



(51) МПК
C07F 3/02 (2006.01)
C07F 3/06 (2006.01)
C07F 5/06 (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01)
C01B 3/56 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012127209/04, 25.11.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.11.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
30.11.2009 ЕР 09177495.0

(43) Дата публикации заявки: 10.01.2014 Бюл. № 1

(45) Опубликовано: 27.08.2015 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2008057140 A2, 15.05.2008 . WO 2007044473 A2, 19.04.2007. JIA H.-P. et al, Synthesis, Structure and Magnetism of Metal-Organic Framework Material with Doubly Pillared Layers, Eur. J. Inor. Chem., 2006, v. 2006, p. 4264-4270. RU 2308465 C2, 20.10.2007

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 02.07.2012

(86) Заявка РСТ:
ЕР 2010/068234 (25.11.2010)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/064307 (03.06.2011)Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

ТРУХАН Наталия Николаевна (DE),
МЮЛЛЕР Ульрих (DE),
ХАЙМАНН Йенс (DE),
КИНДЛЕР Алоис (DE)(73) Патентообладатель(и):
БАСФ СЕ (DE)

RU 2561603 C2

RU 2561603 C2

(54) МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ СКЕЛЕТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ 2,5-ФУРАНДИКАРБОНОВОЙ ИЛИ 2,5-ТИОФЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к пористому металлорганическому скелетному материалу. Материал содержит по меньшей мере одно по меньшей мере двухкоординационное органическое соединение, координационно соединенное по меньшей мере с одним ионом металла и являющееся производным 2,5-фурандикарбоновой или 2,5-тиофендикарбоновой кислоты. При этом по меньшей мере один ион металла является ионом металла, выбранного из группы, включающей алюминий, магний и цинк.

Понятие «производное» означает, что 2,5-фурандикарбоновая кислота или 2,5-тиофендикарбоновая кислота могут присутствовать в скелетном материале в частично или полностью депротонированной форме. Также предложены формованное изделие, способ получения скелетного материала, применение скелетного материала или формованного изделия. Изобретение позволяет получить скелетный материал, который может применяться для аккумуляции газа и выделения газа из газовой

смеси. 5 н. и 4 з.п. ф-лы, 3 ил., 6 пр.

R U 2 5 6 1 6 0 3 C 2

R U 2 5 6 1 6 0 3 C 2



(51) Int. Cl.
C07F 3/02 (2006.01)
C07F 3/06 (2006.01)
C07F 5/06 (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01)
C01B 3/56 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012127209/04, 25.11.2010

(24) Effective date for property rights:
25.11.2010

Priority:

(30) Convention priority:
30.11.2009 EP 09177495.0

(43) Application published: 10.01.2014 Bull. № 1

(45) Date of publication: 27.08.2015 Bull. № 24

(85) Commencement of national phase: 02.07.2012

(86) PCT application:
EP 2010/068234 (25.11.2010)(87) PCT publication:
WO 2011/064307 (03.06.2011)

Mail address:

105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"

(72) Inventor(s):

TRUKhAN Natalija Nikolaevna (DE),
MJUILLER Ul'rikh (DE),
KhAJMANN Jens (DE),
KINDLER Alois (DE)

(73) Proprietor(s):

BASF SE (DE)

R U
2 5 6 1 6 0 3
C 2

(54) ORGANOMETALLIC SKELETON MATERIALS BASED ON 2,5-FURANDICARBOXYLIC OR 2,5-THIOPHENECARBOXYLIC ACID

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a porous organometallic skeleton material. The material contains at least a double-coordination organic compound, coordinatively connected with at least one metal ion and representing a derivative of 2,5-furandicarboxylic or 2,5-thiophenecarboxylic acid. At least one metal ion is a ion of a metal, selected from the group, including aluminium, magnesium and zinc. The concept "derivative" means that 2,5-furandicarboxylic acid or

2,5-thiophenedicarboxylic acid can be present in the skeleton material in a partially or completely deprotonated form. Also claimed are: moulded product, method of obtaining the skeleton material, application of the skeleton material or the moulded product.

EFFECT: invention makes it possible to obtain the skeleton material, which can be applied for gas accumulation and separation of gas from a gas mixture.

9 cl, 3 dwg, 6 ex

C 2
2 5 6 1 6 0 3
R U

Изобретение относится к пористому металлорганическому скелетному материалу, формованному изделию, содержащему указанный материал, а также к способу их получения и их применению.

Пористые металлорганические скелетные материалы известны из уровня техники.

5 Они отличаются прежде всего пористостью и часто находят применение, сравнимое с известными сферами применения неорганических цеолитов.

Металлорганические скелетные материалы обычно содержат координационно присоединенное к иону металла, по меньшей мере двухкоординационное органическое соединение, которое в виде мостиковой связи соединяет друг с другом по меньшей мере 10 два иона металла, а следовательно, совместно с ионами металла образует скелет указанного материала.

Надлежащий выбор металла и/или органического соединения позволяет оптимизировать металлорганические скелетные материалы применительно к целевым 15 сферам применения. При этом, например, выбор органического соединения может оказывать влияние на распределение пор по размерам. Кроме того, металл может вносить вклад в процессы адсорбции.

Существует постоянная потребность в особых металлорганических скелетных материалах, которые прежде всего обладают исключительными свойствами, определяемыми выбором металла и органического соединения.

20 В соответствии с этим в основу настоящего изобретения была положена задача предложить подобные материалы, способ их получения и сферы их применения.

Указанная задача согласно изобретению решается с помощью пористого металлорганического скелетного материала, содержащего по меньшей мере одно по 25 меньшей мере двухкоординационное органическое соединение, координационно соединенное по меньшей мере с одним ионом металла и являющееся производным 2,5-фурандикарбоновой или 2,5-тиофендикарбоновой кислоты.

Обнаружено, что предлагаемый в изобретении металлорганический скелетный материал может быть особенно пригоден для применения с целью разделения CO_2/CO , $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ и/или аккумуляции водорода.

