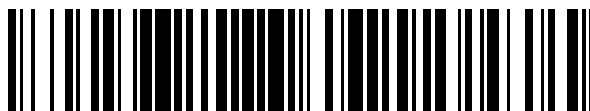


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 646**

51 Int. Cl.:

C07F 1/00 (2006.01)

B01D 53/04 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09781166 .5**

96 Fecha de presentación: **28.07.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2324037**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.05.2011**

54 Título: **Materiales estructurales organometálicos a base de litio**

30 Prioridad:
30.07.2008 EP 08161478

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.11.2012

73 Titular/es:
BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
LEUNG, EMI;
MÜLLER, ULRICH y
COX, GERHARD

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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).

ES 2 390 646 T3

DESCRIPCIÓN

Materiales estructurales organometálicos a base de litio

La presente invención hace referencia a un material estructural organometálico poroso, su fabricación y el procedimiento para almacenamiento o separación de un gas con ayuda del material estructural, así como su utilización correspondiente.

Los materiales para almacenamiento o separación de gases son conocidos en el estado actual de la técnica. Por ejemplo, se pueden mencionar carbones activados y tamices por acción molecular, así como materiales estructurales organometálicos.

Los materiales estructurales organometálicos mencionados se destacan especialmente porque mediante una adecuada elección del metal y de los ligandos se pueden obtener materiales de almacenamiento o separadores, que se pueden utilizar para aplicaciones especiales.

Además existe una necesidad especial de materiales económicos y robustos, que se destaquen sobre todo por una conducta selectiva en el almacenamiento o la separación frente a determinados gases.

Se ha comprobado en materiales estructurales organometálicos que mediante una síntesis adecuada se pueden obtener materiales estructurales, cuyos componentes son conocidos, a partir de sales convencionales.

Es así que por A. Lavalette y otros, Eur. J. Inorg. Chem. 2004, 3981-3983 se conoce un material estructural organometálico poroso, con canales, que representa un acetato sódico mezclado y perclorato. A este respecto se subraya, sin embargo, que para la fabricación de un material estructural organometálico es necesaria una plantilla, sin la cual la mezcla pura de acetato sódico y perclorato únicamente da como resultado la formación del acetato sódico hidratado o perclorato de sodio.

También para el acetato sódico describen L.Y. Hsu y otros, Acta Crystallogr., Sect. C 1983, 39, 690694 una capa bidimensional, donde la estructura se forma al coordinar seis veces iones de sodio a un acetato ligando bidentado y al coordinar cuatro grupos de acetato ligando monodentado.

La solicitud US 2005/0154222 A1 describe la fabricación de materiales estructurales organometálicos, donde no se revelan materiales que contengan litio.

A pesar de la existencia de los materiales estructurales organometálicos conocidos en el estado actual de la técnica, todavía hay una necesidad de materiales estructurales organometálicos que se caractericen sobre todo por su comportamiento frente a gases en el almacenamiento o la separación.

Un objeto de la presente invención es, por ello, poner a disposición materiales estructurales adecuados.

El objeto se logra mediante un material estructural organometálico poroso que contiene, al menos, un primer compuesto orgánico e iones de al menos un metal, donde la estructura del material estructural está formada, al menos en parte, por el hecho de que el primer compuesto orgánico, que es por lo menos uno, liga coordinando de manera, al menos en parte bidentada, a al menos dos iones de, al menos, un metal, donde el metal, que es al menos uno, es litio y donde el primer compuesto, que es al menos uno, se deriva de ácido fórmico o ácido acético.

Se ha demostrado que los materiales estructurales organometálicos porosos se pueden obtener de la forma descrita anteriormente, que debido a su pequeña superficie específica y a su estructura porosa son adecuados para la absorción y separación de gas, y sobre todo para el almacenamiento y la separación selectiva de gases de masa molecular o atómica pequeña.

En el marco de la presente invención, bajo el concepto "derivar" se debe entender que en el material estructural organometálico poroso hay ácido fórmico y/o ácido acético, que acorde a la invención se presentan como formiato o acetato, donde también es posible en parte una forma protonizada.

