

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 729**

51 Int. Cl.:

**C07F 1/00** (2006.01)

**C07F 3/00** (2006.01)

**C07F 5/06** (2006.01)

**C07F 15/02** (2006.01)

**B01D 53/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2010 E 10784505 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.08.2015 EP 2507247**

54 Título: **Materiales de estructura organometálicos a base de ácido 2,5-furandicarboxílico o ácido 2,5-tiofendicarboxílico**

30 Prioridad:

**30.11.2009 EP 09177495**

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

**08.10.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TRUKHAN, NATALIA;  
MÜLLER, ULRICH;  
HEIMANN, JENS y  
KINDLER, ALOIS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 547 729 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

Materiales de estructura organometálicos a base de ácido 2,5-furandicarboxílico o ácido 2,5-tiofendicarboxílico

La presente invención se refiere a un material de estructura organometálico poroso, a cuerpos moldeados que contienen éste, a procedimientos para su fabricación así como a su uso.

- 5 Los materiales de estructura organometálicos porosos se conocen por el estado de la técnica. Éstos se caracterizan en particular por su porosidad y pueden alimentarse con frecuencia a aplicaciones comparables que se conocen por zeolitas inorgánicas.

El documento WO 2008/057140 A2 se refiere a la síntesis soportada por microondas de materiales de estructura organometálicos.

- 10 El documento WO 2007/044473 A2 se refiere a un procedimiento analítico, usándose un material de estructura organometálico como agente de sorción.

Jia *et al.* (Eur. J. Inorg. Chem. 2006, páginas 4266 a 4270) describen la síntesis, la estructura y las propiedades magnéticas de materiales de estructura organometálicos.

- 15 Los materiales de estructura organometálicos contienen habitualmente un compuesto orgánico al menos bidentado unido por coordinación a un ion metálico, que une entre sí mediante puente al menos dos iones metálicos y por consiguiente junto con los iones metálicos representa la estructura del material de estructura organometálico.

La elección adecuada del metal y/o del compuesto orgánico permite una optimización para el campo de aplicación deseado. Según esto puede incidir por ejemplo la elección del compuesto orgánico en la distribución de poros. Además puede proporcionar el metal una contribución a procesos de adsorción.

- 20 Por tanto existe una necesidad continua de proporcionar materiales de estructura organometálicos especiales que en particular presenten propiedades excepcionales que se deben a la elección del metal así como del compuesto orgánico.

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar tales materiales, procedimientos para su fabricación así como usos para éstos.

- 25 El objetivo se soluciona mediante un material de estructura organometálico poroso que contiene al menos un compuesto orgánico al menos bidentado unido por coordinación a al menos un ion metálico, derivándose el al menos un compuesto orgánico al menos bidentado de ácido 2,5-furandicarboxílico o ácido 2,5-tiofendicarboxílico y siendo el al menos un ion metálico el ion de un metal seleccionado del grupo que está compuesto de Al, Mg y Zn.

- 30 Se ha mostrado que el material de estructura organometálico de acuerdo con la invención puede ser adecuado en particular para su uso para la separación de CO<sub>2</sub>/CO, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O y/o el almacenamiento de hidrógeno.

Los materiales de estructura organometálicos porosos de acuerdo con la invención presentan las propiedades típicas expuestas anteriormente de materiales de estructura organometálicos. Según esto, los materiales de estructura organometálicos porosos de acuerdo con la invención contienen como compuesto orgánico al menos bidentado ácido 2,5-furandicarboxílico o ácido 2,5-tiofendicarboxílico o se derivan de éstos

- 35 El término "derivar" significa en el contexto de la presente invención que el ácido 2,5-furandicarboxílico o ácido 2,5-tiofendicarboxílico puede encontrarse en el material de estructura en forma parcialmente desprotonada o completamente desprotonada. Además, el ácido 2,5-furandicarboxílico o ácido 2,5-tiofendicarboxílico puede contener un sustituyente o varios sustituyentes independientemente entre sí. Los ejemplos de tales sustituyentes son OH, NH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, NH(CH<sub>3</sub>), N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CN así como haluros. Preferentemente se deriva sin embargo el compuesto orgánico al menos bidentado de ácido 2,5-furandicarboxílico o ácido 2,5-tiofendicarboxílico no sustituido.
- 40 Además significa el término "derivar" en el contexto de la presente invención que una o varias funciones ácido carboxílico pueda encontrarse en forma de un correspondiente análogo de azufre. Los análogos de azufre son los grupos funcionales C(=O)SH así como sus tautómeros y C(=S)SH, que pueden usarse en lugar de uno o los dos grupos ácido carboxílico. Sin embargo, preferentemente no se usan análogos de azufre.

- 45 El componente metálico en el material de estructura según la presente invención se selecciona del grupo que está constituido por Al, Mg y Zn.

En relación a los iones de estos elementos pueden mencionarse especialmente Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> y Al<sup>3+</sup>.

Se prefiere en particular Al.

