

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. September 2009 (24.09.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/115513 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*C07C 7/13* (2006.01)    *B01D 53/04* (2006.01)  
*C07C 53/06* (2006.01)    *C10L 3/06* (2006.01)  
*C07C 53/10* (2006.01)    *B01J 20/22* (2006.01)  
*F17C 11/00* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/053130
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
17. März 2009 (17.03.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
08152821.8    17. März 2008 (17.03.2008)    EP
- (71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**  
(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **LEUNG, Emi** [JP/DE]; Ifflandstr. 14, 68161 Mannheim (DE). **MÜLLER, Ulrich** [DE/DE]; Am Stecken 14a, 67435 Neustadt (DE). **COX, Gerhard** [DE/DE]; Birkental 20, 67098 Bad Dürkheim (DE). **HÖFFKEN, Hans, Wolfgang** [DE/DE]; Dammstückerweg 37, 67069 Ludwigshafen (DE).
- (74) **Anwalt:** **ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann Huhn LLP, Patentanwälte, EASTSITE ONE, Seckenheimer Landstrasse 4, 68163 Mannheim (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
  - vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) **Title:** USE OF FORMIATE-BASED POROUS ORGANOMETALLIC FRAMEWORK MATERIALS FOR STORING METHANE

(54) **Bezeichnung:** VERWENDUNG VON FORMIAT-BASIERTEN PORÖSEN METALLORGANISCHEN GERÜSTMATERIALIEN ZUR METHANSPEICHERUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to the use of a porous organometallic framework material containing at least one first and optionally one second organic compound. At least the first organic compound at least coordinately binds, to at least one metal ion in an at least partial two-toothed manner. The at least one metal ion is Mg (II) and the first organic compound derives from formic acid and the second organic compound derives from acetic acid, for storing or separating methane. The invention also relates to a formiate and acetate-magnesium based porous organometallic framework material and to the production thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines porösen metallorganischen Gerüstmaterials enthaltend mindestens eine erste und gegebenenfalls eine zweite organische Verbindung, wobei zumindest die erste organische Verbindung zumindest teilweise zweizählig an mindestens ein Metallion koordinativ bindet, wobei das mindestens eine Metallion Mg (II) ist und wobei sich die erste organische Verbindung von Ameisensäure und die zweite organische Verbindung von Essigsäure ableitet, zur Speicherung oder Abtrennung von Methan. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Formiat- und Acetat-Magnesium-basiertes poröses metallorganisches Gerüstmaterial sowie dessen Herstellung.



WO 2009/115513 A1

Verwendung von Formiat-basierten porösen metallorganischen Gerüstmaterialien zur Methanspeicherung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines porösen metallorganischen Gerüstmaterials zur Speicherung oder Abtrennung von Methan, entsprechende Verfahren, poröse metallorganische Gerüstmaterialien sowie deren Herstellung.

10 Materialien zur Speicherung oder Trennung von Gasen sind im Stand der Technik bekannt. Beispielsweise sind Aktivkohle und Molekularsiebe sowie metallorganische Gerüstmaterialien zu nennen.

15 Hierbei zeichnen sich die letztgenannten metallorganischen Gerüstmaterialien besonders dadurch aus, dass durch entsprechende Wahl des Metalls sowie des Liganden Speicher- oder Trennmaterialien erhalten werden können, die für spezielle Anwendungen eingesetzt werden können.

20 Dabei besteht insbesondere ein Bedarf an kostengünstigen und robusten Materialien, die sich darüber hinaus durch ein selektives Verhalten bei der Speicherung oder Trennung gegenüber bestimmten Gasen auszeichnen.

25 Es hat sich bei metallorganischen Gerüstmaterialien herausgestellt, dass durch geeignete Synthese Gerüstmaterialien erhalten werden können, deren Bestandteile aus konventionellen Salzen bekannt sind.

30 So ist beispielsweise Magnesiumformiat kommerziell erhältlich. Das Dihydrat von Magnesiumformiat mit der CAS-Nr. 6150-82-9 kann beispielsweise von der Firma Sigma Aldrich bezogen werden.

30

J. A. Rood et al., Inorg. Chem. 45 (2006), 5521-5528, konnten durch geeignete Synthesevorschrift ein metallorganisches Gerüstmaterial aus Magnesium und Formiat erhalten, welches porös ist, was durch Gasadsorptionsstudien unter Verwendung von Stickstoff und Wasserstoff nachgewiesen wurde.

35

Trotz der im Stand der Technik bekannten metallorganischen Gerüstmaterialien besteht nach wie vor ein Bedarf an metallorganischen Gerüstmaterialien, die sich insbesondere durch ein selektives Verhalten bei der Speicherung oder Trennung gegenüber bestimmten Gasen auszeichnen.

40

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, geeignete Verwendungen zur Speicherung und Trennung sowie weitere Materialien bereitzustellen.

