(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 478 009**

(51) Int. CI.:

F17C 11/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2006 E 06708449 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 1856440**

(54) Título: **Procedimiento de almacenamiento de gas licuado en un depósito que contiene estructura organometálica**

(30) Prioridad:

23.02.2005 US 62861

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.07.2014

(73) Titular/es:

BASF SE (50.0%)
67056 Ludwigshafen, DE y
THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MICHIGAN (50.0%)

(72) Inventor/es:

MÜLLER, ULRICH;
HESSE, MICHAEL;
PÜTTER, HERMANN y
YAGHI, OMAR M.

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

Procedimiento de almacenamiento de gas licuado en un depósito que contiene estructura organometálica

La presente invención se refiere a un procedimiento de almacenamiento de un gas licuado en un recipiente que contiene un material de estructura organometálica, al recipiente lleno con un gas tal, a un procedimiento de llenado del recipiente y al uso del recipiente para liberar el gas.

El gas licuado, especialmente propano o mezclas de propano y butano, se usa frecuentemente como suministro de combustible portátil. Por tanto, el gas se almacena en una botella o tanque resistente a la presión bajo una presión que es suficientemente alta para almacenar el gas en la botella o tanque en su estado líquido. Los gases licuados se caracterizan por tener un punto de ebullición que está en el intervalo de aproximadamente -50 ºC a aproximadamente 10 ºC. Por tanto, normalmente una presión de 20 bar o superior es necesaria para convertir los gases en su estado líquido a temperatura ambiente.

Sin embargo, hay una demanda de almacenamiento de gases que normalmente se consideran gases licuados bajo una presión que es inferior a la presión mínima anteriormente mencionada para mantener los gases en su estado líquido. Uno de los motivos más importantes se produce por disposiciones de seguridad para recipientes a presión.

Las botellas convencionales o similares no proporcionan suficiente espacio para almacenar eficazmente los gases en el intervalo de baja presión.

Otras formas de almacenar los gases se facilitan absorbiendo el gas deseado en un material poroso. Tal material puede ser de naturaleza inorgánica como zeolitas o de naturaleza orgánica como estructuras organometálicas (MOF).

El documento US 2003/0148165 A1 describe en general el almacenamiento de gases usando MOF.

El documento US 4523548 desvela el almacenamiento de hidrocarburo gaseoso sobre zeolita o carbono activo en un coche.

Hay una necesidad exigente de proporcionar procedimientos para almacenar adecuadamente gases licuados en su estado gaseoso a un bajo intervalo de presión.

Así, el objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento de almacenamiento de gases conocidos como gases licuados en su estado gaseoso en un intervalo de baja presión en cantidades que sean suficientemente altas. El objetivo se resuelve mediante un procedimiento de almacenamiento de un gas licuado en un recipiente que tiene un orificio de entrada y opcionalmente un orificio de salida separado para permitir que el gas licuado entre o salga del recipiente y un mecanismo que mantiene la estanqueidad del gas que pueda mantener el gas licuado en su estado gaseoso en una cantidad predefinida y bajo una presión predefinida dentro del recipiente y que contenga un material de estructura organometálica (MOF) que comprenda al menos un ión metálico y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado, que está unido de forma coordinada a dicho ión metálico, en el que la relación de la presión en el recipiente con respecto a una presión necesaria para el almacenamiento de la misma cantidad de gas licuado a la misma temperatura en el recipiente sin que comprenda el MOF es como máximo 0,2.

Sorprendentemente, se encontró que un recipiente que comprende un MOF puede captar una cantidad inesperadamente alta de gas licuado en comparación con la situación en la que no se usa MOF. Esto proporciona el almacenamiento de una cantidad eficazmente alta de gas licuado en un intervalo de baja presión usando una presión al menos 5 veces inferior.

La Fig. 1 muestra la progresión de la curva general de la captación de un gas licuado (aquí: propano como ejemplo) en un recipiente con (curva A) y sin (curva B) un MOF.

Dentro del significado de la presente invención, el término “gas licuado” indica preferentemente un gas o mezcla de gases diferentes que puede convertirse en su estado líquido bajo una presión de hasta 40 bar dependiendo de la temperatura, sin embargo, se prefiere temperatura ambiente. Además, según la presente invención, el término “gas licuado” no indica automáticamente un gas en su estado licuado.

Las propiedades de gases importantes en aplicaciones industriales, gases comprimidos, recipientes para gases usados e instrucciones de manipulación pueden citarse en 'Handbook of Compressed Gases', 3ª edición, Van Nostrand Reinhold, Nueva York, 1989.

Preferentemente, el gas licuado está seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburo C_1-C_{10} halogenado, propano, butano, isobutano y mezclas de los mismos. El gas licuado más preferido es propano.

Debido al intervalo de baja presión usado según la presente invención, la forma y material del recipiente no cumple

necesariamente los requisitos de los recipientes a presión. Preferentemente, el recipiente según la presente invención tiene una forma no cilíndrica. El material del recipiente no consiste necesariamente en acero inoxidable.

El recipiente comprende un orificio de entrada y opcionalmente un orificio de salida separado para permitir que el gas licuado entre o salga del recipiente y un mecanismo que mantiene la estanqueidad del gas que puede mantener el gas licuado. Preferentemente, el orificio de entrada y de salida es el mismo equipado con una válvula convencional usada como mecanismo que mantiene la estanqueidad del gas.

En una realización preferida, la presión es superior a 0,1 bar e inferior a 20 bar. Más preferentemente, la presión es superior a 1 bar e inferior a 20 bar, incluso más preferido superior a 1 bar e inferior a 10 bar.

La cantidad de gas licuado en el recipiente es al menos 2 g/l.

La relación de la presión en el recipiente con respecto a una presión necesaria para el almacenamiento de la misma cantidad de gas licuado a la misma temperatura en el recipiente sin que comprenda el MOF es como máximo 0,2. Preferentemente, la relación es como máximo 0,1 y lo más preferido como máximo 0,05.

Otro aspecto de la presente invención es un recipiente lleno de gas licuado en una cantidad predefinida y bajo una presión predefinida que tiene un orificio de entrada y opcionalmente un orificio de salida separado para permitir que el gas licuado entre o salga del recipiente y un mecanismo que mantiene la estanqueidad del gas que puede mantener el gas licuado en su estado gaseoso en una cantidad predefinida y bajo una presión predefinida dentro del recipiente y que contiene un material de estructura organometálica (MOF) que comprende al menos un ión metálico y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado, que está unido de forma coordinada a dicho ión metálico, en el que la relación de la presión en el recipiente con respecto a una presión necesaria para el almacenamiento de la misma cantidad de gas licuado a la misma temperatura en el recipiente sin que comprenda el MOF es como máximo 0,2.

Otro aspecto más de la presente invención es un procedimiento de llenado de un recipiente que tiene un orificio de entrada y opcionalmente un orificio de salida separado para permitir que el gas licuado entre o salga del recipiente y un mecanismo que mantiene la estanqueidad del gas que puede mantener el gas licuado en su estado gaseoso dentro del recipiente y que contiene un material de estructura organometálica (MOF) que comprende al menos un ión metálico y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado, que está unido de forma coordinada a dicho ión metálico, con un gas licuado hasta una cantidad predefinida y una presión predefinida de manera que la relación de la presión en el recipiente con respecto a una presión necesaria para el almacenamiento de la misma cantidad de gas licuado a la misma temperatura en el recipiente sin que comprenda el MOF es como máximo 0,2, que comprende la etapa

- poner en contacto el orificio de entrada del recipiente con una botella del gas licuado, en el que el gas está en su estado líquido o estado comprimido, de forma que la presión en el recipiente de alimentación supere la presión en el recipiente que va a llenarse.

Otro aspecto más de la presente invención es el uso de un recipiente según la presente invención para la liberación controlada de gas licuado.

MOF adecuados se conocen en la técnica. Pueden usarse como polvo, pero preferentemente los MOF se usan como cuerpos moldeados, más preferido como extruidos o pastillas.

El polvo que contiene MOF tiene un tamaño de grano de pulverulento fino a pulverulento y puede contener: o consistir en cristalitos (pequeño cristales). Según la presente invención, el término “polvo” se usa para todas las formas descritas anteriormente, además de mezclas de los mismos. El máximo tamaño de grano del polvo es preferentemente inferior a 0,2 mm para cada dirección.

