



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 265 768**

② Número de solicitud: 200501561

⑤ Int. Cl.:
B01D 53/02 (2006.01)
C07F 19/00 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **15.06.2005**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.02.2007**

Fecha de la concesión: **21.12.2007**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.02.2008**

⑰ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

⑲ Titular/es: **Universidad de Granada
Hospital Real - Cuesta del Hospicio, s/n
18071 Granada, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas;
Universidad de Insubria y
Universidad de Milán**

⑳ Inventor/es: **Rodríguez Navarro, Jorge Andrés;
Salas Peregrín, Juan Manuel;
Barea Martínez, Elisa;
Parra Soto, José Bernardo;
Ovín Ania, Concepción;
Masciocchi, Norberto;
Galli, Simona y
Sironi, Angelo**

㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Adsorbentes de gases basados en polímeros de coordinación microporosos.**

㉓ Resumen:

Adsorbentes de gases basados en polímeros de coordinación microporosos metalorgánicos de tipo bispirimidinolato metálico de topología tipo sodalita, los cuales presentan un comportamiento como adsorbentes típico de materiales microporosos cristalinos. Dichos compuestos presentan un gran volumen de poros accesible de entre un 25 y un 45% del volumen total del material con una monodispersión de tamaño de poros con diámetros menores de 1.3 nm. El hecho de que sean sistemas cristalinos hace que estos materiales sean adecuados para aplicaciones relacionadas con la adsorción selectiva de moléculas de pequeño tamaño.

Estos materiales presentan una gran capacidad de adsorción de gases de pequeño tamaño, tales como monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, metano, acetileno, etc. Dicha adsorción es reversible y, por tanto, una vez almacenados estos gases se pueden desorber.

Este tipo de sistemas son adecuados para el almacenaje seguro de gases combustibles (hidrógeno, metano, acetileno) a bajas presiones ($p < 76.000$ mm de Hg) y un rango de temperatura (-195 a +80 grados Celsius) y para la purificación de gases por eliminación de impurezas traza utilizando compuestos porosos metalorgánicos deshidratados.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Adsorbentes de gases basados en polímeros de coordinación microporosos.

5 **Campo técnico**

Esta invención se refiere a dos tipos de procesos:

10 1) Purificación de gases por eliminación de impurezas traza utilizando polímeros de coordinación microporosos deshidratados.

2) Almacenaje seguro de gases combustibles (hidrógeno, metano, acetileno) a bajas presiones ($p < 76.000$ mm de Hg) y un rango de temperatura de -195 a $+80$ grados Celsius utilizando polímeros de coordinación microporosos deshidratados

15 **Estado de la técnica**

El almacenamiento seguro y eficaz de gases combustibles (hidrógeno, metano, acetileno) es un importante desafío en el campo de la ciencia de los materiales. Algunas de las formas convencionales de almacenamiento de este tipo de gases -uso de precursores químicos o comprimidos a alta presión o licuados- son costosas y presentan graves inconvenientes de seguridad. En primer lugar, los precursores químicos, como por ejemplo los hidruros metálicos, presentan cinéticas lentas de desorción y requieren altas temperaturas para que este proceso tenga lugar. Por otra parte, para licuar el hidrógeno y el metano se necesitan temperaturas extremadamente bajas (-253 y -195 grados Celsius, respectivamente). Asimismo, a pesar de las elevadas presiones empleadas en los procesos de compresión la cantidad de gas almacenado es pequeña. Además, el proceso de compresión y expansión es inseguro por lo que, en algunos países, está prohibido sobrepasar determinadas presiones de almacenamiento (en Japón, no se permiten presiones mayores de 7.600 mm de Hg). Por último, debe destacarse que estos procesos de compresión y enfriamiento precisan un importante aporte de energía, lo que supone una pérdida neta de hasta el 30% de la energía del gas almacenado. Como consecuencia de lo anterior, en los últimos años, se ha realizado un gran esfuerzo por desarrollar sistemas de almacenaje más seguros y eficaces. Fruto de esta investigación son el almacenaje a temperaturas mayores y presiones menores en materiales adsorbentes, tales como carbones activos, nanotubos de carbón, zeolitas y polímeros de coordinación porosos (Davis, *Nature* 2002, 417, 813; Zecchina et al, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 6361; Ripmeester et al, *Nature* 2005, 434, 743).

35 Asimismo, la presión del mercado está provocando que se incrementen los estándares de pureza de muchos gases de grado electrónico (US Patent 4732584). En lo que se refiere al empleo de hidrógeno en células de combustible, éste requiere de unos altos niveles de pureza (Atwood, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 2948). Por tanto, la industria demanda gases más puros por lo que la verificación de los niveles de contaminantes en estos requiere una mejora de los métodos de purificación y análisis de dichos gases. Los filtros moleculares convencionales no son capaces de eliminar adsorbatos, tales como el nitrógeno, con los que presentan una débil interacción, por lo que no tienen utilidad práctica en este sentido. En otro orden de cosas, los adsorbatos polares o polarizables son adsorbidos selectivamente de mezclas de gases menos polarizables por algunos filtros moleculares puesto que interaccionan fuertemente con ellos. Por tanto, algunos adsorbatos como el dióxido de carbono, monóxido de carbono, agua, etc. son adsorbidos por algunos filtros moleculares a presiones parciales bajas e incluso a temperatura ambiente debido a sus elevados calores de adsorción. Gracias a esta propiedad es posible la purificación del gas mayoritario (por ejemplo hidrógeno) hasta los niveles de pureza requeridos para su empleo.

