



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 349 280**

51 Int. Cl.:

C07F 19/00 (2006.01)

B01D 15/00 (2006.01)

C02F 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06111068 .0**

96 Fecha de presentación : **14.03.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1702925**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.09.2006**

54

Título: **Absorción de líquido mediante materiales organometálicos estructurantes.**

30

Prioridad: **16.03.2005 DE 10 2005 012 087**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.12.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.12.2010

73

Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72

Inventor/es: **Hesse, Michael;**
Putter, Hermann y
Müller, Ulrich

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 349 280 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

Absorción de líquido mediante materiales organometálicos estructurantes.

5 La presente invención se refiere a un método para absorber líquidos usando materiales organometálicos estructurantes porosos.

Con frecuencia se necesitan sólidos para enlazar líquidos dentro o sobre sí para garantizar que estos líquidos no se propaguen, entren en contacto con otros líquidos o sólidos, o que los líquidos nombrados previamente se hagan
10 “manejables”.

De esta manera pueden mencionarse, a manera de ejemplo, casos en los que accidentalmente se derraman líquidos, tal como puede pasar en el laboratorio. El dejar caer recipientes, como botellas de vidrio, también conduce a la necesidad de enlazar líquidos a un sólido sobre la tapas de las mesas o sobre el piso. En este caso el líquido es un
15 solvente inorgánico u orgánico.

Otro caso frecuente en el que los líquidos deben ser absorbidos por sólidos para impedir una contaminación del piso o del aire ocurre en accidentes de tráfico. Aquí deben manejarse de manera correspondiente los líquidos que aparecen, como bencina o gasolina, aceite de motor, aceite de caja de transmisión y similares.

20 Además, la absorción en sólidos de líquidos tales como los desinfectantes o las fragancias es ventajosa ya que mediante el sólido se facilita la arriba mencionada “manejabilidad” y por medio del sólido puede controlarse un suministro del líquido por la fase gaseosa al medio ambiente, por ejemplo al aire del ambiente.

25 En el estado de la técnica se conocen sólidos para absorber. Aquí se incluyen, por ejemplo, intercambiadores de iones y zeolitas. Un absorbente corriente para líquidos se encuentra disponible bajo el nombre de Chemizorb® de la empresa Merck.

Lo desventajoso en los sólidos usados en métodos para absorber líquidos es su capacidad limitada de absorción y propiedades de hinchamiento durante la absorción de líquidos.
30

La tarea de la presente invención consiste en proporcionar un método mejorado usando un absorbente sólido que tiene al menos parcialmente mejores propiedades frente al estado de la técnica.

35 El problema se resuelve mediante un método según la reivindicación 1.

Se ha mostrado que los materiales organometálicos porosos estructurantes (MOF, por sus siglas en inglés (nota de la traducción)) de acuerdo con la presente invención tienen propiedades ventajosas al absorber líquidos.

40 De manera ventajosa, el líquido es un residuo líquido, tal como se ha descrito arriba. Además, preferiblemente el líquido es un desinfectante, una fragancia, un solvente inorgánico u orgánico, una sustancia propelente, en particular bencina o diesel, líquido hidráulico, refrigerante, líquido para frenos o un aceite, en particular un aceite para motores.

45 Así mismo, el líquido a absorberse contiene preferiblemente un hidrocarburo alifático o aromático, cíclico o acíclico, opcionalmente halogenado o mezclas de éstos.

Particularmente, el líquido contiene preferiblemente acetona, acetonitrilo, anilina, anisol, benceno, benzonitrilo, brombenceno, butanol, terc.-butanol, quinolina, clorobenceno, cloroformo, ciclohexano, dietilenglicol, dietiléter, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, ácido acético glacial, anhídrido de ácido acético, acetato de etilo, etanol, carbonato de etileno, dicloruro de etileno, etilenglicol, éter dimetílico de etilenglicol, formamida, hexano, isopropanol, metanol, metoxipropanol, 3-metil-1-butanol, cloruro de metileno, metiletilcetona, N-metilformamida, N-metilpirrolidona, nitrobenceno, nitrometano, piperidina, propanol, carbonato de propileno, piridina, disulfuro de carbono, sulfolano, tetracloretano, tetracloruro de carbono, tetrahidrofurano, tolueno, 1,1,1-tricloreto, trietilamina, trietilenglicol, triglifo, agua o mezclas de los mismos.
55

Tal como se ilustra más adelante y en mayor detalle, el MOF puede estar presente en forma de polvo o como piezas moldeadas. La puesta en contacto se efectúa mediante un cubrimiento sencillo del líquido escurrido o derramado. De esta manera se vierte de manera conveniente a la poza correspondiente.

60 Otro aspecto de la presente invención reside en que después de la absorción del líquido, el MOF puede tener el mismo volumen que tenía antes de la absorción. De esta manera, en particular no se produce hinchamiento alguno por la absorción del líquido. Esto es particularmente ventajoso frente a los intercambiadores iónicos.

Otro aspecto se refiere en particular a MOF en los que un ión metálico es Cu. Aquí puede reconocerse de manera
65 ventajosa una saturación del MOF por el líquido gracias a un cambio de color.

