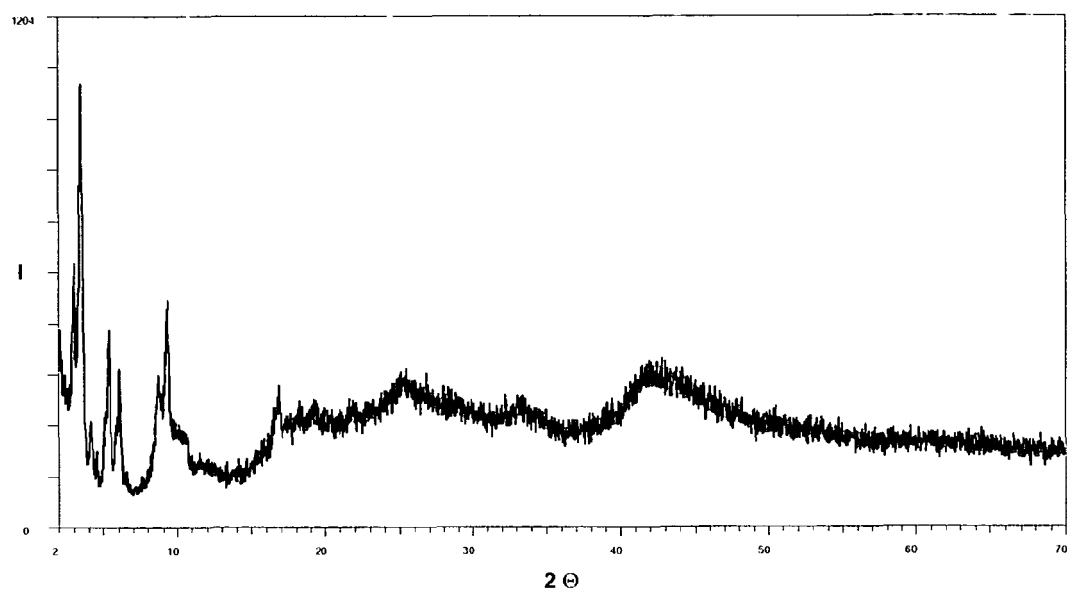


Fig. 1

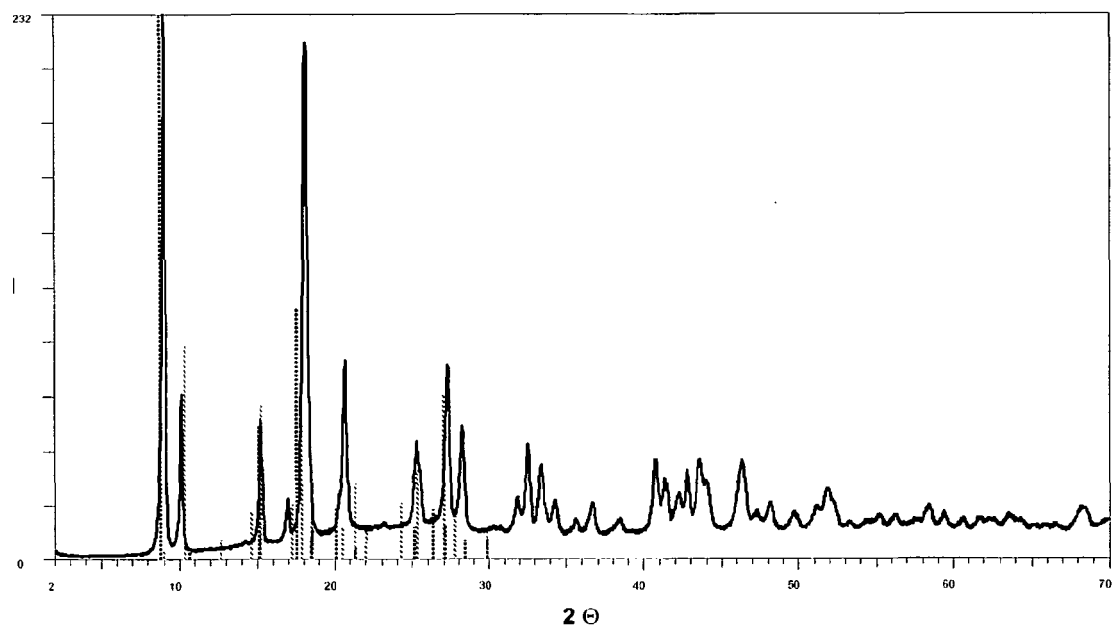


Fig. 2