Objeto de la invención

50 Según lo expuesto anteriormente, el objeto de la invención es proporcionar polímeros de coordinación microporosos con los ligandos 2-hidroxipirimidina, 4-hidroxipirimidina y algunos derivados de estos e iones metálicos de los grupos 1 a 17 de la tabla periódica, capaces de adsorber gases combustibles (hidrógeno, metano y acetileno) de forma segura y con una cinética y una capacidad de almacenamiento adecuadas. Asimismo, teniendo en cuenta que una de las limitaciones más importantes del uso de gases combustibles (por ejemplo, empleo de hidrógeno en celdas de combustible) es su grado de pureza, estos materiales también pueden utilizarse en procesos de purificación de hidrógeno, metano y acetileno debido a su capacidad de adsorber otros gases con diferente calor de adsorción que los anteriores, tales como dióxido de carbono, monóxido de carbono, agua, nitrógeno, oxígeno. Dichos procesos se pueden llevar a cabo de manera rentable empleando procesos de adsorción estándar mediante filtros moleculares construidos a partir de los polímeros de coordinación microporosos objeto de la invención.

60 **Explicación de la invención**

Los compuestos propuestos de tipo pirimidinolato metálico muestran una serie de ventajas con respecto a los sistemas de almacenaje de gases convencionales, así como con respecto a los filtros moleculares y zeolitas empleados en la purificación de gases:

1. Son materiales cristalinos por lo que en este sentido presentan dos ventajas fundamentales:

ES 2 265 768 B1

i) Tienen una monodispersión de tamaño de poros con diámetros inferiores a los 2 nm. Ésta es una ventaja con respecto a sistemas amorfos como la sílice microporosa o el carbón activo, que presentan una gran dispersión en el tamaño de poros. El hecho de que estos compuestos posean un tamaño de poros homogéneo hace que sean ideales para aplicaciones como la adsorción selectiva de gases y procesos de separación de los mismos propios de los tamices moleculares.

ii) Otra de las mayores ventajas que les confiere el hecho de ser materiales cristalinos es la reproducibilidad de sus métodos de síntesis y propiedades. Por ejemplo, los carbones activos son difícilmente reproducibles y sus propiedades son altamente dependientes de los reactivos utilizados y de las condiciones de activación. Asimismo, las zeolitas sintéticas suelen obtenerse por métodos de síntesis hidrotermal en presencia de cationes orgánicos con efecto plantilla. También en este caso, las características del material resultante son altamente dependientes del método de síntesis, de la composición de los reactivos y del tratamiento de activación que, además, normalmente, requiere temperaturas muy elevadas.

2. Otra ventaja que presentan los materiales propuestos con respecto a las zeolitas sintéticas y otros polímeros de coordinación microporosos análogos, es que se obtienen por una reacción muy sencilla en medio acuoso. Dicha reacción de síntesis es reproducible, cuantitativa, no es nociva para el medio ambiente y el coste de los reactivos es bajo.

3. La temperatura de activación de los compuestos de coordinación objeto de la patente es baja: 120 grados Celsius durante un período de tiempo de dos horas a una presión menor de 0.0001 mm Hg.

4. Son materiales de una alta estabilidad térmica. Por ejemplo, son estables al aire hasta temperaturas de 350 grados Celsius en el caso de $[\text{Pd}(\text{2-hidroxipirimidina})_2]_n$.

5. En dichos materiales, el tamaño y la funcionalización de las cavidades de los microporos permiten el almacenaje de moléculas de gases combustibles de pequeño tamaño como hidrógeno, metano, acetileno. El pequeño tamaño de dichos poros (menor de 2 nm) hace que el contacto entre las moléculas de gases adsorbidas y la superficie porosa del material sea máxima por lo que existirá una interacción adsorbato-adsorbente muy fuerte. En este sentido, otro factor favorable es la presencia de iones metálicos que dan lugar a interacciones de polarización y cuadrupolares.

6. En contraposición con las zeolitas u otros compuestos de coordinación microporosos, los estudios de termofractometría de rayos X han puesto de manifiesto que los compuestos objeto de la patente pueden poseer un esqueleto flexible por lo que el sistema poroso puede adaptarse al tamaño de una determinada molécula huésped y, como consecuencia, aumentar la eficiencia del proceso de adsorción.

7. En la práctica, los polímeros de coordinación microporosos objeto de esta patente dan lugar a procesos reversibles de adsorción de gases (dióxido de carbono, monóxido de carbono, agua, nitrógeno, oxígeno, metano, hidrógeno). Dichos compuestos presentan isotermas de tipo 1, por lo que es posible su regeneración (véanse las figuras 1, 2, 3 y 4).

Descripción detallada de la invención

La invención consiste en emplear polímeros de coordinación microporosos formados por iones metálicos coordinados a ligandos orgánicos, al menos bidentados, como la 2-hidroxipirimidina, la 4-hidroxipirimidina y algunos derivados de ambos, en el almacenaje de metano, hidrógeno y acetileno, así como su uso en la purificación de metano, hidrógeno y argón.

La fórmula estructural de los polímeros de coordinación microporosos va a ser del tipo $[\text{M}(\text{pirimidinolato})_x]_n$ (donde $x = 1, 2 \text{ ó } 3$). Los métodos de síntesis y caracterización estructural de algunos de estos polímeros de coordinación microporosos cuyo uso es objeto de la patente se describen en las siguientes publicaciones: L.C. Tabares *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 383-387; E. Barea *et al.*, *Polyhedron* 2003, 22, 3051-3057; E. Barea *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 3014-3015.

Las aplicaciones de los polímeros de coordinación microporosos descritos en las publicaciones a las que se hace referencia en el almacenaje seguro de gases combustibles (hidrógeno, metano, acetileno) a bajas presiones ($p < 76.000$ mm de Hg) y un rango de temperatura (-195 a 80 grados Celsius) y la purificación de gases por eliminación de impurezas traza se incorpora completamente a la presente patente.