30 Предлагаемые в изобретении пористые металлорганические скелетные материалы обладают указанными выше типичными свойствами металлорганических скелетных материалов. При этом в качестве по меньшей мере двухкоординационного органического соединения они содержат 2,5-фурандикарбоновую или 2,5-тиофендикарбоновую кислоту, соответственно производные этих кислот.

35 В контексте настоящего изобретения определение «производные» означает, что 2,5-фурандикарбоновая кислота, соответственно 2,5-тиофендикарбоновая кислота, могут присутствовать в скелетном материале в частично или полностью депротонированной форме. Кроме того, 2,5-фурандикарбоновая, соответственно 2,5-тиофендикарбоновая кислота, могут содержать один заместитель или независимо друг от друга несколько заместителей. Примерами подобных заместителей являются группы OH , NH_2 , OCH_3 , CH_3 , $\text{NH}(\text{CH}_3)$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, CN , а также атомы галогенов. Однако по меньшей мере двухкоординационное органическое соединение предпочтительно является производным незамещенной 40 2,5-фурандикарбоновой кислоты, соответственно 2,5-тиофендикарбоновой кислоты, соответственно 2,5-тиофендикарбоновой кислоты. Кроме того, определение «производные» в соответствии с настоящим изобретением означает, что одна или несколько функциональных групп карбоновой кислоты могут находиться в виде соответствующего содержащего серу 45 аналога. При этом содержащими серу аналогами являются функциональные группы

C(=O)SH, а также их таутомеры и группы C(=S)SH, которые можно использовать вместо одной или обеих функциональных групп карбоновой кислоты. Однако содержащие серу аналоги предпочтительно не используют.

Согласно изобретению металлический компонент скелетного материала

5 предпочтительно выбран из группы, включающей металлы групп Ia, IIa, IIIa, IVa-VIIIa и Ib-VIb периодической системы элементов. К особенно предпочтительным металлам относятся магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba), скандий (Sc), иттрий (Y), лантаниды (Ln), титан (Ti), цирконий (Zr), гафний (Hf), ванадий (V), ниобий (Nb), тантал (Ta), хром (Cr), молибден (Mo), вольфрам (W), марганец (Mn), рений (Re), железо 10 (Fe), рутений (Ru), осмий (Os), кобальт (Co), родий (Rh), иридий (Ir), никель (Ni), палладий (Pd), платина (Pt), медь (Cu), серебро (Ag), золото (Au), цинк (Zn), кадмий (Cd), ртуть (Hg), алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In), таллий (Tl), кремний (Si), германий (Ge), олово (Sn), свинец (Pb), мышьяк (As), сурьма (Sb) и висмут (Bi).

Под лантанидами (Ln) подразумеваются лантан (La), церий (Ce), празеодим (Pr), неодим 15 (Nd), прометий (Pm), самарий (Sm), европий (Eu), гадолиний (Gd), тербий (Tb), диспрозий (Dy), голмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm) и иттербий (Yb).

Особо следует упомянуть следующие ионы указанных выше элементов: Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Sc³⁺, Y³⁺, Ln³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, V⁴⁺, V³⁺, V²⁺, Nb³⁺, Ta³⁺, Cr³⁺, Mo³⁺, W³⁺, Mn³⁺, 20 Mn²⁺, Re³⁺, Re²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ru³⁺, Ru²⁺, Os³⁺, Os²⁺, Co³⁺, Co²⁺, Rh²⁺, Rh⁺, Ir²⁺, Ir⁺, Ni²⁺, Ni⁺, Pd²⁺, Pd⁺, Pt²⁺, Pt⁺, Cu²⁺, Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Tl³⁺, Si⁴⁺, 25 Si²⁺, Ge⁴⁺, Ge²⁺, Sn⁴⁺, Sn²⁺, Pb⁴⁺, Pb²⁺, As⁵⁺, As³⁺, As⁺, Sb⁵⁺, Sb³⁺, Sb⁺, Bi⁵⁺, Bi³⁺ и Bi⁺.

Кроме того, особенно предпочтительными металлами являются магний (Mg), 25 алюминий (Al), иттрий (Y), скандий (Sc), цирконий (Zr), титан (Ti), ванадий (V), хром (Cr), молибден (Mo), железо (Fe), кобальт (Co), медь (Cu), никель (Ni), цинк (Zn) и лантаниды (Ln). Более предпочтительными металлами являются алюминий (Al), магний (Mg), железо (Fe), медь (Cu) и цинк (Zn). Предпочтительным металлом прежде всего является алюминий (Al).

30 Предлагаемый в изобретении способ получения предлагаемого в изобретении скелетного материала, включающий в качестве стадии (a) превращение реакционного раствора, содержащего по меньшей мере один ион металла соответствующей соли металла, 2,5-фурандикарбоновую кислоту, соответственно 2,5-тиофендикарбоновую кислоту, и растворитель, проводимое в температурном диапазоне от 100 до 150°C в течение по меньшей мере трех часов, и в качестве стадии (b) выделение выпавшего в осадок твердого вещества.

Превращение предпочтительно осуществляют по меньшей мере при периодическом перемешивании, что прежде всего относится к началу превращения.

В качестве исходного соединения используют соль металла. Начальной концентрации 40 соли металла в реакционной смеси предпочтительно соответствуют диапазон от 0,05 до 0,8 моль/л. Кроме того, начальная концентрация соли металла предпочтительно составляет от 0,1 до 0,5 моль/л. Начальной концентрации соли металла прежде всего соответствует диапазон от 0,15 до 0,3 моль/л.

При этом определенное количество соли металла вводят в определенное количество 45 реакционного раствора, так что концентрация ионов металла в реакционном растворе вследствие осаждения твердого вещества на стадии (b) снижается.

Кроме того, отношение начального количества используемой 2,5-фурандикарбоновой кислоты, соответственно 2,5-тиофендикарбоновой кислоты, к начальному количеству используемой соли металла (в пересчете на металл) предпочтительно находится в

диапазоне от 0,5:1 до 2:1. Указанному отношению предпочтительно соответствует также диапазон от 1:1 до 1,8:1 или от 1:1 до 1,7:1.

Реакционная смесь, используемая на стадии (а) предлагаемого в изобретении способа получения предлагаемого в изобретении скелетного материала, содержит также

⁵ растворитель.

