

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 717**

51 Int. Cl.:

F17C 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2004 PCT/EP2004/007097**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.01.2005 WO05003622**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2004 E 04740476 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019 EP 1651903**

54 Título: **Procedimiento para almacenar gas a presión usando un adsorbente que comprende un compuesto orgánico bidentado**

30 Prioridad:

30.06.2003 US 608146

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

02.12.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE y
THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF
MICHIGAN (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MÜLLER, ULRICH;
HESSE, MICHAEL;
HESS, REINHARD;
SENK, RAINER;
HÖLZLE, MARKUS y
YAGHI, OMAR, M.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 733 717 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para almacenar gas a presión usando un adsorbente que comprende un compuesto orgánico bidentado

5 La presente invención se refiere al campo técnico del almacenamiento de gases que incluye hidrógeno e hidrocarburos, preferiblemente hidrocarburos y más preferiblemente metano, en particular a la tecnología de pilas de combustible. En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para adsorber, o almacenar, o liberar, o adsorber y almacenar, o adsorber y liberar, o almacenar y liberar, o adsorber, almacenar y liberar al menos un gas, que comprende al menos una abertura para permitir que el al menos un gas entre y salga o al menos una abertura para permitir que el al menos un gas entre y al menos una abertura para permitir que el al menos un gas salga de dicho contenedor, y un mecanismo hermético capaz de almacenar el al menos un gas bajo una presión de 45 a 150 bar dentro del contenedor, dicho contenedor que comprende además un material estructural metalo-orgánico que comprende poros y al menos un ion metálico y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado que está unido a dicho ion metálico. Según una realización de la presente invención, el contenedor mencionado anteriormente tiene una geometría no cilíndrica.

15 La tecnología de pila de combustible es considerado como una de las tecnologías principales del siglo XXI, por ejemplo, en relación con aplicaciones estacionarias, tales como plantas de energía, aplicaciones móviles, tales como coches, autobuses y camiones y aplicaciones portátiles, tales como teléfonos móviles y ordenadores portátiles y en las denominadas APU, como fuente de alimentación en centrales eléctricas. La razón de ello radica en el aumento de la eficiencia de las pilas de combustible en comparación con los motores de combustión normales. Además, la pila de combustible produce significativamente menos emisiones. Se puede encontrar una descripción general de los desarrollos actuales en la tecnología de pilas de combustible en Hynek et al. "Int. J. Hydrogen Energy", 22, n.º 6, pp. 601-610 (1997), J.A. Kerres "Journal of Membrane Science", 185, 2001, p. 3-27 y otro artículo de revisión de G. March en "Materials Today", 4, n.º 2 (2001), pág. 20-24.

20 El uso de complejos metalo-orgánicos para almacenar hidrocarburos gaseosos de C1 a C4 se describe en la patente EP-A 0 727 608. Sin embargo, los complejos descritos en este caso son difíciles de sintetizar. Además, su capacidad de almacenamiento es baja, cuando no demasiado baja para ser industrialmente aplicable.

Otro intento de proporcionar materiales útiles para almacenar gases es el uso de nanotubos de carbono dopados con álcali o sin dopar. Puede encontrarse una descripción general del estado actual de la investigación con respecto a este enfoque en Yang, "Carbon" 38 (2000), pp. 623-641 y Cheng et al. "Science" 286, pp. 1127-1129.

30 Los materiales específicos adecuados para almacenar gases se describen en el documento WO 02/088148. Se describe que los materiales estructurales metalo-orgánicos específicos, los denominados materiales estructurales metalo-orgánicos iso-reticulares, que también se describen en la presente invención, son especialmente adecuados para almacenar metano. Sin embargo, el documento WO 02/088148 se relaciona solo con la capacidad de dichos materiales estructurales para el almacenamiento de metano y los valores de su capacidad para el almacenamiento de metano. En lo que respecta al contenedor que comprende este material estructural metalo-orgánico iso-reticular, no se describe una geometría específica.

35 La solicitud de patente estadounidense 10/061.147 presentada por los inventores de la presente solicitud describe un procedimiento para adsorber, almacenar y liberar gases en el que se utilizan materiales estructurales metalo-orgánicos. En este contexto, se describen un dispositivo y una pila de combustible que comprenden estos materiales estructurales metalo-orgánicos. El dispositivo descrito incluye, por ejemplo, un contenedor que aloja el material estructural metalo-orgánico, una abertura de entrada/salida para permitir que el al menos un gas entre o salga del dispositivo, y un mecanismo de mantenimiento hermético a los gases capaz de mantener el gas bajo presión dentro del contenedor. Sin embargo, no se describen contenedores específicos ni materiales de contenedores ni geometrías de contenedores específicas ni intervalos de presión específicos bajo los cuales se almacenan los gases.

40 En vista de la técnica anterior mencionada anteriormente, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento que comprenda materiales estructurales metalo-orgánicos que sean capaces de adsorber y/o almacenar y/o liberar un gas tal como un gas noble, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno, un hidrocarburo, hidrógeno, o un compuesto que genera y/o proporciona estos gases, preferiblemente un gas de hidrocarburo tal como propano, etano o metano, o hidrógeno, y más preferiblemente metano, bajo una cierta presión.

Este objeto se resuelve por el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

45 La descripción describe también un sistema de almacenamiento que comprende un contenedor para adsorber, o almacenar, o liberar, o adsorber y almacenar, o adsorber y liberar, o almacenar y liberar, o adsorber, almacenar y liberar al menos un gas, que comprende al menos una abertura para permitir que el al menos un gas entre y salga o al menos una abertura para permitir que el al menos un gas entre y al menos una abertura para permitir que el al menos un gas salga de dicho contenedor, y un mecanismo hermético capaz de almacenar el al menos un gas a una presión de 1 a 750 bar dentro del contenedor, dicho contenedor que además comprende un material estructural

metalo-orgánico que comprende poros y al menos un ion metálico y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado que está unido a dicho ion metálico.

5 La descripción describe también una pila de combustible, que comprende al menos un contenedor para adsorber, o almacenar, o liberar, o adsorber y almacenar, o adsorber y liberar, o almacenar y liberar, o adsorber, almacenar y liberar al menos un gas, que comprende al menos una abertura para permitir que el al menos un gas entre y salga, o al menos una abertura para permitir que el al menos un gas entre y al menos una abertura para permitir que el al menos un gas salga de dicho contenedor, y un mecanismo hermético a los gases capaz de almacenar el al menos un gas bajo una presión de 1 a 750 bar dentro del contenedor, dicho contenedor que además comprende un material estructural metalo-orgánico que comprende poros y al menos un ion metálico y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado que está unido a dicho ion metálico, y además se refiere a un procedimiento para usar esta pila de combustible para suministrar energía a aplicaciones estacionarias y/o móviles y/o portátiles, tales como centrales eléctricas, automóviles, camiones, autobuses, herramientas inalámbricas, teléfonos móviles y ordenadores portátiles.

15 La presente invención se refiere además a un procedimiento para usar un material estructural metalo-orgánico que comprende poros y al menos un ion metálico y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado que preferiblemente está unido de manera coordinada a dicho ion metálico, para adsorber, o almacenar, o liberar, o adsorber y almacenar, o adsorber y liberar, o almacenar y liberar al menos un gas en aplicaciones estacionarias, móviles o portátiles, dichas aplicaciones que comprenden un contenedor que comprende dicho material estructural metalo-orgánico que comprende poros, dicho contenedor que además comprende al menos una abertura para permitir que el al menos un gas entre y salga o al menos una abertura para permitir que el al menos un gas entre y al menos una abertura para permitir que el al menos un gas salga de dicho contenedor, y un mecanismo hermético a los gases capaz de almacenar al menos un gas bajo una presión de 1 a 750 bar dentro del contenedor, en donde estas aplicaciones son preferiblemente plantas de energía, automóviles, camiones, autobuses, herramientas inalámbricas, teléfonos móviles y ordenadores portátiles.

25 En lo que respecta al contenedor como tal, la presión bajo la cual se almacena el al menos un gas está preferiblemente en el intervalo de más de 45 a 300 bar, más preferiblemente en el intervalo de más de 45 a 150 bar, incluso más preferiblemente en el intervalo de más de 50 a 150 bar, en especial preferiblemente en el intervalo de 50 a 100 bar y más preferiblemente en el intervalo de 50 a 80 bar.

30 En cuanto a un sistema de almacenamiento o contenedor que comprende la pila de combustible, la presión bajo la cual se almacena el al menos un gas está en el intervalo de más de 45 a 150 bar, incluso más preferiblemente en el intervalo de más de 50 a 150 bar, en especial preferiblemente en el intervalo de 50 a 100 bar y más preferiblemente en el intervalo de 50 a 80 bar.

El volumen del contenedor se puede seleccionar libremente y adaptarse a las necesidades específicas de la aplicación respectiva para la cual se utiliza el contenedor.

35 Si el contenedor se usa, por ejemplo, en una pila de combustible de un automóvil, el volumen del contenedor es preferiblemente menor o igual a 300 l, preferiblemente menor o igual a 250 l, más preferiblemente menor o igual a 200 l, más preferiblemente menor o igual a 150 l, más preferiblemente menor o igual a 100 l.

40 Si el contenedor se usa, por ejemplo, en una pila de combustible de un camión, el volumen del contenedor es preferiblemente menor o igual a 500 l, preferiblemente menor o igual a 450 l, más preferiblemente menor o igual a 400 l, más preferiblemente menor o igual a 350 l, más preferiblemente menor o igual a 300 l.

Si el contenedor se usa, por ejemplo, en un sistema de almacenamiento que se usa, por ejemplo, en una estación de servicio, el volumen del contenedor puede estar dentro de los intervalos mencionados anteriormente, pero también puede exceder los intervalos mencionados anteriormente.

45 La geometría de un contenedor, conocida en la técnica, que comprende al menos un gas a presión, especialmente en el campo técnico de las pilas de combustible, está generalmente restringida a la geometría cilíndrica debido a consideraciones de estabilidad. A diferencia de esos contenedores, los contenedores de la invención, que comprenden la estructura metalo-orgánica mencionada anteriormente, permiten almacenar una mayor cantidad de al menos un gas bajo una presión dada o, viceversa, la misma cantidad de al menos un gas, preferiblemente un hidrocarburo, más preferiblemente metano, bajo una presión considerablemente más baja.

50 Una ventaja de estos contenedores es que su geometría generalmente se puede seleccionar libremente, y son posibles geometrías no cilíndricas.