El cuerpo moldeado puede tener cualquier forma adecuada para el uso planeado. Preferentemente, tiene forma de pella, pastilla o barra. En el contexto de la presente invención, el término “cuerpo moldeado” se refiere preferentemente a cualquier cuerpo sólido que se extienda al menos 0,2 mm en al menos una dirección en el espacio. No se aplica ninguna otra restricción, es decir, el cuerpo puede tomar cualquier forma concebible y puede extenderse en cualquier dirección por cualquier longitud mientras que se extienda preferentemente al menos 0,2 mm en una dirección. En una realización más preferida, los cuerpos moldeados no se extienden más de 50 mm y no menos de 0,2 mm en todas las direcciones. En otra realización preferida, este intervalo está limitado de 1 mm a 16 mm, preferentemente de 1,5 mm a 5 mm.

En cuanto a lo que se refiere a la geometría de estos cuerpos moldeados, también se prefieren cuerpos esféricos o cilíndricos, además de pellas en forma de disco o cualquier otra geometría adecuada tal como panales de abeja, mallas, cuerpos huecos, disposiciones de alambre, etc.

El polvo que contiene MOF incluye un material de estructura organometálica que está construido de iones metálicos y compuestos orgánicos al menos bidentados unidos de forma coordinada a dicho ión metálico. El MOF como tal comprende cavidades que son accesibles por poros. Una cavidad se define por ocho iones metálicos unidos juntos por compuestos orgánicos al menos bidentados.

Como se ha mencionado anteriormente, el MOF se describe en, por ejemplo, los documentos US 5.648.508, EP-A-0 790 253, M. O'Keeffe y col., J. Sol. State Chem., 152 (2000) pág. 3-20, H. Li y col., Nature 402 (1999) pág. 276 y siguientes, M. Eddaoudi y col., Topics in Catalysis 9 (1999) pág. 105-111, B. Chen y col., Science 291 (2001) pág. 1021-23 y DE-A-101 11 230.

Los MOF, como se usan en la presente invención, comprenden poros, particularmente micro- y/o mesoporos. Los microporos se definen como poros que tienen un diámetro de 2 nm o menos y los mesoporos como poros que tienen un diámetro en el intervalo de 2 nm a 50 nm, según la definición facilitada en Pure Applied Chem. 45, pág. 71 y siguientes, particularmente en la pág. 79 (1976). La presencia de los micro- y/o mesoporos puede monitorizarse por mediciones de sorción que determinan la capacidad de los materiales de estructura organometálica para la captación de nitrógeno a 77 K según DIN 66131 y/o DIN 66134.

Por ejemplo, una forma tipo I de la curva isoterma indica la presencia de microporos [véase, por ejemplo, el párrafo 4 de M. Eddaoudi y col., Topics in Catalysis 9 (1999)]. En una realización preferida, el área superficial específica, como se calcula según el modelo de Langmuir (DIN 66131, 66134, 66135), es preferentemente superior a 5 m^2/g, más preferido superior a 10 m^2/g, incluso más preferentemente superior a 50 m^2/g, incluso más preferido superior 500 m^2/g, incluso más preferido superior a 1000 m^2/g, incluso más preferido superior a 1500 m^2/g, incluso más preferido superior a 2500 m^2/g y puede aumentar en la región superior a 4500 m^2/g.

Los cuerpos moldeados pueden tener una menor área superficial específica, pero preferentemente es superior a 10 m^2/g, más preferida superior a 50 m^2/g y lo más preferido superior a 500 m^2/g.

En cuanto al componente metálico dentro del material de estructura que va a usarse según la presente invención, particularmente van a mencionarse iones metálicos de los elementos del grupo principal y de los elementos de subgrupos del sistema periódico de los elementos, concretamente de los grupos Ia, IIa, IIIa, IVa a VIIIa y Ib a VIb. Entre aquellos componentes metálicos se hace referencia particular a Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb y Bi, más preferentemente a Zn, Cu, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh y Co y los más preferidos Zn y Cu. En cuanto a los iones metálicos de estos elementos se hace referencia particular a: Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, V^{4+}, V^{3+}, V^{2+}, Nb^{3+}, Ta^{3+}, Cr^{3+}, Mo^{3+}, W^{3+}, Mn^{3+}, Mn^{2+}, Re^{3+}, Re^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ru^{3+}, Ru^{2+}, Os^{3+}, Os^{2+}, Co^{3+}, Co^{2+}, Rh^{2+}, Rh^{+}, Ir^{2+}, Ir^{+}, Ni^{2+}, Ni^{+}, Pd^{2+}, Pd^{+}, Pt^{2+}, Pt^{+}, Cu^{2+}, Cu^{+}, Ag^{+}, Au^{+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Al^{3+} Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Si^{4+}, Si^{2+}, Ge^{4+}, Ge^{2+}, Sn^{4+}, Sn^{2+}, Pb^{4+}, Pb^{2+}, As^{5+}, As^{3+}, As^{+}, Sb^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{+}, Bi^{5+}, Bi^{3+} y Bi^{+}.

Con respecto a los iones metálicos preferidos y más detalles referentes a los mismos se hace referencia particular a: documento US 5 648 508, particularmente a la col. 11, línea 11 a 51, sección “Los iones metálicos”.

Además de las sales metálicas desveladas en los documentos EPA 0 790 253 y US 5 648 508 pueden usarse otros compuestos metálicos, tales como sulfatos, fosfatos y otras sales metálicas de contraiones complejos de los metales del grupo principal y subgrupos del sistema periódico de los elementos. Se prefieren óxidos metálicos, óxidos mixtos y mezclas de óxidos metálicos y/u óxidos mixtos con o sin una estequiometría definida. Todos los compuestos metálicos anteriormente mencionados pueden ser solubles o insolubles.

En cuanto al compuesto orgánico al menos bidentado, que puede coordinarse con el ión metálico, en principio pueden usarse todos los compuestos que son adecuados para este fin y que cumplen los requisitos anteriores de ser al menos bidentados. Dicho compuesto orgánico debe tener al menos dos centros, que pueden coordinarse con los iones metálicos de una sal metálica, particularmente con los metales de los grupos anteriormente mencionados. Con respecto al compuesto orgánico al menos bidentado se hace mención específica de compuestos que tienen

i) una subestructura de grupo alquilo, que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,

ii) una subestructura de grupo arilo, que tiene de 1 a 5 anillos de fenilo,

iii) una subestructura de alquil- o arilamina, que consiste en grupos alquilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono o grupos arilo que tienen de 1 a 5 anillos de fenilo,

teniendo dichas subestructuras unidas a ellas al menos un grupo funcional “X” al menos bidentado que está covalentemente unido a la subestructura de dicho compuesto, y en las que X está seleccionado del grupo que consiste en CO_2H, CS_2H, NO_2, SO_3H, $Si(OH)_3$, $Ge(OH)_3$, $Sn(OH)_3$, $Si(SH)_4$, $Ge(SH)_4$, $Sn(SH)_3$, PO_3H, AsO_3H, AsO_4H, $P(SH)_3$, $As(SH)_3$, $CH(RSH)_2$, $C(RSH)_3$, $CH(RNH_2)_2$, $C(RNH_2)_3$, $CH(ROH)_2$, $C(ROH)_3$, $CH(RCN)_2$, $C(RCN)_3$ en las que R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono o un grupo arilo que consiste en 1 a 2 anillos

de fenilo, y $CH(SH)_2$, $C(SH)_3$, $CH(NH_2)_2$, $C(NH_2)_2$, $CH(OH)_2$, $C(OH)_3$, $CH(CN)_2$ y $C(CN)_3$.

Particularmente para ser mencionados son ácidos di-, tri- y tetracarboxílicos aromáticos sustituidos o sin sustituir, mono- o polinucleares, y sustituidos o sin sustituir, comprendiendo al menos un heteroátomo ácidos di-, tri- y tetracarboxílicos aromáticos, que tienen uno o más núcleos.

Ligandos preferidos son ADC (dicarboxilato de acetileno), NDC (dicarboxilato de naftaleno), BDC (dicarboxilato de benceno), ATC (tetracarboxilato de adamantano), BTC (tricarboxilato de benceno), BTB (tribenzoato de benceno), MTB (tetrabenzoato de metano) y ATB (tribenzoato de adamantano). Los ligando bidentados más preferidos son ácido 1,2,3- y 1,3,5-bencenotricarboxílico (BCT), ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 2,5-dihidroxi-tereftálico y ácido 2,2'-bipiridin-5,5'-dicarboxílico.

