



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0718220-1 A2



* B R P I 0 7 1 8 2 2 0 A 2 *

(22) Data de Depósito: 05/11/2007
(43) Data da Publicação: 12/11/2013
(RPI 2236)

(51) Int.Cl.:
B01J 31/16
B01J 20/00

(54) Título: ESTRUTURA ORGÂNICA METÁLICA POROSA, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA ESTRUTURA ORGÂNICA METÁLICA, E, USO DE UMA ESTRUTURA ORGÂNICA METÁLICA

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 06/11/2006 EP 06123525.5

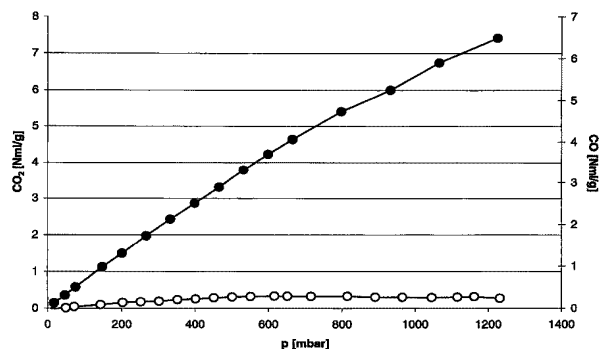
(73) Titular(es): Basf SE

(72) Inventor(es): Markus Schubert, Natalia Trukhan, Ulrich Müller

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & Cia.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007061863 de 05/11/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/055862de 15/05/2008



“ESTRUTURA ORGÂNICA METÁLICA POROSA, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA ESTRUTURA ORGÂNICA METÁLICA, E, USO DE UMA ESTRUTURA ORGÂNICA METÁLICA”

5 A invenção atual refere-se a uma estrutura orgânica metálica porosa, à sua preparação e uso.

As estruturas orgânicas metálicas porosas são conhecidas da arte anterior. Eles são notáveis, especialmente, pela sua porosidade e podem ser utilizados em aplicações comparáveis com aquelas de zeolitos inorgânicos.

10 As estruturas orgânicas metálicas usualmente são constituídos pelo menos de um composto orgânico bidentato coordenado com um íon metálico; este composto orgânico, juntamente com o íon metálico, forma o esqueleto da estrutura orgânica metálica.

15 A escolha apropriada do composto metálico e/ou orgânico faz com que seja possível otimizar-se a estrutura orgânica metálica para o campo de aplicação desejado. Aqui, por exemplo, a escolha do composto orgânico pode influenciar a distribuição de poros. Além disso, o metal pode ter uma contribuição em processos de adsorção.

20 Existe portanto uma necessidade contínua para a produção de estruturas orgânicas metálicas específicos que tenham, especialmente, propriedades extraordinárias que são atribuíveis à escolha do metal e do composto orgânico.

25 Como um metal interessante, pode ser feita menção ao magnésio porque, devido às suas fortes ligações coordenadas, é possível iniciar-se um suporte com poros comparativamente estreitos e porque o magnésio é um metal comparativamente não problemático, tanto fisiologicamente como ecologicamente.

M. Dinca et al., J. Am. Chem. Soc. 127 (2005), 9376 - 9377, descreve o 2,6-naftalenodicarboxilato de magnésio como um sólido

microporoso tendo uma estrutura coordenada. Este suporte apresenta uma estrutura análoga à estrutura orgânica metálica correspondente baseada em zinco. No exame do material, os autores descobriram que ele tem uma entropia de absorção de hidrogênio elevada e apresenta uma adsorção seletiva de hidrogênio ou oxigênio maior do que o nitrogênio ou o monóxido de carbono.

A WO-A 2005/049892 descreve a preparação eletroquímica de tereftalato de magnésio na presença de dietil maleato como uma estrutura orgânica metálica. O suporte obtido desta forma é da mesma forma comparável com a estrutura orgânica metálica com base em zinco correspondente, em termos da sua estrutura.

Apesar dos resultados promissórios obtidos utilizando-se a estrutura orgânica metálica com base em magnésio conhecido da arte anterior, continua a existir uma necessidade por estruturas alternativas de suporte que possam ser obtidas pela escolha apropriada do metal e do composto orgânico.

É portanto um objetivo da invenção atual apresentar tal estrutura orgânica metálica com base em magnésio.

Este objetivo é alcançado por intermédio de uma estrutura orgânica metálica porosa formado por ions de Mg^{2+} com os quais os ions de 5-terc-butylisofthalato são coordenados para formar uma estrutura de suporte.

Com surpresa, verificou-se que o suporte da invenção tem uma área superficial específica surpreendentemente alta comparada com o isofthalato de magnésio análogo e é adequada, especialmente, para a separação de gases que poderão conter água gasosa.

A estrutura da invenção é formado por ions de Mg^{2+} e ácido 5-terc-butylisofthalato (ácido 5-¹ butil-1,3-benzenodicarboxílico) ou as suas formas aniônicas.

A estrutura orgânica metálica da invenção pode estar na forma de pó ou estar presente como aglomerados.

A estrutura orgânica metálica porosa da invenção pode ser usado como tal na forma de pó ou ser convertido em um corpo moldado. Assim sendo, um outro aspecto da invenção atual é que a estrutura orgânica metálica porosa da invenção está presente como parte de um corpo moldado.

5 A produção de corpos moldados a partir de estruturas orgânicas metálicas é descrita, por exemplo, na WO-A 03/102000.

Os processos preferidos para a produção de corpos moldados são o de extrusão ou tabletagem. Na produção de corpos moldados, o suporte pode ser constituído de outros materiais, tais como aglutinantes, lubrificantes
10 ou outros aditivos que são adicionados durante a produção. É portanto concebível que o suporte seja composto de outros constituintes, tais como absorventes como o carvão ativo ou semelhante.

As geometrias possíveis destes corpos moldados não são sujeitas essencialmente a nenhuma restrição. São exemplos, inter alia, pelotas,
15 tais como pelotas na forma de discos, pílulas, esferas, grânulos, extrusados, tais como extrusados em haste, favos de mel, redes e corpos ocos.

