



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103140495 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 05

(21) 申请号 201180047186. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 09. 06

C07F 5/06 (2006. 01)

B01J 20/22 (2006. 01)

(30) 优先权数据

10183283. 0 2010. 09. 30 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 03. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2011/053892 2011. 09. 06

(87) PCT申请的公布数据

W02012/042410 EN 2012. 04. 05

(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·米勒 N·特鲁汉

H·马腾海默 G·科克斯 S·布莱

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

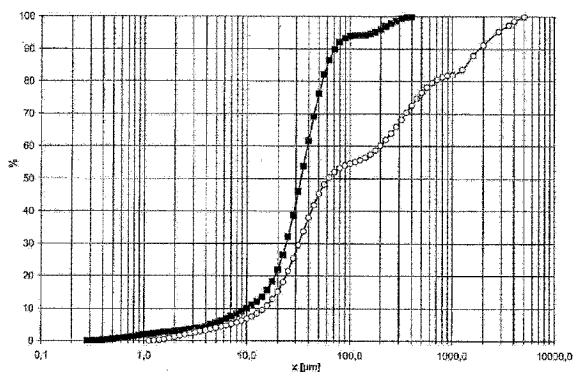
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

制备基于富马酸铝的多孔金属-有机骨架的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过任选在至少一种碱存在下在 20-100°C 的温度和不大于 2 巴的绝对压力下使至少一种铝化合物与至少富马酸于碱性含水介质中反应 0.2-4 小时而制备包含至少一种与至少一种金属离子配位的至少二齿的有机化合物的多孔金属-有机骨架的方法, 其中至少一种金属离子基于铝离子且至少一种至少二齿的有机化合物基于富马酸。



1. 一种制备包含至少一种与至少一种金属离子配位的至少二齿的有机化合物的多孔金属-有机骨架的方法,其中所述至少一种金属离子基于铝离子且所述至少一种至少二齿的有机化合物基于富马酸,该方法包括下述步骤:任选在至少一种碱存在下在 20-100℃ 的温度和不超过 2 巴的绝对压力下使至少一种铝化合物与至少富马酸于碱性含水介质中反应 0.2-4 小时。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述多孔金属-有机骨架仅具有一种金属离子。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述多孔金属-有机骨架仅具有一种至少二齿的有机化合物。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述至少一种铝化合物为无机盐。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中所述含水介质仅由水构成。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法,其中所述反应在碱存在下进行。

7. 根据权利要求 6 的方法,其中所述碱为碱金属氢氧化物或多种不同碱金属氢氧化物的混合物。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的方法,其中所述温度为 40-80℃。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项的方法,其中所述反应在大气压下进行。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法,其中所述反应进行 0.2-2 小时。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项的方法,其中用于反应的铝化合物基于铝与所用富马酸的摩尔比为 0.66-1.50。

12. 根据权利要求 6-11 中任一项的方法,其中用于反应的富马酸与所用碱的摩尔比为 0.25-0.67。

13. 根据权利要求 1-12 中任一项的方法,其中用于反应的铝化合物和所用富马酸的总量与所用含水介质的重量比为 7-28 重量%。

14. 根据权利要求 1-13 中任一项的方法,其中将反应后获得的反应混合物进行喷雾干燥。

15. 根据权利要求 1-14 中任一项的方法,其中将获得的多孔金属-有机骨架进行煅烧。

制备基于富马酸铝的多孔金属 - 有机骨架的方法

[0001] 发明描述

[0002] 本发明涉及一种制备多孔金属 - 有机骨架的方法。

[0003] 多孔金属 - 有机骨架是现有技术已知的且令人感兴趣的可作为用于各种应用的有机沸石的替代物的一类物质。

[0004] 已开发多种制备该类多孔金属 - 有机骨架的方法。通常将金属盐与至少二齿的有机化合物如二羧酸在合适的溶剂中在超计大气压和升高的温度下反应。

[0005] 然而,通常存在各种困难。一个问题可能为由于使用无机盐,必须使金属 - 有机骨架形成后残留于反应介质中的金属阳离子的抗衡离子(例如硝酸根)与骨架分离。

[0006] 高压和高温的使用对用于制备多孔金属 - 有机骨架的合成设备提出严格的要求。可能且已经描述了通常仅在相对小的设备中进行批量合成。已发现放大是非常复杂的。

[0007] 另一个困难是,取决于用于制备骨架的金属和有机化合物,不可能容易地转换反应条件。例如当金属 - 有机骨架的金属组分为周期表中第二或第三主族的主族金属时存在这种情况。此时,有时使用与其中金属元素为过渡金属如锌或铜的相似骨架相比显著不同的反应条件制备。

[0008] 这种可具有第二或第三主族的主族金属的多孔金属 - 有机骨架在其性能方面也与上述相似骨架不同,这是现有技术中为此通常使用改变的制备性方法的原因。

[0009] WO-A2007/023134 描述了这种基于主族金属的金属 - 有机骨架的制备。文中公开了在非含水介质中的制备。虽然提出的合成带来益处,作为反应介质的有机溶剂的使用仍存在问题,特别是对于相对大量的原料而言。