Además del compuesto orgánico al menos bidentado, el material de estructura como se usa según la presente invención también puede comprender uno o más ligandos monodentados que están preferentemente seleccionados de las siguientes sustancias mono-dentadas y/o derivados de las mismas:

a. alquilaminas y sus sales de alquilamonio correspondientes que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono (y sus sales de amonio correspondientes);

b. arilaminas y sus sales de arilamonio correspondientes que tienen de 1 a 5 anillos de fenilo;

c. sales de alquilfosfonio que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;

d. sales de arilfosfonio que tienen de 1 a 5 anillos de fenilo;

e. ácidos alquilorgánicos y los aniones alquilorgánicos correspondientes (y sales) que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;

f. ácidos arilorgánicos y sus aniones arilorgánicos correspondientes y sales que tienen de 1 a 5 anillos de fenilo;

g. alcoholes alifáticos que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;

h. alcoholes arílicos que tienen de 1 a 5 anillos de fenilo;

i. aniones inorgánicos del grupo que consiste en:

sulfato, nitrato, nitrito, sulfito, bisulfito, fosfato, hidrógeno fosfato, dihidrogenofosfato, difosfato, trifosfato, fosfito, cloruro, clorato, bromuro, bromato, yoduro, yodato, carbonato, bicarbonato, y los ácidos correspondientes y sales de los aniones inorgánicos anteriormente mencionados,

j. amoniaco, dióxido de carbono, metano, oxígeno, etileno, hexano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, nitrobenceno, naftaleno, tiofeno, piridina, acetona, 1,2-dicloroetano, cloruro de metileno, tetrahidrofurano, etanolamina, trietilamina y ácido trifluorometilsulfónico.

Más detalles referentes a los compuestos orgánicos al menos bidentados y las sustancias mono-dentadas de las que se derivan los ligandos del material de estructura como se usa en la presente solicitud pueden tomarse del documento EP-A 0 790 253.

Dentro de la presente solicitud, materiales de estructura del tipo descrito en el presente documento, que comprenden Zn^{2+} como ión metálico y ligandos derivados de ácido tereftálico como compuesto bidentado, son particularmente preferidos. Dichos materiales de estructura se conocen como MOF-5 en la bibliografía.

Otros iones metálicos, compuestos orgánicos al menos bidentados y sustancias mono-dentadas, que son respectivamente útiles para la preparación de los materiales de estructura usados en la presente invención, además de procedimientos para su preparación, se desvelan particularmente en los documentos EPA 0 790 253, US 5.648.508 y DE-A-101 11 230.

Como disolventes, que son particularmente útiles para la preparación de MOF-5, además de los disolventes desvelados en la bibliografía anteriormente citada, pueden usarse dimetilformamida, dietilformamida y N-metilpirrolidona, solos en combinación entre sí o en combinación con otros disolventes. Dentro de la preparación de los materiales de estructura, particularmente dentro de la preparación de MOF-5, los disolventes y aguas de cristalización se recirculan después de la cristalización con el fin de ahorrar costes y materiales.

Los tamaños de poro de la estructura organometálica pueden ajustarse seleccionando ligandos orgánicos y/o compuestos bidendatos (=ligadores) adecuados. Generalmente, cuanto mayor sea el ligador, mayor será el tamaño de poro. Es concebible cualquier tamaño de poro que esté todavía soportado por un MOF en ausencia de un huésped y a temperaturas de al menos 200 ºC. Se prefieren tamaños de poro que oscilan de 0,2 nm a 30 nm, siendo particularmente preferidos tamaños de poro que oscilan de 0,3 nm a 3 nm.

Con respecto a los cuerpos moldeados puede producirse otros tamaños de poro. Preferentemente, más del 50 % del volumen de poro total, más preferido más del 75 % del volumen de poro total, está formado por poros que tienen un diámetro de poro de hasta 1000 nm.

Preferentemente, la mayor parte del volumen de poros se forma por poros procedentes de dos intervalos de diámetro distintos. Por tanto, es más preferido que más del 25 %, incluso más preferido que más del 50%, del volumen de poros total esté formado por poros que tienen un diámetro en el intervalo de 100 nm a 800 nm y que preferentemente más del 15 %, incluso más preferido más del 25 %, del volumen de poros total esté formado por poros que tienen un diámetro de hasta 10 nm. La distribución de poros puede determinarse por porosimetría por Hg (DIN 66133).

A continuación se facilitan ejemplos de materiales de estructura organometálica (MOF) para ilustrar el concepto general facilitado anteriormente. Sin embargo, estos ejemplos específicos no pretenden limitar la generalidad y ámbito de la presente solicitud.

A modo de ejemplo se facilita a continuación una lista de materiales de estructura organometálica ya sintetizados y caracterizados. Ésta también incluye materiales de estructura organometálica isorreticulares (IR-MOF) novedosos que pueden usarse en la estructura de la presente solicitud. Aquellos materiales que tienen la misma topología de estructura a la vez que muestran diferentes tamaños de poro y densidades cristalinas se describen, por ejemplo, en M. Eddouadi y col., Science 295 (2002) 469.

Los disolventes usados son de importancia particular para la síntesis de estos materiales y, por tanto, se mencionan en la tabla. Los valores para los parámetros de la celda (ángulos α, β y γ así como las separaciones a, b y c, dadas en Angstrom) han sido obtenidos por difracción de rayos X y también representan el grupo espacial dado en la tabla.

MOF-n	Relaciones molares de componentes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
MOF-0	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $H_3(BTC)$	etanol	90	90	120	16,711	16,711	14,189	P6(3)/ Mcm
MOF-2	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,246 mmoles) $H_2(BDC)$ 0,241 mmoles)	DMF tolueno	90	102,8	90	6,718	15,49	12,43	P2(1)/n
MOF-3	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1,89 mmoles) $H_2(BDC)$ (1,93mmol)	DMF MeOH	99,72	111,11	108,4	9,726	9,911	10,45	P-1
MOF-4	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1,00 mmoles) $H_3(BTC)$ (0,5 mmoles)	etanol	90	90	90	14,728	14,728	14,728	P2(1)3
MOF-5	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (2,22 mmoles) $H_2(BDC)$ (2,17 mmoles)	DMF clorobenceno	90	90	90	25,669	25,669	25,669	Fm-3m
MOF-38	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,27 mmoles) $H_3(BTC)$ (0,15 mmoles)	DMF clorobenceno	90	90	90	20,657	20,657	17,84	I4cm
MOF-31 $Zn(ADC)_2$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,4 mmoles $H_2(ADC)$ 0,8 mmoles	etanol	90	90	90	10,821	10,821	10,821	Pn(-3)m
MOF-12 $Zn_2(ATC)$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,3 mmoles $H_4(ATC)$ 0,15 mmoles	etanol	90	90	90	15,745	16,907	18,167	Pbca
MOF-20 ZnNDC	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,37 mmoles H_2NDC 0,36 mmoles	DMF clorobenceno	90	92,13	90	8,13	16,444	12,807	P2(1)/c
MOF-37	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,2 mmoles H_2NDC 0,2 mmoles	DEF clorobenceno	72,38	83,16	84,33	9,952	11,576	15,556	P-1

(continuación)

MOF-n	Relaciones molares de componentes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
MOF-8 $Tb_2(ADC)$	$Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 0,10 mmoles H_2ADC 0,20 mmoles	DMSO MeOH	90	115,7	90	19,83	9,822	19,183	C2/c
MOF-9 $Tb_2(ADC)$	$Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 0,08 mmoles H_2ADB 0,12 mmoles	DMSO	90	102,09	90	27,056	16,795	28,139	C2/c
MOF-6	$Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 0,30 mmoles H_2 (BDC) 0,30 mmoles	DMF MeOH	90	91,28	90	17,599	19,996	10,545	P21/c
MOF-7	$Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 0,15 mmoles H_2(BDC) 0,15 mmoles	H_2O	102,3	91,12	101,5	6,142	10,069	10,096	P-1
MOF-69A	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,083 mmoles 4,4'BPDC 0,041 mmoles	DEF $H_2O_2MeNH_2$	90	111,6	90	23,12	20,92	12	C2/c
MOF-69B	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,083 mmoles 2,6-NCD 0,041 mmoles	DEF $H_2O_2MeNH_2$	90	95,3	90	20,17	18,55	12,16	C2/c
MOF-11 $Cu_2(ATC)$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ 0,47 mmoles H_2ATC 0,22 mmoles	H_2O	90	93,86	90	12,987	11,22	11,336	C2/c
MOF-11 $Cu_2(ATC)$ deshidr.			90	90	90	8,4671	8,4671	14,44	P42/ mmc
MOF-14 $Cu_3(BTB)$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ 0,28 mmoles H_3BTB 0,052 mmoles	H_2O DMF EtOH	90	90	90	26,946	26,946	26,946	Im-3

(continuación)

