

(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
30. Oktober 2008 (30.10.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/129051 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 20/22 (2006.01) **B01J 31/22** (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) **C07C 51/41** (2006.01)
B01D 53/053 (2006.01) **C07C 63/28** (2006.01)

(74) **Anwalt:** HUHNS, Michael; Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/054887

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. April 2008 (23.04.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

07106802.7 24. April 2007 (24.04.2007) EP

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
MARX, Stefan [DE/DE]; Im Heidefeld 9, 46049 Oberhausen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** SCHUBERT, Markus [DE/DE]; Alwin-Mittasch-Platz 11, 67063 Ludwigshafen (DE).
MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Am Stecken 14a, 67435 Neustadt (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, 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, 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:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) **Title:** NEW ORGANOMETALLIC FRAMEWORK MATERIALS BASED ON ALUMINUM, IRON, AND CHROMIUM

(54) **Bezeichnung:** NEUE METALLORGANISCHE GERÜSTMATERIALIEN BASIEREND AUF ALUMINIUM, EISEN UND CHROM

(57) **Abstract:** The present invention relates to a porous organometallic framework material containing a bidentate organic compound in a dative bond with a metal ion, the metal ion being selected from the group of metals consisting of Al, Fe, and Cr and the bidentate organic compound being derived from a dicarboxylic acid, characterized in that the framework material has a structure the projection of which has along [001] a pattern in which each side of a hexagon is limited by a triangle. The present invention further relates to molds and a method for the production of the porous organometallic framework material and the use thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein poröses metallorganisches Gerüstmaterial, enthaltend eine an ein Metallion koordinativ gebundene, zweizählige organische Verbindung, wobei das Metallion ausgewählt ist aus der Gruppe der Metalle bestehend aus Al, Fe und Cr und wobei die zweizählige organische Verbindung sich von einer Dicarbonsäure ableitet, dadurch gekennzeichnet, dass das Gerüstmaterial eine Struktur aufweist, deren Projektion entlang [001] ein Muster aufweist, bei dem jede Seite eines Sechsecks durch ein Dreieck begrenzt ist. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Formkörper sowie Verfahren zur Herstellung des porösen metallorganischen Gerüstmaterials und dessen Verwendung.



WO 2008/129051 A2

Neue metallorganische Gerüstmaterialien basierend auf Aluminium, Eisen und Chrom

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft poröse metallorganische Gerüstmaterialien, Formkörper, diese enthaltend, sowie Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung.

Poröse metallorganische Gerüstmaterialien sind im Stand der Technik bekannt. Sie zeichnen sich insbesondere durch ihre Porosität aus und sind häufig vergleichbaren
10 Anwendung zuführbar, welche von anorganischen Zeolithen bekannt sind.

Metallorganische Gerüstmaterialien enthalten üblicherweise eine an ein Metallion koordinativ gebundene, mindestens zweizählige organische Verbindung, die gemeinsam mit dem Metallion das Gerüst des metallorganischen Gerüstmaterials darstellt.

15 Die geeignete Wahl von Metall und/oder organischer Verbindung ermöglicht eine Optimierung für das gewünschte Anwendungsgebiet. Hierbei kann beispielsweise die Wahl der organischen Verbindung Einfluss auf die Porenverteilung nehmen. Darüber hinaus kann das Metall einen Beitrag bei Adsorptionsvorgehen liefern.

20 Darüber hinaus können jedoch Reaktionsbedingungen bei der Herstellung von metallorganischen Gerüstmaterialien und bei der Umsetzung verwendete Hilfsstoffe den Gerüstaufbau beeinflussen.

25 So werden beispielsweise zeolithähnliche metallorganische Gerüstmaterialien von Y. Liu et al., Chem. Commun. 14 (2006), 1488-1490, mit Hilfe von strukturdirigierenden Mitteln erzeugt. Weitere solcher Gerüstmaterialien sind in WO-A 2006/116340 beschrieben.

30 Es existiert also ein stetiger Bedarf, spezielle metallorganische Gerüstmaterialien bereitzustellen, die insbesondere außergewöhnliche Eigenschaften aufweisen, welche insbesondere auf spezielle Herstellverfahren zurückzuführen sind.

Als ein interessantes Metall kann Aluminium genannt werden, da aufgrund starker Koordinationsbindungen vergleichsweise robuste metallorganische Gerüstmaterialien erhalten werden können. Zudem ist das Al^{3+} -Ion aufgrund seiner oktaedrischen Koordination prinzipiell geeignet, dreidimensionale Gerüstverbindungen aufzubauen. Weiterhin sind die als Einsatzstoffe verwendbaren Salze des Aluminiums gut zugänglich und preiswert. Aufgrund ihrer ähnlichen Struktur sind neben Aluminium-basierten metallorganischen Gerüstmaterialien auch diejenigen von Eisen und Chrom von Interesse.
40

Ein besonders interessantes metallorganisches Gerüstmaterial stellt Aluminiumterephthalat dar. Dieses wird von T. Loiseau et al., Chem. Eur. J. 10 (2004), 1373-1382, beschrieben. Durch konventionelle Herstellung ergibt sich eine Grundstruktur, bei der parallel angeordnete -Al-(OH)-Al-(OH)-Ketten in die zweite und dritte Dimension des Dicarbonlinkers überbrückt sind, so dass sie eindimensionale Kanäle mit einem rauten-

5 förmigen Querschnitt aufspannen. Die Grundstruktur ist in der Literatur als „MIL-53“ bekannt. Das Kristallsystem ist (in der trockenen „ht“-Form) orthorombisch und die Raumgruppe lautet Imma. Die gleiche Struktur ergibt sich bei konventioneller Herstellung von Eisen- und Chromterephthalat (T.R. Whitfield et al., Solid State Sciences 7

10 (2005), 1096-1103; S. Bourrelly et al., J. Am. Chem. Soc. 127 (2005), 13519-13521).

Trotz der bekannten metallorganischen Gerüstmaterialien besteht ein Bedarf an alternativen Gerüstmaterialien, die überlegene Eigenschaften insbesondere in Bezug auf die Speicherung und Trennung von Gasen aufweisen.

15

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt somit in der Bereitstellung solcher Gerüstmaterialien sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein poröses metallorganisches Gerüstmaterial, enthaltend eine an ein Metallion koordinativ gebundene, zweizählige organische Verbindung, wobei das Metallion ausgewählt ist aus der Gruppe der Metalle bestehend aus Al, Fe und Cr und wobei die zweizählige organische Verbindung sich von einer Dicarbonsäure ableitet, dadurch gekennzeichnet, dass das Gerüstmaterial eine Struktur aufweist, deren Projektion entlang [001] ein Muster aufweist, bei dem jede Seite eines

20 Sechsecks durch ein Dreieck begrenzt ist.

25

Die Aufgabe wird ebenfalls gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen porösen metallorganischen Gerüstmaterials, den Schritt enthaltend

- 30 - Umsetzung eines Reaktionsgemisches enthaltend mindestens eine Metallverbindung, wobei das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Al, Fe und Cr und der zweizähligen organischen Verbindung oder einem Salz davon in Gegenwart eines Hilfsstoffes, der mindestens eine deprotonierbare Gruppe aufweist, in einem organischen Lösemittel bei einer vorge-
- 35 gegebenen Temperatur und einem vorgegebenen Druck.

Es wurde nämlich gefunden, dass aufgrund des oben beschriebenen Herstellverfahrens unter Einsatz eines Hilfsstoffes neue metallorganische Gerüstmaterialien entstehen, die eine andere Struktur zu den konventionell hergestellten bekannten Strukturen aufweisen, die aus den gleichen Metallen und organischen Verbindungen aufgebaut sind.

40

Hierbei hat sich insbesondere in überraschender Weise ergeben, dass in Gegenwart eines Hilfsstoffs eine Struktur ausgebildet wird, die als „MIL-68“ für V^{III}-haltige metallorganische Gerüstmaterialien bekannt ist, wobei bei diesen Gerüstmaterialien die Struktur spontan erhalten wird. Vanadiumterephthalat ist von K. Barthelet et al., Chem. Commun. 2004, 520-521, beschrieben. Hierbei zeigt sich eine Struktur, deren Projektion entlang [001] ein Muster aufweist, bei dem jede Seite eines Sechsecks durch ein Dreieck begrenzt ist.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend näher erläutert.

Fig. 1 zeigt skizzenhaft das oben beschriebene Muster, wobei die in Fig. 1 dargestellten Oktaeder die oktaedrisch koordinierten Metallzentren wiedergeben.

