

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 056**

21 Número de solicitud: 201730353

51 Int. Cl.:

**C01B 39/00** (2006.01)

**C07F 1/00** (2006.01)

**B01J 20/10** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**16.03.2017**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**18.09.2018**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA (90.0%)**

**C/ Pedro Cerbuna, 12**

**50009 ZARAGOZA ES y**

**INDUSTRIAS QUÍMICAS DEL EBRO S.A. (10.0%)**

72 Inventor/es:

**PÉREZ CACHO, Jorge José;**

**CACHO BAILO, Fernando;**

**CORONAS CERESUELA, Joaquín y**

**TÉLLEZ ARISO, Carlos**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

54 Título: **MATERIAL HÍBRIDO POROSO ORGÁNICO - INORGÁNICO, MÉTODO DE OBTENCIÓN Y USOS**

57 Resumen:

La presente invención es un material híbrido poroso inorgánico-orgánico que comprende un núcleo de zeolita o de un aluminosilicato amorfo con una relación atómica Si/Al entre 1 y un valor inferior a 2,5, y una coraza de un MOF formado por un ligando orgánico bidentado unido covalentemente a los átomos de aluminio de dicha zeolita o aluminosilicato amorfo. Su procedimiento de fabricación no incluye otra fuente de metal que el aluminio aportado por la zeolita sobre la que crece. El MOF cristalizado es rígido y presenta por ello una mayor estabilidad térmica, y no sufre fenómenos de respiración.

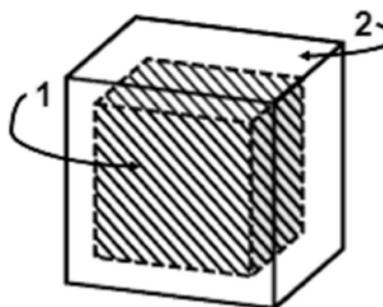


Figura 1

**MATERIAL HÍBRIDO POROSO ORGÁNICO – INORGÁNICO, MÉTODO DE  
OBTENCIÓN Y USOS**

**DESCRIPCIÓN**

5

**SECTOR TÉCNICO**

La presente invención describe un material poroso híbrido que comprende un MOF y un aluminosilicato. Pertenece al desarrollo de los materiales porosos destinados a adsorción, separación, catálisis, captura y liberación controlada de sustancias en el sector de la química industrial.

10

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

Las estructuras metal-orgánicas (MOF, por sus siglas en inglés) son sólidos cristalinos formados por clústeres metálicos unidos por ligandos orgánicos. Estos MOF forman estructuras micro- y mesoporosas de gran área superficial específica, incluso superior a 5000 m<sup>2</sup>/g, y gran capacidad de adsorción, captura y separación selectivas.

15

Los MOF son las estructuras ordenadas micro- y mesoporosas tecnológicamente subsiguientes a las zeolitas. Existe una gran variedad de metales y ligandos orgánicos disponibles para su síntesis y pueden ser funcionalizados para mostrar un determinado carácter químico con estructuras y tamaños de poro a la carta según la aplicación. Gracias a esa versatilidad en el diseño existen en la técnica MOF que cristalizan imitando las topologías ya conocidas de las zeolitas.

20

Las zeolitas son aluminosilicatos porosos cristalinos hidratados con fórmula  $M_{2/n}O:Al_2O_3:SiO_2:H_2O$ , siendo "M" un metal que actúa como catión de compensación y "n" su valencia. Presentan tamaños de poro rígidos que actúan como tamices moleculares muy restrictivos. En detrimento de aquellas con poco contenido en aluminio, son las zeolitas que presentan una baja relación Si/Al y tipos LTA y FAU casi las únicas fabricadas a escala industrial. Adsorben con preferencia CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, y son de utilidad como coadyuvantes en detergentes, intercambiadores iónicos, adsorbentes, tamices moleculares y catalizadores en procesos petroquímicos de craqueo catalítico, entre otros. Su principal inconveniente es que presentan una estabilidad relativamente baja.

25

30

35

Las zeolitas sintéticas más comunes son la zeolita A (LTA) en forma potásica 3A, sódica 4A y cálcica 5A según su catión de compensación, y las zeolitas X e Y (FAU). Se comercializan en forma de polvos muy finos con tamaños de cristal entre 0,1 y 30 micrómetros. Estos materiales tienen gran interés en la técnica debido al tamaño de sus  
5 poros rígidos ordenados, en el mismo rango de 0,3 - 1,3 nanómetros que las moléculas de gases más pequeñas, que pueden por tanto separarse de forma selectiva por tamizado molecular.

Las zeolitas son inorgánicas y sufren una contracción de su estructura durante su  
10 deshidratación. Presentan además mala compatibilidad con los polímeros orgánicos, que forman la fase continua de las membranas de matriz mixta.

EP 0790253 B1 fue la primera patente relacionada con los MOF y registrada por O.M. Yaghi junto con NALCO Chemical Co. (USA). Cubre prácticamente todos los metales y  
15 ligandos orgánicos susceptibles de dar lugar a un MOF. A partir de entonces, la empresa BASF ha patentado su propio portfolio de patentes que cubren la producción a escala industrial de los MOF.

La solicitud WO 2010058123 A1 describe la síntesis hidrotermal en ausencia de  
20 disolventes orgánicos de MOF basados en aluminio y ligandos tipo carboxilato en cualquiera de sus formas. Plantea la ventaja tecnológica de una síntesis de MOF más respetuosa con el medio ambiente que las anteriores.

A partir de ella, BASF registró la WO 2012042410 A1, que describe la síntesis  
25 optimizada de estructuras formadas por aluminio y ligandos bidentados tipo carboxilato, entre los que se encuentra el bencenodicarboxilato o tereftalato (BDC o TPA) que dio lugar al MIL-53 ("Material Institute Lavoisier"-53), comercializado con el nombre de Basolite® A100. Desarrolla la síntesis de los MOF basados en aluminio evitando el uso de nitratos y cloruros.

30 Relacionada a su vez con la patente anterior, Sánchez-Sánchez reportó la síntesis de varios MOF a temperatura ambiente y exclusivamente en agua, también por adición de un ligando orgánico desprotonado por la presencia de una base o directamente en forma de sal (M. Sánchez-Sánchez y cols. "Synthesis of metal-organic frameworks in water at  
35 room temperature: salts as linker sources", Green Chem., 2015, 17, 1500-1509). Si bien

los productos resultantes tienen los poros libres de ligando sin reaccionar, la fuente de aluminio sí proviene de nitratos o cloruros.

- 5 Actualmente están registradas numerosas patentes relacionadas con los MOF desarrollando otros tipos de síntesis y mejoras de los procedimientos, además de sus aplicaciones. La WO 2011081779 A2, por ejemplo, describe la combinación de polímero y MOF en membranas que separan CO<sub>2</sub> de metano. Gracias a su carácter metal-orgánico, los MOF presentan buena compatibilidad con los polímeros.
- 10 Sin embargo, los MOF carecen de poros estrechos y de una estructura rígida, cualidades atractivas para separaciones de alta eficiencia. Es habitual que estas estructuras presenten fenómenos de flexibilidad o “respiración” en presencia de adsorbatos o con variaciones de presión y temperatura, que dan lugar a variaciones no deseables en los tamaños de poro.
- 15 En la búsqueda de materiales porosos para su uso como separadores de alta eficiencia se plantea la posibilidad de conseguir una combinación simultánea de las propiedades los MOF con las zeolitas.
- 20 La técnica describe materiales híbridos que combinan MOFs y zeolitas por síntesis solvotermales de MOF utilizando las zeolitas como superficies heterogéneas de crecimiento, pero donde ambos materiales no reaccionan y no comparten la misma estructura ni composición. En estos procesos siempre se necesita la adición de dos reactivos, una fuente metálica y un ligando orgánico en la reacción (Y. Liu y cols. “Fast syntheses of MOFs using nanosized zeolite crystal seeds in situ generated from micro-sized zeolites”, *Cryst. Growth Des.*, 2013, 13, 2697-2702; G. Zhu y cols. “Synthesis of zeolite@metal-organic framework core-shell particles as bifunctional catalysts”, *RSC Adv.*, 2014, 4, 30673-30676; D.W. Lim y cols. “An unprecedented single platform via cross-linking of zeolite and MOFs” *Chem. Commun.*, 2016, 52, 6773-6776).
- 25
- 30 Estos sólidos porosos híbridos se basan en un crecimiento adyacente de un MOF sobre un soporte en dos etapas: la impregnación con una fuente metálica del material que sirve de soporte, y la posterior adición de ligando y cristalización del MOF en presencia del soporte. El material soporte tiene distinta composición química y no comparte sus

átomos ni su estructura con el MOF que se hace crecer, ni tiene influencia sobre la estructura que se forma.

Un material de este tipo se describe en el que se considera el documento más cercano a la presente invención, la solicitud EP 2341031 A1. Esta publicación describe un material híbrido poroso de dos partes que comprende un MOF acompañado de una sílice, una zeolita o un carbón activo. En concreto, describe un método para obtener un material poroso que comprende la unión química de estos materiales con el MOF (párrafo [0014]). Sin embargo, dicha unión química se describe después sólo en función del método de obtención del híbrido (párrafo [0044]). Como se ha señalado antes, el método necesita la aportación de un precursor metálico adicional como condición esencial, lo cual está indicado tanto en la descripción como en la realización particular de la solicitud. El único ejemplo de EP 2341031 A1 hace reaccionar nitrato de zinc en disolución con el ligando orgánico tereftalato en presencia de sílice mesoporosa. El resultado es que los dos materiales que forman el producto híbrido final resultan independientes en su ordenación y composición química;  $Zn_4O(TPA)_3$  forma el MOF, mientras que la parte inorgánica es  $SiO_2$ . No existen enlaces fuertes de tipo covalente entre los dos componentes del híbrido. La unión entre ambos es por necesidad física o química débil tipo fuerzas de van der Waals, y esto no evita el proceso de la respiración del MOF.

Como el núcleo es un material inorgánico rígido, estas tensiones estructurales en el MOF limitan la estabilidad física del propio híbrido y pueden romper las débiles uniones físico-químicas. Estas variaciones con la temperatura dan lugar a defectos, canales o huecos en las matrices que los contienen, que disminuyen sus propiedades mecánicas y de separación, actuando a modo de bypass o canales preferenciales para las moléculas que se pretende separar ("T.S.Chung y cols. "Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation", Prog. Polym. Sci., 32 (2007), 483-507).

El procedimiento que describe EP 2341031 A1 necesita del aporte de las dos fuentes de reactivos, metal y ligando, en dos etapas distintas para la síntesis del material híbrido. No describe ni sugiere la posibilidad de un proceso en una etapa con la adición sólo de ligando y donde el metal sea aportado por el propio material inorgánico.

35

La adición suplementaria de metal tiene dos consecuencias principales: la primera es que el crecimiento de MOF no se limita a la superficie del material inorgánico usado como soporte. Será obligado deducir entonces en el proceso costes adicionales derivados de la eliminación del MOF libre que ha crecido en disolución, cuya eficiencia de separación afectará a la pureza del material híbrido final. Por la misma razón, el método no garantiza el total recubrimiento del soporte inorgánico con MOF en una conformación núcleo-coraza, por lo que las prestaciones de adsorción selectiva del material híbrido no son las óptimas. La segunda consecuencia es que las condiciones de reacción no son compatibles con la estabilidad de las zeolitas de baja relación Si/Al.