Materiales estructurantes organometálicos (MOF) se describen por ejemplo en US 5,648,508, EP-A-0 790 253, M. O-Keeffe *et al.*, J. Sol. State Chem., 152 (2000), página 3 a 20, H. Li *et al.*, Nature 402, (1999), página 276, M.

Eddaoudi *et al.*, Topics in Catalysis 9, (1999), página 105 a 111, B. Chen *et al.*, Science 291, (2001), página 1021 a 1023 DE-A-101 11 230, WO 02/070526 y CA 2231706.

Los MOF's según la presente invención contienen poros, en particular micro- y/o mesoporos. Los microporos se definen como tales con un diámetro de 2 nm o más pequeños y los mesoporos se definen por un diámetro en el rango de 2 a 50 nm, cada caso de manera correspondiente con la definición, tal como se indica en Pure Applied Chem. 45, página 71, en particular en la página 79 (1976). La presencia de micro- y/o meso poros puede verificarse con ayuda de mediciones de sorción y estas mediciones determinan la capacidad de absorción del MOF para nitrógeno a 77 Kelvin de conformidad con DIN 66131 y/o DIN 66134.

Preferiblemente la superficie específica alcanza, de conformidad con el modelo de Langmuir según DIN 66135 (DIN 66131, 66134) para un MOF en forma de polvo, más de 5 m²/g, más preferiblemente por encima de 10 m²/g, más preferiblemente más de 50 m²/g, aún más preferible más de 500 m²/g, aún más preferible más de 1000 m²/g y particularmente preferible más de 1500 m²/g.

Piezas moldeadas de MOF pueden poseer una superficie específica baja; aunque preferiblemente más de 10 m²/g, más preferible más de 50 m²/g, aún más preferible más de 500 m²/g.

El componente metálico en el material estructurante de la presente invención se selecciona de Zn, Al y Cu o de los iones de estos elementos.

El término "compuesto orgánico al menos bidentado" designa un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo funcional que está en capacidad de formar al menos dos enlaces, preferible dos enlaces coordinados con un ión de metal indicado y/o un enlace coordinado con dos o más, preferible dos átomos de metal, respectivamente.

Como grupos funcionales según la presente invención, por los cuales pueden formarse los enlaces coordinados mencionados, CO₂H es como grupo funcional.

Los al menos dos grupos funcionales pueden enlazarse fundamentalmente con cada compuesto orgánico adecuado mientras se asegure que el compuesto orgánico que tiene estos grupos funcionales es capaz de formar el enlace coordinado y de producir el material estructurante.

Los compuestos orgánicos que contienen al menos dos grupos funcionales se nombran en la reivindicación 1.

En la presente invención pueden emplearse ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, y ácido 2,6 naftalenodicarboxílico.

Además de estos compuestos orgánicos al menos bidentados el MOF también puede comprender uno o más ligandos monodentados.

Solventes adecuados para la elaboración de los MOF son, entre otros, etanol, dimetilformamida, tolueno, metanol, clorobenceno, dietilformamida, dimetilsulfóxido, agua, peróxido de hidrógeno, metilamina, hidróxido de sodio, éter de N-metilpolidona, acetonitrilo, cloruro de bencilo, trietilamina, etilenglicol y mezclas de los mismos. Otros iones metálicos, compuestos orgánicos al menos bidentados y solventes se describen, entre otros, en US-A 5,648,508 o DE-A 101 11 230.

El tamaño de poros del MOF puede controlarse mediante la elección del ligando adecuado y/o del compuesto orgánico al menos bidentado. En general es válido que cuanto más grande sea el compuesto orgánico, tanto más grande es el tamaño del poro. Preferiblemente el tamaño del poro es de 0,2 nm a 30 nm, particularmente preferible el tamaño del poro se encuentra en el rango de 0,3 nm a 3 nm, respecto del material cristalino.

Sin embargo, en una pieza moldeada de MOF también tienen ocurrencia grandes poros cuya distribución de tamaños puede variar. Sin embargo, preferentemente se forma más del 50% del volumen entero de los poros, en particular más del 75% de poros con un diámetro de poros de hasta 1000 nm. Sin embargo, preferentemente se forma una gran parte del volumen de poro de poros de dos rangos de diámetro. Por lo tanto se prefiere adicionalmente cuando se forma más de 25% del volumen total de poros, en particular más de 50% del volumen total de poro de poros que se encuentran en un rango de diámetro de 100 nm a 800 nm y cuando se forma más del 15% del volumen total de poro, en particular más del 25% del volumen total de poro a partir de poros que se encuentran en un rango de diámetro desde hasta 10 nm. La distribución de poros puede determinarse por medio de porosimetría de mercurio.

En lo sucesivo se indican ejemplos para MOF's. Además de la caracterización del MOF, el metal y el ligando al menos bidentado, se indican el solvente así como los parámetros de celda (ángulo α , β y γ así como las distancias A, B y C en Å). Estas últimas se determinaron mediante difracción de rayos X.