Fig. 2 zeigt das Röntgendiffraktogramm des erfindungsgemäßen Aluminiumterephthalats. Hierbei ist die Intensität $I(\ln(\text{Counts}))$ als Funktion der 2-Theta-Skala (2θ) dargestellt.

Fig. 3 zeigt Adsorptionskurven für Kohlendioxid und Kohlenmonoxid an erfindungsgemäßem und aus dem Stand der Technik bekanntem Aluminiumterephthalat-Gerüstmaterial.

Fig. 1 zeigt das oben beschriebene Muster nur skizzenhaft. Eine detailliertere Darstellung ist in Figur 2 auf Seite 520 von K. Barthelet et al., Chem. Commun. 2004, 520-521, gezeigt.

Insbesondere im Fall des Aluminiumterephthalats kann die Struktur des entsprechenden erfindungsgemäßen porösen metallorganischen Gerüstmaterials darin erkannt werden, dass das Röntgendiffraktogramm (XRD) einen Hauptreflex im Bereich von $4^\circ < 2\theta < 6^\circ$, vorzugsweise im Bereich von $4,5^\circ < 2\theta < 5,5^\circ$ aufweist.

Hierbei kann das Diffraktogramm wie folgt ermittelt werden: Die Probe wird als Pulver in den Probenbehälter eines kommerziell erhältlichen Geräts (Siemens D-5000 Diffraktometer oder Bruker D8-Advance) eingebaut. Als Strahlungsquelle wird Cu-K α -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 2θ wird typischerweise zwischen 2° und 70° gewählt. Der Winkelschritt beträgt $0,02^\circ$, die Messzeit pro Winkelschritt typischerweise 2 bis 4 Sekunden. Bei der Auswertung werden Reflexe durch eine wenigstens 3-fach höhere Signalstärke vom Grundrauschen unterschieden. Eine 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.

- 5 Die Struktur des erfindungsgemäßen Gerüstmaterials Aluminiumterephthalat weist ein orthorhombisches Motiv auf und hat die Raumgruppe Cmcm.

Die verwendeten Abkürzungen für die Raumgruppen sind dem Fachmann geläufig und normiert. Hierbei sei beispielsweise auf die Internetseite der International Union of
10 Crystallography (<http://www.iucr.org/iucr-top/it/index.html>) verwiesen.

Die Metallkomponente im Gerüstmaterial nach der vorliegenden Erfindung ist ausgewählt aus der Gruppe der Metalle bestehend aus Al, Fe und Cr. Bevorzugt ist Al. Hierbei sind die dreiwertigen Ionen besonders zu erwähnen.

15

Darüber hinaus enthält das erfindungsgemäße metallorganische Gerüstmaterial eine zweizählige organische Verbindung, die sich von einer Dicarbonsäure ableitet.

Der Begriff "ableiten" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass die zwei-
20 zählige organische Verbindung im Gerüstmaterial in teilweise deprotonierter oder vollständig deprotonierter Form oder als Schwefelanalogon vorliegt, bei der eine oder beide Carbonsäurefunktionen durch die funktionelle Gruppe $-C(=O)SH$ sowie dessen Tautomer und $C(=S)SH$ ersetzt sind. Weiterhin kann die zweizählige organische Verbindung weitere Substituenten enthalten, wie beispielsweise $-OH$, $-NH_2$, $-OCH_3$, $-CH_3$, $-NH(CH_3)$, $-N(CH_3)_2$, $-CN$ sowie Halogenide.
25

Beispielsweise leitet sich die zweizählige organische Verbindung von einer Dicarbonsäure ab, wie etwa Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, 1,4-Butandicarbonsäure, 1,4-Butendicarbonsäure, 4-Oxo-Pyran-2,6-dicarbonsäure, 1,6-Hexandicarbonsäure, 30 Decandicarbonsäure, 1,8-Heptadecandicarbonsäure, 1,9-Heptadecandicarbonsäure, Heptadecandicarbonsäure, Acetylendicarbonsäure, 1,2-Benzoldicarbonsäure, 1,3-Benzoldicarbonsäure, 2,3-Pyridindicarbonsäure, Pyridin-2,3-dicarbonsäure, 1,3-Butadien-1,4-dicarbonsäure, 1,4-Benzoldicarbonsäure, p-Benzoldicarbonsäure, Imidazol-2,4-dicarbonsäure, 2-Methylchinolin-3,4-dicarbonsäure, Chinolin-2,4-dicarbonsäure, Chinoxalin-2,3-dicarbonsäure, 6-Chlorchinoxalin-2,3-dicarbonsäure, 35 4,4'-Diaminphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure, Chinolin-3,4-dicarbonsäure, 7-Chlor-4-hydroxychinolin-2,8-dicarbonsäure, Diimidicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, 2-Methylimidazol-4,5-dicarbonsäure, Thiophen-3,4-dicarbonsäure, 2-Isopropylimidazol-4,5-dicarbonsäure, Tetrahydropyran-4,4-dicarbonsäure, Perylen-3,9-dicarbonsäure, 40 Perylendicarbonsäure, Pluriol E 200-dicarbonsäure, 3,6-Dioxaoctandicarbonsäure, 3,5-Cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure, Octadecarbonsäure, Pentan-3,3-carbonsäure, 4,4'-

Diamino-1,1'-diphenyl-3,3'-dicarbonsäure, 4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'-dicarbonsäure,
 Benzidin-3,3'-dicarbonsäure, 1,4-Bis-(phenylamino)-benzol-2,5-dicarbonsäure, 1,1'-
 Dinaphthyldicarbonsäure, 7-Chlor-8-methylchinolin-2,3-dicarbonsäure, 1-
 Anilinoanthrachinon-2,4'-dicarbonsäure, Polytetrahydrofuran-250-dicarbonsäure, 1,4-
 5 Bis-(carboxymethyl)-piperazin-2,3-dicarbonsäure, 7-Chlorchinolin-3,8-dicarbonsäure,
 1-(4-Carboxy)-phenyl-3-(4-chlor)-phenylpyrazolin-4,5-dicarbonsäure, 1,4,5,6,7,7,-Hexa-
 chlor-5-norbornen-2,3-dicarbonsäure, Phenylindandicarbonsäure, 1,3-Dibenzyl-2-oxo-
 imidazolidin-4,5-dicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Naphthalin-1,8-dicar-
 bonsäure, 2-Benzoylbenzol-1,3-dicarbonsäure, 1,3-Dibenzyl-2-oxoimidazolidin-4,5-cis-
 10 dicarbonsäure, 2,2'-Bichinolin-4,4'-dicarbonsäure, Pyridin-3,4-dicarbonsäure, 3,6,9-
 Trioxaundecandicarbonsäure, Hydroxybenzophenondicarbonsäure, Pluriol E 300-
 dicarbonsäure, Pluriol E 400-dicarbonsäure, Pluriol E 600-dicarbonsäure, Pyrazol-3,4-
 dicarbonsäure, 2,3-Pyrazindicarbonsäure, 5,6-Dimethyl-2,3-pyrazindicarbonsäure, 4,4'-
 Diaminodiphenyletherdiimiddicarbonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylmethandiimiddicarbon-
 15 säure, 4,4'-Diaminodiphenylsulfondiimiddicarbonsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure,
 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 1,3-Adamantandicarbonsäure, 1,8-Naphthalindicarbon-
 säure, 2,3-Naphthalindicarbonsäure, 8-Methoxy-2,3-naphthalindicarbonsäure, 8-Nitro-
 2,3-naphthalincarbonsäure, 8-Sulfo-2,3-naphthalindicarbonsäure, Anthracen-2,3-
 dicarbonsäure, 2',3'-Diphenyl-p-terphenyl-4,4"-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-
 20 dicarbonsäure, Imidazol-4,5-dicarbonsäure, 4(1H)-Oxothiochromen-2,8-dicarbonsäure,
 5-tert-Butyl-1,3-benzoldicarbonsäure, 7,8-Chinolindicarbonsäure, 4,5-Imidazoldicarbon-
 säure, 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure, Hexatriacontandicarbonsäure, Tetradecandi-
 carbonsäure, 1,7-Heptadecarbonsäure, 5-Hydroxy-1,3-Benzoldicarbonsäure, 2,5-Di-
 hydroxy-1,4-dicarbonsäure, Pyrazin-2,3-dicarbonsäure, Furan-2,5-dicarbonsäure, 1-
 25 Nonen-6,9-dicarbonsäure, Eicosendicarbonsäure, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan-3,3'-
 dicarbonsäure, 1-Amino-4-methyl-9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2,3-dicarbon-
 säure, 2,5-Pyridindicarbonsäure, Cyclohexen-2,3-dicarbonsäure, 2,9-Dichlorfluorubin-
 4,11-dicarbonsäure, 7-Chlor-3-methylchinolin-6,8-dicarbonsäure, 2,4-Dichlorbenzo-
 phenon-2',5'-dicarbonsäure, 1,3-Benzoldicarbonsäure, 2,6-Pyridindicarbonsäure, 1-
 30 Methylpyrrol-3,4-dicarbonsäure, 1-Benzyl-1H-pyrrol-3,4-dicarbonsäure, Anthrachinon-
 1,5-dicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2-Nitrobenzol-1,4-dicarbonsäure, Hep-
 tan-1,7-dicarbonsäure, Cyclobutan-1,1-dicarbonsäure 1,14-Tetradecandicarbonsäure,
 5,6-Dehydronorbornan-2,3-dicarbonsäure, 5-Ethyl-2,3-pyridindicarbonsäure oder
 Campherdicarbonsäure.