5 Die Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung eines porösen metallorganischen Gerüstmaterials enthaltend mindestens eine erste und gegebenenfalls eine zweite organische Verbindung, wobei zumindest die erste organische Verbindung zumindest teilweise zweizählig an mindestens ein Metallion koordinativ bindet, wobei das mindestens eine Metallion Mg (II) ist und wobei sich die erste organische Verbindung von Ameisensäure und die zweite organische Verbindung von Essigsäure ableitet, zur Speicherung oder Abtrennung von Methan.  
10

Weiterhin wird die Aufgabe gelöst durch ein poröses metallorganisches Gerüstmaterial enthaltend mindestens eine erste und eine zweite organische Verbindung, wobei zumindest die erste organische Verbindung zumindest teilweise zweizählig an mindestens ein Metallion koordinativ bindet, wobei das mindestens eine Metallion Mg (II) ist und wobei sich die erste organische Verbindung von Ameisensäure und die zweite organische Verbindung von Essigsäure ableitet.  
15

Es hat sich gezeigt, dass ein poröses metallorganisches Gerüstmaterial basierend auf Magnesiumformiat zur Methanspeicherung und -trennung geeignet ist. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass bei der Herstellung eines Magnesiumformiat-metallorganischen Gerüstmaterials in Gegenwart von Essigsäure ein neues metallorganisches Gerüstmaterial erhalten werden kann, dessen Gerüststruktur mit dem des reinen Magnesiumformiat-Gerüstmaterials vergleichbar ist und ebenfalls zur Speicherung bzw. Abtrennung von Methan geeignet ist.  
20  
25

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff „ableiten“ zu verstehen, dass Ameisensäure und gegebenenfalls Essigsäure im porösen metallorganischen Gerüstmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung als Formiat bzw. Acetat vorliegen, wobei auch teilweise eine protonierte Form möglich ist.  
30

Fig. 1 zeigt das Röntgendiffraktogramm des erfindungsgemäßen metallorganischen Gerüstmaterials aus Formiat und Acetat. Hierbei beschreiben in dem Diffraktogramm I die Intensität ( $L_{in}$  (Counts)) und  $2\theta$  die 2-Theta Skala.  
35

Vorzugsweise kennzeichnet sich das erfindungsgemäße Gerüstmaterial dadurch, dass dessen Röntgendiffraktogramm (XRD) im Bereich von  $8^\circ < 2\theta < 12^\circ$  zwei Reflexe aufweist, die im Bereich von  $2^\circ < 2\theta < 70^\circ$  die größten Reflexe darstellen.

40 Hierbei kann das Diffraktogramm wie folgt ermittelt werden: Die Probe wird als Pulver in den Probenbehälter eines kommerziell erhältlichen Geräts (Siemens D-5000 Diffrak-

tometer oder Bruker D8-Advance) eingebaut. Als Strahlungsquelle wird Cu-K $\alpha$ -Strahlung mit variablen Primär- und Sekundärblenden und Sekundärmonochromator benutzt. Die Detektion des Signals erfolgt über einen Szintillations- (Siemens) oder Solex-Halbleiter Detektor (Bruker). Der Messbereich für 2 $\theta$  wird typischerweise zwischen 2° und 70 ° gewählt. Der Winkelschritt beträgt 0,02°, die Messzeit pro Winkelschritt typischerweise 2-4s. Bei der Auswertung werden Reflexe durch eine wenigstens 3-fach höhere Signalstärke vom Grundrauschen unterschieden. Die Flächenanalyse kann manuell erfolgen, indem an die einzelnen Reflexe eine Basislinie angelegt wird. Alternativ können Programme wie zum Beispiel "Topas-Profile" der Fa. Bruker eingesetzt werden, wobei die Untergrundanpassung dann bevorzugt über ein Polynom 1. Grades in der Software automatisch erfolgt.

Weiterhin ist bevorzugt, dass das erfindungsgemäße metallorganische Gerüstmaterial neben Mg(II) keine weiteren Metallionen aufweist.

Darüber hinaus ist es ebenfalls bevorzugt, dass das erfindungsgemäße metallorganische Gerüstmaterial keine weiteren mindestens zweizähligen organischen Verbindungen enthält, die koordinativ an das mindestens eine Metallion binden.

Vorzugsweise liegt das molare Verhältnis von erster zu zweiter organischer Verbindung im erfindungsgemäßen metallorganischen Gerüstmaterial im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10. Mehr bevorzugt liegt das Verhältnis im Bereich von 5 : 1 bis 1 : 5, weiter mehr bevorzugt im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 2, weiterhin mehr bevorzugt im Bereich von 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, weiter mehr bevorzugt im Bereich von 1,2 : 1 bis 1 : 1,2, weiter mehr bevorzugt im Bereich von 1,1 : 1 bis 1 : 1,1 und insbesondere bei 1 : 1. Entsprechend können die bei der Herstellung erforderlichen Mengen an Ameisensäure und Essigsäure eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen porösen metallorganischen Gerüstmaterials, die Schritte enthaltend

(a) Umsetzen einer Reaktionslösung enthaltend Magnesiumnitrat-hexahydrat, Ameisensäure und Essigsäure sowie einem Lösemittel bei einer Temperatur im Bereich von 110 °C bis 150 °C für mindestens 10 Stunden und

(b) Abtrennen des ausgefallenen Feststoffes.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Gerüstmaterials enthält als Schritt (a) das Umsetzen einer Reaktionslösung, enthaltend Magne-

siumnitrat hexahydrat und Ameisensäure, Essigsäure sowie ein Lösemittel, bei einer Temperatur im Bereich von 110 °C bis 150 °C für mindestens 10 Stunden.