Todos os processos adequados são em princípio possíveis para a produção destes corpos moldados. Especialmente, são preferidos os seguintes processos:

20 - moagem por esmagamento/panela do suporte sozinho ou em conjunto com pelo menos um aglutinante e/ou pelo menos um agente de formação de pasta e/ou pelo menos um composto básico para produzir uma mistura; ou a formatação da mistura resultante por meio pelo menos de um método adequado, por exemplo, extrusão; opcionalmente, a lavagem e/ou
25 secagem e/ou calcinação do extrusado; opcionalmente, o acabamento.

- tabletagem, juntamente com pelo menos um aglutinante e/ou outro auxiliar.

- aplicação da base em pelo menos um material de suporte opcionalmente poroso. O material obtido pode então ser processado

adicionalmente pelo método descrito acima para produzir um corpo moldado.

- aplicação da base em pelo menos um substrato opcionalmente poroso.

5 A moagem por trituração/panela e a formatação podem ser executadas por qualquer método adequado, conforme descrito, por exemplo, na Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4th edition, volume 2, p. 313 ff. (1972).

10 Por exemplo, a moagem por trituração/panela e/ou a formatação podem ser executadas por intermédio de uma prensa de pistão, uma prensa de rolos na presença ou ausência pelo menos de um material aglutinante, a composição, pelletização, tabletagem, extrusão, co- extrusão, espumação, centrifugação, revestimento, granulação, de preferência, granulação por aspersão, aspersão, secagem por aspersão ou uma combinação de dois ou mais destes métodos.

15 É dada uma preferência muito especial à produção de pelotas e/ou tabletes.

20 A trituração e/ou formatação podem ser executadas em temperaturas elevadas, por exemplo, na faixa da temperatura ambiente até 300° C, e/ou em pressão elevada, por exemplo, na faixa da pressão atmosférica até algumas centenas de bars, e/ou em uma atmosfera gasosa protetora, por exemplo, na presença pelo menos de um gás nobre, nitrogênio ou uma mistura de dois ou mais dos mesmos.

25 A trituração e/ou formatação é, de acordo com uma outra realização, executada com a adição pelo menos de um aglutinante, com o aglutinante usado sendo capaz, em princípio, de ser qualquer composto químico que assegure a viscosidade desejada para a trituração e/ou formatação da composição. Assim sendo, os aglutinantes podem ser, para fins da invenção atual, compostos de aumento de viscosidade ou de redução de viscosidade.

Os aglutinantes preferidos são, por exemplo, inter alia, óxido de alumínio ou aglutinantes compostos de óxido de alumínio conforme descrito, por exemplo, na WO 94/29408, dióxido de silício, conforme descrito, por exemplo, na EP 0 592 050 A1, misturas de dióxido de silício e
5 de óxido de alumínio conforme descrito, por exemplo, na WO 94/13.584, minerais de argila conforme descrito, por exemplo, na JP 03-037156 A, por exemplo, montmorilonita, caulim, bentonita, halosita, diquita, nacrita e anauxita, alcosilanos conforme descrito, por exemplo, na EP 0 102 544 B1, por exemplo, tetraalcoxisilanos, tais como tetrametoxisilano, tetraepoxisilano,
10 tetrapropoxisilano, tetrabutóxidosilano, e, por exemplo, trialcoxi- silanos, tais como trimetoxisilano, trietoxisilano, tripropoxisilano, tributóxido, silano, tais como alcoxitanatos, como por exemplo, tetraalcoxi- titanatos, tais como tetrametoxititanato, tetraetoxititanato, tetra- propoxititanato, tetrabutoxititanato, e, por exemplo, trialcoxi- titanatos, tais como
15 metoxititanato, trietoxititanato, tripropoxi- titanato, tributoxititanato, alcoxizirconatos, como por exemplo, tetra- alcoxizirconatos, tais como tetrametoxizirconato, tetraetoxi- zirconato, tetrapropoxizirconato, tetrabutoxizirconato, e, por exemplo, trialcoxizirconatos, tais como trimetoxizirconato, tri- etoxi- zirconato, tripropoxizirconato,
20 tributoxizirconato, soluções de sílica, substâncias anfífilas e/ou grafites.

Como composto de aumento de viscosidade, é também possível, por exemplo, utilizar-se, se apropriado, além dos compostos mencionados acima, um composto orgânico e/ou um polímero hidrofílico como celulose ou um derivado de celulose como metil celulose e/ou um
25 poliacrilato e/ou um polimetacrilato e/ou um álcool polivinílico e/ou uma polivinilpirrolidona e/ou um poliisobuteno e/ou um politetraidrofurano e/ou um óxido de polietileno.

Como agente de formação de pasta, é dada preferência à utilização, inter alia, de água ou pelo menos um álcool, por exemplo, um

mono- álcool tendo 1 a 4 átomos de carbono, como por exemplo, metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil -1- propanol ou 2-metil-2-propanol, ou uma mistura de água e pelo menos um dos álcoois mencionados ou um álcool poliídrico como glicol, de preferência, um álcool poliídrico miscível com água, sozinho ou como uma mistura com água e/ou pelo menos um dos álcoois monoídricos mencionados.

Outros aditivos que podem ser usados para a trituração e/ou formatação são, inter alia, aminas ou derivados de amina, tais como compostos de tetraalquil amônio ou amino álcoois e compostos constituídos de carbonato, tais como carbonato de cálcio. Tais aditivos adicionais são descritos, por exemplo, na EP 0 389 041 A1, EP 0 200 260 A1 ou na WO 95/19.222.

A ordem de adição dos aditivos, tais como o composto básico, o aglutinante, o agente de formação de pasta, a substância de aumento de viscosidade na formatação e na trituração, em princípio não é crítica.

Em uma realização adicionalmente preferida, o corpo moldado obtido por trituração e/ou formatação é submetido pelo menos a uma operação de secagem que geralmente é executada em uma temperatura na faixa de 25 a 500 ° C, de preferência, na faixa de 50 a 500 ° C, e especialmente, de preferência, na faixa de 100 a 500 ° C. É portanto possível executar-se a secagem sob pressão reduzida ou sob uma atmosfera gasosa protetora, ou através de secagem por aspersão.

Em uma realização especialmente preferida, pelo menos um dos compostos adicionados como aditivos é pelo menos parcialmente removido do corpo moldado durante esta operação de secagem.

A estrutura orgânica metálica da invenção é composto de poros, especialmente micropóros e/ou mesopóros. Os micropóros são definidos como poros tendo um diâmetro de 2 nm ou menos e os mesopóros são definidos por um diâmetro na faixa de 2 a 50 nm. A presença de

micropóros e/ou mesopóros pode ser avaliada com a ajuda de medições de sorção, com estas medições determinando a capacidade de absorção das estruturas orgânicas metálicas por nitrogênio a 77 ° kelvin de acordo com a DIN 6631 e/ou DIN 6634.