[0010] WO-A2007/118841 同样描述了在有机溶剂中制备基于富马酸铝的骨架。

[0011] 除了由于健康和环境原因与有机溶剂的使用有关的问题之外,现有技术中公开的方法具有往往以工业规模以及在特性参数如时空产率方面不适合生产的情况。

[0012] 因此,需要特别适于工业或大规模生产的改善方法。

[0013] 因此,本发明的目的是提供这种方法。

[0014] 该目的通过一种制备包含至少一种与至少一种金属离子配位的至少二齿的有机化合物的多孔金属 - 有机骨架的方法而实现,其中至少一种金属离子基于铝离子且至少一种至少二齿的有机化合物基于富马酸,该方法包括下述步骤:任选在至少一种碱存在下在 20-100°C 的温度和不超过 2 巴的绝对压力下使至少一种铝化合物与至少富马酸于碱性含水介质中反应 0.2-4 小时。

[0015] 令人惊奇地发现当遵循本发明方法上述特征时可获得高时空产率。本文特别令人惊奇的是所得骨架不仅可以基本定量获得并且具有非常好的比表面积。

[0016] 通过本发明方法制备的多孔金属 - 有机骨架包含至少一种为铝离子的金属离子。然而,在多孔金属 - 有机骨架中同样可存在大于一种金属离子。铝以外的这些一种或多种金属离子可位于金属 - 有机骨架的孔隙中或参与骨架晶格的形成。在后者的情况下,至少一种至少二齿的有机化合物或另一种至少二齿的有机化合物同样与这种金属离子键合。

[0017] 本文中适合作为多孔金属 - 有机骨架一部分的每种金属离子原则上都是可能的。

如果多孔金属-有机骨架包含大于一种金属离子,则这些金属离子可以以化学计算量或非化学计算量存在。如果另一种金属离子占据配位位置且这以相对于上述金属离子的非化学计量比存在,则这种多孔金属-有机骨架可认为是掺杂骨架。这种掺杂金属-有机骨架的制备通常描述于EP-A1785428。对本发明而言,相应本发明制备可以借助这些制备方法而进行。

[0018] 所述多孔金属-有机骨架优选仅具有一种金属离子。

[0019] 此外,在本发明方法的反应后,多孔金属-有机骨架可由呈金属盐形式的另一种金属浸渍。一种进行浸渍的方法例如描述于EP-A1070538。

[0020] 如果另一种金属离子以相对于铝离子的化学计量比存在,则存在混合金属骨架。此时所述另外的离子可参与或不参与骨架的形成。

[0021] 所述骨架优选仅由铝离子和至少一种至少二齿的有机化合物构成。

[0022] 此外,所述多孔金属-有机骨架包含至少一种基于富马酸的至少二齿的有机化合物。

[0023] 对本发明而言,术语“基于”指富马酸或其阴离子,优选仅指其阴离子。

[0024] 所述金属-有机骨架也可包含一种或多种其他至少二齿的有机化合物。

[0025] 这些一种或多种其他至少二齿的有机化合物优选衍生于二羧酸、三羧酸或四羧酸。其他至少二齿的有机化合物也可参与骨架的形成。然而,在骨架中也包含不是至少二齿的有机化合物也是可能的。这些化合物可例如衍生于单羧酸。

[0026] 对本发明而言,术语“衍生”指二羧酸、三羧酸或四羧酸可以以部分或完全脱质子形式存在于骨架中。此外,二羧酸、三羧酸或四羧酸可包含一种取代基或多种独立取代基。这种取代基的实例为-OH、-NH₂、-OCH₃、-CH₃、-NH(CH₃)、-N(CH₃)₂、-CN和卤化物。此外,对本发明而言,所用术语“衍生”指二羧酸、三羧酸或四羧酸也可以以相应的硫同型物(sulfur analogue)的形式存在。硫同型物为官能团-C(=O)SH及其互变异构体和C(=S)SH,其可用于代替一个或多个羧酸基团。此外,对本发明而言,所用术语“衍生”指一个或多个羧酸官能团可被磺酸基团(-SO₃H)替代。此外,除2、3或4羧酸官能团之外,同样可存在磺酸基团。

[0027] 除上述官能团之外,二羧酸、三羧酸或四羧酸具有与其键合的有机骨架或有机化合物。这里,上述官能团原则上可键于任意合适的有机化合物,只要保证带有这些官能团的有机化合物适合形成配位键从而生产骨架。