55 Por lo tanto, de acuerdo con otra realización preferida, la presente invención se refiere a un contenedor que tiene una geometría no cilíndrica para adsorber, o almacenar, o liberar, o adsorber y almacenar, o adsorber y liberar, o almacenar y liberar, o adsorber, almacenar y liberar al menos un gas, que comprende al menos una abertura para permitir que el al menos un gas entre y salga o al menos una abertura para permitir que el al menos un gas entre y al menos una abertura para permitir que el al menos un gas salga de dicho contenedor, y un mecanismo hermético a los gases capaz de almacenar al menos un gas bajo una presión de 1 a 750 bar dentro del contenedor, dicho

contenedor que comprende además un material estructural metalo-orgánico que comprende poros y al menos un ion metálico y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado que está unido a dicho ion metálico.

5 En cuanto al contenedor que tiene una geometría no cilíndrica y un sistema de almacenamiento y una pila de combustible que comprende al menos un contenedor que tiene una geometría no cilíndrica, la presión bajo la cual se almacena el al menos un gas está preferiblemente en el intervalo de más de 45 a 80 bar y más preferiblemente en el intervalo de 50 a 80 bar.

La presente descripción describe un sistema de almacenamiento que comprende un contenedor que tiene una geometría no cilíndrica como se ha mencionado anteriormente.

10 La descripción también describe una pila de combustible que comprende un contenedor que tiene una geometría no cilíndrica como se ha mencionado anteriormente.

15 Un grave inconveniente de las aplicaciones en las que se utilizó un contenedor que comprendía al menos un gas a alta presión y cuya geometría se limitaba a una forma cilíndrica, era que en general tenía que aceptarse un considerable desperdicio de espacio valioso o que debía asignarse un espacio adicional haciendo la aplicación respectiva más grande de lo necesario. Un ejemplo es el uso de pilas de combustible en automóviles en los que, al usar contenedores de geometría restringida, tenía que tomarse una parte considerable, cuando no la totalidad del maletero trasero, para alojar el contenedor o una pluralidad de contenedores.

20 Este gran inconveniente se puede superar utilizando los contenedores con geometría no cilíndrica que comprenden al menos un gas, preferiblemente a presiones de hasta 150 bar, lo más preferiblemente de 50 a 80 bar. Se proporcionan contenedores no cilíndricos y, por consiguiente, sistemas de almacenamiento y/o pilas de combustible cuyas geometrías pueden adaptarse más o menos libremente a las aplicaciones respectivas. En automóviles, por ejemplo, cavidades que generalmente son inútiles como las cavidades en un túnel de transmisión se pueden equipar con un contenedor o parte de un contenedor o una pila de combustible o parte de una pila de combustible, ahorrando así un valioso espacio de almacenamiento.

25 La presente invención también se refiere a un procedimiento para usar una pila de combustible que comprende dicho contenedor para suministrar energía a aplicaciones estacionarias, móviles y portátiles.

Entre estas aplicaciones, se pueden mencionar centrales eléctricas, barcos, aviones, automóviles, camiones, autobuses, motos, herramientas inalámbricas en general, teléfonos móviles, ordenadores portátiles, ordenadores personales y similares.

30 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para usar una pila de combustible que comprende el contenedor mencionado anteriormente para suministrar energía a centrales eléctricas, automóviles, camiones, autobuses, herramientas inalámbricas, teléfonos móviles y ordenadores portátiles.

35 De acuerdo con otra realización, la presente invención también se refiere a un procedimiento para transferir al menos un gas desde un sistema de almacenamiento a una pila de combustible, comprendiendo dicho sistema de almacenamiento al menos un contenedor que tiene preferiblemente una geometría no cilíndrica para adsorber, o almacenar, o liberar, o adsorber y almacenar, o adsorber y liberar, o almacenar y liberar, o adsorber, almacenar y liberar al menos al menos un gas, que comprende al menos una abertura para permitir que el al menos un gas entre y salga o al menos una abertura para permitir que el al menos un gas entre y al menos una abertura para permitir que el al menos un gas salga de dicho contenedor, y un mecanismo hermético a los gases capaz de almacenar el al menos un gas a una presión de 1 a 750 bar dentro del contenedor, dicho contenedor que además comprende un material estructural metalo-orgánico que comprende poros y al menos un ion metálico y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado que está unido a dicho ion metálico. De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, la pila de combustible en la que se transfiere al menos un gas comprende al menos un contenedor que tiene preferiblemente una geometría no cilíndrica para adsorber, o almacenar, o liberar, o adsorber y almacenar, o adsorber y liberar, o almacenar y liberar, o adsorber, almacenar y liberar al menos un gas, que comprende al menos una abertura para permitir que el al menos un gas entre y salga o al menos una abertura para permitir que el al menos un gas entre y al menos una abertura para permitir que el al menos un gas salga de dicho contenedor, y un mecanismo hermético a los gases capaz de almacenar el al menos un gas a una presión de 1 a 750 bar dentro del contenedor, dicho contenedor que además comprende un material estructural metalo-orgánico que comprende poros y al menos un ion metálico y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado que está unido a dicho ion metálico.

45 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para adsorber, o almacenar, liberar, adsorber y almacenar, o adsorber y liberar, o almacenar y liberar, o adsorber, almacenar y liberar al menos un gas en el que al menos un gas es adsorbido, o almacenado, o liberado, o adsorbido y almacenado, o adsorbido y liberado, o almacenado y liberado, o adsorbido y almacenado y liberado por un material estructural metalo-orgánico que comprende poros y al menos un ion metálico y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado que preferiblemente está unido de manera coordinada a dicho ion metálico en el que el material estructural metalo-orgánico que comprende poros está comprendido en al menos un contenedor que tiene una geometría no cilíndrica que comprende al menos una abertura para permitir que el al menos un gas entre y salga o al menos una abertura

para permitir que el al menos un gas entre y al menos una abertura para permitir que el al menos un gas salga de dicho contenedor, y un mecanismo hermético a los gases capaz de almacenar al menos un gas bajo una presión de 1 a 750 bar dentro del contenedor.

5 De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para usar un material estructural metalo-orgánico que comprende poros y al menos un ion metálico y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado que preferiblemente se une de forma coordinada a dicho ion metálico, para adsorber, o almacenar, liberar, adsorber y almacenar, o adsorber y liberar, o almacenar y liberar, o adsorber, almacenar y liberar al menos un gas en aplicaciones estacionarias, móviles o portátiles, dichas aplicaciones que comprenden un contenedor que no tiene geometría cilíndrica que comprende dicho material estructural metalo-orgánico que comprende poros, dicho contenedor que comprende además al menos una abertura para permitir que el al menos un gas entre y salga o al menos una abertura para permitir que el al menos un gas entre y al menos una abertura para permitir que el al menos un gas salga de dicho contenedor, y un mecanismo hermético a los gases capaz de almacenar al menos un gas bajo una presión de 1 a 750 bar dentro del contenedor.

15 Entre estas aplicaciones, se pueden mencionar centrales eléctricas, barcos, aviones, automóviles, camiones, autobuses, motos, herramientas inalámbricas en general, teléfonos móviles, ordenadores portátiles, ordenadores personales y similares.

20 Como material del que se fabrica el contenedor, generalmente se puede usar todo material que sea estable cuando se exponga a las presiones indicadas anteriormente y que sea hermético a los gases bajo estas presiones. Por lo tanto, se pueden seleccionar diferentes materiales para que los diferentes gases a adsorber y/o almacenar y/o liberar. Ejemplos de materiales son metales como, por ejemplo, acero inoxidable o aluminio, material sintético, material compuesto, material sintético reforzado con fibra, material compuesto reforzado con fibra, materiales compuestos de fibra de carbono o mezclas de dos o más de los mismos como, por ejemplo, material compuesto de fibra de carbono laminado con aluminio. Se prefieren, entre otros, materiales que tienen bajo peso y/o baja densidad.

25 Un contenedor puede tener una pared, una doble pared, una pared triple o incluso más de tres paredes. Si el contenedor tiene más de una pared y, por ejemplo, tiene doble pared, puede haber al menos una capa aislante entre dos paredes adyacentes. Como capa aislante, se puede usar una capa de vacío o una capa que comprende, por ejemplo, lana de vidrio. Como capa aislante, también se puede usar una lámina metálica cubierta con al menos una capa de lana de vidrio. Como capa aislante, también es posible la combinación de una o más láminas de metal, al menos una de las cuales está cubierta con lana de vidrio con vacío.

30 Los contenedores, los sistemas de almacenamiento y/o las pilas de combustible se pueden usar una o varias veces, según la aplicación en la que se usen. Según una realización, el al menos un gas puede ser adsorbido, almacenado y liberado después de lo cual se desecha el contenedor. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el contenedor desde el que se libera al menos parcialmente el gas adsorbido y almacenado se rellena de nuevo al menos parcialmente con el mismo u otro gas o la misma mezcla de gases u otra mezcla de gases.

35 De acuerdo con una realización adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para transferir al menos un gas desde un primer contenedor a un segundo contenedor en el que al menos un contenedor es un contenedor de acuerdo con la presente invención. Según esta realización, el primer contenedor puede contener al menos un gas, por ejemplo hidrógeno o un hidrocarburo, lo más preferiblemente metano, en el que dicho primer contenedor es un contenedor según la invención. El al menos un gas, almacenado en el primer contenedor, se transfiere a continuación a un segundo contenedor que puede o puede no ser un contenedor según la presente invención. Además, el primer contenedor que comprende al menos un gas puede ser un contenedor conocido en la técnica, por ejemplo, un contenedor cilíndrico sin material estructural metalo-orgánico que comprende poros y al menos un ion metálico y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado que está unido a dicho ion metálico. Desde este contenedor, el al menos un gas se transfiere a un segundo contenedor de acuerdo con la invención, que tiene, por ejemplo, geometría no cilíndrica. De acuerdo con un tercer aspecto de esta realización, el primer contenedor es un contenedor de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, un contenedor que representa o que forma parte de un sistema de almacenamiento, y el segundo contenedor es un contenedor de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, un contenedor que tiene, por ejemplo, una geometría no cilíndrica que forma parte de una pila de combustible.