5 A área superficial específica, calculada de acordo com o modelo de Langmuir (DIN 6631, 6634) de um MOF na forma de pó, de preferência, é mais de 5 m²/g, mais de preferência, acima de 10 m²/g, mais de preferência, mais de 50 m²/g, ainda mais de preferência, mais de 100 m²/g, ainda mais de preferência, mais de 200 m²/g, e especialmente de preferência,
10 mais de 300 m²/g.

Os corpos moldados compostos de estruturas orgânicas metálicas podem ter uma área superficial específica menor; no entanto, esta, de preferência, é maior do que 10 m²/g, mais de preferência, maior do que 50 m²/g, ainda mais de preferência, maior do que 100 m²/g, especialmente, maior
15 do que 200 m²/g.

O tamanho de poros da estrutura orgânica metálica da invenção, de preferência, é de 0,2 nm a 30 nm, especialmente de preferência, na faixa de 0,3 nm a 3 nm, com base no material cristalino.

No entanto, poros maiores cuja distribuição de tamanho pode variar também ocorrem em um corpo moldado da estrutura orgânica metálica da invenção. No entanto, é dada preferência a mais de 50% do volume total de poros, especialmente, mais de 75%, sendo formada por poros tendo um diâmetro de poros de até 1000 nm. No entanto, uma grande parte do volume de poros, de preferência, é formada por poros em duas faixas de diâmetro. É
20 portanto ainda preferível que mais de 25% do volume total de poros, especialmente, mais de 50% do volume total de poros, seja formada por poros em uma faixa de diâmetro de 100 nm a 800 nm, e que mais de 15% do volume total de poros, especialmente, mais de 25% do volume total de poros, seja formada por poros em uma faixa de diâmetro de até 10 nm. A
25

distribuição de poros pode ser determinada por meio de porosimetria de mercúrio.

A invenção atual apresenta ainda um processo para a preparação de uma estrutura orgânica metálica porosa de acordo com a invenção, que é composto da etapa de

- reação de um composto de magnésio com o ácido 5-terc-butil- isoftálico ou um sal do mesmo. O ácido 5-terc-butilisoftálico serve como componente orgânico da estrutura orgânica metálica porosa da invenção e pode ser reagido com um composto de magnésio. É da mesma forma possível utilizar-se derivados do ácido 5-terc-butil- isoftálico. Assim sendo, é concebível, por exemplo, que o ácido 5-terc-butilisoftálico seja utilizado na forma do seu sal. O sal, no qual o ácido 5-terc-butilisoftálico está presente como um anion totalmente ou parcialmente desprotonizado, pode ter qualquer cátion adequado. Tais cátions podem, por exemplo, ser íons metálicos monovalentes ou divalentes. São exemplos, especialmente, os sais de sódio e de potássio. Da mesma forma, podem ser utilizados cátions de compostos de amônio. Poderá ser feita menção aqui, especialmente, ao próprio amônio e também a cátions de alquil- amônio.

O composto de magnésio pode ser produzido através de oxidação anódica do magnésio metálico. Em tal caso, a estrutura orgânica metálica porosa da invenção é preparado por intermédio de uma rota eletroquímica. Processos para a preparação eletroquímica de estruturas orgânicas metálicas porosas são descritos na WO-A 2005/049892. A estrutura orgânica metálica porosa da invenção, também, pode ser preparado desta forma.

Na preparação eletroquímica da estrutura orgânica metálica porosa da invenção, a redeposição catódica do íon de magnésio, de preferência, é pelo menos parcialmente evitada por pelo menos uma das seguintes medidas:

(i) uso de um eletrólito que promova a formação catódica de hidrogênio;

(ii) adição pelo menos de um composto que leve à despolarização catódica;

5 (iii) uso de um catodo tendo uma super-voltagem de hidrogênio adequada.

O processo pode ser executado em uma célula de eletrólise não dividida. Células especialmente adequadas são células com intervalos ou células com placas empilhadas. Isto pode ser ligado em uma forma bipolar.

10 Meios de reação adequados são, por exemplo, metanol, etanol, dimetilformamida, dietilformamida e misturas de dois ou mais destes solventes.

Além disso, um sal de eletrólito ou uma quantidade de sais de eletrólitos podem estar presentes no meio de reação. Aqui, o sal de eletrólito pode ter um amônio quaternário como o componente catiônico e um

15 alcóxido sulfato como o componente aniônico. O conteúdo total de sólidos deve estar na faixa de mais de ou igual a 0,5% em peso.

A reação no processo da invenção para a preparação da estrutura orgânica metálica da invenção pode ser executada na forma clássica.

20 Aqui, o composto de magnésio tipicamente é um sal de magnésio.

O sal de magnésio pode estar presente na forma de um alcóxido, acetonato, halogeneto, sulfato, sal de um ácido orgânico ou inorgânico constituído de oxigênio ou uma mistura dos mesmos.

Um alcóxido é, por exemplo, um metóxido, etóxido, n-propóxido, i-propóxido, n-butoxido, i-butoxido, t-butoxido ou fenóxido.

25

Um bom acetonato é, por exemplo, acetilacetato.

Um halogeneto, por exemplo, é um cloreto, brometo, ou iodeto.

Um ácido orgânico composto de oxigênio é, por exemplo,

ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico ou outro ácido alquilmonocarboxílico.

Um ácido inorgânico composto de oxigênio é, por exemplo, o ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico ou ácido nítrico.

5 Aqui, o magnésio ocorre como um cátion de Mg^{2+} .

Outros compostos de magnésio preferidos são sais de magnésio inorgânicos, tais como cloreto de magnésio, brometo de magnésio, hidrogênio sulfato de magnésio, diidrogênio fosfato de magnésio, monoidrogênio fosfato de magnésio, nitrato de magnésio.

