(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 587 835**

(51) Int. CI.:

C07F 5/06 (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.09.2011 PCT/IB2011/053892**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2012 WO12042410**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2011 E 11828228 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016 EP 2621935**

(54) Título: **Procedimiento de preparación de estructuras organometálicas porosas a base de fumarato de aluminio**

(30) Prioridad:

30.09.2010 EP 10183283

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.10.2016

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

(72) Inventor/es:

LEUNG, EMI;
MÜLLER, ULRICH;
TRUKHAN, NATALIA;
MATTENHEIMER, HENDRIK;
COX, GERHARD y
BLEI, STEFAN

(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 preparación de estructuras organometálicas porosas a base de fumarato de aluminio

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de estructuras organometálicas porosas.

Las estructuras organometálicas porosas son conocidas en la técnica anterior y forman una clase interesante de sustancias que pueden ser una alternativa a las zeolitas orgánicas para diversas aplicaciones.

Se han desarrollado numerosos procedimientos para la preparación de dichas estructuras organometálicas porosas. Normalmente, se hace reaccionar una sal metálica con el compuesto orgánico al menos bidentado, por ejemplo un ácido dicarboxílico, en un disolvente adecuado a presión superatmosférica y temperatura elevada.

Sin embargo, en este caso con frecuencia se producen dificultades. Un problema puede ser que, debido al uso de una sal metálica, después de la formación de la estructura organometálica (por ejemplo nitrato) se tiene que separar de la estructura el contraión para el catión metálico que queda en el medio de reacción.

El uso de presiones y temperaturas elevadas impone exigencias severas sobre el aparato de síntesis para la preparación de una estructura organometálica porosa. Por lo general, solamente es posible y solo se ha descrito una síntesis discontinua en aparatos comparativamente pequeños. Se ha comprobado que el aumento de escala es muy complicado.

Una dificultad adicional es que, dependiendo del metal y el compuesto orgánico usados para la preparación de la estructura, no es posible transferir fácilmente las condiciones de reacción. Este caso se produce, por ejemplo, cuando el componente metálico de la estructura organometálica es un metal de un grupo principal del segundo o tercer grupo principal de la Tabla Periódica. En este caso, a veces para la preparación se emplean condiciones de reacción significativamente diferentes en comparación con estructuras análogas en las que el componente metálico es un metal de transición, por ejemplo zinc o cobre.

Dichas estructuras organometálicas porosas, que pueden tener un metal de un grupo principal del segundo o tercer grupo principal, también difieren en sus propiedades con respecto a las estructuras análogas mencionadas anteriormente, lo que podría ser una razón por la cual, para este fin, en la técnica anterior con frecuencia se emplean procedimientos de preparación modificados.

El documento WO-A 2007/023134 describe la preparación de dichas estructuras organometálicas a base de metales de un grupo principal. En este caso, se desvela su preparación en un medio no acuoso. Aunque la síntesis propuesta acarrea ventajas, sigue siendo un problema el uso de disolventes orgánicos como medio de reacción, en particular para reacciones de cantidades relativamente grandes de materiales de partida. Del mismo modo, el documento WO-A 2007/118841 describe la preparación de una estructura a base de fumarato de aluminio en disolventes orgánicos.

El documento WO-A 2010/058123 describe la preparación de una estructura a base de fumarato de aluminio a un pH inferior a 3.

Aparte de los problemas asociados al uso de disolventes orgánicos por motivos de salud y ambientales, los procedimientos descritos en la técnica anterior presentan condiciones que suelen ser inadecuadas para la producción a escala industrial y también con respecto a parámetros característicos tales como el rendimiento espacio-tiempo.
Por tanto, existe una necesidad de procedimientos mejorados que, en particular, sean adecuados para la producción industrial o a gran escala. Por tanto un objeto de la presente invención es proporcionar dichos procedimientos.
El objeto se consigue mediante un procedimiento de preparación de una estructura organometálica porosa que comprende al menos un compuesto orgánico al menos bidentado coordinado a al menos un ión metálico, en el que el al menos un ión metálico es a base de un ión de aluminio y el al menos un compuesto orgánico al menos bidentado es a base del ácido fumárico, que comprende la etapa de

> reacción de al menos un compuesto de aluminio con al menos ácido fumárico en un medio acuoso alcalino, opcionalmente en presencia de al menos una base, a una temperatura en el intervalo de 20 ºC a 100 ºC a una presión absoluta no superior a 200 kPa durante 0,2 a 4 horas, en el que la base es un hidróxido de un metal alcalino o una mezcla de una pluralidad de diferentes hidróxidos de metales alcalinos.

Sorprendentemente, se ha encontrado que se pueden conseguir altos rendimientos de espacio-tiempo cuando se cumplen las características del procedimiento de la invención anteriormente mencionadas. En este caso es particularmente sorprendente que las estructuras obtenidas se puedan obtener no solo de forma prácticamente cuantitativa, sino también con muy buenas áreas superficiales específicas.
La estructura organometálica porosa preparada por el procedimiento de la invención comprende al menos un ión metálico que es un ión de aluminio. Sin embargo, es igualmente posible que haya presentes más de un ión metálico en la estructura organometálica porosa. Estos uno o más iones metálicos distintos del aluminio pueden estar localizados en los poros de la estructura organometálica o participar en la formación de la red de la estructura. En

este último caso, el al menos un compuesto orgánico al menos bidentado o un compuesto orgánico al menos bidentado adicional estarían igualmente unidos a dicho ión metálico.