MOF-n	Relaciones molares de componentes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
MOF-32 Cd(ATC)	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,24 mmoles H_4ATC 0,10 mmoles	H_2O NaOH	90	90	90	13,468	13,468	13,468	P(-4)3m
MOF-33 $Zn_2(ATB)$	$ZnCl_2$ 0,15 mmoles H_4ATB 0,02 mmoles	H_2O DMF EtOH	90	90	90	19,561	15,255	23,404	Imma
MOF-34 Ni(ATC)	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,24 mmoles H_4ATC 0,10 mmoles	H_2O NaOH	90	90	90	10,066	11,163	19,201	$P2_12_12_1$
MOF-36 $Zn_2(MTB)$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,20 mmoles H_4MTB 0,04 mmoles	H_2O DMF	90	90	90	15,745	16,907	18,167	Pbca
MOF-39 $Zn_3O(HBT\ B)$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,27 mmoles H_3BTB 0,07 mmoles	H_2O DMF EtOH	90	90	90	17,158	21,591	25,308	Pnma
NO305	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 5,03 mmoles ácido fórmico 86,90 mmoles	DMF	90	90	120	8,2692	8,2692	63,566	R-3c
NO306A	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 5,03 mmoles ácido fórmico 86,90 mmoles	DEF	90	90	90	9,9364	18,374	18,374	Pbcn
NO29 similar a MOF-0	$Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ 0,46 mmoles H_3BTC 0,69 mmoles	DMF	120	90	90	14,16	33,521	33,521	P-1
BPR48 A2	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,012 mmoles H_2BDC 0,012 mmoles	DMSO tolueno	90	90	90	14,5	17,04	18,02	Pbca

(continuación)

MOF-n	Relaciones molares de componentes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
BPR69 B1	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,0212 mmoles H_2BDC 0,0428 mmoles	DMSO	90	98,76	90	14,16	15,72	17,66	Cc
BPR92 A2	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,018 mmoles H_2BDC 0,018 mmoles	NMP	106,3	107,63	107,2	7,5308	10,942	11,025	P1
BPR95 C5	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,012 mmoles H_2BDC 0,36 mmoles	NMP	90	112,8	90	14,46 0	11,085	15,829	P2(1)/n
Cu $C_6H_4O_6$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5H_2O$ 0,370 mmoles $H_2BDC(OH)_2$0,37 mmoles	DMF clorobenceno	90	105,29	90	15,259	14,816	14,13	P2(1)/c
M(BTC) similar a MOF-0	$Co(SO_4) \cdot H_2O$ 0,055 mmoles H_3BTC 0,037 mmoles	DMF	Mismo que MOF-0						
Tb(C_6H_4 O_6)	$Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 0,370 mmoles $H_2(C_6H_4O_6)$ 0,56 mmoles	DMF clorobenceno	104,6	107,9	97,147	10,491	10,981	12,541	P-1
Zn (C_2O_4)	$ZnCl_2$ 0,370 mmoles ácido oxálico 0,37 mmoles	DMF clorobenceno	90	120	90	9,4168	9,4168	8,464	P(-3)1m
Co(CHO)	$Co(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ 0,043 mmoles ácido fórmico 1,60 mmoles	DMF	90	91,32	90	11,328	10,049	14,854	P2(1)/n
Cd(CHO)	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,185 mmoles ácido fórmico 0,185 mmoles	DMF	90	120	90	8,5168	8,5168	22,674	R-3c

(continuación)

MOF-n	Relaciones molares de componentes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
$Cu(C_3H_2O_4)$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ 0,043 mmoles ácido malónico 0,192 mmoles	DMF	90	90	90	8,366	8,366	11,919	P43
Zn_6 (NBDC)$_5$ MOF-48	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,097 mmoles 14 NDC 0,069 mmoles	DMF clorobenceno H_2O_2	90	95,902	90	19,504	16,482	14,64	C2/m
MOF-47	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,185 mmoles H_2(BDC[CH_3]$_4$) 0,185 mmoles	DMF clorobenceno H_2O_2	90	92,55	90	11,303	16,029	17,535	P2(1)/c
M025	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ 0,084 mmoles BPhDC 0,085 mmoles	DMF	90	112,0	90	23,880	16,834	18,389	P2(1)/c
Cu-Tio	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ 0,084 mmoles tiofenodicarboxílico 0,085 mmoles	DEF	90	113,6	90	15,4747	14,514	14,032	P2(1)/c
C1BDC1	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$0,084 mmoles H_2(BDCCl_2) 0,085 mmoles	DMF	90	105,6	90	14,911	15,622	18,413	C2/c
MOF-101	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ 0,084 mmoles BrBDC 0,085 mmoles	DMF	90	90	90	21,607	20,607	20,073	Fm3m
Zn_3(BTC)2	$ZnCl_2$ 0,033 mmoles H_3BTC 0,033 mmoles	DMF EtOH base añadida	90	90	90	26,572	26,572	26,572	Fm-3m
MOF-j	$Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4\ H_2O$ (1,65 mmoles) H_3(BZC) (0,95 mmoles)	H_2O	90	112,0	90	17,482	12,963	6,559	C2
MOF-n	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ H_3 (BTC)	etanol	90	90	120	16,711	16,711	14,189	P6(3)/mc m

(continuación)

MOF-n	Relaciones molares de componentes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
PbBDC	$Pb(NO_3)_2$(0,181 mmoles) H_2(BDC) (0,181 mmoles)	DMF etanol	90	102,7	90	8,3639	17,991	9,9617	P2(1)/n
Znhex	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,171 mmoles) H_3BTB (0,114 mmoles)	DMF p-xileno etanol	90	90	120	37,1165	37,117	30,019	P3(1)c
AS16	$FeBr_2$ 0,927 mmoles H_2(BDC) 0,927 mmoles	DMF anh.	90	90,13	90	7,2595	8,7894	19,484	P2(1)c
AS27-2	$FeBr_2$ 0,927 mmoles H_3(BDC) 0,464 mmoles	DMF anh.	90	90	90	26,735	26,735	26,735	Fm3m
AS32	$FeCl_3$ 1,23 mmoles H_2(BDC) 1,23 mmoles	DMF anh. etanol	90	90	120	12,535	12,535	18,479	P6(2)c
AS54-3	$FeBr_2$ 0,927 BPDC 0,927 mmoles	DMF anh. n-propanol	90	109,98	90	12,019	15,286	14,399	C2
AS61-4	$FeBr_2$ 0,927 mmoles m-BDC 0,927 mmoles	Piridina anh.	90	90	120	13,017	13,017	14,896	P6(2)c
AS68-7	$FeBr_2$ 0,927 mmoles m-BDC 1,204 mmoles	DMF anh. piridina	90	90	90	18,3407	10,036	18,039	$Pca2_1$
Zn(ADC)	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,37 mmoles H_2(ADC) 0,36 mmoles	DMF clorobenceno	90	99,85	90	16,764	9,349	9,635	C2/c

(continuación)

MOF-n	Relaciones molares de componentes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
MOF-12 Zn_2(ATC)	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,30 mmoles H_4(ATC) 0,15 mmoles	etanol	90	90	90	15,745	16,907	18,167	Pbca
MOF-20 ZnNDC	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,37 mmoles H_2NDC 0,36 mmoles	DMF clorobenceno	90	92,13	90	8,13	16,444	12,807	P2(1)/c
MOF-37	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,20 mmoles H_2NDC 0,20 mmoles	DEF clorobenceno	72,38	83,16	84,33	9,952	11,576	15,556	P-1
Zn(NDC) (DMSO)	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ H_2NDC	DMSO	68,08	75,33	88,31	8,631	10,207	13,114	P-1
Zn(NDC)	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ H_2NDC		90	99,2	90	19,289	17,628	15,052	C2/c
Zn(HPDC)	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,23 mmoles H_2(HPDC) 0,05 mmoles	DMF H_2O	107,9	105,06	94,4	8,326	12,085	13,767	P-1
Co(HPDC)	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,21 mmoles H_2 (HPDC) 0,06 mmoles	DMF H_2O/ etanol	90	97,69	90	29,677	9,63	7,981	C2/c
Zn_3(PDC)2,5	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,17 mmoles H_2(HPDC) 0,05 mmoles	DMF/ ClBz H_2O/ TEA	79,34	80,8	85,83	8,564	14,046	26,428	P-1
Cd_2(TPDC)2	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,06 mmoles H_2(HPDC) 0,06 mmoles	metanol/ CHP H_2O a	70,59	72,75	87,14	10,102	14,412	14,964	P-1

(continuación)