10 O composto de magnésio pode, se apropriado, ser composto de água de hidratação.

A reação no processo da invenção para a preparação da estrutura orgânica metálica porosa da invenção pode ser executada em um meio aquoso. Aqui, em geral, podem ser usadas condições hidro-térmicas ou
15 condições solvo-térmicas. Para fins da invenção atual, o termo "térmico" refere-se a um processo preparativo no qual a reação para formar a estrutura orgânica metálica porosa da invenção é executado em um vaso de pressão, de tal forma que este é fechado durante a reação e é aplicada uma temperatura elevada de forma que há um aumento de pressão no meio de reação em um
20 vaso de pressão como resultado da pressão de vapor do solvente que está presente.

No entanto, a reação, de preferência, não é executada em um meio aquoso e portanto não sob condições solvo-térmicas.

25 A reação no processo da invenção, de preferência, é executada na presença de um solvente não aquoso.

A reação, de preferência, é executada em uma pressão não maior do que 2 bar (absoluto). No entanto, a pressão, de preferência, não é maior do que 1230 mbar (absoluto). Especialmente, a reação, de preferência, acontece na pressão atmosférica. No entanto, pressões ligeiramente super-

atmosféricas ou sub-atmosféricas também podem ocorrer devido ao aparelho. Para fins da invenção atual, o termo "pressão atmosférica" significa portanto a faixa de pressão apresentada pela pressão atmosférica real ± 150 mbar.

5 A reação pode ser executada na temperatura ambiente. No entanto, ela, de preferência, acontece em temperaturas acima da temperatura ambiente. A temperatura, de preferência, é maior do que 100°C . Além disso, a temperatura, de preferência, não é maior do que 180°C , e mais de preferência, não maior do que 150°C .

10 As estruturas orgânicas metálicas descritos acima tipicamente são preparados em água como o solvente, com a adição de mais uma base. A última serve, especialmente, para produzir um ácido carboxílico polibásico usado pelo menos como um composto orgânico bidentato rapidamente solúvel em água. Como resultado do uso preferido do solvente orgânico não aquoso, não é necessário utilizar-se tal base. No entanto, o solvente para o processo da
15 invenção pode ser escolhido de forma que ele tenha uma reação básica, mas isto não é absolutamente necessário para se executar o processo da invenção.

É portanto possível utilizar-se uma base. No entanto, é dada preferência a não utilização de nenhuma base adicional.

20 É também vantajoso que a reação seja capaz de acontecer com agitação, e é também vantajoso em um processo de aumento de escala.

O solvente orgânico não aquoso, de preferência, é um álcool C_{1-6} , dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF), acetonitrila, tolueno, dioxano, benzeno, clorobenzeno, metil etil cetona (MEK), piridina, tetra-hidrofuran (THF),
25 acetato de etila, alceno C_{1-200} opcionalmente halogenado, sulfolano, glicol, N-metilpirrolidona (NMP), gama-butirolactona, álcoois alicíclicos, tais como cicloexanol, cetonas, tais como acetona ou acetilacetona, cetonas cíclicas como cicloexanona, sulfoleno ou uma mistura dos mesmos.

Um álcool C_{1-6} é um álcool tendo 1 a 6 átomos de carbono.

Exemplos são metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, t-butanol, pentanol, hexanol e misturas dos mesmos.

Um alcano C_{1-200} opcionalmente halogenado é um alcano tendo 1 a 200 átomos de carbono no qual um ou mais, até todos os átomos de hidrogênio podem ser substituídos por halogeno, de preferência, cloro ou flúor, especialmente, cloro. Exemplos são clorofórmio, diclorometano, tetracloroetano, dicloroetano, hexano, heptano, octano e misturas dos mesmos.

Solventes preferidos são DMF, DEF e NMP. É dada preferência especial ao DMF.

O termo "não aquoso" refere-se, de preferência, a um solvente que tem um teor máximo de água de 10% em peso, mais de preferência, 5% em peso, ainda mais de preferência, 1% em peso, ainda mais de preferência, 0,1% em peso, especialmente, de preferência, 0,01% em peso, com base no peso total do solvente. O teor máximo de água durante a reação, de preferência, é de 10% em peso, mais de preferência, 5% em peso, e ainda mais de preferência, 1% em peso.

O termo "solvente" inclui solventes puros e misturas de vários solventes.

Além disso, a etapa de processo da reação pelo menos de um composto metálico com pelo menos um composto orgânico bidentato, de preferência, é seguida por uma etapa de calcinação. A temperatura ajustada aqui, tipicamente é acima de 250 ° C, de preferência, de 300 a 400 ° C.

O pelo menos composto orgânico bidentato presente nos poros pode ser removido por meio da etapa de calcinação.

Além disso, ou como uma alternativa da mesma, a remoção pelo menos do composto orgânico bidentato (ligando) dos poros da estrutura orgânica metálica porosa pode ser efetuada tratando-se o suporte formado com um solvente não aquoso. Aqui, o ligando é removido na forma de um

"processo de extração" e, se apropriado, substituído no suporte por uma molécula do solvente. Este método suave é especialmente útil quando o ligando é um composto com ponto de ebulição elevado.

5 O tratamento, de preferência, é executado durante pelo menos trinta minutos e tipicamente pode ser executado em até 2 dias. Isto pode ocorrer na temperatura ambiente ou em temperatura elevada. É preferível executar-se em uma temperatura elevada, por exemplo, pelo menos a 40 ° C, de preferência, 60 ° C. Preferência adicional é dada à extração que acontece no ponto de ebulição do solvente usado (sob refluxo).

10 O tratamento pode ser executado em um vaso simples através da formação de suspensão e agitação do suporte. É também possível utilizar-se aparelhos de extração, tais como aparelhos Soxhlet, especialmente, aparelhos industriais de extração.

15 Solventes adequados são aqueles mencionados acima, i.e., por exemplo, alcanol C₁₋₆, e dimetilsulfóxido (DMSO), N,N- dimetilformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF), acetonitrila, tolueno, dioxano, benzeno, clorobenzenos, metil etil cetona (MEK), piridina, tetra-hidrofuran (THF), acetato de etila, alcano C₁₋₂₀₀ opcionalmente halogenado, sulfolano, glicol, N-metilpirrolidona (NMP), gama-butirolactona, álcoois alicíclicos, tais como
20 cicloexanol, cetonas, tais como acetona ou acetilacetato, cetonas cíclicas, tais como cicloexanona ou misturas dos mesmos.

É dada preferência a metanol, etanol, propanol, acetona, MEK e misturas dos mesmos.

Um extrator muito especialmente preferido é o metanol.