En este caso, en principio es posible cada ión metálico que sea adecuado como parte de la estructura organometálica porosa. Si en la estructura organometálica porosa está comprendido más de un ión metálico, estos pueden estar presentes en una cantidad estequiométrica o no estequiométrica. Si los sitios de coordinación están ocupados por un ión metálico adicional y este está presente en una relación no estequiométrica al ión metálico anteriormente mencionado, dicha estructura organometálica porosa se puede considerar una estructura dopada. La preparación de dichas estructuras organometálicas dopadas se describe en general en el documento EP-A 1 785 428. Para los fines de la presente invención, se puede llevar a cabo una preparación correspondiente de la invención por medio de estos procedimientos de preparación.

La estructura organometálica porosa preferentemente tiene solo un ión metálico.

Además, la estructura organometálica porosa puede estar impregnada por un metal adicional en forma de sal metálica después de la reacción de acuerdo con el procedimiento de la invención. Un procedimiento para llevar a cabo la impregnación se describe, por ejemplo, en el documento EP-A 1070538.

Si hay presente un ión metálico adicional en una relación estequiométrica con el ión de aluminio, hay presentes estructuras metálicas mixtas. En este caso, el ión metálico adicional puede participar o no participar en la formación de la estructura.

La estructura preferentemente está compuesta únicamente de iones de aluminio y el al menos un compuesto orgánico al menos bidentado.

Además, la estructura organometálica porosa comprende al menos un compuesto orgánico al menos bidentado a base de ácido fumárico.

Para los fines de la presente invención, el término "a base de" se refiere a ácido fumárico o uno de sus aniones, preferentemente solo a uno de sus aniones.

La estructura organometálica también puede comprender uno o más compuestos orgánicos al menos bidentados adicionales.

Estos uno o más compuestos orgánicos al menos bidentados adicionales proceden preferentemente de un ácido dicarboxílico, tricarboxílico o tetracarboxílico. En la formación de la estructura también pueden participar otros compuestos orgánicos al menos bidentados. Sin embargo, es igualmente posible que en la estructura también estén comprendidos compuestos orgánicos que no sean al menos bidentados. Estos pueden proceder, por ejemplo, de un ácido monocarboxílico.

Para los fines de la presente invención, el término "procede" significa que el ácido dicarboxílico, tricarboxílico o tetracarboxílico puede estar presente en la estructura en forma parcialmente desprotonada o desprotonado por completo. Además, el ácido dicarboxílico, tricarboxílico o tetracarboxílico puede comprender un sustituyente o una pluralidad de sustituyentes independientes. Ejemplos de dichos sustituyentes son -OH, $-NH_2$, $-OCH_3$, $-CH_3$, $-NH(CH_3)$, $-N(CH_3)_2$, -CN y haluros. Además, el término "procede", como se usa para los fines de la presente invención significa que el ácido dicarboxílico, tricarboxílico o tetracarboxílico también puede estar presente en forma de los correspondientes análogos de azufre. Los análogos de azufre son los grupos funcionales -C(=O)SH y sus tautómeros y C(=S)SH, que se pueden usar en lugar de uno o más grupos ácido carboxílico. Además, el término "procede", como se usa para los fines de la presente invención significa que una o más funciones del ácido carboxílico se pueden reemplazar por un grupo ácido sulfónico ($-SO_3H$). Además, igualmente puede haber presente un grupo ácido sulfónico, además de las 2, 3 o 4 funciones ácido carboxílico.

El ácido dicarboxílico, tricarboxílico o tetracarboxílico tiene, además de los grupos funcionales anteriormente mencionados, un esqueleto orgánico o un compuesto orgánico al cual están unidos. En este caso, los grupos funcionales mencionados anteriormente pueden, en principio, estar unidos a cualquier compuesto orgánico adecuado, siempre que se garantice que el compuesto orgánico que lleva estos grupos funcionales es adecuado para formar la unión coordinada para la producción de la estructura.

Los compuestos orgánicos proceden preferentemente de un compuesto alifático saturado o insaturado o de un compuesto aromático o de un compuesto tanto alifático como aromático.

El compuesto alifático o la parte alifática del compuesto tanto alifático como aromático pueden ser lineales y/o ramificados y/o cíclicos, siendo también posible una pluralidad de anillos por compuesto. El compuesto alifático o la parte alifática del compuesto tanto alifático como aromático más preferentemente comprende de 1 a 18, más preferentemente de 1 a 14, más preferentemente de 1 a 13, más preferentemente de 1 a 12, más preferentemente de 1 a 11 y en particular preferentemente de 1 a 10, átomos de carbono, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono. Se da preferencia particular en este caso, entre otros, al metano, adamantano, acetileno, etileno o butadieno.

El compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto aromático como alifático puede tener uno o más anillos, por ejemplo dos, tres, cuatro o cinco anillos, con los anillos que pueden estar presentes por separado los unos de los otros y/o al menos dos anillos que pueden estar presentes en forma condensada. El compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto alifático como aromático preferentemente tiene en particular uno, dos o tres anillos, siendo particularmente preferidos uno o dos anillos. Cada anillo de dicho compuesto puede comprender independientemente al menos un heteroátomo tal como N, O, S, B, P, Si, preferentemente N, O y/o S. El compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto aromático como alifático más preferentemente comprenden uno o dos anillos C_6, los dos anillos que están presentes por separado o en forma condensada. Se puede hacer mención particular como compuestos aromáticos al benceno, naftaleno y/o bifenilo y/o bipiridilo y/o piridilo.

El compuesto orgánico al menos bidentado más preferentemente es un hidrocarburo alifático o aromático, acíclico o cíclico, que tiene de 1 a 18, preferentemente de 1 a 10 y en particular 6, átomos de carbono y que tiene exclusivamente 2, 3 o 4 grupos carboxilo como grupos funcionales.