50 Por lo tanto, de acuerdo con un aspecto especialmente preferido de esta realización, la presente invención se refiere a la transferencia de al menos un gas como hidrógeno o un hidrocarburo como metano desde un sistema de almacenamiento a una pila de combustible en donde el sistema de almacenamiento o la pila de combustible o el sistema de almacenamiento, así como la pila de combustible, comprenden un contenedor de la presente invención. El sistema de almacenamiento puede ser, por ejemplo, parte de una estación de servicio en la que se almacena al menos un gas como el hidrógeno o el metano. Desde este sistema de almacenamiento, al menos un gas puede transferirse a otro sistema de almacenamiento que comprende un contenedor o, preferiblemente, a una pila de combustible que comprende un contenedor en el que esta pila de combustible es, por ejemplo, parte de un automóvil, un camión, una moto o similar u otra aplicación móvil.

De acuerdo con otro aspecto especialmente preferido de esta realización, la presente invención se refiere a la transferencia de al menos un gas como hidrógeno o un hidrocarburo como metano desde un primer sistema de almacenamiento a un segundo sistema de almacenamiento en el que el primer sistema de almacenamiento es parte de, por ejemplo, un el camión que suministra el al menos un gas, y el segundo sistema de almacenamiento es parte de una estación de servicio a la que se suministra el al menos un gas. El primer sistema de almacenamiento o el segundo sistema de almacenamiento o el primer sistema de almacenamiento así como el segundo sistema de almacenamiento comprenden al menos un contenedor de acuerdo con la presente invención.

Los materiales estructurales metalo-orgánicos como tales se describen, por ejemplo, en las patentes US 5.648.508, EP-A-0 709 253, M. O'Keeffe et al., J. Sol. State Chem., 152 (2000) p. 3-20, H. Li et al., Nature 402 (1999) p. 276 seq., M. Eddaoudi et al., Topics in Catalysis 9 (1999) p. 105-111, B. Chen et al., Science 291 (2001) p. 1021-23. Una forma barata para la preparación de dichos materiales es el objeto de la patente DE 10111230,0. Ciertos materiales y formas para su preparación se describen en el documento WO 02/088148.

Los materiales estructurales metalo-orgánicos, como se usan en la presente invención, comprenden poros, particularmente micro y/o mesoporos. Los microporos se definen como poros que tienen un diámetro de 2 nm o menos y los mesoporos como poros que tienen un diámetro en el intervalo de más de 2 nm a 50 nm, respectivamente, según la definición dada en Pure Applied Chem. 45, p. 71 ss., particularmente en la p. 79 (1976). La presencia de micro y/o mesoporos puede monitorizarse mediante mediciones de sorción para determinar la capacidad de los materiales estructurales metalo-orgánicos para adsorber nitrógeno a 77 K según las normas DIN 66131 y/o DIN 66134.

Por ejemplo, una forma tipo I de la curva isotérmica indica la presencia de microporos [ver, por ejemplo, el párrafo 4 de M. Eddaoudi et al., Topics in Catalysis 9 (1999)]. En una realización preferida, el área de superficie específica, calculada de acuerdo con el modelo de Langmuir (DIN 66131, 66134) preferiblemente es superior a 5 m²/g, más preferiblemente superior a 10 m²/g, más preferiblemente superior a 50 m²/g, en particular preferiblemente por encima de 500 m²/g y puede aumentar en la región por encima de 4000 m²/g.

En cuanto al componente metálico dentro del material estructural que se va a usar de acuerdo con la presente invención, se mencionan particularmente los iones metálicos de los elementos del grupo principal y de los elementos del subgrupo del sistema periódico de los elementos, en concreto, de los grupos Ia, IIa, IIIa, IVa a VIIIa e Ib a VIb. Entre esos componentes metálicos, se hace referencia particular a Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb y Bi, más preferiblemente a Zn, Cu, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh y Co. En cuanto a los iones metálicos de estos elementos, se hace referencia particular a: Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Sc³⁺, Y³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, V⁴⁺, V³⁺, V²⁺, Nb³⁺, Ta³⁺, Cr³⁺, Mo³⁺, W³⁺, Mn³⁺, Mn²⁺, Re³⁺, Re²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ru³⁺, Ru²⁺, Os³⁺, Os²⁺, Co³⁺, Co²⁺, Rh²⁺, Rh⁺, Ir⁺, Ni²⁺, Ni⁺, Pd²⁺, Pd⁺, Pt²⁺, Pt⁺, Cu²⁺, Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Tl³⁺, Si⁴⁺, Si²⁺, Ge⁴⁺, Ge²⁺, Sn⁴⁺, Sn²⁺, Pb⁴⁺, Pb²⁺, As⁵⁺, As³⁺, As⁺, Sb⁵⁺, Sb³⁺, Sb⁺, Bi⁵⁺, Bi³⁺ y Bi⁺.

Los iones metálicos particularmente preferidos son Co²⁺ y Zn²⁺.

Con respecto a los iones metálicos preferidos y detalles adicionales con respecto a los mismos, se hace referencia particular a: patente EP-A 0 790 253, en particular a p. 10,1. 8-30, sección "The Metal Ions".

Además de las sales metálicas descritas en las patentes EP-A 0 790 253 y US 5 648 508, se pueden usar otros compuestos metálicos, como sulfatos, fosfatos y otras sales complejas de metales de transición de los metales principales y subgrupos del sistema periódico de los elementos. Se prefieren los óxidos metálicos, los óxidos mixtos y las mezclas de óxidos metálicos y/o óxidos mixtos con o sin una estequiometría definida. Todos los compuestos metálicos mencionados anteriormente pueden ser solubles o insolubles y pueden usarse como material de partida en forma de un polvo o como un cuerpo moldeado o como cualquier combinación de los mismos.

En cuanto al compuesto orgánico al menos bidentado, que es capaz de coordinarse con el ion metálico, en principio se pueden usar todos los compuestos que sean adecuados para este propósito y que cumplan los requisitos anteriores de ser al menos bidentados. Dicho compuesto orgánico debe tener al menos dos centros, que sean capaces de coordinarse con los iones metálicos de una sal metálica, particularmente con los metales de los grupos mencionados anteriormente. Con respecto al compuesto orgánico al menos bidentado, debe hacerse mención específica a compuestos que tienen

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

dichas subestructuras que tienen unidas a ellas al menos un grupo funcional al menos bidentado "X", que se une covalentemente a la subestructura de dicho compuesto, y en donde X se selecciona del grupo que consiste en CO₂H, CS₂H, NO₂, SO₃H, Si(OH)₃, Ge(OH)₃, Sn(OH)₃, Si(SH)₄, Ge(SH)₄, Sn(SH)₃, PO₃H, AsO₃H, AsO₄H, P(SH)₃, As(SH)₃, CH(RSH)₂, C(RSH)₃, CH(RNH₂)₂, C(RNH₂)₃, CH(ROH)₂, C(ROH)₃, CH(RCN)₂, C(RCN)₃, en donde R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un arilo grupo que consta de 1 a 2 anillos de fenilo, y

$\text{CH}(\text{SH})_2$, $\text{C}(\text{SH})_3$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}(\text{NH}_2)_2$, $\text{CH}(\text{OH})_2$, $\text{C}(\text{OH})_3$, $\text{CH}(\text{CN})_2$ y $\text{C}(\text{CN})_3$.

En particular, se mencionan los ácidos di-, tri y tetracarboxílicos aromáticos mono- o polinucleares sustituidos o no sustituidos y los aromáticos, sustituidos o no sustituidos, aromáticos, al menos un heteroátomo que comprende ácidos aromáticos di, tri y tetracarboxílicos aromáticos que tienen uno o más núcleos.

- 5 Un ligando preferido es el tricarboxilato de 1,3,5-benceno (BCT). Otros ligandos preferidos son ADC (dicarboxilato de acetileno), NDC (dicarboxilato de naftaleno), BDC (dicarboxilato de benceno), ATC (tetracarboxilato de adamantano), BTC (tricarboxilato de benceno), BTB (tribenzoato de benceno), MTB (tetrabenzoato de metano) y ATB (tribenzoato de adamantano).

10 Además del compuesto orgánico al menos bidentado, el material estructural como se usa de acuerdo con la presente invención también puede comprender uno o más ligandos mono-dentados, que se seleccionan preferiblemente de las siguientes sustancias monodentadas y/o sus derivados:

- a. alquilaminas y sus correspondientes sales de alquilamonio, que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono (y sus correspondientes sales de amonio);
- b. arilaminas y sus correspondientes sales de arilamonio que tienen de 1 a 5 anillos de fenilo;
- 15 c. sales de alquilfosfonio, que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;
- d. sales de arilfosfonio, que tienen de 1 a 5 anillos de fenilo;
- e. ácidos alquílicos orgánicos y los correspondientes aniones alquílicos orgánicos (y sales) que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;
- 20 f. ácidos arílicos orgánicos y sus correspondientes aniones y sales de arilo orgánicos, que tienen de 1 a 5 anillos de fenilo;
- g. alcoholes alifáticos, que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;
- h. alcoholes arílicos que tienen de 1 a 5 anillos fenílicos;
- 25 i. aniones inorgánicos del grupo que consiste en: sulfato, nitrato, nitrito, sulfito, bisulfito, fosfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, difosfato, trifosfato, fosfito, cloruro, clorato, bromuro, bromato, yoduro, yodato, carbonato, bicarbonato y ácidos y sales correspondientes de los aniones inorgánicos anteriormente mencionados,
- 30 j. amoníaco, dióxido de carbono, metano, oxígeno, etileno, hexano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, nitrobenceno, naftaleno, tiofeno, piridina, acetona, 1,2-dicloroetano, cloruro de metileno, tetrahidrofurano, etanolamina, trietilamina y ácido trifluorometanosulfónico.

Detalles adicionales con respecto a los compuestos orgánicos al menos bidentados y las sustancias monodentadas, de las cuales se derivan los ligandos del material estructural como se usa en la presente solicitud, pueden tomarse de la patente EP-A 0 790 253.

- 35 Dentro de la presente solicitud, se prefieren particularmente los materiales estructurales del tipo descrito en el presente documento, que comprenden Zn^{2+} como ion metálico y ligandos derivados del ácido tereftálico como compuesto bidentado. Dichos materiales estructurales son conocidos como EMO-5 en la bibliografía.

Otros iones metálicos y compuestos orgánicos al menos bidentados y sustancias monodentadas, que son respectivamente útiles para la preparación de los materiales estructurales utilizados en la presente invención, así como los procedimientos para su preparación, se describen particularmente en las patentes EP-A 0 790 253, US 5.648.508 y DE 10111230.0.

40 Como disolventes, que son particularmente útiles para la preparación de EMO-5, además de los disolventes descritos en la bibliografía anteriormente mencionada, se pueden usar dimetilformamida, dietilformamida y N-metilpirrolidona, solos, en combinación entre sí o en combinación con otros disolventes. Dentro de la preparación de los materiales estructurales, particularmente en la preparación de EMO-5, los disolventes y licores madre se reciclan después de la cristalización para ahorrar costes y materiales.