El material estructural organometálico poroso acorde a la invención se caracteriza entonces porque su estructura se establece, por lo menos en parte, por iones de al menos un metal y por lo menos un primer compuesto orgánico, donde el primer compuesto orgánico, que es al menos uno, está unido, al menos en parte, a dos iones metálicos diferentes, posibilitando una estructura que hace de puente para la composición de la estructura. Los dos iones del metal, que es al menos uno, pueden ser iones de un metal o de diferentes metales, siempre que el material estructural presente varios metales diferentes.

En este caso, sin embargo, debe haber por lo menos dos iones de litio. Preferentemente, no se utilizan otros iones metálicos en la estructura que no sean iones de litio.

El primer compuesto orgánico puede derivarse de ácido fórmico o ácido acético.

El material estructural organometálico poroso acorde a la invención puede estar basado en formiato o acetato.

Sin embargo, también es posible que junto al primer compuesto orgánico exista un segundo compuesto orgánico, donde el primer compuesto orgánico se derive de ácido fórmico, y el segundo compuesto orgánico se derive de ácido acético. El material estructural organometálico poroso acorde a la invención se basa, entonces, en una estructura mixta que contiene formiato y acetato.

- 5 Sobre todo, resulta preferente que en el material estructural organometálico poroso acorde a la invención no haya otro compuesto orgánico en la composición de la estructura que no sea ácido fórmico.

También resulta preferente un material estructural organometálico poroso que además de ácido acético no presente otro compuesto orgánico.

- 10 Finalmente, resulta preferente que en la composición de la estructura no haya otro compuesto orgánico que no sea ácido fórmico o ácido acético.

Se prefieren, especialmente, materiales estructurales porosos acordes a la invención en los cuales la estructura está compuesta únicamente por Li^+ y formiato, Li^+ y acetato o Li^+ , formiato y acetato.

Siempre que existan tanto un primer como un segundo compuesto orgánico en el Material estructural acorde a la invención, pueden presentarse diferentes proporciones molares del primer y del segundo compuesto orgánico.

- 15 En lo posible, la proporción molar del primer compuesto orgánico respecto al segundo en el material estructural organometálico acorde a la invención se encuentra en el rango de 10 : 1 a 1 : 10. Resulta más preferente que la proporción se encuentre en el rango de 5 : 1 a 1 : 5, de forma más preferente aún, en el rango de 2 : 1 a 1 : 2, todavía de manera más preferente, en el rango de 1,5 : 1 a 1 : 1,5, todavía de forma más preferente, en el rango de 1,2 : 1 a 1 : 1,2, todavía de forma más preferente, en el rango de 1,1 : 1 a 1 : 1,1 y especialmente preferente, en el
20 rango de 1 : 1. De manera correspondiente, se pueden aplicar las cantidades de ácido fórmico y ácido acético necesarias para la fabricación.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de un Material estructural organometálico poroso acorde a la invención que contenga los siguientes pasos:

- 25 (a) transformación de una solución de reacción que contenga nitrato de litio, ácido fórmico y/o ácido acético, así como de un disolvente con una temperatura en un rango de 110° C a 150° C para por lo menos un día y

(b) separación de la sustancia sólida resultante.

El procedimiento acorde a la invención para la fabricación del material estructural acorde a la invención contiene como paso (a) la transformación de una solución de reacción que contiene nitrato de sodio, ácido fórmico y/o ácido acético, así como un disolvente con una temperatura en un rango de 110° C a 150° C para por lo menos un día.

- 30 Preferentemente, la transformación se efectúa mezclando al menos durante cierto tiempo, sobre todo al comienzo de la transformación. Esto es válido sobre todo cuando se deben transformar cantidades mayores.

- Como compuesto de partida se utiliza nitrato de litio. Preferentemente, su concentración inicial se encuentra en el rango de 0,01 mol/l a 10 mol/l. Más preferente aún es que la concentración inicial se encuentre en el rango de 0,1 mol/l a 5 mol/l. Resulta más preferente aún que la concentración inicial se encuentre en el rango de 0,2 mol/l a 2,5 mol/l. La concentración inicial se encuentra, especialmente, en el rango de 0,3 mol/l a 1 mol/l.
35

Así, la dosis de nitrato de litio se utiliza en una dosis para la solución de reacción, de manera que, debido a la sustancia sólida resultante, en el paso (a) la concentración de litio en la solución de reacción disminuye.