Por ejemplo, el compuesto orgánico al menos bidentado procede de un ácido dicarboxílico tal como ácido oxálico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido 1,4-butanodicarboxílico, ácido 1,4-butenodicarboxílico, ácido 4-oxopiran-2,6-dicarboxílico, ácido 1,6-hexanodicarboxílico, ácido decanodicarboxílico, ácido 1,8-heptadecanodicarboxílico, ácido 1,9-heptadecanodicarboxílico, ácido heptadecanodicarboxílico, ácido acetilendicarboxílico, ácido 1,2-bencenodicarboxílico, ácido 1,3-bencenodicarboxílico, ácido 2,3-piridindicarboxílico, ácido piridina-2,3-dicarboxílico, ácido 1,3-butadieno-1,4-dicarboxílico, ácido 1,4-bencenodicarboxílico, ácido p-bencenodicarboxílico, ácido imidazol-2,4-dicarboxílico, ácido 2-metilquinolina-3,4-dicarboxílico, ácido quinolina-2,4-dicarboxílico, ácido quinoxalina-2,3-dicarboxílico, ácido 6-cloroquinoxalina-2,3-dicarboxílico, ácido 4,4'-diaminofenilmetano-3,3'-dicarboxílico, ácido quinolina-3,4-dicarboxílico, ácido 7-cloro-4-hidroxiquinolina-2,8-dicarboxílico, ácido diimidadicarboxílico, ácido piridina-2,6-dicarboxílico, ácido 2-metilimidazol-4,5-dicarboxílico, ácido tiofeno-3,4-dicarboxílico, ácido 2-isopropilimidazol-4,5-dicarboxílico, ácido tetrahidropiran-4,4-dicarboxílico, ácido perileno-3,9-dicarboxílico, ácido perilenodicarboxílico, ácido Pluriol E 200-dicarboxílico, ácido 3,6-dioxaoctanodicarboxílico, ácido 3,5-ciclohexadieno-1,2-dicarboxílico, ácido octanodicarboxílico, ácido pentano-3,3-carboxílico, ácido 4,4'-diamino-1,1'-bifenil-3,3'-dicarboxílico, ácido 4,4'-diaminobifenilo-3,3'-dicarboxílico, ácido bencidina-3,3'-dicarboxílico, ácido 1,4-bis(fenilamino)benceno-2,5-dicarboxílico, ácido 1,1'-binaftildicarboxílico, ácido 7-cloro-8-metilquinolina-2,3-dicarboxílico, ácido 1-anilinoantraquinona-2,4'-dicarboxílico, ácido politetrahidrofurano 250-dicarboxílico, ácido 1,4-bis(carboximetil)piperazina-2,3-dicarboxílico, ácido 7-cloroquinolina-3,8-dicarboxílico, ácido 1-(4-carboxi)fenil-3-(4-cloro)fenilpirazolina-4,5-dicarboxílico, ácido 1,4,5,6,7,7-hexacloro-5-norborneno-2,3-dicarboxílico, ácido fenilindanodicarboxílico, ácido 1,3-dibencil-2-oxoimidazolidina-4,5-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido naftaleno-1,8-dicarboxílico, ácido 2-benzoilbenceno-1,3-dicarboxílico, ácido 1,3-dibencil-2-oxoimidazolidina-4,5-cis-dicarboxílico, ácido 2,2'-biquinolina-4,4'-dicarboxílico, ácido piridina-3,4-dicarboxílico, ácido 3,6,9-trioxaundecanodicarboxílico, ácido hidroxibenzofenonadicarboxílico, ácido Pluriol E 300-dicarboxílico, ácido Pluriol E 400-dicarboxílico, ácido Pluriol E 600-dicarboxílico, ácido pirazol-3,4-dicarboxílico, ácido 2,3-pirazinodicarboxílico, ácido 5,6-dimetil-2,3-pirazinodicarboxílico, ácido bis(4-aminofenil)éterdiimida-dicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifenilmetanodiimida-dicarboxílico, ácido bis(4-aminofenil)sulfonadiimida-dicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,3-adamantanodicarboxílico, ácido 1,8-naftalenodicarboxílico, ácido 2,3-naftalenodicarboxílico, ácido 8-metoxi-2,3-naftalenodicarboxílico, ácido 8-nitro-2,3-naftalenocarboxílico, ácido 8-sulfo-2,3-naftaleno-dicarboxílico, ácido antraceno-2,3-dicarboxílico, ácido 2',3'-difenil-p-terfenilo-4,4"-dicarboxílico, ácido (difenil éter)-4,4'-dicarboxílico, ácido imidazol-4,5-dicarboxílico, ácido 4(1H)-oxotiocromeno-2,8-dicarboxílico, ácido 5-terc-butil-1,3-benceno dicarboxílico, ácido 7,8-quinolinadicarboxílico, ácido 4,5-imidazoldicarboxílico, ácido 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido hexatriacontanodicarboxílico, ácido tetradecanodicarboxílico, ácido 1,7-heptanodicarboxílico, ácido 5-hidroxi-1,3-benceno dicarboxílico, ácido 2,5-dihidroxi-1,4-bencenodicarboxílico, ácido pirazina-2,3-dicarboxílico, ácido 2,5-furanodicarboxílico, ácido 1-noneno-6,9-dicarboxílico, ácido eicosenodicarboxílico, ácido 4,4'-dihidroxi-difenilmetano-3,3'-dicarboxílico, ácido 1-amino-4-metil-9,10-dioxo-9,10-dihidroantraceno-2,3-dicarboxílico, ácido 2,5-piridindicarboxílico, ácido ciclohexeno-2,3-dicarboxílico, ácido 2,9-diclorofluorubin-4,11-dicarboxílico, ácido 7-cloro-3-metilquinolina-6,8-dicarboxílico, ácido 2,4-diclorobenzofenona-2',5'-dicarboxílico, ácido 1,3-bencenodicarboxílico, ácido 2,6-piridinodicarboxílico, ácido 1-metilpirrol-3,4-dicarboxílico, ácido 1-bencil-1H-pirrol-3,4-dicarboxílico, ácido antraquinona-1,5-dicarboxílico, ácido 3,5-pirazoldicarboxílico, ácido 2-nitrobenceno-1,4-dicarboxílico, ácido heptano-1,7-dicarboxílico, ácido ciclobutano-1,1-dicarboxílico, ácido 1,14-tetradecanodicarboxílico, ácido 5,6-dehidronorbornano-2,3-dicarboxílico, ácido 5-etil-2,3-piridindicarboxílico o ácido canfordicarboxílico.