5 Bevorzugt erfolgt die Umsetzung zumindest zeitweise, insbesondere zu Beginn der Umsetzung, unter Rühren.

10 Als eine Ausgangsverbindung wird Magnesiumnitrat hexahydrat verwendet. Vorzugsweise liegt dessen Anfangskonzentration in der Reaktionslösung im Bereich von 0,005 mol/l bis 0,5 mol/l. Weiterhin bevorzugt liegt die Anfangskonzentration im Bereich von 0,1 mol/l bis 0,4 mol/l. Insbesondere liegt die Anfangskonzentration im Bereich von 0,15 mol/l bis 0,3 mol/l.

15 Die Menge an Magnesiumnitrat hexahydrat wird dabei in einer Menge der Reaktionslösung zugeführt, so dass aufgrund des ausgefallenen Feststoffes in Schritt (b) die Magnesiumkonzentration in der Reaktionslösung abnimmt.

20 Darüber hinaus ist es bevorzugt, dass das Verhältnis der anfänglichen Stoffmenge an eingesetzter Ameisensäure und Essigsäure zur anfänglichen Stoffmenge an Magnesiumnitrat hexahydrat im Bereich von 2,5:1 bis 3,0:1 liegt. Weiterhin bevorzugt liegt das Verhältnis im Bereich von 2,6:1 bis 2,9:1, weiterhin bevorzugt im Bereich von 2,7:1 bis 2,8:1. Hierbei muss entsprechend die Summe der anfänglichen Stoffmengen von Ameisensäure und Essigsäure berücksichtigt werden.

25 Die Reaktionslösung für Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung des erfindungsgemäßen metallorganischen Gerüstmaterials enthält neben Magnesiumnitrat hexahydrat und Ameisensäure sowie Essigsäure weiterhin ein Lösemittel.

30 Das Lösemittel muss geeignet sein, die eingesetzten Ausgangsstoffe zumindest teilweise in Lösung zu bringen. Darüber hinaus muss das Lösemittel derart gewählt werden, dass der erforderliche Temperaturbereich eingehalten werden kann.

35 Die Umsetzung in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Materials erfolgt somit in Gegenwart eines Lösemittels. Hierbei können Solvothermalbedingungen eingesetzt werden. Unter dem Begriff "thermal" ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Herstellverfahren zu verstehen, bei dem die Umsetzung in einem Druckbehälter derart durchgeführt wird, dass dieser während der Umsetzung verschlossen ist und erhöhte Temperatur angelegt wird, so dass aufgrund des Dampfdruckes von vorhandenem Lösemittel sich ein Druck innerhalb des Reaktionsmediums im Druckbehälter aufbaut. Hierdurch kann die gewünschte Umsetzungstemperatur gegebenenfalls erreicht werden.

40

Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung nicht in Wasser enthaltendem Medium und ebenso nicht unter Solvothermalbedingungen.

5 Die Umsetzung in dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt demzufolge vorzugsweise in Gegenwart eines nicht-wässrigen Lösemittels.

10 Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei einem Druck von höchstens 2 bar (absolut). Vorzugsweise beträgt der Druck jedoch höchstens 1230 mbar (absolut). Insbesondere bevorzugt findet die Umsetzung bei Atmosphärendruck statt. Hierbei kann es jedoch apparativ bedingt zu leichten Über- oder Unterdrücken kommen. Daher ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter dem Begriff "Atmosphärendruck" derjenige Druckbereich zu verstehen, der sich aus dem tatsächlichen vorliegenden Atmosphärendruck  $\pm 150$  mbar ergibt.

15 Die Umsetzung findet in einem Temperaturbereich von 110 °C bis 150 °C statt. Vorzugsweise liegt die Temperatur im Bereich von 115 °C bis 130 °C. Weiterhin bevorzugt liegt die Temperatur in einem Bereich von 120 °C bis 125 °C.

20 Die Reaktionslösung kann weiterhin eine Base aufweisen. Durch die Verwendung eines organischen Lösemittels ist es häufig nicht erforderlich, eine solche Base einzusetzen. Nichts desto trotz kann das Lösemittel für das erfindungsgemäße Verfahren derart gewählt werden, dass dieses als solches basisch reagiert, was jedoch nicht zwingend für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sein muss.

25 Ebenso kann eine Base eingesetzt werden. Bevorzugt ist jedoch, dass keine zusätzliche Base eingesetzt wird.

Es ist weiterhin vorteilhaft, dass die Umsetzung unter Rühren stattfinden kann, was auch bei einem Scale-up vorteilhaft ist.

30 Das (nicht-wässrige) organische Lösemittel ist vorzugsweise ein C<sub>1-6</sub>-Alkanol, Dimethylsulfoxid (DMSO), N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Diethylformamid (DEF), N,N-Dimethylacetamid (DMAc), Acetonitril, Toluol, Dioxan, Benzol, Chlorbenzol, Methylethylketon (MEK), Pyridin, Tetrahydrofuran (THF), Essigsäureethylester, gegebenenfalls halogeniertes C<sub>1-200</sub>-Alkan, Sulfolan, Glykol, N-Methylpyrrolidon (NMP), gamma-Butyrolacton, alicyclische Alkohole wie Cyclohexanol, Ketone, wie Aceton oder Acetylaceton, Cycloketone, wie Cyclohexanon, Sulfolen oder Mischungen davon.

40 Ein C<sub>1-6</sub>-Alkanol bezeichnet einen Alkohol mit 1 bis 6 C-Atomen. Beispiele hierfür sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, t-Butanol, Pentanol, Hexanol sowie Gemische davon.