Los tamaños de los poros de la estructura metalo-orgánica se pueden ajustar seleccionando ligandos orgánicos adecuados y/o compuestos bidentados (= enlazadores). En general, cuanto mayor sea el enlazador, mayor será el tamaño del poro. Se puede concebir cualquier tamaño de poro que todavía esté soportado por una estructura metalo-orgánica en ausencia de un huésped y a temperaturas de al menos 200 °C. Se prefieren tamaños de poro que varían de 0,2 nm a 30 nm, siendo particularmente preferidos los tamaños de poro que varían de 0,3 nm a 3 nm.

A continuación, se proporcionan ejemplos de materiales estructurales metalo-orgánica (EMO) para ilustrar el concepto general dado anteriormente. Sin embargo, estos ejemplos específicos no pretenden limitar la generalidad y el alcance de la presente solicitud.

- 55 A modo de ejemplo, a continuación se proporciona una lista de los materiales estructurales metalo-orgánicos ya sintetizados y caracterizados. Esto también incluye nuevos materiales estructurales metalo-orgánicos iso-reticulares (EMO-IR), que pueden usarse en el contexto de la presente solicitud. Dichos materiales que tienen la misma

topología estructural mientras muestran diferentes tamaños de poros y densidades cristalinas se describen, por ejemplo, en M. Eddouadi et al., Science 295 (2002) 469.

5 Los disolventes utilizados son de particular importancia para la síntesis de estos materiales y, por lo tanto, se mencionan en la tabla. Los valores para los parámetros celulares (ángulos alfa, beta y gamma, así como las separaciones a, b y c, dados en Angstrom) se obtuvieron mediante difracción de rayos X y también representan el grupo espacial que figura en la tabla.

EMO-n	Relaciones molares de los ingredientes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
EMO-0	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₃ (BTC)	etanol	90	90	120	16,711	16,711	14,189	P6(3)/Mcm
EMO-2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0,246 mmol) H ₂ (BDC) 0,241 mmol)	DMF tolueno	90	102,8	90	6,718	15,49	12,43	P2(1)/h
EMO-3	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (1,89 mmol) H ₂ (BDC) (1,93 mmol)	DMF MeOH	99,72	111,11	108,4	9,726	9,911	10,45	P-1
EMO-4	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (1,00 mmol) H ₃ (BTC) (0,5 mmol)	etanol	90	90	90	14,728	14,728	14,728	P2(1)3
EMO-5	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (2,22 mmol) H ₂ (BDC) (2,17 mmol)	DMF clorobenceno	90	90	90	25,669	25,669	25,669	Fm-3m
EMO-38	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0,27 mmol) H ₃ (BTC) (0,15 mmol)	DMF clorobenceno	90	90	90	20,657	20,657	17,84	l4cm
EMO-31 Zn(ADC) ₂	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,4 mmol H ₂ (ADC) 0,8 mmol	etanol	90	90	90	10,821	10,821	10,821	Pn(-3)m
EMO-12 Zn ₂ (ATC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,3 mmol H ₄ (ATC) 0,15 mmol	etanol	90	90	90	15,745	16,907	18,167	Pbca
EMO-20 ZnNDC	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,37 mmol H ₂ NDC 0,36 mmol	DMF clorobenceno	90	92,13	90	8,13	16,444	12,807	P2(1)/c
EMO-37	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,2 mmol H ₂ NDC 0,2 mmol	DEF clorobenceno	72,38	83,16	84,33	9,952	11,576	15,556	P-1
EMO-8 Tb ₂ (ADC)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0,10 mmol H ₂ ADC 0,20 mmol	DMSO MeOH	90	115,7	90	19,83	9,822	19,183	C2/c
EMO-9 Tb ₂ (ADC)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0,08 mmol H ₂ ADB 0,12 mmol	DMSO	90	102,09	90	27,056	16,795	28,139	C2/c
EMO-6	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0,30 mmol H ₂ (BDC) 0,30 mmol	DMF MeOH	90	91,28	90	17,599	19,996	10,545	P21/c

(continuación)

EMO-n	Relaciones molares de los ingredientes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
EMO-7	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0,15 mmol H ₂ (BDC) 0,15 mmol	H ₂ O	102,3	91,12	101,5	6,142	10,069	10,096	P-1
EMO-69A	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,083 mmol 4,4'BPDC 0,041 mmol	DEF H ₂ O ₂ MeNH ₂	90	111,6	90	23,12	20,92	12	C2/c
EMO-69B	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,083 mmol 2,6-NCDC 0,041 mmol	DEF H ₂ O ₂ MeNH ₂	90	95,3	90	20,17	18,55	12,16	C2/c
EMO-11 Cu ₂ (ATC)	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,47 mmol H ₂ ATC 0,22 mmol	H ₂ O	90	93,86	90	12,987	11,22	11,336	C2/c
EMO-11 Cu ₂ (ATC) deshidr.			90	90	90	8,4671	8,4671	14,44	P42/ mmc
EMO-14 Cu ₃ (BTB)	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,28 mmol H ₃ BTB 0,052 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	26,946	26,946	26,946	Im-3
EMO-32 Cd(ATC)	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,24 mmol H ₄ ATC 0,10 mmol	H ₂ O NaOH	90	90	90	13,468	13,468	13,468	P(-4)3m
EMO-33 Zn ₂ (ATB)	ZnCl ₂ 0,15 mmol H ₄ ATB 0,02 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	19,561	15,255	23,404	Imma
EMO-34 Ni(ATC)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,24 mmol H ₄ ATC 0,10 mmol	H ₂ O NaOH	90	90	90	10,066	11,163	19,201	P2;2;2 ₁
EMO-36 Zn ₂ (MTB)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,20 mmol H ₄ MTB 0,04 mmol	H ₂ O DMF	90	90	90	15,745	16,907	18,167	Pbca
EMO-39 Zn ₃ O(HBTB)	Zn(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O 0,27 mmol H ₃ BTB 0,07 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	17,158	21,591	25,308	Pnma
NO305	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5,03 mmol ácido fórmico 86,90 mmol	DMF	90	90	120	8,2692	8,2692	63,566	R-3c
NO306A	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5,03 mmol ácido fórmico 86,90 mmol	DEF	90	90	90	9,9364	18,374	18,374	Pbcn

(continuación)

EMO-n	Relaciones molares de los ingredientes M+L mmol	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
NO29 tipo EMO-0	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0,46 mmol H ₃ BTC 0,69 mmol	DMF	120	90	90	14,16	33,521	33,521	P-1
BPR48 A2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,012 mmol H ₂ BDC 0,012 mmol	DMSO tolueno	90	90	90	14,5	17,04	18,02	Pbca
BPR69 B1	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,0212 mmol H ₂ BDC 0,0428 mmol	DMSO	90	98,76	90	14,16	15,72	17,66	Cc
BPR92 A2	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,018 mmol H ₂ BDC 0,018 mmol	NMP	106,3	107,63	107,2	7,5308	10,942	11,025	P1
BPR95 C5	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,012 mmol H ₂ BDC 0,36 mmol	NMP	90	112,8	90	14,460	11,085	15,829	P2(1)/n
Cu C ₆ H ₄ O ₆	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0,37 mmol	DMF clorobenceno	90	105,29	90	15,259	14,816	14,13	P2(1)/c
M(BTC) tipo EMO-0	Co(SO ₄) H ₂ O 0,055 mmol H ₃ BTC 0,037 mmol	DMF	Idéntico a EMO-0						
Tb(C ₆ H ₄ O ₆)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0,370 mmol H ₂ (C ₆ H ₄ O ₆) 0,56 mmol	DMF clorobenceno	104,6	107,9	97,147	10,491	10,981	12,541	P-1
Zn (C ₂ O ₄)	ZnCl ₂ 0,370 mmol ácido oxálico 0,37 mmol	DMF clorobenceno	90	120	90	9,4168	9,4168	8,464	P(-3)1m
Co(CHO)	Co(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O 0,043 mmol ácido fórmico 1,60 mmol	DMF	90	91,32	90	11,328	10,049	14,854	P2(1)/n
Cd(CHO)	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,185 mmol ácido fórmico 0,185 mmol	DMF	90	120	90	8,5168	8,5168	22,674	R-3c
Cu(C ₃ H ₂ O ₄)	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,043 mmol ácido malónico 0,192 mmol	DMF	90	90	90	8,366	8,366	11,919	P43

(continuación)

EMO-n	Relaciones molares de los ingredientes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
Zn ₆ (NDC) ₃ MOF-48	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,097 mmol 14 NDC 0,069 mmol	DMF clorobenceno H ₂ O ₂	90	95,902	90	19,504	16,482	14,64	C2/m
EMO-47	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,185 mmol H ₂ (BDC[CH ₃] ₄) 0,185 mmol	DMF clorobenceno H ₂ O ₂	90	92,55	90	11,303	16,029	17,535	P2(1)/c
MO25	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,084 mmol BPhDC 0,085 mmol	DMF	90	112,0	90	23,880	16,834	18,389	P2(1)/c
Cu-Thio	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,084 mmol tiofeno dicarboxílico 0,085 mmol	DEF	90	113,6	90	15,4747	14,514	14,032	P2(1)/c
C-1BDC1	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,084 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0,085 mmol	DMF	90	105,6	90	14,911	15,622	18,413	C2/c
EMO-101	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,084 mmol BrBDC 0,085 mmol	DMF	90	90	90	21,607	20,607	20,073	Fm3m
Zn ₃ (BTC) ₂	ZnCl ₂ 0,033 mmol H ₃ BTC 0,033 mmol	DMF EtOH base añadida	90	90	90	26,572	26,572	26,572	Fm-3m
EMO-j	Co(CH ₃ CO ₂) ₂ ·4H ₂ O (1,65 mmol) H ₃ (BZC) (0,95 mmol)	H ₂ O	90	112,0	90	17,482	12,963	6,559	C2
EMO-n	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₃ (BTC)	etanol	90	90	120	16,711	16,711	14,189	P6(3)/mcm
PbBDC	Pb(NO ₃) ₂ (0,181 mmol) H ₂ (BDC) (0,181 mmol)	DMF etanol	90	102,7	90	8,3639	17,991	9,9617	P2(1)/n
Znhex	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0,171 mmol) H ₃ BTB (0,114 mmol)	DMF p-xileno etanol	90	90	120	37,1165	37,117	30,019	P3(1)c
AS16	FeBr ₂ 0,927 mmol H ₂ (BDC) 0,927 mmol	DMF anhidr.	90	90,13	90	7,2595	8,7894	19,484	P2(1)c