El compuesto orgánico al menos bidentado es, a modo de ejemplo, incluso más preferentemente uno de los ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente.

Por ejemplo, el compuesto orgánico al menos bidentado puede proceder de un ácido tricarboxílico tal como ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, ácido 7-cloro-2,3,8-quinolinatricarboxílico, ácido 1,2,3-, 1,2,4-bencenotricarboxílico, ácido 1,2,4-butanotricarboxílico, ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico, ácido 1-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, ácido 4,5-dihidroxi-4,5-dioxo-1H-pirrolo[2,3-F]quinolina-2,7,9-tricarboxílico, ácido 5-acetil-3-amino-6-metilbenceno-1,2,4-tricarboxílico, ácido 3-amino-5-benzoil-6-metilbenceno-1,2,4-tricarboxílico, ácido 1,2,3-propanotricarboxílico o ácido aurintricarboxílico.

El compuesto orgánico al menos bidentado es, a modo de ejemplo, incluso más preferentemente uno de los ácidos tricarboxílicos mencionados anteriormente.

Ejemplos de un compuesto orgánico al menos bidentado que procede de un ácido tetracarboxílico son ácido 1,1-dioxidoperilo[1,12-BCD]tiofeno-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácidos perilenotetracarboxílicos tales como el ácido perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico o el ácido (perileno-1,12-sulfona)-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácidos butanotetracarboxílicos tales como ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico o ácido meso-1,2,3,4-butanotetracarboxílico, ácido decano-2,4,6,8-tetracarboxílico, ácido 1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecano-2,3,11,12-tetracarboxílico, ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico, ácido 1,2,11,12-dodecanotetracarboxílico, ácido 1,2,5,6-hexanotetracarboxílico, ácido 1,2,7,8-octanotetracarboxílico, ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico, ácido 1,2,9,10-decanotetracarboxílico, ácido benzofenonatetracarboxílico, ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, ácido tetrahidrofuranotetracarboxílico o ácidos ciclopentanotetracarboxílicos tales como el ácido ciclopentano-1,2,3,4-tetracarboxílico.

El compuesto orgánico al menos bidentado es, a modo de ejemplo, incluso más preferentemente en particular uno de los ácidos tetracarboxílicos mencionados anteriormente.

Se da preferencia muy especialmente al uso opcional de al menos ácidos dicarboxílicos, tricarboxílicos o tetracarboxílicos aromáticos monosustituidos que tienen uno, dos, tres, cuatro o más anillos, en los que cada uno de los anillos puede comprender al menos un heteroátomo, en cuyo caso dos o más anillos pueden comprender heteroátomos idénticos o diferentes. Se da preferencia, por ejemplo, a ácidos dicarboxílicos monocíclicos, ácidos tricarboxílicos monocíclicos, ácidos tetracarboxílicos monocíclicos, ácidos dicarboxílicos bicíclicos, ácidos tricarboxílicos bicíclicos, ácidos tetracarboxílicos bicíclicos, ácidos dicarboxílicos tricíclicos, ácidos tricarboxílicos tricíclicos, ácidos tetracarboxílicos tricíclicos, ácidos dicarboxílicos tetracíclicos, ácidos tricarboxílicos tetracíclicos y/o ácidos tetracarboxílicos tetracíclicos. Los heteroátomos adecuados son, por ejemplo, heteroátomos de N, O, S, B, P, y los preferidos son N, S y/u O. Un sustituyente adecuado en este caso es, entre otros, -OH, un grupo nitro, un grupo amino o un grupo alquilo o alcoxi.

Se da preferencia particular al uso de ácido acetilendicarboxílico (ADC), ácido canfordicarboxílico, ácido fumárico, ácido succínico, ácidos bencenodicarboxílicos, ácidos naftalenodicarboxílicos, ácidos bifenildicarboxílicos tales como el ácido 4,4'-bifenildicarboxílico (BPDC), ácidos pirazinodicarboxílicos tales como ácido 2,5-pirazinodicarboxílico, ácidos bipiridinodicarboxílicos tales como ácidos 2,2'-bipiridinodicarboxílicos tales como ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico, ácidos bencenotricarboxílicos tales como ácido 1,2,3-, 1,2,4-bencenotricarboxílico o ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico (BTC), ácido bencenotetracarboxílico, ácido adamantanotetracarboxílico (ATC), adamantanodibenzoato (BAD), bencenotribenzoato (BTB), metanotetrabenzoato (MTB), adamantanotetrabenzoato o ácidos dihidroxitereftálicos tales como ácido 2,5-dihidroxitereftálico (DHBDC) como compuestos orgánicos al menos bidentados.

Se da preferencia muy particular, entre otros, al ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 1,2,3-bencenotricarboxílico, ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico o el ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico.