Ein gegebenenfalls halogeniertes C<sub>1-200</sub>-Alkan bezeichnet ein Alkan mit 1 bis 200 C-Atomen, wobei ein oder mehrere bis hin zu allen Wasserstoffatomen durch Halogen, vorzugsweise Chlor oder Fluor, insbesondere Chlor, ersetzt sein kann bzw. können.  
5 Beispiele hierfür sind Chloroform, Dichlormethan, Tetrachlormethan, Dichlorethan, Hexan, Heptan, Oktan sowie Gemische davon.

Bevorzugte Lösemittel sind DMF, DEF, DMAc und NMP. Besonders bevorzugt ist DMF.  
10

Der Begriff "nicht-wässrig" bezieht sich vorzugsweise auf ein Lösemittel, das einen Höchstwassergehalt von 10 Gew.-%, mehr bevorzugt 5 Gew.-%, weiterhin mehr bevorzugt 1 Gew.-%, weiterhin bevorzugt 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Lösemittels nicht überschreitet.  
15

Vorzugsweise beträgt der Höchstwassergehalt während der Umsetzung 10 Gew.-%, mehr bevorzugt 5 Gew.-% und weiterhin mehr bevorzugt 1 Gew.-%.

Der Begriff "Lösemittel" betrifft reine Lösemittel sowie Gemische von unterschiedlichen Lösemitteln.  
20

Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung des erfindungsgemäßen Gerüstmaterials wird für mindestens 10 Stunden durchgeführt. Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung mindestens einen Tag, weiter bevorzugt mindestens zwei Tage.  
25

Weiterhin weist das erfindungsgemäße Verfahren den Schritt (b), Abtrennen des ausgefallenen Feststoffes, auf.

Aufgrund von Schritt (a) des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens fällt das Gerüstmaterial als Feststoff aus der Reaktionslösung aus. Eine Abtrennung erfolgt durch im Stand der Technik bekannte Methoden, wie Filtration oder dergleichen.  
30

Das rein auf Magnesiumformiat basierte poröse metallorganische Gerüstmaterial kann gemäß dem oben durchgeführten Verfahren oder gemäß der Synthese, wie sie in J. A. Rood et al., Inorg. Chem. 45 (2006), 5521-5528, beschrieben ist, erhalten werden.  
35

Sowohl das rein Magnesiumformiat-basierte metallorganische Gerüstmaterial als auch das sowohl Formiat als auch Acetat enthaltende Magnesium-basierte poröse metallorganische Gerüstmaterial können zur Speicherung und Abtrennung von Methan eingesetzt werden. Hierbei ist die Verwendung des Gerüstmaterials, sowohl Acetat als auch Formiat enthaltend, bevorzugt.  
40

Dementsprechend besteht eine bevorzugte Ausführungsform in der Verwendung eines porösen metallorganischen Gerüstmaterials zur Speicherung oder Abtrennung von Methan, wobei das Gerüstmaterial die erste und die zweite organische Verbindung  
5 enthält.

Eine bevorzugte Verwendung liegt darin, dass Methan aus einem Gasgemisch mit Hilfe eines erfindungsgemäßen metallorganischen Gerüstmaterials abgetrennt wird.

10 Das Gasgemisch weist hierbei vorzugsweise neben Methan Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff auf.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die bevorzugte Verwendung des erfindungsgemäßen metallorganischen Gerüstmaterials sowie des rein  
15 Magnesiumformiat-basierten Gerüstmaterials zur Abtrennung von Methan aus einem Gasgemisch, wobei das Gasgemisch neben Methan mindestens eines der Gase, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, aufweist.

Aufgrund der aufgeführten Verwendung des erfindungsgemäßen Gerüstmaterials sowie des Reinmagnesiumformiat-basierten Gerüstmaterials besteht ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung in einem Verfahren zur Speicherung oder Abtrennung von Methan, den Schritt enthaltend  
20

- Inkontaktbringen des Methans oder eines Methan enthaltenden Gasgemisches mit  
25 einem entsprechenden metallorganischen Gerüstmaterial.

Die Gasadsorption bzw. -trennung erfolgt grundsätzlich nach dem Stand der Technik bekannten Verfahren.

30 Grundlagen und technische Verfahren sind beispielsweise in Werner Kast, Adsorption aus der Gasphase, VCH Weinheim, 1988, beschrieben.

Die Druckwechseladsorption ist beispielsweise in D. M. Ruthven et al., Wiley-VCH, 1993, beschrieben.  
35

### **Beispiele**

Beispiel 1 Herstellung eines Magnesiumformiat-Acetat enthaltenden metallorganischen Gerüstmaterials  
40

Ansatz:

	1)	Magnesiumnitrat*6 H <sub>2</sub> O	38,5 mmol	9,90g
	2)	Ameisensäure	53,2 mmol	2,5g
	3)	Essigsäure	53,2 mmol	3,2g
5	4)	N,N-Dimethylformamid (DMF)	2,19 mol	160,0g

Es wird das Magnesiumnitrat in DMF in einem Autoklavenbecher aufgelöst. Dazu gibt man eine Lösung aus der Ameisensäure und Essigsäure und rührt die Lösung für 10 min.

10

**Kristallisation:**

125 °C / 78h

Ausbau:

Klare Lösung mit weißen Kristallen. Die Lösung hat eine pH von 6,67

15

**Aufarbeitung:**

Die Kristalle werden abfiltriert, 2-mal mit 50 ml DMF gewaschen.