- 50 El procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de un material de estructura de acuerdo con la invención contiene como etapa (a) la reacción de una solución de reacción que contiene una sal metálica correspondiente al al menos un ion metálico y ácido 2,5-furandicarboxílico o ácido 2,5-tiofendicarboxílico así como

un disolvente, a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 150 °C durante al menos 3 horas y (b) la separación del sólido precipitado.

Preferentemente, la reacción se realiza al menos durante cierto tiempo, en particular al inicio de la reacción, con agitación.

- 5 Como un compuesto de partida se usa una sal metálica. Preferentemente se encuentra su concentración inicial en la mezcla de reacción en el intervalo de 0,05 mol/l a 0,8 mol/l. Además preferentemente, la concentración inicial se encuentra en el intervalo de 0,1 mol/l a 0,5 mol/l. En particular, la concentración inicial se encuentra en el intervalo de 0,15 mol/l a 0,3 mol/l.

- 10 La cantidad de sal metálica se alimenta a este respecto en una cantidad de la solución de reacción, de modo que debido al sólido precipitado en la etapa (b) disminuye la concentración de iones metálicos en la solución de reacción.

Además se prefiere que la proporción de la cantidad de sustancia inicial de ácido 2,5-furandicarboxílico o ácido 2,5-tiofendicarboxílico usado con respecto a la cantidad de sustancia inicial de sal metálica usada con respecto al metal se encuentre en el intervalo de 0,5:1 a 2:1. Además preferentemente, la proporción se encuentra en el intervalo de 1:1 a 1,8:1, además preferentemente en el intervalo de 1:1 a 1,7:1.

- 15 La mezcla de reacción para la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación del material de estructura de acuerdo con la invención contiene además un disolvente.

El disolvente debe ser adecuado para disolver al menos parcialmente las sustancias de partida usadas. Además el disolvente debe seleccionarse de tal manera que pueda mantenerse el intervalo de temperatura necesario.

- 20 La reacción en el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación del material de acuerdo con la invención se realiza por consiguiente en presencia de un disolvente. Según esto pueden usarse condiciones solvotérmicas. Por el término "térmico" ha de entenderse en el contexto de la presente invención un procedimiento de fabricación en el que la reacción se realiza en un recipiente a presión de tal manera que éste esté cerrado durante la reacción y se aplica temperatura elevada, de modo que debido a la presión de vapor del disolvente existente se establece una presión en el interior del medio de reacción en el recipiente a presión. Mediante esto puede conseguirse eventualmente la temperatura de reacción deseada.

- 25 Preferentemente se realiza la reacción no en medio que contiene agua y del mismo modo no en condiciones solvotérmicas.

La reacción en el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza como consecuencia de esto preferentemente en presencia de un disolvente no acuoso.

- 30 La reacción se realiza preferentemente a una presión de como máximo 200 kPa (absolutos). Preferentemente, la presión asciende sin embargo a como máximo 123 kPa (absolutos). En particular preferentemente se realiza la reacción a presión atmosférica. Según esto pueden producirse, sin embargo de manera mecánicamente condicionada, a ligeras sobrepresiones o vacíos parciales. Por tanto ha de entenderse en el contexto de la presente invención por el término "presión atmosférica" aquel intervalo de presión que resulta de la presión atmosférica que existe realmente  $\pm 15$  kPa.

- 35 La reacción se realiza en un intervalo de temperatura de 100 °C a 150 °C. Preferentemente, la temperatura se encuentra en el intervalo de 115 °C a 140 °C. Además preferentemente, la temperatura se encuentra en un intervalo de 120 °C a 130 °C.

- 40 La solución de reacción puede presentar además una base. Ésta sirve en particular para que con el uso del ácido éste se disuelva fácilmente. Mediante el uso de un disolvente orgánico no es necesario con frecuencia usar una base de este tipo. No obstante puede seleccionar el disolvente para el procedimiento de acuerdo con la invención de manera que éste reaccione básicamente como tal, lo que no debe ser sin embargo concluyente para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención.

Igualmente puede usarse una base. Sin embargo se prefiere que no se use ninguna base adicional.

- 45 Es además ventajoso que la reacción pueda tener lugar con agitación, lo que también es ventajoso en un aumento de escala.

- 50 El disolvente orgánico (no acuoso) es preferentemente un alcohol  $C_{1-6}$ , dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-diethylformamida (DEF), N,N-dimetilacetamida (DMAc), acetonitrilo, tolueno, dioxano, benceno, clorobenceno, metiletilcetona (MEK), piridina, tetrahidrofurano (THF), éster etílico del ácido acético, eventualmente alcano  $C_{1-200}$  halogenado, sulfolano, glicol, N-metilpirrolidona (NMP), gamma-butirolactona, alcoholes alicíclicos tales como ciclohexanol, cetonas, tal como acetona o acetilacetona, cicloetonas, tal como ciclohexanona, sulfoleno o mezclas de los mismos.

Un alcohol  $C_{1-6}$  designa un alcohol con 1 a 6 átomos de C. Los ejemplos de ello son metanol, etanol, n-propanol, i-

propanol, n-butanol, i-butanol, t-butanol, pentanol, hexanol así como mezclas de los mismos.