35

Weiterhin mehr bevorzugt handelt es sich bei der mindestens zweizähnigen organi-
 schen Verbindung um eine der oben beispielhaft genannten Dicarbonsäure als solche.

40

Besonders bevorzugt sind aromatische Dicarbonsäuren mit 6 bis 14 Ringatomen, die
 Kohlenstoff oder Stickstoff sein können. Bevorzugt weist der Ring jedoch keine Hete-
 roatome auf. Insbesondere bevorzugt leitet sich die mindestens eine organische Ver-

bindung von einer Benzol- oder Naphthalindicarbonsäure ab. Insbesondere handelt es sich um diese Dicarbonsäuren als solche.

Hierbei sind als Dicarbonsäure insbesondere 1,2-Benzoldicarbonsäure (Phthalsäure),
5 1,3-Benzoldicarbonsäure (Isophthalsäure), 1,4-Benzoldicarbonsäure (Terephthalsäure), 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure und 1,5-Naphthalindicarbonsäure zu nennen. Ganz besonders bevorzugt ist Terephthalsäure.

Ein besonders bevorzugtes erfindungsgemäßes metallorganisches Gerüstmaterial ist
10 Aluminiumterephthalat.

Das erfindungsgemäße metallorganische Gerüstmaterial kann pulverförmig beziehungsweise als Agglomerat vorliegen.

15 Das erfindungsgemäße poröse metallorganische Gerüstmaterial kann als solches in Pulverform verwendet werden oder es wird in einen Formkörper umgewandelt.

Dementsprechend ist ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung, dass das erfindungsgemäße poröse metallorganische Gerüstmaterial als Pulver vorliegt.
20

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist demzufolge ein Formkörper enthaltend das erfindungsgemäße poröse metallorganische Gerüstmaterial.

Die Herstellung von Formkörpern aus metallorganischen Gerüstmaterialien ist beispielsweise in WO-A 03/102000 beschrieben.
25

Bevorzugte Verfahren zur Herstellung von Formkörpern sind hierbei die Verstrangung oder Tablettierung. Bei der Formkörperherstellung kann das Gerüstmaterial weitere Materialien, wie beispielsweise Binder, Gleitmittel oder andere Additive aufweisen,
30 welche während der Herstellung hinzugesetzt werden. Ebenso ist es denkbar, dass das Gerüstmaterial weitere Bestandteile aufweist, wie zum Beispiel Absorbentien wie Aktivkohle oder dergleichen.

Hinsichtlich der möglichen Geometrien der Formkörper existieren im Wesentlichen
35 keine Beschränkungen. Beispielsweise sind unter anderem Pellets wie beispielsweise scheibenförmige Pellets, Pillen, Kugeln, Granulat, Extrudate wie beispielsweise Stränge, Waben, Gitter oder Hohlkörper zu nennen.

Zur Herstellung dieser Formkörper sind grundsätzlich sämtliche geeigneten Verfahren
40 möglich. Es sind insbesondere folgende Verfahrensführungen bevorzugt:

- 5 - Kneten/Kollern des Gerüstmaterials allein oder zusammen mit mindestens einem Bindemittel und/oder mindestens einem Anteigungsmittel und/oder mindestens einer Templatverbindung unter Erhalt eines Gemisches; Verformen des erhaltenen Gemisches mittels mindestens einer geeigneten Methode wie beispielsweise Extrudieren; Optional Waschen und/oder Trocknen und/oder Calcinieren des Extrudates; Optional Konfektionieren.
- 10 - Tablettieren zusammen mit mindestens einem Bindemittel und/oder anderem Hilfsstoff.
- 15 - Aufbringen des Gerüstmaterials auf mindestens ein gegebenenfalls poröses Trägermaterial. Das erhaltene Material kann dann gemäß der vorstehend beschriebenen Methode zu einem Formkörper weiterverarbeitet werden.
- 15 - Aufbringen des Gerüstmaterials auf mindestens ein gegebenenfalls poröses Substrat.

20 Kneten/Kollern und Verformen kann gemäß eines jeden geeigneten Verfahrens erfolgen, wie beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 2, S. 313 ff. (1972) beschrieben.

25 Beispielsweise kann das Kneten/Kollern und/oder Verformen mittels einer Kolbenpresse, Walzenpresse in Anwesenheit oder Abwesenheit mindestens eines Bindermaterials, Compoundieren, Pelletieren, Tablettieren, Extrudieren, Co-Extrudieren, Verschäumen, Verspinnen, Beschichten, Granulieren, bevorzugt Sprühgranulieren, Versprühen, Sprühtrocknen oder einer Kombination aus zwei oder mehr dieser Methoden erfolgen.

30 Ganz besonders bevorzugt werden Pellets und/oder Tabletten hergestellt.

35 Das Kneten und/oder Verformen kann bei erhöhten Temperaturen wie beispielsweise im Bereich von Raumtemperatur bis 300 °C und/oder bei erhöhtem Druck wie beispielsweise im Bereich von Normaldruck bis hin zu einigen hundert bar und/oder in einer Schutzgasatmosphäre wie beispielsweise in Anwesenheit mindestens eines Edelgases, Stickstoff oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon erfolgen.

40 Das Kneten und/oder Verformen wird gemäß einer weiteren Ausführungsform unter Zugabe mindestens eines Bindemittels durchgeführt, wobei als Bindemittel grundsätzlich jede chemische Verbindung eingesetzt werden kann, die die zum Kneten und/oder Verformen gewünschte Viskosität der zu verknetenden und/oder verformenden Masse gewährleistet. Demgemäß können Bindemittel im Sinne der vorlie-

genden Erfindung sowohl Viskositätserhöhende als auch Viskositätserniedrigende Verbindungen sein.

Als unter anderem bevorzugte Bindemittel sind beispielsweise Aluminiumoxid oder
5 Aluminiumoxid enthaltende Binder, wie sie beispielsweise in der WO 94/29408 beschrieben sind, Siliciumdioxid, wie es beispielsweise in der EP 0 592 050 A1 beschrieben ist, Mischungen aus Siliciumdioxid und Aluminiumoxid, wie sie beispielsweise in der WO 94/13584 beschrieben sind, Tonminerale, wie sie beispielsweise in der JP 03-037156 A beschrieben sind, beispielsweise Montmorillonit,
10 Kaolin, Bentonit, Halloysit, Dickit, Nacrit und Anauxit, Alkoxysilane, wie sie beispielsweise in der EP 0 102 544 B1 beschrieben sind, beispielsweise Tetraalkoxysilane wie beispielsweise Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan, Tetrabutoxysilan, oder beispielsweise Trialkoxysilane wie beispielsweise Trimethoxysilan, Triethoxysilan, Tripropoxysilan, Tributoxysilan, Alkoxytitanate, beispielsweise Tetraalkoxytitanate
15 wie beispielsweise Tetramethoxytitanat, Tetraethoxytitanat, Tetrapropoxytitanat, Tetrabutoxytitanat, oder beispielsweise Trialkoxytitanate wie beispielsweise Trimethoxytitanat, Triethoxytitanat, Tripropoxytitanat, Tributoxytitanat, Alkoxyzirkonate, beispielsweise Tetraalkoxyzirkonate wie beispielsweise Tetramethoxyzirkonat, Tetraethoxyzirkonat, Tetrapropoxyzirkonat, Tetrabutoxyzirkonat, oder beispielsweise Trialkoxyzirkonate wie
20 beispielsweise Trimethoxyzirkonat, Triethoxyzirkonat, Tripropoxyzirkonat, Tributoxyzirkonat, Silikasole, amphiphile Substanzen und/oder Graphite zu nennen.