MOF-n	Relaciones molares de componentes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
Tb(PDC) 1. 5	$Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 0,21 mmoles H_2(PDC) 0,034 mmoles	DMF H_2O/ etanol	109,8	103,61	100,14	9,829	12,11	14,628	P-1
ZnDBP	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,05 mmoles dibencilfosfato 0,10 mmoles	MeOH	90	93,67	90	9,254	10,762	27,93	P2/n
Zn_3(BPD C)	$ZnBr_2$ 0,021 mmoles 4,4'BPDC 0,005 mmoles	DMF	90	102,76	90	11,49	14,79	19,18	P21/n
CdBDC	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,100 mmoles H_2(BDC) 0,401 mmoles	DMF Na_2SiO_3 (ac)	90	95,85	90	11,2	11,11	16,71	P21/n
Cd-mBDC	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,009 mmoles H_2(mBDC) 0,018 mmoles	DMF $MeNH_2$	90	101,1	90	13,69	18,25	14,91	C2/c
Zn_4OBN DC	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,041 mmoles BNDC	DEF $MeNH_2$ H_2O_2	90	90	90	22,35	26,05	59,56	Fmmm
Eu(TCA)	$Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,14 mmoles TCA 0,026 mmoles	DMF clorobenceno	90	90	90	23,325	23,325	23,325	Pm-3n
Tb(TCA)	$Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,069 mmoles TCA 0,026 mmoles	DMF clorobenceno	90	90	90	23,272	23,272	23,372	Pm-3n
Formiato	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,138 mmoles Ácido fórmico 0,43 mmoles	H_2O etanol	90	90	120	10,668	10,667	4,107	R-3m

(continuación)

MOF-n	Relaciones molares de componentes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 5,03 mmoles Ácido fórmico 86,90 mmoles	DMF	90	90	120	8,2692	8,2692	63,566	R-3c
	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 5,03 mmoles Ácido fórmico 86,90 mmoles	DEF	90	90	90	9,9364	18,374	18,374	Pbcn
	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 5,03 mmoles Ácido fórmico 86,90 mmoles	DEF	90	90	90	8,335	8,335	13,34	P-31c
NO330	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 0,50 mmoles Ácido fórmico 8,69 mmoles	formamida	90	90	90	8,7749	11,655	8,3297	Pnna
NO332	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 0,50 mmoles Ácido fórmico 8,69 mmoles	DIP	90	90	90	10,0313	18,808	18,355	Pbcn
NO333	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 0,50 mmoles Ácido fórmico 8,69 mmoles	DBF	90	90	90	45,2754	23,861	12,441	Cmcm
NO335	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 0,50 mmoles Ácido fórmico 8,69 mmoles	CHF	90	91,372	90	11,5964	10,187	14,945	P21/n
NO336	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 0,50 mmoles Ácido fórmico 8,69 mmoles	MFA	90	90	90	11,7945	48,843	8,4136	Pbcm
NO13	$Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ 0,46 mmoles Ácido benzoico 0,92 mmoles Bipiridina 0,46 mmoles	etanol	90	90	90	18,66	11,762	9,418	Pbcn

(continuación)

MOF-n	Relaciones molares de componentes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
N029 similar a MOF-0	$Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ 0,46 mmoles H_3BTC 0,69 mmoles	DMF	120	90	90	14,16	33,521	33,521	P-1
$Mn(hfac)_2$ ($O_2CC_6H_5$)	$Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ 0,46 mmoles Hfac 0,92 mmoles Bipiridina 0,46 mmoles	éter	90	95,32	90	9,572	17,162	14,041	C2/c
BPR43G 2	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,0288 mmoles H_2BDC 0,0072 mmoles	DMF CH_3CN	90	91,37	90	17,96	6,38	7,19	C2/c
BPR48A 2	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,012 mmoles H_2BDC 0,012 mmoles	DMSO tolueno	90	90	90	14,5	17,04	18,02	Pbca
BPR49B 1	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,024 mmoles H_2BDC 0,048 mmoles	DMSO metanol	90	91,172	90	33,181	9,824	17,884	C2/c
BPR56E 1	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,012 mmoles H_2BDC 0,024 mmoles	DMSO n-propanol	90	90,096	90	14,5873	14,153	17,183	P2(1)/n
BPR68D 10	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,0016 mmoles H_3BTC 0,0064 mmoles	DMSO benceno	90	95,316	90	10,0627	10,17	16,413	P2(1)/c
BPR69B 1	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,0212 mmoles H_2BDC 0,0428 mmoles	DMSO	90	98,76	90	14,16	15,72	17,66	Cc
BPR73E4	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,006 mmoles H_2BDC 0,003 mmoles	DMSO tolueno	90	92,324	90	8,7231	7,0568	18,438	P2(1)/n

(continuación)

MOF-n	Relaciones molares de componentes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
BPR76D5	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,0009 mmoles H_2BzPDC 0,0036 mmoles	DMSO	90	104,17	90	14,4191	6,2599	7,0611	Pc
BPR80B5	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,018 mmoles H_2BDC 0,036 mmoles	DMF	90	115,11	90	28,049	9,184	17,837	C2/c
BPR80H5	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,027 mmoles H_2BDC 0,027 mmoles	DMF	90	119,06	90	11,4746	6,2151	17,268	P2/c
BPR82C6	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,0068 mmoles H_2BDC 0,202 mmoles	DMF	90	90	90	9,7721	21,142	27,77	Fdd2
BPR86C3	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,0025 mmoles H_2BDC 0,075 mmoles	DMF	90	90	90	18,3449	10,031	17,983	Pca2(1)
BPR86H6	$Cd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,010 mmoles H_2BDC 0,010 mmoles $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	DMF NMP	80,98 106,3	89,69 107,63	83,412 107,2	9,8752 7,5308	10,263 10,942	15,362 11,025	P-1 P1
BPR95A2	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,012 mmoles H_2BDC 0,012 mmoles	NMP	90	102,9	90	7,4502	13,767	12,713	P2(1)/c
$CuC_6F_4O_4$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ 0,370 mmoles $H_2BDC(OH)_2$0,37 mmoles	DMF clorobenceno	90	98,834	90	10,9675	24,43	22,553	P2(1)/n
Fe Fórmico	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 0,370 mmoles Ácido fórmico 0,37 mmoles	DMF	90	91,543	90	11,495	9,963	14,48	P2(1)/n

(continuación)

MOF-n	Relaciones molares de componentes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
Mg Fórmico	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,370 mmoles Ácido fórmico 0,37 mmoles	DMF	90	91,359	90	11,383	9,932	14,656	P2(1)/n
$MgC_6H_4O_6$	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,370 mmoles $H_2BDC(OH)_2$0,37 mmoles	DMF	90	96,624	90	17,245	9,943	9,273	C2/c
Zn C_2H_4BDC MOF-38	$ZnCl_2$ 0,44 mmoles CBBDC 0,261 mmoles	DMF	90	94,714	90	7,3386	16,834	12,52	P2(1)/n
MOF-49	$ZnCl_2$ 0,44 mmoles m-BDC 0,261 mmoles	DMF CH3CN	90	93,459	90	13,509	11,984	27,039	P2/c
MOF-26	$Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ 0,084 mmoles DCPE 0,085 mmoles	DMF	90	95,607	90	20,8797	16,017	26,176	P2(1)/n
MOF-112	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5H_2O$ 0,084 mmoles *o*-Br-*m*-BDC 0,085 mmoles	DMF etanol	90	107,49	90	29,3241	21,297	18,069	C2/c
MOF-109	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5H_2O$ 0,084 mmoles KDB 0,085 mmoles	DMF	90	111,98	90	23,8801	16,834	18,389	P2(1)/c
MOF-111	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5.H_2O$ 0,084 mmoles o-BrBDC 0,085 mmoles	DMF etanol	90	102,16	90	10,6767	18,781	21,052	C2/c
MOF-110	$Cu(NO_3)_2$,5H_2O 0,084 mmoles tiofenodicarboxílico 0,085 mmoles	DMF	90	90	120	20,0652	20,065	20,747	R-3/m

(continuación)

MOF-n	Relaciones molares de componentes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
MOF-107	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ 0,084 mmoles tiofenodicarboxílico 0,085 mmoles	DEF	104,8	97,075	95,206	11,032	18,067	18,452	P-1
MOF-108	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ 0,084 mmoles tiofenodicarboxílico 0,085 mmoles	DBF/ metanol	90	113,63	90	15,4747	14,514	14,032	C2/c
MOF-102	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ 0,084 mmoles $H_2(BDCCl_2)$ 0,085 mmoles	DMF	91,63	106,24	112,01	9,3845	10,794	10,831	P-1
Clbdc1	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ 0,084 mmoles $H_2(BDCCl_2)$ 0,085 mmoles	DEF	90	105,56	90	14,911	15,622	18,413	P-1
Cu(NMOP)	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ 0,084 mmoles NBDC 0,085 mmoles	DMF	90	102,37	90	14,9238	18,727	15,529	P2(1)/m
Tb(BTC)	$Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 0,033 mmoles H_3BTC 0,033 mmoles	DMF	90	106,02	90	18,6986	11,368	19,721	
$Zn_3(BTC)_2$Honk	$ZnCl_2$ 0,033 mmoles H_3BTC 0,033 mmoles	DMF etanol	90	90	90	26,572	26,572	26,572	Fm-3m
Zn_4O(NDC)	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,066 mmoles 14NDC 0,066 mmoles	DMF etanol	90	90	90	41,5594	18,818	17,574	aba2
CdTDC	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,014 mmoles tiofeno 0,040 mmoles DABCO 0,020 mmoles	DMF H_2O	90	90	90	12,173	10,485	7,33	Pmma