Auswaage: 4,763g

20

**Feststoffgehalt:**

Auswaage: 2,7% Feststoff

Fig. 1 zeigt das XRD des erhaltenen Materials, wobei I die Intensität ( $I_{in}$  (Counts)) und  $2\theta$  die 2-Theta Skala angibt.

25

Beispiel 2 Herstellung eines Magnesiumformiat-basierten metallorganischen Gerüstmaterials

	1)	Magnesiumnitrat*6Wasser	38,5 mmol	9,90g
30	2)	Ameisensäure	106,5 mmol	4,8g
	3)	DMF	2,19 mol	160,0g

Es wird das Magnesiumnitrat in DMF in einem Autoklavenbecher aufgelöst. Dazu gibt man die Ameisensäure und rührt die Lösung für 10 min. (pH=3,49)

35

Kristallisation:

125 °C / 78h

Ausbau:

Klare Lösung mit weißen Kristallen

40

Aufarbeitung:

Die Kristalle werden abfiltriert, 2-mal mit 50 ml DMF gewaschen.

Auswaage: 5,162g

5 Feststoffgehalt:

Auswaage: 2,9% Feststoff

Beispiel 3 Adsorptionsmessungen

10 Für das Gerüstmaterial aus Beispiel 1 und das Magnesiumformiat-basierte Gerüstmaterial gemäß Beispiel 2 werden Adsorptionsmessungen durchgeführt.

Fig. 2 zeigt die Aufnahme von Methan (oberer Graph) bei 298 K sowie Kohlenmonoxid (mittlerer Graph) und Wasserstoff (unterer Graph) bei 313 K für das Gerüstmaterial aus

15 Beispiel 1.

Fig. 3 zeigt ebenfalls die Aufnahme von Methan (oberer Graph), Kohlenmonoxid (mittlerer Graph) und Wasserstoff (unterer Graph) mit Hilfe des im Stand der Technik bekannten Magnesiumformiat-basierten metallorganischen Gerüstmaterials unter den gleichen Bedingungen, wie diejenigen, welche bei den Messungen für Fig. 2 eingehalten wurden.

20

Wie sich aus den Reinstoffisothermen ergibt, ist eine Speicherung von Methan sowie die Trennung von Methan aus einem Methan-haltigen Gemisch, das darüber hinaus Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthält, möglich.

25

In den Fig. 2 und 3 ist die Aufnahme A (in mmol/g) als Funktion des absoluten Drucks p (in mmHg) dargestellt.

30

## Patentansprüche

1. Verwendung eines porösen metallorganischen Gerüstmaterials enthaltend mindestens eine erste und gegebenenfalls eine zweite organische Verbindung, wobei zumindest die erste organische Verbindung zumindest teilweise zweizählig an mindestens ein Metallion koordinativ bindet, wobei das mindestens eine Metallion Mg (II) ist und wobei sich die erste organische Verbindung von Ameisensäure und die zweite organische Verbindung von Essigsäure ableitet, zur Speicherung oder Abtrennung von Methan.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gerüstmaterial die erste und die zweite organische Verbindung enthält.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Methan aus einem Gasgemisch abgetrennt wird, wobei das Gasgemisch neben Methan mindestens eines der Gase ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff aufweist.
4. Verfahren zur Speicherung oder Abtrennung von Methan den Schritt enthaltend
- In Kontakt bringen des Methans oder eines Methan enthaltenen Gasgemisches mit einem metallorganischen Gerüstmaterial, wie in Anspruch 1 oder 2 angegeben.
5. Poröses metallorganisches Gerüstmaterial enthaltend mindestens eine erste und eine zweite organische Verbindung, wobei zumindest die erste organische Verbindung zumindest teilweise zweizählig an mindestens ein Metallion koordinativ bindet, wobei das mindestens eine Metallion Mg (II) ist und wobei sich die erste organische Verbindung von Ameisensäure und die zweite organische Verbindung von Essigsäure ableitet.
6. Gerüstmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass dessen Röntgendiffraktrogramm (XRD) im Bereich von  $8^\circ < 2\theta < 12^\circ$  zwei Reflexe aufweist, die im Bereich von  $2^\circ < 2\theta < 70^\circ$  die größten Reflexe darstellen.
7. Gerüstmaterial nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das metallorganische Gerüstmaterial neben Mg (II) keine weiteren Metallionen aufweist.

8. Gerüstmaterial nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das metallorganische Gerüstmaterial keine weiteren mindestens zweizähligen organischen Verbindungen enthält, die koordinativ an das mindestens eine Metallion binden.
- 5
9. Gerüstmaterial nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von erster zu zweiter organischer Verbindung im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10 liegt.
- 10 10. Verfahren zur Herstellung eines porösen metallorganischen Gerüstmaterials nach einem der Ansprüche 5 bis 9, die Schritte enthaltend
- (a) Umsetzen einer Reaktionslösung enthaltend Magnesiumnitrat hexahydrat, Ameisensäure und Essigsäure sowie einem Lösemittel bei einer Temperatur im Bereich von 110 °C bis 150 °C für mindestens 10 Stunden und
- 15
- (b) Abtrennen des ausgefallenen Feststoffes.