Als viskositätssteigernde Verbindung kann beispielsweise auch, gegebenenfalls zusätzlich zu den oben genannten Verbindungen, eine organische Verbindung
25 und/oder ein hydrophiles Polymer wie beispielsweise Cellulose oder ein Cellulosederivat wie beispielsweise Methylcellulose und/oder ein Polyacrylat und/oder ein Polymethacrylat und/oder ein Polyvinylalkohol und/oder ein Polyvinylpyrrolidon und/oder ein Polyisobuten und/oder ein Polytetrahydrofuran und/oder ein Polyethylenoxid eingesetzt werden.

30 Als Anteigungsmittel kann unter anderem bevorzugt Wasser oder mindestens ein Alkohol wie beispielsweise ein Monoalkohol mit 1 bis 4 C-Atomen wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol oder 2-Methyl-2-propanol oder ein Gemisch aus Wasser und mindestens einem
35 der genannten Alkohole oder ein mehrwertiger Alkohol wie beispielsweise ein Glykol, bevorzugt ein wassermischbarer mehrwertiger Alkohol, allein oder als Gemisch mit Wasser und/oder mindestens einem der genannten einwertigen Alkohole eingesetzt werden.

40 Weitere Additive, die zum Kneten und/oder Verformen eingesetzt werden können, sind unter anderem Amine oder Aminderivate wie beispielsweise Tetraalkylammonium-

Verbindungen oder Aminoalkohole und Carbonat enthaltende Verbindungen wie etwa Calciumcarbonat. Solche weiteren Additive sind etwa in der EP 0 389 041 A1, der EP 0 200 260 A1 oder der WO 95/19222 beschrieben.

- 5 Die Reihenfolge der Additive wie Templatverbindung, Binder, Anteigungsmittel, viskositätssteigernde Substanz beim Verformen und Kneten ist grundsätzlich nicht kritisch.

- 10 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der gemäß Kneten und/oder Verformen erhaltene Formkörper mindestens einer Trocknung unterzogen, die im Allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 25 bis 500 °C, bevorzugt im Bereich von 50 bis 500 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 350 °C durchgeführt wird. Ebenso ist es möglich, im Vakuum oder unter Schutzgasatmosphäre oder durch Sprühtrocknung zu trocknen.

- 15 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird im Rahmen dieses Trocknungsvorgangs mindestens eine der als Additive zugesetzten Verbindungen zumindest teilweise aus dem Formkörper entfernt.

- 20 Das erfindungsgemäße metallorganische Gerüstmaterial enthält Poren, insbesondere Mikro- und/oder Mesoporen. Mikroporen sind definiert als solche mit einem Durchmesser von 2 nm oder kleiner und Mesoporen sind definiert durch einen Durchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm (Pure & Appl. Chem. 57 (1985) 603-619). Die Anwesenheit von Mikro- und/oder Mesoporen kann mit Hilfe von Sorptionsmessungen überprüft werden, wobei diese Messungen die Aufnahmekapazität der metallorganischen Gerüstmaterialien für Stickstoff bei 77 Kelvin (nach Langmuir) gemäß DIN 66131 und/oder
25 DIN 66134 bestimmt.

- Vorzugsweise beträgt die spezifische Oberfläche – berechnet nach dem Langmuir-Modell (DIN 66131, 66134) für das erfindungsgemäße metallorganische Gerüstmaterial
30 in Pulverform mindestens 1000 m²/g, mehr bevorzugt mindestens 1200 m²/g, mehr bevorzugt mindestens 1400 m²/g, weiter mehr bevorzugt mindestens 1600 m²/g, weiter mehr bevorzugt mindestens 1650 m²/g.

- Formkörper aus dem erfindungsgemäßen metallorganischen Gerüstmaterial können
35 eine niedrigere spezifische Oberfläche besitzen; vorzugsweise jedoch mindestens 500 m²/g, mehr bevorzugt mindestens 600 m²/g, weiter mehr bevorzugt mindestens 700 m²/g, insbesondere mindestens 800 m²/g.

- 40 Das erfindungsgemäße poröse metallorganische Gerüstmaterial kann dadurch erhalten werden, dass ein Reaktionsgemisch umgesetzt wird, das mindestens eine Metallverbindung enthält, bei der das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Al,

Fe und Cr, und der zweizähligen organischen Verbindung oder einem Salz davon in Gegenwart eines Hilfsstoffes, der mindestens eine deprotonierbare Gruppe aufweist. Die Reaktion findet in einem organischen Lösemittel bei einer vorgegebenen Temperatur und einem vorgegebenen Druck statt.

5

Als organische Komponente des erfindungsgemäßen porösen metallorganischen Gerüstmaterials dient eine Dicarbonsäure, die mit einer Metallverbindung umgesetzt werden kann. Ebenso ist es möglich, Derivate der Dicarbonsäure einzusetzen. So ist es zum Beispiel denkbar, dass die Dicarbonsäure in Form ihres Salzes eingesetzt wird.

10 Das Salz, bei dem die Dicarbonsäure als vollständig oder teilweise deprotoniertes Anion vorliegt, kann ein beliebig geeignetes Kation aufweisen.

Solche Kationen können beispielsweise ein- oder zweiwertige, vorzugsweise einwertige Metallionen sein. Beispiele hierfür sind insbesondere Natrium- und Kaliumsalze.

15 Ebenso sind Kationen von Ammoniumverbindungen einsetzbar. Hierbei sind insbesondere Ammonium selbst sowie Alkylammoniumkationen zu nennen.

Die Metallverbindung kann durch anodische Oxidation des entsprechenden Metalls erzeugt werden. In einem solchen Fall wird das erfindungsgemäße poröse metallorganische Gerüstmaterial auf zumindest teilweise elektrochemischem Wege hergestellt. Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von porösen metallorganischen Gerüstmaterialien sind in WO-A 2005/049892 beschrieben. Auch die Erzeugung der Metallverbindung für das erfindungsgemäße poröse metallorganische Gerüstmaterial kann auf diesem Wege hergestellt werden.

25

Bei der elektrochemischen Herstellung des erfindungsgemäßen porösen metallorganischen Gerüstmaterials ist bevorzugt, dass die kathodische Wiederabscheidung des Metallions durch mindestens eine der folgenden Maßnahmen zumindest teilweise verhindert wird:

30

(i) Verwendung eines Elektrolyten, der die kathodische Bildung von Wasserstoff begünstigt;

(ii) Zusatz mindestens einer Verbindung, die zu einer kathodischen Depolarisation führt;

35

(iii) Einsatz einer Kathode mit einer geeigneten Wasserstoffüberspannung.

Das Verfahren kann in einer ungeteilten Elektrolysezelle durchgeführt werden. Speziell geeignete Zellen sind Spaltzellen oder Plattenstapelzellen. Diese können bipolar geschaltet sein. Als Reaktionsmedium eignet sich beispielsweise Methanol, Ethanol, Di-

40

methyformamid, Diethylformamid oder ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Löse-
mittel.

- 5 In dem Reaktionsgemisch kann/können weiterhin ein Leitsalz oder mehrere Leitsalze
vorhanden sein. Hierbei kann das Leitsalz als Kationkomponente ein quartäres Ammo-
nium und als Anionkomponente ein Alkoxysulfat aufweisen. Der Gesamtfeststoffgehalt
sollte im Bereich von größer oder gleich 0,5 Gew.-% liegen.

- 10 Die Umsetzung in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des erfindungs-
gemäßen metallorganischen Gerüstmaterials kann auch auf klassischem Wege erfol-
gen. Hierbei ist die Metallverbindung typischerweise ein Metallsalz.

- 15 Das Metallsalz kann in Form eines Alkoholats, Acetonats, Halogenids, Sulfits, als Salz
einer organischen oder anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure oder einer Mi-
schung davon vorliegen.

Ein Alkoholat ist beispielsweise ein Methanolat, Ethanolat, n-Propanolat, i-Propanolat,
n-Butanolat, i-Butanolat, t-Butanolat oder Phenolat.

- 20 Ein Acetonat ist beispielsweise Acetylacetonat.

Ein Halogenid ist beispielsweise Chlorid, Bromid oder Iodid.

- 25 Eine organische, Sauerstoff enthaltende Säure ist beispielsweise Ameisensäure, Es-
sigsäure, Propionsäure oder andere Alkylmonocarbonsäuren.

Eine anorganische, Sauerstoff enthaltende Säure ist beispielsweise Schwefelsäure,
schweflige Säure, Phosphorsäure oder Salpetersäure.

- 30 Die Metallverbindung kann gegebenenfalls Hydratwasser aufweisen, was bevorzugt ist.
Besonders bevorzugt sind als Metallverbindung die Hydrate des Chlorids, Nitrats sowie
Sulfats.