- Además es preferente que la proporción de la cantidad inicial de ácido fórmico empleado o de ácido acético empleado se encuentre en el rango de 1:1 a 3:1 respecto a la cantidad inicial de nitrato de litio. Preferentemente, la
40 proporción debe encontrarse en el rango de 1,25:2, más preferentemente aún es que se encuentre en el rango de 1,4:1 a 1,6:1. Si existen ácidos fórmicos y ácidos acéticos, la suma de las cantidades iniciales de ácido fórmico y ácido acético debe ser considerada de manera correspondiente.

- La solución de reacción para el paso (a) del procedimiento acorde a la invención, para la fabricación del material estructural organometálico acorde a la invención, contiene, además del nitrato de litio y ácido fórmico y/o ácido acético, un disolvente.
45

El disolvente debe ser adecuado para disolver por lo menos en parte las sustancias base utilizadas. Además, el disolvente debe ser elegido de manera tal que se pueda mantener el rango de temperatura necesario.

- Por lo tanto, la transformación en el procedimiento acorde a la invención para la fabricación del material acorde a la invención se realiza en presencia de un disolvente. Para esto, pueden utilizarse condiciones solvotermales. Bajo el concepto "termal" se debe entender, en el marco de la presente invención, un procedimiento de fabricación en el cual la transformación se realiza en un recipiente a presión, estando esté cerrado durante la transformación y aplicándole una temperatura elevada, para que, debido a la presión del vapor del disolvente existente, se genere
50

una presión dentro del medio de reacción en el recipiente a presión. De esta manera, se puede alcanzar la temperatura de transformación deseada.

Preferentemente, la transformación no se realiza en un medio que contenga agua. La transformación en el procedimiento acorde a la invención se realiza, por ello, preferentemente en presencia de un disolvente no acuoso.

- 5 La transformación se puede realizar, por ejemplo, bajo una presión de un máximo de 2 bar (absoluto). Siempre que la transformación no se realice bajo condiciones solvotermales, la presión es preferentemente de un máximo de 1230 mbar (absoluto). La transformación se lleva a cabo, preferentemente, bajo presión atmosférica. En este caso, sin embargo, es posible que se produzcan ligeras presiones mayores o menores, determinadas por el equipamiento. Es por ello que en el marco de la presente invención, bajo el concepto de "presión atmosférica" se debe entender
10 aquel rango de presión que se produce a partir de la presión atmosférica realmente existente de ± 150 mbar.

La transformación se lleva a cabo en un rango de temperatura de 110° C a 150° C. Preferentemente, la temperatura se debe encontrar en un rango de 115° C a 130° C. Más preferentemente aún es que la temperatura se encuentre en un rango de 120° C a 125° C.

- 15 La solución de reacción puede, además, presentar una base. Mediante la utilización de un disolvente orgánico muchas es veces es necesario aplicar una base. Sin embargo, el disolvente para el procedimiento acorde a la invención puede elegirse de manera tal que reaccione como base, lo cual no debe ser obligatorio para la realización del procedimiento acorde a la invención

Igualmente, se puede utilizar una base. Sin embargo, es preferible que no se utilice ninguna base adicional.

- 20 También es ventajoso que la transformación se realice removiendo, lo cual es provechoso en el caso de una ampliación.

- El disolvente orgánico (no acuoso) es preferentemente un alcohol C₁₋₆, dimetil sulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-diethylformamida (DEF), N,N-dimetilacetamida (DMAc), acetonitrilo, toluol, dioxano, benceno, clorobenceno, metiletilcetona (MEK), piridina, tetrahidrofurano (THF), etanoato de etilo, alcano C₁₋₂₀₀ dado el caso halogenado, sulfolan, glicol, N-metilpirrolidona (NMP), gamma-butilrolactona, alcoholes alicíclicos como
25 ciclohexanol, cetonas, como acetona o acetilacetona, ciclo cetonas, como ciclohexanona, sulfoleno o mezclas de los mismos.

Un alcohol C₁₋₆ hace referencia a un alcohol con 1 a 6 átomos C. Ejemplos de esto son el metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, t-butanol, pentanol, hexanol, así como las mezclas de los mismos.