(continuación)

EMO-n	Relaciones molares de los ingredientes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
AS27-2	FeBr ₂ 0,927 mmol H ₃ (BDC) 0,464 mmol	DMF anhidr.	90	90	90	26,735	26,735	26,735	Fm3m
AS32	FeCl ₃ 1,23 mmol H ₂ (BDC) 1,23 mmol	DMF anhidr. etanol	90	90	120	12,535	12,535	18,479	P6(2)c
AS54-3	FeBr ₂ 0,927 BPDC 0,927 mmol	DMF anhidr. n-propanol	90	109,98	90	12,019	15,286	14,399	C2
AS61-4	FeBr ₂ 0,927 mmol m-BDC 0,927 mmol	piridina anhidr.	90	90	120	13,017	13,017	14,896	P6(2)c
AS68-7	FeBr ₂ 0,927 mmol m-BDC 1,204 mmol	DMF anhidr. Piridina	90	90	90	18,3407	10,036	18,039	Pca2 ₁
Zn(ADC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,37 mmol H ₂ (ADC) 0,36 mmol	DMF clorobenceno	90	99,85	90	16,764	9,349	9,635	C2/c
EMO-12 Zn ₂ (ATC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,30 mmol H ₄ (ATC) 0,15 mmol	etanol	90	90	90	15,745	16,907	18,167	Pbca
EMO-20 ZnNDC	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,37 mmol H ₂ NDC 0,36 mmol	DMF clorobenceno	90	92,13	90	8,13	16,444	12,807	P2(1)/c
EMO-37	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,20 mmol H ₂ NDC 0,20 mmol	DEF clorobenceno	72,38	83,16	84,33	9,952	11,576	15,556	P-1
Zn(NDC) (DMSO)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₂ NDC	DMSO	68,08	75,33	88,31	8,631	10,207	13,114	P-1
Zn(NDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₂ NDC		90	99,2	90	19,289	17,628	15,052	C2/c
Zn(HPDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,23 mmol H ₂ (HPDC) 0,05 mmol	DMF H ₂ O	107,9	105,06	94,4	8,326	12,085	13,767	P-1
Co(HPDC)	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,21 mmol H ₂ (HPDC) 0,06 mmol	DMF H ₂ O/etanol	90	97,69	90	29,677	9,63	7,981	C2/c
Zn ₃ (PDC)2,5	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,17 mmol H ₂ (HPDC) 0,05 mmol	DMF/CIBZ	79,34	80,8	85,83	8,564	14,046	26,428	P-1

(continuación)

EMO-n	Relaciones molares de los ingredientes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
	mmol	H ₂ O/TEA							
Cd ₂ (TPDC)2	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,06 mmol H ₂ (HPDC) 0,06 mmol	metanol/CHP H ₂ O	70,59	72,75	87,14	10,102	14,412	14,964	P-1
Tb(PDC)1,5	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0,21 mmol H ₂ (PDC) 0,034 mmol	DMF H ₂ O/etanol	109,8	103,61	100,14	9,829	12,11	14,628	P-1
ZnDBP	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,05 mmol dibencilfosfato 0,10 mmol	MeOH	90	93,67	90	9,254	10,762	27,93	P2/n
Zn ₃ (BPDC)	ZnBr ₂ 0,021 mmol 4,4'BPDC 0,005 mmol	DMF	90	102,76	90	11,49	14,79	19,18	P21/n
CdBDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,100 mmol H ₂ (BDC) 0,401 mmol	DMF Na ₂ SiO ₃ (ac.)	90	95,85	90	11,2	11,11	16,71	P21/n
Cd-mBDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,009 mmol H ₂ (mBDC) 0,018 mmol	DMF MeNH ₂	90	101,1	90	13,69	18,25	14,91	C2/c
Zn ₄ OBNDc	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,041 mmol BNDc	DEF MeNH ₂ H ₂ O ₂	90	90	90	22,35	26,05	59,56	Fmmm
Eu(TCA)	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0,14 mmol TCA 0,026 mmol	DMF clorobenceno	90	90	90	23,325	23,325	23,325	Pm-3n
Tb(TCA)	Tb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0,069 mmol TCA 0,026 mmol	DMF clorobenceno	90	90	90	23,272	23,272	23,372	Pm-3n
Formiato	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0,138 mmol Ácido fórmico 0,43 mmol	H ₂ O etanol	90	90	120	10,668	10,667	4,107	R-3m
Formiato	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5,03 mmol Ácido fórmico 86,90 mmol	DMF	90	90	120	8,2692	8,2692	63,566	R-3c
Formiato	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5,03 mmol Ácido fórmico 86,90 mmol	DEF	90	90	90	9,9364	18,374	18,374	Pbcn

(continuación)

EMO-n	Relaciones molares de los ingredientes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
Formiato	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5,03 mmol Ácido fórmico 86,90 mmol	DEF	90	90	90	8,335	8,335	13,34	P-31c
NO330	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0,50 mmol Ácido fórmico 8,69 mmol	formamida	90	90	90	8,7749	11,655	8,3297	Pnna
NO332	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0,50 mmol Ácido fórmico 8,69 mmol	DIP	90	90	90	10,0313	18,808	18,355	Pbcn
NO333	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0,50 mmol Ácido fórmico 8,69 mmol	DBF	90	90	90	45,2754	23,861	12,441	Cmcm
NO335	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0,50 mmol Ácido fórmico 8,69 mmol	CHF	90	91,372	90	11,5964	10,187	14,945	P21/n
NO336	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0,50 mmol Ácido fórmico 8,69 mmol	MFA	90	90	90	11,7945	48,843	8,4136	Pbcm
NO13	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0,46 mmol Ácido benzoico 0,92 mmol Bpiridina 0,46 mmol	etanol	90	90	90	18,66	11,762	9,418	Pbcn
NO29 tipo EMO-0	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0,46 mmol H ₃ BTC 0,69 mmol	DMF	120	90	90	14,16	33,521	33,521	P-1
Mn(hfac) ₂ (O ₂ CC ₆ H ₅)	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0,46 mmol Hfac 0,92 mmol Bpiridina 0,46 mmol	éter	90	95,32	90	9,572	17,162	14,041	C2/c
BPR43G2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,0288 mmol H ₂ BDC 0,0072 mmol	DMF CH ₃ CN	90	91,37	90	17,96	6,38	7,19	C2/c
BPR48A2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,012 mmol H ₂ BDC 0,012 mmol	DMSO tolueno	90	90	90	14,5	17,04	18,02	Pbca
BPR49B1	Zn(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0,024 mmol H ₂ BDC 0,048 mmol	DMSO metanol	90	91,172	90	33,181	9,824	17,884	C2/c
BPR56E1	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,012 mmol H ₂ BDC 0,024 mmol	DMSO n-propanol	90	90,096	90	14,5873	14,153	17,183	P2(1)/n
BPR68D10	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,0016 mmol H ₃ BTC 0,0064	DMSO benceno	90	95,316	90	10,0627	10,17	16,413	P2(1)/c

(continuación)

EMO-n	Relaciones molares de los ingredientes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
	mmol								
BPR69B1	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,0212 mmol H ₂ BDC 0,0428 mmol	DMSO	90	98,76	90	14,16	15,72	17,66	Cc
BPR73E4	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,006 mmol H ₂ BDC 0,003 mmol	DMSO tolueno	90	92,324	90	8,7231	7,0568	18,438	P2(1)/n
BPR76D5	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,0009 mmol H ₂ BzPDC 0,0036 mmol	DMSO	90	104,17	90	14,4191	6,2599	7,0611	Pc
BPR80B5	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,018 mmol H ₂ BDC 0,036 mmol	DMF	90	115,11	90	28,049	9,184	17,837	C2/c
BPR80H5	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,027 mmol H ₂ BDC 0,027 mmol	DMF	90	119,06	90	11,4746	6,2151	17,268	P2/c
BPR82C6	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,0068 mmol H ₂ BDC 0,202 mmol	DMF	90	90	90	9,7721	21,142	27,77	Fdd2
BPR86C3	CO(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,0025 mmol H ₂ BDC 0,075 mmol	DMF	90	90	90	18,3449	10,031	17,983	Pca2(1)
BPR86H6	Cd(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,010 mmol H ₂ BDC 0,010 mmol	DMF	80,98	89,69	83,412	9,8752	10,263	15,362	P-1
BPR95A2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,012 mmol H ₂ BDC 0,012 mmol	NMP	90	102,9	90	7,4502	13,767	12,713	P2(1)/c
Cu ₆ F ₄ O ₄	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0,37 mmol	DMF clorobenceno	90	98,834	90	10,9875	24,43	22,553	P2(1)/n
Fe Fórmico	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0,370 mmol Ácido fórmico 0,37 mmol	DMF	90	91,543	90	11,495	9,963	14,48	P2(1)/n
Mg Fórmico	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,370 mmol Ácido fórmico 0,37 mmol	DMF	90	91,359	90	11,383	9,932	14,656	P2(1)/n

(continuación)

EMO-n	Relaciones molares de los ingredientes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
MgCeH ₄ O ₆	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0,37 mmol	DMF	90	96,624	90	17,245	9,943	9,273	C2/c
Zn C ₂ H ₄ BDC EMO-38	ZnCl ₂ 0,44 mmol CBBDC 0,261 mmol	DMF	90	94,714	90	7,3386	16,834	12,52	P2(1)/n
EMO-49	ZnCl ₂ 0,44 mmol m-BDC 0,261 mmol	DMF CH ₃ CN	90	93,459	90	13,509	11,984	27,039	P2/c
EMO-26	Cu(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O 0,084 mmol DCPE 0,085 mmol	DMF	90	95,607	90	20,8797	16,017	26,176	P2(1)/n
EMO-112	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,084 mmol o-Br- <i>m</i> -BDC 0,085 mmol	DMF etanol	90	107,49	90	29,3241	21,297	18,069	C2/c
EMO-109	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,084 mmol KDB 0,085 mmol	DMF	90	111,98	90	23,8801	16,834	18,389	P2(1)/c
EMO-111	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,084 mmol o-Br/BDC 0,085 mmol	DMF etanol	90	102,16	90	10,6767	18,781	21,052	C2/c
EMO-110	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,084 mmol tiofeno dicarboxílico 0,085 mmol	DMF	90	90	120	20,0652	20,065	20,747	R-3/m
EMO-107	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,084 mmol tiofeno dicarboxílico 0,085 mmol	DEF	104,8	97,075	95,206	11,032	18,067	18,452	P-1
EMO-108	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,084 mmol tiofeno dicarboxílico 0,085 mmol	DBF/metanol	90	113,63	90	15,4747	14,514	14,032	C2/c
EMO-102	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,084 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0,085 mmol	DMF	91,63	106,24	112,01	9,3845	10,794	10,831	P-1
C1bdc1	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,084 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0,085 mmol	DEF	90	105,56	90	14,911	15,622	18,413	P-1