- 35 Das erfindungsgemäße Verfahren findet in Gegenwart eines Hilfsstoffes statt, der min-
destens eine deprotonierbare Gruppe aufweist. Dies ist erforderlich, damit die thermo-
dynamisch ungünstigere erfindungsgemäße Struktur für die erfindungsgemäßen me-
tallorganischen Gerüstmaterialien erhalten wird anstelle des im Stand der Technik be-
kannten Strukturaufbaus „MIL-53“.

Als deprotonierbare Gruppen eignen sich insbesondere die Hydroxygruppe, die Aminogruppe, die Carbonsäuregruppe, die Sulfonsäuregruppe, die Phosphonsäuregruppe. Hierbei sind die Carbonsäure und die Sulfonsäuregruppe bevorzugt.

- 5 Vorzugsweise weist der Hilfsstoff mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Stickstoff und Schwefel auf. Darüber hinaus ist bevorzugt, dass zumindest eine aromatische Teilstruktur vorhanden ist.

- 10 Vorzugsweise weist der Hilfsstoff eine Molmasse im Bereich von 140 bis 1000 g/mol auf. Mehr bevorzugt beträgt die Molmasse mindestens 200, weiter mehr bevorzugt mindestens 300 und insbesondere mehr als 400 g/mol.

- Beispiele für geeignete Hilfsstoffe sind 3,5-Dihydroxybenzoesäure, 2,5-Dihydroxybenzoesäure, Schleimsäure, Glutamin, 4-Sulformoylbenzoesäure, 2-Mercaptonicotinsäure, Calconcarbonsäure oder Sulfasalazin.
- 15

Besonders bevorzugt sind Calconcarbonsäure und Sulfasalazin, insbesondere Sulfasalazin.

- 20 Die Umsetzung in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen porösen metallorganischen Gerüstmaterials erfolgt zumindest in Gegenwart eines organischen Lösemittels. Hierbei können Solvothermalbedingungen eingesetzt werden.

- 25 Unter dem Begriff "thermal" ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Herstellverfahren zu verstehen, bei dem die Umsetzung zum erfindungsgemäßen porösen metallorganischen Gerüstmaterial 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.
- 30

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

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

- Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei einem Druck von 1 bar bis 16 bar (absolut), vorzugsweise 1 bis 3 bar (absolut). Weiter bevorzugt 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
- 40

Unterdrücken kommen. Daher ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter dem Begriff "Atmosphärendruck" derjenige Druckbereich zu verstehen, der sich aus dem tatsächlichen vorliegenden Atmosphärendruck ± 150 mbar ergibt.

- 5 Die Umsetzung findet vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 100 °C bis 200 °C statt. Vorzugsweise liegt die Temperatur im Bereich von 110 °C bis 170 °C. Weiterhin bevorzugt liegt die Temperatur in einem Bereich von 120 °C bis 150 °C.

- 10 Das Reaktionsgemisch kann weiterhin eine Base aufweisen. Dies dient insbesondere dazu, dass die Dicarbonsäure leicht löslich ist. 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.

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

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

- 25 Das (nicht-wässrige) organische Lösemittel ist vorzugsweise ein C₁₋₆-Alkanol, Dimethylsulfoxid (DMSO), N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Diethylformamid (DEF), N,N-Dimethylacetamid (DMAc), Acetonitril, Toluol, Dioxan, Benzol, Chlorbenzol, Methyl-ethylketon (MEK), Pyridin, Tetrahydrofuran (THF), Essigsäureethylester, gegebenenfalls halogeniertes C₁₋₂₀₀-Alkan, Sulfolan, Glykol, N-Methylpyrrolidon (NMP), gamma-Butyrolacton, alicyclische Alkohole wie Cyclohexanol, Ketone, wie Aceton oder Acetylaceton, Cycloketone, wie Cyclohexanon, Sulfolen oder Mischungen davon.

- 30 Ein C₁₋₆-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.

- 35 Ein gegebenenfalls halogeniertes C₁₋₂₀₀-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. Beispiele hierfür sind Chloroform, Dichlormethan, Tetrachlormethan, Dichlorethan, Hexan, Heptan, Oktan sowie Gemische davon.

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

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.

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.

Weiterhin bevorzugt schließt sich an den Verfahrensschritt der Umsetzung der mindestens einen Metallverbindung mit der mindestens einen zweizähnigen organischen Verbindung ein Calcinierungsschritt an. Die hierbei eingestellte Temperatur beträgt typischerweise mehr als 250 °C, bevorzugt 300 bis 400 °C.

Aufgrund des Calcinierungsschrittes kann die in den Poren befindliche mindestens zweizähnige organische Verbindung entfernt werden.

Ergänzend oder alternativ hierzu kann die Entfernung der mindestens zweizähnigen organischen Verbindung (Ligand) aus den Poren des porösen metallorganischen Gerüstmaterials durch die Behandlung des gebildeten Gerüstmaterials mit einem nicht-wässrigen Lösemittel erfolgen. Hierbei wird in einer Art "Extraktionsverfahren" der Ligand entfernt und gegebenenfalls im Gerüstmaterial durch ein Lösemittelmolekül ersetzt.

Die Behandlung erfolgt vorzugsweise mindestens 30 Minuten und kann typischerweise bis zu 7 Tagen durchgeführt werden. Dies kann bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur geschehen. Vorzugsweise erfolgt dies unter erhöhter Temperatur, beispielsweise bei mindestens 40 °C, bevorzugt 60 °C. Weiterhin bevorzugt erfolgt die Extraktion bei der Siedetemperatur des eingesetzten Lösemittels statt (unter Rückfluss).

Die Behandlung kann in einem einfachen Kessel durch Aufschlännen und Rühren des Gerüstmaterials erfolgen. Es können auch Extraktionsapparaturen wie Soxhlet-Apparaturen, insbesondere technische Extraktionsapparaturen, eingesetzt werden.

Als geeignete Lösemittel können die oben genannten verwendet werden, also beispielsweise C₁₋₆-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 C₁₋₂₀₀-Alkan, Sulfolan, Glykol, N-Methylpyrrolidon (NMP), gamma-Butyrolacton, alicyclische Alkohole wie Cyclohexanol, Ketone, wie Aceton oder Acetylaceton, Cycloketone, wie Cyclohexanon oder Mischungen davon.

Bevorzugt sind Methanol, Ethanol, Propanol, Aceton, MEK und Mischungen davon.

Ein ganz besonders bevorzugtes Extraktionslösemittel ist Methanol.

Das verwendete Lösemittel zur Extraktion kann gleich oder verschieden zu demjenigen für die Umsetzung der mindestens einen Metallverbindung mit der mindestens einen mindestens zweizähligen organischen Verbindung sein. Es ist bei der "Extraktion" nicht unbedingt erforderlich aber bevorzugt, dass das Lösemittel wasserfrei ist.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen porösen metallorganischen Gerüstmaterials zur Aufnahme mindestens eines Stoffes, zu dessen Speicherung, Abtrennung, kontrollierten Abgabe, chemischen Umsetzung oder als Träger.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem mindestens einen Stoff um ein Gas oder Gasgemisch. Auch Flüssigkeiten sind möglich.

Darüber hinaus eignet sich das erfindungsgemäße poröse metallorganische Gerüstmaterial zur Herstellung der entsprechenden Metalloxide. Solche Umwandlungen sind in der internationalen Anmeldung mit der Anmeldenummer PCT/EP2007/053571 beschrieben. Dabei erfolgt die Erhitzung des metallorganischen Gerüstmaterials über dessen vollständige Zersetzungstemperatur, so dass aus dem metallorganischen Gerüstmaterial, welches das mindestens eine Metallion enthält, das dem mindestens einen Metallion entsprechende Metalloxid oder entsprechende Metalloxidgemische erhalten werden. Hierbei kann vorteilhafterweise die spezifische Oberfläche des Gerüstmaterials auch bei dem Metalloxid(gemisch) wieder gefunden werden.

Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung eines metallorganischen Gerüstmaterials zur Herstellung eines entsprechenden Metalloxides. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird vereinfachend der Begriff „Metalloxid“ verwendet, auch wenn es sich um ein Metalloxidgemisch handelt.

Die erfindungsgemäßen Verwendungen des metallorganischen Gerüstmaterials gelten für Formkörper diese enthaltend entsprechend.

Verfahren zur Speicherung mit Hilfe von metallorganischen Gerüstmaterialien im Allgemeinen sind in WO-A 2005/003622, WO-A 2003/064030, WO-A 2005/049484, WO-A 2006/089908 sowie DE-A 10 2005 012 087 beschrieben. Die dort beschriebenen Verfahren können auch für das erfindungsgemäße metallorganische Gerüstmaterial eingesetzt werden. Bevorzugte Gase zur Speicherung sind Methan oder Wasserstoff.