Растворитель должен быть пригоден для перевода по меньшей мере части используемых исходных веществ в раствор. Кроме того, растворитель следует выбирать таким образом, чтобы можно было обеспечить необходимый температурный интервал.

Таким образом, в соответствии с предлагаемым в изобретении способом получения

¹⁰ предлагаемого в изобретении материала превращение осуществляют в присутствии растворителя. При этом можно использовать сольватермальные условия. Согласно настоящему изобретению термальным является такой способ получения, в соответствии с которым превращение осуществляют в резервуаре высокого давления, причем в процессе превращения резервуар остается закрытым и причем в нем создают

¹⁵ повышенную температуру, в связи с чем внутри находящейся в нем реакционной среды возникает давление, обусловленное давлением паров присутствующего растворителя. Благодаря этому при необходимости может быть достигнута требуемая температура превращения.

Превращение предпочтительно осуществляют не в содержащей воду среде, а также

²⁰ не в сольватермальных условиях.

Таким образом, превращение в соответствии с предлагаемым в изобретении способом предпочтительно осуществляют в присутствии неводного растворителя.

Превращение предпочтительно осуществляют под давлением, не превышающим 2 бар (абсолютных). Максимальное давление предпочтительно составляет 1230 мбар

²⁵ (абсолютных). В частности, превращение предпочтительно реализуют при атмосферном давлении. Однако при этом может возникать обусловленное конструкцией аппаратуры небольшое избыточное давление или давление ниже атмосферного. Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением под атмосферным давлением подразумеваются диапазон значений давления, которому соответствует фактическое атмосферное

³⁰ давление ± 150 мбар.

Превращение осуществляют в температурном интервале от 100 до 150°C. Температура превращения предпочтительно составляет от 115 до 140°C. Кроме того, температура превращения предпочтительно составляет от 120 до 130°C.

Реакционный раствор может содержать также основание. При этом назначением

³⁵ основания прежде всего является облегчение растворения используемой кислоты. Однако, в случае использования органического растворителя необходимость в добавлении основания часто отсутствует. Тем не менее растворитель для осуществления предлагаемого в изобретении способа можно выбирать таким образом, чтобы он обладал щелочной реакцией, хотя данное условие и не является обязательным для

⁴⁰ осуществления способа.

Таким образом, можно использовать основание. Однако дополнительное основание предпочтительно не используют.

Кроме того, предпочтительным является превращение при перемешивании, интенсивность которого целесообразно постепенно повышать.

⁴⁵ (Неводными) органическими растворителями предпочтительно являются C₁₋₆-алканол, диметилсульфоксид, N,N-диметилформамид, N,N-диэтилформамид, N,N-диметилацетамид, ацетонитрил, толуол, диоксан, бензол, хлорбензол, метилэтилкетон, пиридин, тетрагидрофуран, этилацетат, при необходимости галогенированный C₁₋

200-алкан, сульфолан, гликоль, N-метилпирролидон, гамма-бутиrolактон, алициклические спирты, такие как циклогексанол, кетоны, такие как ацетон или ацетилацетон, циклокетоны, такие как циклогексанон, сульфолен или смеси указанных соединений.

⁵ С₁₋₆-алканолом является спирт с 1-6 атомами углерода. Соответствующими примерами являются метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, трет-бутанол, пентанол, гексанол, а также их смеси.

¹⁰ При необходимости галогенированным С₁₋₂₀₀-алканом является алкан с 1-200 атомами углерода, один атом водорода, несколько атомов водорода или все атомы водорода которого могут быть заменены галогеном, предпочтительно хлором или фтором, в частности хлором. Соответствующими примерами являются хлороформ, дихлорметан, тетрахлорметан, дихлорэтан, гексан, гептан, октан, а также их смеси.

¹⁵ Предпочтительными растворителями являются диметилформамид, диэтилформамид, диметилацетамид и N-метилпирролидон. Особенно предпочтительным растворителем является диметилформамид.

²⁰ Определение «неводный» предпочтительно относится к растворителю, максимальное содержание воды в котором в пересчете на общую массу растворителя составляет 10 мас.%, более предпочтительно 5 мас.%, также более предпочтительно 1 мас.%, также предпочтительно 0,1 мас.%, особенно предпочтительно 0,01 мас.%.

Максимальное содержание воды в процессе превращения предпочтительно составляет 10 мас.%, более предпочтительно 5 мас.%, также более предпочтительно 1 мас.%.

Под «растворителями» подразумеваются как чистые растворители, так и смеси разных растворителей.

²⁵ Стадию (а) предлагаемого в изобретении способа получения предлагаемого в изобретении скелетного материала реализуют в течение по меньшей мере трех часов. Превращение предпочтительно осуществляют в течение по меньшей мере 6 часов, более предпочтительно в течение по меньшей мере 12 часов, более предпочтительно в течение по меньшей мере 18 часов.

³⁰ Кроме того, предлагаемый в изобретении способ включает стадию (б), на которой осуществляют выделение выпавшего в осадок твердого вещества.

³⁵ На стадии (а) предлагаемого в изобретении способа происходит выпадение скелетного материала из реакционной смеси в осадок в виде твердого вещества. Выделение осадка осуществляют известными из уровня техники методами, такими как фильтрование или другие методы.

Предлагаемый в изобретении металлорганический скелетный материал может находиться в порошкообразной форме или в виде агломерата.

⁴⁰ Предлагаемый в изобретении пористый металлорганический скелетный материал можно использовать как таковой в виде порошка или его можно преобразовать в формованное изделие.

⁴⁵ В соответствии с этим другим аспектом настоящего изобретения состоит в том, что предлагаемый в изобретении пористый металлорганический скелетный материал находится в виде порошка.

В соответствии с этим другим аспектом настоящего изобретения является формованное изделие, содержащее предлагаемый в изобретении пористый металлорганический скелетный материал.

Изготовление формованных изделий из металлорганических скелетных материалов описано, например, в международной заявке WO-A 03/102000.