(continuación)

EMO-n	Relaciones molares de los ingredientes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
Cu(NMOP)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ 0,084 mmol NBDC 0,085 mmol	DMF	90	102,37	90	14,9238	18,727	15,529	P2(1)/m
Tb(BTC)	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,033 mmol H_3BTC 0,033 mmol	DMF	90	106,02	90	18,6986	11,368	19,721	
$\text{Zn}_3(\text{BTC})_2$	ZnCl_2 0,033 mmol H_3BTC 0,033 mmol	DMF etanol	90	90	90	26,572	26,572	26,572	Fm-3m
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{NDC})$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,066 mmol 14NDC 0,066 mmol	DMF etanol	90	90	90	41,5594	18,818	17,574	aba2
CdTDC	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,014 mmol tiofeno 0,040 mmol DABCO 0,020 mmol	DMF H_2O	90	90	90	12,173	10,485	7,33	Pmma
IRMOF-2	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,160 mmol o-Br-BDC 0,60 mmol	DEF	90	90	90	25,772	25,772	25,772	Fm-3m
IRMOF-3	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,20 mmol $\text{H}_2\text{N-BDC}$ 0,60 mmol	DEF etanol	90	90	90	25,747	25,747	25,747	Fm-3m
IRMOF-4	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,11 mmol $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]_2\text{-BDC}$ 0,48 mmol	DEF	90	90	90	25,849	25,849	25,849	Fm-3m
IRMOF-5	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,13 mmol $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}]_2\text{-BDC}$ 0,50 mmol	DEF	90	90	90	12,882	12,882	12,882	Pm-3m
IRMOF-6	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,20 mmol $[\text{C}_2\text{H}_4\text{-BDC}]_2$ 0,60 mmol	DEF	90	90	90	25,842	25,842	25,842	Fm-3m
IRMOF-7	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,07 mmol 1,4NDC 0,20 mmol	DEF	90	90	90	12,914	12,914	12,914	Pm-3m
IRMOF-8	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,55 mmol 2,6NDC 0,42 mmol	DEF	90	90	90	30,092	30,092	30,092	Fm-3m
IRMOF-9	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,05 mmol BPDC 0,42 mmol	DEF	90	90	90	17,147	23,322	25,255	Pnmm

(continuación)

EMO-n	Relaciones molares de los ingredientes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
IRMOF-10	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,02 mmol BPDC 0,012 mmol	DEF	90	90	90	34,281	34,281	34,281	Fm-3m
IRMOF-11	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,05 mmol HPDC 0,20 mmol	DEF	90	90	90	24,822	24,822	56,734	R-3m
IRMOF-12	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,017 mmol HPDC 0,12 mmol	DEF	90	90	90	34,281	34,281	34,281	Fm-3m
IRMOF-13	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,048 mmol PDC 0,31 mmol	DEF	90	90	90	24,822	24,822	56,734	R-3m
IRMOF-14	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,17 mmol PDC 0,12 mmol	DEF	90	90	90	34,381	34,381	34,381	Fm-3m
IRMOF-15	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,063 mmol TPDC 0,025 mmol	DEF	90	90	90	21,459	21,459	21,459	Im-3m
IRMOF-16	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,0126 mmol TPDC 0,05 mmol	DEF NMP	90	90	90	21,49	21,49	21,49	Pm-3m
DHBC-EMO	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,20 mmol DHBC 0,10 mmol	DMF i-Propanol	90	90	120	25,9	25,9	6,8	R-3

En la tabla anterior, se utilizan las siguientes abreviaturas:

	ADC	Ácido acetileno dicarboxílico
	NDC	Ácido naftaleno dicarboxílico
	BDC	Ácido benceno dicarboxílico
5	ATC	Ácido adamantano tetracarboxílico
	BTC	Ácido benceno tricarboxílico
	BTB	Tribenzoato de benceno
	MTB	Tetrabenzoato de metano
	ATB	Tetrabenzoato de adamantano
10	BAD	Dibenzoato de adamantano
	BPDC	Ácido 4,4-bifenildicarboxílico
	DHBC	Ácido 2,5-dihidroxitereftálico

Los ejemplos para la síntesis de estos materiales como tales se pueden encontrar, por ejemplo, en: J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) pp. 8241, o en Acc. Chem. Res. 31 (1998) pp. 474,

- 15 La separación de los materiales estructurales, particularmente de EMO-5, del licor madre de la cristalización se puede lograr mediante procedimientos conocidos en la técnica, tales como separaciones sólido-líquido, centrifugación, extracción, filtración, filtración de membrana, filtración de flujo cruzado, floculación usando adyuvantes de floculación (adyuvantes no iónicos, catiónicos y aniónicos) o mediante la adición de aditivos que cambian el pH, como sales, ácidos o bases, por flotación, por secado por pulverización, por granulación por pulverización, así como por evaporación del licor madre a temperatura elevada y/o en vacío y concentración del sólido. El material obtenido en esta etapa normalmente es un polvo fino.

- 20 Los materiales estructurales separados, particularmente EMO-5, pueden mezclarse con adyuvantes inertes como, por ejemplo, grafito, compuesto, fundido, extruido, coextruido, prensado, hilado, espumado y/o granulado para formar un cuerpo conformado o cuerpos conformados. Las posibles geometrías del cuerpo conformado o cuerpos conformados son, entre otros, gránulos, píldoras, esferas, granulados o extruidos, tales como hebras.

Son especialmente preferidas las geometrías de los cuerpos conformados que permiten geometrías y formas de contenedores y sistemas de almacenamiento de gas y pilas de combustible que ahorran espacio, respectivamente.

- 30 En el contexto de la presente invención, el término "cuerpo conformado" se refiere a cualquier cuerpo sólido que tiene al menos un contorno exterior bidimensional y se extiende hasta al menos 0,02 mm en al menos una dirección en el espacio. No se aplican otras restricciones, es decir, el cuerpo puede adoptar cualquier forma concebible y puede extenderse en cualquier dirección en cualquier longitud, siempre que se extienda a al menos 0,02 mm en una dirección. En una realización preferida, los cuerpos conformados no se extienden a más de 50 mm y a no menos de 0,02 mm en todas las direcciones. En una realización preferida adicional, este intervalo está limitado de 1,5 mm a 5 mm.

- 35 En lo que respecta a la geometría de estos cuerpos conformados, se prefieren los cuerpos esféricos o cilíndricos, así como los gránulos en forma de disco o cualquier otra geometría adecuada como panales, mallas, cuerpos huecos, disposiciones de cables, etc.

Para formar cuerpos conformados que comprenden el material estructural metalo-orgánico que comprende poros, existen varias rutas. Entre ellas se pueden mencionar

- 40 (i) moldear el material estructural metalo-orgánico solo o el material estructural metalo-orgánico en combinación con un aglutinante y/u otros componentes en un cuerpo conformado, por ejemplo mediante granulación;
 (ii) aplicar el material estructural metalo-orgánico sobre un sustrato (poroso), y
 (iii) soportar el material estructural metalo-orgánico en un sustrato poroso o no poroso que a continuación se moldea en un cuerpo conformado.

- 45 Aunque no está limitado con respecto a la ruta para obtener cuerpos conformados que comprenden estructuras metalo-orgánicas de acuerdo con la presente invención, se prefieren las rutas antes citadas dentro de la invención descrita en este documento. Actualmente, las zeolitas son los materiales porosos más comúnmente usados que se moldean en cuerpos conformados o se aplican sobre un soporte (poroso).

Para la etapa de preparar cuerpos conformados que contienen al menos un material estructural metalo-orgánico, son concebibles todos los procedimientos de moldeo de un polvo y/o cristalitas juntos que son conocidos por el experto. Además, son concebibles todos los procedimientos de aplicación de un componente activo, como el material estructural metalo-orgánico, sobre un sustrato. La preparación de cuerpos conformados mediante un procedimiento que involucra el moldeo se describe primero, seguido de una descripción del procedimiento de aplicación de dicho material sobre un sustrato (poroso).

En el contexto de la presente invención, el término "moldeo" se refiere a cualquier procedimiento conocido por el experto en el campo por el cual una sustancia que no cumple con el requisito mencionado anteriormente de un cuerpo conformado, es decir, cualquier polvo, sustancia en polvo, matriz de cristalitas, etc., se pueden formar en un cuerpo conformado que es estable en las condiciones de su uso previsto.

Si bien la etapa de moldear al menos un material estructural metalo-orgánico en un cuerpo conformado es obligatoria, las siguientes etapas son opcionales de acuerdo con la presente invención:

- (I) el moldeo puede estar precedido por una etapa de mezcla,
- (II) el moldeo puede ir precedido por una etapa de preparación de una masa similar a una pasta o un fluido que contiene la estructura metalo-orgánica, por ejemplo, mediante la adición de disolventes, aglutinantes u otras sustancias adicionales,
- (III) el moldeo puede ir seguido de una etapa de acabado, en particular una etapa de secado.

La etapa obligatoria de moldeo, conformación o formación se puede lograr mediante cualquier procedimiento conocido por los expertos para lograr la aglomeración de un polvo, una suspensión o una masa similar a una pasta. Dichos procedimientos se describen, por ejemplo, en Enllylopädie der Technischen Chemie de Ullmann, 4ª edición, vol. 2, p. 313 y ss., 1972.

En general, se pueden discernir las siguientes vías principales: (i) briquetado, es decir, prensado mecánico del material en polvo, con o sin aglutinantes y/u otros aditivos, (ii) granulación (peletización), es decir, compactación de materiales en polvo humedecidos sometidos a movimientos giratorios, y (iii) sinterización, es decir, someter el material a compactar a un tratamiento térmico. Esto último es algo limitado para el material de acuerdo con la invención debido a la estabilidad de temperatura limitada de los materiales orgánicos (ver discusión más adelante).