25 O solvente utilizado para a extração pode ser idêntico, ou diferente daquele usado para a reação pelo menos de um composto metálico com pelo menos um composto orgânico bidentato. Especialmente, não é absolutamente necessário, mas é preferível que o solvente utilizado na "extração" seja isento de água.

A invenção atual apresenta ainda o uso de uma estrutura orgânica metálica porosa de acordo com a invenção para a absorção pelo menos de uma substância para fins de estocagem, separação, liberação controlada ou reação química.

5 Pelo menos a única substância, de preferência, é um gás ou uma mistura gasosa, com o gás ou mistura gasosa, de preferência, sendo compostos de água gasosa.

10 Desta forma, é possível, especialmente separar-se gases ou misturas de gases na presença de água sem que água interfira na separação por ser separada, ao invés do gás ou da mistura gasosa.

A invenção atual apresenta ainda o uso de uma estrutura orgânica metálica porosa, de acordo com a invenção, como material suporte ou precursor para a preparação de um óxido metálico correspondente (MgO).

15 Os processos de estocagem utilizando-se estruturas orgânicas metálicas em geral, são descritos na WO-A 2005/003622, WO-A 2003/064030, WO-A 2005/049484, e na WO-A 2006/089908 e DE-A 10 2005 012 087. Os processos descritos nas mesmas também podem ser utilizados para a estrutura orgânica metálica da invenção.

20 O processos de separação ou purificação utilizando estruturas orgânicas metálicas em geral são descritos na EP 1 674 555 e na DE-A 10 2005 000938 e DE-A 10 2005 022 844. Os processos descritos nas mesmas também podem ser usados para a estrutura orgânica metálica da invenção.

25 Se o suporte orgânico poroso da invenção é utilizado para estocagem, isto, de preferência, é feito na faixa de -200°C a $+80^{\circ}\text{C}$. É dada uma preferência maior à faixa de -40°C a $+80^{\circ}\text{C}$.

Pelo menos a única substância pode ser um gás ou um líquido. Uma substância, de preferência, é um gás.

Para fins da invenção atual, os termos "gás" e "líquido" são utilizados no interesse de simplicidade, mas as misturas gasosas e as misturas

líquidas ou soluções líquidas, da mesma forma, são incorporadas pelo termo "gás" ou "líquido".

Os gases preferidos são hidrogênio, gás natural, gás de rua, hidrocarbonetos, especialmente metano, etano, eteno, acetileno, propano, n-butano e i-butano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio, oxigênio, óxidos de enxofre, halogenos, hidrocarbonetos halogenados, NF_3 , SF_6 , amônia, boranos, fosfanos, gás sulfídrico, aminas, formaldeído, gases nobres, especialmente hélio, neônio, argônio, criptônio e xenônio.

No entanto, pelo menos a única substância também pode ser um líquido. Exemplos de tais líquidos são desinfetantes, solventes inorgânicos ou orgânicos, combustíveis, especialmente gasolina ou diesel, fluidos hidráulicos, fluido de radiador, fluido de freio ou um óleo, especialmente óleo de máquina. Além disso, o líquido também pode ser um hidrocarboneto alifático ou aromático halogenado, cíclico ou acíclico, ou uma mistura dos mesmos. Especialmente, pode ser acetona, acetonitrila, anilina, anisola, benzeno, benzonitrila, bromobenzeno, butanol, terc-butanol, quinolina, clorobenzenos, clorofórmio, cicloexano, dietileno glicol, dietil éter, dimetil acetamida, dimetil formamida, dimetil sulfóxido, dioxano, ácido acético glacial, anidrido acético, acetato de etila, etanol, carbonato de etileno, dicloroetileno, etileno glicol, etileno glicol dimetil éter, formamida, hexano, isopropanol, metanol, metoxipropanol, 3-metil-1-butanol, cloreto de metileno, metil etil cetona, N-1-metil-formamida, N-metil pirrolidona, nitrobenzeno, nitrometano, piperidina, propanol, carbonato de propileno, piridina, disulfeto de carbono, sulfolano, tetracloreto de carbono, tetracloreto de carbono, tetra-hidrofuran, tolueno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, trietilamina, trietileno glicol, triglima, água ou uma mistura dos mesmos.

Pelo menos uma substância também pode ser uma substância odorífera.

A substância odorífera, que de preferência, é um composto orgânico ou inorgânico volátil, é composta pelo menos de um dos elementos: nitrogênio, fósforo, oxigênio, enxofre, flúor, cloro, bromo ou iodo ou é um hidrocarboneto insaturado ou aromático ou um aldeído saturado ou insaturado
5 ou uma cetona. Elementos mais preferidos são nitrogênio, oxigênio, fósforo, enxofre, cloro, bromo; é dada uma preferência especial a nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre.

A especialmente, uma substância odorífera é a amônia, gás sulfídrico, óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, ozônio, aminas cíclicas ou
10 acíclicas, tióis, tio-éteres e também aldeídos, cetonas, ésteres, éteres, ácidos ou álcoois. É dada uma preferência especial a amônia, gás sulfídrico, ácidos orgânicos (de preferência, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido isovalérico, ácido capróico, ácido heptanóico, ácido laurico, ácido pelargônico) e hidrocarbonetos cíclicos ou
15 acíclicos que são compostos de nitrogênio ou enxofre e também aldeídos saturados ou insaturados, tais como hexanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal, octenal ou nonenal e especialmente, aldeídos voláteis, tais como butiraldeído, propionaldeído, acetaldeído e formaldeído e também combustíveis, como gasolina, diesel (constituintes).