- 30 Un alcano C₁₋₂₀₀ dado el caso halogenado, hace referencia a un alcano con 1 a 200 átomos C, donde uno o varios, hasta todos los átomos de hidrógeno puede/pueden ser reemplazado/s por halógenos, preferentemente cloro o flúor, pero sobre todo cloro. Ejemplos de esto son el cloroformo, diclorometano, tetraclorometano, dicloroetano, hexano, heptano, octano, así como las mezclas de los mismos.

Los disolventes preferentes son THF, DMF, DEF, DMAc y NMP. Sobre todo se prefieren THF y DMF.

- 35 El disolvente contiene, preferentemente, las sustancias mencionadas. Además, resulta preferente que los disolventes mencionados se utilicen en forma pura, es decir no en forma de mezclas.

El concepto "no acuoso" hace referencia, preferentemente, a un disolvente que tiene un contenido máximo de agua que no supere el 10 % en peso, preferentemente el 5 % en peso, más preferible aún el 1 % en peso, de manera más preferente aún el 0,1 % en peso, especialmente preferente el 0,01 % en peso, referido al peso total del disolvente.

- 40 Preferentemente, el contenido de agua durante la transformación es de un 10 % en peso, más preferentemente aún, un 5 % en peso y especialmente preferente, de un 1 % en peso.

El concepto "disolvente" hace referencia a disolventes puros y a las mezclas de diferentes disolventes.

- 45 El paso (a) del procedimiento acorde a la invención, para la fabricación del material estructural acorde a la invención, se realiza al menos durante un día. Preferentemente, la transformación se realiza durante por lo menos 1,5 días, resultando más preferente aún que ésta se realice durante por lo menos 2 días, todavía más preferente es que ésta se realice durante por lo menos 2,5 días y, mejor aún, durante por lo menos 3 días.

Además, el procedimiento acorde a la invención presenta el paso (b), separación de la sustancia sólida resultante.

Debido al paso (a) del procedimiento de fabricación acorde a la invención, el material estructural se obtiene de la solución de reacción en forma de sustancia sólida. Una separación se realiza por los métodos conocidos en el estado actual de la técnica, como filtración o algo similar.

- 50 El material estructural organometálico poroso es adecuado para el almacenamiento o separación de un gas.

Es por ello que otro objeto de la presente invención es un procedimiento para el almacenamiento o separación de un gas, que contiene el siguiente paso:

- Puesta en contacto del gas o de una mezcla de gases que contiene el gas con un material estructural organometálico poroso acorde a la invención.

- 5 Conforme a esto, otro objeto de la presente invención es la utilización de un material estructural organometálico poroso, acorde a la invención, para el almacenamiento o separación de un gas.

La absorción o la separación del gas se realizan, básicamente, según el procedimiento conocido en el estado actual de la técnica.

- 10 Los fundamentos y procedimientos técnicos están descritos, por ejemplo, en Werner Kast, *Absorption aus der Gasphase*, VCH Weinheim, 1988.

La absorción por cambio de presión está descrita, por ejemplo, en D. M. Ruthven y otros, Wiley/VCH, 1993.

- 15 En el caso del gas que se debe absorber o separar puede tratarse, por ejemplo, de hidrógeno, gas natural, gas de ciudad, hidrocarburos, sobre todo metano, etano, etino, eteno, propano, N-butano e I-butano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos nítricos, oxígeno, óxidos de azufre, halógenos, hidrocarburos halogenados, NF_3 , SF_6 , amoníaco, boranos, fosfina, hidrógeno sulfurado, aminas, formaldehído, gases nobles, sobre todo helio, neón, argón, criptón, así como xenón, nitrógeno u oxígeno, o bien una mezcla de éstos.

Preferentemente, el gas se selecciona del grupo compuesto por nitrógeno, hidrógeno, oxígeno y metano.

Ejemplos

Ejemplo 1 Li-formiato material estructural organometálico de THF

- 20 Sustancias de aplicación: 5,3g LiNO_3 = 76,9 mmol
5,3g ácido fórmico = 115,1 mmol

Disolvente: 140,0g THF = 1,94 mol

Se disuelve el nitrato de litio en THF en una autoclave. Se le agrega el ácido fórmico y se mezcla la solución durante 10 minutos.

- 25 Cristalización:

125 °C / 78h / condiciones estáticas

Acabado:

Después del enfriado se filtran los cristales y la torta de filtrado se enjuaga tres veces con 50 ml DMF.