Los polímeros de coordinación empleados en esta invención, son porosos, en concreto microporosos. Los microporos se definen como poros con un diámetro de 2 nm o menor, de acuerdo con la definición dada en *Pure Applied Chem.* 1976, 45, pág. 71. La presencia de dichos microporos se pone de manifiesto mediante medidas para determinar la capacidad del polímero de coordinación microporoso para adsorber nitrógeno a -196 grados Celsius de acuerdo con DIN 66131 y/o DIN 66134. Las áreas específicas citadas en el contexto de esta invención siempre se han determinado de acuerdo con DIN 66131 y/o DIN 66134.

Por ejemplo, una isoterma de tipo I indica la presencia de microporos. El área superficial específica, calculada según el modelo de Langmuir (DIN 66131, 66134) para este tipo de compuestos, es preferible que sea mayor de 5 m^2/g , mejor si es mayor de 10 m^2/g , aún mejor si es mayor de 50 m^2/g , particularmente mejor si es mayor de 500 m^2/g .

ES 2 265 768 B1

Los iones metálicos que forman los polímeros de coordinación microporosos se seleccionan de los grupos 1 a 17 de la tabla periódica de los elementos y pueden presentar estados de oxidación de +1 a +3. Cualquier combinación de dos a cuatro elementos pertenecientes a los grupos 1 a 17 de la tabla periódica, en proporciones que oscilan entre un 1% y un 99% es posible.

5

Los ligandos orgánicos, presentes en los polímeros de coordinación microporosos son capaces de coordinarse al ión metálico. Los ligandos, al menos bidentados, presentes en los polímeros de coordinación microporosos, son alguno de los que se exponen a continuación:

- 10 i) La 2-hidroxipirimidina.
- ii) Derivados de la 2-hidroxipirimidina con sustituyentes en posición 5 de tipo halógeno, alquilo, amino, nitro, nitrosilo.
- 15 iii) La 4-hidroxipirimidina.
- iv) Derivados de la 4-hidroxipirimidina con sustituyentes en posición 5 de tipo halógeno, alquilo, amino, nitro, nitrosilo.

20 Se destacan los polímeros de coordinación microporosos del tipo descrito que contienen Cu^{2+} como ión metálico y los ligandos 2-hidroxipirimidina y 4-hidroxipirimidina ($[\text{Cu}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ y $[\text{Cu}(\text{pirimidin-4-olato})_2]_n$), los que contienen Pd^{2+} como ión metálico y el ligando 2-hidroxipirimidina ($[\text{Pd}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$) así como los que contienen Ni^{2+} como ión metálico y el ligando 2-hidroxipirimidina ($[\text{Ni}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$).

25 El tamaño de los poros del esqueleto del polímero de coordinación microporoso puede modularse seleccionando el ión metálico y el ligando bidentado adecuado así como su funcionalización. Es concebible cualquier tamaño de poro que esté presente en el polímero de coordinación microporoso en ausencia de huéspedes y hasta temperaturas de 250 grados Celsius. Los tamaños de poros en un rango de 0.3 nm a 30 nm son preferibles y, más aún, los tamaños de poros situados en el rango de 0.3 nm a 3 nm son especialmente preferibles. El volumen de microporos que presentan estos compuestos es muy elevado, aproximadamente, entre un 25% y un 50% del volumen total de los mismos, siendo todos microporos de tamaño menor de 2 nm. La superficie microporosa aparente de estos compuestos calculada por el método de BET a partir del análisis de las isotermas de adsorción de N_2 a -196 grados Celsius da unos valores de $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el compuesto $[\text{Cu}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ y de $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el compuesto $[\text{Pd}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$.

35

Los compuestos propuestos, como consecuencia de su estructura porosa, se comportan como adsorbentes eficientes de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y nitrógeno como muestran las medidas de adsorción de gases (véanse las figuras 1, 2, 3 y 4).

40 En definitiva, los compuestos propuestos son polímeros de coordinación microporosos para adsorción de gases que utilizan como compuesto de coordinación cualquier compuesto del tipo pirimidinolato metálico con fórmula estructural: $[\text{M}(\text{pirimidinolato})_x]_n$ donde x toma valores de 1 a 3. Estos polímeros de coordinación se emplean para la adsorción selectiva de uno ó más constituyentes minoritarios de un gas mayoritario que contenga uno o más de dichos constituyentes minoritarios.

45

1. Se pueden utilizar para la adsorción selectiva de gases en las cuales el constituyente mayoritario es hidrógeno y los constituyentes minoritarios son metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, oxígeno, nitrógeno o mezclas de los mismos; para separar mezclas de gases en las cuales el constituyente mayoritario es metano y los constituyentes minoritarios son dióxido de carbono, monóxido de carbono, oxígeno, nitrógeno o mezclas de los mismos; para separar mezclas de gases en los cuales el constituyente mayoritario es argón, helio, kriptón, neón, xenón, o mezclas de los mismos y los constituyentes minoritarios son dióxido de carbono, monóxido de carbono, oxígeno, nitrógeno o mezclas de los mismos; para almacenar hidrógeno, metano, acetileno y mezclas de los mismos.

50

55 También se ha desarrollado un proceso de separación de uno o más constituyentes minoritarios de un gas mayoritario que contenga uno o más de dichos constituyentes minoritarios caracterizado porque la mezcla de gases se pone en contacto con los polímeros de coordinación microporosos mencionados.