20

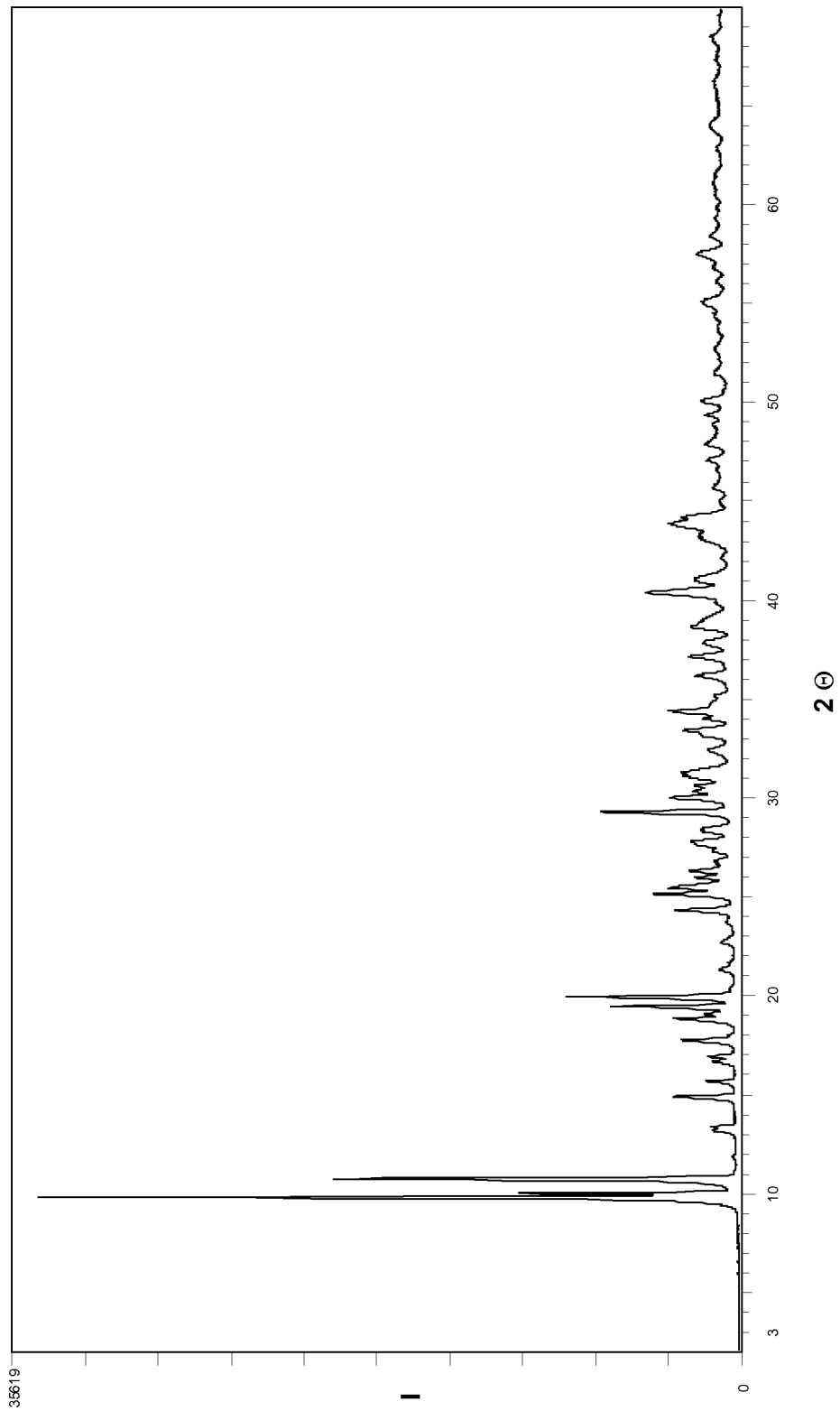


Fig. 1

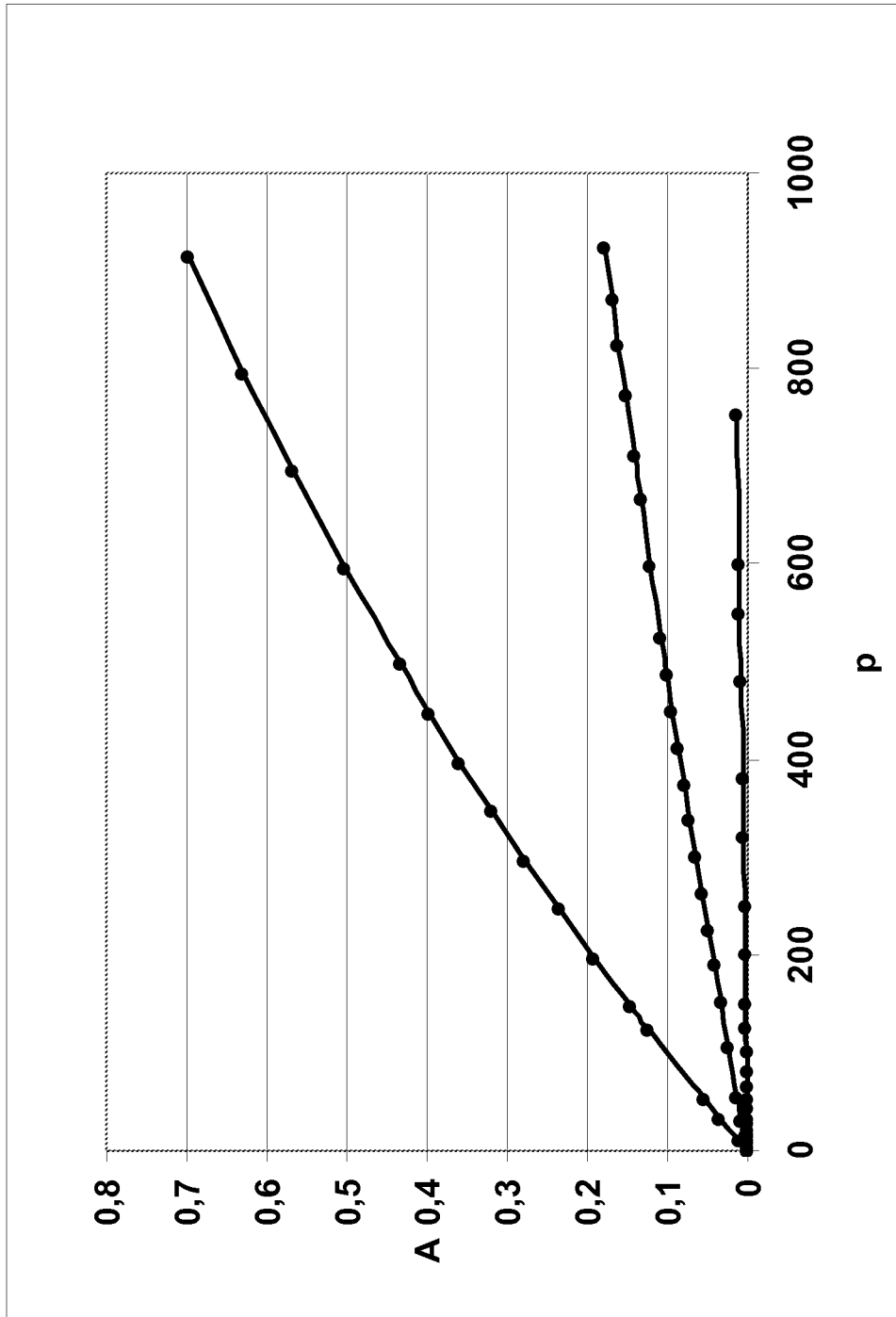


Fig. 2

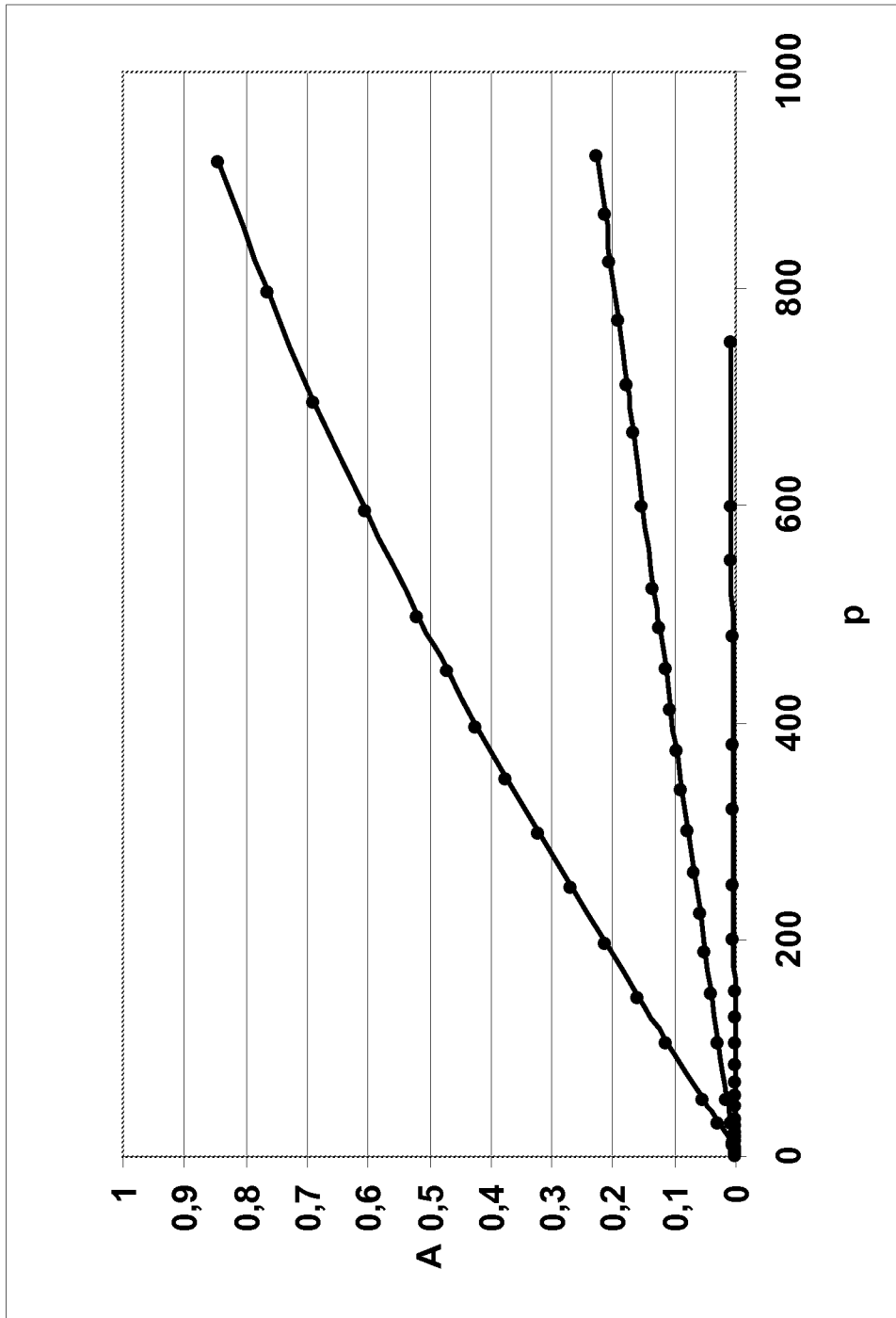


Fig. 3

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2009/053130

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C07C7/13 C07C53/06 C07C53/10 F17C11/00 B01D53/04  
 C10L3/06 B01J20/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C07C F17C B01D C10L B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ROOD, J.A. ET AL.: "Synthesis, structural characterization, gas sorption and guest-exchange studies of the lightweight, porous metal-organic framework alpha-[Mg3(O2CH)6]" INORGANIC CHEMISTRY, vol. 45, no. 14, 2006, pages 5521-5528, XP002539785 abstract page 5527, column 2 page 5528, column 2	1-10
A	DE 11 49 674 B (SKAANSKA AETTIKFABRIKEN A B) 6 June 1963 (1963-06-06) column 2, paragraph 1; claim 1 ----- -/--	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
*E* earlier document but published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	* & * document member of the same patent family
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  3 August 2009	Date of mailing of the international search report  19/08/2009
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Kiernan, Andrea
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/053130

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 263 865 C (DR. ALBERT FRIEDLÄNDER) 5 September 1906 (1906-09-05) claims; examples -----	1-10