20 As substâncias odoríferas também podem ser fragrâncias que são usadas, por exemplo, para a produção de perfumes. Exemplos de fragrâncias ou óleos que liberam tais fragrâncias são: óleos essenciais, óleo "basil", óleo de gerânio, óleo de menta, óleo de cananga, óleo de cardamomo, óleo de lavanda, óleo de hortelã pimenta, óleo de noz-moscada, óleo de camomila, óleo de eucalipto, óleo de alecrim, óleo de limão, óleo de lima,
25 óleo de laranja, óleo de bergamota, óleo de folhas secas de moscatel, óleo de coentro, óleo de cipreste, 1,1-dimetoxi-2-feniletano, 2,4-dimetil-4-feniltetrahidrofuran, dimetiltetraidrobenzaldeído, 2,6-dimetil-7-octen-2-ol, 1,2-dietoxi-3,7-dimetil -2,6-octadieno, fenilacetaldeído, óxido rosa, etil 2-

metilpentanoato, 1-(2,6,6-trimetil-1,3-cicloexadien-1-il)-2- buten-1-ona, etil vanilina, 2,6-dimetil-2-octenol, 3,7-dimetil-2-octenol, terc-butilcicloexil acetato, anisil acetato, alil cicloexiloxi acetato, etilalol, eugenol, cumarina, etil acetoacetato, 4-fenil-2,4,6-trimetil-1,3-dioxano, 4-metileno-3,5,6,6-tetrametil-2-heptanona, etil tetraidrosafuranato, geranyl nitrila, cis-3-hexen-1-ol, cis-3-hexenil acetato, cis-3-hexenil metil carbonato, 2,6-dimetil-5-hepten-1-al, 4-(tricyclo[5.2.1.0]decilideno)-8-butanal, 5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-3 metilpentan-2-ol, p-terc-butil-alfa-metilidrocinamaldeído, etil[5.2.1.0]tricyclodecanocarboxilato, geraniol, citronelol, citral, linalul, linalilacetato, ionona, feniletanol e misturas dos mesmos.

Para fins da invenção atual, uma substância odorífera volátil, de preferência, tem um ponto de ebulição ou faixa de ebulição abaixo de 300° C. A substância odorífera, mais de preferência, é um composto ou mistura rapidamente volátil. A substância odorífera, especialmente, de preferência, tem um ponto de ebulição ou faixa de ebulição abaixo de 250 °C, mais de preferência, abaixo de 230 ° C, especialmente de preferência, abaixo de 200°C.

Da mesma forma é dada preferência a substâncias odoríferas que têm uma volatilidade elevada. A pressão de vapor pode ser utilizada como uma medida da volatilidade. Para fins da invenção atual, uma substância odorífera volátil, de preferência, tem uma pressão de vapor maior do que 0,001 kPa (20 ° C). A substância odorífera, mais de preferência, é um composto ou mistura rapidamente volátil. A substância odorífera especialmente de preferência, tem uma pressão de vapor maior do que 0,01 kPa (20 ° C), mais de preferência, uma pressão de vapor maior do que 0,05 kPa (20 ° C). É dada uma preferência especial a substâncias odoríferas tendo uma pressão de vapor maior do que 0,1 kPa (20 ° C).

Além disso, descobriu-se ser vantajoso que a estrutura orgânica metálica porosa da invenção possa ser utilizado para a preparação de

um óxido de magnésio. Aqui, a estrutura orgânica metálica da invenção é aquecido até acima da sua temperatura de decomposição completa.

5 O aquecimento pode ser efetuado por métodos conhecidos por aqueles adestrados na arte. O aquecimento, tipicamente, é executado em uma fornalha que é adequada para este fim, por exemplo, uma fornalha de mufla. Quando se utiliza uma fornalha, também é vantajoso utilizar-se instalações que permitam que o aquecimento seja executado na presença de uma atmosfera adequada. Para este fim, uma linha de alimentação para um gás apropriado ou mistura gasosa pode ser instalada de forma apropriada na, ou
10 sobre a fornalha, de forma que a câmara da fornalha constituída da estrutura orgânica metálica porosa possa ser inundada com o gás ou mistura gasosa apropriados.

A estrutura orgânica metálica porosa é aquecido até a temperatura necessária para converter a estrutura orgânica metálica no óxido metálico correspondente. Ele é portanto aquecido até acima da sua
15 temperatura de decomposição completa da estrutura orgânica metálica.

Para fins da invenção atual, a "temperatura de decomposição completa" é a temperatura na qual a estrutura orgânica metálica porosa começa a ser convertido no óxido metálico correspondente. No entanto, é
20 também possível que a estrutura orgânica metálica seja convertido no óxido metálico através de intermediários. Por exemplo, poderia ser formado um carbonato antes da formação do óxido metálico. Em tal caso, a "temperatura de decomposição completa" é a temperatura necessária para converter o último intermediário em cada caso no óxido metálico.

25 A determinação da temperatura de decomposição completa pode ser executada por métodos conhecidos por aqueles adestrados na arte. Por exemplo, esta temperatura pode ser determinada termogravimetricamente com a confirmação da formação do óxido metálico correspondente da mesma forma sendo capaz de ser executada por análise

simultânea.

A temperatura de decomposição completa que é necessária para produzir o óxido metálico correspondente a partir da estrutura orgânica metálica porosa, tipicamente está na faixa de 250 °C a 1000 °C. A
5 temperatura de decomposição completa, mais de preferência, está na faixa de 350 ° C a 800 ° C. A temperatura de decomposição completa, especialmente de preferência, está na faixa de 450 ° C a 650 ° C.

O aquecimento da estrutura orgânica metálica porosa acontece portanto na presença de uma atmosfera oxidante composta de um constituinte
10 de suprimento de oxigênio. Desta forma, pode ser assegurado que seja disponível oxigênio suficiente para converter a estrutura orgânica metálica porosa no óxido metálico correspondente. Isto também pode contribuir, especialmente, para que os intermediários mencionados acima sejam "pulados". Tais atmosferas oxidantes podem ser obtidas por meio de gases ou
15 de misturas gasosas de suprimento de oxigênio. Como a mistura gasosa mais simples e preferida, poderá ser feita menção aqui ao ar, que normalmente é composto de uma proporção suficientemente elevada de oxigênio molecular. Se apropriado, o ra utilizado pode ser enriquecido com mais oxigênio. Finalmente, é claro que é também possível que seja utilizado oxigênio puro
20 como a atmosfera oxidante. Além disso, outros gases ou misturas gasosas, que são, por exemplo, enriquecidas com oxigênio molecular, também podem ser utilizadas. Aqui, é dada preferência especial a gases inertes. Assim sendo, hélio, argônio, nitrogênio ou misturas dos mesmos, em cada caso enriquecidos com oxigênio, podem ser utilizados como misturas gasosas para
25 a produção de uma atmosfera oxidante durante o aquecimento da estrutura orgânica metálica porosa.

A estrutura orgânica metálica porosa da invenção pode ser exposto a uma atmosfera oxidante, de tal forma que a atmosfera não é alterada durante o aquecimento. O gás ou mistura gasosa que circunda a estrutura

orgânica metálica porosa é então substituída, de forma que a concentração do constituinte de suprimento de oxigênio da atmosfera seja reduzida durante o aquecimento.