Un alcano C<sub>1-200</sub> eventualmente halogenado designa un alcano con 1 a 200 átomos de C, pudiendo estar sustituido o sustituidos uno o varios hasta todos los átomos de hidrógeno por halógeno, preferentemente cloro o flúor, en particular cloro. Los ejemplos de esto son cloroforno, diclorometano, tetraclorometano, dicloroetano, hexano, heptano, octano así como mezclas de los mismos.

Los disolventes preferentes son DMF, DEF, DMAc y NMP. Se prefiere especialmente DMF.

El término "no acuoso" se refiere preferentemente a un disolvente que no sobrepasa un contenido en agua máximo del 10 % en peso, más preferentemente el 5 % en peso, además más preferentemente el 1 % en peso, además preferentemente el 0,1 % en peso, de manera especialmente preferente el 0,01 % en peso, con respecto al peso total del disolvente.

Preferentemente, el contenido en agua máximo asciende durante la reacción al 10 % en peso, más preferentemente al 5 % en peso y además más preferentemente al 1 % en peso.

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

La etapa (a) de este procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación del material de estructura de acuerdo con la invención se realiza durante al menos 3 horas. Preferentemente se realiza la reacción al menos durante 6 horas, más preferentemente al menos durante 12 horas, más preferentemente al menos durante 18 horas.

Además, el procedimiento de acuerdo con la invención presenta la etapa (b), separar el sólido precipitado.

Debido a la etapa (a) del procedimiento de fabricación de acuerdo con la invención, el material de estructura precipita como sólido de la mezcla de reacción. Una separación se realiza mediante procedimientos conocidos en el estado de la técnica, tal como filtración o similares.

El material de estructura organometálico de acuerdo con la invención puede encontrarse en forma de polvo o como aglomerado.

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

De manera correspondiente a esto, otro aspecto de la presente invención es que el material de estructura organometálico poroso de acuerdo con la invención se encuentra como polvo.

Otro aspecto de la presente invención es como consecuencia de esto un cuerpo moldeado que contiene el material de estructura organometálico poroso de acuerdo con la invención.

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

Los procedimientos preferentes para la fabricación de cuerpos moldeados son según esto la extrusión o preparación de comprimidos. En la fabricación de cuerpos moldeados puede presentar el material de estructura otros materiales, tales como por ejemplo aglutinantes, agentes de deslizamiento u otros aditivos que se añaden durante la fabricación. Igualmente es concebible que el material de estructura presente otras partes constituyentes, tales como por ejemplo adsorbentes, tal como carbón activo o similares.

Con respecto a las posibles geometrías de los cuerpos moldeados no existen esencialmente limitaciones. Por ejemplo pueden mencionarse entre otros aglomerados, tales como por ejemplo aglomerados en forma de disco, pastillas, esferas, granulados, material extruido tal como por ejemplo cordones, panales, rejillas o cuerpos huecos.

Para la fabricación de estos cuerpos moldeados son posibles básicamente todos los procedimientos adecuados. En particular se prefieren las siguientes realizaciones de procedimiento:

- amasar/moler con rulos del material de estructura solo o junto con al menos un aglutinante y/o al menos un agente de empastado y/o al menos un compuesto de molde con obtención de una mezcla; conformar la mezcla obtenida por medio de al menos un procedimiento adecuado tal como por ejemplo extrusión; opcionalmente lavar y/o secar y/o calcinar el material extruido; opcionalmente confeccionar.
- Preparar comprimidos junto con al menos un aglutinante y/u otro coadyuvante.
- Aplicar el material de estructura sobre al menos un material de soporte eventualmente poroso. El material obtenido puede procesarse entonces de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente para dar un cuerpo moldeado.
- Aplicar el material de estructura sobre al menos un sustrato eventualmente poroso.

El amasado/la molienda y la conformación pueden realizarse de acuerdo con un procedimiento adecuado cualquiera, tal como se describen por ejemplo en Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, volumen 2, página 313 y siguientes (1972).

5 Por ejemplo puede realizarse el amasado/la molienda y/o la conformación por medio de una prensa de émbolo, prensa de cilindros en presencia o ausencia al menos de un material aglutinante, preparación de mezclas, preparación de aglomerados, preparación de comprimidos, extrusión, co-extrusión, formación de espuma, hilatura, revestimiento, granulación, preferentemente granulación por pulverización, pulverización, secado por pulverización o una combinación de dos o más de estos procedimientos.

De manera muy especialmente preferente se fabrican aglomerados y/o comprimidos.

10 El amasado y/o la conformación puede realizarse a elevadas temperaturas, tales como por ejemplo en el intervalo de temperatura ambiente hasta 300 °C y/o a presión elevada, tal como por ejemplo en el intervalo de presión normal hasta algunos miles de kPa y/o en una atmósfera de gas protector, tal como por ejemplo en presencia al menos de un gas noble, nitrógeno o una mezcla de dos o más de los mismos.