Además de estos compuestos orgánicos al menos bidentados, la estructura organometálica también puede comprender uno o más ligandos monodentados y/o uno o más ligandos bidentados que no proceden de un ácido dicarboxílico, tricarboxílico o tetracarboxílico.

Sin embargo, la estructura organometálica porosa preferentemente solo tiene un compuesto orgánico al menos bidentado (ácido fumárico).

Se prefiere una estructura organometálica porosa formada por iones de Al (III) a la que están coordinados iones fumarato para formar un armazón de estructura. Un material de este tipo se describe en el documento WO-A 2007/118841.

Los estructuras organometálicas obtenidas por el procedimiento de la invención comprenden poros, en particular microporos y/o mesoporos. Los microporos se definen como poros que tienen un diámetro de 2 nm o menos y los mesoporos se definen por un diámetro en el intervalo de 2 a 50 nm, en cada caso que corresponde a la definición dada en Pure Applied Chem. 57 (1985), páginas 603-619, en particular, en la página 606. La presencia de microporos y/o mesoporos se puede comprobar por mediciones de sorción que determinan la capacidad de absorción de las estructuras organometálicas con nitrógeno a 77 kelvin de conformidad con la norma DIN 66131 y/o DIN 66134.

El área de superficie específica calculada según el modelo de Langmuir (norma DIN 66131, 66134) de la estructura organometálica en forma de polvo preferentemente es superior a 800 m^2/g, más preferentemente superior a 900 m^2/g, más preferentemente superior a 1000 m^2/g, aún más preferentemente superior a 1100 m^2/g.

Los cuerpos conformados compuestos de estructuras organometálicas pueden tener un área de superficie específica más baja.

La estructura organometálica puede estar presente en forma de polvo o como aglomerado. La estructura se puede usar como tal o se puede convertir en un cuerpo conformado. La producción de cuerpos conformados a partir de estructuras organometálicas se describe, por ejemplo, en el documento WO-A 03/102000.

El al menos un compuesto de aluminio es preferentemente una sal inorgánica, en particular, un haluro, sulfuro, la sal de un ácido inorgánico que comprende oxígeno, opcionalmente en forma de un hidrato o una de sus mezclas.

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

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

Se da preferencia particular al sulfato de aluminio, en particular en forma de su octadecahidrato o tetradecahidrato.

Como al menos un compuesto de aluminio, también es posible usar un aluminato, tal como un aluminato de un metal alcalino, por ejemplo $NaAlO_2$. Dado que este tiene propiedades básicas, se puede prescindir de la presencia de una base en la reacción. Sin embargo, también es posible usar una base adicional.

La reacción en el procedimiento de la invención se lleva a cabo en presencia de un disolvente acuoso (medio acuoso) que tiene una reacción básica. En este caso, el contenido de agua, si se usan mezclas, preferentemente es superior al 50 % en peso, más preferentemente superior al 60 % en peso, incluso más preferentemente superior al 70 % en peso, incluso más preferentemente superior al 80 % en peso, incluso más preferentemente superior al 90 % en peso, incluso más preferentemente superior al 95 % en peso, incluso más preferentemente superior al 99 % en peso. En particular, el disolvente acuoso se compone exclusivamente de agua. Un medio básico (una reacción básica) significa, según el sentido general del término, un pH superior a 7. Esto se puede conseguir, por ejemplo, mediante al menos un compuesto de aluminio usado que tiene una reacción suficientemente básica con el fin de producir un medio acuoso básico. Además, o como alternativa, es decir, cuando el al menos un compuesto de aluminio no tiene una reacción básica o no tiene una reacción suficientemente básica, se puede utilizar una base en la reacción. La reacción normalmente se lleva a cabo en agua como disolvente en presencia de una base. Esto garantiza, en particular, que cuando como compuesto orgánico al menos bidentato se usa en particular un ácido carboxílico polibásico, este ácido carboxílico es suficientemente soluble en agua.

La base es un hidróxido de un metal alcalino o una mezcla de una pluralidad de diferentes hidróxidos de metales alcalinos como base. Ejemplos de ello son, en particular, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Se prefiere en particular el hidróxido de sodio. La reacción se lleva a cabo a una presión no superior a 200 kPa (absoluta). Sin embargo, la presión preferentemente es no superior a 123 kPa (absoluta). En particular, la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica. Sin embargo, como consecuencia del aparato se puede generar una presión ligeramente superatmosférica o subatmosférica. Para los fines de la presente invención, el término "presión atmosférica", por tanto, se refiere al intervalo de presión determinada por la presión atmosférica que prevalece realmente ± 15 kPa. La reacción se puede llevar a cabo a temperatura ambiente (20 ºC). Sin embargo, la reacción puede tener lugar a temperaturas superiores a temperatura ambiente. En cualquier caso, la reacción se lleva a cabo en el intervalo de 20 ºC a 100 ºC. Se prefiere un intervalo de 40 ºC a 80 ºC. Se da una mayor preferencia a un intervalo de 50 ºC a 70 ºC.

Además, es ventajoso que la reacción se lleve a cabo con la mezcla de la mixtura de reacción. Por tanto, la reacción puede tener lugar con agitación, que también es ventajoso en el caso de un aumento de escala. Se puede llevar a cabo una mezcla más eficaz con circulación por bombeo durante la reacción. Esto hace que sea posible la operación continua del procedimiento de la invención.

Para conseguir un alto rendimiento espacio-tiempo, la reacción se lleva a cabo durante 0,2 horas a 4 horas. La reacción se lleva a cabo preferentemente durante 0,2 horas a 2 horas. La reacción se lleva a cabo más preferentemente durante 0,2 horas a 1 hora. La reacción se lleva a cabo más preferentemente durante 0,2 horas a 0,5 horas.

