



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101977881 A

(43) 申请公布日 2011.02.16

(21) 申请号	200980109732.1	(51) Int. Cl.	
(22) 申请日	2009.03.17		<i>C07C 7/13</i> (2006.01)
(30) 优先权数据			<i>C07C 53/06</i> (2006.01)
	08152821.8 2008.03.17 EP		<i>C07C 53/10</i> (2006.01)
(85) PCT申请进入国家阶段日			<i>F17C 11/00</i> (2006.01)
	2010.09.17		<i>B01D 53/04</i> (2006.01)
(86) PCT申请的申请数据			<i>C10L 3/06</i> (2006.01)
	PCT/EP2009/053130 2009.03.17		<i>B01J 20/22</i> (2006.01)
(87) PCT申请的公布数据			
	W02009/115513 DE 2009.09.24		
(71) 申请人	巴斯夫欧洲公司		
	地址 德国路德维希港		
(72) 发明人	E·梁 U·穆勒 G·科克斯 H·W·霍夫肯		
(74) 专利代理机构	北京市中咨律师事务所 11247		
	代理人 林柏楠 刘金辉		

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

基于甲酸盐的多孔金属有机骨架材料用于储存甲烷的用途

(57) 摘要

本发明涉及多孔金属有机骨架材料用于储存或分离甲烷的用途,此骨架材料含有至少一种第一有机化合物和任选地第二有机化合物。至少所述第一有机化合物至少部分地按照双齿方式与至少一种金属离子配位。所述至少一种金属离子是Mg(II),所述第一有机化合物衍生自甲酸,第二有机化合物衍生自乙酸。本发明还涉及基于甲酸镁和乙酸镁的多孔金属有机骨架材料及其制备方法。

1. 多孔金属有机骨架材料用于储存或分离甲烷的用途,此骨架材料含有至少一种第一有机化合物和任选地第二有机化合物,其中至少所述第一有机化合物至少部分地按照双齿方式与至少一种金属离子配位,其中至少一种金属离子是 Mg(II),并且所述第一有机化合物衍生自甲酸,第二有机化合物衍生自乙酸。

2. 权利要求 1 的用途,其中所述骨架材料含有第一有机化合物和第二有机化合物。

3. 权利要求 1 或 2 的用途,其中从气体混合物分离出甲烷,所述气体混合物含有甲烷以及选自一氧化碳和氢气中的至少一种气体。

4. 一种储存或分离甲烷的方法,包括以下步骤:

- 使甲烷或含甲烷的气体混合物与根据权利要求 1 或 2 的金属有机骨架材料接触。

5. 一种多孔金属有机骨架材料,此骨架材料含有至少一种第一有机化合物和第二有机化合物,其中至少所述第一有机化合物至少部分地按照双齿方式与至少一种金属离子配位,其中至少一种金属离子是 Mg(II),并且所述第一有机化合物衍生自甲酸,第二有机化合物衍生自乙酸。

6. 权利要求 5 的骨架材料,其 X-射线衍射图案(XRD)显示在 $8^{\circ} < 2\theta < 12^{\circ}$ 范围内有两个反射,其中最强的反射在 $2^{\circ} < 2\theta < 70^{\circ}$ 范围内。

7. 权利要求 5 或 6 的骨架材料,其除了 Mg(II) 之外不含其它金属离子。

8. 权利要求 5-7 中任一项的骨架材料,其不含能与至少一种金属离子配位的其它至少双齿有机化合物。

9. 权利要求 5-8 中任一项的骨架材料,其中第一有机化合物与第二有机化合物之间的摩尔比在 10 : 1 至 1 : 10 的范围内。

10. 一种制备权利要求 5-9 中任一项的多孔金属有机骨架材料的方法,包括以下步骤:

(a) 使含有硝酸镁六水合物、甲酸和乙酸以及溶剂的反应溶液在 110-150°C 的温度下反应至少 10 小时,和

(b) 分离沉淀出的固体。

基于甲酸盐的多孔金属有机骨架材料用于储存甲烷的用途

[0001] 本发明涉及多孔金属有机骨架用于储存或分离甲烷的用途,涉及相应的方法、多孔金属有机骨架以及它们的制备方法。

[0002] 用于储存或分离气体的材料是本领域公知的。例如,可以提到活性碳和分子筛以及金属有机骨架。

[0003] 最后提到的金属有机骨架尤其通过合适地选择金属和配体而能储存或分离可用于特殊应用的材料。

[0004] 十分需要便宜和牢固的材料,其也在特定气体的储存或分离中显示选择性行为。

[0005] 发现在金属有机骨架的情况下,合适的合成方法使得有可能获得其组分来源于常规盐的骨架材料。

[0006] 因此,例如甲酸镁是可商购的。甲酸镁的二水合物具有 CASNo. 6150-82-9,例如由 Sigma Aldrich 生产。

[0007] J. A. Rood 等在 *Inorg. Chem.* 45 (2006), 5521-5528 中能通过合适的合成方法获得金属有机骨架,其含有镁和甲酸盐,并且是多孔的,这通过使用氮气和氢气的气体吸附实验证明。

[0008] 尽管现有技术已经知道金属有机骨架,但是仍然需要尤其在特定气体的储存或分离中显示尤其选择性行为的金属有机骨架。

[0009] 所以,本发明的目的是提供用于储存和分离的合适用途,以及其它材料。

[0010] 此目的通过多孔金属有机骨架材料用于储存或分离甲烷的用途实现,此骨架材料含有至少一种第一有机化合物和任选地第二有机化合物,其中至少所述第一有机化合物至少部分地按照双齿方式与至少一种金属离子配位,其中至少一种金属离子是 Mg(II),并且所述第一有机化合物衍生自甲酸,第二有机化合物衍生自乙酸。

[0011] 此目的也通过多孔金属有机骨架材料实现,此骨架材料含有至少一种第一有机化合物和任选地第二有机化合物,其中至少所述第一有机化合物至少部分地按照双齿方式与至少一种金属离子配位,其中至少一种金属离子是 Mg(II),并且所述第一有机化合物衍生自甲酸,第二有机化合物衍生自乙酸。

[0012] 也发现,基于甲酸镁的多孔金属有机骨架材料适用于储存和分离甲烷。此外,发现,在乙酸的存在下制备甲酸镁金属有机骨架材料使得能获得新的金属有机骨架材料,其骨架结构与纯甲酸镁骨架材料相当,并且也适用于储存或分离甲烷。

[0013] 为了本发明目的,术语“衍生”表示甲酸和任选地乙酸是作为甲酸盐或乙酸盐存在于本发明的多孔金属有机骨架材料中的,其中也可以部分地存在质子化形式。

[0014] 图 1 显示了本发明的含有甲酸盐和乙酸盐的金属有机骨架材料的 X-射线衍射图案。在衍射图案中, I 表示强度 ($\text{Lin}(\text{计数})$), 2θ 表示 2θ 角。

[0015] 本发明骨架材料的 X-射线衍射图案 (XRD) 显示在 $8^\circ < 2\theta < 12^\circ$ 范围内有两个反射,其中最强的反射在 $2^\circ < 2\theta < 70^\circ$ 范围内。

[0016] 衍射图案可以如下检测:将样品作为粉末放入商购仪器的样品容器中 (Siemens D-5000 Diffraktometer 或 Bruker D8-Advance)。作为辐射源,使用 Cu-K α 辐射,其具有

可变的主要和次要多孔板以及次要单色仪。信号是通过闪烁计数器 (Siemens) 或 Solex 半导体检测器 (Bruker) 检测的。对于 2θ 的检测范围一般在 $2-70^\circ$ 的范围内。角步长是 0.02° ，并且检测时间 / 角步长一般是 2-4 秒。在评价中，反射是通过至少 3 倍更高的信号强度而从背景噪音区分开的。面积分析可以以手动方式通过在每个反射下描绘基线来进行的。或者，可以使用程序，例如来自 Bruker 的“Topas-Profile”，其中背景的匹配是优选自动地通过在软件中的一级多项式进行的。

[0017] 此外，优选，除了 Mg(II) 之外，本发明的金属有机骨架材料不含其它金属。

[0018] 另外，优选本发明的金属有机骨架材料不含能与至少一种金属离子配位的其它至少双齿有机化合物。

[0019] 在本发明的金属有机骨架材料中，第一有机化合物与第二有机化合物之间的摩尔比优选在 10 : 1 至 1 : 10 的范围内。此比率更优选是 5 : 1 至 1 : 5，甚至更优选在 2 : 1 至 1 : 2 的范围内，甚至更优选在 1.5 : 1 至 1 : 1.5 的范围内，甚至更优选在 1.2 : 1 至 1 : 1.2 的范围内，甚至更优选在 1.1 : 1 至 1 : 1.1 的范围内，尤其是 1 : 1。可以相应地使用在制备中所需的甲酸和乙酸的量。