5

10 En particular, el proceso provoca la disolución y desaparición de dicha zeolita en el caso del crecimiento de un MOF en medio acuoso a partir de ligando tereftalato y una sal de aluminio, las condiciones más cercanas al método de la presente invención.

El problema de la técnica respecto de EP 2341031 A1 se puede plantear como la obtención de un material híbrido aluminosilicato-MOF con estructura núcleo-coraza, cuyo MOF de la coraza presente una estructura rígida y el núcleo sea un aluminosilicato poroso de baja relación Si/Al capaz de mantener sus prestaciones técnicas de adsorción selectiva. La solución propuesta por la presente invención es un sólido híbrido cuyos ligandos del MOF de la coraza están unidos covalentemente a los átomos de aluminio de dicho aluminosilicato y quedan compartidos en una interfase entre ambas partes del material híbrido.

15

20

### **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

La presente invención es un material híbrido poroso inorgánico-orgánico que comprende un núcleo de zeolita o de un aluminosilicato amorfo con una relación atómica Si/Al entre 1 y un valor inferior a 2,5, y una coraza de estructura metal-orgánica (MOF) formada por un ligando orgánico bidentado unido covalentemente a los átomos de aluminio de dicha zeolita o aluminosilicato amorfo.

25

30 En el ámbito de la presente invención, se define "material híbrido" como aquel formado por dos materiales distintos que presentan estructuras también distintas.

La presente solicitud describe el procedimiento de fabricación de un material híbrido sin otra fuente de metal que el aluminio aportado por la propia zeolita sobre la que crece.

No se introduce dispersión metálica o de sal metálica alguna en el reactor donde se forma dicho material híbrido.

5 Gracias a la unión covalente de los ligandos orgánicos con los aluminios del núcleo inorgánico, el MOF que cristaliza es rígido. Como crece sobre posiciones fijas del núcleo de zeolita que actúa como sustrato su difractograma de rayos X no cambia con la adsorción/desorción o con la temperatura, no sufre fenómenos de respiración. Presenta por ello una mayor estabilidad térmica, 600 °C (Figura 8), frente a los MOF de la técnica, por ejemplo los 560 °C del compuesto por aluminio y TPA descrito en EP 2341031 A1.

10

Gracias a su forma núcleo-coraza, el material híbrido de la invención combina de manera jerarquizada las meso- y microporosidades de un MOF en el exterior de alta compatibilidad con polímeros y químicamente funcionalizable para modificar sus propiedades superficiales y de adsorción de manera versátil, y una zeolita de baja 15 relación Si/Al en el núcleo, con microporos rígidos muy estrechos y de gran utilidad en deshidratación y separación de gases.

De forma que en un aspecto muy preferible, el material híbrido de la invención presenta una microporosidad de 1 - 2 nanómetros y una mesoporosidad de 2 - 10 nanómetros en 20 dicho MOF, adicionales a la propia microporosidad de la zeolita del tipo correspondiente entre 0,1 y 1 nanómetro. La presencia combinada de mesoporos y microporos se muestra por ejemplo en el material híbrido obtenido en el Ejemplo 4 (Figura 5).

Los posibles ligandos orgánicos que forman el MOF son conocidos en la técnica y están 25 definidos, por ejemplo, en EP 2341031 A1 (pár. [0050], en español):

30 *“... El ligando orgánico precursor puede incluir, por ejemplo, al menos un compuesto orgánico seleccionado del grupo compuesto por ácido tereftálico, ácido tereftálico sustituido, ácido tribenzoico, imidazol, imidazol sustituido, piridina, piridina sustituida, pirazol, pirazol sustituido, tetrazol y tetrazol sustituido. En la presente especificación, el término “sustituido” refiere a un compuesto o radical en que un átomo de hidrógeno del compuesto o radical está sustituido por al menos uno (p. ej. 1, 2, 3, 4, 5, 6 o más) sustituyentes seleccionados independientemente de un grupo halógeno, (p. ej. F, Cl, Br, o I),*

*un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, o una combinación de ellos...”*

5 US 2012/0296103 A1 aporta otra definición válida para los ligandos de la presente invención (pár. [0007], en español):

10 *“El ligando es la parte orgánica del material híbrido. Estos ligandos son habitualmente di- o tricarboxilatos, y sus derivados, o derivados de la piridina. Algunos de los ligandos orgánicos más comunes se muestra abajo: bdc (benceno-1,4-dicarboxilato), btc (benceno-1,3,5-tricarboxilato), ndc (naftaleno-2,6-dicarboxilato), bpy (4,4'-bipyridina), hfipbb (4,4'-hexafluoroisopropilideno-bisbenzoato), cyclam (1,4,8,11-tetraazacyclotetradecano)”*.

15 De forma que otro aspecto preferible es que el ligando orgánico que forma el MOF de la invención sea tereftalato, amino-tereftalato, diamino-tereftalato, bromotereftalato, clorotereftalato, fluorotereftalato, iodotereftalato, metil-tereftalato, dimetil-tereftalato, nitro-tereftalato, hidroxil-tereftalato, fumarato, imidazol, piridina, pirazol, tetrazol, naftaleno-2,6-dicarboxilato (ndc), bifeníl-4,4'-dicarboxilato (bpdc), 4,4'-bipiridina (bpy), 4,4'-hexafluoroisopropilideno-bisbenzoato (hfipbb) o 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecano  
20 (cyclam).

Cualquiera de estos ligandos se ha reportado en la técnica como apto para conformar un MOF, de forma que incluirlos a todos ellos como posibles componentes del MOF del material híbrido de la invención resulta una extensión teórica válida de los ejemplos que  
25 se aportan en la presente solicitud.

Lo más preferible es que dicho ligando sea tereftalato, la forma desprotonada del ácido tereftálico. En este caso, el MOF crece sobre la superficie de los cristales de zeolita con una morfología laminar sobre la superficie inicial plana de la zeolita (Figura 4b).

30 El material de la invención utiliza zeolitas ricas en aluminio, de baja relación Si/Al, como única fuente de metal para el crecimiento del MOF poroso de aluminio que rodea los cristales de dicha zeolita, dando lugar a un material híbrido núcleo-coraza. El acceso a la porosidad del núcleo está determinado por la porosidad del MOF exterior (Figura 1).

La zeolita original es un producto de carácter hidrófilo y gran capacidad de adsorción, que puede o no conservar su cristalinidad en el material híbrido final.

5 La relación Si/Al de dicha zeolita original es de entre 1 y menos de 2,5. El límite inferior está limitado por la regla de Lowenstein que no permite dos aluminios adyacentes; es decir, enlaces del tipo -Al-O-Al-. El límite superior determina una concentración de aluminio demasiado baja que no permite el anclaje del ligando orgánico ni la formación del MOF. Así, para una misma estructura cristalina del tipo FAU no se aprecia crecimiento de MOF partiendo de zeolita Y de relación Si/Al = 2,5 (Ejemplo 5), mientras  
10 que a partir de zeolita X del mismo tipo FAU pero con relación Si/Al = 1-1,5, sí se obtiene el sólido híbrido zeolita/MOF de la invención (Ejemplo 4).

La existencia de enlaces fuertes de tipo covalente entre los ligandos orgánicos y los átomos de aluminio de la zeolita original formando parte de una estructura rígida dan  
15 lugar a un nuevo MOF de estructura inédita.

La formación del MOF en el procedimiento de la invención parte de una zeolita utilizada como reactivo y superficie de crecimiento a la vez. Como el medio no contiene otra fuente de aluminio aparte de la zeolita, la reacción metal-ligando se restringe a las  
20 posiciones fijas de los átomos de aluminio en la estructura rígida de dicha zeolita. La estructura del MOF tiene por tanto un sistema cristalino a semejanza de la zeolita sobre la que cristaliza, unas distancias interatómicas que se ajustan a esas posiciones metálicas y unas propiedades relacionadas, como la ausencia de flexibilidad de sus poros y una alta relación de aspecto. El sistema cristalino es cúbico en los materiales a  
25 partir de zeolitas tipo LTA y FAU. En la interfase aluminosilicato-MOF, los dos materiales que componen el híbrido comparten los átomos de aluminio de sus estructuras, que pertenecen a MOF y al aluminosilicato de forma simultánea.

Las longitudes de celda del sistema cristalino cúbico del MOF (a, b, c) de la presente  
30 invención fueron calculadas con *software* especializado (FullProf Suite, Institut Laue-Langevin). Estas longitudes y los espaciados "d" entre láminas de MOF y entre átomos de aluminio están relacionadas con las distancias aluminio-aluminio presentes en las zeolitas.

El difractograma de rayos X del MOF coraza corresponde a los picos adicionales que aparecen en el espectro de difracción de la zeolita del núcleo (Ejemplos 1, 2 y 4), y es el mismo que muestra el MOF que se aísla a partir del material híbrido (Ejemplo 7). Este difractograma indica un crecimiento preferencial de la estructura en forma laminar en los planos (1 0 0) y (2 0 0) cuyos picos se corresponden en el caso de los Ejemplos 1 a 4 con espaciados atómicos (d) de 1,09 y 0,55 nm (Tablas 1 y 2, Figuras 2 y 3). De estas distancias, al menos 1,09 nm corresponde al espaciado atómico entre átomos de Al.

El espectro de difracción que corresponde al MOF es:

2·Theta [°]	d [nm]	Plano
8,07	1,089	(1 0 0)
16,18	0,548	(2 0 0)

con una variabilidad de ángulos de 0,1° y variabilidad de espaciados de 0,01 nm. Los espaciados (d) se calculan por medio de la ecuación de Bragg a partir de los ángulos (2·Theta) de los picos del difractograma.

Sólo en las muestras de los Ejemplos 4 y 7 se observa además un crecimiento en el plano (2 1 0), mostrando un crecimiento de MOF perpendicular a los planos anteriores, correspondiendo con

2·Theta [°]	d [nm]	Plano
8,07	1,089	(1 0 0)
16,18	0,548	(2 0 0)
18,11	0,489	(2 1 0)

Estas difracciones ((1 0 0), (2 0 0) y eventualmente (2 1 0)) indican además una estructura cristalina cúbica a semejanza de las zeolitas sobre las que crece, tipos LTA y FAU, que se extiende al MOF. Tanto el sistema cristalino cúbico como otras propiedades asociadas al MOF de la invención, distancia de espaciados atómicos, ausencia de flexibilidad, etc. se conservan también incluso en aquellos materiales híbridos en los que el núcleo de zeolita ha perdido su cristalinidad (Ejemplo 3).

En los casos en que el núcleo conserve su estructura cristalina, el espectro presentará además los picos correspondientes a la zeolita, cuyo espectro de rayos X para los diversos tipos son conocidos en la técnica y se recogen en el Libro "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites" de M.M.J. Treacy and J.B. Higgins. Las estructuras de las zeolitas, y en particular de los tipos LTA y FAU, se describen por la IZA (International Zeolite Association), Ch. Baerlocher and L.B. McCusker, Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases>.