Esto permite que se alcancen rendimientos espacio-tiempo superiores a 3000 kg/(m^3·día) a altas superficies específicas.

La relación molar de compuesto de aluminio usado para la reacción, en base al aluminio, a ácido fumárico usado se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,66 a 1,50. Se da una mayor preferencia a un intervalo de 0,75 a 1,25, incluso más preferentemente de 0,9 a 1,1. Se da preferencia particular a una relación molar de 1.

La relación molar de ácido fumárico usado para la reacción a base usada, si se usa esta última, preferentemente se encuentra en el intervalo de 0,25 a 0,67. Se da una mayor preferencia a un intervalo de 0,25 a 0,5, incluso más preferentemente de 0,3 a 0,4. Se da preferencia particular a una relación molar de 0,33.

La relación ponderal de compuesto de aluminio total usado para la reacción y el ácido fumárico usado a medio acuoso usado preferentemente se encuentra en el intervalo del 7 % en peso al 28 % en peso. Se da una mayor preferencia a un intervalo del 10 % en peso al 20 % en peso, incluso más preferentemente del 12 % en peso al 16 %

en peso. Se da preferencia particular al 14 % en peso.

La mezcla de reacción obtenida después de la reacción preferentemente se somete a secado por pulverización.

El secado por pulverización hace que sea posible obtener un material que tiene una mejor distribución de poros, es decir, más estrecha.

La estructura organometálica porosa obtenida se puede someter a calcinación. La calcinación se puede llevar a cabo como alternativa o además del secado por pulverización.

Por consiguiente, la etapa del procedimiento de reacción de al menos un compuesto metálico con el al menos un compuesto orgánico al menos bidentado en consecuencia va seguida de una etapa de calcinación que se lleva a cabo preferentemente después de que se realice cualquier tipo de secado por pulverización. La temperatura ajustada en la calcinación (con o sin etapa de secado por pulverización) normalmente es superior a 150 ºC, preferentemente de 200 ºC a 400 ºC, más preferentemente de 250 ºC a 400 ºC, incluso más preferentemente de 300 ºC a 400 ºC.

La etapa de calcinación puede eliminar el compuesto orgánico al menos bidentado presente en los poros.

La Fig. 1 muestra la distribución del tamaño de partículas de la estructura que no se ha secado por pulverización del ejemplo 5 (curva con círculos) y la estructura secada por pulverización del ejemplo 6 (curva con cuadrados). Las curvas muestran los tamaños de partículas acumuladas en % como una función del tamaño de partícula x en micrómetros.

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de MOF de fumarato de Al (0,17 h, TA)

Procedimiento experimental:

Material de partida	Molar	Calculado	Experimental
1) Ácido fumárico	0,209 mol	24,3 g	24,3 g
2) Hidróxido de sodio	0,63 mol	25,2 g	25,2 g
3) Sulfato de aluminio * 18 agua	0,105 mol	70,0 g	70,0 g
4) Agua	36,66 mol	660,0 g	660,0 g

En un vaso de precipitados de vidrio, se disolvió sulfato de aluminio en 300 g de agua a temperatura ambiente ("TA"). Se bombean 409 g de una solución compuesta de ácido fumárico, hidróxido de sodio y 360 g de agua en esta solución durante un período de 10 minutos mientras se agita. Se formó una suspensión blanca. Esta suspensión se filtró y el sólido se lavó una vez con 100 ml de agua y 3 veces con 50 ml de agua. La pasta de filtración se secó durante toda la noche a 100 ºC al aire y posteriormente se seca de nuevo durante toda la noche a 130 ºC en un horno de secado al vacío.

Peso del producto: 26,2 g
Concentración de sólidos del producto: 3,4 % en peso
Rendimiento espacio-tiempo: 4742 kg/m^3/día
Rendimiento en base al Al: 76 % molar

Análisis:

Área superficial por el procedimiento de Langmuir: 723 m^2/g

Análisis químico:

Al: 16,5 % en peso

Ejemplo 2: Síntesis de MOF de fumarato de Al (0,17 h, 60 ºC)

Procedimiento experimental:

Material de partida	Molar	Calculado	Experimental
1) Ácido fumárico	0,209 mol	24,3 g	24,3 g
2) Hidróxido de sodio	0,63 mol	25,2 g	25,2 g
3) Sulfato de aluminio * 18 agua	0,105 mol	70,0 g	70,0 g
4) Agua	36,66 mol	660,0 g	660,0 g

En un vaso de precipitados de vidrio, se disolvió sulfato de aluminio en 300 g de agua a temperatura ambiente y se calienta a 60 ºC. Se bombean 409 g de una solución (60 ºC) compuesta por ácido fumárico, hidróxido de sodio y 360 g de agua en esta solución durante un período de 10 minutos mientras se agita. Se formó una suspensión blanca. Esta suspensión se filtró y el sólido se lavó una vez con 100 ml de agua y 3 veces con 50 ml de agua. La pasta de filtración se secó durante toda la noche a 100 ºC al aire y posteriormente se seca de nuevo durante toda la noche a 130 ºC en un horno de secado al vacío.