(continuación)

MOF-n	Relaciones molares de componentes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
IRMOF-2	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2$ 0,160 mmoles o-Br-BDC 0,60 mmoles	DEF	90	90	90	25,772	25,772	25,772	Fm-3m
IRMOF-3	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,20 mmoles H_2N-BDC 0,60 mmoles	DEF etanol	90	90	90	25,747	25,747	25,747	Fm-3m
IRMOF-4	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,11 mmoles $[C_3H_7O]_2$-BDC 0,48 mmoles	DEF	90	90	90	25,849	25,849	25,849	Fm-3m
IRMOF-5	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,13 mmoles $[C_5H_{11}O]_2$-BDC 0,50 mmoles	DEF	90	90	90	12,882	12,882	12,882	Pm-3m
IRMOF-6	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,20 mmoles $[C_2H_4]$-BDC 0,60 mmoles	DEF	90	90	90	25,842	25,842	25,842	Fm-3m
IRMOF-7	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,07 mmoles 1,4NDC 0,20 mmoles	DEF	90	90	90	12,914	12,914	12,914	Pm-3m
IRMOF-8	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,55 mmoles 2,6NDC 0,42 mmoles	DEF	90	90	90	30,092	30,092	30,092	Fm-3m
IRMOF-9	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,05 mmoles BPDC 0,42 mmoles	DEF	90	90	90	17,147	23,322	25,255	Pnnm
IRMOF-10	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,02 mmoles BPDC 0,012 mmoles	DEF	90	90	90	34,281	34,281	34,281	Fm-3m

(continuación)

MOF-n	Relaciones molares de componentes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
IRMOF-11	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,05 mmoles HPDC 0,20 mmoles	DEF	90	90	90	24,822	24,822	56,734	R-3m
IRMOF-12	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,017 mmoles HPDC 0,12 mmoles	DEF	90	90	90	34,281	34,281	34,281	Fm-3m
IRMOF-13	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,048 mmoles PDC 0,31 mmoles	DEF	90	90	90	24,822	24,822	56,734	R-3m
IRMOF-14	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,17 mmoles PDC 0,12 mmoles	DEF	90	90	90	34,381	34,381	34,381	Fm-3m
IRMOF-15	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,063 mmoles TPDC 0,025 mmoles	DEF	90	90	90	21,459	21,459	21,459	Im-3m
IRMOF-16	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,0126 mmoles TPDC 0,05 mmoles	DEF NMP	90	90	90	21,49	21,49	21,49	Pm-3m

(continuación)

MOF-n	Relaciones molares de componentes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
ADC	Ácido acetilenodicarboxílico								
NDC	Ácido naftalenodicarboxílico								
BDC	Ácido bencenodicarboxílico								
ATC	Ácido adamantanotetracarboxílico								
BTC	Ácido bencenotricarboxílico								
BTB	Tribenzoato de benceno								
MTB	Tetrabenzoato de metano								
ATB	Tetrabenzoato de adamantano								
ADB	Dibenzoato de adamantano								

Otros MOF conocidos en la técnica son MOF-177 y MOF-178.

Ejemplos de la síntesis de estos materiales en forma de un polvo pueden encontrarse, por ejemplo, en: documento US 5.648.508, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) páginas 8241 y siguientes o en Acc. Chem. Res. 31 (1998) páginas 474 y siguientes.

La separación de los materiales de estructura, particularmente de MOF-5, de las aguas de cristalización de la cristalización puede lograrse mediante procedimientos conocidos en la técnica tales como separaciones sólido-líquido, centrifugación, extracción, filtración, filtración en membrana, filtración de flujo cruzado, floculación usando adyuvantes de floculación (adyuvantes no iónicos, catiónicos y aniónicos) o mediante la adición de aditivos de desplazamiento del pH tales como sales, ácidos o bases, por flotación, además de mediante evaporación de las aguas de cristalización a temperatura elevada y/o a vacío y concentrando el sólido.

Además de los procedimientos convencionales para la preparación de MOF se desvela una nueva forma electroquímica en el documento DE 103 55 087, además de en el documento WO-A 2005/049892. Los nuevos MOF muestran excelentes propiedades en relación con el almacenamiento de gases licuados. Por tanto, se prefiere el uso de estos MOF según la presente invención.

El término “preparación electroquímica” como se emplea dentro del ámbito de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación en el que la formación de al menos un producto de reacción acompaña la migración de cargas eléctricas o la aparición de potenciales eléctricos.

La expresión “al menos un ión metálico” como se usa dentro del ámbito de la presente invención y objeto para la formación electroquímica de MOF se refiere a realizaciones según las que al menos un ión de un metal o al menos un ión de un primer metal y al menos un ión de al menos un segundo metal que se diferencia del primer metal se proporcionan por oxidación anódica.

Por consiguiente, la presente invención comprende realizaciones en las que al menos un ión de al menos un metal se proporciona mediante oxidación anódica y al menos un ión de al menos un metal se proporciona mediante una sal metálica, en las que al menos un metal en la sal metálica y el al menos un metal proporcionado mediante oxidación anódica como ión metálico puede ser idéntico o diferente del otro. Por tanto, la presente invención comprende, por ejemplo, una realización según la cual el medio de reacción comprende una o más sales diferentes de un metal y el ión metálico presente en esta sal o estas sales se proporciona adicionalmente mediante oxidación anódica de al menos un ánodo que contiene dicho metal. Asimismo, la presente invención comprende una realización según la cual el medio de reacción comprende una o más sales diferentes de al menos un metal y al menos un metal diferente de estos metales se proporciona mediante oxidación anódica como ión metálico en el medio de reacción.

Según una realización preferida de la presente invención y en relación con la preparación electroquímica de MOF, el al menos un ión metálico se proporciona mediante oxidación anódica de al menos un ánodo que contiene dicho al menos un metal, no proporcionándose más metal mediante una sal metálica.

El término “metal” como se usa dentro del ámbito de la presente invención en relación con la preparación electroquímica de MOF comprende todos aquellos elementos de la tabla periódica de los elementos que pueden proporcionarse en un medio de reacción mediante oxidación anódica mediante una ruta electroquímica y pueden formar al menos un material de estructura porosa organometálico con al menos un compuesto orgánico al menos bidentado.

Como se ha mencionado anteriormente, independientemente de derivarse por procedimientos convencionales o electroquímicos, el uso de MOF como cuerpos moldeados se prefiere según la presente invención.

Procedimientos apropiados de moldeo de un polvo son conocidos para el experto en la materia, refiriéndose, en el sentido más amplio, a un procedimiento en el que, es decir, cualquier polvo, sustancia pulverulenta, matriz de cristalitos etc., puede moldearse en un cuerpo moldeado que es estable en las condiciones de su uso previsto.

Además de la etapa de moldeo opcional de un polvo que contiene MOF en un cuerpo moldeado, también pueden producirse las siguientes etapas según la presente invención:

(I) el moldeo puede ir precedido de una etapa de mezcla,

(II) el moldeo puede ir precedido de una etapa de preparación de una masa similar a pasta o un fluido que contiene el polvo que contiene MOF, por ejemplo, añadiendo disolventes, aglutinantes u otras sustancias adicionales,

(III) el moldeo puede ir precedido de una etapa de acabado, en particular una etapa de secado.

La etapa de conversión de moldeo, conformado o formación y similares puede lograrse por cualquier procedimiento conocido para un experto para lograr la aglomeración de un polvo, una suspensión o una masa similar a pasta. Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, vol. 2, pág. 313 y siguientes, 1972.

En general, pueden distinguirse las siguientes rutas principales: (i) briqueteado, es decir, compresión mecánica del material pulverulento, con o sin aglutinantes y/u otros aditivos, (ii) granulación (peletización), es decir, compactación de materiales pulverulentos humedecidos sometiéndolos a movimientos de rotación, y (iii) sinterización, es decir, someter el material que va a compactarse a un tratamiento térmico. El último es algo limitado para el material según la invención debido a la estabilidad a temperatura limitada de los materiales orgánicos (véase más adelante).

Específicamente, la etapa de moldeo según la invención se realiza preferentemente usando al menos un procedimiento seleccionado del siguiente grupo: briqueteado por prensas de pistón, briqueteado presionando con rodillos, briqueteado sin aglutinantes, briqueteado con aglutinantes, peletización, combinación, fusión, extrusión, co-extrusión, hilado, deposición, espumación, secado por pulverización, recubrimiento, granulación, en particular granulación por pulverización o granulación según cualquier procedimiento conocido dentro del procesamiento de plásticos o cualquier combinación de al menos dos de los procedimientos anteriormente mencionados.