De forma que un aspecto más de la presente invención es un material híbrido poroso que presenta unos espectros de difracción de rayos X que contienen los picos anteriores, o bien las distancias interatómicas que se reportan en el MOF.

En el Ejemplo 7 se segrega y separa la estructura metal-orgánica correspondiente a la coraza del sólido poroso híbrido de la invención. El material segregado mantiene la estructura laminar y el difractograma de rayos X anterior (Figuras 9 y 10 y Tabla 2), correspondiente a la misma estructura cúbica y los mismos espaciados interlaminares y aluminio-aluminio que adquirió durante su crecimiento sobre la zeolita. La estructura metal-orgánica aislada muestra una estabilidad térmica en torno a 560 °C, algo más baja que los 600 °C a los que se degrada el MOF que sigue unido al núcleo de zeolita. Esta estructura aislada de propiedades inéditas, con una alta relación de aspecto, puede utilizarse por separado como MOF rígido para diversos usos industriales.

De acuerdo a esto, otro aspecto preferible de la presente invención es una estructura MOF aislada que presenta una distancia entre átomos de aluminio de 1,09 nm con una variabilidad de 0,1 nm, o bien que presenta el espectro de Rayos X que corresponde al MOF del material híbrido.

En todos los casos las distancias Al-Al son únicas y constantes en al menos dos direcciones de crecimiento. Esto es nuevo con respecto a los procedimientos que utilizan una fuente metálica adicional. El MIL-53, por ejemplo, utiliza tereftalato como ligando pero posee estructura ortorrómbica con longitudes de celda unidad diferentes en todas sus direcciones y distancias aluminio-aluminio distintas en cada uno de los ejes.

La Figura 12 muestra los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  de un material híbrido según la invención en comparación con los de la zeolita 4A de partida. Se pueden observar cambios en la coordinación Si-Al relacionados con la presencia de los nuevos enlaces TPA-aluminio en la interfase MOF-zeolita, producidos por la reacción química de los ligandos orgánicos con los átomos de aluminio de las zeolitas características de esta invención.

La unión jerarquizada de las meso- y microporosidades de MOF y zeolita deriva en un efecto excluyente del  $\text{CO}_2$ . El MOF de la coraza excluye casi todo el  $\text{CO}_2$  e impide su paso al interior de la porosidad del núcleo de zeolita (Figura 7 y Tabla 3). El MOF orgánico actúa de "compuerta" para el  $\text{CO}_2$  sobre el núcleo de zeolita inorgánico de poros estrechos y rígido, reduciendo así la difusión superficial de  $\text{CO}_2$  a través de todo el sólido híbrido y mejorando la eficiencia en la separación  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ . Así, el material híbrido del Ejemplo 1 sólo adsorbe  $1,2 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , un 43 % del  $\text{CO}_2$  que se esperaría según su composición, que es 87 % p/p de zeolita y 13 % p/p de MOF (isoterma Ejemplo 1 simulado).

El MOF actúa por tanto de compuerta evitando el paso del  $\text{CO}_2$  a la zeolita del núcleo, que adsorbería preferencialmente gran cantidad del mismo (hasta  $4,0 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ). La drástica reducción en la adsorción de  $\text{CO}_2$  por el material híbrido de la invención respecto a la zeolita de partida lo hace muy útil en separaciones de gases de impacto medioambiental, y en particular para la separación eficiente de la mezcla gaseosa  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  en precombustión dentro de las estrategias de almacenamiento y captura de  $\text{CO}_2$ .

El material híbrido poroso de la invención mejora sinérgicamente las propiedades de los materiales por separado. Se aumenta la compatibilidad de las zeolitas con los polímeros gracias al recubrimiento con un MOF poroso basado en el metal de la propia zeolita. El carácter orgánico del MOF evita la formación de huecos vacíos no selectivos al paso de los gases en su uso como rellenos en membranas mixtas (Fig. 11). Estos huecos son habituales con la adición a los polímeros de zeolitas puras.

En el proceso de obtención de un material híbrido según la invención, un MOF cristaliza en medio acuoso recubriendo y anclado a una zeolita a partir del aluminio que contiene

dicha zeolita. No se necesita ninguna fuente metálica adicional para la formación del MOF.

De forma que otro aspecto preferible es el procedimiento de obtención del material híbrido poroso de la invención, que comprende hacer reaccionar un ligando orgánico bidentado en presencia de una zeolita en dispersión acuosa a una temperatura entre 0° y 80° C, preferiblemente entre 15° y 40° C, durante 1 a 28 días, preferiblemente entre 2 y 7 días, en que dicha dispersión acuosa presenta una relación molar Al zeolita / ligando entre 1 y 4 para la obtención de un híbrido con núcleo de zeolita, o una relación molar Al zeolita / ligando entre 0,50 y un valor inferior a 1 para la obtención de un núcleo de aluminosilicato amorfo, en que dicho aluminosilicato poroso o dicha zeolita presentan una relación Si/Al entre 1 y un valor inferior a 2,5, para obtener un material híbrido inactivo y ligando orgánico libre; seguido de la separación y activación de dicho material híbrido inactivo.

15

La temperatura de reacción está limitada por la mínima para evitar la congelación del agua y la máxima delimitada por el aumento de la solubilidad del ligando orgánico y la digestión total de la zeolita, que daría lugar a un material distinto al de la invención.

20 El valor más bajo de la relación molar de Al / ligando corresponde al material híbrido con núcleo de aluminosilicato donde se ha producido la amorfización total de la zeolita (Ejemplo 3). Valores entre 1 y 4 dan lugar a material híbridos zeolita-MOF. El límite superior está determinado por una formación de MOF nula.

25 Un aspecto muy preferible de la invención es que dicha zeolita de partida sea una zeolita A tipo LTA, o una zeolita X o Y de tipo FAU.

Este procedimiento puede incluir una etapa de lavado del material híbrido inactivo después de la separación del material híbrido inactivo, o bien la adición de disolvente antes de dicha separación para conseguir el mismo efecto de lavado. El disolvente de lavado puede ser cualquier disolvente orgánico polar miscible con agua, preferiblemente DMF, DMSO, DMAc, etc.

Dicha separación puede ser una separación mecánica de un sólido en una disolución, típicamente por decantación o filtración.

35

El procedimiento puede también incluir un secado del material híbrido obtenido a la temperatura de evaporación del disolvente menos volátil utilizado.

- 5 En el alcance de la presente solicitud, la expresión “material híbrido inactivo” se refiere al material de la invención que presenta los poros del MOF recién formado tapados por ligando depositado sin reaccionar, y por tanto es inactivo o parcialmente inactivo en su funcionalidad.
- 10 Dicha activación es preferiblemente por disolución solvotermal o por descomposición térmica del ligando orgánico libre.

En el alcance de la presente solicitud, la expresión “disolución solvotermal” se refiere a un lavado típicamente durante 72 h a una temperatura entre 25 y 150 °C con un  
15 disolvente que solubilice el ligando presente en los poros.

En el alcance de la presente solicitud, la expresión “descomposición térmica” se refiere a la eliminación del ligando sin reaccionar sobre la superficie del híbrido sometiendo el producto híbrido inactivo a una temperatura de entre 250 °C y 400 °C durante un tiempo  
20 típicamente de 72 h.

La zeolita da lugar a la desprotonación del ligando orgánico en su superficie en medio acuoso y a temperatura ambiente. Su posterior unión al aluminio de la zeolita se produce en una sola etapa, creando un recubrimiento de MOF de alto contenido orgánico a su  
25 alrededor.

De forma que el MOF crece en el procedimiento de la invención a partir de la adición únicamente de un ligando orgánico a una dispersión de zeolita en agua. Este procedimiento evita la necesidad de ninguna fuente de aluminio adicional, como sales  
30 de aluminio, alúmina o aluminio metálico, o de un desprotonador fuerte para la cristalización del MOF. Se evita también así la presencia de iones de compensación como nitratos, cloruros o sulfatos en el medio. Los cristales de zeolita actúan simultáneamente como reactivo al aportar la fuente de aluminio y como sustrato, potenciando la nucleación heterogénea en el crecimiento del MOF. El método de

síntesis se realiza en medio acuoso restringiendo el uso de disolventes orgánicos a una etapa de lavado.

- 5 Se encuentra una dependencia de la cantidad de MOF formado en el material híbrido de la invención con la relación Al / ligando que presenta el medio de reacción. Se obtienen mayores proporciones de MOF respecto de zeolita con relaciones molares Al / ligando más bajas (Ejemplos 1 y 2, con 13 y 25 % p/p de MOF, a partir de 4 y 2 moles de aluminio por mol de ligando orgánico, respectivamente). No obstante, si dicha relación molar es menor que 1 el núcleo de la zeolita pierde su cristalinidad y permanece
- 10 en el híbrido como un aluminosilicato amorfo (Ejemplo 3). Relaciones Al / ligando mayores a 4 no dan lugar a crecimiento de MOF sobre la zeolita. La concentración de zeolita o ligando en el medio no tiene influencia decisiva en el proceso y se mantiene constante en los Ejemplos (relación molar agua / ligando = 200).
- 15 Estas condiciones de reacción que mantienen a un ligando orgánico moderadamente ácido insoluble en agua a baja temperatura mantienen también la cristalinidad de una zeolita rica en aluminio en el medio de reacción.

20 En los procedimientos de la técnica se requiere sin embargo de la adición de una base fuerte o una fuente de aluminio metálico de carácter ácido, o de altas temperaturas, ya que los ligandos orgánicos son poco solubles en medio acuoso. Estas condiciones resultan incompatibles con la baja estabilidad de las zeolitas de alto contenido en aluminio. La ausencia de un desprotonador fuerte o de una fuente de aluminio adicional supone una ventaja tecnológica definitiva del procedimiento de la invención respecto de

25 la técnica.

El Ejemplo 9 muestra la fabricación de un híbrido con un MOF de aluminio-TPA y zeolita A en medio acuoso utilizando una fuente de aluminio en forma de sal metálica siguiendo las condiciones de procedimientos descritos en la técnica. La zeolita resulta

30 incompatible con el medio de reacción. La hidrólisis del catión  $Al^{3+}$  da lugar una acidez que disuelve el material de relación Si/Al=1. Se muestra así la incompatibilidad de la zeolita A (tipo LTA) con procedimientos de cristalización de MOFs que utilizan fuentes salinas adicionales de aluminio. La Figura 13 muestra el espectro de rayos X del material obtenido, que puede hacerse corresponder con el espectro del MOF de composición

35 Al(BDC)(OH) de la técnica. Este MOF sí presenta fenómenos de variación estructural

con la temperatura, cuyo uso combinado con zeolitas estaría desaconsejado en materiales poliméricos compuestos.

5 El Ejemplo 8 describe un polímero adicionado con el material híbrido de la invención como material de relleno para aplicación en membranas de separación. Los polímeros con material de relleno se conocen como membranas de matriz mixta. En este caso, la coraza de MOF mejora la compatibilidad con el polímero por su carácter orgánico, evitando la formación de volúmenes vacíos en el material polimérico compuesto final. Además, la adherencia mejorada entre núcleo inorgánico y MOF coraza evita la  
10 formación de defectos o huecos en la membrana en procesos con cambio de temperatura causados por la flexibilidad del MOF. En consecuencia, el material híbrido de la invención mejora la compatibilidad de la zeolita con los polímeros.