При этом предпочтительным методом изготовления формованных изделий является стренгование или таблетирование. При изготовлении формованных изделий скелетный материал может содержать другие материалы, например, такие как связующие вещества, внешние смазки или другие добавки, которые необходимо добавлять в процессе 5 изготовления формованных изделий. В скелетном материале могут присутствовать также другие компоненты, например адсорбенты, такие как активированный уголь, или другие компоненты.

Какие-либо ограничения в отношении возможной конфигурации формованных изделий в основном отсутствуют. Так, например, формованные изделия могут 10 представлять собой, в частности, пеллеты, например дискообразные пеллеты, драже, шарики, гранулы, экструдаты, например, стренги, соты, решетки или полые тела.

Для изготовления указанных формованных изделий в принципе можно использовать любые пригодные методы. Предпочтительными прежде всего являются следующие методы изготовления формованных изделий:

- 15 - перемешивание/измельчение на бегунах скелетного материала или скелетного материала совместно по меньшей мере с одним связующим веществом, по меньшей мере с одной пастообразующей добавкой и/или по меньшей мере с одним матричным соединением с получением смеси, формование полученной смеси по меньшей мере одним пригодным методом, например экструдированием, при необходимости промывка, 20 сушка и/или прокаливание экструдата и при необходимости конфекция,
- таблетирование совместно по меньшей мере с одним связующим и/или другим вспомогательным веществом,
- нанесение скелетного материала по меньшей мере на одну при необходимости пористую подложку, причем полученный материал может быть подвергнут дальнейшей 25 переработке в формованное изделие указанными выше методами,
- нанесение скелетного материала по меньшей мере на одну при необходимости пористую основу.

Перемешивание/измельчение и формование можно осуществлять любым пригодным методом, описанным, например, в Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4-е 30 издание, том 2, с.313 и следующие (1972).

Так, например, перемешивание/измельчение и/или формование можно осуществлять посредством поршневого или валкового пресса в присутствии или в отсутствие по меньшей мере одного связующего вещества, компаундирования, пеллетирования, таблетирования, экструдирования, соэкструдирования, вспенивания, прядения, 35 насливания, гранулирования, предпочтительно распылительного гранулирования, распыления, распылительной сушки или комбинации двух или более указанных методов.

Еще более предпочтительно изготавливают пеллеты и/или таблетки.

Перемешивание и/или формование можно выполнять при повышенных температурах, например, в диапазоне от комнатной температуры до 300°C, и/или при повышенном 40 давлении, например, в диапазоне от нормального давления до давления, составляющего несколько сот бар, и/или в атмосфере защитного газа, например, в присутствии по меньшей мере одного благородного газа, азота или смеси двух или более указанных газов.

Согласно другому варианту осуществления изобретения перемешивание и/или 45 формование выполняют с добавлением по меньшей мере одного связующего вещества, в качестве которого в принципе можно использовать любое химическое соединение, которое придает подлежащей перемешиванию и/или формированию массе необходимую для осуществления этих процессов вязкость. В соответствии с этим связующими

веществами согласно изобретению могут являться соединения, которые как повышают, так и уменьшают вязкость.

Предпочтительными связующими веществами прежде всего являются, например, содержащие оксид алюминия вещества, описанные, например, в международной заявке

- 5 WO 94/29408, диоксид кремния, описанный, например, в европейской заявке на патент EP 0592050 A1, смеси диоксида кремния с оксидом алюминия, описанные, например, в международной заявке WO 94/13584, глинистые минералы, описанные, например, в японской патентной заявке JP 03-037156 A, в частности, монтмориллонит, каолин, бентонит, галлуазит, диккит, накрит и аноксит, алcoxисиланы, описанные, например,
- 10 в европейском патенте EP 0102544 B1, в частности, тетраал-кохсисиланы, например, тетраметоксисилан, тетраэтоксисилан, тетрапропоксисилан, тетрабутооксисилан или, например, триалкохсисиланы, в частности, триметоксисилан, триэтоксисилан, трипропоксисилан и трибутооксисилан, алкохсититанаты, в частности, тетраалкохсититанаты, например, тетраметоксититанат, тетраэтоксититанат,
- 15 тетрапропоксититанат, тетрабутооксититанат или, например, триалкохсититанаты, в частности, триметок-сититанат, триэтоксититанат, трипропоксититанат и трибутооксититанат, алкохсицирконаты, в частности, тетраалкохсицирконаты, например, тетраметоксицирконат, тетраэтоксицирконат, тетрапропоксицирконат, тетрабутооксицирконат или, например, триалкохсицирконаты, в частности,
- 20 триметоксицирконат, триэтоксицирконат, трипропоксицирконат и трибутооксицирконат, а также силиказоли, амифильные вещества и/или графиты.

Помимо указанных выше соединений в качестве соединения, дополнительно повышающего вязкость, при необходимости можно использовать, например, также органическое соединение и/или гидрофильный полимер, например целлюлозу или

- 25 производное целлюлозы, в частности метилцеллюлозу, полиакрилат, полиметакрилат, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полизобутилен, политетрагидрофуран и/или полиэтиленоксид.

В качестве пастообразующей добавки предпочтительно можно использовать, в частности, воду, по меньшей мере один спирт, например, одноатомный спирт с 1-4

- 30 атомами углерода, в частности, метанол, этанол, н-проавнол, изопропанол, 1-бутанол, 2-бутанол, 2-метил-1-пропанол или 2-метил-2-пропанол, смесь воды по меньшей мере с одним из указанных спиртов или многоатомный спирт, например, такой как гликоль, предпочтительно смещающийся с водой многоатомный спирт, используемый как таковой или в виде смеси с водой и/или по меньшей мере с одним из указанных выше
- 35 одноатомных спиртов.

Другими добавками, которые можно использовать для перемешивания и/или формования, являются, в частности, амины или производные аминов, например, соединения тетраалкиламмония или аминоспирты, а также соединения, содержащие карбонат, например карбонат кальция. Указанные другие добавки описаны, например,

- 40 в европейских заявках на патент EP 0389041 A1 и EP 0200260 A1, а также в международной заявке WO 95/19222.

Последовательность введения добавок при формировании и перемешивании, включая матричные соединения, связующие вещества, пастообразующие вещества и вещества, повышающие вязкость, в принципе не является критичной.