15 El amasado y/o la conformación se realiza de acuerdo con otra forma de realización con adición al menos de un aglutinante, pudiéndose usar 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 a conformarse. De acuerdo con esto, los aglutinantes pueden ser en el sentido de la presente invención tanto compuestos que aumentan la viscosidad como compuestos que reducen la viscosidad.

20 Como aglutinantes preferentes entre otros pueden mencionarse por ejemplo óxido de aluminio o aglutinantes que contienen óxido de aluminio, tales 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 de arcilla, tal como se describen por ejemplo en el documento JP 03-037156 A, por ejemplo montmorillonita, caolín, bentonita, haloisita, dictita, nacrita y anauxita, alcoxisilanos, tal como se describen por ejemplo en el documento EP 0 102544 B1, por  
25 ejemplo tetraalcoxisilanos tales como por ejemplo tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetrabutoxisilano, o por ejemplo trialcoxisilanos tales como por ejemplo trimetoxisilano, trietoxisilano, tripropoxisilano, tributoxisilano, alcoxititanatos, por ejemplo tetraalcoxititanatos tales como por ejemplo tetrametoxititanato, tetraetoxititanato, tetrapropoxititanato, tetrabutoxititanato, o por ejemplo trialcoxititanatos tal como por ejemplo trimetoxititanato, trietoxititanato, tripropoxititanato, tributoxititanato, alcoxizirconatos, por ejemplo  
30 tetraalcoxizirconatos tales como por ejemplo tetrametoxizirconato, tetraetoxizirconato, tetrapropoxizirconato, tetrabutoxizirconato, o por ejemplo trialcoxizirconatos tales como por ejemplo trimetoxizirconato, trietoxizirconato, tripropoxizirconato, tributoxizirconato, soles de sílice, sustancias anfífilas y/o grafito.

35 Como compuesto que aumenta la viscosidad puede usarse por ejemplo también, eventualmente de manera adicional a 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).

40 Como agente de empastado puede usarse entre otros preferentemente agua o al menos un alcohol tal como por ejemplo un monoalcohol con 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 polihidroxilado tal como por ejemplo un glicol, preferentemente un alcohol polihidroxilado miscible con agua, solo o como mezcla con agua y/o al menos uno de los alcoholes monohidroxilados mencionados.

45 Otros aditivos que pueden usarse para el amasado y/o la conformación son entre otros aminas o derivados de amina tales como por ejemplo compuestos de tetraalquilamonio o aminoalcoholes y compuestos que contienen carbonato tales como aproximadamente carbonato de calcio. Tales otros aditivos se describen por ejemplo en el documento EP 0 389 041 A1, el documento EP 0200 260 A1 o el documento WO 95/19222. El orden de los aditivos tales como compuesto de molde, aglutinante, agente de empastado, sustancia que aumenta la viscosidad en la conformación y el amasado básicamente no es crítico.

50 De acuerdo con otra forma de realización preferente, el cuerpo moldeado obtenido de acuerdo con 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 25 °C a 500 °C, preferentemente en el intervalo de 50 °C a 500 °C y de manera especialmente preferente en el intervalo de 100 °C a 350 °C. Igualmente es posible secar a vacío o bajo atmósfera de gas protector o mediante secado por pulverización.

55 De acuerdo con una forma de realización especialmente preferente, en el contexto de este proceso de secado se separa al menos parcialmente del cuerpo moldeado al menos uno de los compuestos añadidos como aditivos.

El material de estructura organometálico de acuerdo con la invención así como el cuerpo moldeado de acuerdo con la invención son adecuados para el almacenamiento de un gas.

De manera correspondiente a esto es otro aspecto de la presente invención su uso para el almacenamiento de un gas.

De manera correspondiente a esto es igualmente otro aspecto de la presente invención un procedimiento para el almacenamiento de un gas que contiene la etapa de que el gas se lleva a contacto con un material de estructura de acuerdo con la invención o un cuerpo moldeado de acuerdo con la invención.

Para el almacenamiento es adecuado en particular hidrógeno.

Además es adecuado el material de estructura de acuerdo con la invención o el cuerpo moldeado de acuerdo con la invención para la separación de un gas de una mezcla de gases.

De manera correspondiente a esto es otro aspecto de la presente invención el uso de un material de estructura de acuerdo con la invención o de un cuerpo moldeado de acuerdo con la invención para la separación de un gas de una mezcla de gases.

De manera correspondiente a esto es igualmente otro aspecto de la presente invención un procedimiento para la separación de un gas de una mezcla de gases que contiene la etapa: llevar a contacto un material de estructura de acuerdo con la invención o un cuerpo moldeado de acuerdo con la invención con la mezcla de gases.

En el caso de la mezcla de gases se trata en particular de una mezcla de gases, que presenta CO<sub>2</sub> y CO. En este caso se separa preferentemente CO<sub>2</sub> de la mezcla de gases.

Además, en el caso de la mezcla de gases puede tratarse de una mezcla que contiene metano y agua. Preferentemente se separa agua en forma de gas de la mezcla de gases. En el caso de la mezcla de gases puede tratarse por ejemplo de gas natural que contiene agua.