Rendimiento: 3,2 g

- 30 Análisis:

- Superficie: 20 m²/g según Langmuir (N_2)

La figura 1 muestra la difracción de rayos x del material estructural organometálico acorde a la invención de Li-formiato. En la difracción I describe la intensidad (I_{in} (counts)) y 2θ la escala theta.

Ejemplo 2 Li-formiato material estructural organometálico de DMF

- 35 Sustancias de aplicación: 51,6 g LiNO_3 = 748,4 mmol
51,2 g ácido fórmico = 1112,32 mmol

Disolvente: 516 g DMF = 7,1 mol

Ejecución del ensayo

- 40 a) Síntesis: El nitrato de litio se disuelve en DMF en un matraz de cuatro bocas de 1 litro bajo N_2 (exotérmico hasta 40° C). A continuación se agrega cuidadosamente ácido fórmico (exotérmico hasta 41° C), se remueve durante 1 hora a temperatura ambiente (RT), luego se calienta en baño de aceite a 125° C y se remueve 120 horas a 125° C bajo N_2 .

b) Acabado: Luego del enfriado a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se coloca en 1,5 l de cloroformo, se enfría a < 10° C y se filtra bajo N_2 .

c) Secado: El material estructural organometálico obtenido se aspira en seco durante 0,5 h con ayuda de un embudo de placa filtrante de vidrio bajo N₂ y se seca durante 2 h a 60° C y luego durante 8 h a 130° C y 50 mbar en un armario de secado al vacío.

Color: rosa claro; rendimiento: 6,8 g

5 Análisis:

- Superficie: 2,31 m²/g según Langmuir (N₂)
- Análisis E.: C 21,9%; H 2,1%, O 63%; N 1%; Li 12,7%

Ejemplo 3 Li-acetato material estructural organometálico de DMF

10	<u>Sustancias de aplicación:</u>	51,6 g	LiNO ₃	= 748,4 mmol
		66,8 g	ácido acético	=1112,32 mmol
	<u>Disolvente:</u>	516 g	DMF	= 7,1 mol

Ejecución del ensayo

La síntesis, el acabado y el secado se realizan como en el ejemplo 2.

Color: incoloro; rendimiento: 5,2 g

15 Análisis:

- Superficie: 0,175 m²/g según Langmuir (N₂)
- Análisis E.: C 25,2%; H 2,7%; O 57%; N 1,2%, Li 11,9%

La figura 2 muestra la difracción de rayos x del material estructural organometálico acorde a la invención de Li-acetato. En la difracción I describe la intensidad (L_{in} (counts)) y 2 Θ la escala theta.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material estructural organometálico poroso que contiene al menos un primer compuesto orgánico e iones de, al menos, un metal, donde la estructura del material estructural está formada, al menos en parte, por el hecho de que el primer compuesto orgánico, que es al menos uno, liga coordinando de manera, al menos en parte, bidentada a al menos dos iones de, al menos, un metal, donde el metal, que es al menos uno, es litio, y donde el primer compuesto, que es al menos uno, se deriva de ácido fórmico o ácido acético.
2. Material estructural acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque junto al primer compuesto, que es al menos uno, por lo menos un segundo compuesto liga coordinando de manera, al menos en parte, bidentada a los iones de al menos un metal.
- 10 3. Material estructural acorde a la reivindicación 2, caracterizado porque el primer compuesto orgánico, que es al menos uno, se deriva de ácido fórmico, y el segundo compuesto orgánico, que es al menos uno, se deriva de ácido acético.
4. Material estructural acorde a las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque solamente uno o dos compuestos orgánicos y ningún otro compuesto forman la estructura.
- 15 5. Material estructural acorde a una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque solamente los iones de litio y ningún otro tipo de iones de un metal forman la estructura.
6. Procedimiento para la fabricación de un material estructural organometálico poroso acorde a una de las reivindicaciones 1 a 5 que contiene los siguientes pasos:
 - (a) transformación de una solución de reacción que contenga nitrato de litio, ácido fórmico y/o ácido acético, así como de un disolvente con una temperatura en un rango de 110° C a 150° C para por lo menos un día y
 - 20 (b) separación de la sustancia sólida resultante.
7. Procedimiento acorde a la reivindicación 6, caracterizado porque el disolvente contiene N,N-dimetilformamida (DMF) o tetrahidrofurano (THF).
8. Procedimiento para el almacenamiento o separación de un gas, que contiene el siguiente paso:
 - Puesta en contacto del gas o de una mezcla de gases que contiene el gas, con un material estructural organometálico poroso acorde a una de las reivindicaciones 1 a 5.
- 25 9. Procedimiento acorde a la reivindicación 8, caracterizado porque el gas se selecciona del grupo compuesto por nitrógeno, hidrógeno, oxígeno y metano.
10. Utilización de un material estructural organometálico poroso acorde a una de las reivindicaciones 1 a 5 para el almacenamiento o separación de un gas.