[0020] 本发明还提供一种制备本发明的多孔金属有机骨架材料的方法，包括以下步骤：

[0021] (a) 使含有硝酸镁六水合物、甲酸和乙酸以及溶剂的反应溶液在 $110-150^\circ\text{C}$ 的温度下反应至少 10 小时，和

[0022] (b) 分离沉淀出的固体。

[0023] 本发明的制备本发明骨架材料的方法包括步骤 (a)：使含有硝酸镁六水合物、甲酸和乙酸以及溶剂的反应溶液在 $110-150^\circ\text{C}$ 的温度下反应至少 10 小时。

[0024] 此反应优选在搅拌下进行至少部分所述时间，尤其是在反应开始时。

[0025] 硝酸镁六水合物用做一种原料化合物。其在反应溶液中的初始浓度优选是 $0.005-0.5\text{mol/l}$ 。初始浓度更优选是 $0.1-0.4\text{mol/l}$ ，尤其是 $0.15-0.3\text{mol/l}$ 。

[0026] 硝酸镁六水合物的量是按照在反应溶液中的量加入的，所以在反应溶液中的镁浓度随着在步骤 (b) 中沉淀的固体而降低。

[0027] 另外，甲酸和乙酸的初始摩尔量与硝酸镁六水合物的初始摩尔量之比优选是 2.5 : 1 至 3.0 : 1。此比率更优选是 2.6 : 1 至 2.9 : 1，更优选 2.7 : 1 至 2.8 : 1。因此，在这里必须考虑甲酸和乙酸的初始摩尔量之和。

[0028] 除了硝酸镁六水合物和甲酸和乙酸之外，用于本发明制备金属有机骨架材料的方法的步骤 (a) 中的反应溶液还含有溶剂。

[0029] 溶剂必须适用于使至少部分原料进入溶液中。此外，必须选择溶剂以使其具有必要的温度范围。

[0030] 在制备本发明材料的本发明方法中的反应因此在溶剂的存在下进行。在这里，可以使用溶剂化热条件。为了本发明目的，术语“热”表示这样的制备方法，其中反应在反应期间关闭并被加热到高温的压力容器中进行，从而在压力容器中在反应介质内由于存在的溶剂的蒸汽压而建立压力。以此方式，可以任选地达到所需的反应温度。

[0031] 此反应优选在含水介质中进行，同样不是在溶剂化热条件下进行。

[0032] 在本发明方法中的反应因此优选在非水性溶剂的存在下进行。

[0033] 此反应优选在不超过 2 巴（绝对）的压力下进行。但是，压力优选不超过 1230 毫

巴（绝对）。此反应特别优选在大气压下进行。但是，也可以由于设备而出现稍微的超计大气压或低于一大气压的压力。所以，在本发明中，术语“大气压”表示从比实际占主导地位的大气压低 150 毫巴到比之高 150 毫巴范围内的主要压力。

[0034] 此反应在 110-150°C 的温度下进行。此温度优选是 115-130°C。此温度更优选是 120-125°C。

[0035] 反应溶液可以另外含有碱。由于使用有机溶剂，所以一般不是必须使用这种碱。但是，可以选择用于本发明的溶剂，使得其本身具有碱性反应，但是对于进行本发明而言不是绝对必要的。

[0036] 也可以使用碱。但是，优选不使用额外的碱。

[0037] 此反应也有利地在搅拌下进行，这在扩大规模时也是有利的。

[0038] （非水性）有机溶剂优选是 C₁₋₆ 链烷醇，二甲基亚砜 (DMSO)，N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF)，N, N- 二乙基甲酰胺 (DEF)，N, N- 二甲基乙酰胺 (DMAc)，乙腈，甲苯，二恶烷，苯，氯苯，甲基乙基酮 (MEK)，吡啶，四氢呋喃 (THF)，乙酸乙酯，任选被卤化的 C₁₋₂₀₀ 链烷，环丁砜，二醇，N- 甲基吡咯烷酮 (NMP)， γ - 丁内酯，脂环醇例如环己醇，酮例如丙酮或乙酰基丙酮，环酮例如环己酮，环丁烯砜，或它们的混合物。

[0039] C₁₋₆ 链烷醇是具有 1-6 个碳原子的醇。例子是甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇和它们的混合物。