La presente invención se explica en más detalle por medio de las figuras así como de los siguientes ejemplos.

La **figura 1** muestra la adsorción así como la desorción a 40 °C para un material de estructura organometálico de acuerdo con la invención (MOF de Al-ácido 2,5-furandicarboxílico). Según esto está representada la cantidad de gas adsorbido (N) en mg por gramo de material de estructura como función de la presión absoluta p en mbar. Tal como resulta de la **figura 1** es posible una separación de CO<sub>2</sub> debido a las distintas isotermas de adsorción.

La **figura 2** muestra la adsorción de hidrógeno a 77K para el material de estructura (Al-ácido 2,5-furandicarboxílico) de acuerdo con el ejemplo 1, realizándose una activación previa de 4 h a 130 °C (P<sub>0</sub>H<sub>2</sub> a 77K=94632,4 Tor). La **figura 2** muestra la cantidad absorbida de hidrógeno (en cm<sup>3</sup>/g de STP) (escala izquierda) o la proporción en peso de hidrógeno (% en peso) (escala derecha) como función de la presión relativa p mediante p<sub>0</sub>.

La **figura 3** muestra la absorción de agua en forma de gas de MOF de Al-ácido 2,5-tiofendicarboxílico a distintas humedades relativas (RH). Según esto está representada la cantidad de W en % en peso como función de HR en %.

## Ejemplos

### Ejemplo 1 MOF de Al-ácido 2,5-furandicarboxílico

Instrucciones de ensayo:

materia prima	cantidad de moles	calculado	experimental
1) cloruro de aluminio * 6 de agua	48,75 mmol	11,8 g	11,8 g
2) ácido 2,5-furandicarboxílico	82,87 mmol	12,9 g	12,9 g
3) DMF	6,8 mol	500,0 g	500,0 g

En un matraz de cuatro cuellos de 2 l se suspende el ácido furandicarboxílico y el cloruro de aluminio en la DMF. La solución con proporción de sólido se lleva a ebullición durante 24 h a 130 °C, formándose una suspensión blanca. Tras el enfriamiento se separa por filtración el precipitado blanco y se lava 1 vez con 200 ml de DMF y 4 veces con 200 ml de metanol. La torta de filtro se seca a vacío a TA durante 16 h.

peso final: 10,3 g

color: blanco

concentración de sólidos: 2,0 %

rendimiento espaciotemporal: 19,6 kg/m<sup>2</sup>/d

rendimiento con respecto a Al: 91 %

Análisis:

Langmuir OF (activación previa 130 °C): 1153 m<sup>2</sup>/g (BET: 850 m<sup>2</sup>/g)

Análisis químico:

Ion cloro	0,47 g/100 g
carbono	34,7 g/100 g
oxígeno	51 g/100 g
nitrógeno	0,9 g/100 g
hidrógeno	2,4 g/100 g
Al	11,7 g/100 g

5 Adsorción de H<sub>2</sub>O, TA, 75 % de humedad relativa: 35 % en peso

**Ejemplo 2 MOF de Mg-ácido 2,5-furandicarboxílico**

Instrucciones de ensayo:

materia prima	cantidad de moles	calculado	experimental
1) nitrato de magnesio * 6 de agua	73,1 mmol	18,7 g	18,7 g
2) ácido 2,5-furandicarboxílico	82,87 mmol	12,9 g	12,9 g
3) DMF	6,8 mol	500,0 g	500,0 g

- 10 En un matraz de cuatro cuellos de 1 l se suspende el ácido furandicarboxílico y el nitrato de magnesio en la DMF. La solución con proporción de sólido se lleva a ebullición durante 24 h a 130 °C, formándose una suspensión blanca. Tras el enfriamiento se separa por filtración el precipitado blanco y se lava 1 vez con 200 ml de DMF y 4 veces con 200 ml de metanol. La torta de filtro se seca a alto vacío a TA durante 16 h.  
 peso final: 15,3 g  
 color: blanco
- 15 concentración de sólidos: 2,9 %  
 rendimiento espaciotemporal: 29,3 kg/m<sup>2</sup>/d  
 rendimiento con respecto a Mg: 79,5 %

Análisis químico:

carbono	43,2 g/100 g
oxígeno	38,7 g/100 g
nitrógeno	5,8 g/100 g
hidrógeno	4,1 g/100 g
Mg	8,1 g/100 g

20 Adsorción de H<sub>2</sub>O, TA, 75 % de humedad relativa: 41 % en peso

**Ejemplo 3 MOF de Fe-ácido 2,5-furandicarboxílico (no de acuerdo con la invención)**

Instrucciones de ensayo:

materia prima	cantidad de moles	calculado	experimental
1) nitrato de hierro * 9 de agua	48,7 mmol	19,6 g	19,6 g
2) ácido 2,5-furandicarboxílico	82,87 mmol	12,9 g	12,9 g
3) DMF	6,8 mol	500,0 g	500,0 g