Otro aspecto de la invención es combinar el MOF aislado (Ejemplo 7) con un polímero  
15 como los descritos en WO 2011081779 A2, preferiblemente en una proporción del 5 a 50 % p/p.

En el caso del material híbrido del Ejemplo 3, donde la baja relación aluminio / ligando en la síntesis conlleva la amorfización completa del núcleo cristalino de zeolita, el híbrido  
20 resultante mantiene una alta compatibilidad con polímeros gracias a su carácter metal-orgánico superficial, además de que está igualmente indicado para procesos de deshidratación de corrientes o adsorción selectiva.

Otro aspecto preferible de la invención es el uso del material híbrido en un proceso de  
25 deshidratación, separación o adsorción selectiva de gases o líquidos. Estos procesos utilizan materiales poliméricos compuestos o membranas de matriz mixta, de forma que otro aspecto muy preferible es que el material híbrido de la invención esté formando parte de dicha membrana de matriz mixta o material polimérico compuesto.

30 Otro aspecto preferible más es el uso del material híbrido de la invención como catalizador, en un proceso catalítico.

Otro aspecto preferible es el uso del MOF de la invención como desecante, como catalizador, como carga en membranas mixtas o un material polimérico compuesto.

35

En los Ejemplos que siguen se describen sólidos híbridos zeolita/MOF partiendo de las fases zeolíticas de mayor importancia en la técnica, que son la zeolita A de tipo LTA (Ejemplos 1 y 2) y las zeolitas X e Y de tipo FAU (Ejemplo 4), con distintos cationes metálicos de compensación.

5

### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La **Figura 1** es un esquema explicativo del material híbrido poroso de la invención. (1): núcleo de inorgánico de zeolita o aluminosilicato inorgánico con contenido en aluminio. (2): un MOF basado en aluminio que rodea al núcleo, perteneciendo los átomos metálicos de la interfase a la vez a las dos estructuras.

10

La **Figura 2** es un gráfico de la intensidad en unidades arbitrarias frente al ángulo de difracción  $2\theta$  en grados que muestra los espectros de difracción de rayos X (fuente de Cu K $\alpha$ 1,  $\lambda=0,15406$  nm) de los materiales híbridos en polvo preparados en los Ejemplos 1, 2 y 3 (curvas 1, 2 y 3 respectivamente). Las barras muestran las difracciones simuladas de una zeolita tipo LTA para comparación.

15

La **Figura 3** es un gráfico de la intensidad en unidades arbitrarias frente al ángulo de difracción  $2\theta$  en grados que muestra los espectros de difracción de rayos X (fuente de Cu K $\alpha$ 1,  $\lambda=0,15406$  nm) de los materiales híbridos en polvo preparados en los Ejemplos 4 y 5 (curvas 4 y 5 respectivamente). Las barras muestran las difracciones simuladas de una zeolita tipo FAU para comparación.

20

La **Figura 4a** es una imagen de microscopía electrónica de barrido de una zeolita en polvo tipo LTA sódica estándar comercial (Z4A, IQE); la **Figura 4b** es una imagen de microscopía electrónica de barrido del sólido híbrido poroso en polvo preparado según el Ejemplo 1.

25

La **Figura 5** muestra la distribución de tamaño de poro (PSD, por sus siglas en inglés) del material híbrido preparado según el Ejemplo 4 y la zeolita X comercial (ZEOCHEM<sup>®</sup> 13X, relación Si/Al = 1-1,5, tipo FAU), calculada con el incremento diferencial de área superficial en la adsorción de nitrógeno a 77 K frente al diámetro de poro. La línea continua corresponde al Ejemplo 4. La línea punteada corresponde a la zeolita X.

30

La **Figura 6** es un gráfico de la variación de la masa frente a la temperatura de los materiales híbridos fabricados en las condiciones del Ejemplo 6, en el rango de 25 a 750 °C en atmósfera de aire. La línea punteada corresponde al ácido fumárico, la línea continua al amino-tereftálico y la línea quebrada al bifenildicarboxílico.

5

La **Figura 7** es un gráfico de la cantidad de dióxido de carbono adsorbido en mmol/g en condiciones isotermas a 25 °C en función de la presión relativa de dióxido de carbono, expresada como el cociente frente a la presión de vapor a esa temperatura, del material híbrido del Ejemplo 1, la estructura MOF del Ejemplo 7 y las zeolitas comerciales 3A (Z3A, IQE) y 4A (Z4A, IQE). La isoterma “Ejemplo 1 simulado” se obtiene como combinación lineal de las isotermas de la zeolita 3A y el MOF del Ejemplo 7 en una relación 87/13 % p/p.

La **Figura 8** es un gráfico de la variación de la masa frente a la temperatura del material híbrido fabricado en las condiciones del Ejemplo 1, el MOF del Ejemplo 7 y la zeolita K/Na-LTA (Z3A, IQE) en el rango de 25 a 750 °C, en atmósfera de aire. La línea continua corresponde al Ejemplo 1. La línea punteada corresponde al Ejemplo 7. La línea quebrada corresponde a la Zeolita 3A (Z3A, IQE).

La **Figura 9** es una imagen de microscopía electrónica de barrido del MOF laminar que crece como coraza en el material híbrido de esta invención, segregado y separado según se describe en el Ejemplo 7.

La **Figura 10** es un gráfico de la intensidad en unidades arbitrarias frente al ángulo de difracción  $2\theta$  en grados, que muestra los espectros de difracción de rayos X (fuente de Cu  $K\alpha_1$ ,  $\lambda=0,15406$  nm) del material compuesto preparado según el Ejemplo 8, al MOF en polvo preparado según el Ejemplo 7 y el correspondiente a la polisulfona Udel<sup>®</sup> 3500 comercial, para comparación (curvas 8, 7 y PSF, respectivamente).

La **Figura 11** es una imagen de microscopía electrónica de barrido de un material polimérico compuesto o composite formado por el material híbrido zeolita/MOF de la invención y polisulfona Udel<sup>®</sup> 3500 comercial, en proporciones iguales del 50 % p/p, fabricado según el Ejemplo 8.

La **Figura 12** es un gráfico del desplazamiento químico de los isótopos  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  obtenido por resonancia magnética nuclear (RMN) de polaridad cruzada y dispersión de ángulo mágico para los materiales Zeolita 4A (Z4A, IQE) y el material híbrido de la invención según el Ejemplo 2, del que se muestra la deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Si}$ .

5 La línea quebrada corresponde a la zeolita 4A; la línea continua corresponde al material híbrido de la invención.

La **Figura 13** es un gráfico de la intensidad en unidades arbitrarias frente al ángulo de difracción  $2\theta$  en grados, que muestra los espectros de difracción de rayos X (fuente de  $\text{Cu K}\alpha_1$ ,  $\lambda=0,15406$  nm) del material fabricado según el Ejemplo 9 (curva 9).

10

### EJEMPLOS

Con la intención de mostrar la presente invención de un modo ilustrativo, aunque en ningún modo limitante, se aportan los siguientes ejemplos.

15

#### **Ejemplo 1: Síntesis de material híbrido zeolita potásica LTA/MOF**

Se dispersaron 0,5 g de ácido tereftálico (TPA, Sigma Aldrich, 98 % pureza) como ligando orgánico en 10 mL de agua destilada y se agitó durante 10 min. Se añadieron entonces 2,1 g de zeolita 3A comercial (Z3A IQE, K/Na-LTA, 38 % K, relación Si/Al = 1) a la dispersión de ligando orgánico en agua y se agitó durante siete días a temperatura ambiente. La mezcla de reacción presentó aproximadamente la siguiente composición molar: 4 Al : 1 TPA : 200  $\text{H}_2\text{O}$ . El producto sólido obtenido se filtró y lavó con agua destilada y dimetilformamida (DMF) y se secó a 200 °C durante 24 h. El producto sólido en polvo obtenido se calcinó a 330 °C durante 72 h.

25

El producto obtenido muestra una coraza de MOF con 13 % p/p por un 87 % p/p del núcleo de zeolita (Figura 8), debido a la alta relación molar Al / ligando de la reacción, con valor de 4. La Tabla 1 y Figura 2 muestran el difractograma de rayos X, que conserva los picos del tipo LTA de la zeolita junto con los picos de difracción del MOF. Por microscopía electrónica es visible la coraza de MOF rugosa sobre la superficie plana del cristal de zeolita inicial (Figura 4). El producto híbrido adsorbe una cantidad mucho menor de  $\text{CO}_2$  (Figura 7 y Tabla 3) que la esperada por su composición, gracias al efecto de la coraza de MOF. La jerarquía de poros (Figura 5) del material híbrido reduce la adsorción de  $\text{CO}_2$  en la zeolita del núcleo cuando se recubre con una coraza de MOF de baja adsorción superficial de este gas.

35

**Ejemplo 2: Síntesis de material híbrido zeolita sódica LT/MOF**

Se dispersaron 2,4 g de zeolita 4A comercial (Z4A IQE, Na-LTA, relación Si/Al = 1) en 25 mL de agua destilada y se agitó durante 10 min. Se añadieron entonces 1,1 g de TPA a la dispersión de zeolita en agua y se agitó durante 72 h a 40 °C. La mezcla de reacción presentó aproximadamente la siguiente composición molar: 2 Al : 1 TPA : 200 H<sub>2</sub>O. El producto sólido obtenido se filtró y lavó con agua destilada y dimetilsulfóxido (DMSO) y se secó a 200 °C durante 24 h.

Se varió respecto al Ejemplo 1 la zeolita de partida con sodio como catión de compensación, el orden de mezcla, la temperatura y el tiempo de reacción. El producto sólido híbrido obtenido presentó mayor porcentaje de MOF que el Ejemplo 1, aproximadamente 25 % p/p de MOF y 75 % p/p de zeolita, debido a la relación molar aluminio/ligando más baja (2:1). El espectro de difracción de rayos X se muestra en la Figura 2. Los espectros de RMN del material híbrido de este Ejemplo junto con los de la Zeolita 4A para comparación (Figura 12) muestran una afectación de parte de los átomos de silicio y aluminio del núcleo de zeolita debida a la creación de enlaces ligando orgánico-aluminio en la interfase zeolita-MOF del material híbrido.

**Ejemplo 3: Síntesis de material híbrido aluminosilicato/MOF**

Se dispersaron 0,8 g de zeolita 4A comercial (Z4A IQE, Na-LTA, relación Si/Al = 1) en 18 mL de agua destilada y se agitó durante 10 min. Se añadieron entonces 0,9 g de TPA a la dispersión de zeolita en agua y se agitó durante 72 h a 40 °C. La mezcla de reacción presentó aproximadamente la siguiente composición molar: 0,75 Al : 1 TPA : 180 H<sub>2</sub>O. El producto sólido obtenido se filtró y lavó con agua destilada y DMF y se secó a 200 °C durante 24 h. La relación molar aluminio/ligando demasiado baja (0,75) da lugar a la amorfización total del núcleo, que ya no es zeolita sino aluminosilicato.