Verfahren zur Trennung beziehungsweise Reinigung mit Hilfe von metallorganischen Gerüstmaterialien im Allgemeinen sind in der EP-A 1 674 555, DE-A 10 2005 000938 und in der deutschen Patentanmeldung mit der Anmeldenummer DE-A 10 2005 022 844 beschrieben. Die dort beschriebenen Verfahren können auch für das erfindungsgemäße metallorganische Gerüstmaterial eingesetzt werden. Ein bevorzugt abzutrennendes Gas ist Kohlendioxid, insbesondere aus einem weiterhin Kohlenmonoxid enthaltenden Gasegemisch.

Sofern das erfindungsgemäße poröse metallorganische Gerüstmaterial zur Speicherung eingesetzt wird, erfolgt dies vorzugsweise in einem Temperaturbereich von -200 °C bis +80 °C. Mehr bevorzugt ist ein Temperaturbereich von -40 °C bis +80 °C. Ein bevorzugter Druckbereich liegt bei 20 bar bis 1000 bar (absolut), insbesondere 100 bar bis 400 bar.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden vereinfachend die Begriffe „Gas“ und „Flüssigkeit“ verwendet, wobei hier jedoch ebenso Gasegemische sowie Flüssigkeitsgemische beziehungsweise flüssige Lösungen unter dem Begriff „Gas“ beziehungsweise „Flüssigkeit“ zu verstehen sind.

Bevorzugte Gase sind Wasserstoff, Erdgas, Stadtgas, Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan, Ethan, Ethen, Acetylen, Propan, n-Butan sowie i-Butan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickoxide, Sauerstoff, Schwefeloxide, Halogene, Halogenide Kohlenwasserstoffe, NF_3 , SF_6 , Ammoniak, Borane, Phosphane, Schwefelwasserstoff, Amine, Formaldehyd, Edelgase, insbesondere Helium, Neon, Argon, Krypton sowie Xenon.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Gas um Kohlendioxid, das aus einem Kohlendioxid enthaltenden Gasegemisch abgetrennt wird. Bevorzugt weist dabei das Gasegemisch neben Kohlendioxid wenigstens H_2 , CH_4 oder Kohlenmonoxid auf. Insbesondere weist dabei das Gasegemisch neben Kohlendioxid Kohlenmonoxid auf. Ganz besonders bevorzugt sind Gemische, die wenigstens 10 und höchstens 45 Vol.-% Kohlendioxid und wenigstens 30 und höchstens 90 Vol.-% Kohlenmonoxid enthalten.

Eine bevorzugte Ausführungsform ist die Druckwechseladsorption mit mehreren parallelen Adsorberreaktoren, wobei die Adsorbensschüttung ganz oder teilweise aus dem erfindungsgemäßen Material besteht. Die Adsorptionsphase findet für die CO_2/CO -

Trennung bevorzugt bei einem CO₂-Partialdruck von 0,6 bis 3 bar und Temperatur von wenigstens 20, jedoch höchstens 70°C statt. Zur Desorption des adsorbierten Kohlendioxids wird der Gesamtdruck in dem betreffenden Adsorberreaktor üblicherweise abgesenkt auf Werte zwischen 100 mbar und 1 bar.

5

Weiterhin bevorzugt ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Gerüstmaterials zum Speichern eines Gases bei einem Mindestdruck von 100 bar (absolut). Mehr bevorzugt beträgt der Mindestdruck 200 bar (absolut), insbesondere 300 bar (absolut). Hierbei handelt es sich besonders bevorzugt bei dem Gas um Wasserstoff oder Methan.

10

Bei dem mindestens einen Stoff kann es sich jedoch auch um eine Flüssigkeit handeln. Beispiele für eine solche Flüssigkeit sind Desinfektionsmittel, anorganische oder organische Lösemittel, Treibstoffe - insbesondere Benzin oder Diesel -, Hydraulik-, Kühler-, Bremsflüssigkeit oder ein Öl, insbesondere Maschinenöl. Weiterhin kann es sich bei der Flüssigkeit um halogenierte aliphatische oder aromatische, cyclische oder acyclische Kohlenwasserstoffe oder Mischungen davon handeln. Insbesondere kann die Flüssigkeit Aceton, Acetonitril, Anilin, Anisol, Benzol, Benzonitril, Brombenzol, Butanol, tert.-Butanol, Chinolin, Chlorbenzol, Chloroform, Cyclohexan, Diethylenglykol, Diethylether, Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dioxan, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Essigsäureethylester, Ethanol, Ethylencarbonat, Ethylendichlorid, Ethylenglykol, Ethylenglykoldimethylether, Formamid, Hexan, Isopropanol, Methanol, Methoxypropanol, 3-Methyl-1-butanol, Methylenchlorid, Methylethylketon, N-Methylformamid, N-Methylpyrrolidon, Nitrobenzol, Nitromethan, Piperidin, Propanol, Propylencarbonat, Pyrridin, Schwefelkohlenstoff, Sulfolan, Tetrachlorethen, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrahydrofuran, Toluol, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethylen, Triethylamin, Triethylenglykol, Triglyme, Wasser oder Mischungen hiervon handeln.

15

20

25

Weiterhin kann der mindestens eine Stoff ein Geruchsstoff sein.

30

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Geruchsstoff um eine flüchtige organische oder anorganische Verbindung, die mindestens eines der Elemente Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Schwefel, Fluor, Chlor, Brom oder Iod enthält oder ein ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein gesättigter oder ungesättigter Aldehyd oder ein Keton ist. Mehr bevorzugte Elemente sind Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor, Schwefel, Chlor, Brom; insbesondere bevorzugt sind Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor und Schwefel.

35

40

Insbesondere handelt es sich bei dem Geruchsstoff um Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefeloxide, Stickoxide, Ozon, cyclische oder acyclische Amine, Thiole, Thioether sowie Aldehyde, Ketone, Ester, Ether, Säuren oder Alkohole. Besonders bevorzugt sind Ammoniak, Schwefelwasserstoff, organische Säuren (bevorzugt Essigsäure,

Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Heptylsäure, Laurinsäure, Pelargonsäure) sowie cyclische oder acyclische Kohlenwasserstoffe, die Stickstoff oder Schwefel enthalten sowie gesättigte oder ungesättigte Aldehyde, wie Hexanal, Heptanal, Oktanal, Nonanal, Decanal, Octenal oder Nonenal und insbesondere flüchtige Aldehyde wie Butyraldehyd, Propionaldehyd, Acetaldehyd und Formaldehyd und weiterhin Treibstoffe wie Benzin, Diesel (Inhaltsstoffe).

Bei den Geruchsstoffen kann es sich auch um Riechstoffe, die beispielsweise zur Herstellung von Parfümen verwendet werden, handeln. Beispielhaft seien als Riechstoffe oder Öle, die solche Riechstoffe freisetzen zu nennen: ätherische Öle, Basilikumöl, Geranienöl, Minzöl, Canangabaumöl, Kardamomöl, Lavendelöl, Pfefferminzöl, Muskatöl, Kamillenöl, Eukalyptusöl, Rosmarinöl, Zitronenöl, Limettenöl, Orangenöl, Bergamottenöl, Muskateller Salbeiöl, Korianderöl, Zypressenöl, 1,1-Dimethoxy-2-phenylethan, 2,4-Dimethyl-4-phenyltetrahydrofuran, Dimethyltetrahydrobenzaldehyd, 2,6-Dimethyl-7-octen-2-ol, 1,2-Diethoxy-3,7-dimethyl-2,6-octadien, Phenylacetaldehyd, Rosenoxid, Ethyl-2-methylpentanoat, 1-(2,6,6-Trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-2-buten-1-on, Ethylvanillin, 2,6-Dimethyl-2-octenol, 3,7-Dimethyl-2-octenol, tert-Butylcyclohexylacetat, Anisylacetat, Allylcyclohexyloxyacetat, Ethyllinalool, Eugenol, Cumarin, Ethylacetat, 4-Phenyl-2,4,6-trimethyl-1,3-dioxan, 4-Methylen-3,5,6,6-tetramethyl-2-heptanon, Ethyltetrahydrosafranat, Geranylitril, cis-3-Hexen-1-ol, cis-3-Hexenylacetat, cis-3-Hexenylmethylcarbonat, 2,6-Dimethyl-5-hepten-1-al, 4-(Tricyclo[5.2.1.0]decylidene)-8-butanal, 5-(2,2,3-Trimethyl-3-cyclopentenyl)-3-methylpentan-2-ol, p-tert-Butyl-alpha-methylhydrozimtaldehyd, Ethyl[5.2.1.0]tricyclodecancarboxylat, Geraniol, Citronellol, Citral, Linalool, Linalylacetat, Jonone, Phenylethanol oder Mischungen hiervon.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung weist ein flüchtiger Geruchsstoff vorzugsweise einen Siedepunkt oder Siedepunktsbereich von weniger als 300 °C auf. Mehr bevorzugt ist der Geruchsstoff eine leicht flüchtige Verbindung oder Gemisch. Insbesondere bevorzugt weist der Geruchsstoff einen Siedepunkt oder Siedebereich von weniger als 250 °C, mehr bevorzugt weniger als 230 °C, insbesondere bevorzugt weniger als 200 °C auf.