- 25 En un matraz de cuatro cuellos de 1 l se suspende el ácido furandicarboxílico y el nitrato de hierro en la DMF. Con alto calor hasta 130 °C se espesó la solución para obtener un gel viscoso marrón oscuro. Después de que se elevara la velocidad de agitación, se licuó fácilmente el gel. El gel se lleva a ebullición durante 24 h a 130 °C. Tras el enfriamiento se separa por filtración el precipitado marrón oscuro y se lava 1 vez con 200 ml de DMF y 4 veces con 200 ml de metanol. La torta de filtro se seca a alto vacío a TA durante 16 h.

peso final: 17,5 g  
 color: marrón rojizo  
 concentración de sólidos: 3,2 %  
 rendimiento espaciotemporal: 32,3 kg/m<sup>2</sup>/d  
 rendimiento con respecto a Fe: 69,1 %

5

Análisis:

Langmuir OF (activación previa 130 °C): 419 m<sup>2</sup>/g (BET: 303 m<sup>2</sup>/g)

Análisis químico:

carbono	37,9 g/100 g
oxígeno	33,9 g/100 g
nitrógeno	7,1 g/100 g
Fe	15,0 g/100 g

10 **Ejemplo 4 MOF de Zn-ácido 2,5-furandicarboxílico**

Instrucciones de ensayo:

materia prima	cantidad de moles	calculado	experimental
1) nitrato de cinc * 4 de agua	73,1 mmol	19,5 g	19,5 g
2) ácido 2,5-furandicarboxílico	82,87 mmol	12,9 g	12,9 g
3) DMF	6,8 mol	500,0 g	500,0 g

En un matraz de cuatro cuellos de 1 l se suspende el ácido furandicarboxílico y el nitrato de cinc en la DMF. La solución con proporción de sólido se lleva a ebullición durante 24 h a 130 °C, formándose una suspensión blanca. Tras el enfriamiento se separa por filtración el precipitado blando bajo atmósfera de nitrógeno y se lava 1 vez con 200 ml de DMF y 4 veces con 200 ml de cloroformo. La torta de filtro se seca a alto vacío a TA durante 16 h.

15

peso final: 15,6 g  
 color: blanco  
 concentración de sólidos: 2,9 %  
 rendimiento espaciotemporal: 29,3 kg/m<sup>2</sup>/d  
 rendimiento con respecto a Zn: 54,1 %

20

Análisis:

Langmuir OF (activación previa 130 °C): 3 m<sup>2</sup>/g (BET: 2 m<sup>2</sup>/g)

Análisis químico:

carbono	39,2 g/100 g
oxígeno	333,9 g/100 g
nitrógeno	5,7 g/100 g
hidrógeno	3,9 g/100 g
Zn	17,1 g/100 g

25

**Ejemplo 5 MOF de Cu-ácido 2,5-furandicarboxílico (no de acuerdo con la invención)**

Instrucciones de ensayo:

materia prima	cantidad de moles	calculado	experimental
1) cloruro de cobre * 2 de agua	73,1 mmol	12,5 g	12,5 g
2) ácido 2,5-furandicarboxílico	82,87 mmol	12,9 g	12,9 g
3) DMF	6,8 mol	500,0 g	500,0 g

En un matraz de cuatro cuellos de 1 l se suspende el ácido furandicarboxílico y el cloruro de cobre en la DMF. La solución con proporción de sólido se lleva a ebullición durante 24 h a 130 °C, formándose una suspensión azul. Tras el enfriamiento se separa por filtración el precipitado azul y se lava 1 vez con 200 ml de DMF y 4 veces con 200 ml de metanol. La torta de filtro se seca a alto vacío a TA durante 16 h.

- 5 peso final: 2,5 g  
 color: azul  
 concentración de sólidos: 0,5 %  
 rendimiento espaciotemporal: 7,6 kg/m<sup>2</sup>/d  
 rendimiento con respecto a Cu: 9,6 %

10 Análisis:

Langmuir OF (activación previa 130 °C): 307 m<sup>2</sup>/g (BET: 227 m<sup>2</sup>/g)

Análisis químico:

carbono	36,2 g/100 g
oxígeno	32,7 g/100 g
nitrógeno	5,6 g/100 g
Cu	17,9 g/100 g

**Ejemplo 6 MOF de Al-ácido 2,5-tiofendicarboxílico**

15 **Aparato:**

- Matraz de cuatro cuellos de 500 ml  
 Refrigerador intensivo  
 Baño de aceite  
 Agitador revestido con PTFE  
 20 Termómetro  
 Cubierta de nitrógeno

**Mezcla de reacción:**

	Masa molar	Mezcla básica		Observación
ácido 2,5-tiofendicarboxílico	172,16 g/mol	23,20 mmol	3,99 g	
cloruro de aluminio x 6 de agua	241,43 g/mol	13,65 mmol	3,33 g	w=99 %
DMF	73,0	1904 mmol	138,99 g	146 ml
				D = 0,95 g/cm <sup>3</sup>
<b><u>Temperatura:</u></b>		130 °C / reflujo		
<b><u>Duración:</u></b>		24 horas		

**Realización:**

- 25 Se disponen 146 ml de N,N-dimetilformamida en el matraz de cuatro cuellos y con agitación se incorporan 3,99 g de ácido tiofendicarboxílico (1) y 3,33 g de cloruro de aluminio x 6 de agua (2) a temperatura ambiente. Se produce una solución incolora. A continuación se calienta la mezcla de reacción hasta 130 °C (reflujo). La mezcla de reacción se mantiene durante 24 h a 130 °C y después se enfría hasta TA. La suspensión /precipitado blanco se separa a través de un filtro de vidrio de Büchner n.º 3, dejándose filtrar éste bien.