- 45 В соответствии с другим предпочтительным вариантом осуществления изобретения формованное изделие, полученное в результате перемешивания и/или формования, подвергают по меньшей мере сушке, которую в общем случае выполняют в температурном интервале от 25 до 500°C, предпочтительно от 50 до 500°C, особенно

предпочтительно от 100 до 350°C. Сушку можно осуществлять также в вакууме, в атмосфере защитного газа или в виде распылительной сушки.

Согласно особенно предпочтительному варианту в процессе подобной сушки из формованного изделия удаляют по меньшей мере часть по меньшей мере одного из соединений, используемых в качестве добавки.

Предлагаемый в изобретении металлогорганический скелетный материал, а также предлагаемое в изобретении формованное изделие пригодны для аккумуляции газа.

Таким образом, другим аспектом настоящего изобретения является применение указанного металлогорганического скелетного материала и указанного формованного изделия для аккумуляции газа.

В соответствии с этим другим аспектом настоящего изобретения является также метод аккумуляции газа, включающий стадию, на которой реализуют контакт газа с предлагаемым в изобретении скелетным материалом или предлагаемым в изобретении формованным изделием.

Для аккумуляции, в частности, пригоден водород.

Кроме того, предлагаемый в изобретении скелетный материал, соответственно предлагаемое в изобретении формованное изделие, пригодны для выделения газа из газовой смеси.

Таким образом, другим аспектом настоящего изобретения является применение предлагаемого в изобретении скелетного материала, соответственно предлагаемого в изобретении формованного изделия, для выделения газа из газовой смеси.

В соответствии с этим другим аспектом настоящего изобретения является также метод выделения газа из газовой смеси, включающий стадию, на которой реализуют контакт предлагаемого в изобретении скелетного материала или предлагаемого в изобретении формованного изделия с газовой смесью.

Под газовой смесью, в частности, подразумевают газовую смесь, содержащую диоксид углерода иmonoоксид углерода. Согласно изобретению из газовой смеси предпочтительно удаляют диоксид углерода.

Кроме того, газовой смесью может являться смесь, содержащая метан и воду. Из подобной газовой смеси предпочтительно удаляют газообразную воду. Подобной газовой смесью может являться, например, содержащий воду природный газ.

Изобретение более подробно поясняется на прилагаемых к настоящему описанию чертежах и приведенных ниже примерах.

На Фиг.1 показана адсорбция и десорбция при 40°C для предлагаемого в изобретении металлогорганического скелетного материала (алюминия-2,5-фурандикарбоновой кислоты). На Фиг.1 представлена зависимость количества адсорбируемого газа (N) в мг/г скелетного материала от абсолютного давления (p) в мбар.

Как показано на Фиг.1, выделение диоксида углерода возможно в связи с отличием изотермы его адсорбции.

На Фиг.2 показана адсорбция водорода при 77 K скелетным материалом (алюминием-2,5-фурандикарбоновой кислотой) из примера 1, подвергнутым предварительному активированию в течение 4 часов при 130°C (давление водорода P_0 при температуре 77 K составляет 94632,4 мм рт.ст.). На Фиг.2 представлена зависимость количества поглощенного водорода (в $\text{см}^3/\text{г}$ при стандартной температуре и давлении) (левая шкала), соответственно массовой доли водорода (% масс.) (правая шкала), от относительного давления (p/p_0).

На Фиг.3 показана абсорбция газообразной воды скелетным материалом

(алюминием-2,5-тиофендикарбоновой кислотой) при варьируемых значениях относительной влажности (RH). На Фиг.3 представлена зависимость количества W поглощенной воды (в мас.%) от относительной влажности RH (в %).

Примеры

5 Условия выполнения примера

Пример 1			
Алюминий-2,5-фурандикарбоновая кислота			
Исходное вещество	Молярное количество	Расчетное количество	Экспериментально определенное количество
1) Хлорид алюминия·6H ₂ O	48,75 ммоль	11,8 г	11,8 г
2) 2,5-Фурандикарбоновая кислота	82,87 ммоль	12,9 г	12,9 г
3) Диметилформамид	6,8 моль	500,0 г	500,0 г

10 В четырехгорлой колбе объемом 2 литра в диметилформамиде сусpendingируют фурандикарбоновую кислоту и хлорид алюминия. Содержащий твердое вещество раствор в течение 24 часов кипятят при 130°C, причем образуется белая суспензия. После охлаждения белый осадок отделяют фильтрованием и подвергают однократной промывке 200 мл диметилформамида и четырехкратной промывке 200 мл метанола. Фильтровальный осадок в течение 16 часов сушат в вакууме при комнатной температуре.

15 20 Получают 10,3 г белого продукта.

Концентрация твердого вещества 2,0%,

выход на единицу объема в единицу времени 19,6 кг/м²/день, выход в пересчете на алюминий 91%.

Анализы

25 Удельная поверхность по Ленгмюру OF (предварительное активирование при 130°C) 1153 м²/г (удельная поверхность по БЭТ 850 м²/г).

Результаты химического анализа:

ионы хлора	0,47 г/100 г
углерод	34,7 г/100 г
кислород	51,0 г/100 г
азот	0,9 г/100 г
водород	2,4 г/100 г
алюминий	11,7 г/100 г

30 Адсорбция воды (комнатная температура, относительная влажность 75%) 35 мас.%.

35 Условия выполнения примера

Пример 2			
Магний-2,5-фурандикарбоновая кислота			
Исходное вещество	Молярное количество	Расчетное количество	Экспериментально определенное количество
1) Нитрат магния·6H ₂ O	73,1 ммоль	18,7 г	18,7 г
2) 2,5-Фурандикарбоновая кислота	82,87 ммоль	12,9 г	12,9 г
3) Диметилформамид	6,8 моль	500,0 г	500,0 г

40 45 В четырехгорлой колбе объемом 1 л в диметилформамиде сусpendingируют фурандикарбоновую кислоту и нитрат магния. Содержащий твердое вещество раствор в течение 24 часов кипятят при 130°C, причем образуется белая суспензия. После охлаждения белый осадок отделяют фильтрованием и подвергают однократной

промывке 200 мл диметилформамида и четырехкратной промывке 200 мл метанола. Фильтровальный осадок в течение 16 часов сушат в высоком вакууме при комнатной температуре.