MOF-n	Ingredientes proporción molar M+L	Solvente s	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
MOF-0	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3(\text{BTC})$	Etanol	90	90	120	16.711	16.711	14.189	$\text{P6}(3)/\text{Mcm}$
MOF-2	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.246 mmol) H_2 (BDC) (0.241 mmol)	DMF Tolueno	90	102.8	90	6.718	15.49	12.43	$\text{P2}(1)/\text{n}$
MOF-3	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (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
MOF-4	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.00 mmol) $\text{H}_3(\text{BTC})$ (0.5 mmol)	Etanol	90	90	90	14.728	14.728	14.728	$\text{P2}(1)3$
MOF-5	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.22 mmol) H_2 (BDC) (2.17 mmol)	DMF Cloro-benceno	90	90	90	25.669	25.669	25.669	Fm-3m
MOF-38	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.27 mmol) $\text{H}_3(\text{BTC})$ (0.15 mmol)	DMF Cloro-benceno	90	90	90	20.657	20.657	17.84	14cm
MOF-31 $\text{Zn}(\text{ADC})_2$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.4 mmol H_2 (ADC) 0.8 mmol	Etanol	90	90	90	10.821	10.821	10.821	$\text{Pn}(-3)\text{m}$
MOF-12 $\text{Zn}_2(\text{ATC})$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.3 mmol $\text{H}_4(\text{ATC})$ 0.15 mmol $\text{H}_4(\text{ATC})$ 0.15 mmol	Etanol	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca

(Continuación)

MOF-n	Ingredientes proporción molar M+L	Solvente s	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
MOF-20 ZnNDC	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.37 mmol H_2NDC 0.36 mmol	DMF Clorobenceno	90	92.13	90	8.13	16.444	12.807	P2(1)/c
MOF-37	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2 mmol H_2NDC 0.2 mmol	DEF Cloro-benceno	72.38	83.16	84.33	9.952	11.576	15.556	P-1
MOF-8 $\text{Tb}_2(\text{ADC})$	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.10 mmol H_2ADC 0.20 mmol	DMSO MeOH	90	115.7	90	19.83	9.822	19.183	C2/c
MOF-9 $\text{Tb}_2(\text{ADC})$	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 mmol H_2ADB 0.12 mmol	DMSO	90	102.09	90	27.056	16.795	28.139	C2/c
MOF-6	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.30 mmol H_2 (BDC) 0.30 mmol	DMF MeOH	90	91.28	90	17.599	19.996	10.545	P21/c
MOF-7	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.15 mmol H_2 (BDC) 0.15 mmol	H_2O	102.3	91.12	101.5	6.142	10.069	10.096	P-1
MOF-69A	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.083 mmol 4,4'-BPDC 0.041 mmol	DEF H_2O_2 MeNH ₂	90	111.6	90	23.12	20.92	12	C2/c
MOF-69B	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.083 mmol 2,6-NCD 0.041 mmol	DEF H_2O_2 MeNH ₂	90	95.3	90	20.17	18.55	12.16	C2/c

(Continuación)

MOF-n	Ingredientes proporción molar M+L	Solvente s	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
MOF-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
MOF-11 Cu ₂ (ATC) dehydr.			90	90	90	8.4671	8.4671	14.44	P42/ mnc
MOF-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
MOF-32	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	H ₂ O	90	90	90	13.468	13.468	13.468	P(-4)3m
MOF-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
MOF-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	P212121
MOF-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
MOF-39 Zn ₃ O(HBTB)	Zn(NO ₃) ₂ ·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

(Continuación)

MOF-n	Ingredientes proporción molar M+L	Solvente s	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
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
NO29 MOF-0 similar	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 Cloro-benceno	90	105.29	90	15.259	14.816	14.13	P2(1)/c

(Continuación)

MOF-n	Ingredientes proporción molar M+L	Solvente s	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
M(BTC) MOF-0 similar	Co(SO ₄) H ₂ O 0.055 mmol H ₃ BTC 0.037 mmol	DMF	wie MOF-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 Cloro-benceno	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 Cloro-benceno	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
Zn ₆ (NDC) ₅ MOF-48	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.097 mmol 14 NDC 0.069 mmol	DMF Cloro-benceno H ₂ O ₂	90	95.902	90	19.504	16.482	14.64	C2/m

(Continuación)

MOF-n	Ingredientes proporción molar M+L	Solvente s	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
MOF-47	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.185 mmol $\text{H}_2(\text{BDC}[\text{CH}_3]_4)$ 0.185 mmol	DMF Cloro-benceno H_2O_2	90	92.55	90	11.303	16.029	17.535	P2(1)/c
M025	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.084 mmol BPhDC 0.085 mmol	DMF	90	112.0	90	23.880	16.834	18.389	P2(1)/c
Cu-Tio	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.084 mmol Tiofeno ácido dicarboxílico 0.085 mmol	DEF	90	113.6	90	15.474 7	14.514	14.032	P2(1)/c
CIBDC1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.084 mmol $\text{H}_2(\text{BDCCl}_2)$ 0.085 mmol	DMF	90	105.6	90	14.911	15.622	18.413	C2/c
MOF-101	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.084 mmol BrBDC 0.085 mmol	DMF	90	90	90	21.607	20.607	20.073	Fm3m
$\text{Zn}_3(\text{BTC})_2$	ZnCl_2 0.033 mmol H_3BTC 0.033 mmol	DMF EtOH Base adicionado	90	90	90	26.572	26.572	26.572	Fm-3m
MOF-j	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.65 mmol) $\text{H}_3(\text{BZC})$ (0.95 mmol)	H_2O	90	112.0	90	17.482	12.963	6.559	C2
MOF-n	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3(\text{BTC})$	Etanol	90	90	120	16.711	16.711	14.189	P6(3)/mcm