[0028] 有机化合物优选衍生于饱和或不饱和脂族化合物或芳族化合物或者脂族和芳族化合物。

[0029] 脂族化合物或者脂族和芳族化合物中的脂族部分可为线性和/或支化和/或环状的,其中每个化合物具有多个环也是可能的。脂族化合物或者脂族和芳族化合物中的脂族部分更优选包含1-18个,更优选1-14个,更优选1-13个,更优选1-12个,更优选1-11个,特别优选1-10个碳原子,例如1、2、3、4、5、6、7、8、9或10个碳原子。本文尤其优选甲烷、金刚烷、乙炔、乙烯或丁二烯。

[0030] 芳族化合物或者脂族和芳族化合物中的芳族部分可具有一个或多个环,如2、3、4或5个环,其中所述环可彼此独立存在和/或至少两个环可以稠和形式存在。芳族化合物或者脂族和芳族化合物中的芳族部分特别优选具有1、2或3个环,其中特别优选1或2个环。所述化合物中每个环可独立包含至少一种杂原子如N、O、S、B、P、Si,优选N、O和/或

S。芳族化合物或者脂族和芳族化合物中的芳族部分更优选包含 1 或 2 个 C₆ 环,其中所述两个环独立存在或以稠和形式存在。特别可提及苯、萘和 / 或联苯和 / 或联吡啶和 / 或吡啶基作为芳族化合物。

[0031] 至少二齿的有机化合物更优选为具有 1-18 个,优选 1-10 个,特别是 6 个碳原子且仅具有 2、3 或 4 个羧基作为官能团的脂族或芳族、无环或环状烃。

[0032] 例如,所述至少二齿的有机化合物衍生于二羧酸,如草酸、琥珀酸、酒石酸、1,4-丁烷二甲酸、1,4-丁烯二甲酸、4-氧代吡喃-2,6-二甲酸、1,6-己烷二甲酸、癸烷二甲酸、1,8-十七烷二甲酸、1,9-十七烷二甲酸、十七烷二甲酸、乙炔二甲酸、1,2-苯二甲酸、1,3-苯二甲酸、2,3-吡啶二甲酸、吡啶-2,3-二甲酸、1,3-丁二烯-1,4-二甲酸、1,4-苯二甲酸、对苯二甲酸、咪唑-2,4-二甲酸、2-甲基喹啉-3,4-二甲酸、喹啉-2,4-二甲酸、喹啉-2,3-二甲酸、6-氯喹啉-2,3-二甲酸、4,4'-二氨基苯基甲烷-3,3'-二甲酸、喹啉-3,4-二甲酸、7-氯-4-羟基喹啉-2,8-二甲酸、二酰亚胺二甲酸、吡啶-2,6-二甲酸、2-甲基咪唑-4,5-二甲酸、噻吩-3,4-二甲酸、2-异丙基咪唑-4,5-二甲酸、四氢吡喃-4,4-二甲酸、茛-3,9-二甲酸、茛二甲酸、Pluriol E 200-二羧酸、3,6-二氧杂辛烷二甲酸、3,5-环己二烯-1,2-二甲酸、辛烷二甲酸、戊烷-3,3-甲酸、4,4'-二氨基-1,1'-联苯-3,3'-二甲酸、4,4'-二氨基联苯-3,3'-二甲酸、联苯胺-3,3'-二甲酸、1,4-二(苯基氨基)苯-2,5-二甲酸、1,1'-联萘二甲酸、7-氯-8-甲基喹啉-2,3-二甲酸、1-苯胺基葱醌-2,4'-二甲酸、聚四氢呋喃 250-二羧酸、1,4-二(羧甲基)哌嗪-2,3-二甲酸、7-氯喹啉-3,8-二甲酸、1-(4-羧基)苯基-3-(4-氯)苯基吡啶-4,5-二甲酸、1,4,5,6,7,7-六氯-5-降冰片烯-2,3-二甲酸、苯基茛满二甲酸、1,3-二苄基-2-氧代咪唑烷基-4,5-二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、萘-1,8-二甲酸、2-苯甲酰基苯-1,3-二甲酸、1,3-二苄基-2-氧代咪唑烷基-4,5-顺-二甲酸、2,2'-联喹啉-4,4'-二甲酸、吡啶-3,4-二甲酸、3,6,9-三氧杂十一烷二甲酸、羟基二苯甲酮二甲酸、Pluriol E300-二羧酸、Pluriol E400-二羧酸、Pluriol E600-二羧酸、吡啶-3,4-二甲酸、2,3-吡嗪二甲酸、5,6-二甲基-2,3-吡嗪二甲酸、二(4-氨基苯基)醚二酰亚胺二甲酸、4,4'-二氨基二苯基甲烷二酰亚胺二甲酸、二(4-氨基苯基)砜二酰亚胺二甲酸、1,4-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、1,3-金刚烷二甲酸、1,8-萘二甲酸、2,3-萘二甲酸、8-甲氧基-2,3-萘二甲酸、8-硝基-2,3-萘二甲酸、8-磺基-2,3-萘二甲酸、葱-2,3-二甲酸、2',3'-二苯基对三联苯-4,4''-二甲酸、(二苯基醚)-4,4'-二甲酸、咪唑-4,5-二甲酸、4(1H)-氧代苯并硫吡喃-2,8-二甲酸、5-叔丁基-1,3-苯二甲酸、7,8-喹啉二甲酸、4,5-咪唑二甲酸、4-环己烯-1,2-二甲酸、三十六烷二甲酸、十四烷二甲酸、1,7-庚烷二甲酸、5-羟基-1,3-苯二甲酸、2,5-二羟基-1,4-苯二甲酸、吡嗪-2,3-二甲酸、呋喃-2,5-二甲酸、1-壬烯-6,9-二甲酸、二十碳烯二甲酸、4,4'-二羟基二苯基甲烷-3,3'-二甲酸、1-氨基-4-甲基-9,10-二氧代-9,10-二氢葱-2,3-二甲酸、2,5-吡啶二甲酸、环己烯-2,3-二甲酸、2,9-二氯荧红环-4,11-二甲酸、7-氯-3-甲基喹啉-6,8-二甲酸、2,4-二氯二苯甲酮-2',5'-二甲酸、1,3-苯二甲酸、2,6-吡啶二甲酸、1-甲基吡咯-3,4-二甲酸、1-苄基-1H-吡咯-3,4-二甲酸、葱醌-1,5-二甲酸、3,5-吡啶二甲酸、2-硝基苯-1,4-二甲酸、庚烷-1,7-二甲酸、环丁烷-1,1-二甲酸、1,14-十四烷二甲酸、5,6-脱氢降冰片烷-2,3-二甲酸、5-乙基-2,3-吡啶二甲酸或樟脑二甲酸。