El MOF de la coraza supone aproximadamente un 30 % p/p en el sólido final. El espectro de difracción de rayos X se muestra en la Figura 2. Aunque ahora el núcleo ha perdido su cristalinidad y queda como un aluminosilicato amorfo, el material híbrido mantiene su conformación núcleo-coraza y el MOF de la coraza continúa anclado a los átomos de aluminio del núcleo inorgánico y conserva las propiedades descritas anteriormente, dependientes de la zeolita de partida sobre la que crece; a saber, un espectro de difracción de rayos X diferente a otros MOF de la técnica con esta

composición, un sistema cristalino cúbico con longitudes de celda y espaciados intermetálicos únicos en torno a 1,09 y 0,55 nm y morfología laminar.

#### Ejemplo 4: Síntesis de material híbrido zeolita sódica FAU X/MOF

5 Se dispersaron 2,1 g de zeolita X (ZEOCHEM® 13X, relación Si/Al = 1-1,5) en 20 mL de agua destilada y se agitó durante 10 min. Se añadieron entonces 0,9 g de TPA a la dispersión de zeolita en agua y se agitó durante 72 h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción presentó aproximadamente la siguiente composición molar: 2 Al : 1 TPA : 200 H<sub>2</sub>O. El producto sólido obtenido se filtró y lavó con agua destilada y DMF y se secó  
10 a 200 °C durante 24 h. El producto sólido en polvo obtenido se calcinó a 330 °C durante 72 h.

Se fabricó el material híbrido poroso de la invención, partiendo en este caso de una zeolita del tipo FAU menos densa, con una relación Si/Al de 1-1,5 más alta que las de  
15 los Ejemplos 1 a 3 pero manteniendo la relación molar aluminio/ligando del Ejemplo 2 en la reacción (2:1). La zeolita 13X tiene una estructura tipo FAU de baja relación Si/Al. La alta concentración de aluminio y las distancias Al-Al similares a las del tipo LTA propician la cristalización superficial del MOF de la invención. Se observan en la Tabla 1 y la Figura 3 los picos de difracción de rayos X del MOF (en cursiva y resaltado) junto  
20 con los del propio tipo FAU del núcleo de zeolita.

Los espectros de difracción de rayos X de los materiales híbridos zeolita/MOF obtenidos en el Ejemplo 1 (a partir de zeolita tipo LTA, columnas 1 a 3) y Ejemplo 4 (a partir de zeolita tipo FAU, columnas 4 a 6) presentan los picos de la Tabla 1. Su intensidad  
25 relativa ( $I/I_0$ ) se calcula a partir del pico con la intensidad máxima, que recibe el valor de 100: fuerte ( $F > 85$ ), semifuerte ( $60 < SF < 85$ ), medio ( $40 < M < 60$ ), semidébil ( $15 < SD < 40$ ), débil ( $D < 15$ ). Los picos en cursiva corresponden a la difracción del MOF coraza presente en el sólido híbrido.

30 Tabla 1

2·Theta [°]	d [nm]	I/I <sub>0</sub>	2·Theta [°]	d [nm]	I/I <sub>0</sub>
7,18	1,231	F	6,18	1,428	F
<b>8,07</b>	<b>1,089</b>	<b>D</b>	<b>8,07</b>	<b>1,089</b>	<b>M</b>
10,16	0,870	M	10,11	0,873	M

12,45	0,710	SD	11,86	0,745	M
16,09	0,550	SD	15,60	0,566	SF
<b>16,18</b>	<b>0,548</b>	<b>D</b>	<b>16,18</b>	<b>0,548</b>	<b>M</b>
<b>18,11</b>	<b>0,489</b>	<b>D</b>	<b>18,11</b>	<b>0,489</b>	<b>SF</b>
21,65	0,410	SD	20,29	0,435	M
23,97	0,371	M	23,57	0,375	SF
26,09	0,341	D	26,95	0,328	SF
27,09	0,329	M	31,29	0,282	M
29,92	0,298	SD			
30,80	0,290	D			
32,52	0,275	D			
34,15	0,262	SD			

- Tolerancias de  $\pm 0,1^\circ$  y  $\pm 0,01$  nm.
- Difractograma obtenido con fuente de radiación Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda=0,15406$  nm).

5 El material híbrido obtenido muestra una distribución de poros compuesta por los de la zeolita tipo FAU (0,8 nm) y el MOF, con microporos de 1,4 nm y mesoporos correspondientes a los espacios entre las láminas de material (Figura 5). Presenta una micro- y mesoporosidad jerarquizada derivada de su composición núcleo-coraza.

#### 10 **Ejemplo 5: Síntesis de material híbrido zeolita sódica FAU Y/MOF**

Se dispersaron 1,8 g de zeolita Y (Zeolyst International CBV100, relación Si/Al = 2,5) en 10 mL de agua destilada y se agitó durante 10 min. Se añadieron entonces 0,5 g de TPA a la dispersión de zeolita en agua y se agitó durante siete días a 40 °C. La mezcla de reacción presentó aproximadamente la siguiente composición molar: 2 Al : 1 TPA : 200  
15 H<sub>2</sub>O. El producto sólido obtenido se filtró y lavó con agua destilada y DMSO y se secó a 200 °C durante 24 h.

Con la misma relación aluminio/ligando y partiendo de una zeolita tipo FAU, como en el Ejemplo 4, e incluso con tiempo y temperatura de reacción más altos, no se consiguió  
20 hacer reaccionar los ligandos orgánicos con los átomos de aluminio de la zeolita ni obtener por tanto el sólido híbrido poroso. Esto se debe a que la relación Si/Al de la zeolita de partida significa una concentración demasiado baja de átomos de aluminio,

que van a estar separados por distancias interatómicas que no permiten el anclaje de los ligandos orgánicos a las distancias aluminio-aluminio descritas. Una relación Si/Al de 2,5 puede considerarse el límite superior del rango para la zeolita inicial del procedimiento de la invención.

5

**Ejemplo 6: Síntesis de materiales híbridos zeolita sódica LT/MOF**

Se dispersaron 1,0 g de zeolita 4A comercial (Z4A IQE, Na-LTA, relación Si/Al = 1) en 10 mL de agua destilada y se agitó durante 10 min. Se añadieron entonces 0,5 g de ácido 2-aminotereftálico ( $C_8H_7NO_4$ , 99 % pureza, Sigma Aldrich), 0,32 g de ácido fumarico ( $C_4H_4O_4$ , 99 % pureza, Sigma Aldrich) y 0,68 g de ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico ( $C_{14}H_{10}O_4$ , 97 % pureza, Sigma Aldrich) a la dispersión de zeolita en agua, y se agitó durante 7 días a 40 °C. La mezcla de reacción presentó aproximadamente la siguiente composición molar: 2 Al : 1 ligando : 200 H<sub>2</sub>O. El producto sólido obtenido se filtró y lavó con agua destilada y dimetilformamida (DMF), y se secó a 200 °C durante 15 24 h.

Se obtuvieron distintos materiales sólidos híbridos porosos en función de los tres ligandos orgánicos bidentados distintos: fumarato, 2-aminotereftalato y bifenil-4,4'-dicarboxilato. Las diferentes solubilidades de los ligandos en fase acuosa dan lugar a distintos grados de crecimiento de la estructura MOF. Se calculan un 10 % p/p, 19 % p/p y 6 % p/p de MOF, respectivamente, en los materiales híbridos a partir de las curvas de degradación térmica que se muestran en la Figura 6.

**Ejemplo 7: Desagregación y separación del MOF**

Una cantidad de 2,5 g de material poroso híbrido fabricado en las condiciones de los Ejemplos 1 a 4 se sometió a molienda y se dispersó en 200 mL de agua destilada con ayuda de ultrasonidos. Se dejó decantar la suspensión obtenida durante 5 min y se recogió el sobrenadante turbio, que se volvió a dispersar en el mismo volumen de agua destilada. Esta operación se repitió al menos en 3 ocasiones con el mismo sobrenadante de partida. Se separó después el sólido recogido por centrifugación, y se lavó con más agua destilada y DMF. El producto sólido se secó a 105 °C durante 24 h y se calcinó a 330 °C durante 72 h.

El producto purificado en estas condiciones presentó únicamente los picos de difracción de rayos X correspondientes al MOF, como se muestra en la Figura 10 y en la Tabla 2.

Las Figuras 4 y 9 de microscopía electrónica muestran la morfología del MOF coraza de la invención, laminar y con una relación de aspecto elevada. Una vez separado, este MOF de características inherentes a su crecimiento sobre zeolita está especialmente indicado para aplicaciones como relleno en polímeros por su mejorada interacción orgánico-orgánico y su alta relación de aspecto.

La Tabla 2 muestra las propiedades cristalográficas de la estructura MOF desagregada. Corresponden a un sistema cristalino cúbico a semejanza de la zeolita sobre la que ha crecido, con crecimiento preferencial laminar y un patrón de difracción de R-X en cuanto a longitudes de celda y espaciados inédito y distinto a los MOF de la técnica con esta composición.

Tabla 2

Celda unidad		Planos	2·Theta [°]	d [nm]
<b>a</b>	1,094 nm	<b>(1 0 0)</b>	8,07	1,089
<b>b</b>	1,094 nm	<b>(2 0 0)</b>	16,18	0,548
<b>c</b>	1,094 nm	<b>(2 1 0)</b>	18,11	0,489
<b><math>\alpha = \beta = \gamma</math></b>	90 °			
<b>Volumen</b>	1,3111 nm <sup>3</sup>			

- Tolerancias de  $\pm 0,1^\circ$  y  $\pm 0,01$  nm.
- Difractograma obtenido con fuente de radiación Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda=0,15406$  nm).

La Tabla 3 y Figura 7 muestran una baja adsorción de CO<sub>2</sub> del MOF desagregado (0,61 mmol·g<sup>-1</sup>), que deriva en una reducción de la adsorción de CO<sub>2</sub> en el material núcleo-coraza de la invención. La estabilidad térmica del MOF desagregado se muestra en la Figura 8, algo inferior a la que muestra el MOF formando parte de la coraza del material híbrido de la invención cuando está anclado al núcleo rígido de zeolita.

La Tabla 3 muestra las cantidades de CO<sub>2</sub> adsorbidas a 25 °C y a una presión relativa P/P<sub>0</sub> = 0,016 y el área superficial específica calculada mediante el ajuste de las isotermas (Figura 7) a la isoterma de Langmuir por los diversos materiales fabricados según lo descrito en los Ejemplos. La isoterma “Ejemplo 1 simulado” se obtiene como combinación lineal de las isotermas de la zeolita 3A y el MOF desagregado en relación 87/13 % p/p.