Específicamente, la etapa de moldeo de acuerdo con la invención se realiza preferiblemente utilizando al menos un procedimiento seleccionado del siguiente grupo: briquetado por prensas de pistón, briquetado por prensado de rodillos, briquetado sin aglomerante, briquetado con aglutinantes, peletizado, composición, fusión, extrusión, co-extrusión, hilado, deposición, formación de espuma, secado por pulverización, revestimiento, granulación, en particular granulación por pulverización o granulación según cualquier procedimiento conocido en el procesamiento de plásticos o cualquier combinación de al menos dos de los procedimientos mencionados anteriormente.

Los procedimientos de moldeo preferidos son aquellos en los que el moldeo se ve afectado por la extrusión en extrusoras convencionales, por ejemplo, que resultan en extruidos que tienen un diámetro de, por lo general, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 mm, en particular de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5 mm. Dichos aparatos de extrusión se describen, por ejemplo, en Enzylopädie der Technischen Chemie de Ullmann, 4ª edición, vol. 2, p. 295 y siguientes, 1972. Además del uso de un extrusor, para el moldeo también se usa preferiblemente una prensa de extrusión.

El moldeo se puede realizar a presión elevada (desde presión atmosférica hasta varios 100 bar), a temperaturas elevadas (desde temperatura ambiente hasta 300 °C) o en una atmósfera protectora (gases nobles, nitrógeno o sus mezclas). También es posible cualquier combinación de estas condiciones.

La etapa de moldeo se puede realizar en presencia de aglutinantes y/u otras sustancias adicionales que estabilizan los materiales a aglomerar. En cuanto al al menos un aglutinante opcional, puede emplearse cualquier material conocido por los expertos para promover la adhesión entre las partículas a moldear juntas. Al material estructural metalo-orgánico se le puede añadir un aglutinante, un compuesto orgánico que aumenta la viscosidad y/o un líquido para convertir el material en una pasta, y la mezcla se compacta posteriormente en un aparato de mezcla o amasado o una extrusora. El material plástico resultante se puede moldear a continuación, en particular utilizando una prensa de extrusión o una extrusora, y las molduras resultantes se pueden someter a la etapa opcional (III) de acabado, por ejemplo, secado.

Se pueden utilizar una serie de compuestos inorgánicos como aglutinantes. Por ejemplo, de acuerdo con la patente US-A 5.430.000, como aglutinante se usa dióxido de titanio o dióxido de titanio hidratado. Ejemplos de otros aglutinantes de la técnica anterior son:

- alúmina hidratada u otros aglutinantes que contienen aluminio (documento WO 94/29408);
- mezclas de compuestos de silicio y aluminio (documento WO 94/13584);
- compuestos de silicona (EP-A 0 592 050);
- minerales de arcilla (JP-A 03 037 156);
- alcoxisilanos (EP-B 0 102 544);

sustancias anfífilas;
grafito.

5 Otros aglutinantes concebibles, en principio, son todos los compuestos utilizados hasta la fecha con el fin de lograr la adhesión en materiales en polvo. Se usan preferiblemente compuestos, en particular óxidos, de silicio, de aluminio, de boro, de fósforo, de circonio y/o de titanio.

10 De particular interés como aglutinante es la sílice, donde el SiO_2 se puede introducir en la etapa de conformado como un sol de sílice o en forma de tetraalcoxisilanos. Además se pueden utilizar óxidos de magnesio y de berilio y arcillas, por ejemplo montmorillonitas, caolines, bentonitas, halloisitas, dickitas, nacritas y anauxitas, como aglutinantes. En particular como agentes aglutinantes en la presente invención se utilizan tetraalcoxisilanos. Ejemplos específicos son tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano y tetrabutoxisilano, siendo particularmente preferidos los compuestos análogos de tetraalcoxítitanio y tetraalcoxícirconio y trimetoxi-, trietoxi-, tripropoxi- y tributoxialuminio, tetrametoxisilano y tetraetoxisilano.

15 Además, pueden usarse sustancias orgánicas y/o polímeros hidrófilos que aumentan la viscosidad, por ejemplo celulosa o poliácridatos. La sustancia orgánica que aumenta la viscosidad utilizada también puede ser cualquier sustancia adecuada para este propósito. Las sustancias preferidas son compuestos orgánicos, en particular polímeros hidrófilos, por ejemplo, celulosa, almidón, poliácridatos, polimetacrilatos, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, poliisobuteno y politetrahidrofurano. Estas sustancias promueven principalmente la formación de un material plástico durante la etapa de amasado, moldeo y secado al unir las partículas primarias y además garantizar la estabilidad mecánica de la moldura durante el moldeo y el procedimiento de secado opcional.

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

25 Aminas o compuestos similares a aminas, por ejemplo compuestos de tetraalquilamonio o aminoalcoholes, y sustancias que contienen carbonato, tales como carbonato de calcio, pueden usarse como aditivos adicionales. Dichos aditivos adicionales se describen en las patentes EP-A 0 389 041, EP-A 0 200 260 y el documento WO 95/19222.

30 La mayoría, si no todas, de las sustancias aditivas mencionadas anteriormente pueden eliminarse de los cuerpos moldeados por secado o calentamiento, opcionalmente en una atmósfera protectora o bajo vacío. Para mantener la estructura metalo-orgánica intacta, los cuerpos conformados preferiblemente no están expuestos a temperaturas superiores a 300 °C. Sin embargo, los estudios muestran que el calentamiento/secado en las condiciones suaves mencionadas anteriormente, en particular el secado al vacío, preferiblemente muy por debajo de 300 °C es suficiente para eliminar al menos los compuestos orgánicos de los poros de la estructura metalo-orgánica (ver las referencias dadas con respecto a las estructuras metalo-orgánicas más arriba). En general, las condiciones se adaptan y se seleccionan según las sustancias aditivas utilizadas.

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

45 En lo que respecta a la etapa opcional (I) de mezcla, por ejemplo, del material que contiene una estructura metalo-orgánica y un aglomerante y, opcionalmente, materiales de procedimiento adicionales (= materiales adicionales), se pueden usar todos los procedimientos conocidos por el experto en los campos de procesamiento de materiales y operaciones unitarias. Si la mezcla se produce en fase líquida, se prefiere la agitación, si la masa a mezclar es similar a una pasta, se prefieren amasar y/o extruir y si los componentes a mezclar están todos en estado sólido en polvo, se prefiere la mezcla. El uso de atomizadores, pulverizadores, difusores o nebulizadores también es concebible si el estado de los componentes a utilizar permite el uso de los mismos. Para materiales tipo pasta y polvo, se prefiere el uso de mezcladores estáticos, mezcladores planetarios, mezcladores con contenedores giratorios, batidoras, amasadoras, mezcladores de discos de cizallamiento, mezcladores centrífugos, molinos de arena, amasadores de canalón, mezcladores internos, mezcladores internos y amasadores continuos. Se incluye explícitamente que un procedimiento de mezcla puede ser suficiente para lograr el moldeo, es decir, que las etapas de mezcla y moldeo coinciden.

El cuerpo conformado de acuerdo con la invención se caracteriza preferiblemente por al menos una de las siguientes propiedades:

55 (aa) se extiende en al menos una dirección en el espacio al menos 0,02 mm y no se extiende en ninguna dirección en el espacio más de 50 mm;
(bb) tiene forma de gránulo y tiene un diámetro en el intervalo de 1,5 mm a 5 mm y una altura en el intervalo de 1 mm a 5 mm;

(cc) tiene una resistencia a la presión (resistencia al aplastamiento) en el intervalo de 2 N a 100 N.

5 Como segunda vía principal para producir cuerpos conformados que contienen al menos un material estructural metalo-orgánico, la aplicación de dicho material a un sustrato es parte de la presente invención. Preferiblemente, el sustrato es poroso. En principio, son concebibles todas las técnicas para poner en contacto dicho material con dicho sustrato. Específicamente, son aplicables todas las técnicas utilizadas para poner en contacto un material activo con un sustrato poroso conocido a partir de la preparación de catalizadores.

El al menos un procedimiento de contacto se selecciona del grupo que comprende impregnar con un fluido, remojar en un fluido, rociar, depositar desde la fase líquida, depositar desde la fase gaseosa (deposición de vapor), precipitar, co-precipitar, técnicas de inmersión, y revestimiento.

10 Como sustrato poroso, se puede usar cada cuerpo conformado conocido por el experto, dado que el cuerpo conformado cumple con los requisitos generales relativos a su geometría como se especifica en la presente solicitud, por ejemplo, en los puntos (i) a (iii) anteriores. Específicamente, el sustrato poroso que se pondrá en contacto con el material estructural metalo-orgánico se puede seleccionar entre alúmina, alúmina activada, alúmina hidratada, geles de sílice, silicatos, diatomita, caolín, magnesia, carbón activado, dióxido de titanio y/o zeolitas.

15 Si bien se prefieren sustratos porosos, también es concebible poner en contacto el material estructural metalo-orgánico con un cuerpo no poroso y/o un sustrato bidimensional. En el caso de aplicar el material estructural metalo-orgánico sobre un cuerpo con forma no porosa, se obtienen estructuras de cubierta comparables a los catalizadores de cubierta. Dichas configuraciones, así como las realizaciones monolíticas, se incluyen explícitamente en la presente invención, dado que contienen al menos un material estructural metalo-orgánico.

20 Se prefieren otras realizaciones habituales en tecnologías de catalizadores tales como la aplicación de una sustancia activa en una capa de lavado y/o la estructuración del soporte en panales o en canales u otras formas de esqueleto.

25 En una realización adicional, el material estructural metalo-orgánico y/o el cuerpo conformado formado a partir del material estructural metalo-orgánico se ponen en contacto con al menos un agente de aumento de capacidad seleccionado del grupo que consiste en disolventes, complejos, metales, hidruros metálicos, alanatos, aleaciones y mezclas de dos o más de los mismos, tales como realizaciones de lo anterior derivadas de Pd, Pt, Ni, Ti y Ru como metal.

Ejemplos de dicho agente potenciador de la capacidad son hidruros metálicos ocluidos.

30 Los contenedores de acuerdo con la invención se pueden usar a temperaturas en el intervalo de 21 K a temperaturas equivalentes a una presión interna dentro del contenedor de 750 bar. Los intervalos de temperatura preferidos son de 77 K a 400 °C, preferiblemente de -100 °C a +100 °C, siendo especialmente preferido el intervalo de -70 °C a 70 °C.