[0033] 所述至少二齿的有机化合物甚至更优选为上述例举的二羧酸中的一种本身。

[0034] 例如,所述至少二齿的有机化合物可衍生于三羧酸如 2-羟基-1,2,3-丙烷三甲酸、7-氯-2,3,8-喹啉三甲酸,1,2,3-、1,2,4-苯三甲酸,1,2,4-丁烷三甲酸、2-膦酰基-1,2,4-丁烷三甲酸、1,3,5-苯三甲酸、1-羟基-1,2,3-丙烷三甲酸、4,5-二氢-4,5-二氧代-1H-吡咯[2,3-F]喹啉-2,7,9-三甲酸、5-乙酰基-3-氨基-6-甲基苯-1,2,4-三甲酸、3-氨基-5-苯甲酰基-6-甲基苯-1,2,4-三甲酸、1,2,3-丙烷三甲酸或金精三甲酸。

[0035] 所述至少二齿的有机化合物甚至更优选为上述例举的三羧酸中的一种本身。

[0036] 衍生于四羧酸的至少二齿的有机化合物的实例为 1,1-二氧化茈萘[1,12-BCD]噻吩-3,4,9,10-四甲酸、茈萘四甲酸如茈萘-3,4,9,10-四甲酸或(茈萘-1,12-砜)-3,4,9,10-四甲酸、丁烷四甲酸如 1,2,3,4-丁烷四甲酸或内消旋-1,2,3,4-丁烷四甲酸、癸烷-2,4,6,8-四甲酸、1,4,7,10,13,16-六氧杂环十八烷-2,3,11,12-四甲酸、1,2,4,5-苯四甲酸、1,2,11,12-十二烷四甲酸、1,2,5,6-己烷四甲酸、1,2,7,8-辛烷四甲酸、1,4,5,8-萘四甲酸、1,2,9,10-癸烷四甲酸、二苯甲酮四甲酸、3,3',4,4'-苯甲酮四甲酸、四氢呋喃四甲酸或环戊烷四甲酸如环戊烷-1,2,3,4-四甲酸。

[0037] 所述至少二齿的有机化合物甚至更优选为上述例举的四羧酸中的一种本身。

[0038] 非常特别优选使用任选至少单取代的具有 1、2、3、4 或更多个环的芳族二羧酸、三羧酸或四羧酸,其中每个环可包含至少一个杂原子,此时,两个或更多个环可包含相同或不同的杂原子。优选例如单环二羧酸、单环三羧酸、单环四羧酸、双环二羧酸、双环三羧酸、双环四羧酸、三环二羧酸、三环三羧酸、三环四羧酸、四环二羧酸、四环三羧酸和/或四环四羧酸。合适杂原子例如为 N、O、S、B、P 且优选杂原子为 N、S 和/或 O。此处合适取代基尤其为 -OH、硝基、氨基或烷基或烷氧基。

[0039] 特别优选使用下述物质作为至少二齿的有机化合物:乙炔二甲酸(ADC)、樟脑二甲酸、富马酸、琥珀酸、苯二甲酸、萘二甲酸、联苯二甲酸如 4,4'-联苯二甲酸(BPDC)、吡嗪二甲酸如 2,5-吡嗪二甲酸、联吡啶二甲酸如 2,2'-联吡啶二甲酸如 2,2'-联吡啶-5,5'-二甲酸,苯三甲酸如 1,2,3-、1,2,4-苯三甲酸或 1,3,5-苯三甲酸(BTC)、苯四甲酸、金刚烷四甲酸(ATC)、金刚烷二苯甲酸酯(ADB)、苯三苯甲酸酯(BTB)、甲烷四苯甲酸酯(MTB)、金刚烷四苯甲酸酯或二羟基对苯二甲酸如 2,5-二羟基对苯二甲酸(DHBDC)。