Peso del producto: 29,5 g

Concentración de sólidos del producto: 3,8 % en peso

Rendimiento espacio-tiempo: 5339 kg/m^3/día

Rendimiento en base al Al: 86 % molar

Análisis:
Área superficial por el procedimiento de Langmuir: 1140 m^2/g

Análisis químico:
Al: 16,6 % en peso

Ejemplo 3: Síntesis de MOF de fumarato de Al (0,27 h, 60 ºC)

Procedimiento experimental:

Material de partida	Molar	Calculado	Experimental
1) Ácido fumárico	0,222 mol	25,82 g	25,82 g
2) Hidróxido de sodio	0,668 mol	26,71 g	26,71 g
3) Sulfato de aluminio * 18 agua	0,105 mol	70,0 g	70,0 g
4) Agua	37,8 mol	681,6 g	681,6 g

En un vaso de precipitados de vidrio, se disolvió sulfato de aluminio en 300 g de agua a temperatura ambiente y se calienta a 60 ºC. Se bombean 434,1 g de una solución (60 ºC) compuesta por ácido fumárico, hidróxido de sodio y 381,6 g de agua en esta solución durante un período de 16 minutos mientras se agita. Se formó una suspensión blanca. Esta suspensión se filtró y el sólido se lavó una vez con 100 ml de agua y 3 veces con 50 ml de agua. La pasta de filtración se secó durante toda la noche a 100 ºC al aire y posteriormente se seca de nuevo durante toda la noche a 130 ºC en un horno de secado al vacío.

Peso del producto: 32,7 g
Concentración de sólidos del producto: 4,1 % en peso
Rendimiento espacio-tiempo: 3615 kg/m^3/día
Rendimiento en base al Al: 97,5 % molar

Análisis:

Área superficial por el procedimiento de Langmuir: 1135 m^2/g

Análisis químico:
Al: 16,9 % en peso

Ejemplo 4: Síntesis de MOF de fumarato de Al (0,5 h, 60 ºC)]

Procedimiento experimental:

Material de partida	Molar	Calculado	Experimental
1) Ácido fumárico	0,211 mol	24,47 g	24,47 g
2) Hidróxido de sodio	0,633 mol	25,32 g	25,32 g
3) Sulfato de aluminio * 18 agua	0,105 mol	70,0 g	70,0 g
4) Agua	36,8 mol	661,7 g	661,77 g

En un vaso de precipitados de vidrio, se disolvió sulfato de aluminio en 300 g de agua y se calienta a 60 ºC. Se bombean 411,5 g de una solución (60 ºC) compuesta por ácido fumárico, hidróxido de sodio y 361,7 g de agua en esta solución durante un período de 28 minutos mientras se agita. Se formó una suspensión blanca. Esta suspensión se filtró y el sólido se lavó una vez con 100 ml de agua y 3 veces con 50 ml de agua. La pasta de filtración se secó durante toda la noche a 100 ºC al aire y posteriormente se seca de nuevo durante toda la noche a 130 ºC en un horno de secado al vacío.

Peso del producto: 33,08 g
Concentración de sólidos del producto: 4,2 % en peso
Rendimiento espacio-tiempo: 2032 kg/m^3/día
Rendimiento en base al Al: 98 % molar

Análisis:

Área superficial por el procedimiento de Langmuir: 1113 m^2/g

Análisis químico:
Al: 16,8 % en peso

Ejemplo 5: MOF de ácido fumárico-Al sin etapa de secado por pulverización

	Masa molar	**Lote**	
Ácido fumárico	116,07 g/mol	111 mol	12,9 kg
Al2(SO4)3 x 18H2O	666,43 g/mol	56 mol	37,1 kg
Agua	18,02 g/mol	19 423 mol	350 kg
NaOH	40,00 g/mol	238 mmol	9,5 kg
Temperatura:	60 ºC		
Duración:	2 h de alimentación, 2 h de tiempo de agitación adicional		

Procedimiento:

1.	**Preparación de la solución a añadir**
2.	Se pusieron 191 kg de agua desionizada por introducción directa en un reactor de 0,4 m^3.
3.	Se introdujeron 9,5 kg de gránulos de hidróxido de sodio poco a poco a temperatura ambiente mientras se agita.
4.	Se añadieron 12,9 kg de ácido fumárico poco a poco a la solución de NaOH preparada previamente mientras se agita, disolviendo completamente.
5.	**Procedimiento de reacción**
6.	Se pusieron 159 kg de agua desionizada de una línea directa en un reactor de 0,4 m^3.
7.	Se introdujeron 37,1 kg de sulfato de aluminio 18 hidratado poco a poco a temperatura ambiente mientras se agita.
8.	El contenido del reactor se calentó a 60 ºC durante un período de una hora mientras se agita.
9.	La solución completa a añadir (que se preparó en las etapas 2-5) se dosificó en el recipiente de reacción durante un período de 2 horas. Temperatura de reacción: 60 ºC, tiempo de agitación adicional: 2 horas.
10.	La suspensión se filtró a través de un filtro de 160 l.
11.	**Lavado de la pasta de filtración**
12.	Se lava 10 veces con 50 litros de agua desionizada cada vez a temperatura ambiente.

Secado:

Peso inicial: 1061 g;
A 100 ºC/72 horas en un horno de secado por convección; a continuación, a 150 ºC/72 horas en un horno de secado al vacío
Peso del producto: 470 g;
Pérdida por secado: 55,7 % en peso

Análisis:

Análisis elemental: 16,7 % en peso de Al
Superficie específica: 1294 m^2/g por el procedimiento de Langmuir
Densidad aparente: 471 g/l

Porosimetría de Hg:

Volumen de intrusión total = 1,7544 ml/g
Área total de poros = 217,924 m^2/g
Diámetro promedio de poro (4V/A) = 0,0322 µm

Ejemplo 6: MOF de ácido fumárico-Al con etapa de secado por pulverización

Secado por pulverización:

La pasta de filtración húmeda del ejemplo 5 se secó por pulverización.