Получают 17,5 г белого продукта.

Концентрация твердого вещества 2,9%,

выход на единицу объема в единицу времени $29,3 \text{ кг}/\text{м}^2/\text{день}$,
выход в пересчете на магний 79,5%.

Анализы

Удельная поверхность по Ленгмюру OF (предварительное активирование при 130°C)

$10 \text{ м}^2/\text{г}$ (удельная поверхность по БЭТ $7 \text{ м}^2/\text{г}$).

Результаты химического анализа:

	углерод	43,2 г/100 г
	кислород	38,7 г/100 г
15	азот	5,8 г/100 г
	водород	4,1 г/100 г
	магний	8,1 г/100 г

Адсорбция воды (комнатная температура, относительная влажность 75%) 41 мас.%.

Условия выполнения примера

Железо-2,5-фурандикарбоновая кислота				Пример 3
Исходное вещество	Молярное количество	Расчетное количество	Экспериментально определенное количество	
1) Нитрат железа- $9\text{H}_2\text{O}$	48,7 ммоль	19,6 г	19,6 г	
2) 2,5-Фурандикарбоновая кислота	82,87 ммоль	12,9 г	12,9 г	
3) Диметилформамид	6,8 моль	500,0 г	500,0 г	

В четырехгорлой колбе объемом 1 л в диметилформамиде суспендируют фурандикарбоновую кислоту и нитрат железа. При нагревании до температуры 130°C раствор загустевает, превращаясь в темнокоричневый вязкий гель. При увеличении скорости вращения мешалки гель легко разжижается. Гель в течение 24 часов кипятят при 130°C . После охлаждения темнокоричневый осадок отделяют фильтрованием и подвергают однократной промывке 200 мл диметилформамида и четырехкратной промывке 200 мл метанола. Фильтровальный осадок в течение 16 часов сушат в высоком вакууме при комнатной температуре.

Получают 17,5 г темнокоричневого продукта.

Концентрация твердого вещества 3,2%,

выход на единицу объема в единицу времени $32,3 \text{ кг}/\text{м}^2/\text{день}$,
выход в пересчете на железо 69,1%.

Анализы

Удельная поверхность по Ленгмюру OF (предварительное активирование при 130°C)
 $419 \text{ м}^2/\text{г}$ (удельная поверхность по БЭТ $303 \text{ м}^2/\text{г}$).

Результаты химического анализа:

	углерод	37,9 г/100 г
	кислород	33,9 г/100 г
	азот	7,1 г/100 г
	водород	4,1 г/100 г

магний

15,0 г/100 г

Условия выполнения примера

Пример 4			
Цинк-2,5-фурандикарбоновая кислота			
Исходное вещество	Молярное количество	Расчетное количество	Экспериментально определенное количество
1) Нитрат цинка·4H ₂ O	73,1 ммоль	19,5 г	19,5 г
2) 2,5-Фурандикарбоновая кислота	82,87 ммоль	12,9 г	12,9 г
3) Диметилформамид	6,8 моль	500,0 г	500,0 г

В четырехгорлой колбе объемом 1 л в диметилформамиде суспендируют фурандикарбоновую кислоту и нитрат цинка. Содержащий твердое вещество раствор в течение 24 часов кипятят при 130°C, причем образуется белая суспензия. После охлаждения белый осадок отделяют фильтрованием и подвергают однократной промывке 200 мл диметилформамида и четырехкратной промывке 200 мл хлороформа. Фильтровальный осадок в течение 16 часов сушат в высоком вакууме при комнатной температуре.

Получают 15,6 г белого продукта.

Концентрация твердого вещества 2,9%,

выход на единицу объема в единицу времени 29,3 кг/м²/день, выход в пересчете на цинк 54,1%.

Анализы

Удельная поверхность по Ленгмюру OF (предварительное активирование при 130°C) 3 м²/г (удельная поверхность по БЭТ 2 м²/г).

Результаты химического анализа:

углерод	39,2 г/100 г
кислород	33,9 г/100 г
азот	5,7 г/100 г
водород	3,9 г/100 г
цинк	17,1 г/100 г

Условия выполнения примера

Пример 5			
Медь-2,5-фурандикарбоновая кислота			
Исходное вещество	Молярное количество	Расчетное количество	Экспериментально определенное количество
1) Хлорид меди·2H ₂ O	73,1 ммоль	12,5 г	12,5 г
2) 2,5-Фурандикарбоновая кислота	82,87 ммоль	12,9 г	12,9 г
3) Диметилформамид	6,8 моль	500,0 г	500,0 г

В четырехгорлой колбе объемом 1 л в диметилформамиде суспендируют фурандикарбоновую кислоту и хлорид меди. Содержащий твердое вещество раствор в течение 24 часов кипятят при 130°C, причем образуется синяя суспензия. После охлаждения синий осадок отделяют фильтрованием и подвергают однократной промывке 200 мл диметилформамида и четырехкратной промывке 200 мл метанола. Фильтровальный осадок в течение 16 часов сушат в высоком вакууме при комнатной температуре.

Получают 2,5 г синего продукта.

Концентрация твердого вещества 0,5%,

выход на единицу объема в единицу времени $7,6 \text{ кг}/\text{м}^2/\text{день}$,
выход в пересчете на медь 9,6%.

Анализы

Удельная поверхность по Ленгмюру OF (предварительное активирование при 130°C)
 $307 \text{ м}^2/\text{г}$ (удельная поверхность по БЭТ $227 \text{ м}^2/\text{г}$).