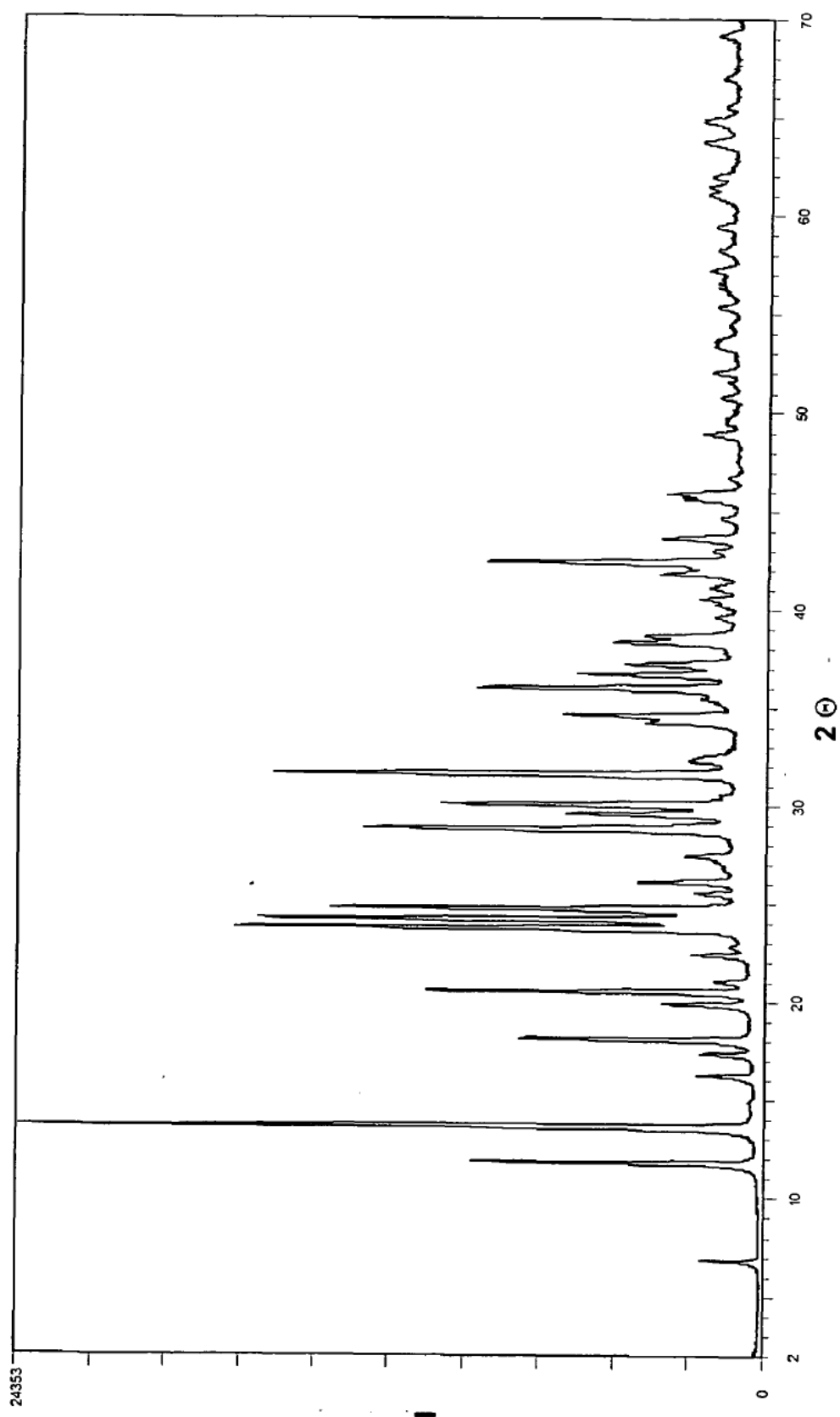


Fig.1