30 **Lavado con DMF:**

La torta de filtro se suspende con 100 ml de N,N-DMF, 15 minutos de tiempo de acción, a continuación de esto se separa por filtración con succión. El procedimiento se repite 2 x con en cada caso 100 ml de DMF.

**Lavado con metanol:**

A continuación se suspende la torta de filtro con 100 ml de metanol p.A., 15 minutos de tiempo de acción, a continuación de esto se separa por filtración con succión. El procedimiento se repite 4 x con en cada caso 100 ml de metanol p.A.

5 **Secado:**

La torta de filtro se seca durante 24 horas a 130 °C a vacío - armario de secado < 2 kPa.

color: incoloro  
peso final: 3,1 g

**Análisis:**

10 BET/LM: 1021/1375 m<sup>2</sup>/g

**Datos generales:**

Rendimiento (ligador): 62,5 %  
Rendimiento (sal metálica): 105,8 %  
Contenido en sólidos (producto): 2,2 % en peso

15 Rendimiento espaciotemporal: 21,2 kg/m<sup>3</sup>/d

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Material de estructura organometálico poroso que contiene al menos un compuesto orgánico al menos bidentado unido por coordinación a al menos un ion metálico, derivándose el al menos un compuesto orgánico al menos bidentado de ácido 2,5-furandicarboxílico o ácido 2,5-tiofendicarboxílico y siendo el al menos un ion metálico el ion de un metal seleccionado del grupo que está constituido por Al, Mg y Zn.
2. Cuerpo moldeado que contiene un material de estructura según la reivindicación 1.
3. Procedimiento para la fabricación de un material de estructura según la reivindicación 1, que contiene las etapas  
10 (a) hacer reaccionar una mezcla de reacción que contiene una sal metálica correspondiente al al menos un ion metálico y ácido 2,5-furandicarboxílico o ácido 2,5-tiofendicarboxílico así como un disolvente a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 150 °C durante al menos 3 horas y  
(b) separar el sólido precipitado.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado porque** la concentración inicial de la sal metálica en la mezcla de reacción se encuentra en el intervalo de 0,05 mol/l a 0,8 mol/l.
- 15 5. Procedimiento según las reivindicaciones 3 o 4, **caracterizado porque** la proporción de la cantidad de sustancia inicial de ácido 2,5-furandicarboxílico o ácido 2,5-tiofendicarboxílico con respecto a la cantidad de sustancia inicial de sal metálica usada con respecto al metal se encuentra en el intervalo entre 0,5:1 y 2:1.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizado porque** el disolvente contiene N,N-dimetilformamida.
- 20 7. Uso de un material de estructura según la reivindicación 1 o de un cuerpo moldeado según la reivindicación 2 para el almacenamiento de un gas.
8. Uso según la reivindicación 7, **caracterizado porque** el gas es hidrógeno.
9. Uso de un material de estructura según la reivindicación 1 o de un cuerpo moldeado según la reivindicación 2 para la separación de un gas de una mezcla de gases.