A	US 5 264 623 A (OEHR, KLAUS H. [CA] ET AL.) 23 November 1993 (1993-11-23) abstract; examples 2,3 -----	1-10
A	US 5 998 647 A (SEKI KENJI [JP] ET AL) 7 December 1999 (1999-12-07) abstract; claims -----	1-10
A	EP 1 674 555 A (BASF AG [DE]) 28 June 2006 (2006-06-28) abstract; claims 1,9,10 -----	1-10
A	WO 2007/118841 A (BASF AG) 25 October 2007 (2007-10-25) abstract; claims 1,11,12; examples 1,7 -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2009/053130
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1149674	B	06-06-1963	NONE
DE 263865	C		NONE
US 5264623	A	23-11-1993	CA 2111650 A1 15-07-1994
US 5998647	A	07-12-1999	NONE
EP 1674555	A	28-06-2006	DE 102004061238 A1 22-06-2006
WO 2007118841	A	25-10-2007	CN 101421183 A 29-04-2009 CN 101448568 A 03-06-2009 EP 2010315 A2 07-01-2009 KR 20080112349 A 24-12-2008 KR 20080112382 A 24-12-2008 US 2009092818 A1 09-04-2009

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/053130

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

INV. C07C7/13 C07C53/06 C07C53/10 F17C11/00 B01D53/04  
C10L3/06 B01J20/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07C F17C B01D C10L B01J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ROOD, J.A. ET AL.: "Synthesis, structural characterization, gas sorption and guest-exchange studies of the lightweight, porous metal-organic framework alpha-[Mg3(O2CH)6]" INORGANIC CHEMISTRY, Bd. 45, Nr. 14, 2006, Seiten 5521-5528, XP002539785 Zusammenfassung Seite 5527, Spalte 2 Seite 5528, Spalte 2	1-10