Tabla 3

	$V_{\text{CO}_2, \text{ads}}$ a $P/P_0 = 0,016$ [mmol·g <sup>-1</sup> ]	$S_{\text{esp, CO}_2}$ isoterma Langmuir [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]
<b>zeolita 4A (IQE)</b>	3,99	403
<b>zeolita 3A (IQE)</b>	3,10	343
<b>Ejemplo 7</b>	0,61	105
<b>Ejemplo 1</b>	1,16	197
<b>Ejemplo 1 simulado</b>	2,69	312

**Ejemplo 8: Material compuesto polímero - híbrido zeolita/MOF**

- 5 Se mezclaron 0,2 g de material híbrido en polvo obtenido según el Ejemplo 2 con 0,2 g de granza de polisulfona (PSF, Udel<sup>®</sup> 3500) comercial sólida. Esta mezcla se añadió a 3,6 g de cloroformo (CHCl<sub>3</sub>) y se agitó durante 24 h a temperatura ambiente para obtener la completa disolución de la PSF. Se intercalaron al menos 3 periodos de 15 min de dispersión por ultrasonidos. Después se vertió la dispersión sobre una placa Petri
- 10 Steriplan<sup>®</sup> de 13 cm de diámetro y se dejó secar durante 48 h parcialmente cubierta. El material compuesto obtenido se trató a vacío y 120 °C durante 24 h para la obtención de una lámina plana de compuesto de entre 50 y 150 μm de espesor.

- La Figura 10 muestra el espectro de difracción de rayos X del material compuesto, con
- 15 los picos cristalinos del material híbrido zeolita/MOF (en un 50 % p/p) sobre el fondo amorfo del polímero. La morfología, relación de aspecto y carácter principalmente orgánico del MOF coraza del material híbrido de la invención fabricado según el Ejemplo 2 mejora la adherencia y compatibilidad del núcleo de zeolita con el polímero en el material compuesto, como se observa en la Figura 11, evitando la formación de espacios
- 20 vacíos no selectivos en la separación de mezclas.

**Ejemplo 9: Material híbrido con fuente metálica adicional en medio acuoso**

- Se disolvieron 0,70 g de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O en 4 mL de agua destilada como disolución precursora metálica. Se añadieron 0,80 g de zeolita 4A comercial (Z4A IQE, Na-LTA,
- 25 relación Si/Al = 1) a la disolución anterior para impregnarla con el precursor metálico. En este punto la zeolita 4A se disolvió debido a la acidez producida por la hidrólisis del

aluminio. Se secó la disolución precursora metálica a 80 °C. Se dispersaron entonces 0,12 g de TPA en 12 mL de agua destilada (dispersión de ligando orgánico) añadiendo entonces el producto seco obtenido de la disolución precursora metálica a la dispersión de ligando orgánico. La mezcla se hizo reaccionar a 100 °C durante 24 h. El producto sólido obtenido se filtró y lavó con agua destilada y dimetilformamida (DMF) y se secó a 200 °C durante 24 h.

**REIVINDICACIONES**

1. Material híbrido poroso inorgánico-orgánico, caracterizado por que comprende un núcleo de zeolita con una relación atómica Si/Al entre 1 y un valor inferior a 2,5, y una coraza de estructura metal-orgánica formada por un ligando orgánico bidentado unido covalentemente a los átomos de aluminio de dicha zeolita.
2. Un material híbrido según la reivindicación 1, caracterizado por que dicha zeolita del núcleo es una zeolita A tipo LTA, o una zeolita X o Y tipo FAU.
3. Un material híbrido según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que dicho ligando orgánico bidentado está seleccionado entre el grupo compuesto por tereftalato, amino-tereftalato, diamino-tereftalato, bromotereftalato, clorotereftalato, fluorotereftalato, iodotereftalato, metil-tereftalato, dimetil-tereftalato, nitro-tereftalato, hidroxitereftalato, fumarato, imidazol, piridina, pirazol, tetrazol, naftaleno-2,6-dicarboxilato, bifenil-4,4'-dicarboxilato, 4,4'-bipiridina, 4,4'-hexafluoroisopropilideno-bisbenzoato, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano.
4. Un material híbrido según la reivindicación 3, caracterizado por que dicho ligando orgánico es tereftalato.
5. Un material híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que presenta una microporosidad de 1 - 2 nanómetros y una mesoporosidad de 2 - 10 nanómetros en dicha estructura metal-orgánica, adicionales a la propia microporosidad de la zeolita de entre 0,1 - 1 nanómetro.
6. Un material híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que presenta un espectro de difracción de rayos X que comprende los picos correspondientes a la estructura metal-orgánica:

<b>2-Theta [°]</b>	<b>Plano</b>
8,07	(1 0 0)
16,18	(2 0 0)

con una variabilidad de ángulos de  $\pm 0,1^\circ$ , obtenidos con una fuente de radiación Cu K $\alpha$ 1,  $\lambda=0,15406$  nm.

7. Un material híbrido según la reivindicación 6, caracterizado por que dicho espectro de difracción de rayos X comprende los picos correspondientes a la estructura metal-orgánica:

<b>2-Theta [°]</b>	<b>Plano</b>
8,07	(1 0 0)
16,18	(2 0 0)
18,11	(2 1 0)

5

con una variabilidad de ángulos de  $\pm 0,1^\circ$ , obtenidos con una fuente de radiación Cu K $\alpha$ 1,  $\lambda=0,15406$  nm.

8. Estructura metal-orgánica aislada, caracterizada por que presenta distancias entre átomos de aluminio de  $1,09 \pm 0,01$  nm.

10

9. Procedimiento de obtención de un material híbrido poroso inorgánico-orgánico que incluye un núcleo de zeolita y una coraza de estructura metal-orgánica laminar, caracterizado por que comprende:

15

- hacer reaccionar un ligando orgánico bidentado en presencia de una zeolita en dispersión acuosa a una temperatura entre  $0^\circ$  y  $80^\circ$  C durante 1 a 28 días, en que dicha dispersión acuosa presenta una relación molar Al zeolita / ligando entre 1 y 4, y en que dicha zeolita presenta una relación Si/Al entre 1 y un valor inferior a 2,5, para obtener un material híbrido inactivo y ligando orgánico libre;

20

- separar y activar dicho material híbrido inactivo para obtener el material híbrido poroso.

10. Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que dicha temperatura es de entre  $15^\circ$  y  $40^\circ$  C.

25

11. Un procedimiento según de la reivindicación 9 ó 10, caracterizado por que dicha reacción tiene lugar entre 2 y 7 días.

30

12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que dicha activación se realiza por disolución solvotermal o por descomposición térmica de dicho ligando orgánico libre.

- 5 13. Material híbrido poroso inorgánico-orgánico, caracterizado por que comprende un núcleo de aluminosilicato amorfo con una relación atómica Si/Al entre 1 y un valor inferior a 2,5, y una coraza de estructura metal-orgánica formada por un ligando orgánico bidentado unido covalentemente a los átomos de aluminio de dicho aluminosilicato amorfo.
- 10 14. Procedimiento de obtención de un material híbrido poroso orgánico-inorgánico que incluye un núcleo de un aluminosilicato amorfo y una coraza de estructura metal-orgánica laminar, que comprende:
- 15 - hacer reaccionar un ligando orgánico bidentado en presencia de una zeolita en dispersión acuosa a una temperatura entre 0° y 80° C durante 1 a 28 días, en que dicha dispersión acuosa presenta una relación molar Al zeolita / ligando entre 0,5 y un valor inferior a 1, y en que dicha zeolita presenta una relación Si/Al entre 1 y un valor inferior a 2,5, para obtener un material híbrido inactivo y ligando orgánico libre;
  - separar y activar dicho material híbrido inactivo para obtener el material híbrido poroso.
- 20 15. Uso del material híbrido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 ó 13, en un proceso de deshidratación, separación o adsorción selectiva de gases o líquidos.
- 25 16. Uso según la reivindicación 15, caracterizado por que dicho material híbrido es un componente de un material polimérico compuesto o de una membrana de matriz mixta.
17. Uso del material híbrido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 ó 13, en un proceso catalítico.
- 30 18. Uso de la estructura metal-orgánica de la reivindicación 8, en un proceso desecante o en un proceso catalítico.