[0040] 尤其非常特别优选邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、1,2,3-苯三甲酸、1,2,4-苯三甲酸、1,3,5-苯三甲酸或 1,2,4,5-苯四甲酸。

[0041] 除了这些至少二齿的有机化合物,金属-有机骨架也可包含一种或多种单齿配体和/或一种或多种不是衍生于二羧酸、三羧酸或四羧酸的二齿配体。

[0042] 然而,多孔金属-有机骨架优选仅具有一种至少二齿的有机化合物(富马酸)。

[0043] 优选由与富马酸根离子配位以形成骨架结构的 Al(III) 离子构成的多孔金属-有机骨架。这种材料描述于 WO-A2007/118841。

[0044] 通过本发明方法得到的金属-有机骨架包含孔,特别是微孔和/或中孔。微孔定义为直径为 2nm 或更小的孔,而中空定义为直径为 2-50nm 的孔,在每种情况下对应于在 Pure Applied Chem. 57(1985),603-619 页,特别是在第 606 页给出的定义。微孔和/或中空的存在可通过吸着测量而检测,吸着测量根据 DIN66131 和/或 DIN66134 确定金属-有机骨架

在 77 卡尔文下对氮气的吸收容量。

[0045] 粉末形式的金属-有机骨架的根据朗缪尔模型 (DIN66131, 66134) 计算的比表面积优选大于 $800\text{m}^2/\text{g}$, 更优选在 $900\text{m}^2/\text{g}$ 以上, 更优选大于 $1000\text{m}^2/\text{g}$, 甚至更优选大于 $1100\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0046] 由金属-有机骨架构成的成型体可具有较低的比表面积。

[0047] 金属-有机骨架可以以粉末形式或作为附聚物存在。该骨架可原样使用或被转化为成型体。由金属-有机骨架生产成型体例如描述于 WO-A03/102000。

[0048] 至少一种铝化合物优选为无机盐, 特别是卤化物、硫化物、无机含氧酸的盐、任选水合物形式及其混合物。

[0049] 卤化物例如为氯化物、溴化物或碘化物。

[0050] 无机含氧酸例如为硫酸、亚硫酸、磷酸或硝酸。

[0051] 特别优选硫酸铝, 特别是呈其十八水合物或十四水合物的形式。

[0052] 作为至少一种铝化合物, 也可使用铝酸盐如碱金属铝酸盐如 NaAlO_2 。由于这种化合物具有碱性, 因此可省去反应中碱的存在。然而, 也可使用额外的碱。

[0053] 本发明方法的反应在具有碱性反应 (basic reaction) 的含水溶剂 (含水介质) 存在下进行。此时如果使用混合物, 则水含量优选大于 50 重量%, 更优选大于 60 重量%, 甚至更优选大于 70 重量%, 甚至更优选大于 80 重量%, 甚至更优选大于 90 重量%, 甚至更优选大于 95 重量%, 甚至更优选大于 99 重量%。特别地, 含水溶剂仅由水构成。

[0054] 碱介质 (碱性反应) 根据该术语的通用含义指 pH 大于 7。

[0055] 例如这可以通过至少一种所用铝化合物实现, 该铝化合物具有足够的碱性反应以产生碱性含水介质。除此以外或作为替换, 即当至少一种铝化合物不具有碱性反应或不具有足够的碱性反应时, 可在反应中使用碱。

[0056] 反应通常在碱存在下以水为溶剂进行。这尤其保证了当特殊多元羧酸作为至少二齿的有机化合物使用时, 该羧酸可充分溶于水。

[0057] 优选使用碱金属氢氧化物或多种不同碱金属氢氧化物的混合物作为碱。实例特别为氢氧化钠和氢氧化钾。然而, 其他无机氢氧化物或碳酸盐或有机碱如胺也是可以的。特别优选氢氧化钠。

[0058] 反应在不超过 2 巴 (绝对) 的压力下进行。然而, 压力优选不超过 1230 毫巴 (绝对)。反应尤其在大气压下进行。然而, 由于装置的原因, 可存在稍微高于或低于大气压。对本发明而言, 因此, 术语“大气压”指实际主导大气压 ± 150 毫巴的压力。

[0059] 反应可在室温 (20°C) 下进行。然而, 反应可在室温以上的温度下进行。在任意情况下, 反应在 $20\text{--}100^\circ\text{C}$ 进行。优选 $40\text{--}80^\circ\text{C}$ 。更优选 $50\text{--}70^\circ\text{C}$ 。