(Continuación)

MOF-n	Ingredientes proporción molar M+L	Solvente s	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
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	37.116 5	37.117	30.019	P3(1)c
AS16	FeBr ₂ 0.927 mmol H ₂ (BDC) 0.927 mmol	DMF anhídrido	90	90.13	90	7.2595	8.7894	19.484	P2(1)c
AS27-2	FeBr ₂ 0.927 mmol H ₃ (BDC) 0.464 mmol	DMF anhídrido	90	90	90	26.735	26.735	26.735	Fm3m
AS32	FeCl ₃ 1.23 mmol H ₂ (BDC) 1.23 mmol	DMF anhídrido Etanol	90	90	120	12.535	12.535	18.479	P6(2)c
AS54-3	FeBr ₂ 0.927 BPDc 0.927 mmol	DMF anhídrido 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 anhídrido	90	90	120	13.017	13.017	14.896	P6(2)c

(Continuación)

MOF-n	Ingredientes proporción molar M+L	Solvente s	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
AS68-7	FeBr ₂ 0.927 mmol m-BDC 1.204 mmol	DMF anhídrido Piridina	90	90	90	18.340 7	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 Cloro-benceno	90	99.85	90	16.764	9.349	9.635	C2/c
MOF-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
MOF-20 ZnNDC	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.37 mmol H ₂ NDC 0.36 mmol	DMF Cloro-benceno	90	92.13	90	8.13	16.444	12.807	P2(1)/c
MOF-37	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.20 mmol H ₂ NDC 0.20 mmol	DEF Cloro-benceno	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

(Continuación)

MOF-n	Ingredientes proporción molar M+L	Solvente s	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
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/ ClBz H ₂ O/ TEA	79.34	80.8	85.83	8.564	14.046	26.428	P-1
Cd ₂ (TPDC) ₂	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.06 mmol H ₂ (HPDC) 0.06 mmol	Meta- nol/ 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 Dibenzilfosfato 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 (aq)	90	95.85	90	11.2	11.11	16.71	P21/n

(Continuación)

MOF-n	Ingredientes proporción molar M+L	Solvente s	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
Cd-mBDC	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.009 mmol $\text{H}_2(\text{mBDC})$ 0.018 mmol	DMF MeNH_2	90	101.1	90	13.69	18.25	14.91	C2/c
$\text{Zn}_4\text{OBND C}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.041 mmol BNDC	DEF MeNH_2 H_2O_2	90	90	90	22.35	26.05	59.56	Fmmm
Eu(TCA)	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.14 mmol TCA 0.026 mmol	DMF Cloro-benceno	90	90	90	23.325	23.325	23.325	Pm-3n
Tb(TCA)	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.069 mmol TCA 0.026 mmol	DMF Cloro-benceno	90	90	90	23.272	23.272	23.372	Pm-3n
Formiato	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.138 mmol Ácido fórmico 0.43 mmol	H_2O Etanol	90	90	120	10.668	10.667	4.107	R-3m
	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 5.03 mmol Ácido fórmico 86.90 mmol	DMF	90	90	120	8.2692	8.2692	63.566	R-3c
	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 5.03 mmol Ácido fórmico 86.90 mmol	DEF	90	90	90	9.9364	18.374	18.374	Pbcn
	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 5.03 mmol Ácido fórmico 86.90 mmol	DEF	90	90	90	8.335	8.335	13.34	P-31c

(Continuación)

MOF-n	Ingredientes proporción molar M+L	Solvente s	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
NO330	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol Ácido fórmico 8.69 mmol	Formamid	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	10.031 3	18.808	18.355	Pben
NO333	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol Ácido fórmico 8.69 mmol	DBF	90	90	90	45.275 4	23.861	12.441	Cmcm
NO335	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol Ácido fórmico 8.69 mmol	CHF	90	91.372	90	11.596 4	10.187	14.945	P21/n
NO336	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol Ácido fórmico 8.69 mmol	MFA	90	90	90	11.794 5	48.843	8.4136	Pbcm
NO13	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0.46 mmol Ácido benzoico 0.92 mmol Bipiridina 0.46 mmol	Etanol	90	90	90	18.66	11.762	9.418	Pben
NO29 MOF-0 similar	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

(Continuación)

MOF-n	Ingredientes proporción molar M+L	Solvente s	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
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) ₂ 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	14.587 3	14.153	17.183	P2(1)/n
BPR68D10	Zn(NO ₃) ₂ 6H ₂ O 0.0016 mmol H ₃ BTC 0.0064 mmol	DMSO Benceno	90	95.316	90	10.062 7	10.17	16.413	P2(1)/c
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