Bevorzugt sind ebenfalls Geruchsstoffe, die eine hohe Flüchtigkeit aufweisen. Als Maß für die Flüchtigkeit kann der Dampfdruck herangezogen werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung weist ein flüchtiger Geruchsstoff vorzugsweise einen Dampfdruck von mehr als 0,001 kPa (20 °C) auf. Mehr bevorzugt ist der Geruchsstoff eine leicht flüchtige Verbindung oder Gemisch. Insbesondere bevorzugt weist der Geruchsstoff einen Dampfdruck von mehr als 0,01 kPa (20 °C) auf, mehr bevorzugt einen Dampfdruck von mehr als 0,05 kPa (20 °C) auf. Besonders bevorzugt weisen die Geruchsstoffe einen Dampfdruck von mehr als 0,1 kPa (20 °C) auf.

Beispiele, bei der eine chemische Umsetzung in Gegenwart des erfindungsgemäßen metallorganischen Gerüstmaterials stattfinden kann, stellen die Alkoxylierung von Monoolen sowie Polyolen dar. Die Durchführung solcher Alkoxylierungen sind WO-A 03/035717 sowie WO-A 2005/03069 beschrieben. Ebenso kann das erfindungsgemäße poröse metallorganische Gerüstmaterial zur Epoxidierung sowie Herstellung von Polyalkylencarbonaten und Wasserstoffperoxid eingesetzt werden. Solche Reaktionen sind in WO-A 03/101975, WO-A 2004/037895 sowie US-A 2004/081611 beschrieben.

Besonders bevorzugt sind katalytische Umsetzungen.

Darüber hinaus kann das erfindungsgemäße metallorganische Gerüstmaterial als Träger, insbesondere als Träger eines Katalysators, dienen.

15 Beispiele

Beispiel 1 Herstellung eines Al-Terephthalsäure-MOFs mit Sulfasalazin als Hilfsstoff

4,88 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 g Terephthalsäure und 2,99 g Sulfasalazin wird in 300 ml DMF in einem Glaskolben suspendiert. Das Gemisch wird unter Rühren auf 130°C aufgeheizt und 18,5 h unter diesen Bedingungen gehalten. Das angefallene Produkt wird abfiltriert und mit 3 x 50 ml DMF und 4 x 50 ml Methanol gewaschen. Anschließend wird das Produkt in eine Papierhülle überführt und in einer Extraktionsapparatur 120 h mit siedendem Methanol extrahiert. Abschließend wird das Produkt in einem Vakuumtrockenschrank 24 h bei 100°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 4,12 g.

Das XRD (Diffraktogramm der Röntgenbeugung) ist in Fig. 2 dargestellt. Es werden Reflexe bei $2\theta = \text{ca. } 5^\circ$, $\text{ca. } 10^\circ$ und $\text{ca. } 15^\circ$ gefunden, die in dem herkömmlichen Al-Terephthalat-MOF (MIL-53) nicht beobachtet werden. Es handelt sich also um eine neuartige Struktur. Die Oberfläche beträgt $1679 \text{ m}^2/\text{g}$. Dies ist ebenfalls höher als die bekannten Oberflächenwerte für MIL-53 (bis zu $1500 \text{ m}^2/\text{g}$). Laut Elementaranalyse enthält das Produkt 11,6 wt% Al, 44,2 wt% Kohlenstoff, 2,8 wt% Wasserstoff, 0,7 wt% N_2 und lediglich 0,15 wt% Schwefel, das als Verunreinigung von dem Hilfsstoff stammt.

35

Beispiel 2 Herstellung eines Al-Terephthalsäure-MOFs mit Calconcarbonsäure als Hilfsstoff

4,88 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 g Terephthalsäure und 3,3 g Calconcarbonsäure werden in 300 ml DMF in einem Glaskolben suspendiert. Das Gemisch wird unter Rühren auf 130°C aufgeheizt und 18 h unter diesen Bedingungen gehalten. Das angefallene Produkt wird

abfiltriert, mit 3 x 50 ml DMF und 4 x 50 ml Methanol gewaschen. Anschließend wird das Produkt in eine Papierhülse überführt und in einer Extraktionsapparatur 120 h mit siedendem Methanol extrahiert. Abschließend wird das Produkt in einem Vakuumtrockenschrank 72 h bei 110°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 4,34 g.

- 5 Das Produkt weist dieselben Reflexe im Röntgendiffraktogramm (XRD) wie Beispiel 1 auf. Die Oberfläche beträgt 1594 m²/g. Laut Elementaranalyse enthält das Produkt 10,0 wt% Al, 46,1 wt% Kohlenstoff 3,7 wt% Wasserstoff, 3,2 wt% N₂ und lediglich 0,07 wt% Schwefel.

10

Beispiel 3 Adsorption von CO₂ und CO

- An jeweils ca. 200 mg Probe werden mit dem kommerziell erhältlichen Gerät ASAP 2420 (Fa. Micromeritics) Adsorptionsisothermen mit CO und CO₂ zwischen 0 und 1.2
15 bar gemessen. Die Messtemperatur beträgt 40°C. Die Proben werden vor der Messung jeweils mehrere Stunden unter Vakuumbedingungen (Turbomolekularpumpe) bei 200°C vorbehandelt.

- Fig. 3 zeigt die jeweiligen Isothermen im Vergleich zu Al-Terephthalsäure aus dem
20 Stand der Technik. Hierbei ist die Gasaufnahme A (in Nml/g) als Funktion des Drucks p (in mbar) dargestellt.

- Vermessen werden eine Probe gemäß Beispiel 1 (mit Dreiecken gekennzeichnete Kurve: CO₂-Adsorption; mit Kreisen gekennzeichnete Kurve: CO-Adsorption in Fig. 3) so-
25 wie ein Al-Terephthalsäure-MOF mit „MIL-53“ Struktur aus dem Stand der Technik, hergestellt nach Beispiel 12 der WO-A 2007/023134 (mit ausgefüllten Quadraten gekennzeichnete Kurve: CO₂-Adsorption, mit nicht ausgefüllten Quadraten gekennzeichnete Kurve: CO-Adsorption in Fig. 3).

- 30 Der insgesamt flachere Verlauf der Adsorptionsisothermen auf dem erfindungsgemäßen Material korreliert mit einer geringeren Adsorptionsenergie, so dass weniger Energie für eine Regenerierung des Materials nach Adsorption (z. B. in der Desorptionsphase bei einer Druckwechseladsorption) erforderlich ist. Zudem ist die relative Differenz zwischen der CO₂- und der CO-Kapazität hilfreich, da dies eine höhere Se-
35 lektivität und damit höhere erzielbare Reinheiten für eine Trennung von CO₂ von CO bedeutet.

40

Patentansprüche

1. Poröses metallorganisches Gerüstmaterial, enthaltend eine an ein Metallion koordinativ gebundene, zweizählige organische Verbindung, wobei das Metallion ausgewählt ist aus der Gruppe der Metalle bestehend aus Al, Fe und Cr und wobei die zweizählige organische Verbindung sich von einer Dicarbonsäure ableitet, dadurch gekennzeichnet, dass das Gerüstmaterial eine Struktur aufweist, deren Projektion entlang [001] ein Muster aufweist, bei dem jede Seite eines Sechsecks durch ein Dreieck begrenzt ist.
2. Gerüstmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall Al ist.
3. Gerüstmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zweizählige organische Verbindung sich von einer Benzol- oder Naphthalindicarbonsäure ableitet.
4. Gerüstmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall Al und die zweizählige organische Verbindung Terephthalsäure ist.
5. Gerüstmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Röntgendiffraktogramm des Gerüstmaterials einen Hauptreflex im Bereich von $4^\circ < 2\theta < 6^\circ$ aufweist.
6. Formkörper enthaltend ein poröses metallorganische Gerüstmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5
7. Verfahren zur Herstellung eines porösen metallorganischen Gerüstmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 5, den Schritt enthaltend
- Umsetzung eines Reaktionsgemisches enthaltend mindestens eine Metallverbindung, wobei das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Al, Fe und Cr und der zweizähligen organischen Verbindung oder einem Salz davon in Gegenwart eines Hilfsstoffes, der mindestens eine deprotonierbare Gruppe aufweist, in einem organischen Lösemittel bei einer vorgegebenen Temperatur und einem vorgegebenen Druck.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Hilfsstoff eine Molmasse im Bereich von 140 bis 1000 g/mol aufweist.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Hilfsstoff 3,5-Dihydroxybenzoesäure, 2,5-Dihydroxybenzoesäure, Schleimsäure, Glutamin, 4-Sulfamoylbenzoesäure, 2-Mercaptonicotinsäure, Calconcarbonsäure oder Sulfasalazin ist.