Результаты химического анализа:

	углерод	36,2 г/100 г
	кислород	32,7 г/100 г
10	азот	5,6 г/100 г
	водород	3,9 г/100 г
	медь	17,9 г/100 г

Аппаратура

Четырехгорлая колба объемом 500 мл

Высокоэффективный холодильник

Масляная баня

Мешалка с покрытием из политетрафторэтилена

Термометр

Атмосфера азота

Исходная смесь

Пример 6

Алюминий-2,5-тиофендикарбоновая кислота

	Молекулярная масса	Количество	Примечание
2,5-Тиофендикарбоновая кислота	172,16 г/моль	23,20 ммоль	3,99 г
Хлорид алюминия·6H ₂ O	241,43 г/моль	13,65 ммоль	3,33 г w=99%
Диметилформамид	73,0 г/моль	1904 ммоль	146 мл Плотность 0,95 г/cm ³

Осуществление процесса

В четырехгорлую колбу загружают 146 мл N,N диметилформамида и при комнатной температуре и перемешивании добавляют 3,99 г тиофендикарбоновой кислоты (1) и 3,33 г хлорида алюминия x 6H₂O (2). Образуется бесцветный раствор. Затем реакционную смесь нагревают с обратным холодильником до 130°C . После 24-часового нагревания при указанной температуре реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры.

Белую суспензию/осадок легко отфильтровывают на стеклянном нутчфильтре номер 3.

Промывка диметилформамидом

Фильтровальный осадок в течение 15 минут взмучивают в 100 мл N,N-диметилформамида, а затем отсасывают на фильтре. Указанную процедуру реализуют дважды, используя по 100 мл диметилформамида.

Промывка метанолом

Затем фильтровальный осадок в течение 15 минут взмучивают в 100 мл метанола (чистого для анализа), после чего отсасывают на фильтре. Указанную процедуру реализуют четырежды, используя по 100 мл метанола (чистого для анализа).

Сушка

Фильтровальный осадок в течение 24 часов сушат в вакуумном сушильном шкафу при температуре 130°C и давлении менее 20 мбар.

Получают 3,1 г бесцветного продукта.

Анализ

Удельная поверхность по БЭТ/Ленгмюру 1021/1375 м²/г.

Общие характеристики

Выход (сшитый материал) 62,5%

⁵ Выход (соль металла) 105,8%

Содержание твердого вещества (продукт) 2,2 мас.%

Выход на единицу объема в единицу времени 21,2 кг/м³/день.

Формула изобретения

¹⁰ 1. Пористый металлоганический скелетный материал, содержащий по меньшей мере одно по меньшей мере двухкоординационное органическое соединение, координационно соединенное по меньшей мере с одним ионом металла и являющееся производным 2,5-фурандикарбоновой или 2,5-тиофендикарбоновой кислоты, причем по меньшей мере один ион металла является ионом металла, выбранного из группы, включающей алюминий, магний и цинк, и причем понятие «производное» означает, что 2,5-фурандикарбоновая кислота или 2,5-тиофендикарбоновая кислота могут присутствовать в скелетном материале в частично или полностью депротонированной форме.

²⁰ 2. Формованное изделие, содержащее скелетный материал по п.1.

²⁵ 3. Способ получения скелетного материала по п.1, который включает следующие стадии:

(a) превращение реакционной смеси, содержащей по меньшей мере одному иону металла соответствующую соль металла, 2,5-фурандикарбоновую кислоту или 2,5-тиофендикарбоновую кислоту, и растворитель, реализуемое в температурном диапазоне от 100 до 150°C в течение по меньшей мере трех часов, и

(b) выделение выпавшего в осадок твердого вещества.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что начальная концентрация соли металла в реакционной смеси составляет от 0,05 до 0,8 моль/л.

³⁰ 5. Способ по п.3 или 4, отличающийся тем, что отношение начального количества 2,5-фурандикарбоновой кислоты или 2,5-тиофендикарбоновой кислоты, к начальному количеству используемой соли металла в пересчете на металл составляет от 0,5:1 до 2:1.

6. Способ по п.3 или 4, отличающийся тем, что растворитель содержит N,N-диметилформамид.

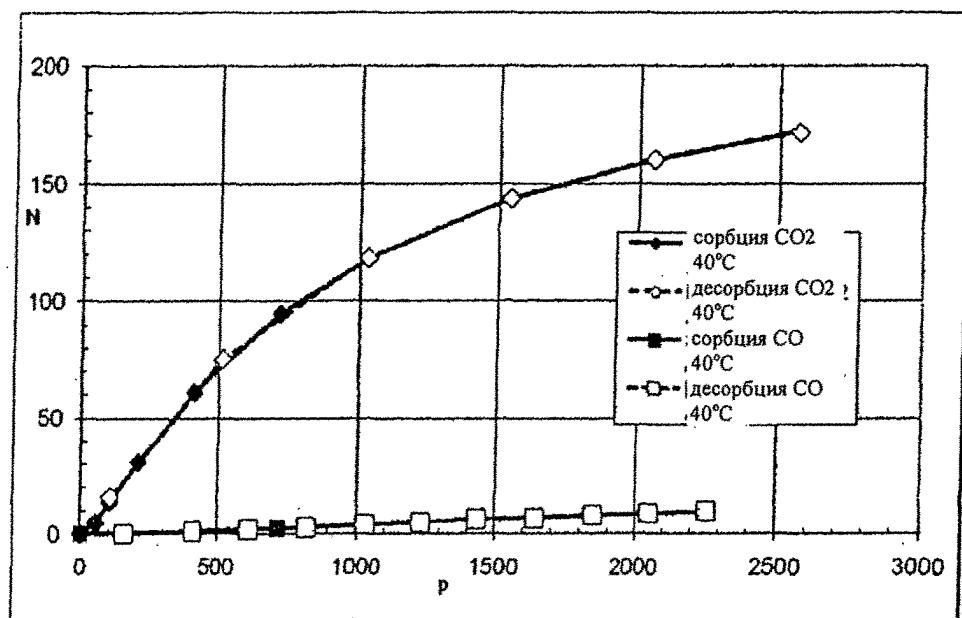
³⁵ 7. Применение скелетного материала по п.1 или формованного изделия по п. 2 для аккумуляции газа.

8. Применение по п.7, отличающееся тем, что газом является водород.