35 Según todavía otra realización preferida de la presente invención, el contenedor comprende al menos un medio para transferir el al menos un gas de manera segura y fácil al contenedor y/o transferir el al menos un gas de manera segura y fácilmente fuera del contenedor. Este medio puede ser, por ejemplo, un acoplamiento que forma parte de la al menos una abertura del contenedor de la invención y que, al mismo tiempo, es el mecanismo hermético a los gases del contenedor de la invención. Por lo tanto, este medio puede ser capaz de mantener el al menos un gas de manera segura dentro del contenedor y, además, puede liberar el al menos un gas de manera segura del contenedor. Según una realización aún más preferida, este acoplamiento proporciona una transferencia limpia y hermética de al menos un gas dentro y fuera del contenedor de la invención sin el riesgo de derramar el al menos un gas.

45 De acuerdo con la realización preferida mencionada anteriormente según la cual el al menos un gas se transfiere desde un sistema de almacenamiento a otro sistema de almacenamiento o desde un sistema de almacenamiento a una pila de combustible, como es el caso, por ejemplo, con una estación de servicio, este acoplamiento proporciona para una transferencia hermética, segura y fácil de usar desde un camión cisterna a los tanques de la estación de servicio o del tanque de la estación de servicio a la pila de combustible de un automóvil, un camión, una motocicleta o similar.

50 Un sistema de almacenamiento de acuerdo con la invención puede comprender uno o más contenedores de la invención. Una pila de combustible de acuerdo con la invención puede comprender uno o más contenedores o uno o más sistemas de almacenamiento. Cada contenedor comprendido en las pilas de combustible y/o los sistemas de almacenamiento puede estar equipado con medios separados para transferir el gas al contenedor, mantener el gas dentro del contenedor y/o liberar el gas del contenedor.

55 De acuerdo con otra realización, dos o más contenedores pueden estar conectados adecuadamente por al menos un medio de conexión de manera que solo es necesario uno de los medios para transferir el gas a la pluralidad de contenedores conectados, manteniendo el gas dentro de la pluralidad de contenedores conectados y/o liberando el gas de la pluralidad de contenedores conectados.

La invención se describe ahora adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos que no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

Ejemplo 1 (Preparación de EMO-5)

Material de partida	Cantidad molar	Calculado	Experimental
Ácido tereftálico	12,3 mmol	2,04 g	2,04 g
Nitrato de zinc tetrahidratado	36,98 mmol	9,67 g	9,68 g
Dietilformamida (Merck)	2568,8 mmol	282,2 g	282,2 g

- 5 Las cantidades mencionadas anteriormente de los materiales de partida se disolvieron en un vaso de precipitados en el orden de dietilformamida, ácido tereftálico y nitrato de zinc. La solución resultante se introdujo en dos autoclaves (250 ml), con paredes internas respectivamente cubiertas con teflón.

La cristalización se produjo a 105 °C en cuestión de veinte horas. Posteriormente, el disolvente naranja se decantó de los cristales amarillos, dichos cristales se cubrieron de nuevo con 20 ml de dimetilformamida, y esta última se decantó nuevamente. Este procedimiento se repitió tres veces. Posteriormente, se vertieron 20 ml de cloroformo sobre el sólido, que se lavó y decantó con dicho disolvente dos veces.

10 Los cristales (14,4 g), que todavía estaban húmedos, se introdujeron en un dispositivo de vacío y se secaron primero a temperatura ambiente al vacío (10^{-4} mbar), y a continuación a 120 °C.

15 Posteriormente, el producto resultante se caracterizó por difracción de rayos X en polvo y una determinación de adsorción de microporos. El producto resultante muestra un difractograma de rayos X que coincide con EMO-5.

La determinación de la isoterma de sorción con argón (87 K; Micromeritics ASAP 2010) muestra una isoterma del tipo I, típica de los materiales microporosos y con un área de superficie específica de 3020 m²/g, calculada de acuerdo con Langmuir, y un volumen de microporo de 0,97 ml/g (a una presión relativa $p/p^0 = 0,4$).

Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo)

20 En la válvula de descarga de una botella de gas de presión de aluminio vacía (volumen de botella vacía: 2,01) se incorporó una frita fabricada de un metal sinterizado.

La válvula de descarga se atornilló a la botella, se abrió y la botella se vació libre de gas mediante una bomba de vacío rotativa de paletas deslizantes hasta que la presión fue de 0,01 mbar. La botella se selló y se pesó. El peso total de la botella vacía era de 3,95 kg.

25 Por medio de un suministro de gas aplicado externamente, se conectó metano a la botella y se comprimió con un reductor de presión a través de la válvula de descarga abierta de la botella. El peso de la botella se determinó en función del aumento de la presión del metano. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 3

30 En la válvula de descarga de una botella de gas de presión de aluminio vacía (volumen de botella vacía: 2,161) se incorporó una frita fabricada con un metal sinterizado. 686 g del material de EMO-5 en polvo producido de acuerdo con el Ejemplo 1 se llenaron en la botella abierta. La válvula de descarga se atornilló a la botella, se abrió y la botella se vació libre de gas mediante una bomba de vacío rotativa de paletas deslizantes hasta que la presión fue de 0,01 mbar. La botella se selló y se pesó. El peso total de la botella llena con material EMO-5 era de 4,806 kg.

35 Por medio de un suministro de gas aplicado externamente, se conectó metano a la botella y se comprimió con un reductor de presión a través de la válvula de descarga abierta de la botella. El peso de la botella se determinó en función del aumento de la presión del metano. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Se ha encontrado que en el intervalo de presión examinado se almacena considerablemente más metano en esencialmente el mismo volumen del contenedor de acuerdo con la invención, en comparación con el contenedor de acuerdo con la técnica anterior.

40

Tabla 1

Comparación del contenedor según la invención con el contenedor de la técnica anterior			
Presión/bar	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Relación de capacidad Ej. 3/Ej. 2
	Capacidad/(g/l _{contenedor})	Capacidad/(g/l _{contenedor})	
3	1,75	4,31	2,46
6	4,10	8,06	1,97
10	6,85	12,96	1,89
15	10,40	21,02	2,02
40	32,10	54,40	1,69
70	56,25	74,26	1,32
100	80,75	94,91	1,18

Ejemplo 4 (Ejemplo comparativo)

5 En la válvula de descarga de una botella de gas de presión de aluminio vacía (volumen de botella vacía: 2,01) se incorporó una frita fabricada de un metal sinterizado.

La válvula de descarga se atornilló a la botella, se abrió y la botella se vació libre de gas mediante una bomba de vacío rotativa de paletas deslizantes hasta que la presión fue de 0,01 mbar. La botella se selló y se pesó. El peso total de la botella vacía era de 3,95 kg.

10 Por medio de un suministro de gas aplicado externamente, se conectó hidrógeno a la botella y se comprimió con un reductor de presión a través de la válvula de descarga abierta de la botella. El peso de la botella se determinó en función del aumento de la presión de hidrógeno. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 5

15 En la válvula de descarga de una botella de gas de presión de aluminio vacía (volumen de botella vacía: 2,161) se incorporó una frita fabricada con un metal sinterizado. 686 g del material de EMO-5 en polvo producido de acuerdo con el Ejemplo 1 se llenaron en la botella abierta. La válvula de descarga se atornilló a la botella, se abrió y la botella se vació libre de gas mediante una bomba de vacío rotativa de paletas deslizantes hasta que la presión fue de 0,01 mbar. La botella se selló y se pesó. El peso total de la botella llena con material EMO-5 era de 4,806 kg.

20 Por medio de un suministro de gas aplicado externamente, se conectó hidrógeno a la botella y se comprimió con un reductor de presión a través de la válvula de descarga abierta de la botella. El peso de la botella se determinó en función del aumento de la presión de hidrógeno. Los resultados se resumen en la Tabla 2.

Se encuentra que en el intervalo de presión examinado se almacena más hidrógeno en esencialmente el mismo volumen del contenedor de acuerdo con la invención, en comparación con el contenedor de acuerdo con la técnica anterior.

Tabla 2

Comparación del contenedor según la invención con el contenedor de la técnica anterior			
Presión/bar	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Relación de capacidad Ej. 5/Ej. 4
	Capacidad/(g/l _{contenedor})	Capacidad/(g/l _{contenedor})	
3	0,23	0,30	1,30
10	0,83	0,95	1,14
19	1,57	1,75	1,11
30	2,45	2,75	1,12
51	4,07	4,40	1,08
69	5,51	6,05	1,10

25

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para adsorber, o almacenar, o liberar, o adsorber y almacenar, o adsorber y liberar, o almacenar y liberar, o adsorber, almacenar y liberar al menos un gas en el que al menos un gas se adsorbe, o se almacena o se libera, o se adsorbe y se almacena, o se adsorbe y se libera, o se almacena y se libera, o se adsorbe y se almacena y se libera con una presión en el intervalo de más de 45 a 300 bar en un contenedor para adsorber, o almacenar, o liberar, o adsorber y almacenar, o adsorber y liberar, o almacenar y liberar, o adsorber, almacenar y liberar al menos un gas, que comprende al menos una abertura para permitir que el al menos un gas entre y salga o al menos una abertura para permitir que el al menos un gas entre y al menos una abertura para permitir que el al menos un gas salga de dicho contenedor, y un mecanismo hermético a los gases capaz de almacenar el al menos un gas bajo una presión de más de 45 a 150 bar dentro del contenedor, comprendiendo además dicho contenedor un material estructural metalo-orgánico que comprende poros y al menos un ion metálico y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado que está unido a dicho ion metálico.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la presión está en el intervalo de más de 50 a 150 bar.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el contenedor tiene una geometría no cilíndrica.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el gas es hidrógeno o un hidrocarburo, siendo el hidrocarburo preferiblemente metano.
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el al menos un compuesto orgánico al menos bidentado está unido de manera coordinada a dicho ion metálico.
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho ion metálico se selecciona del grupo que consiste en elementos de los grupos Ia, IIa, IIIa, IVa a VIIIa y IB a VIb de la tabla periódica de los elementos.
7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el material estructural metalo-orgánico se pone en contacto con al menos un agente potenciador de capacidad seleccionado del grupo que consiste en disolventes, complejos, metales, hidruros metálicos, aleaciones y mezclas de dos o más de los mismos.
8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto bidentado se selecciona entre ácidos policarboxílicos aromáticos sustituidos o no sustituidos que pueden comprender uno o más núcleos y ácidos policarboxílicos aromáticos sustituidos o no sustituidos que comprenden al menos un heteroátomo y que pueden tener uno o más núcleos.
9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el material estructural metalo-orgánico presenta un área superficial específica de más de 20 m²/g, determinada mediante adsorción BET según la norma DIN 66131.
10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el contenedor comprende adicionalmente al menos un gas.