5 Além disso, é possível manter-se a concentração do constituinte de suprimento de oxigênio na atmosfera aproximadamente constante durante o aquecimento através da introdução adicional pelo menos deste constituinte.

10 No entanto, é dada preferência ao aumento da concentração do constituinte de suprimento de oxigênio durante o aquecimento. Isto pode ser feito, por exemplo, através da substituição da atmosfera por um gás ou mistura gasosa que tenha uma proporção maior de constituinte de suprimento de oxigênio. Isto pode ser feito, especialmente, através da introdução de oxigênio na atmosfera após o início do aquecimento até finalmente estar presente uma atmosfera de oxigênio puro. O aumento pode ser executado por 15 etapas ou continuamente.

Exemplos de reações químicas que podem acontecer na presença da estrutura orgânica metálica da invenção são a alcoxilação de monoóis e polióis. A forma pela qual tais alcoxilações podem ser executadas é descrita na WO-A 03/035717 e na WO-A 2005/03069. A estrutura orgânica 20 metálica porosa da invenção, da mesma forma, pode ser utilizado para a epoxidação e a preparação de carbonatos de polialquileno e peróxido de hidrogênio. Tais reações são descritas na WO-A 03/101975, WO-A 2004/037895 e na US-A 2004/081611.

Exemplo 1

25 Uma mistura de 9,5 g de hexaidrato de nitrato de magnésio, 2,78 g de ácido 5-terc-butilisoftálico e 283 g de dietilformamida (DEF) é agitada a 130 ° C sob uma atmosfera de N₂ em um frasco de 500 ml durante 24h. A mistura é então resfriada até a temperatura ambiente e o produto precipitado é filtrado, lavado quatro vezes com 50 ml de cada vez de acetona,

e posteriormente é secado por sopro, por intermédio de N_2 em uma garrafa de lavagem fornecida com uma frita durante 2 dias.

Isto produz 2,60 g de um suporte seco.

5 A figura 1 mostra o padrão de difração de raios X associado (XRD), com I indicando a intensidade ("Lin(Counts)") e 2Θ descrevendo a escala 2-teta.

A área superficial específica determinada pelo método de Langmuir é $326 \text{ m}^2/\text{g}$. A decomposição térmica acontece em torno de 470°C .

Exemplo comparativo 2

10 Uma mistura de 11,0 g de hexaidrato de nitrato de magnésio, 5,00 g de ácido 1,3-benzeno dicarboxílico (ácido isoftálico) e dietilformamida (DEF) é agitada a 130°C em uma autoclave de aço de 200 ml tendo um revestimento interno de Teflon durante 24h. A mistura é então resfriada até a temperatura ambiente e o produto que é precipitado é filtrado,
15 lavado com N,N-dimetilformamida (2 x 30 ml) e clorofórmio (2 x 30 ml) e posteriormente é secado em ar.

Isto produz 7,80 g de uma estrutura seca.

Não foi possível a determinação de nenhuma área superficial específica pelo método Langmuir.

20 Exemplo 3

A figura 2 mostra a isoterma de adsorção do material suporte do exemplo 1 para CO_2 e CO 313K. A curva superior representa CO_2 , a inferior, CO. As curvas demonstram que é possível uma separação CO_2/CO .

REIVINDICAÇÕES

1. Estrutura orgânica metálica porosa, caracterizada pelo fato de ser formada por íons de Mg^{2+} em que íons 5-terc-butilisofalato são coordenados para a formação de uma estrutura de suporte.

5 2. Estrutura, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de estar presente como parte de um corpo moldado.

3. Processo para a preparação de uma estrutura orgânica metálica, como definida nas reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de ser composto da etapa de

10 - reação de um composto de magnésio com ácido 5-terc-butilisoftálico ou um sal do mesmo.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato do composto de magnésio ser produzido por oxidação anódica de magnésio metálico.

15 5. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato do composto de magnésio ser um sal de magnésio.

6. Uso de uma estrutura orgânica metálica, como definida nas reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de ser para absorção de pelo menos uma substância, para fins da sua estocagem, separação ou liberação controlada.

20 7. Uso, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato da substância ser um gás ou uma mistura gasosa.