(Continuación)

MOF-n	Ingredientes proporción molar M+L	Solvente s	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
BPR73E4	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.006 mmol H ₂ BDC 0.003 mmol	DMSO Toluén	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	14.419 1	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	11.474 6	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	18.344 9	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	83.41 2	9.8752	10.263	15.362	P-1
BPR95A2	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.012 mmol	NMP	106.3	107.63	107.2	7.5308	10.942	11.025	P1
		NMP	90	102.9	90	7.4502	13.767	12.713	P2(1)/c

(Continuación)

MOF-n	Ingredientes proporción molar M+L	Solvente s	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
Cu ₂ C 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 Cloro-benceno	90	98.834	90	10.967 5	24.43	22.553	P2(1)/n
Fe Formic	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 Formic	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
MgC ₆ H 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 MOF-38	ZnCl ₂ 0.44 mmol CBBDC 0.261 mmol	DMF	90	94.714	90	7.3386	16.834	12.52	P2(1)/n
MOF-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
MOF-26	Cu(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O 0.084 mmol DCPE 0.085 mmol	DMF	90	95.607	90	20.879 7	16.017	26.176	P2(1)/n
MOF-112	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol o-Br-m-BDC 0.085 mmol	DMF Etanol	90	107.49	90	29.324 1	21.297	18.069	C2/c

(Continuación)

MOF-n	Ingredientes proporción molar M+L	Solvente s	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
MOF-109	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol KDB 0.085 mmol	DMF	90	111.98	90	23.880 1	16.834	18.389	P2(1)/c
MOF-111	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol o-BrBDC 0.085 mmol	DMF Etanol	90	102.16	90	10.676 7	18.781	21.052	C2/c
MOF-110	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol Tiofeno Ácido dicarboxílico 0.085 mmol	DMF	90	90	120	20.065 2	20.065	20.747	R-3/m
MOF-107	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol Tiofeno Ácido dicarboxílico 0.085 mmol	DEF	104.8	97.075	95.20 6	11.032	18.067	18.452	P-1
MOF-108	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol Tiofeno Ácido dicarboxílico 0.085 mmol	DBF/ Metanol	90	113.63	90	15.474 7	14.514	14.032	C2/c
MOF-102	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0.085 mmol	DMF	91.63	106.24	112.0 1	9.3845	10.794	10.831	P-1
Clbdc1	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
Cu(NMOP)	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol NBDC 0.085 mmol	DMF	90	102.37	90	14.923 8	18.727	15.529	P2(1)/m

(Continuación)

MOF-n	Ingredientes proporción molar M+L	Solvente s	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
Tb(BTC)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.033 mmol H ₃ BTC 0.033 mmol	DMF	90	106.02	90	18.698 6	11.368	19.721	
Zn ₃ (BTC) ₂ Honk	ZnCl ₂ 0.033 mmol H ₃ BTC 0.033 mmol	DMF Etanol	90	90	90	26.572	26.572	26.572	Fm-3m
Zn ₄ O(NDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.066 mmol 14NDC 0.066 mmol	DMF Etanol	90	90	90	41.559 4	18.818	17.574	aba2
CdTDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.014 mmol Tiofeno 0.040 mmol DABCO 0.020 mmol	DMF H ₂ O	90	90	90	12.173	10.485	7.33	Pmma
IRMOF-2	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.160 mmol o-Br-BDC 0.60 mmol o-Br-BDC 0.60 mmol	DEF	90	90	90	25.772	25.772	25.772	Fm-3m
IRMOF-3	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.20 mmol H ₂ N-BDC 0.60 mmol	DEF Etanol	90	90	90	25.747	25.747	25.747	Fm-3m
IRMOF-4	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.11 mmol [C ₃ H ₇ O] ₂ -BDC 0.48 mmol	DEF	90	90	90	25.849	25.849	25.849	Fm-3m

(Continuación)

MOF-n	Ingredientes proporción molar M+L	Solvente s	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
IRMOF-5	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.13 mmol $[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}]_2\text{-BDC}$ 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 $[\text{C}_2\text{H}_4]\text{-BOC}$ 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
IRMOF-10	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.02 mmol BPDC 0.012 mmol	DEF	90	90	90	34.281	34.281	34.281	Fm-3m
IRMOF-11	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.05 mmol HPDC 0.20 mmol	DEF	90	90	90	24.822	24.822	56.734	R-3m
IRMOF-12	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.017 mmol HPDC 0.12 mmol	DEF	90	90	90	34.281	34.281	34.281	Fm-3m

(Continuación)

MOF-n	Ingredientes proporción molar M+L	Solvente s	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
IRMOF-13	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.048 mmol PDC	DEF	90	90	90	24.822	24.822	56.734	R-3m
IRMOF-14	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.17 mmol PDC 0.12 mmol	DEF	90	90	90	34.381	34.381	34.381	Fm-3m
IRMOF-15	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.063 mmol TPDC 0.025 mmol	DEF	90	90	90	21.459	21.459	21.459	Im-3m
IRMOF-16	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.0126 mmol TPDC 0.05 mmol	DEF NMP	90	90	90	21.49	21.49	21.49	Pm-3m

ADC Ácido acetilenedicarboxílico

NDC Ácido naftalenodicarboxílico

5 BDC Ácido bencenodicarboxílico

ATC Ácido adamantanotetracarboxílico

10 BTC Ácido bencenotricarboxílico

BTB Ácido bencenotribenzoico

15 MTB Ácido metantetrabenzoico

ATB Ácido adamantanotetrabenzoico

20 ADB Ácido adamantanodibenzoico

Otros MOF son MOF-177 y MOF-178, los cuales se describen en la literatura.