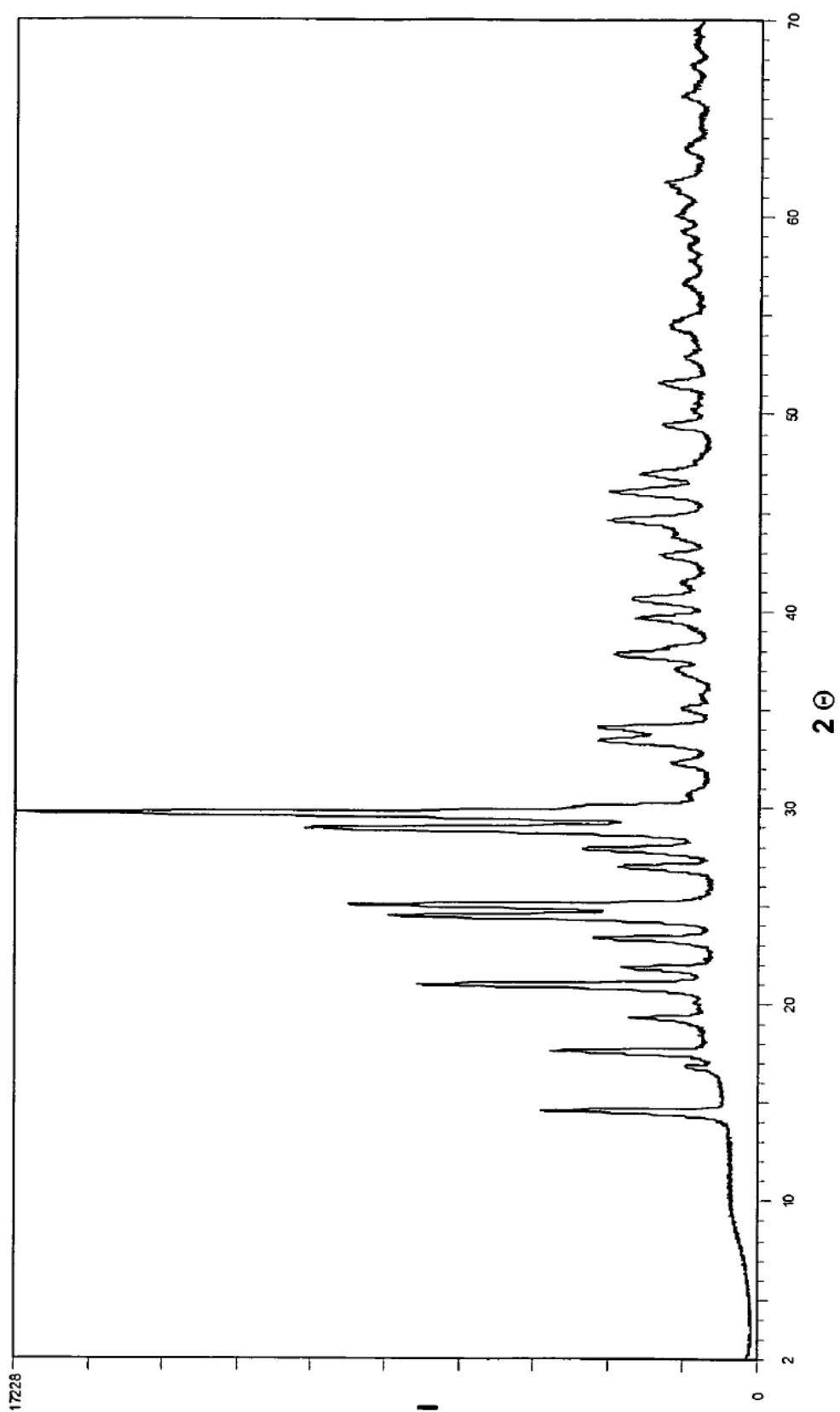


Fig. 2