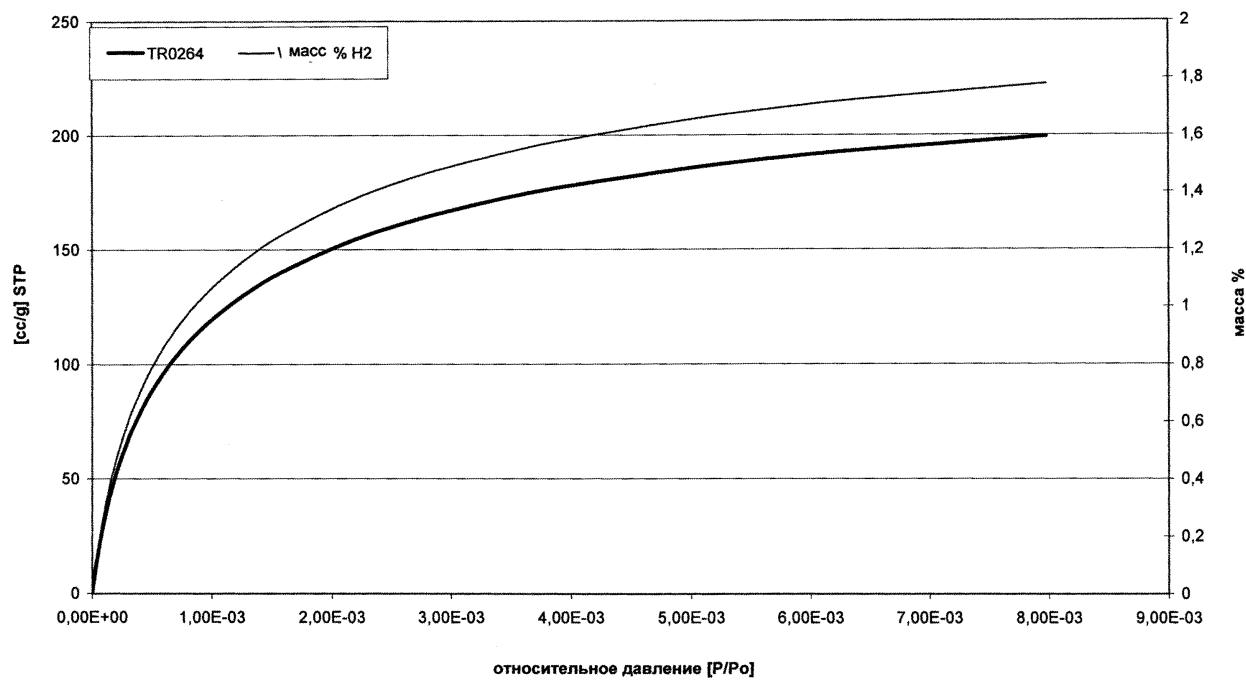
9. Применение скелетного материала по п.1 или формованного изделия по п.2 для выделения CO₂ из газовой смеси CO₂/CO.

⁴⁰

⁴⁵

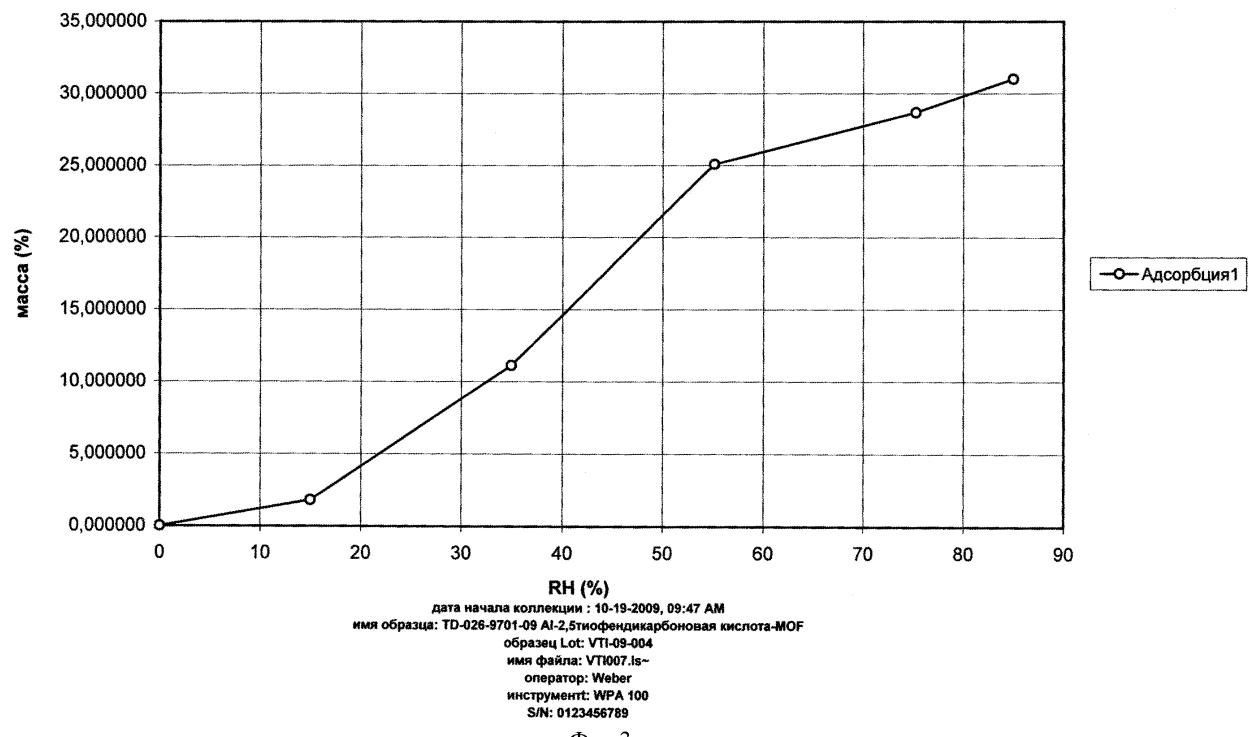


Фиг.1

 H_2 - изотерма $P_0 H_2 \text{ at } 77K = 94632.4 \text{ Torr}$ относительное давление $[P/P_0]$

Фиг.2

изотерма адсорбции/десорбции



Фиг.3