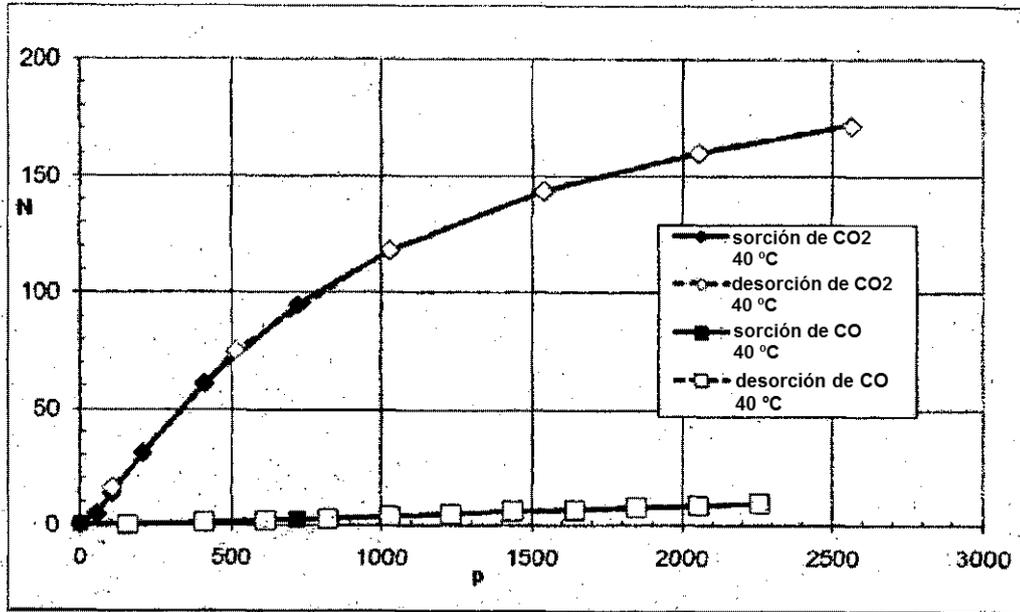


Fig. 1

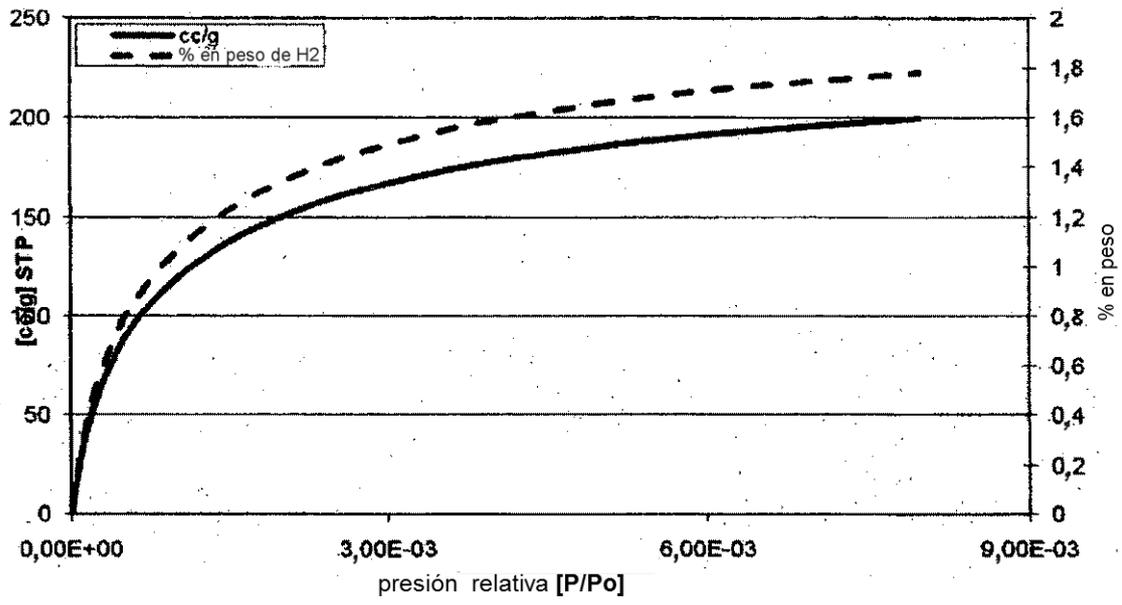


Fig. 2

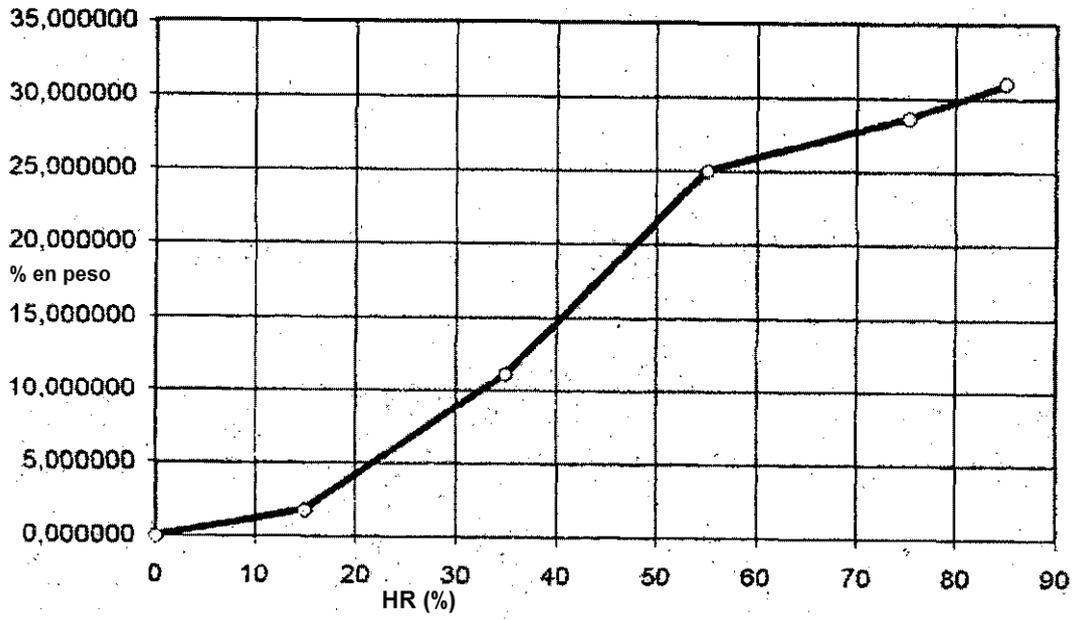


Fig. 3