El moldeo puede afectarse por extrusión en extrusoras convencionales, por ejemplo, de forma que resulten extruidos que tienen un diámetro de, normalmente, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 mm, en particular de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5 mm. Tales aparatos de extrusión se describen, por ejemplo, en Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, vol. 2, pág. 295 y siguientes, 1972. Además del uso de una extrusora, una prensa de extrusión también se usa preferentemente para el moldeo.

El procedimiento preferido de moldeo se realiza a presión elevada, es decir, comprimiendo el polvo que contiene MOF. La presión puede oscilar de presión atmosférica a varios 100 bar. También son adecuadas temperaturas elevadas (que oscilan de temperatura ambiente a 300 ºC) o en una atmósfera protectora (gases nobles, nitrógeno o mezclas de los mismos). También es posible cualquier combinación de estas condiciones.

Las condiciones bajo las que la compresión puede llevarse a cabo dependen de, por ejemplo, la prensa, la altura de llenado, la capacidad de compresión y la forma del cuerpo moldeado.

La etapa de moldeo puede realizarse en presencia de aglutinantes y/u otras sustancias adicionales que estabilizan los materiales que van a aglomerarse. En cuanto a el al menos un aglutinante opcional, puede emplearse cualquier material conocido para un experto para promover la adhesión entre las partículas que van moldearse juntas. Un aglutinante, un compuesto potenciador de la viscosidad orgánico y/o un líquido para convertir el material en una pasta puede añadirse al material de estructura organometálica, siendo la mezcla posteriormente compactada en un aparato de mezcla o amasado o una extrusora. El material plástico resultante puede entonces moldearse, en particular usando una prensa de extrusión o una extrusora, y los cuerpos moldeados resultantes pueden entonces someterse a la etapa opcional (III) de acabado, por ejemplo, secado.

Varios compuestos inorgánicos pueden usarse como aglutinantes. Ejemplos no limitantes incluyen dióxido de titanio, dióxido de titanio hidratado, alúmina hidratada u otros aglutinantes que contienen aluminio, mezclas de compuestos de silicio y aluminio, compuestos de silicio, arcillas minerales, alcoxisilanos y sustancias anfifílicas.

Otros aglutinantes concebibles son en principio todos los compuestos usados hasta la fecha con el fin de conseguir la adhesión en materiales en polvo. Preferentemente se usan compuestos, en particular óxidos, de silicio, de aluminio, de boro, de fósforo, de circonio y/o de titanio. Es de particular interés como aglutinante la sílice, en la que la SiO_2 puede introducirse en la etapa de conformado como un sol de sílice o en forma de tetraalcoxisilanos. Además, como aglutinantes pueden usarse óxidos de magnesio y de berilio y arcillas, por ejemplo, montmorillonitas, caolines, bentonitas, haloisitas, dickitas, nacritas y anauxitas. Los tetraalcoxisilanos se usan particularmente como aglutinantes en la presente invención. Ejemplos específicos son tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano y tetrabutoxisilano, los compuestos de tetraalcoxititanio y tetraalcoxicirconio análogos y siendo particularmente preferidos trimetoxi-, trietoxi-, tripropoxi- y tributoxi-aluminio, tetrametoxisilano y tetraetoxisilano.

El aglutinante puede tener una concentración del 0,1 al 20 % en peso. Alternativamente no se usa aglutinante.

Uno o más agentes de desmoldeo pueden estar presentes como aditivos. Agentes adecuados son grafito o materiales de MOF, en los que el MOF tiene una composición en capas.

Además, pueden usarse sustancias potenciadoras de la viscosidad orgánicas y/o polímeros hidrófilos, por ejemplo, celulosa o poliacrilatos. La sustancia potenciadora de la viscosidad orgánica usada puede asimismo ser cualquier sustancia adecuada para este fin. Aquellas preferidas son polímeros orgánicos, en particular hidrófilos, por ejemplo, celulosa, almidón, poliacrilatos, polimetacrilatos, poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, poliisobuteno y politetrahidrofurano. Estas sustancias promueven principalmente la formación de un material de plástico durante la

etapa de amasado, moldeo y de secado conectando las partículas primarias y además asegurando la estabilidad mecánica del moldeo durante el moldeo y el procedimiento de secado opcional.

No hay restricciones en absoluto con respecto al líquido opcional que puede usarse para crear una sustancia similar a pasta, tanto para la etapa opcional (I) de mezcla como para la etapa de moldeo. Además de agua pueden usarse alcoholes, a condición de que sean miscibles en agua. Por consiguiente, pueden usarse tanto monoalcoholes de 1 a 4 átomos de carbono como alcoholes polihidroxilados miscibles en agua. En particular se usan metanol, etanol, propanol, n-butanol, isobutanol, terc-butanol y mezclas de dos o más de los mismos.

Aminas o compuestos similares a aminas, por ejemplo, compuestos de tetraalquilamonio o aminoalcoholes, y sustancias que contienen carbonato, tales como carbonato cálcico, pueden usarse como aditivos adicionales. Tales aditivos adicionales se describen en los documentos EPA 0 389 041, EP-A 0 200 260 y WO 95/19222.

La mayoría, si no todas, de las sustancias aditivas mencionadas anteriormente pueden eliminarse de los cuerpos moldeados secando o calentando, opcionalmente en una atmósfera protectora o a vacío. Con el fin de mantener intacta la estructura organometálica, los cuerpos moldeados no se exponen preferentemente a temperaturas que superen los 300 ºC. Sin embargo, estudios muestran que el calentamiento/secado por debajo de las condiciones suaves anteriormente mencionadas, en particular secado a vacío, preferentemente muy por debajo de 300 ºC, es suficiente para al menos eliminar compuestos orgánicos fuera de los poros de la estructura organometálica. Generalmente, las condiciones se adaptan y eligen dependiendo de las sustancias aditivas usadas.

El orden de adición de los componentes (disolvente opcional, aglutinante, aditivos, material de estructura organometálica) no es crítico. Es posible tanto añadir primero el aglutinante, luego, por ejemplo, el material de estructura organometálica y, si se requiere, el aditivo y finalmente la mezcla que contiene al menos un alcohol y/o agua o intercambiar el orden con respecto a cualquiera de los componentes anteriormente mencionados.

En la medida en que la etapa opcional (I) de mezcla se refiere, por ejemplo, al polvo que contiene una estructura organometálica y un aglutinante y opcionalmente otros materiales de procedimiento (=materiales adicionales), pueden usarse todos los procedimientos conocidos para el experto en los campos del procesamiento de materiales y operaciones unitarias. Si la mezcla se produce en fase líquida, se prefiere agitación, si la masa que va a mezclarse es similar a pasta, ser prefieren amasado y/o extrusión y si los componentes que van a mezclarse están todos en un estado pulverulento sólido, se prefiere mezcla. También es concebible el uso de atomizadores, pulverizadores, difusores o nebulizadores si el estado de los componentes que van a usarse permite el uso de los mismos. Para materiales similares a pasta (que se originan a partir de polvo que contiene MOF) y similares a polvo se prefiere el uso de mezcladoras estáticas, mezcladoras planetarias, mezcladoras con recipientes giratorios, mezcladoras de cuba, galleteras, mezcladoras de discos de cizallamiento, mezcladoras centrífugas, molinos de arena, amasadoras de artesa, mezcladoras internas, mezcladoras externas y amasadoras continuas. Está explícitamente incluido que un procedimiento de mezcla pueda ser suficiente para lograr el moldeo, es decir, que las etapas de mezcla y moldeo coinciden.

Ejemplos

Ejemplo 1

La Fig. 2 muestra las curvas para la captación de propano en una botella (volumen 0,5 l) a temperatura ambiente con y sin MOF. El MOF usado en este ejemplo es Zn-MOF-5. La preparación de ese MOF se describe en el documento US 2003/0148165 A1.

Las relaciones de las presiones con/sin MOF a ciertos valores de captación se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Captación de propano (g/l de recipiente sin MOF)	6,32	10,16	30,5
Presión del recipiente sin MOF (= $p_{vacío}$) en bar	3,244	5,036	9,808
Presión necesaria del recipiente con MOF para la misma captación (= p_{MOF}) en bar	0,107	0,161	0,324
$\frac{p_{MOF}}{p_{vacío}}$	0,03	0,03	0,03

Ejemplo 2

La Fig. 3 muestra las curvas para la captación de propano en una botella (volumen 0,477 l) a temperatura ambiente con y sin MOF. El MOF usado en este ejemplo es IRMOF-8. La preparación de ese MOF se describe en el documento WO-A 02/088148.