60 En este Proceso de separación de gases la temperatura de adsorción está comprendida en el rango de -195 grados Celsius a +80 grados Celsius y se realiza a presiones menores de 76.000 mm de Hg. Además, el ión metálico del compuesto de coordinación es un elemento de los grupos 1 a 17 y combinaciones de 2 a 4 elementos pertenecientes a los grupos 1 a 17 de la tabla periódica, en proporciones que oscilan entre un 1% y 99%. Preferentemente se utilizarán los iones Ni^{2+} , Cu^{2+} y Pd^{2+} . En dichos compuestos los ligandos orgánicos son la 2-hidroxipirimidina y/o la 4-hidroxipirimidina y/o derivados de los mismos con sustituyentes en posición de tipo halógeno, alquilo, amino, nitrosilo y nitro. También pueden utilizarse de 2 a 3 ligandos de entre los siguientes:

65

- i) La 2-hidroxipirimidina.

ES 2 265 768 B1

ii) Derivados de la 2-hidroxipirimidina con sustituyentes en posición 5 de tipo halógeno, alquilo, amino, nitro, nitrosilo.

iii) La 4-hidroxipirimidina.

iv) Derivados de la 4-hidroxipirimidina con sustituyentes en posición 5 de tipo halógeno, alquilo, amino, nitro, nitrosilo.

Estos procesos se separan gases en los que el constituyente mayoritario es hidrógeno y los constituyentes minoritarios son metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, oxígeno, nitrógeno o mezclas de los mismos; en los que el constituyente mayoritario es metano y los constituyentes minoritarios son dióxido de carbono, monóxido de carbono, oxígeno, nitrógeno o mezclas de los mismos; o en los que el constituyente mayoritario es argón, helio, kriptón, neón, xenón, o mezclas de los mismos y los constituyentes minoritarios son dióxido de carbono, monóxido de carbono, oxígeno, nitrógeno o mezclas de los mismos.

En la misma línea, asociado a los polímeros descritos, se ha desarrollado un proceso de almacenaje de gases en el que la temperatura de almacenaje está comprendida en el rango de -195 grados Celsius a +80 grados Celsius y se realiza a presiones menores de 76.000 mm de Hg.

También para este proceso se pueden emplear como ión metálico un elemento de los grupos 1 a 17 y combinaciones de 2 a 4 elementos pertenecientes a los grupos 1 a 17 de la tabla periódica, en proporciones que oscilan entre un 1% y 99% y, preferentemente, los iones Ni^{2+} , Cu^{2+} y Pd^{2+} .

Es los compuestos utilizados en este proceso los ligandos orgánicos son la 2-hidroxipirimidina y/o la 4-hidroxipirimidina y/o derivados de los mismos con sustituyentes en posición 5 de tipo halógeno, alquilo, amino, nitrosilo y nitro o bien los ligandos orgánicos son combinaciones de 2 a 3 ligandos de entre los siguientes:

a. La 2-hidroxipirimidina.

b. Derivados de la 2-hidroxipirimidina con sustituyentes en posición 5 de tipo halógeno, alquilo, amino, nitro, nitrosilo.

c. La 4-hidroxipirimidina.

d. Derivados de la 4-hidroxipirimidina con sustituyentes en posición 5 de tipo halógeno, alquilo, amino, nitro, nitrosilo.

Este proceso es útil para almacenar hidrógeno, metano, acetileno y/o mezclas de los mismos.

Ejemplos

Ejemplo 1

Una disolución acuosa de 1.305 g. de tetracloropaladatopotásico en 40 mL de agua se mezcló con otra que contenía 1.060 g. del clorhidrato de la 2-hidroxipirimidina disueltos en 20 mL de agua. La mezcla resultante se agitó durante una hora a temperatura ambiente y se obtuvo un precipitado pulverulento amarillo de $[\text{Pd}(\text{pirimidin-2-ol})_2\text{Cl}_2]$ con un rendimiento del 95%. Dicho producto se suspendió en agua destilada (40 mL) y se adicionó NaOH 1 M gota a gota hasta que se alcanzó un valor estable de pH de 7.0. La suspensión resultante se mantuvo a reflujo durante 48 horas y se aisló un precipitado amarillo pálido de $[\text{Pd}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ hidratado con un 98% de rendimiento. Dicho producto se lavó varias veces con agua destilada, alcohol etílico y éter y, finalmente, se dejó secar al aire. Antes de llevar a cabo las medidas de adsorción de gases, el producto $[\text{Pd}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ se deshidrata preferiblemente a 120 grados Celsius durante 12 horas aplicando una presión menor de 0.0001 mm Hg.

Ejemplo 2

$[\text{Cu}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ y $[\text{Cu}(\text{pirimidin-4-olato})_2]_n$ se prepararon de acuerdo con las referencias bibliográficas L.C. Tabares *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 383-387 y E. Barea *et al.*, *Polyhedron* 2003, 22, 3051-3057.

Antes de realizar las medidas de adsorción, los productos $[\text{Cu}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ y $[\text{Cu}(\text{pirimidin-4-olato})_2]_n$ se deshidrataron a 120 grados Celsius durante 12 horas aplicando una presión menor de 0.0001 mm Hg.

Ejemplo 3

Las propiedades como adsorbentes de los compuestos anhidros de los ejemplos 1 y 2 fueron examinadas mediante medidas de adsorción de nitrógeno, monóxido de carbono e hidrógeno a una temperatura de -196 Celsius. Las isothermas de adsorción resultantes se muestran en las figuras 1, 2 y 3.

ES 2 265 768 B1

Ejemplo 4

Las propiedades como adsorbentes de dióxido de carbono de los compuestos anhidros de los ejemplos 1 y 2 fueron examinadas mediante medidas de adsorción de dióxido de carbono a 20 grados Celsius. Las isotermas de adsorción aparecen en la figura 4.