En particular se prefiere un material estructurante poroso organometálico en el que Zn o Cu sea el ión metálico y los compuestos orgánicos al menos bidentados sean ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico o ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico.

Además del método convencional para la elaboración de los MOFs, tal como se describe por ejemplo en US 5,648,508, estos también pueden elaborarse de manera electroquímica. Respecto a esto se hace referencia a DE-A 103 55 087 y WO-A 2005/049892. Los MOFs elaborados de esta manera tienen propiedades particularmente buenas en conexión con la adsorción y desorción de sustancias químicas, en particular gases. Se distinguen de esta manera de aquellos que se elaboran convencionalmente también si éstos se forman a partir de los mismos componentes orgánicos y metal-iónicos y, por lo tanto, son considerados como nuevos materiales estructurantes. En el contexto de la presente invención particularmente se prefieren los MOFs elaborados electroquímicamente.

En consecuencia, la elaboración electroquímica se refiere a un material estructurante cristalino poroso organometálico que contiene al menos un compuesto orgánico, al menos bidentado, enlazado con al menos un ión metálico, que se obtiene en un medio de reacción que contiene al menos un compuesto orgánico bidentado y al menos un ión metálico se produce mediante oxidación de al menos un ánodo que contiene el metal correspondiente.

El término “elaboración electroquímica” designa un método de elaboración en el que la formación de al menos un producto de reacción está enlazada con la migración de cargas eléctricas o la aparición de potenciales eléctricos.

El término “al menos un ión metálico”, tal como se usa en conexión con la elaboración electroquímica, designa formas de realización según las cuales al menos un ión de un metal o al menos un ión de un primer metal y al menos un ión de al menos uno de un primer metal de varios segundos metales se proporcionan mediante oxidación anódica.

En consecuencia, la elaboración electroquímica comprende formas de realización en las que al menos un ión de al menos un metal se proporciona mediante oxidación anódica y al menos un ión de al menos un metal se proporciona vía una sal metálica, donde el al menos un metal en la sal metálica y el al menos un metal que se han preparado mediante oxidación anódica como ión metálico, pueden ser iguales o diferentes unos de otros. MOF elaborados electroquímicamente comprenden por ejemplo una forma de realización según la cual el medio de reacción contiene una o varias sales diferentes de un metal y el ión metálico contenido en esta sal o en estas sales se proporciona adicionalmente mediante oxidación anódica de al menos un ánodo que contiene este metal. Así mismo el medio de reacción puede contener una o varias sales diferentes de al menos un metal y al menos un metal diferente de estos metales puede proporcionarse mediante oxidación anódica como ión metálico en el medio de reacción.

Preferiblemente, en conexión con la elaboración electroquímica el al menos un ión metálico se proporciona mediante oxidación anódica de al menos un ánodo que contiene este al menos un metal; mediante una sal metálica no se proporciona otro metal.

Independientemente de su elaboración, el MOF obtenido se produce en forma de polvo o en forma cristalina. Este puede emplearse como tal como sorbente en el método de la invención, solo o junto con otros sorbentes u otros materiales. Esto sucede preferentemente como material a granel. Además, el MOF puede convertirse en una pieza moldeada. En este caso, métodos preferidos son la extrusión o la formación de tabletas. En la elaboración de piezas moldeadas pueden adicionarse al MOF otros materiales tales como, por ejemplo, aglutinantes, lubricantes u otros aditivos. Así mismo es concebible que se produzcan como piezas moldeadas mezclas de MOF y otros adsorbentes,

como por ejemplo carbón activado, o resulten piezas moldeadas por separado que luego se empleen como mezclas de piezas moldeadas.

Respecto de las posibles geometrías de estas piezas moldeadas de MOF no existen esencialmente limitaciones. A manera de ejemplo entre otras pueden mencionarse pellets, como por ejemplo pellets con forma de disco, píldoras, esferas, granulados, extrudidos, como por ejemplo mechas, panales, rejillas o piezas huecas.

Para la elaboración de estas piezas moldeadas fundamentalmente son posibles todos los métodos que sean adecuados. En particular se prefieren los siguientes procedimientos:

- amasar el material estructurante solo o junto con al menos un aglutinante y/o al menos un agente de empastado y/o al menos un compuesto matriz obteniéndose una mezcla; moldear la mezcla obtenida por medio de al menos un método adecuado como, por ejemplo, extrusión; lavar opcionalmente y/o secar y/o calcinar el extrudido; confeccionar opcionalmente.