8. Uso, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato do gás ou mistura gasosa ser composta de água gasosa.

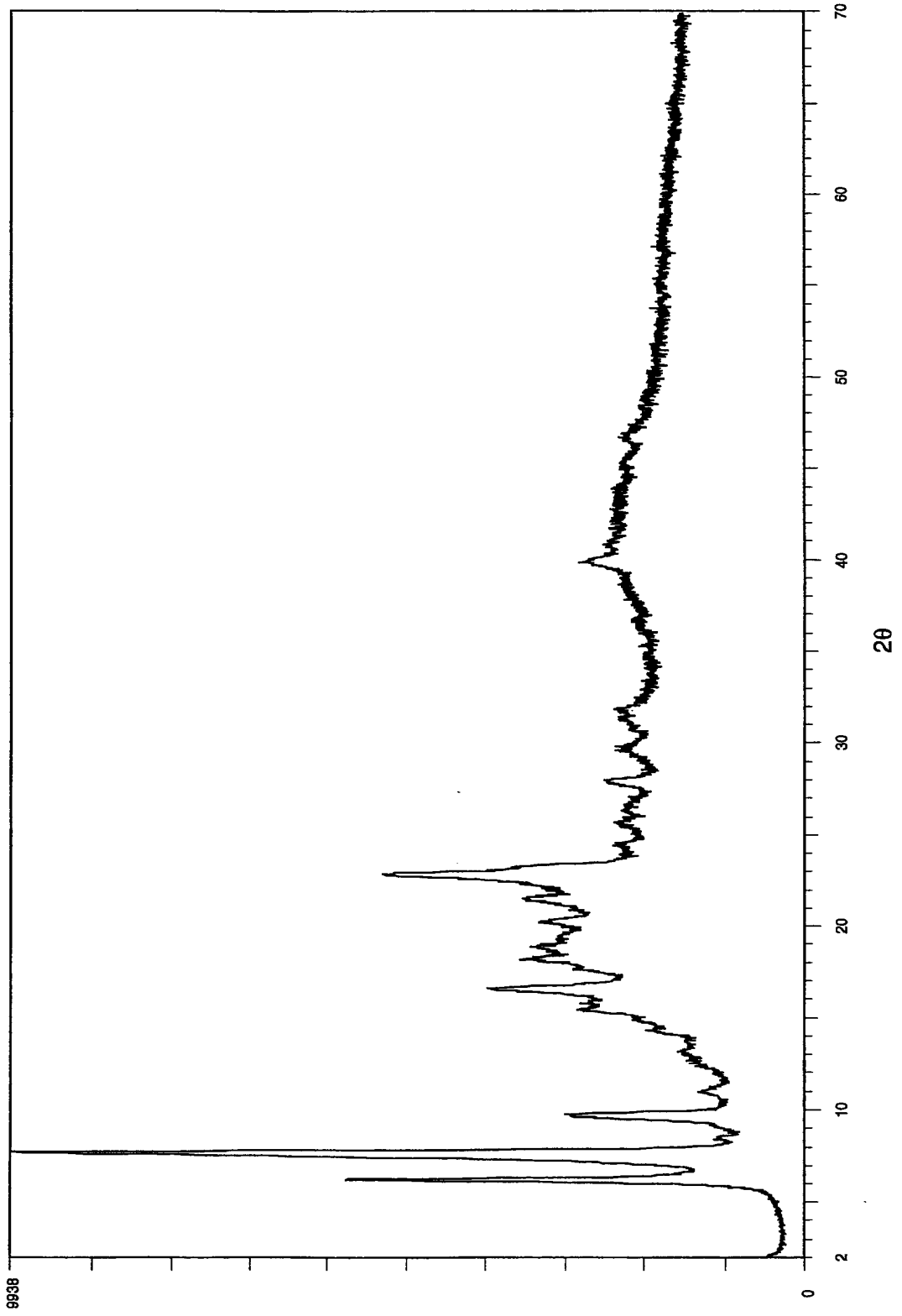


Fig. 1

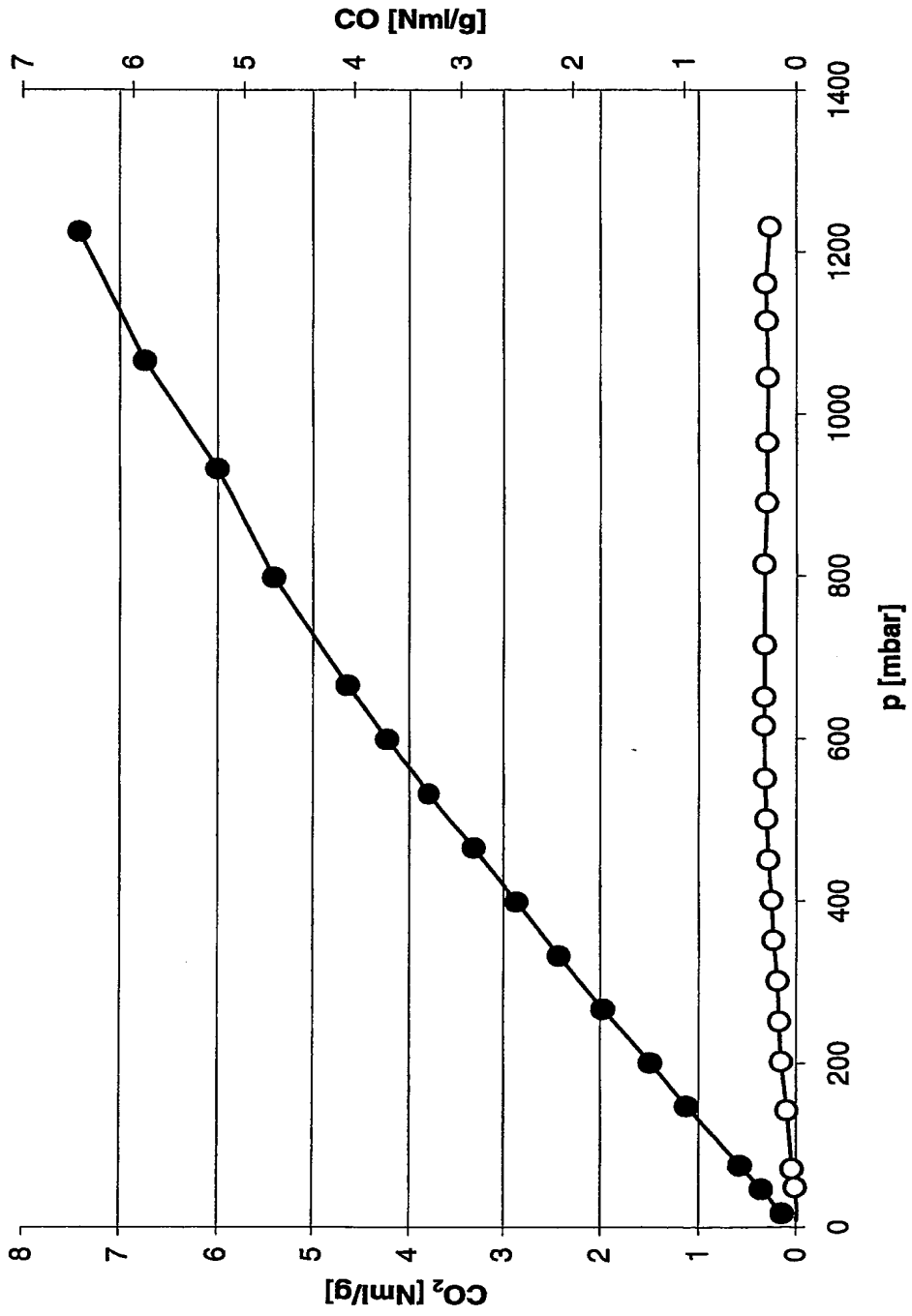


Fig. 2

RESUMO

“ESTRUTURA ORGÂNICA METÁLICA POROSA, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA ESTRUTURA ORGÂNICA METÁLICA, E, USO DE UMA ESTRUTURA ORGÂNICA METÁLICA”

5 A invenção atual refere-se a um material de estrutura orgânica metálica porosa formada de íons de Mg^{2+} que é ligado de forma coordenada por íons de 5-terc-butilisofalato, durante a formação de uma estrutura de suporte. A invenção também se refere a métodos para a produção e a aplicação dos mesmos, por exemplo, para a estocagem, separação, ou a
10 liberação controlada de uma substância, como um gás ou uma mistura gasosa.