El secado por pulverización se llevó a cabo en un secador por pulverización de lecho fluidizado cónico de laboratorio que se hizo funcionar como torre de pulverización. La suspensión se pulverizó desde la parte superior por medio de una boquilla de dos fluidos. El lecho fluidizado se hizo funcionar vacío (es decir, el polvo formado se recogió inmediatamente por medio de un tornillo de descarga). La torre de pulverización se hizo funcionar a contracorriente, con el nitrógeno que sirve como gas de secado que se introduce desde abajo a través de la placa de fluidización. El secado por pulverización se llevó a cabo en un secador por pulverización de lecho fluidizado cónico de laboratorio que se hizo funcionar como una torre de pulverización. La suspensión se pulverizó desde la parte superior por medio de una boquilla de dos fluidos.
Cantidad de sólido pulverizado: 12,64 kg.

Análisis (después de la activación previa a 150 ºC/72 horas en un horno de secado al vacío):

Análisis elemental: 16,5 % en peso de Al
Superficie específica: 1333 m^2/g por el procedimiento de Langmuir
Densidad aparente: 429 g/l

Porosimetría de Hg:

Volumen de intrusión total = 2,1009 ml/g
Área total de poros = 244,049 m^2/g
Diámetro promedio de poro (4V/A) = 0,0344 µm

La Fig. 1 muestra la distribución de tamaño de partícula de una estructura que no se ha secado por pulverización y la estructura secada por pulverización de los ejemplos 5 y 6. Se encuentra una distribución del tamaño de partícula más estrecha para el material secado por pulverización.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de una estructura organometálica porosa que comprende al menos un compuesto orgánico al menos bidentado coordinado a al menos un ión metálico, en el que el al menos un ión metálico es a base de un ión de aluminio y el al menos un compuesto orgánico al menos bidentado es a base de ácido fumárico, que comprende la etapa de
hacer reaccionar al menos un compuesto de aluminio con al menos ácido fumárico en un medio acuoso alcalino, opcionalmente en presencia de al menos una base, a una temperatura en el intervalo de 20 ºC a 100 ºC a una presión absoluta no superior a 200 kPa durante 0,2 a 4 horas, en el que la base es un hidróxido de un metal alcalino o una mezcla de una pluralidad de diferentes hidróxidos de metales alcalinos.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la estructura organometálica porosa solo tiene un ión metálico.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la estructura organometálica porosa solo tiene un compuesto orgánico al menos bidentado.

4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el al menos un compuesto de aluminio es una sal inorgánica.

5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el medio acuoso consiste exclusivamente en agua.

6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia de una base.

7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la base es hidróxido de sodio.

8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la temperatura se encuentra en el intervalo de 40 ºC a 80 ºC.

9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica.

10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la reacción se lleva a cabo durante 0,2 a 2 horas.

11. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la relación molar de compuesto de aluminio usado para la reacción, en base al aluminio, a ácido fumárico usado se encuentra en el intervalo de 0,66 a 1,50.

12. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, en el que la relación molar de ácido fumárico usado para la reacción a base usada se encuentra en el intervalo de 0,25 a 0,67.

13. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la relación ponderal del compuesto de aluminio total usado para la reacción y el ácido fumárico usado a medio acuoso usado se encuentra en el intervalo del 7 % en peso al 28 % en peso.

14. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la mezcla de reacción obtenida después de la reacción se somete a secado por pulverización.

15. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la estructura organometálica porosa obtenida se somete a calcinación.

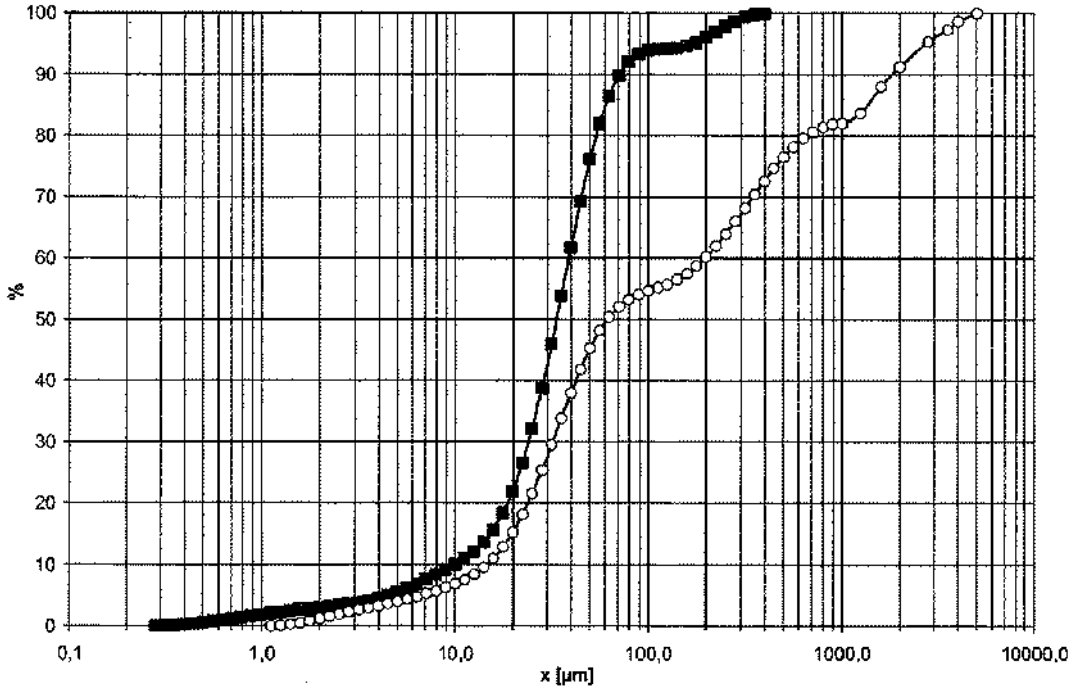

Fig. 1