[0060] 此外, 在混合反应混合物下进行反应是有利的。因此, 反应可在搅拌下进行, 其在放大的情况下也是有利的。在反应过程中可通过泵送循环进行更有效的混和。这使得本发明方法可连续操作。

[0061] 为实现高时空产率, 反应进行 0.2-4 小时。反应优选进行 0.2-2 小时。反应更优选进行 0.2-1 小时。反应更优选进行 0.2-0.5 小时。

[0062] 这可使得在高比表面积下实现超过 $3000\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{天})$ 的时空产率。

[0063] 反应所用铝化合物基于铝与所用富马酸的摩尔比优选为 0.66-1.50。更优选

0.75-1.25, 甚至更优选 0.9-1.1。特别优选摩尔比为 1。

[0064] 反应所用富马酸与所用碱(如果使用后者)的摩尔比优选为 0.25-0.67。更优选 0.25-0.5, 甚至更优选 0.3-0.4。特别优选摩尔比为 0.33。

[0065] 反应所用铝化合物和所用富马酸的总量与所用含水介质的重量比优选为 7-28 重量%。更优选 10-20 重量%, 甚至更优选 12-16 重量%。特别优选 14 重量%。

[0066] 优选将反应后得到的反应混合物进行喷雾干燥。

[0067] 喷雾干燥使得可得到具有改善, 即具有更窄的孔分布的材料。

[0068] 可使所得多孔金属-有机骨架进行煅烧。煅烧可以替代喷雾干燥或除了喷雾干燥以外还进行煅烧。

[0069] 因此, 至少一种金属化合物与至少一种至少二齿的有机化合物的反应的工艺步骤后为煅烧步骤, 煅烧步骤优选在任意喷雾干燥进行后进行。煅烧中温度设定(经过或未经喷雾干燥步骤)通常大于 150°C, 优选 200-400°C, 更优选 250-400°C, 甚至更优选 300-400°C。

[0070] 煅烧步骤可除去存在于孔隙中的至少二齿的有机化合物。

[0071] 图 1 显示来自实施例 5(含有圆的曲线)的未经喷雾干燥的骨架与来自实施例 6(含有方格的曲线)的经喷雾干燥的骨架的粒度分布。曲线显示作为以 μm 计的粒度的函数的以 % 计的累积粒度。

实施例

[0072] 实施例 1: 富马酸铝 MOF 合成 (0.17h, 室温)

[0073] 实验方法:

	原料	摩尔	计算值	实验值
	1) 富马酸	0.209 mol	24.3 g	24.3 g
[0074]	2) 氢氧化钠	0.63 mol	25.2 g	25.2 g
	3) 十八水合硫酸铝	0.105 mol	70.0 g	70.0 g
	4) 水	36.66 mol	660.0 g	660.0 g

[0075] 在室温 (“RT”) 下于玻璃烧杯中将硫酸铝溶于 300g 水。在搅拌下将 409g 由富马酸、氢氧化钠和 360g 水构成的溶液经 10 分钟泵入该溶液中。形成白色悬浮液。将悬浮液过滤并将固体用 100ml 水洗涤一次且用 50ml 水洗涤三次。将滤饼在 100°C 下在空气中过夜干燥且随后在 130°C 下于真空干燥箱中再次过夜干燥。

[0076] 产物重量: 26.2g

[0077] 产物固体浓度: 3.4 重量%

[0078] 时空产率: 4742kg/m³/天

[0079] 基于 Al 的产率: 76mol%

[0080] 分析:

[0081] 通过朗缪尔法测得的表面积: 723m²/g

[0082] 化学分析:

[0083] Al :16.5 重量 %

[0084] 实施例 2 :富马酸铝 MOF 合成 (0.17h, 60℃)

[0085] 实验方法 :

	<u>原料</u>	<u>摩尔</u>	<u>计算值</u>	<u>实验值</u>
	1)富马酸	0.209 mol	24.3 g	24.3 g
[0086]	2)氢氧化钠	0.63 mol	25.2 g	25.2 g
	3)十八水合硫酸铝	0.105 mol	70.0 g	70.0 g
	4)水	36.66 mol	660.0 g	660.0 g

[0087] 在室温下于玻璃烧杯中将硫酸铝溶于 300g 水并加热至 60℃。在搅拌下将 409g 由富马酸、氢氧化钠和 360g 水构成的溶液 (60℃) 经 10 分钟泵入该溶液中。形成白色悬浮液。将悬浮液过滤并将固体用 100ml 水洗涤一次且用 50ml 水洗涤三次。将滤饼在 100℃ 下在空气中过夜干燥且随后在 130℃ 下在真空干燥箱中再次过夜干燥。

[0088] 产物重量 :29.5g

[0089] 产物固体浓度 :3.8 重量 %

[0090] 时空产率 :5339kg/m³/ 天

[0091] 基于 Al 的产率 :86mol%

[0092] 分析 :

[0093] 通过朗缪尔法测得的表面积 :1140m²/g

[0094] 化学分析 :