Las relaciones de las presiones con/sin MOF a ciertos valores de captación se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Captación de propano (g/l de recipiente sin MOF)	3,5	9,77	16,29	20,57
Presión del recipiente sin MOF (= $p_{vacío}$) en bar	2,023	5,121	8,012	9,681
Presión necesaria del recipiente con MOF para la misma captación (= p_{MOF}) en bar	0,090	0,203	0,315	0,408
$\frac{p_{MOF}}{p_{vacío}}$	0,04	0,04	0,04	0,04

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de almacenamiento de un gas licuado en un recipiente que tiene un orificio de entrada y opcionalmente un orificio de salida separado para permitir que el gas licuado entre o salga del recipiente y un mecanismo que mantiene la estanqueidad del gas que puede mantener el gas licuado en su estado gaseoso en una cantidad predefinida y bajo una presión predefinida dentro del recipiente y que contiene un material de estructura organometálica (MOF) que comprende al menos un ión metálico y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado, que está unido de forma coordinada a dicho ión metálico, en el que la presión predefinida es superior a 0,1 bar e inferior a 20 bar y la relación de la presión en el recipiente con respecto a una presión necesaria para el almacenamiento de la misma cantidad de gas licuado a la misma temperatura en el recipiente sin que comprenda el MOF es como máximo 0,2.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el gas licuado está seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburo C_1-C_{10} halogenado, propano, butano, isobutano y mezclas de los mismos.

3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el gas licuado es propano.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el recipiente es de una forma no cilíndrica.

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la cantidad de gas licuado es al menos 2 g/l.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación es como máximo 0,1.

7. Un procedimiento de llenado de un recipiente que tiene un orificio de entrada y opcionalmente un orificio de salida separado para permitir que el gas licuado entre o salga del recipiente y un mecanismo que mantiene la estanqueidad del gas que puede mantener el gas licuado en su estado gaseoso dentro del recipiente y que contiene un material de estructura organometálica (MOF) que comprende al menos un ión metálico y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado, que está unido de forma coordinada a dicho ión metálico, con un gas licuado hasta una cantidad predefinida y una presión predefinida de manera que la presión predefinida es superior a 0,1 bar e inferior a 20 bar y la relación de la presión en el recipiente con respecto a una presión necesaria para el almacenamiento de la misma cantidad de gas licuado a la misma temperatura en el recipiente sin que comprenda el MOF es como máximo 0,2, que comprende la etapa de

- poner en contacto el orificio de entrada del recipiente con una botella del gas licuado, en el que el gas está en su estado líquido o estado comprimido, de forma que la presión en el recipiente de alimentación supere la presión en el recipiente que va a llenarse.

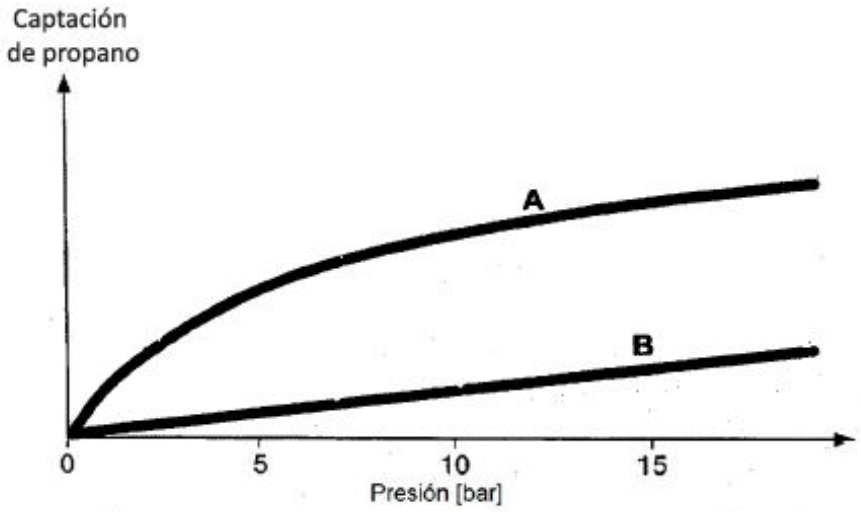

Fig. 1

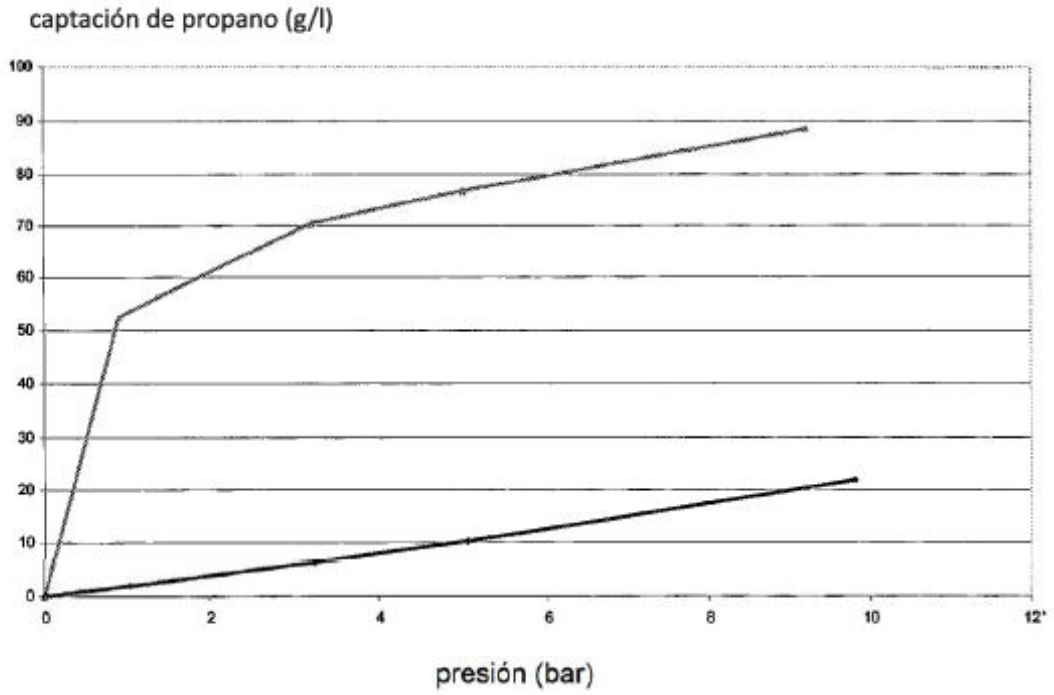
captación de propano (g/l)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
2
4
6
8
10
12
presión (bar)

Fig. 2

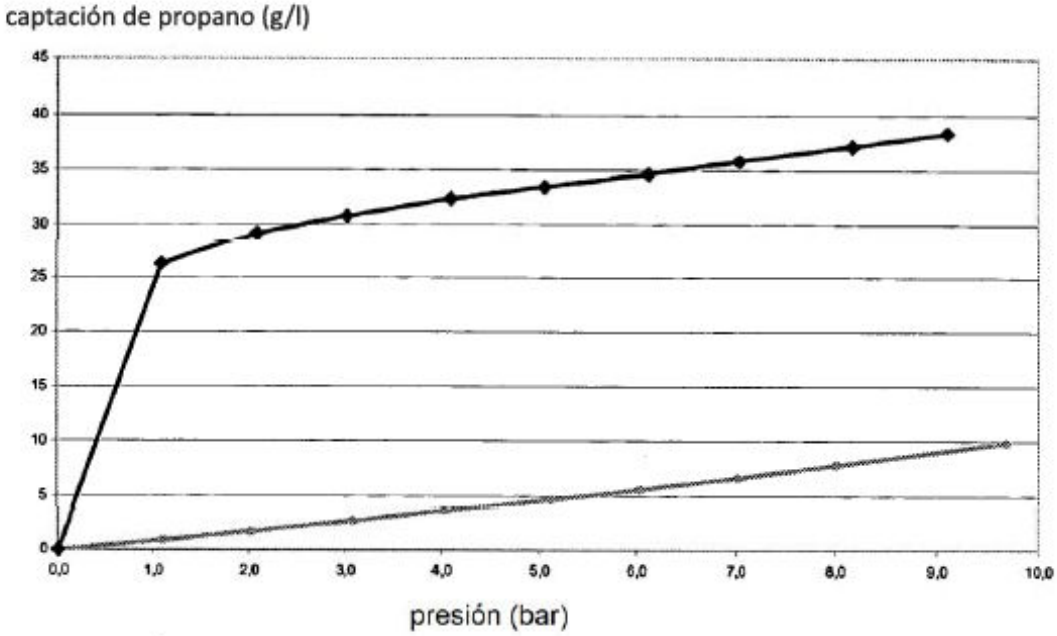
captación de propano (g/l)
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
7,0
8,0
9,0
10,0
presión (bar)

Fig. 3