- Aplicar el material estructurante a al menos un material de soporte opcionalmente poroso. El material obtenido puede seguir procesándose en una pieza moldeada según el método descrito previamente.

- Aplicar el material estructurante a al menos un sustrato opcionalmente poroso. Puede amasarse y moldearse según cada uno de los métodos adecuados, tal como se describe por ejemplo en Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Edición, volumen 2, páginas 313 y siguientes (1972), su contenido a este respecto se incluye en toda su extensión por referencia al contexto de la presente solicitud.

A manera de ejemplo, el amasado y/o el moldeado pueden efectuarse preferiblemente por medio de una prensa de pistones, prensa de rodillos en presencia o ausencia de al menos un material aglutinante, una formación de composiciones, una peletización, una formación de tabletas, una extrusión, co-extrusión, esponjado, hilado, recubrimiento, granulación, preferible granulación por aspersión, pulverización, secado por aspersión o una combinación de dos o más de estos métodos.

Muy particularmente se elaboran pellets y/o tabletas.

El amasar y/o moldear puede efectuarse a temperaturas elevadas como, por ejemplo, en el rango de la temperatura ambiente hasta 300°C y/o a presión elevada como por ejemplo en el rango de la presión normal hasta unos cuantos cientos de bar y/o en una atmósfera de gas protector como, por ejemplo, en presencia de al menos un gas noble, nitrógeno o una mezcla de dos o más de los mismos.

El amasar y/o moldear se realiza según otra forma de realización adicionando al menos un aglutinante, y como aglutinante puede emplearse fundamentalmente cada compuesto químico que garantice la viscosidad deseada de la composición a amasar y/o a moldear para amasarla y/o moldearla. En consecuencia, los aglutinantes en el contexto de la presente invención pueden ser tanto compuestos elevadores de la viscosidad como también reductores de la viscosidad.

Entre otros aglutinantes preferidos pueden nombrarse, por ejemplo, óxido de aluminio o aglutinantes que contienen óxido de aluminio, tal como se describen por ejemplo en la WO 94/29408, dióxido de silicio, tal como se describe por ejemplo en la EP 0 592 050 A1, mezclas de dióxido de silicio y óxido de aluminio, tal como se describe por ejemplo en la WO 94/13584, minerales arcillosos, tal como se describen por ejemplo en la JP 03-037156 A, por ejemplo montmorillonita, caolín, bentonita, halosita, dickita, nacrita y anauxita, alcoxisilanos, tal como se describen por ejemplo en la EP 0 102 544 B1, por ejemplo tetraalcoxisilanos como, por ejemplo, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetrabutoxisilano, o por ejemplo trialcóxisilanos como, por ejemplo, trimetoxisilano, trietoxisilano, tripropoxisilano, tributoxisilano, alcoxititanatos, por ejemplo tetraalcoxititanatos como, por ejemplo, tetrametoxititanato, tetraetoxititanato, tetrapropoxititanato, tetrabutoxititanato, o por ejemplo trialcóxititanatos como por ejemplo trimetoxititanato, trietoxititanato, tripropoxititanato, tributoxititanato, alcoxizirconatos, por ejemplo tetraalcoxizirconatos como por ejemplo tetrametoxizirconato, tetraetoxizirconato, tetrapropoxizirconato, tetrabutoxizirconato, o por ejemplo trialcóxizirconatos como por ejemplo trimetoxizirconato, trietoxizirconato, tripropoxizirconato, tributoxizirconato, silicasoles, sustancias anfífilas y/o grafitos. En particular se prefiere grafito.

Como compuesto elevador de viscosidad también puede emplearse, por ejemplo, opcionalmente de manera adicional a los compuestos arriba nombrados, un compuesto orgánico y/o un polímero hidrofílico como, por ejemplo, celulosa o un derivado de celulosa como, por ejemplo, metilcelulosa y/o un poliacrilato y/o un polimetacrilato y/o un alcohol polivinílico y/o una polivinilpirrolidona y/o un poliisobuteno y/o un politetrahidrofurano. Como medio de empastado entre otras puede emplearse preferiblemente agua o al menos un alcohol como, por ejemplo, un monoalcohol con 1 a 4 átomos de C como, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol o 2-metil-2-propanol o una mezcla de agua y de al menos uno de los alcoholes nombrados o un alcohol polihídrico como, por ejemplo, un glicol, preferible un alcohol polihídrico miscible con agua, solo o como mezcla con agua y/o al menos uno de los alcoholes monohídricos nombrados.

Otros aditivos que pueden emplearse para amasar y/o moldear son, entre otros, aminas o derivados de aminas, como por ejemplo compuestos de tetraalquilamonio o aminoalcoholes y compuestos que contienen carbonato como,

ES 2 349 280 T3

por ejemplo, carbonato de calcio. Tales otros aditivos se describen, por ejemplo, en la EP 0 389 041 A1, la EP 0 200 260 A1 o la WO 95/19222.

La serie de los aditivos como compuesto matriz, aglutinante, agente de empastado, sustancia que incrementa la viscosidad no son críticos en el moldeamiento y amasamiento.