5

10. Verwendung eines metallorganischen Gerüstmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines Formkörpers nach Anspruch 6 zur Aufnahme mindestens eines Stoffes zu dessen Speicherung, Abtrennung, kontrollierten Abgabe, chemischen Umsetzung; als Träger oder zur Herstellung eines entsprechenden Metalloxides.

10 .

15

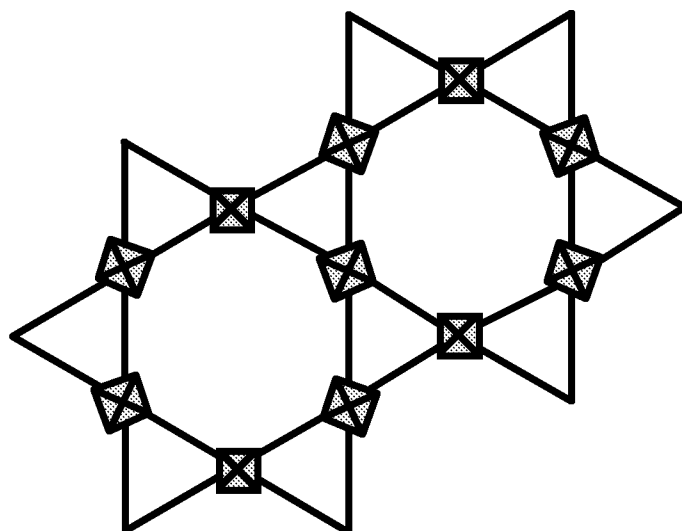


Fig. 1

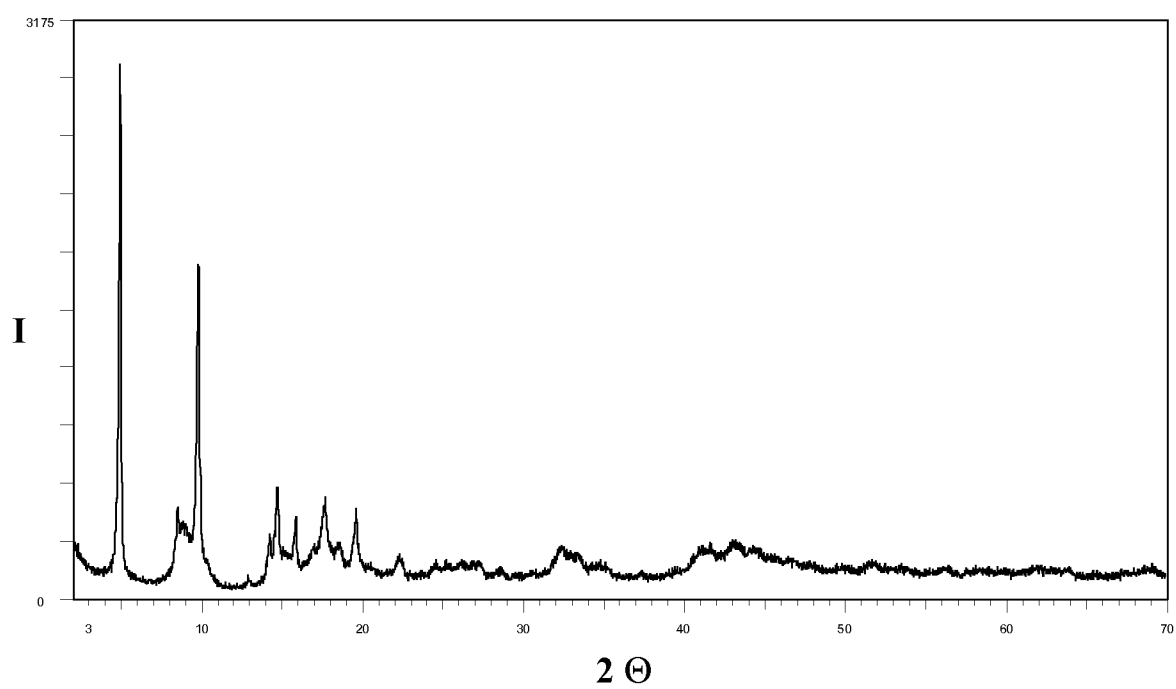


Fig. 2

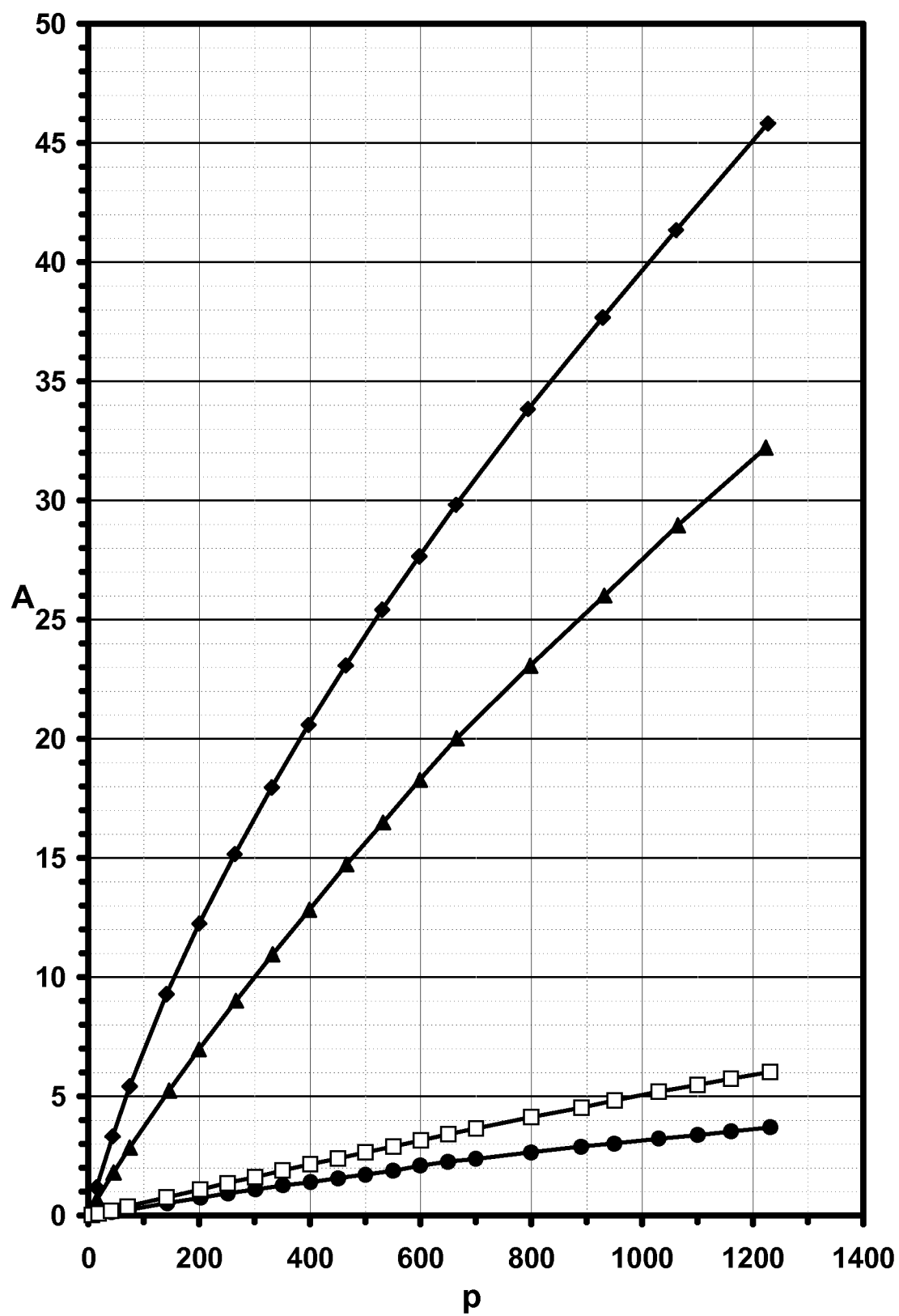


Fig. 3