A	DE 11 49 674 B (SKAANSKA AETTIKFABRIKEN A B) 6. Juni 1963 (1963-06-06) Spalte 2, Absatz 1; Anspruch 1 ----- -/--	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
3. August 2009	19/08/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Kiernan, Andrea
--	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 263 865 C (DR. ALBERT FRIEDLÄNDER) 5. September 1906 (1906-09-05) Ansprüche; Beispiele -----	1-10
A	US 5 264 623 A (OEHR, KLAUS H. [CA] ET AL.) 23. November 1993 (1993-11-23) Zusammenfassung; Beispiele 2,3 -----	1-10
A	US 5 998 647 A (SEKI KENJI [JP] ET AL) 7. Dezember 1999 (1999-12-07) Zusammenfassung; Ansprüche -----	1-10
A	EP 1 674 555 A (BASF AG [DE]) 28. Juni 2006 (2006-06-28) Zusammenfassung; Ansprüche 1,9,10 -----	1-10
A	WO 2007/118841 A (BASF AG) 25. Oktober 2007 (2007-10-25) Zusammenfassung; Ansprüche 1,11,12; Beispiele 1,7 -----	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/053130

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1149674	B	06-06-1963 KEINE	
DE 263865	C	KEINE	
US 5264623	A	23-11-1993 CA 2111650 A1	15-07-1994
US 5998647	A	07-12-1999 KEINE	
EP 1674555	A	28-06-2006 DE 102004061238 A1	22-06-2006
WO 2007118841	A	25-10-2007 CN 101421183 A	29-04-2009
		CN 101448568 A	03-06-2009
		EP 2010315 A2	07-01-2009
		KR 20080112349 A	24-12-2008
		KR 20080112382 A	24-12-2008
		US 2009092818 A1	09-04-2009