[0040] 任选被卤化的 C₁₋₂₀₀ 链烷是具有 1-200 个碳原子的链烷，并且其中一个或多个至所有氢原子可以被卤素代替，优选氯或氟，尤其是氯。例子是氯仿、二氯甲烷、四氯甲烷、二氯乙烷、己烷、庚烷、辛烷和它们的混合物。优选的溶剂是 DMF、DEF、DMAc 和 NMP。特别优选 DMF。

[0041] 术语“非水性”优选表示这样的溶剂，其最大水含量是 10 重量%，更优选 5 重量%，甚至更优选 1 重量%，更优选 0.1 重量%，特别优选 0.01 重量%，基于溶剂的总重量计。

[0042] 在反应期间的最大水含量优选是 10 重量%，更优选 5 重量%，甚至更优选 1 重量%。

[0043] 术语“溶剂”表示纯溶剂和不同溶剂的混合物。

[0044] 制备本发明骨架材料的本发明方法的步骤 (a) 进行至少 10 小时。此反应优选进行至少 1 天，更优选至少 2 天。

[0045] 本发明方法还包括步骤 (b)，即分离沉淀出的固体。

[0046] 作为本发明制备方法的步骤 (a) 的结果，骨架材料作为固体从反应溶液沉淀出来。其可以通过本领域技术人员公知的方法分离，例如过滤等。

[0047] 仅仅基于甲酸镁的多孔金属有机骨架材料可以通过上述方法获得，或通过 J. A. Rood 等在 *Inorg. Chem.* 45 (2006), 5521-5528 中描述的合成方法获得。

[0048] 仅仅基于甲酸镁的多孔金属有机骨架材料和既含有甲酸盐也含有乙酸盐的基于镁的多孔金属有机骨架材料都可以用于储存和分离出甲烷。在这里，优选使用同时含有甲酸盐和乙酸盐的骨架材料。

[0049] 因此，一个优选实施方案包括多孔金属有机骨架材料用于储存或分离甲烷的用途，其中所述骨架材料含有第一有机化合物和第二有机化合物。

[0050] 优选的用途是通过本发明的金属有机骨架材料从气体混合物分离甲烷。

[0051] 所述气体混合物优选含有甲烷以及一氧化碳和 / 或氢气。

[0052] 本发明还提供本发明的金属有机骨架材料和仅仅基于甲酸镁的骨架材料用于从气体混合物分离出甲烷的优选用途,其中所述气体混合物含有甲烷以及选自一氧化碳和氢气中的至少一种气体。

[0053] 在上述本发明骨架材料和仅仅基于甲酸镁的骨架材料的用途的基础上,本发明还提供一种储存或分离甲烷的方法,包括以下步骤:

[0054] - 使甲烷或含甲烷的气体混合物与合适的金属有机骨架材料接触。

[0055] 气体吸附或分离原则上根据现有技术已知的方法进行。

[0056] 这些原则和工业方法例如描述在 Werner Kast, Adsorption aus der Gasphase, VCH Weinheim, 1988。

[0057] 变压吸附例如描述在 D. M. Ruthven 等, Wiley-VCH, 1993 中。

实施例

[0058] 实施例 1 制备含有镁的甲酸盐乙酸盐的金属有机骨架材料

[0059] 原料:

[0060] 1) 硝酸镁* 6H₂O 38.5mmol 9.90g

[0061] 2) 甲酸 53.2mmol 2.5g

[0062] 3) 乙酸 53.2mmol 3.2g

[0063] 4) N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 2.19mol 160.0g

[0064] 在高压釜中将硝酸镁溶解在 DMF 中。加入甲酸和乙酸的溶液,并将此溶液搅拌 10 分钟。

[0065] 结晶:

[0066] 125°C /78h

[0067] 产物混合物:具有白色晶体的透明溶液。此溶液具有 6.67 的 pH。

[0068] 处理:

[0069] 过滤出晶体,并用 50ml DMF 洗涤两次。

[0070] 重量:4.763g

[0071] 固含量:

[0072] 重量:2.7%固体

[0073] 图 1 显示了所得材料的 XRD,其中 I 表示强度 (L_{in}(计数)),2θ 表示 2θ 角。

[0074] 实施例 2:制备基于甲酸镁的金属有机骨架材料

[0075] 1) 硝酸镁* 6H₂O 38.5mmol 9.90g

[0076] 2) 甲酸 106.5mmol 4.8g

[0077] 3) DMF 2.19mol 160.0g

[0078] 在高压釜中将硝酸镁溶解在 DMF 中。加入甲酸,并将此溶液搅拌 10 分钟 (pH = 3.49)。

[0079] 结晶:

[0080] 125°C /78h

[0081] 产物混合物:具有白色晶体的透明溶液。

[0082] 处理：

[0083] 过滤出晶体,并用 50ml DMF 洗涤两次。

[0084] 重量 :5.162g

[0085] 固含量：

[0086] 重量 :2.9%固体

[0087] 实施例 3 :吸附检测

[0088] 吸附检测是对来自实施例 1 的骨架材料和来自实施例 2 的基于甲酸镁的骨架材料进行的。

[0089] 图 2 显示了来自实施例 1 的骨架材料在 298K 下对甲烷的吸附（上部线条）和在 313K 下对一氧化碳（中部线条）和氢气（下部线条）的吸附。

[0090] 图 3 也显示了从现有技术已知的基于甲酸镁的金属骨架材料在与图 2 所示相同条件下对甲烷（上部线条）、一氧化碳（中部线条）和氢气（下部线条）的吸附。

[0091] 从纯材料的等温曲线可见,能够储存甲烷,并且从含有一氧化碳和氢气以及甲烷的混合物中分离出甲烷。

[0092] 图 2 和 3 显示了吸附值 $A(\text{mmol/g})$ 与绝对压力 $p(\text{mmHg})$ 之间的函数关系。

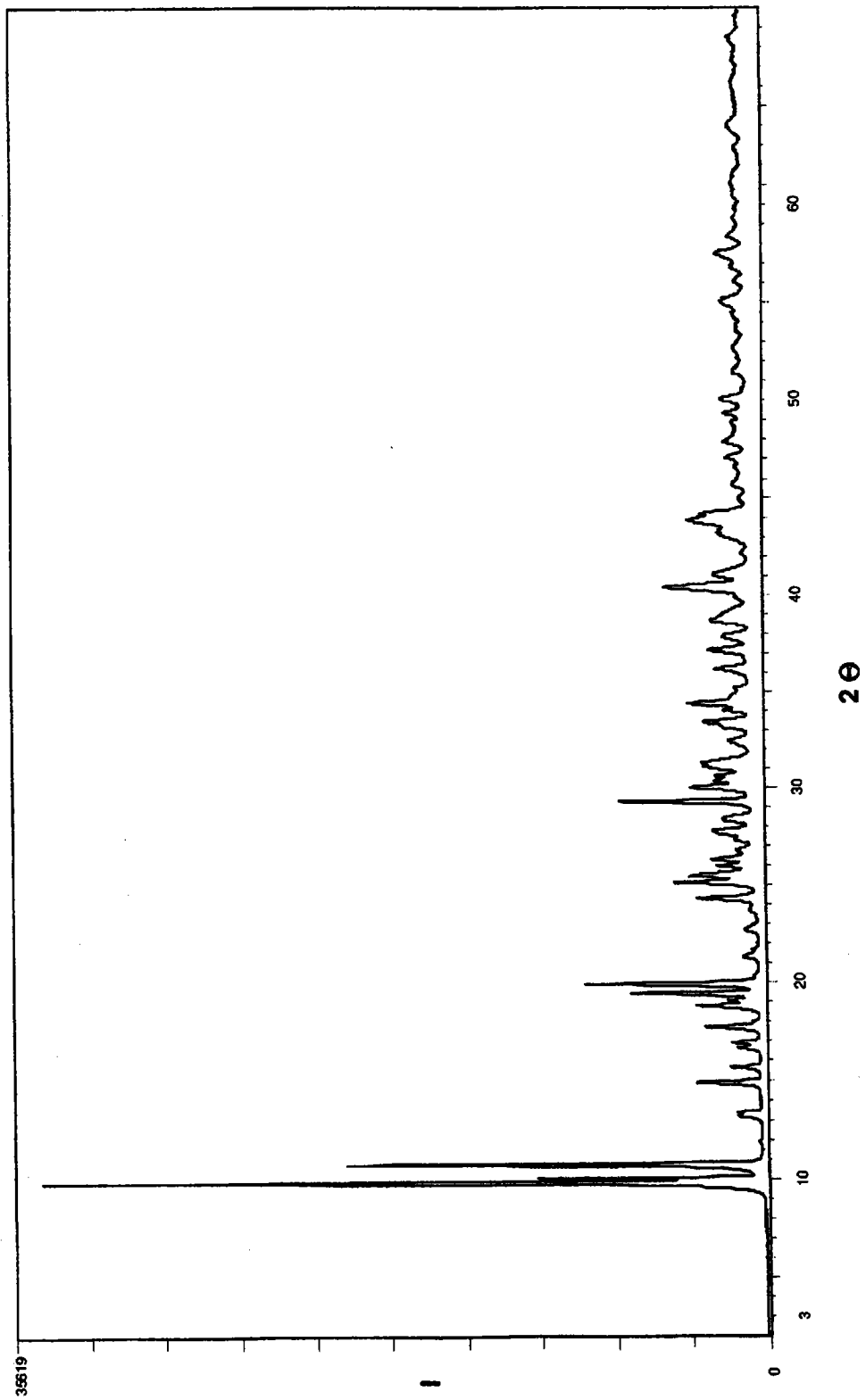


图 1

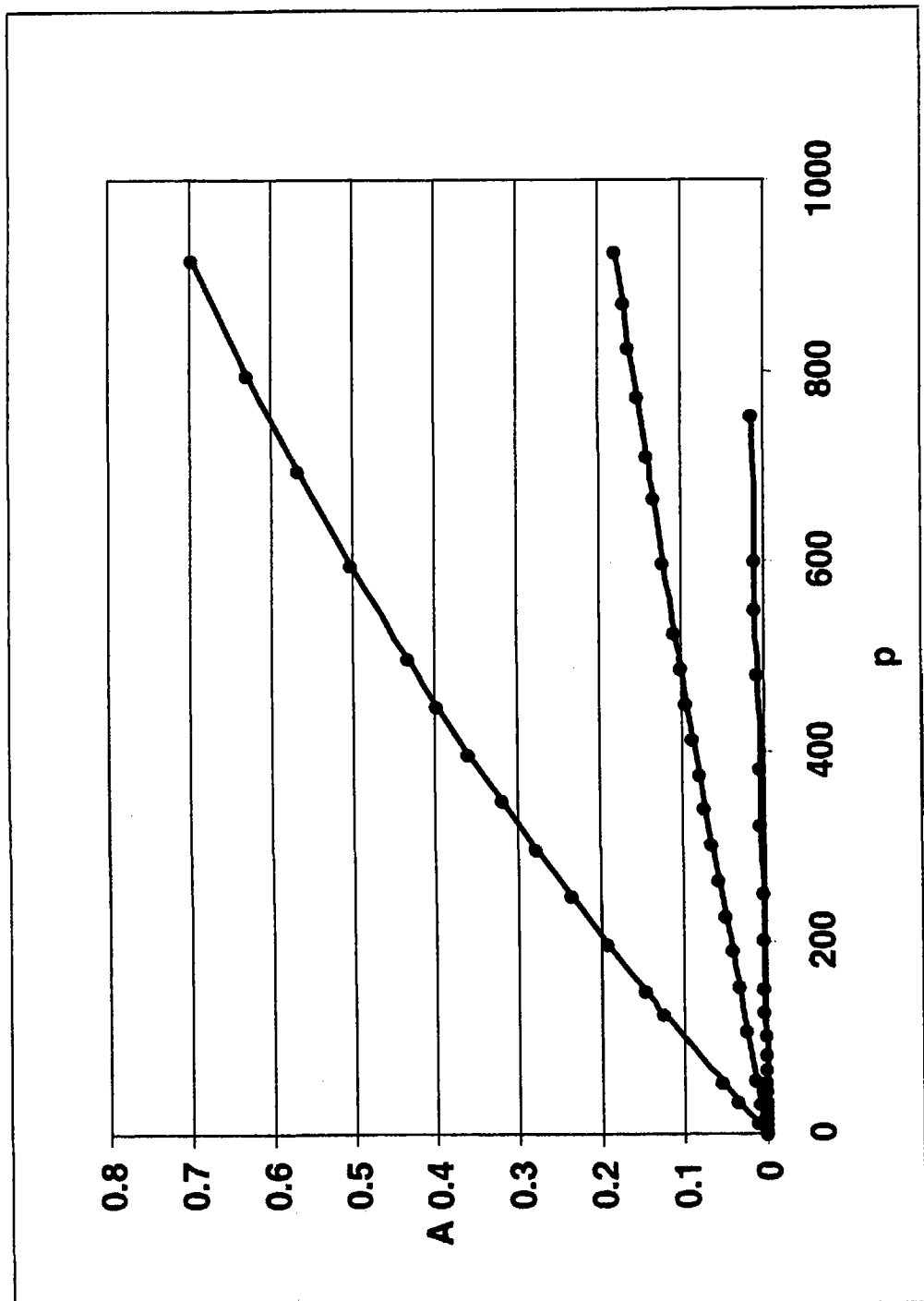


图 2

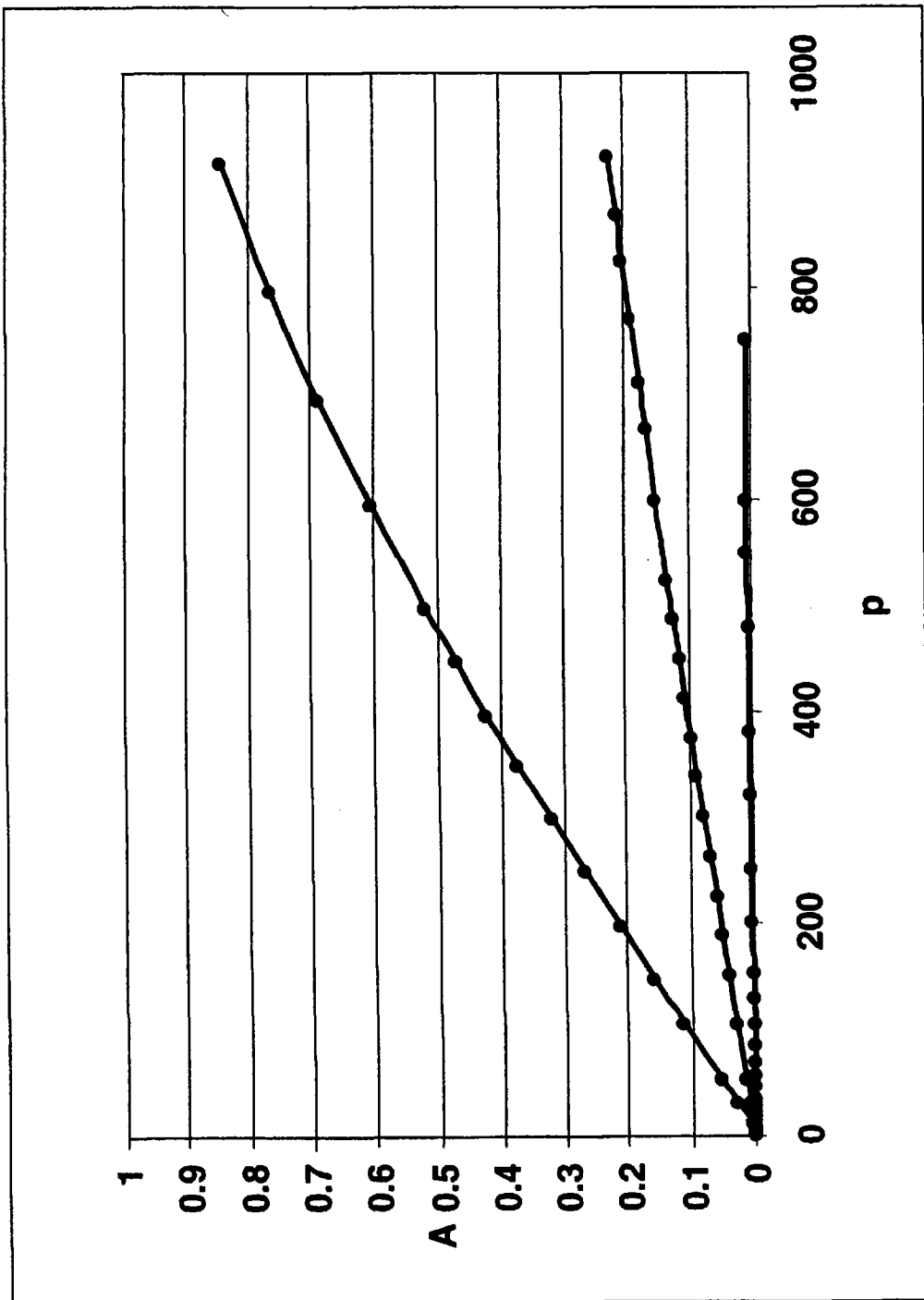


图 3