Ejemplo 5

El área superficial accesible para las moléculas de nitrógeno calculada a partir de los valores de adsorción de nitrógeno mostrados en la figura 2, utilizando el método de BET, proporciona unos valores de área específica aparente de $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $[\text{Pd}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$, de $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $[\text{Cu}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ y de $65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $[\text{Cu}(\text{pirimidin-4-olato})_2]_n$. Asimismo, las curvas de adsorción están de acuerdo con una monodispersión de microporos de diámetro menor de 1.2 nm.

Ejemplo 6

La capacidad de almacenaje de hidrógeno a -196 grados Celsius y una presión de 900 mm de Hg calculada a partir de la isoterma de adsorción recogida en la figura 3 es de 9.7 g de hidrógeno por Kg de adsorbente $[\text{Pd}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$. Por otra parte, la densidad de adsorción de este material es de 20.5 gramos de hidrógeno por litro de adsorbente.

Ejemplo 7

La capacidad de almacenaje de hidrógeno a -196 grados Celsius y una presión de 900 mm de Hg calculada de la isoterma de adsorción recogida en la figura 3 es de 8.4 g de hidrógeno por Kg de adsorbente $[\text{Cu}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$. Por otra parte, la densidad de adsorción de este material es de 16.4 gramos de hidrógeno por litro de adsorbente.

Ejemplo 8

Las isotermas de dióxido de carbono a 20 grados Celsius mostradas en la figura 4 son indicativas de una alta retención de dióxido de carbono por los compuestos de coordinación microporosos $[\text{Pd}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ y $[\text{Cu}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$. Por lo que dichos compuestos pueden considerarse adecuados para eliminar dióxido de carbono de mezclas de gases en las que el dióxido de carbono se encuentre como gas minoritario y el hidrógeno como gas mayoritario. La forma óptima de llevar a cabo dichos procesos es utilizar un lecho cromatográfico constituido por $[\text{Pd}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ y/o $[\text{Cu}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ a través del cual se hace pasar la corriente de hidrógeno como gas mayoritario impurificado con dióxido de carbono. El lecho cromatográfico debe encontrarse en contacto con un refrigerante (como por ejemplo, mezclas refrigerantes de hielo seco/acetona) que mantenga la temperatura entre 0 grados Celsius y -78 grados Celsius.

Ejemplo 9

Las isotermas de adsorción de monóxido de carbono a -196 grados Celsius mostradas en la figura 1 son indicativas de una alta retención de monóxido de carbono por los compuestos de coordinación microporosos $[\text{Pd}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ y $[\text{Cu}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ en las zonas de bajas presiones. Por este motivo, estos compuestos son adecuados para eliminar monóxido de carbono de mezclas de gases en las que el monóxido de carbono se encuentre como gas minoritario y el hidrógeno como gas mayoritario. La forma óptima de llevar a cabo dichos procesos es utilizar un lecho cromatográfico constituido por $[\text{Pd}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ y/o $[\text{Cu}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ y hacer pasar la corriente de hidrógeno, como gas mayoritario, impurificado con monóxido de carbono. El lecho cromatográfico debe encontrarse en contacto con un refrigerante que mantenga la temperatura entre -78 grados Celsius y -195 grados Celsius.

Ejemplo 10

Las isotermas de adsorción de nitrógeno a -196 grados Celsius mostradas en la figura 2 son indicativas de una alta retención de nitrógeno por los compuestos de coordinación microporosos $[\text{Pd}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ y $[\text{Cu}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ en las zonas de bajas presiones. Por ello, estos compuestos son adecuados para eliminar nitrógeno de mezclas de gases en las que el nitrógeno se encuentre como gas minoritario y el hidrógeno como gas mayoritario. La forma óptima de llevar a cabo dichos procesos es utilizar un lecho cromatográfico constituido por $[\text{Pd}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ y/o $[\text{Cu}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ y hacer pasar la mezcla de gases con hidrógeno como gas mayoritario impurificado con nitrógeno. El lecho cromatográfico debe encontrarse en contacto con un refrigerante que mantenga la temperatura entre -78 grados Celsius y -195 grados Celsius.

Ejemplo 11

Las isotermas de adsorción de nitrógeno a -196 grados Celsius mostradas en la figura 2 son indicativas de una alta retención de nitrógeno por los compuestos de coordinación microporosos $[\text{Pd}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ y $[\text{Cu}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ en las zonas de bajas presiones por lo que son adecuados para eliminar nitrógeno de mezclas de gases

en las que el nitrógeno se encuentre como gas minoritario y el helio como gas mayoritario. La forma preferida de llevar a cabo dichos procesos es utilizar un lecho cromatográfico constituido por $[\text{Pd}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ y/o $[\text{Cu}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ y hacer pasar la corriente de helio, como gas mayoritario, impurificado con nitrógeno. El lecho cromatográfico debe encontrarse en contacto con un refrigerante que mantenga la temperatura entre -78 grados Celsius y -195 grados Celsius.

Descripción de las figuras

Figura 1. Isotermas de adsorción de monóxido de carbono a -196 grados Celsius para $[\text{Pd}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ (cuadrados), $[\text{Cu}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ (círculos) y $[\text{Cu}(\text{pirimidin-4-olato})_2]_n$ (triángulos). Los procesos de desorción se representan por los símbolos abiertos. Se observa la reversibilidad de las isotermas en todos los casos. En el eje de abscisas, se representa la presión parcial de monóxido de carbono. En el eje de ordenadas, se representa la cantidad de monóxido de carbono adsorbido expresada en centímetros cúbicos de gas en condiciones normales de presión y temperatura.