[0095] Al :16.6 重量 %

[0096] 实施例 3 :富马酸铝 MOF 合成 (0.27h, 60℃)

[0097] 实验方法 :

	<u>原料</u>	<u>摩尔</u>	<u>计算值</u>	<u>实验值</u>
	1)富马酸	0.222 mol	25.82 g	25.82 g
[0098]	2)氢氧化钠	0.668 mol	26.71 g	26.71 g
	3)十八水合硫酸铝	0.105 mol	70.0 g	70.0 g
	4)水	37.8 mol	681.6 g	681.6 g

[0099] 在室温下于玻璃烧杯中将硫酸铝溶于 300g 水并加热至 60℃。在搅拌下将 434.1g 由富马酸、氢氧化钠和 381.6g 水构成的溶液 (60℃) 经 16 分钟泵入该溶液中。形成白色悬浮液。将悬浮液过滤并将固体用 100ml 水洗涤一次且用 50ml 水洗涤三次。滤饼在 100℃ 下在空气中过夜干燥且随后在 130℃ 下在真空干燥箱中再次过夜干燥。

[0100] 产物重量 :32.7g

[0101] 产物固体浓度 :4.1 重量 %

[0102] 时空产率 :3615kg/m³/ 天

[0103] 基于 Al 的产率 :97.5mol%

[0104] 分析 :

- [0105] 通过朗缪尔法测得的表面积 :1135m²/g
 [0106] 化学分析 :
 [0107] Al :16.9 重量 %
 [0108] 实施例 4 :富马酸铝 MOF 合成 (0.5h, 60°C)
 [0109] 实验方法 :

	原料	摩尔	计算值	实验值
	1)富马酸	0.211 mol	24.47 g	24.47 g
[0110]	2)氢氧化钠	0.633 mol	25.32 g	25.32 g
	3)十八水合硫酸铝	0.105 mol	70.0 g	70.0 g
	4)水	36.8 mol	661.7 g	661.77 g

[0111] 在玻璃烧杯中将硫酸铝溶于 300g 水并加热至 60°C。在搅拌下将 411.5g 由富马酸、氢氧化钠和 361.7g 水构成的溶液 (60°C) 经 28 分钟泵入该溶液中。形成白色悬浮液。将悬浮液过滤并将固体用 100ml 水洗涤一次且用 50ml 水洗涤三次。滤饼在 100°C 下在空气中过夜干燥且随后在 130°C 下在真空干燥箱中再次过夜干燥。

- [0112] 产物重量 :33.08g
 [0113] 产物固体浓度 :4.2 重量 %
 [0114] 时空产率 :2032kg/m³/天
 [0115] 基于 Al 的产率 :98mol %
 [0116] 分析 :
 [0117] 通过朗缪尔法测得的表面积 :1113m²/g
 [0118] 化学分析 :
 [0119] Al :16.8 重量 %
 [0120] 实施例 5 :未经喷雾干燥步骤的 Al- 富马酸 MOF

	摩尔质量	批料		
	富马酸	116.07 g/mol	111 mol	12.9 kg
[0121]	Al ₂ (SO ₄) ₃ x 18 H ₂ O	666.43 g/mol	56 mol	37.1 kg
	水	18.02 g/mol	19 423 mol	350 kg
	NaOH	40.00 g/mol	238 mmol	9.5 kg
	温度:	60°C		
	持续时间:	2 h 进料, 2 h 进一步搅拌时间		

- [0122] 程序
 [0123]

1	制备待添加溶液。
2	将 191 kg 去离子水通过直接引入置于 0.4 m ³ 反应器中。
3	在搅拌下在室温下将 9.5 kg 氢氧化钠粒料每次少许引入。
4	在搅拌下将 12.9 kg 富马酸每次少许加入前文制备的 NaOH 溶液中，完全溶解。
5	反应程序
6	将 159kg 来自直管道(direct line)的去离子水置于 0.4 m ³ 反应器中。
7	在搅拌下在室温下将 37.1kg 十八水合硫酸铝每次少许引入。
8	在搅拌下将容器内容物经 1 小时加热至 60°C。
9	经 2 小时将全部待添加溶液(步骤 2-5 制备的溶液)计量加入反应容器中。 反应温度：60°C，进一步搅拌：2 小时。
10	将悬浮液滤过 160 l 过滤器。
11	滤饼洗涤
12	在室温下每次用 50 升去离子水洗涤，洗涤 10 次。

[0124]