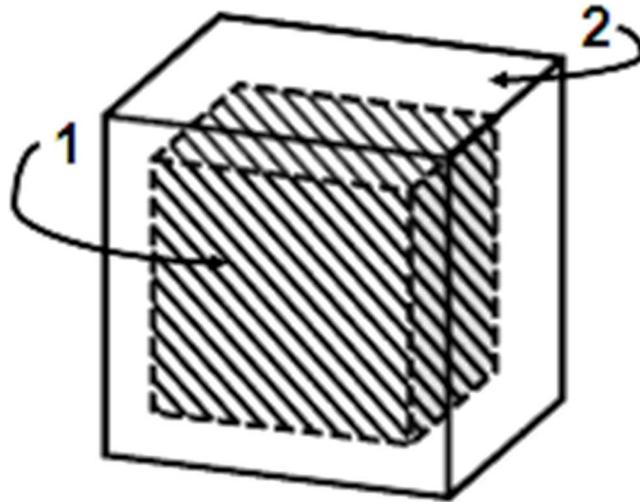


Figura 1

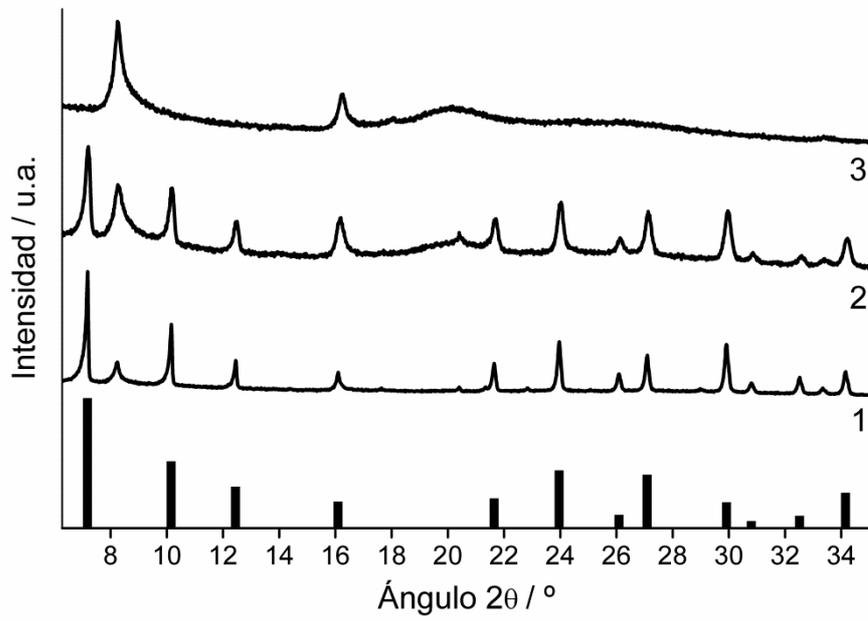


Figura 2

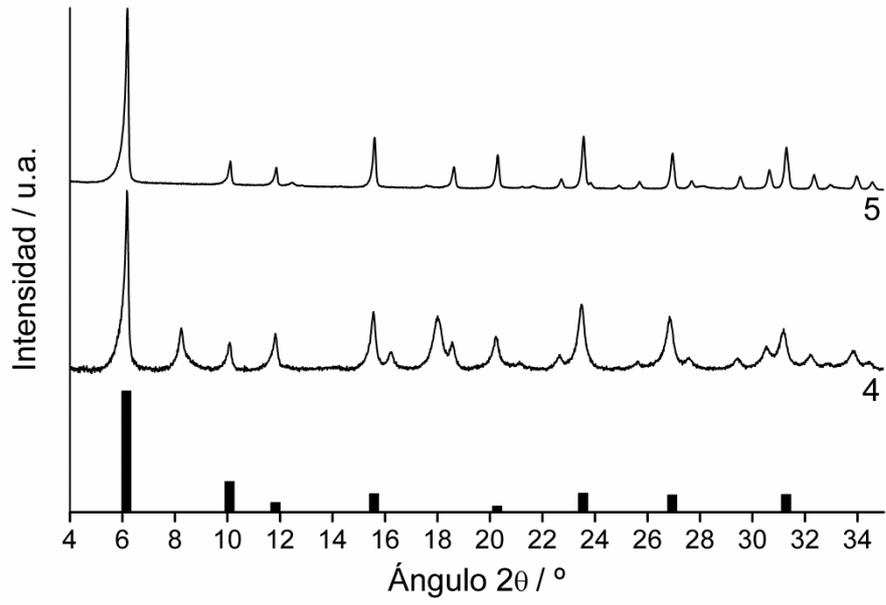


Figura 3

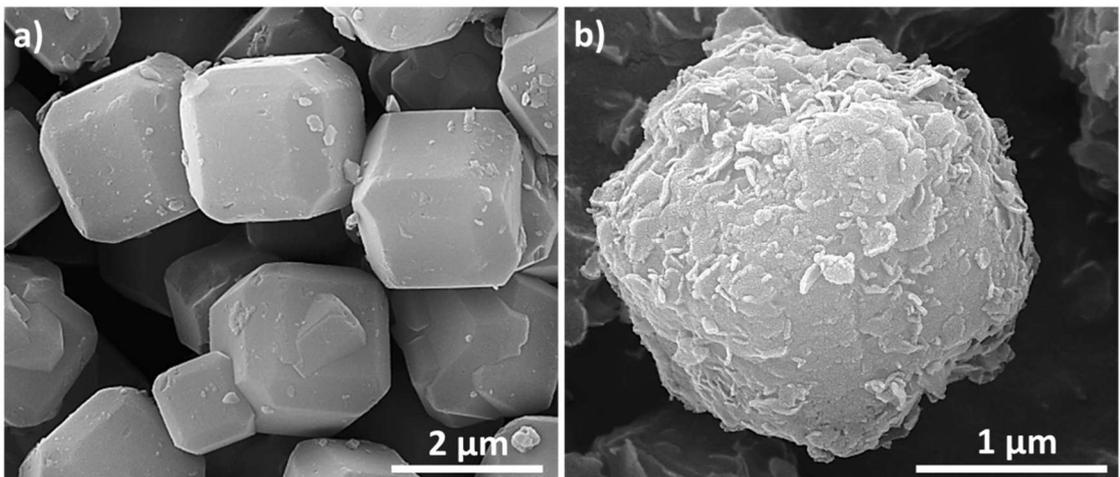


Figura 4

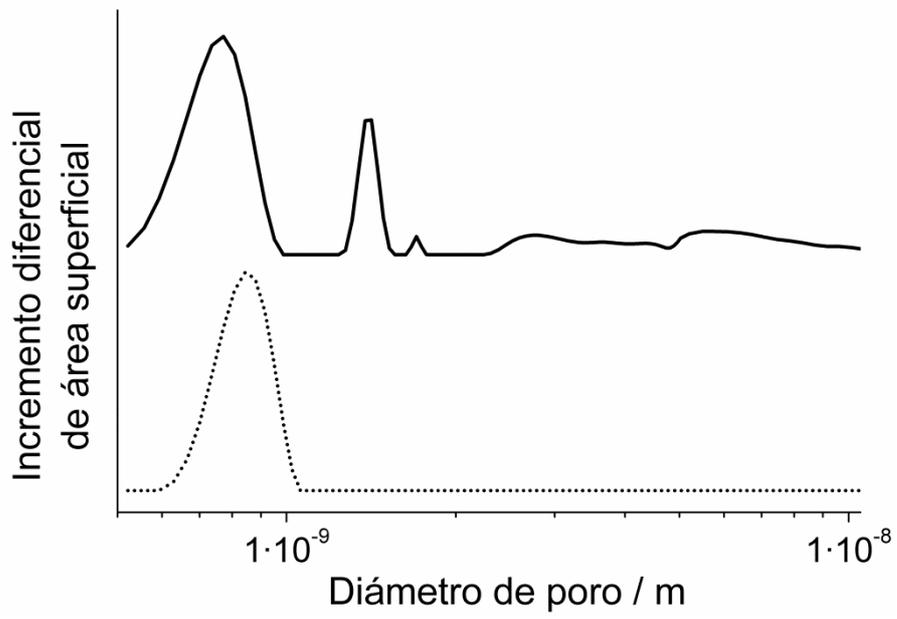


Figura 5

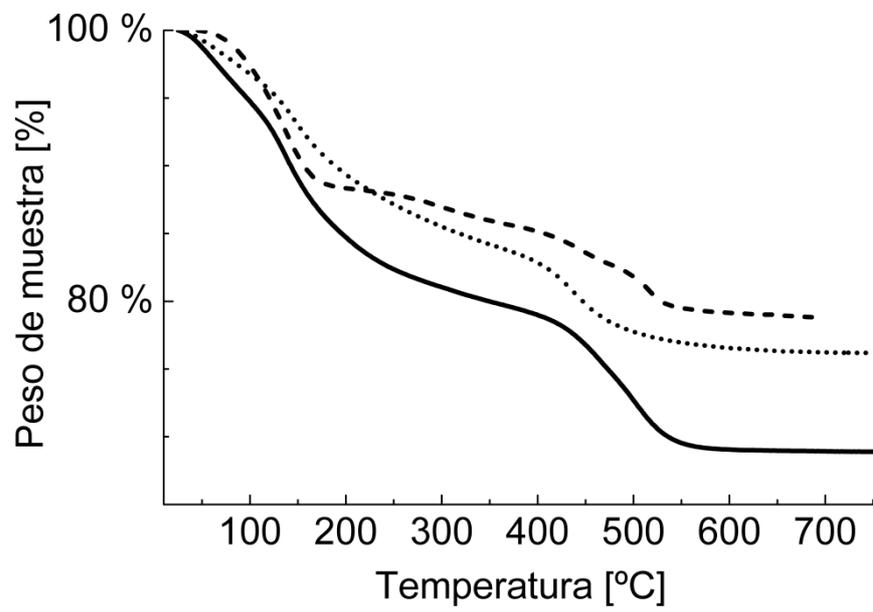


Figura 6

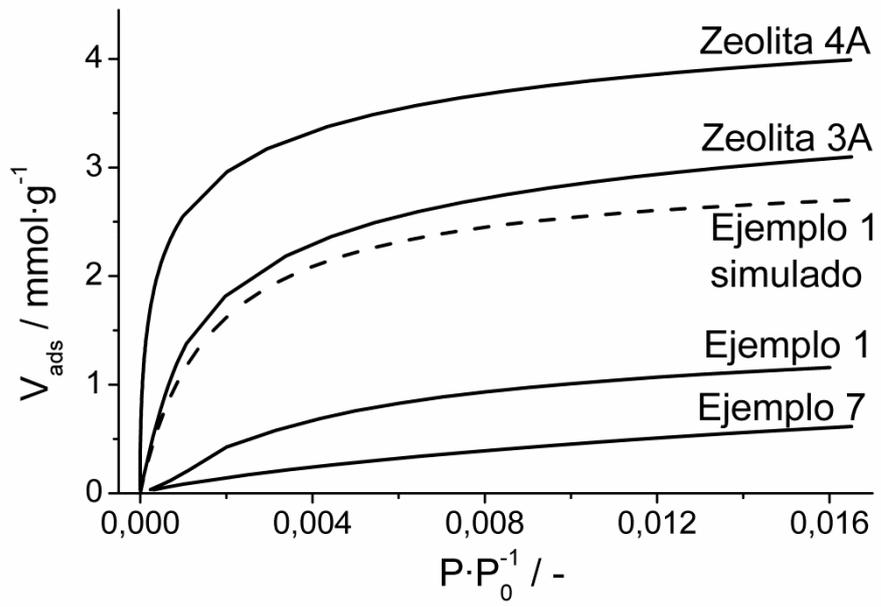


Figura 7

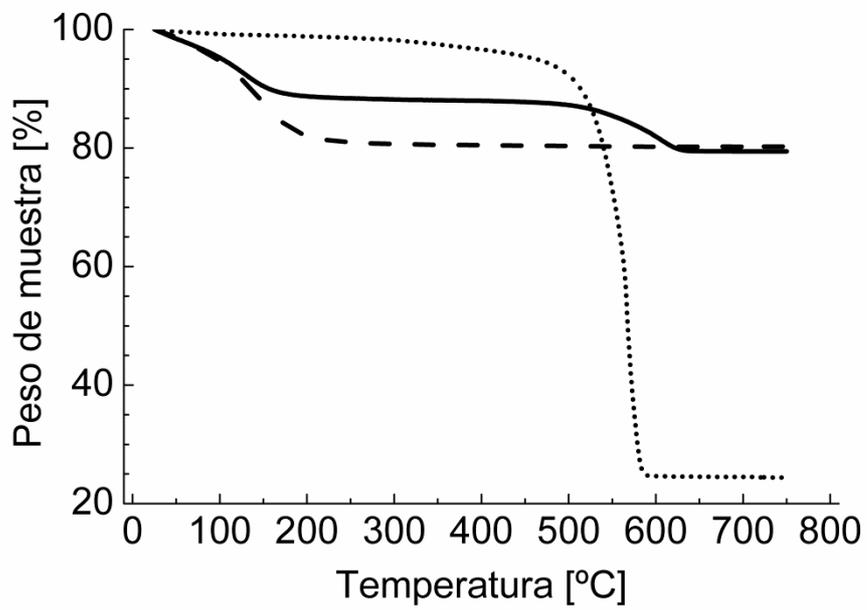


Figura 8

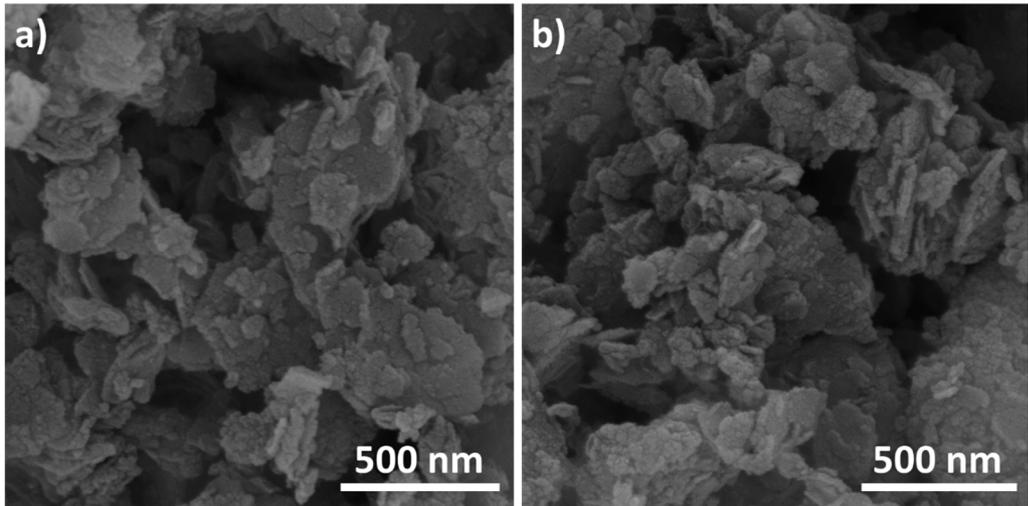


Figura 9

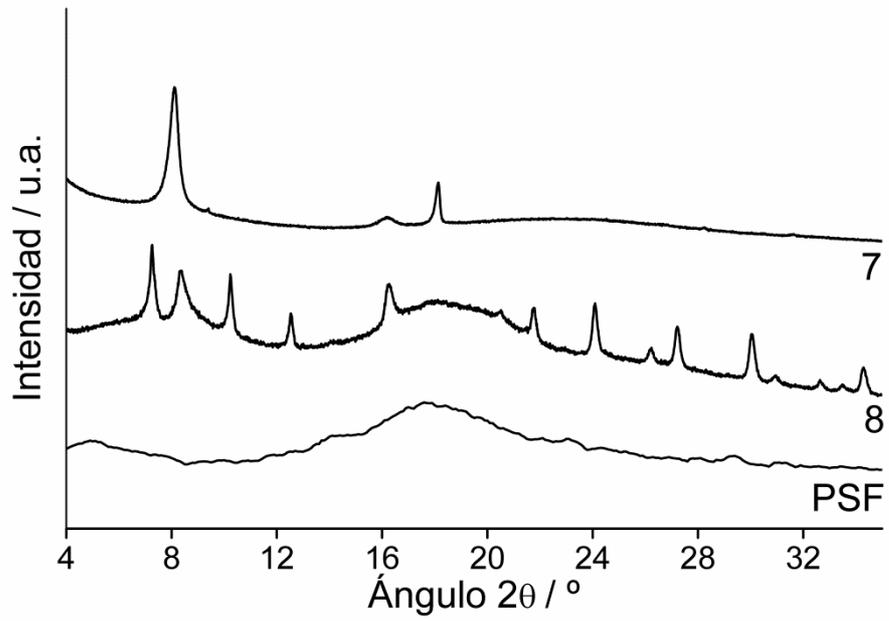


Figura 10

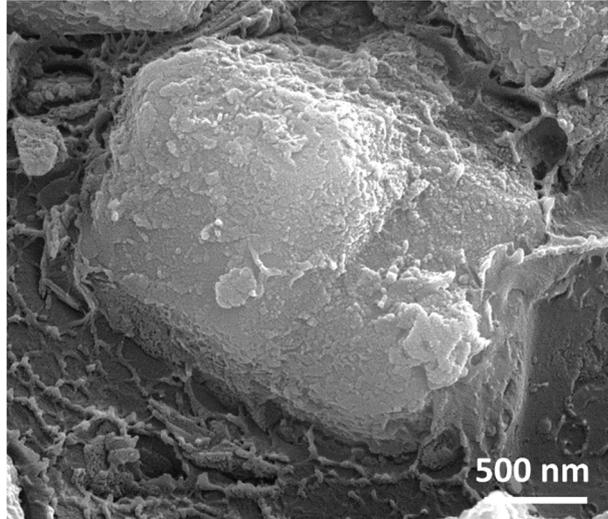


Figura 11

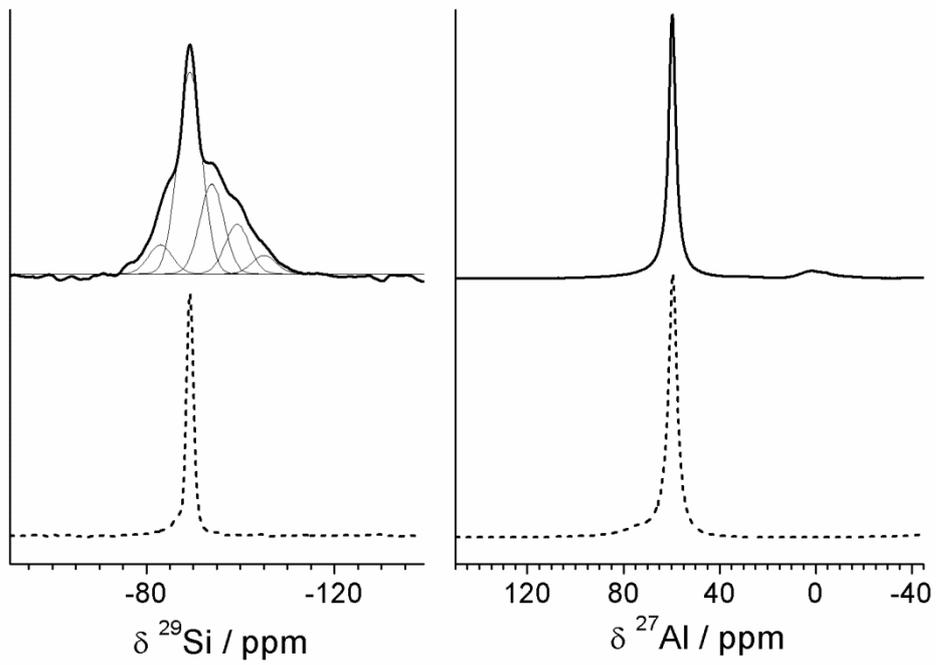


Figura 12

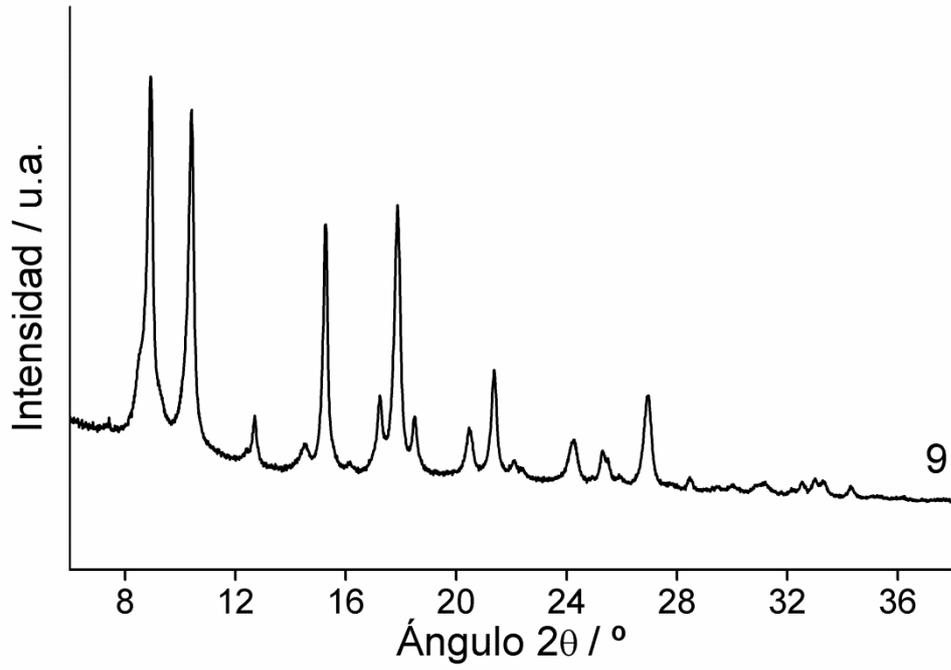


Figura 13



- ②① N.º solicitud: 201730353  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 16.03.2017  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	SORRIBAS, Sara, et al.. SYNTHESIS AND GAS ADSORPTION PROPERTIES OF MESOPOROUS SILICA-NH <sub>2</sub> -MIL-53 (AL) CORE-SHELL SPHERES. . Microporous and Mesoporous Materials,, 01/05/2016, Vol. 225, Nº 116-121. Apartado 2.	1-18
A	HAN, Tongtong, et al.. IN-SITU SYNTHESIS OF SiO <sub>2</sub> @MOF COMPOSITES FOR HIGH-EFFICIENCY REMOVAL OF ANILINE FROM AQUEOUS SOLUTION.. Applied Surface Science, 30/12/2016, Vol. 390, Páginas 506-512. Apartado 2.	1-18
A	D. E. De Vos, E. J. P. Feijen, R. A. Schoonheydt, and P. A. Jacobs. INFLUENCES OF LIGAND AND OF ZEOLITE TOPOLOGY ON THE STRUCTURE OF CO(II) SCHIFF BASE CHELATES IN FAUJASITE TYPE ZEOLITES. J. Am. Chem. Soc, 1994, Vol. 116, Nº 11, Páginas 4746-4752. Todo el documento.	1-18

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
09.04.2018

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/4

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C01B39/00** (2006.01)

**C07F1/00** (2006.01)

**B01J20/10** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07F, C01B, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 09.04.2018

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-18	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-18	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	SORRIBAS, Sara, et al. Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 225, Nº 116-121	01.05.2016