Figura 2. Isotermas de adsorción de nitrógeno a -196 grados Celsius para $[\text{Pd}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ (cuadrados), $[\text{Cu}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ (círculos) y $[\text{Cu}(\text{pirimidin-4-olato})_2]_n$ (triángulos). Los procesos de desorción se representan por los símbolos abiertos. Se observa la reversibilidad de las isotermas en todos los casos. En el eje de abscisas, se representa la presión parcial de nitrógeno. En el eje de ordenadas, se representa la cantidad de nitrógeno adsorbida expresada en centímetros cúbicos de gas en condiciones normales de presión y temperatura.

Figura 3. Isotermas de adsorción de hidrógeno a -196 grados Celsius para $[\text{Pd}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ (cuadrados), $[\text{Cu}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ (círculos) y $[\text{Cu}(\text{pirimidin-4-olato})_2]_n$ (triángulos). Los procesos de desorción se representan por los símbolos abiertos. Se observa la reversibilidad de las isotermas en todos los casos. En el eje de abscisas, se representa la presión de hidrógeno en mm de Hg. En el eje de ordenadas, se representa la cantidad de hidrógeno adsorbida expresada en centímetros cúbicos de gas en condiciones normales de presión y temperatura.

Figura 4. Isotermas de adsorción de dióxido de carbono a 20 grados Celsius para $[\text{Pd}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ (cuadrados), $[\text{Cu}(\text{pirimidin-2-olato})_2]_n$ (círculos) y $[\text{Cu}(\text{pirimidin-4-olato})_2]_n$ (triángulos). Los procesos de desorción se representan por los símbolos abiertos. Se observa la reversibilidad de las isotermas en todos los casos. En el eje de abscisas, se representa la presión parcial de dióxido de carbono. En el eje de ordenadas, se representa la cantidad de dióxido de carbono adsorbida expresada en centímetros cúbicos de gas en condiciones normales de presión y temperatura.

ES 2 265 768 B1

REIVINDICACIONES

5 1. Polímeros de coordinación microporosos para adsorción de gases **caracterizados** porque el compuesto de coordinación es de tipo pirimidinolato metálico con fórmula estructural: $[M(\text{pirimidinolato})_x]_n$ donde x toma valores de 1 a 3.

10 2. Polímeros de coordinación para la adsorción selectiva de uno ó más constituyentes minoritarios de un gas mayoritario que contenga uno o más de dichos constituyentes minoritarios, **caracterizado** porque el compuesto de coordinación es de tipo pirimidinolato metálico con fórmula estructural $[M(\text{pirimidinolato})_x]_n$ donde x toma valores de 1 a 3.

15 3. Utilización de polímeros de coordinación microporosos según reivindicaciones anteriores para adsorción selectiva de gases en las cuales el constituyente mayoritario es hidrógeno y los constituyentes minoritarios son metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, oxígeno, nitrógeno o mezclas de los mismos.

20 4. Utilización de polímeros de coordinación microporosos según reivindicaciones 1 y 2 para separar mezclas de gases en las cuales el constituyente mayoritario es metano y los constituyentes minoritarios son dióxido de carbono, monóxido de carbono, oxígeno, nitrógeno o mezclas de los mismos.

25 5. Utilización de polímeros de coordinación microporosos según reivindicaciones 1 y 2 para separar mezclas de gases en los cuales el constituyente mayoritario es argón, helio, kriptón, neón, xenón, o mezclas de los mismos y los constituyentes minoritarios son dióxido de carbono, monóxido de carbono, oxígeno, nitrógeno o mezclas de los mismos.

6. Utilización de polímeros de coordinación microporosos según reivindicaciones 1 y 2 para almacenar hidrógeno, metano, acetileno y mezclas de los mismos.

30 7. Proceso de separación de uno o más constituyentes minoritarios de un gas mayoritario que contenga uno o más de dichos constituyentes minoritarios **caracterizado** porque la mezcla de gases se pone en contacto con los polímeros de coordinación microporosos según reivindicaciones 1 y 2 .

8. Proceso de separación de gases según reivindicación 7 **caracterizado** porque la temperatura de adsorción está comprendida en el rango de -195 grados Celsius a +80 grados Celsius.

35 9. Proceso de separación de gases según reivindicaciones 7 y 8 **caracterizado** porque se realiza a presiones menores de 76.000 mm de Hg.

40 10. Proceso de separación de gases de acuerdo a las reivindicaciones 7, 8 y 9 **caracterizado** porque el ión metálico del compuesto de coordinación es un elemento de los grupos 1 a 17 y combinaciones de 2 a 4 elementos pertenecientes a los grupos 1 a 17 de la tabla periódica, en proporciones que oscilan entre un 1% y 99%.

11. Proceso de separación de gases de acuerdo a las reivindicaciones 7, 8 y 9 **caracterizado** porque el ión metálico del compuesto de coordinación es Ni^{2+} , Cu^{2+} ó Pd^{2+} .

45 12. Proceso de acuerdo a las reivindicaciones 7 a 11 **caracterizado** porque los ligandos orgánicos son la 2-hidroxipirimidina y/o la 4-hidroxipirimidina y/o derivados de los mismos con sustituyentes en posición 5 de tipo halógeno, alquilo, amino, nitrosilo y nitro.

50 13. Proceso de acuerdo a las reivindicación 7 a 11 **caracterizado** porque los ligandos orgánicos son combinaciones de 2 a 3 ligandos de entre los siguientes:

i) La 2-hidroxipirimidina.

55 ii) Derivados de la 2-hidroxipirimidina con sustituyentes en posición 5 de tipo halógeno, alquilo, amino, nitro, nitrosilo.

iii) La 4-hidroxipirimidina.

60 iv) Derivados de la 4-hidroxipirimidina con sustituyentes en posición 5 de tipo halógeno, alquilo, amino, nitro, nitrosilo.