[0125] 干燥：

[0126] 起始重量：1061g

[0127] 在对流干燥箱中，100°C /72 小时，然后在真空干燥箱中，150°C /72 小时

[0128] 产物重量：470g

[0129] 干燥损失：55.7 重量 %

[0130] 分析：

[0131] 元素分析：Al16.7 重量 %

[0132] 表面积：通过朗缪尔法测得 1294m²/g

[0133] 堆密度：471g/L

[0134] 压汞法：

[0135] 总压入体积 =1.7544ml/g

[0136] 总孔面积 =217.924m²/g

[0137] 平均孔径 (4V/A)=0.0322 μ m

[0138] 实施例 6：经过喷雾干燥步骤的 Al- 富马酸 MOF

[0139] 喷雾干燥：

[0140] 将来自实施例 5 的潮湿滤饼进行喷雾干燥。

[0141] 喷雾干燥在作为喷淋塔操作的锥形实验室流化床喷雾干燥器中进行。悬浮液从顶部借助双流喷嘴喷雾。流化床进行空操作（即借助出料螺杆将形成的粉末立刻取出）。喷淋塔逆流操作，其中从下部通过流化板引入作为干燥气体的氮气。喷雾干燥在作为喷淋塔操作的锥形实验室流化床喷雾干燥器中进行。悬浮液从顶部借助双流喷嘴喷雾。

- [0142] 干燥固体的量 :12.64kg
- [0143] 分析 (在真空干燥箱中在 150°C /72 小时预活化后) :
- [0144] 元素分析 :Al16.5 重量 %
- [0145] 表面积 :通过朗缪尔法测得 1333m²/g
- [0146] 堆密度 :429g/L
- [0147] 压汞法
- [0148] 总压入体积 =2.1009ml/g
- [0149] 总孔面积 =244.049m²/g
- [0150] 平均孔径 (4V/A)=0.0344 μ m
- [0151] 图 1 显示来自实施例 5 和 6 的未经喷雾干燥的骨架与经喷雾干燥的骨架的粒度分布。发现经喷雾干燥的材料具有较窄的粒度分布。

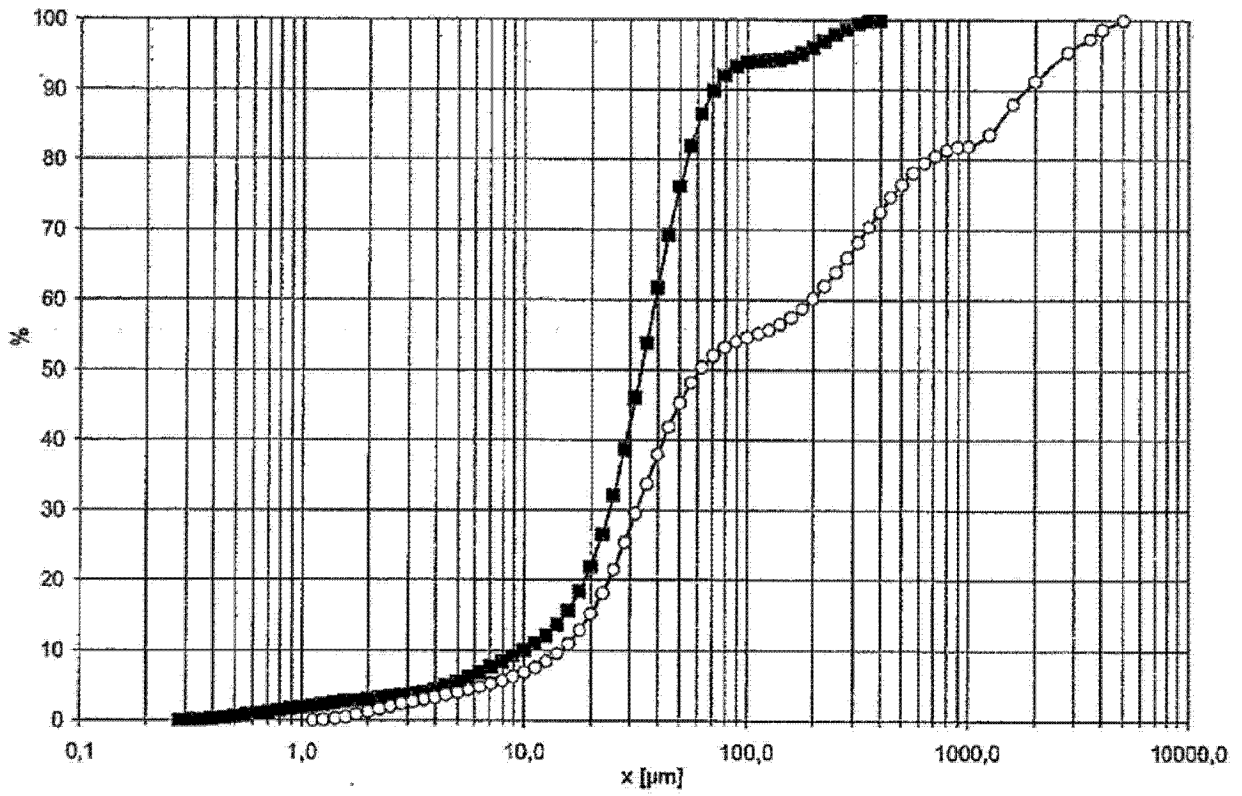


图 1