D02	HAN, Tongtong, et al. Applied Surface Science, Vol. 390, Páginas 506-512	30.12.2016
D03	D. E. De Vos, E. J. P. Feijen, R. A. Schoonheydt and P. A. Jacobs. J. Am. Chem. Soc, Vol. 116, Nº 11, Páginas 4746-4752	1994

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

Se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-18 es nuevo y tiene actividad inventiva por no estar divulgado ni derivar de una forma evidente del estado de la técnica.

El documento D01 describe la síntesis y las propiedades de adsorción de gases de un material híbrido poroso (sílice-NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) en forma de esferas núcleo-coraza. El material híbrido está constituido por un núcleo de sílice mesoporosa con estructura MCM-41 y una coraza de estructura metal orgánica formada por un ligando orgánico bidentado (amino-tereftalato) unido a átomos de aluminio (apartado 2).

El documento D02 divulga la síntesis de composites SiO<sub>2</sub>-MOF para la eliminación eficiente de anilina en soluciones acuosas. Dicha síntesis comprende la disolución de ácido tereftálico y cloruro de aluminio en DMF y la adición de SiO<sub>2</sub> en distintas proporciones, la aplicación de ultrasonidos durante 24h y el calentamiento durante 18.5h a 150°C (apartado 2).

En el documento D03 se estudia reacción del catión Co (II) y cinco ligandos de bases de Schiff sobre zeolitas faujasita con dos topologías diferentes. En concreto, la interacción de varias bases de Schiff con faujasitas (NaY) intercambiadas con Co (II) (apartado Introducción).

Ninguno de los documentos D01-D03, ni cualquier combinación relevante de los mismos, divulga un material híbrido poroso inorgánico-orgánico que contenga un núcleo de zeolita con una relación atómica Si/Al entre 1-2,5 y una coraza de estructura metal-orgánica formada por un ligando orgánico bidentado unido covalentemente.

Así por tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-18 es nuevo e implica actividad inventiva conforme se establece en los Artículos 6.1 y 8.1 de la LP11/1986.