14. Proceso de separación de gases de acuerdo a las reivindicaciones 7 a 13 **caracterizado** porque el constituyente mayoritario es hidrógeno y los constituyentes minoritarios son metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, oxígeno, nitrógeno o mezclas de los mismos.

65 15. Proceso de separación de gases de acuerdo a las reivindicaciones 7 a 13 **caracterizado** porque el constituyente mayoritario es metano y los constituyentes minoritarios son dióxido de carbono, monóxido de carbono, oxígeno, nitrógeno o mezclas de los mismos.

ES 2 265 768 B1

16. Proceso de separación de gases de acuerdo a las reivindicaciones 7 a 13 **caracterizado** porque el constituyente mayoritario es argón, helio, kriptón, neón, xenón, o mezclas de los mismos y los constituyentes minoritarios son dióxido de carbono, monóxido de carbono, oxígeno, nitrógeno o mezclas de los mismos.

5 17. Proceso de almacenaje de gases **caracterizado** porque el gas se pone en contacto con los polímeros de coordinación microporosos según reivindicaciones 1 y 2.

10 18. Proceso de almacenaje de gases según reivindicación 17 **caracterizado** porque la temperatura de almacenaje está comprendida en el rango de -195 grados Celsius a +80 grados Celsius.

19. Proceso de almacenaje de gases según reivindicación 17 y 18 **caracterizado** porque se realiza a presiones menores de 76.000 mm de Hg.

15 20. Proceso de almacenaje de gases de acuerdo a las reivindicaciones 17, 18 y 19 **caracterizado** porque el ión metálico es un elemento de los grupos 1 a 17 y combinaciones de 2 a 4 elementos pertenecientes a los grupos 1 a 17 de la tabla periódica, en proporciones que oscilan entre un 1% y 99%.

20 21. Proceso de almacenaje de gases de acuerdo a las reivindicaciones 17, 18, 19 y 20 **caracterizado** porque el ión metálico del compuesto de coordinación es Ni^{2+} , Cu^{2+} ó Pd^{2+} .

22. Proceso de acuerdo a las reivindicaciones 17, 18, 19, 20 y 21 **caracterizados** porque los ligandos orgánicos son la 2-hidroxipirimidina y/o la 4-hidroxipirimidina y/o derivados de los mismos con sustituyentes en posición 5 de tipo halógeno, alquilo, amino, nitrosilo y nitro.

25 23. Proceso de acuerdo a las reivindicaciones 17, 18, 19, 20, 21 y 22 **caracterizados** porque los ligandos orgánicos son combinaciones de 2 a 3 ligandos de entre los siguientes:

e. La 2-hidroxipirimidina.

30 f. Derivados de la 2-hidroxipirimidina con sustituyentes en posición 5 de tipo halógeno, alquilo, amino, nitro, nitrosilo.

g. La 4-hidroxipirimidina.

35 h. Derivados de la 4-hidroxipirimidina con sustituyentes en posición 5 de tipo halógeno, alquilo, amino, nitro, nitrosilo.

40 24. Proceso de almacenaje de gases por polímeros de coordinación microporosos según reivindicaciones 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 y 23 para almacenar hidrógeno, metano, acetileno y mezclas de los mismos.

45

50

55

60

65

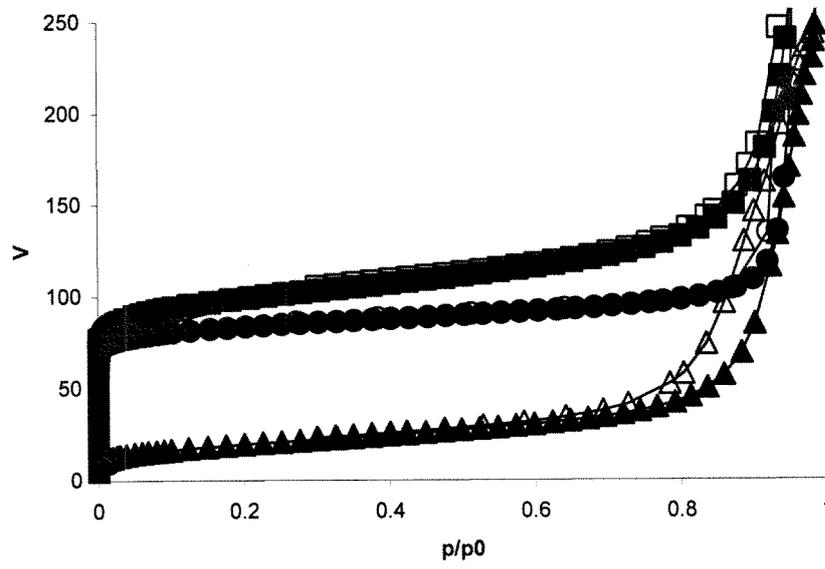


Figura 1

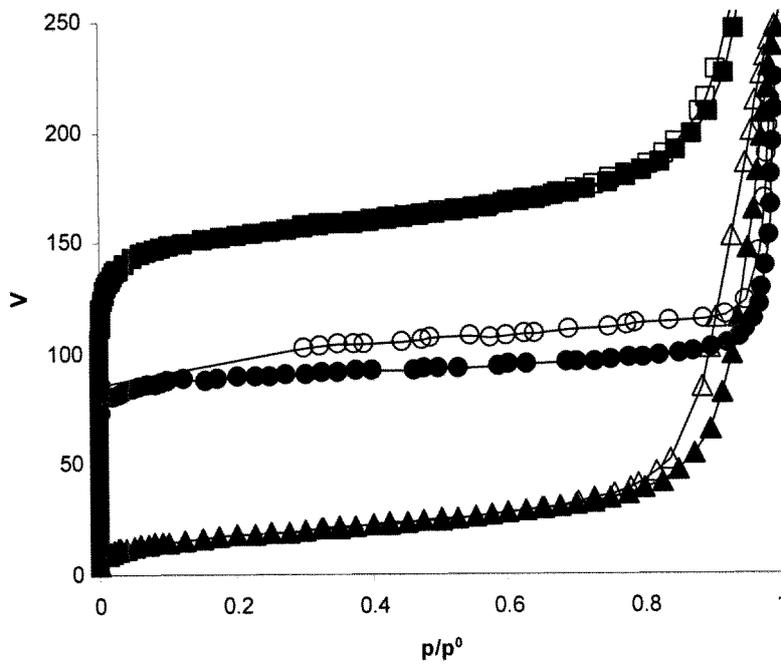


Figura 2

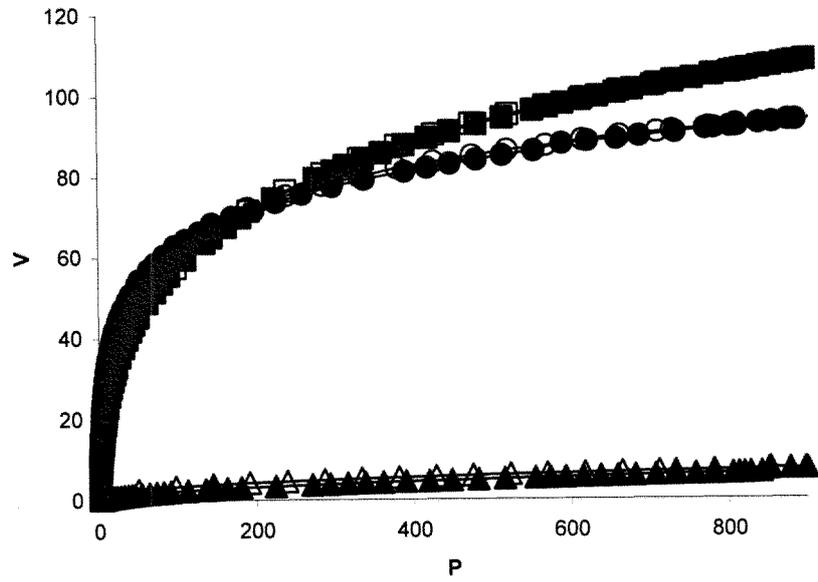


Figura 3

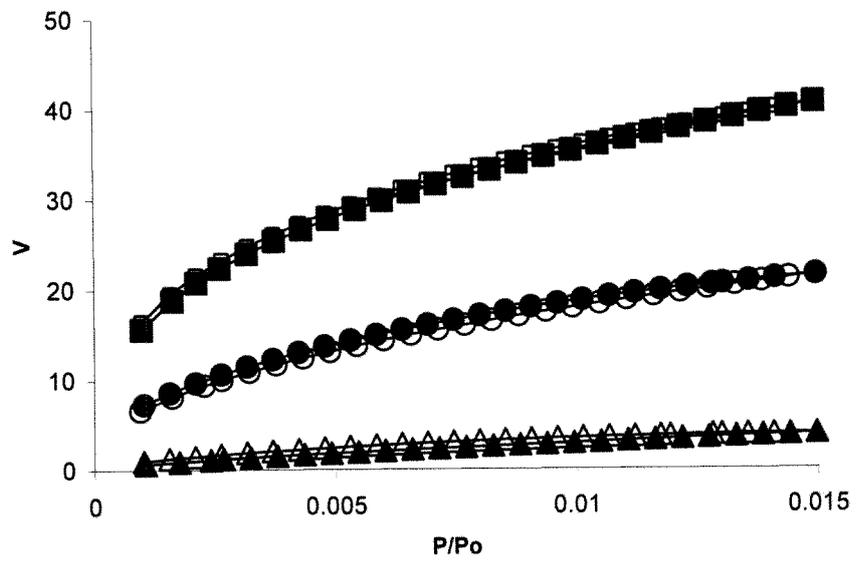


Figura 4



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 265 768

② Nº de solicitud: 200501561

③ Fecha de presentación de la solicitud: 15.06.2005

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **B01D 53/02** (2006.01)
C07F 19/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	BAREA, E. y col. [Cu(4-oxopyrimidinate) ₂ nH ₂ O]: a robust sodalite type metal-organic framework exhibiting a rich host-guest chemistry. Polyhedron, 2003, Vol. 22, páginas 3051-3057. Ver página 3051, apartado 1; página 3056, apartado 3.3.	1,2
X	TABARES, L.C. y col. Cooperative guest inclusion by a zeolite analogue coordination polymer. Sorption behavior with gases and amine and group 1 metal salts. J. Am. Chem. Soc., 2001, Vol. 123, páginas 383-387. Ver páginas 383,385.	1,2
X	NAVARRO, J.A.R. y col. Simple 1:1 and 1:2 complexes of metal ions with heterocycles as building blocks for discrete molecular as well as polymer assemblies. Coordination Chemistry Reviews, 2001, Vol. 222, páginas 219-250. Ver página 233.	1,2
X	BAREA, E. y col. Structure, spectroscopic properties, and reversible solid-to-solid reactions of metal complexes of 5-Nitro-pyrimidin-2-olate. Inorganic Chemistry, 2005, Vol. 44, páginas 1472-1481. Ver página 1473.	1,2
X	MASCHIOCCHI, N. y col. Thermally robust metal coordination polymers: The cobalt, nickel and zinc pyrimidin-2-olate derivatives. Eur. J. Inorg. Chem., 2000, páginas 2507-2515. Ver página 2507, resumen; página 2512, seccion experimental.	1,2

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

31.01.2007

Examinador

M. del Carmen Bautista Sanz

Página

1/1