Según otra forma preferida de realización la pieza moldeada obtenida por amasamiento y/o moldeamiento se somete al menos a un secamiento que se realiza en general a una temperatura en el rango de 25 a 300°C, preferible en el rango de 50 a 300°C y particularmente preferible en el rango de 100 a 300°C. Así mismo es posible secar al vacío o bajo una atmósfera de gas protector o mediante secamiento por aspersión.

Según una forma particularmente preferida de realización, en el contexto de esta operación de secado de la pieza moldeada se retira al menos parcialmente al menos uno de los compuestos adicionados como aditivos.

Otro objeto de la invención es el uso de un material estructurante poroso organometálico que contiene un compuesto orgánico bidentado enlazado de manera coordinada a al menos un ión metálico, para absorber líquidos.

La presente invención se ilustrará más detalladamente por medio del siguiente ejemplo.

Ejemplos

Ejemplo 1

En un vaso con tapa ajustada a presión se ponen una barra de agitación y un polvo de MOF. A este vaso se hace gotear tolueno hasta que el polvo se haya aglomerado. La cantidad de tolueno que se ha absorbido hasta la aglomeración se lista en la siguiente tabla.

Como materiales MOF se emplean Cu-MOF y IR-MOF-8 obtenidos de manera electroquímica con ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (1,3,5-BTC). Cu-MOF puede elaborarse de manera electroquímica tal como se indica en WO-A2005/049892. IR-MOF-8 se describe en WO-A02/088148.

	Cantidad MOF (g)	Cantidad Tolueno (g)	Absorción Tolueno (%)
Cu-MOF	0,530	0,764	144
	0,572	0,818	143
	0,528	0,768	145
IR-MOF-8	0,564	0,710	125
	0,580	0,758	130
	0,433	0,525	121

Ejemplo 2

Absorción de agua según Fisher-Mottlau

En analogía al ejemplo 1 se ha hecho gotear agua a un AL-MOF (ácido tereftálico) y a un material MOF de ácido Cu-isoftálico elaborado electroquímicamente. La cantidad de agua que se absorbió hasta la formación de aglomeración se listó en la siguiente tabla

	g de agua / g de MOF polvo	g de agua / ml de polvo
Al-MOF	1,21	0,295
Cu-Isuft.-MOF	1,37	0,213

REIVINDICACIONES

1. Método para absorber líquidos que contiene el paso de poner en contacto el líquido con al menos un absorbente que contiene un material estructurante poroso organometálico, donde el material estructurante absorbe el líquido y contiene un compuesto orgánico al menos bidentado, enlazado de manera coordinada con al menos un ión metálico, **caracterizado** porque se cubre una poza del líquido con el absorbente, al menos uno, donde Zn, Al o Cu es el ión metálico y el compuesto orgánico al menos bidentado es ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido tereftálico o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico.

2. Método según la reivindicación 1, donde el líquido es un desinfectante, una sustancia fragante, un solvente inorgánico u orgánico, propelente, líquido hidráulico, refrigerante, para frenos o un aceite.

3. Método según la reivindicación 2, donde el propelente es bencina o diesel.

4. Método según la reivindicación 2, donde el aceite es un aceite de máquina.

5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde el líquido contiene un hidrocarburo alifático o aromático, cíclico o acíclico, opcionalmente halogenado o mezclas de éstos.

6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde el líquido contiene acetona, acetonitrilo, anilina, anisol, benceno, benzonitrilo, brombenceno, butanol, terc.-butanol, quinolina, clorobenceno, cloroformo, ciclohexano, dietilenglicol, éter dietílico, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, ácido acético glacial, anhídrido acético, acetato de etilo, etanol, carbonato de etileno, dicloruro de etileno, etilenglicol, éter dimetílico de etilenglicol, formamida, hexano, isopropanol, metanol, metoxipropanol, 3-metil-1-butanol, metilencloruro, metiletilcetona, N-metil-formamida, N-metilpirrolidona, nitrobenceno, nitrometano, piperidina, propanol, carbonato de propileno, piridina, disulfuro de carbono, sulfolano, tetracloretano, tetracloruro de carbono, tetrahidrofurano, tolueno, 1,1,1-tricloretano, tricloretileno, trietilamina, trietilenglicol, triglimo, agua o mezclas de los mismos.

7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde el material estructurante poroso organometálico tiene al menos una de las siguientes propiedades:

a) superficie específica $> 5 \text{ m}^2/\text{g}$ (de conformidad con DIN 66131);

b) tamaño de poros del MOF cristalino de 0,2 nm a 30 nm;

c) al menos la mitad del volumen de poro se forma por poros con un diámetro de poro de hasta 1000 nm.

8. Uso de un material estructurante poroso organometálico que contiene al menos un compuesto orgánico al menos bidentado, enlazado de manera coordinada con un ión metálico, para retirar por absorción líquidos, donde éstos se presentan en forma de pozas líquidas y donde Zn, Al o Cu es el ión metálico y el compuesto orgánico al menos bidentado es ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido tereftálico o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico.