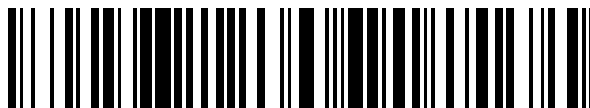


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 078 621**

21 Número de solicitud: 202530125

51 Int. Cl.:

B01J 20/22 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01J 31/16 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
C07F 7/28 (2006.01)
C07C 63/307 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

18.02.2025

43 Fecha de publicación de la solicitud:

15.09.2026

71 Solicitantes:

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA (100,00%)
Avda. Blasco Ibañez, 13
46010 València (Valencia) ES

72 Inventor/es:

CISNEROS REYES, Larisha Yanira;
MARTÍ GASTALDO, Carlos y
MUÑOZ PADIAL, Natalia

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

54 Título: **MÉTODO DE PREPARACIÓN DE UN MATERIAL MONOLÍTICO METAL-ORGÁNICO BASADO EN TITANIO**

57 Resumen:

La presente divulgación se refiere a un método de preparación de un material monolítico metal-orgánico caracterizado porque comprende las siguientes etapas: mezclar un precursor metálico de titanio (IV), una sal de un elemento metálico divalente o trivalente y un ligando tricarboxílico L en un disolvente polar Z para obtener una mezcla de reacción, en donde las concentraciones de precursor metálico de titanio (IV) y la sal de un elemento metálico están entre 0,1 y 3 M; calentar la mezcla de reacción a temperaturas superiores a 80 °C durante al menos 12 horas para obtener una solución coloidal; lavar la solución coloidal con un disolvente; d) centrifugar la solución lavada durante al menos 10 minutos a una fuerza centrífuga relativa de entre 1500 y 4000 g; y dejar secar la solución centrifugada a una temperatura entre 25 y 100 °C en un recipiente. La presente divulgación se refiere también al material monolítico obtenido según el método referido.

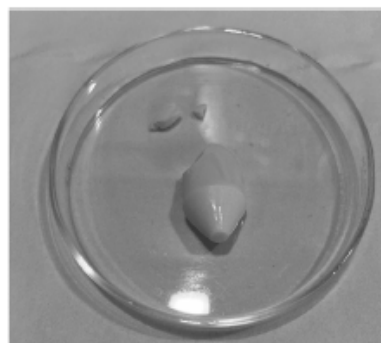


FIG. 1

DESCRIPCIÓN

MÉTODO DE PREPARACIÓN DE UN MATERIAL MONOLÍTICO METAL-ORGÁNICO BASADO EN TITANIO

CAMPO DE LA TÉCNICA

- 5 La presente invención se refiere a un método de preparación de un material monolítico metal-orgánico basado en titanio. Asimismo, la presente invención se refiere también al material monolítico obtenido según el método referido y a un material monolítico metal-orgánico resultado de la combinación de Ti(IV) con otros metales.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 En las últimas dos décadas, la investigación y desarrollo de materiales tipo armazones metal-orgánico (MOFs, del inglés *metal organic frameworks*) ha sido muy exhaustiva, con más de 100 000 estructuras registradas en el Centro Cristalográficos de Datos. Sin embargo, una de las razones por la cual la gran mayoría de estos materiales no han trascendido su aplicación a nivel laboratorio, se debe a la dificultad que presenta su manipulación; ya que de
15 generalmente los MOFs se producen en forma de polvo.

- A nivel industrial, estos polvos tienen varios inconvenientes como son las limitaciones de transferencia de masa, la generación de pérdidas de carga considerables y la falta de una distribución homogénea del flujo en el lecho. Por todo ello, para aplicaciones a gran escala, se prefiere trabajar con estructuras granulares las cuales se pueden modelar en forma de
20 pellets, gránulos, monolitos o películas.

- Con el objeto de cubrir esta necesidad, actualmente hay un creciente interés en la densificación de MOFs a través de métodos de procesado que permitan aumentar su densidad volumétrica manteniendo su elevada área superficial y porosidad. Una de las estrategias utilizadas para densificar estos materiales es a través del modelado de estructuras
25 monolíticas a partir de una dispersión coloidal sol-gel densa. La principal ventaja de estos materiales en forma de monolitos es que se logra mantener su elevada área superficial y porosidad sin recurrir a la adición de agentes químicos externos (surfactantes) o métodos más agresivos de modelado físico (extrusión, pelletizado, granulado, películas) que pudieran ocasionar colapso estructural y/o bloqueo parcial de los poros.

Una estrategia para producir MOFs estructurados es mediante la deposición del material en un soporte polimérico, monolito cerámico, fibras o espumas. Sin embargo, los materiales obtenidos generalmente presentan capacidades de adsorción bajas debido a la incorporación del segundo componente.

- 5 Por ejemplo, en Yao, P. et al. (Green Chemical Engineering, 4 (4), 439-447 (2023)), se describe un material mesoporoso monolítico de titanio en combinación con un polímero (PEG, PVA y PAM) obtenido mediante la fundición congelada en nitrógeno líquido.

Un segundo método empleado es la modelación en forma de pellets mediante compresión mecánica o extrusión. No obstante, la presión de trabajo se debe elegir cuidadosamente ya
10 que en algunos casos esto induce una pérdida de la cristalinidad y microporosidad del material. La introducción de un aglutinante es una alternativa para reducir dicha pérdida, pero eso puede derivar en una disminución de su capacidad de adsorción.

Recientemente, una nueva estrategia consiste en la autogeneración de monolitos a partir de una dispersión coloidal sol-gel. Los monolitos a partir de sol-gel se forman por sí solos y
15 presentan una sola fase a macro y micro escala, lo que aumenta su densidad y resistencia mecánica. La principal ventaja de este método radica en que para formar el monolito no se requiere aglutinantes o elevadas presiones que pudieran comprometer la estructura intrínseca del material. Lo que, en principio, permite mantener intactas sus propiedades de adsorción, porosidad y densidad. Esta técnica involucra cuatro etapas: supersaturación, nucleación,
20 crecimiento y maduración de Ostwald. Las propiedades finales del monolito dependen principalmente del tamaño y cantidad de partículas formadas durante la etapa de nucleación. Por lo que, para lograr las propiedades texturales óptimas del material se requiere un cuidadoso control de ciertos parámetros de síntesis (concentración, disolvente, tiempo de reacción, temperatura de cristalización, moduladores, temperatura de secado).

- 25 En la última década, a través del empleo de esta técnica sol-gel se ha logrado sintetizar monolitos de los siguientes materiales: UiO-66, UiO-66-NH₂, HKUST-1, NU-1000, MIL100(Fe), ZIF-8, ZIP-4, TPB-DMTP, Zr-Fumarato, SRh@ZIF-8, SnO₂@ monoZIF-8y Au@ZIF-67.

Por ejemplo, en Tian et al. (Journal of the American Chemical Society, 2022, 144, 13729-
30 13739) se lograron sintetizar monolitos de HKUST-1 con tamaños de partícula entre 51-73 ± 10nm sin afectar su estructura monolítica. Este material se probó en adsorción de metano mostrando una elevada capacidad de adsorción volumétrica de 259 cm³ (STP) cm³ a 65 bar, lo que lo convirtió en el primer material en alcanzar el objetivo estipulado por el Departamento

de Energía de los Estados Unidos (DOE) para almacenamiento de gas natural. Posteriormente, Madden et al. probó este mismo material para almacenamiento de H₂ obteniendo la capacidad más alta reportada (46 g L⁻¹ a 100 bar y 77K) que emplea densidades reales siguiendo las condiciones DOE.

- 5 En Connolly et al. (Nature Communications, 2019, 10:2345) se sintetizaron monolitos basados en Zirconio denominados _{mono}UiO-66, _{mono}UiO-66-NH₂, _{mono}NU-1000. Entre ellos destaca el _{mono}UiO-66 con capacidad volumétrica para CH₄ de 296 cm³ cm⁻³ a 100 bar, siendo comparable con la adsorción de HKUST-1.

- 10 Un paso muy importante para la aplicación de estos materiales a escala industrial fue obtenido por Çamur et al. (Adv. Mater. 2023, 35, 2209104) al describir el escalado de Zr-Fumarato a escala de multigramo. El escalado de 1L de Zr-Fumarato permitió producir 67 g de producto manteniendo sus propiedades de porosidad y cristalinidad intactas.

- 15 Existe, por lo tanto, una necesidad de una metodología para la fabricación de un material monolítico a partir de materiales heterometálicos basados en otros metales a escala industrial, con elevada eficiencia y bajo coste.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se ha realizado teniendo en cuenta el estado de la técnica y descrito arriba, siendo el objeto de la presente invención un método de preparación de un material monolítico metal-orgánico basado en la combinación de titanio (IV) con otros metálicos

- 20 En un primer aspecto, la presente invención describe un método de preparación de un material monolítico metal-orgánico caracterizado porque comprende las siguientes etapas: a) mezclar un precursor metálico de titanio (IV), una sal de un elemento metálico divalente o trivalente y un ligando tricarboxílico L en un disolvente polar Z para obtener una mezcla de reacción, en donde las concentraciones de precursor metálico de titanio (IV) y la sal de un elemento
- 25 metálico están entre 0,1 y 3 M; b) calentar la mezcla de reacción a temperaturas superiores a 80°C durante al menos 12 horas para obtener una solución coloidal; c) lavar la solución coloidal con un disolvente; d) centrifugar la solución lavada durante al menos 10 minutos a una fuerza centrífuga relativa de entre 1500 y 4000 g; y e) dejar secar la solución centrifugada a una temperatura entre 25 y 100°C en un recipiente.
- 30 En el contexto de la presente invención, un material metal-orgánico se refiere a un tipo de materiales compuestos de iones metálicos o clústeres metálicos conectados entre sí por moléculas orgánicas (ligandos) formando una estructura tridimensional altamente ordenada y

porosa. Un material metal-orgánico según la presente invención es lo que se denomina como MOF (del inglés, *metal-organic framework*).

En el contexto de la presente invención, un material monolítico metal-orgánico se refiere a una estructura de material metal-orgánico (o MOF) generado como una pieza sólida, discreta y continua, a diferencia de estructuras de materiales metal-orgánicos compuestos de partículas o cristales.

En un material monolítico metal-orgánico, la estructura está diseñada para formar un bloque sólido y cohesivo, en lugar de una forma granular o en polvo. Esta estructura puede ser ventajosa en ciertas aplicaciones, donde se necesita un material continuo y robusto o aplicaciones que requiere de un material duradero y de forma estable.

En particular, la concentración de precursor metálico de titanio (IV) y la sal de un elemento metálico (entre 0,1 y 3 M) definidas en la mezcla de reacción junto con la centrifugación de la solución coloidal obtenida, ha permitido a los inventores obtener de manera sorprendente un material monolítico a base de titanio (IV) nunca antes descrito en el estado de la técnica y que es estable. Las características técnicas definidas en el método según la invención permiten, por lo tanto, una densificación óptima del material metal-orgánico obtenido mediante la reacción de precursor metálico con la sal de elemento metálico y la subsecuente solución coloidal para obtener un material monolítico que conserva las elevadas capacidades de adsorción del material en polvo.

En el método según la presente invención, la mezcla definida en la etapa a) puede comprender también un ácido. El ácido actúa como catalizador en el método definido en la presente invención.

Preferiblemente, el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico, ácido benzoico y derivados del mismo.

En el método según la presente invención, el precursor metálico de titanio (IV) se selecciona de una sal de titanio (IV), preferiblemente del grupo que consiste en isopropóxido de Ti(IV), metóxido de Ti(IV), etóxido de Ti(IV), n-propóxido de Ti(IV), n-butóxido de Ti(IV), isopropóxido de trietanolaminato-Ti(IV), tert-butóxido de Ti(IV), oxo di-acetilacetato de Ti(IV), tetracloruro de Ti(IV), dicloruro de bis(ciclopentadienil)-Ti(IV), tricloruro de ciclopentadienil-Ti(IV), oxosulfato de Ti(IV) o un compuesto polinuclear de Ti(IV) estable al aire tal como un complejo hexanuclear de Ti(IV).

La combinación de titanio (IV) con metales divalentes o trivalentes variando identidad y proporción relativa en la estructura del material monolítico metal-orgánico permite proporcionar una familia de monolitos estables y con propiedades ventajosas.

En particular, el elemento metálico divalente o trivalente se puede seleccionar del grupo que

- 5 consiste en magnesio, calcio, estroncio, bario, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, cadmio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio y combinaciones de éstos. Éstos metales divalentes o trivalentes se encuentran en su valencia correspondiente, es decir, el elemento metálico divalente o trivalente se puede seleccionar del grupo que consiste en
- 10 magnesio (II), calcio (II), estroncio (III), bario (II), vanadio (III), cromo (II), cromo (III), manganeso (II), manganeso (III), hierro (II), hierro (III), cobalto (II), cobalto (III), níquel (II), níquel (III), cobre (II), zinc (II), cadmio (II), lantano (III), cerio (III), praseodimio (III), neodimio (III), prometio (III), samario (III), europio (III), gadolinio (III), terbio (III), disprosio (III), holmio (III), erbio (III), tulio (III), iterbio (III), lutecio (III) y combinaciones de éstos.

- 15 Además, en el método según la presente invención, la sal de un elemento metálico divalente o trivalente es preferiblemente un fluoruro, cloruro, bromuro, ioduro, nitrato, perclorato, tetrafluoroborato, isocianato, hidróxido, acetato, benzoato, sulfato o carbonato.

La relación molar entre el ácido y la sal de un elemento metálico divalente o trivalente es preferiblemente de entre 5 y 500 equivalentes, es decir, por cada 5 a 500 moles de ácido, hay

20 un mol de elemento metálico divalente o trivalente. De forma preferida, la relación molar es de entre 10 y 200, más preferiblemente entre 50 y 100.

De forma más preferida, el disolvente polar Z se selecciona del grupo que consiste en N,N-dimetilformamida, N,N-diethylformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona, metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, agua y combinaciones de estos. La elección de uno u otro

25 disolvente condiciona la estructura final del material monolítico.

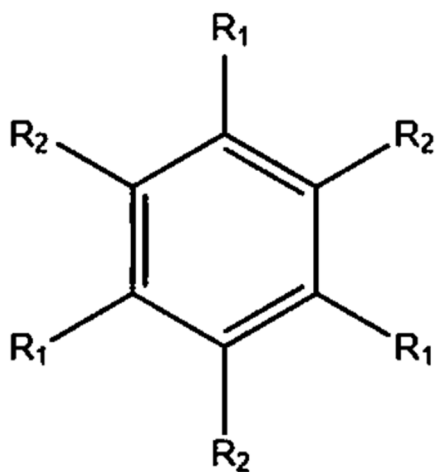
En el método según la presente invención, el precursor de Ti(IV) y la sal de un elemento metálico divalente o trivalente están preferiblemente en una proporción molar comprendida entre 99:1 y 15:85, de manera más preferible entre 99:1 y 50:50.

Preferiblemente, en el método según la presente invención, el ligando tricarbóxico L se

30 selecciona entre un ácido aril-C₆ tricarbóxico, un ácido aril-C₃N₃ tricarbóxico o un derivado de los mismos del tipo ácido (aril-C'₆)₃-aril-C₆ tricarbóxico o (aril-C'₆)₃-aril-C₃N₃ tricarbóxico.

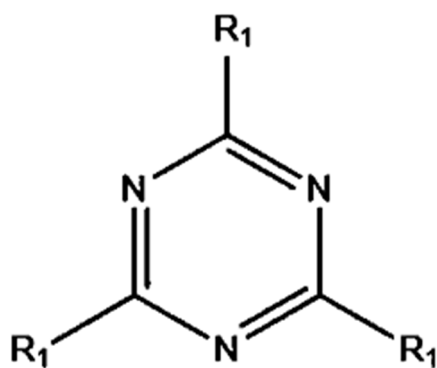
De forma más preferida, el ligando tricarboxílico L presenta una de las siguientes estructuras A, B, C o D, en donde

A es un aril- C_6 tricarboxílico:



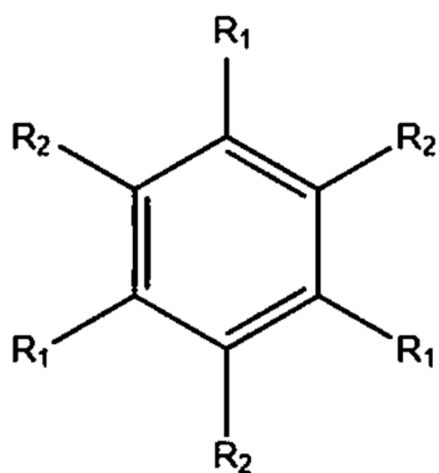
donde R_1 es $-COOH$ y R_2 se selecciona del grupo $-H$, C_1-C_5 alquilo, $-NH_2$, $-OH$, NO_2 , $-COOH$ y halógeno

B es un aril- C_3N_3 tricarboxílico:

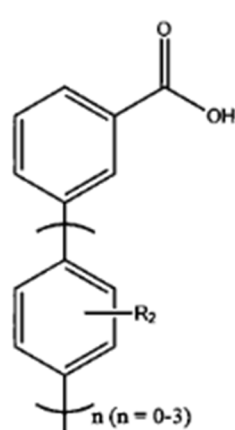
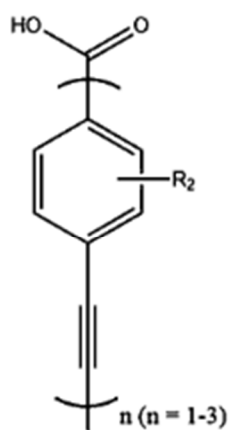
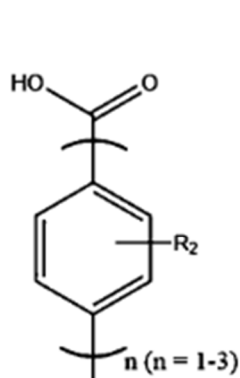


donde R_1 es $-COOH$

C es un $(\text{aryl-}C'_6)_3\text{-aryl-}C_6$ tricarboxílico:

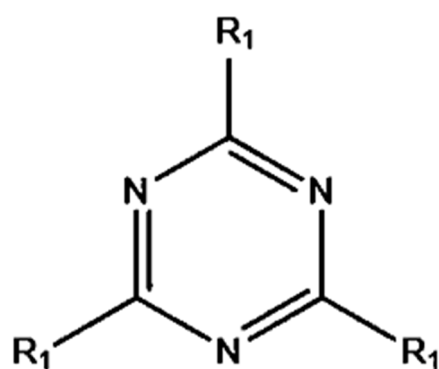


donde R_1 se selecciona entre:

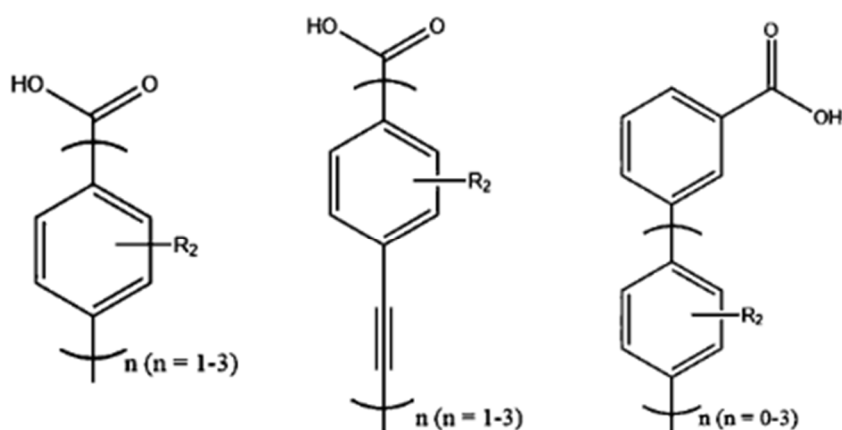


y R_2 se selecciona del grupo -H, C_1 - C_5 alquilo, $-NH_2$, $-OH$, NO_2 , $-COOH$ y halógeno

D es un (aril- C'_6)₃-aril- C_3N_3 tricarboxílico



donde R_1 se selecciona entre:



y R_2 se selecciona del grupo -H, C_1 - C_5 alquilo, $-NH_2$, $-OH$, NO_2 , $-COOH$ y halógeno.

De forma más preferible, el ligando tricarboxílico L es el ácido 1,3,5-benceno-tricarboxílico o ácido trimésico.

- 5 En otra realización, en el método según la presente invención, la relación estequiométrica entre la sal de un elemento metálico divalente o trivalente y el ligando tricarboxílico L está comprendida entre 1:1 y 1:6.

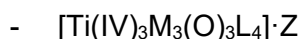
De manera preferida, en el método según la presente invención, la mezcla de reacción se calienta a temperaturas entre $80^\circ C$ y $200^\circ C$.

- 10 De manera preferida, en el método según la presente invención, la mezcla de reacción es calentada entre 12 y 72 horas.

De manera preferida, en el método según la presente invención, el precursor metálico de Ti(IV) es un sólido metal-orgánico heterometálico de Ti(IV), un MOF de Ti(IV).

- 15 En un segundo aspecto de la presente invención, se describe también el material monolítico metal-orgánico obtenido según el método descrito anteriormente.

- Además, en un tercer aspecto de la presente invención, se describe también un material monolítico metal-orgánico de Ti(IV) caracterizado por que comprende un ligando tricarboxílico L como parte orgánica del compuesto metal-orgánico, Ti(IV), y al menos un metal divalente o trivalente M, en donde el Ti(IV) y el al menos el metal divalente o trivalente M están distribuidos homogéneamente a nivel atómico en la estructura del compuesto metal-orgánico; en donde el compuesto metal-orgánico de Ti(IV) presenta una fórmula general seleccionada entre una de las siguientes:
- 20



en donde

M se selecciona del grupo de cationes que consiste en Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} o combinaciones de éstos;

L es un ligando tricarboxílico; y

Z es una molécula de N,N'-dimetilformamida, N,N'-dietilformamida, N,N'-dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona, metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, o agua;

el tamaño de partícula del material es inferior a 200 nm; y además la densidad del material es al menos un 40% de la densidad del mismo material en forma de monocristal.

En el contexto de la presente invención, por “distribución homogénea a nivel atómico” de los átomos metálicos se entiende que la proporción atómica entre los diferentes metales integrados en el sólido es la misma independientemente de la zona del sólido cristalino que se examine.

En el contexto de la presente invención, por “monocristal” se entiende un material sólido en donde los átomos, iones o moléculas se disponen en un patrón continuo, ordenado y repetitivo a lo largo de toda la estructura. Un monocristal está compuesto por un solo cristal, lo que significa que todos sus átomos o moléculas están dispuestos en un patrón regular y periódico abarcando todo el material. Además, la disposición atómica está libre de defectos tal y como dislocaciones, límites de grano u otros defectos que pueden estar presentes en los materiales policristalinos.

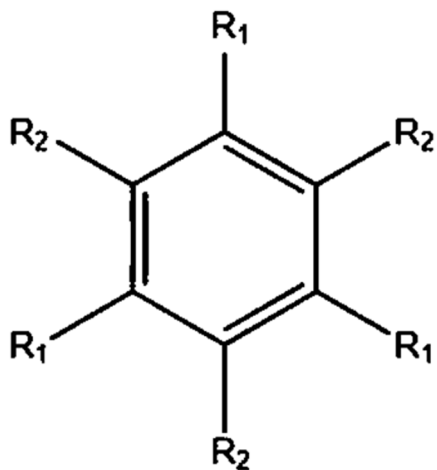
Por lo tanto, según la presente invención, el material monolítico propuesto tiene una densidad de al menos un 40% de la densidad que tendría el mismo material en forma de monocristal.

Además, en la fórmula general $[\text{Ti(IV)}_3\text{M}_3(\text{O})_3\text{L}_4]\cdot\text{Z}$ del material monolítico definido en la presente invención, el Ti(IV) y el al menos un metal divalente o trivalente están en una relación molar Ti(IV):M comprendida entre 50:50 y 99:1.

En una realización preferida, el ligando tricarboxílico L se selecciona del grupo que consiste en un ácido aril- C_6 tricarboxílico, un ácido aril- C_3N_3 tricarboxílico o un derivado de los mismos, del tipo ácido $(\text{aril-C}'_6)_3\text{-aril-C}_6$ tricarboxílico o ácido $(\text{aril-C}'_6)_3\text{-aril-C}_3\text{N}_3$ tricarboxílico.

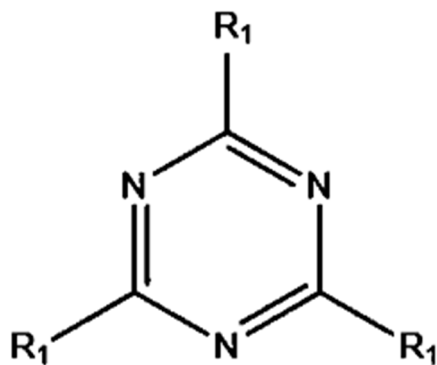
De forma más preferida, el ligando tricarboxílico L presenta una de las siguientes estructuras A, B, C o D, en donde

A es un aril- C_6 tricarboxílico:



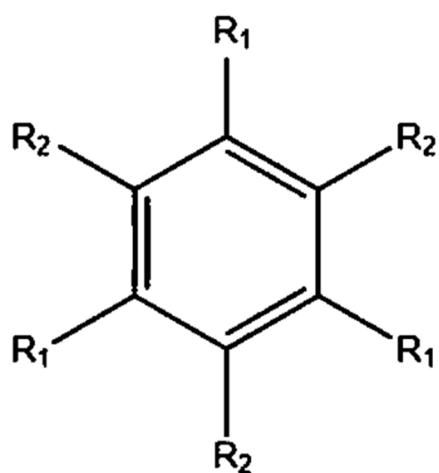
donde R_1 es $-COOH$ y R_2 se selecciona del grupo $-H$, C_1-C_5 alquilo, $-NH_2$, $-OH$, NO_2 , $-COOH$ y halógeno

B es un aril- C_3N_3 tricarboxílico

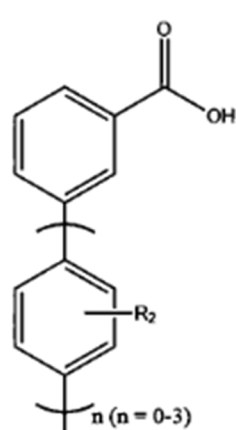
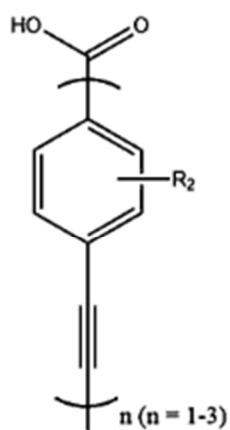
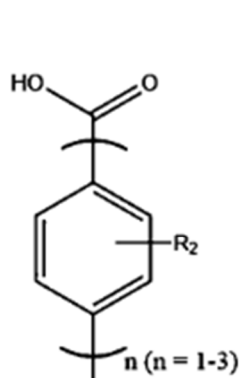


donde R_1 es $-COOH$

C es un $(\text{aryl-}C'_6)_3\text{-aryl-}C_6$ tricarboxílico

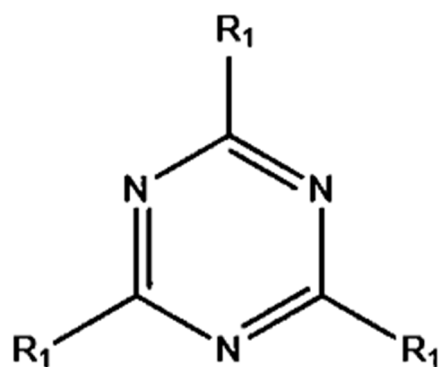


donde R_1 se selecciona entre:

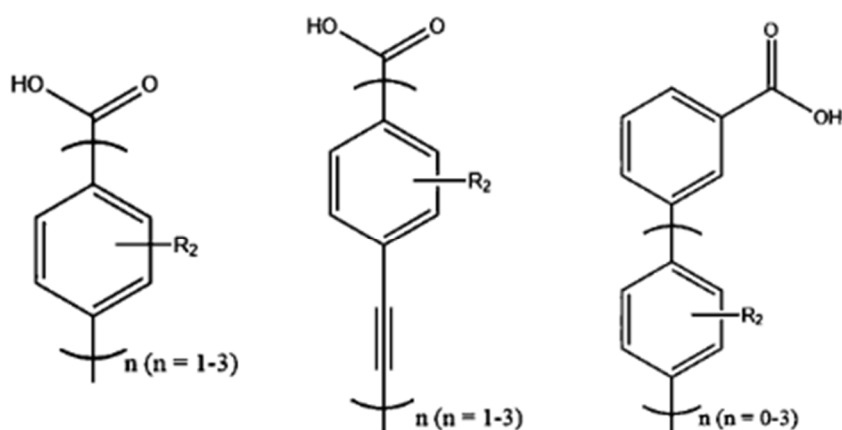


y R_2 se selecciona del grupo -H, C_1 - C_5 alquilo, $-NH_2$, $-OH$, NO_2 , $-COOH$ y halógeno

D es un (aril- C'_6)₃-aril- C_3N_3 tricarboxílico:



donde R_1 se selecciona entre:



y R_2 se selecciona del grupo -H, C_1 - C_5 alquilo, $-NH_2$, $-OH$, NO_2 , $-COOH$ y halógeno.

Además, de manera más preferida, el ligando tricarboxílico L es el ácido 1,3,5-benceno-tricarboxílico o ácido trimésico.

- 5 El método descrito, la forma de preparación del material monolítico y el propio material monolítico suponen una mejora del estado del arte.

En particular, no se ha descrito anteriormente un ejemplo de monolito heterometálico basado en Titanio (IV) empleando la metodología sol-gel, según el método definido en la presente invención.

- 10 Además, se ha logrado la densificación del material metal-orgánico (tipo MOF) en forma de monolitos sin recurrir a la adición de agentes químicos externos (surfactantes) o métodos más agresivos de modelado físico (extrusión, pelletizado, granulado, películas), que pudieran ocasionar colapso estructural y/o bloqueo parcial de los poros.

- 15 Asimismo, los monolitos heterometálico de titanio (IV) se sintetizan en una única etapa (*one-pot reaction*) mejorando a su vez la porosidad, aumentando la densidad y resistencia mecánica con respecto a su análogo en polvo.

- También se hace notar que, con el método aquí descrito, se pueden preparar estructuras tipo monolito de materiales metal-orgánicos (MOFs) basados en $Ti(IV)$ -M ($M = Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) con alta estabilidad química en medio ácido/básico y elevadas porosidades de hasta $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Se pueden obtener materiales con formulaciones variables mediante el control directo de la proporción del $Ti(IV)$ y el resto de metales en el material, no limitándose únicamente a
- 20

combinaciones binarias, pudiéndose combinar titanio con hasta 5 tipos de metales diferentes en el mismo material.

Además, el método aquí descrito favorece un preciso control sobre la distribución del tamaño de las nanopartículas que van desde una decena de nanómetros hasta 200 nm, permitiendo controlar de manera óptima el control del crecimiento del cristal para formar un material metal-orgánico estructurado. Asimismo, se ha logrado modular de forma directa sus propiedades de: porosidad, resistencia mecánica, estabilidad química, propiedades ópticas, electrónicas y catalíticas. Estas propiedades optimizadas directamente en estructuras monolíticas son las que marcan la diferencia de estos sistemas en aplicaciones de almacenamiento, separación y catálisis con lo que, con un mismo método de producción, podemos conseguir materiales de relevancia en múltiples aplicaciones con bajo coste de producción.

Asimismo, al partir de formulaciones optimizadas a ratios estequiométricos y de reactivos orgánicos comerciales se minimiza el coste de producción, traducándose en una mayor facilidad para trasladar su síntesis a escala industrial, la cual se ha comprobado a nivel planta piloto (10L).

Estas y otras propiedades intrínsecas a los materiales monolíticos metal-orgánicos basados en Ti(IV) los hace relevantes para su uso, de acuerdo con un cuarto aspecto de la invención, en la captura y almacenamiento de gases, generación de combustibles solares, degradación fotoactivada, fotoreducción de CO₂, purificación de aguas o degradación de compuestos organofosforados.

En un quinto aspecto de la invención, los materiales monolíticos metal-orgánicos basados en Ti(IV) pueden usarse también como componente o parte de un componente electrónico, o como recubrimiento poroso o fotoactivo para el control de contaminantes.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Las anteriores y otras características y ventajas se comprenderán más plenamente a partir de la siguiente descripción detallada de unos ejemplos de realización, meramente ilustrativa y no limitativa, con referencia a las figuras que la acompañan, en los que:

FIG. 1: Imagen óptica de la estructura monolítica de MUV-10(Ca), mostrando que mantiene la forma del recipiente donde fue preparado.

FIG. 2: Difractograma de rayos X del polvo del material monolítico MUV-10(Ca).

FIG. 3: Imágenes de SEM (3A) y distribución de tamaños de partícula (3B) del monolito de la familia MUV-10 (Ca)_{monoA}.

FIG. 4: Isoterma de adsorción de N₂ a 77K del monolito de la familia MUV-10 (Ca)_{monoB}.

FIG. 5: Distribuciones del tamaño de poro de MUV-10(Ca) obtenidas por porosimetría de Hg que muestran las variaciones en la porosidad meso (20-500 Å de diámetro) y macro (> 500 Å de diámetro) entre los materiales monolíticos y el polvo.

FIG. 6: Distribuciones del tamaño de poro de MUV-10 (Ca) obtenidas por porosimetría de Hg que muestran las variaciones en la porosidad meso (20-500 Å de diámetro) y macro (> 500 Å de diámetro) entre los materiales monolíticos de distinto tamaño de partícula.

FIG. 7: Medición de propiedades mecánicas de los monolitos MUV-10 (Ca) mediante las curvas de carga-desplazamiento obtenidas utilizando un nanoindentador tipo Berkovich para MUV-10 (Ca)_{monoA} intercambiado con DMF (20nm) (FIG. 7A), MUV-10 (Ca)_{monoB} intercambiado con metanol (20nm) (FIG. 7B) y MUV-10 (Ca)_{monoC} (intercambiada con metanol (135 nm) (FIG. 7C).

15 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

A continuación, se describen realizaciones particulares preferidas para llevar a cabo la presente invención, en particular un ejemplo basado en la obtención de un monolito heterometálico de la familia MUV-10 (Ca).

El proceso aquí descrito permite obtener monolitos heterometálicos basados en Titanio en una única etapa, evitando el empleo de agentes externos (surfactantes) y/o métodos mecánicos (altas presiones) que pudieran afectar negativamente sus propiedades de adsorción. Los resultados que se muestran a continuación se enfocan en el material MUV-10(Ca) como reacción modelo, pero la presente invención aplica a todo tipo de materiales metal-orgánicos heterometálicos basados en Ti(IV)-M, tal y como se ha descrito anteriormente.

De forma general, la síntesis de monolitos de MUV-10 (Ca) se prepara por reacción estequiométrica de precursores metálicos de Ti(IV) y una sal de CaCl₂ con ácido trimésico en una mezcla de DMF y ácido acético. Esta mezcla de reacción se calienta entre 80-120°C, preferiblemente 120°C durante 6-48 horas, preferentemente 48hrs. Posteriormente, la solución coloidal se lava con DMF y/o metanol, se centrifuga (3500 rpm, 1718 g) en el

recipiente deseado y finalmente, se deja secar a 25 cuando se lava con metanol y a 40-60°C en el caso de lavados con DMF. El material resultante se aísla en forma de monolito (FIG. 1).

Los resultados de Difracción de Rayos X de polvo confirman la presencia de picos característicos de la estructura cristalina de la familia de materiales MUV-10 (FIG. 2). Es importante resaltar que el tamaño de partícula del material obtenido es de escala nanométrica, lo cual presenta ventajas significativas en comparación con sus equivalentes micrométricos. En primer lugar, la reducción del tamaño de partícula a la escala nanométrica puede contribuir a una mejor accesibilidad a los poros, lo que podría mejorar la capacidad de adsorción y una mayor interacción con las moléculas huésped, siendo ideal para aplicaciones de almacenamiento de gases o captura de CO₂.

Además, los MOFs nanométricos pueden mejorar las propiedades de dispersión en medios líquidos y sólidos, lo que resulta beneficioso en aplicaciones catalíticas, ya que permite una distribución más homogénea. Otra ventaja clave es la mayor velocidad de difusión molecular dentro de los poros acelerando los procesos de adsorción, desorción y reacción química. También, los MOFs nanométricos tienen mayor potencial en aplicaciones biomédicas, como en la liberación controlada de fármacos, debido a su capacidad para ingresar y actuar a nivel celular, característica que sus contrapartes micrométricas no logran con la misma eficacia.

Por todo ello, es muy importante tener control sobre el tamaño de partícula del material. Siendo clave garantizar su producción a gran escala manteniendo una distribución homogénea del tamaño de partícula menor a 100 nm. En el ejemplo mostrado en la FIG. 3, se puede observar que el tamaño de partícula media es de 20 nanómetros con una distribución homogénea.

Las propiedades de adsorción de nitrógeno del material se presentan en la FIG. 4. A partir de esta figura, es posible inferir que la isoterma corresponde a un Tipo IV, caracterizada por una alta adsorción a valores de presión relativa (P/P_0) inferiores a 0.1, lo cual sugiere una notable microporosidad (<2 nm). Así mismo, se observa una significativa adsorción de N₂ a presiones comparativamente elevadas ($P/P_0 > 0.8$), lo que indica la presencia de mesoporosidad (2-50 nm). Estos resultados confirman que a la autogeneración del monolito no afectan las propiedades de adsorción del material en polvo, obteniendo una elevada área superficial BET de 604 m²g⁻¹.

Las medidas de densidad fueron realizadas con porosimetría de Hg.

El cálculo de la densificación fue obtenido a partir de cálculos respecto a la densidad del monocristal (en inglés, *single crystal*) que es de $1,039 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

- 5 La densidad en los monolitos de MOF es un factor crucial para determinar su eficiencia en diversas aplicaciones, especialmente en aquellas que requieren una alta capacidad de adsorción, como el almacenamiento de gases y la captura de CO_2 . Un monolito de MOF con alta densidad presenta una mayor cantidad de material activo por unidad de volumen, lo que incrementa su capacidad de adsorción en espacios limitados, ideal para dispositivos compactos. Además, una mayor densidad mejora la integridad estructural del monolito, permitiendo que mantenga su forma y funcionalidad bajo condiciones operativas exigentes de presión y temperatura. Por lo tanto, controlar y optimizar la densidad en monolitos de MOF es esencial para maximizar su desempeño y viabilidad en aplicaciones industriales.
- 10
- 15 En la Tabla 1 se presentan los resultados del cálculo de la densidad aparente (ρ_{bulk}) de las muestras obtenidos mediante porosimetría de Hg. Derivado de estos resultados se puede inferir que el intercambio con disolventes de alto punto de ebullición, como el DMF, permite mejorar la densificación del material hasta un 92% respecto a la densidad teórica del monocristal (o *single crystal*).

Muestra	Solvente de intercambio	Tamaño de partícula /nm	$\rho_{\text{bulk}} / \text{gcm}^{-3}$	Densificación /%
MUV-10(Ca)monoA	DMF	20 ± 9	0,96	92,3
MUV-10(Ca)monoB	MeOH	20 ± 9	0,593	57
MUV-10(Ca)monoC	MeOH	135 ± 40	0,48	46,2

20 Tabla 1. Propiedades texturales de monolitos MUV-10 (Ca)

- Para estudiar más a fondo la densidad y la distribución de tamaño de poro (PSD) en la región del meso y macroporo se emplea la porosimetría de Hg. La FIG. 5 muestra las variaciones en meso (2–50 nm de diámetro) y macro (> 50 nm de diámetro) porosidad entre los materiales densificados y el polvo. Como ya se ha indicado, un factor determinante para la obtención de materiales altamente densificados es el control del tamaño de partícula. En la FIG. 6 se observa como el tamaño de partícula de los materiales influye directamente en las variaciones de meso y macroporo. Resulta de especial interés sintetizar materiales con tamaño de partícula menor a 100 nm ya que, a su vez, presentan una densidad aparente mayor.
- 25

Precisamente, una de las ventajas más importantes de la densificación de MOF mediante la técnica sol-gel radica en que estos materiales mantienen una alta porosidad y, al mismo tiempo, poseen la densidad adecuada que les permite soportar fuerzas externas sin comprometer su capacidad de adsorción o catalítica.

5

Por último, para medir las propiedades mecánicas de los monolitos a nivel nanométrico, se utilizó la técnica de nanoindentación. En la FIG. 7 se muestran los resultados de las mediciones utilizando un nanoindentador tipo Berkovich para las muestras MUV-10(Ca)_{mono}. Estos resultados son consistentes con los de porosimetría de Hg y confirman que monolitos con tamaños de partícula inferiores a 100 nm presentan una mayor resistencia mecánica.

10

Propiedades como el módulo de elasticidad y la dureza son parámetros críticos que ayudan a comprender el comportamiento de estos materiales en condiciones de operación que involucren resistencia a cargas y/o presiones. En la Tabla 2 se detallan los resultados de la determinación del módulo elástico (E, GPa) y la dureza (H, GPa) utilizando un nanoindentador tipo Berkovich.

15

Muestra	Módulo de Young, E /GPa	Dureza, H /GPa
MUV-10(Ca)monoA	5,4 ± 0,4	0,20 ± 0,03
MUV-10(Ca)monoB	2,7 ± 0,2	0,09 ± 0,001
MUV-10(Ca)monoC	0,35 ± 0,02	0,012 ± 0,001

Tabla 2. Propiedades mecánicas de los monolitos MUV-10 (Ca) calculados a partir de los datos de nanoindentación de Berkovich.

La dureza (H, GPa) y el módulo de Young (E, GPa), se calcularon a partir de los datos de nanoindentación Berkovich. Los valores medios y las desviaciones estándar se calcularon a partir de un rango de profundidad de indentación de 300-4500 nm. Se excluyeron las mediciones obtenidas en el rango de penetración por debajo de 250 nm para eliminar errores debidos a defectos en la superficie/artefactos en la punta.

20

Como se puede observar, los monolitos con tamaño de partícula menor a 100 nm mejoran en un orden de magnitud las propiedades mecánicas. Esta capacidad de los monolitos de MOFs para soportar tensiones y mantener su estructura porosa sin colapsar es fundamental para aplicaciones de almacenamiento y transporte de gases donde se requiere una combinación de resistencia y durabilidad.

25

El alcance de la presente invención está definido en las reivindicaciones adjuntas.

30

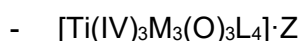
REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un material monolítico metal-orgánico caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
 - a) mezclar un precursor metálico de titanio (IV), una sal de un elemento metálico divalente o trivalente y un ligando tricarboxílico L en un disolvente polar Z para obtener una mezcla de reacción, en donde las concentraciones de precursor metálico de titanio (IV) y la sal de un elemento metálico están entre 0,1 y 3 M;
 - b) calentar la mezcla de reacción a temperaturas superiores a 80°C durante al menos 12 horas para obtener una solución coloidal;
 - 10 c) lavar la solución coloidal con un disolvente;
 - d) centrifugar la solución lavada durante al menos 10 minutos a una fuerza centrífuga relativa de entre 1500 y 4000 g; y
 - e) dejar secar la solución centrifugada a una temperatura entre 25 y 100°C en un recipiente.
2. El método según la reivindicación 1, en donde en la mezcla definida en la etapa a) se añade
 - 15 también un ácido.
3. El método según las reivindicaciones 1 o 2, en donde el precursor metálico de titanio (IV) se selecciona del grupo que consiste en isopropóxido de Ti(IV), metóxido de Ti(IV), etóxido de Ti(IV), n-propóxido de Ti(IV), n-butóxido de Ti(IV), isopropóxido de trietanolaminato-Ti(IV), tert-butóxido de Ti(IV), oxo di-acetilacetonato de Ti(IV), tetracloruro de Ti(IV), dicloruro de
 - 20 bis(ciclopentadienil)-Ti(IV), tricloruro de ciclopentadienil-Ti(IV), oxosulfato de Ti(IV) o un compuesto polinuclear de Ti(IV) estable al aire tal como un complejo hexanuclear de Ti(IV).
4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el elemento metálico divalente o trivalente se selecciona del grupo que consiste en magnesio, calcio, estroncio, bario, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, cadmio,
 - 25 lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio y combinaciones de éstos.
5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la sal de un elemento metálico divalente o trivalente es un fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, nitrato, perclorato, tetrafluoroborato, isocianato, hidróxido, acetato, benzoato, sulfato o carbonato.

6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en donde el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico, ácido benzoico y derivados del mismo.
7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en donde la relación molar entre el ácido y la sal de un elemento metálico divalente o trivalente es de entre 5 y 500 equivalentes.
8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el disolvente polar Z se selecciona del grupo que consiste en N,N-dimetilformamida, N,N-dietilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona, metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, agua y combinaciones de estos.
9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el precursor de Ti(IV) y la sal de un elemento metálico divalente o trivalente están en una proporción molar comprendida entre 99:1 y 15:85.
10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el ligando tricarboxílico L se selecciona entre un ácido aril-C₆ tricarboxílico, un ácido aril-C₃N₃ tricarboxílico o un derivado de los mismos del tipo ácido (aril-C'₆)₃-aril-C₆ tricarboxílico o ácido (aril-C'₆)₃-aril-C₃N₃ tricarboxílico.
11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación estequiométrica entre la sal de un elemento metálico divalente o trivalente y el ligando tricarboxílico L está comprendida entre 1:1 y 1:6.
12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla de reacción se calienta a temperaturas entre 80 y 200°C.
13. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla es calentada entre 12 y 72 horas.
14. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el precursor metálico de Ti(IV) es un sólido metal-orgánico heterometálico de Ti(IV).
15. Material monolítico metal-orgánico obtenido según el método definido en las reivindicaciones 1 a 14.
16. Material monolítico metal-orgánico de Ti(IV) caracterizado por que

comprende un ligando tricarboxílico L como parte orgánica del compuesto metal-orgánico, Ti(IV), y al menos un metal divalente o trivalente M, en donde el Ti(IV) y el al menos el metal divalente o trivalente M están distribuidos homogéneamente a nivel atómico en la estructura del compuesto metal-orgánico;

- 5 el compuesto metal-orgánico de Ti(IV) presenta una fórmula general seleccionada entre una de las siguientes:



en donde

- 10 M se selecciona del grupo de cationes que consiste en Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} o combinaciones de éstos;

L es un ligando tricarboxílico; y

- 15 Z es una molécula de N,N'-dimetilformamida, N,N'-dietilformamida, N,N'-dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona, metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, o agua;

el tamaño de partícula del material es inferior a 200 nm; y además

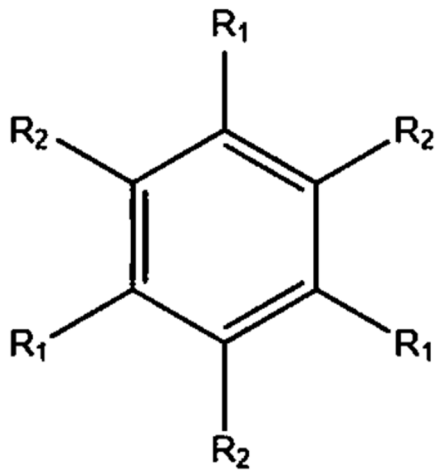
la densidad del material es al menos un 40% de la densidad del mismo material en forma de monocristal.

- 20 17. El material según la reivindicación 16, en donde en la fórmula general $[\text{Ti(IV)}_3\text{M}_3(\text{O})_3\text{L}_4]\cdot\text{X}$, el Ti(IV) y el al menos un metal divalente o trivalente están en una relación molar Ti(IV):M comprendida entre 50:50 y 99:1.

- 25 18. El material según las reivindicaciones 16 o 17, en donde el ligando tricarboxílico L se selecciona del grupo que consiste en un ácido aril- C_6 tricarboxílico, un ácido aril- C_3N_3 tricarboxílico o un derivado de los mismos, del tipo $(\text{aril-C}'_6)_3\text{-aril-C}_6$ tricarboxílico o ácido $(\text{aril-C}'_6)_3\text{-aril-C}_3\text{N}_3$ tricarboxílico.

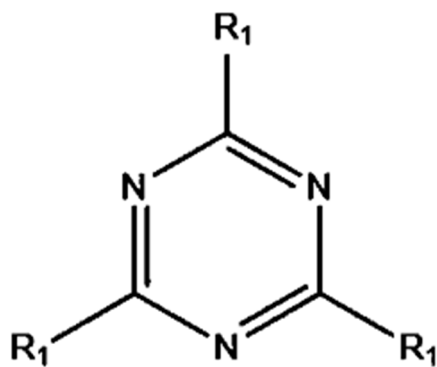
19. El material según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en donde el ligando tricarboxílico L presenta una de las siguientes estructuras A, B, C o D, en donde

A:



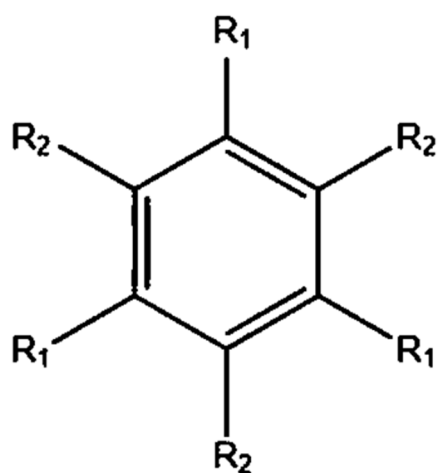
donde R₁ es -COOH y R₂ se selecciona del grupo -H, C₁-C₅ alquilo, -NH₂, -OH, NO₂, -COOH y halógeno

B:

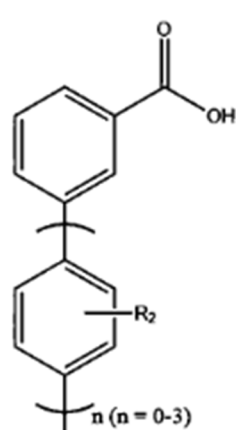
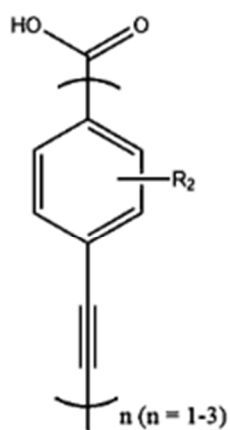
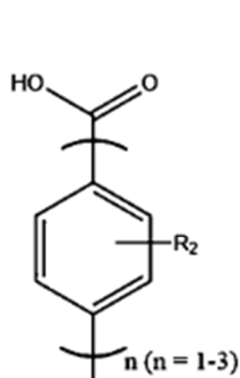


donde R₁ es -COOH

C:

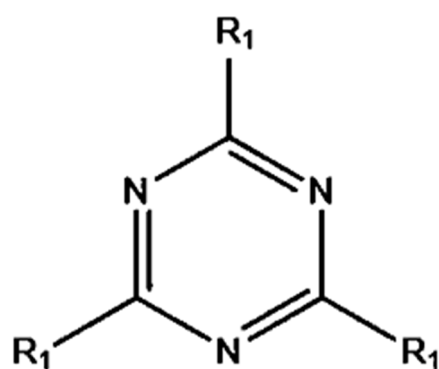


donde R_1 se selecciona entre:

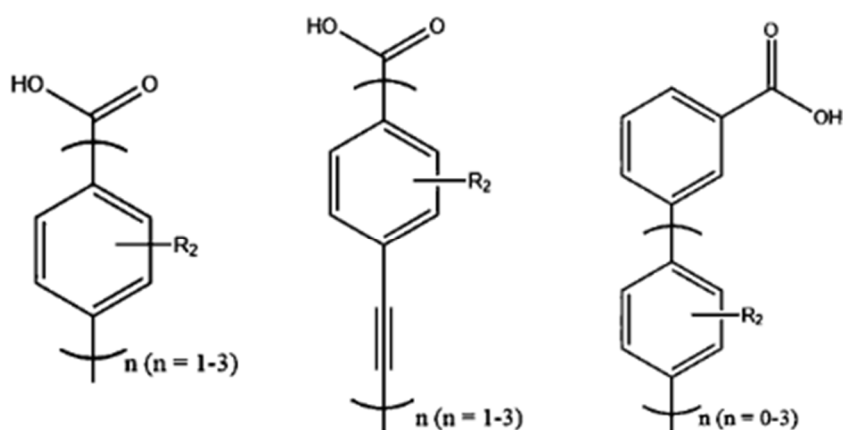


y R_2 se selecciona del grupo -H, C_1 - C_5 alquilo, $-NH_2$, $-OH$, NO_2 , $-COOH$ y halógeno

D:



donde R_1 se selecciona entre:



y R_2 se selecciona del grupo $-\text{H}$, $\text{C}_1\text{-C}_5$ alquilo, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, NO_2 , $-\text{COOH}$ y halógeno.

20. El material según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, en donde el ligando tricarbóxico L es el ácido 1,3,5-benceno-tricarboxílico.

5 21. Uso de un material según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 20 para captura y almacenamiento de gases, generación de combustibles solares, degradación fotoactivada, fotoreducción de CO_2 , purificación de aguas y/o degradación de compuestos organofosforados.

10 22. Uso de un material según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 20 como componente o parte de un componente electrónico, o como recubrimiento poroso o fotoactivo para el control de contaminantes.



FIG. 1

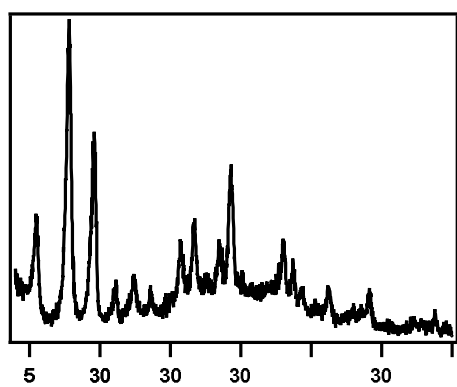
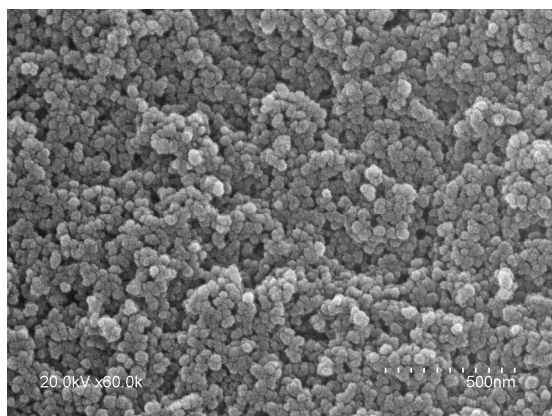


FIG. 2

A



B

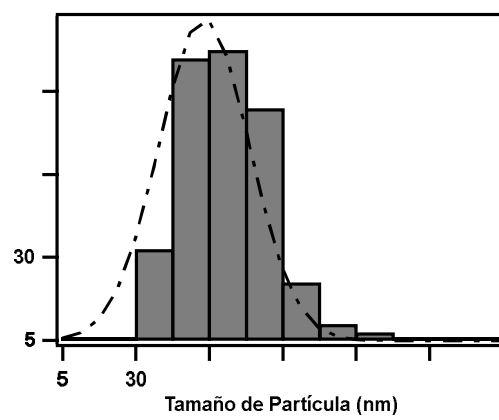


FIG. 3

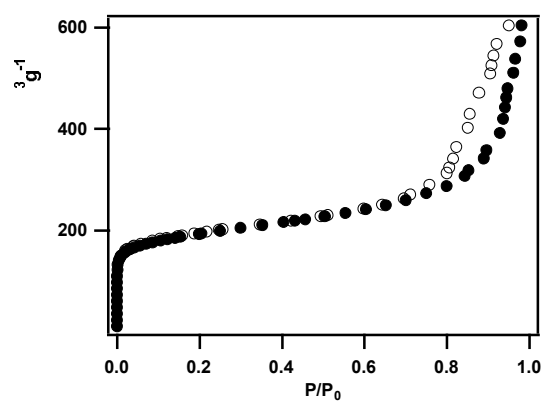


FIG. 4

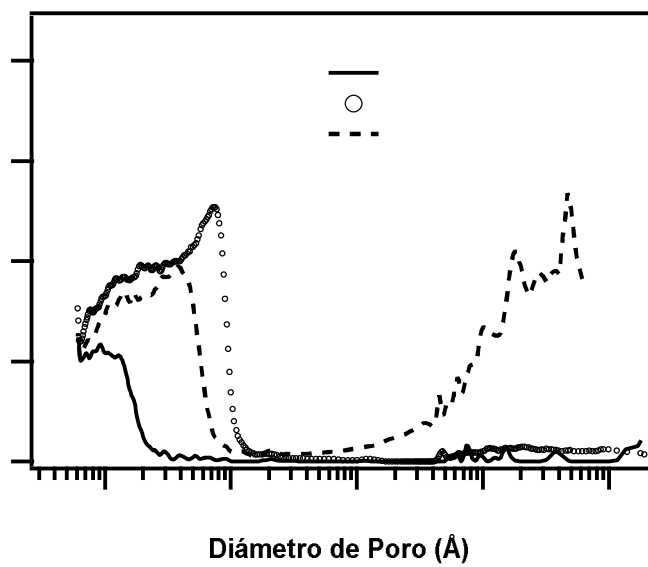


FIG. 5

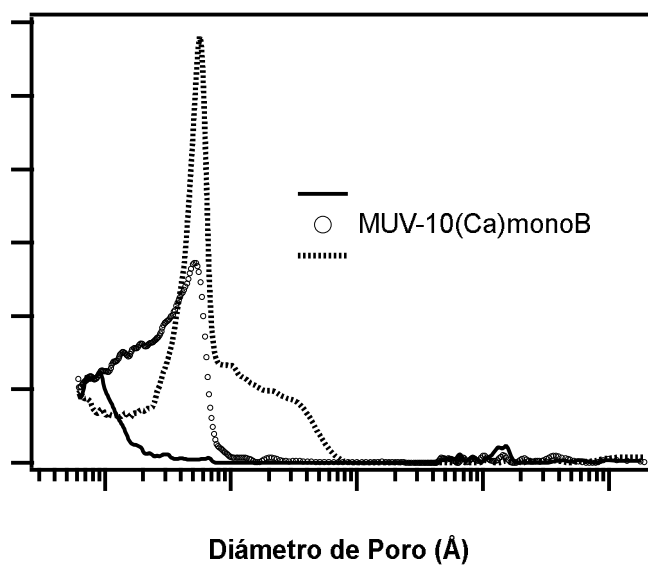
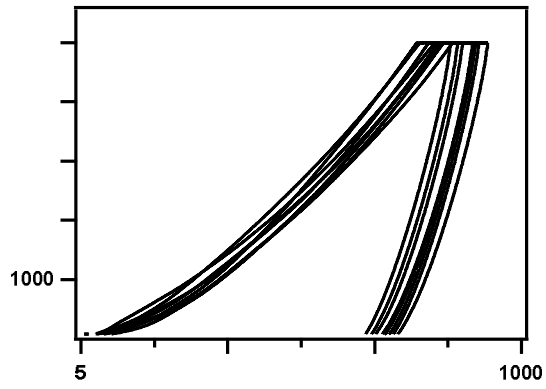
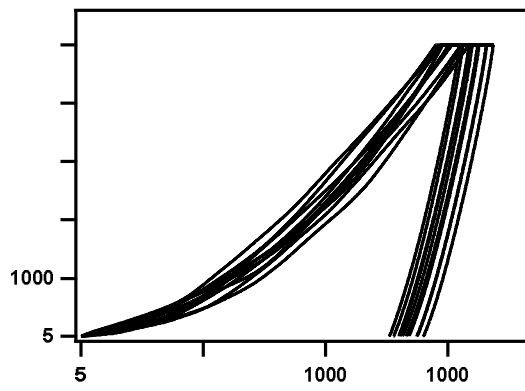


FIG. 6

A



B



C

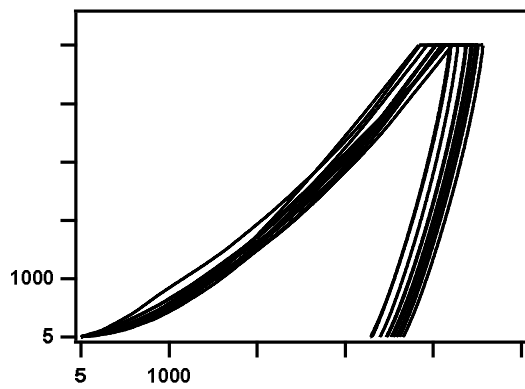


FIG. 7



- ②① N.º solicitud: 202530125
②② Fecha de presentación de la solicitud: 18.02.2025
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	US 2024002413 A1 (UNIV VALENCIA et al.) 04/01/2024, párrafos [0022]- [0023]; párrafos [0041]- [0063]; párrafo [0085]; párrafos [0091]- [0119]; párrafo [0153]; párrafos [0174]- [0177]; párrafo [0215]	1-22
Y	WO 2018065555 A1 (IMMATERIAL LABS LTD) 12/04/2018, página 29, líneas 10-25; páginas 30-33; páginas 52-55; página 67, líneas 14-25; Fig. 40	1-22
A	TIAN TIAN et al. A sol-gel monolithic metal-organic framework with enhanced methane uptake. <i>Nature Materials</i> , 11/12/2017, Vol. 17, Páginas 174-179, ISSN 1476-1122, ISSN 1476-4660 (electronic), <DOI: 10.1038/nmat5050>, página 1, columna 2; página 2; página 5; Fig. 1	1-22
A	US 2023089010 A1 (UNIV VALENCIA et al.) 23/03/2023, párrafos [0018]- [0049]; párrafos [0062]- [0090]; párrafo [0124]; párrafos [0153]- [0155]	1-22
A	US 2024190802 A1 (NAT UNIV SINGAPORE) 13/06/2024, párrafos [0007]- [0031]; Fig. 1	1-22
A	YAO P et al. Synthesis of reusable NH ₂ -MIL-125(Ti)@polymer monolith as efficient adsorbents for dyes wastewater remediation. <i>Green Chemical Engineering</i> , 01/12/2023, Vol. 4, Páginas 439-447, ISSN 2096-9147, ISSN 2666-9528 (electronic), <DOI: 10.1016/j.gce.2022.06.004>, página 2, columna 2; página 3, página 8	1-22
A	CN 109647540 A (UNIV ZHEJIANG SCIENCE & TECH) 19/04/2019, descripción, página 1, líneas 45-60; página 2, líneas 1-30	1-22

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
08.01.2026

Examinador
L. Sanz Perdiguero

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J20/22 (2006.01)

B01J20/28 (2006.01)

B01J31/16 (2006.01)

B01J31/22 (2006.01)

C07F7/28 (2006.01)

C07C63/307 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J, C07F, C07C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

AbS colección patentes, AbS colección literatura no patente, INVENES/LATIPAT