



(10) **DE 10 2017 209 970 A1** 2018.10.18

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2017 209 970.4**

(22) Anmeldetag: **13.06.2017**

(43) Offenlegungstag: **18.10.2018**

(51) Int Cl.: **C12P 1/00 (2006.01)**

C12P 1/02 (2006.01)

C12P 3/00 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

B01D 15/20 (2006.01)

(66) Innere Priorität:

10 2017 206 470.6 13.04.2017

(71) Anmelder:

**Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 26129
Oldenburg, DE**

(74) Vertreter:

Taruttis, Stefan, Dr., 30159 Hannover, DE

(72) Erfinder:

**Thomé, Andreas Georg, 26121 Oldenburg, DE;
Rößner, Prof. Dr., 26131 Oldenburg, DE**

(56) Ermittelte Stand der Technik:

**DE 101 55 469 A1
WO 2014/ 091 036 A1**

**Cao, Jian-Liang; Shao, Gao-Song; Ma,
Tian-Yi; Wang, Yan; Ren, Tie-Zhen; Wu,**

Shi-Hua; Yuan, Zhong-Yong: Hierarchical meso-macroporous titania-supported CuO nanocatalysts: preparation, characterization and catalytic CO oxidation. In: Journal of Materials Science (2009), 44(24), 6717-6726 CODEN: JMTSAS; ISSN: 0022-2461 (Abstract)

Cui, Lingfei; Li, Xiaofeng; Li, Jianhua; Qu, Fengyu; Jiang, Jingjie: Synthesis of well ordered multilevel composite pore materials using the poplar as the template. In: Zhongguo Taoci Gongye (2011), 18(6), 6-9 CODEN: ZTGOFB; ISSN: 1006-2874 (Abstract aus STN CPlus)

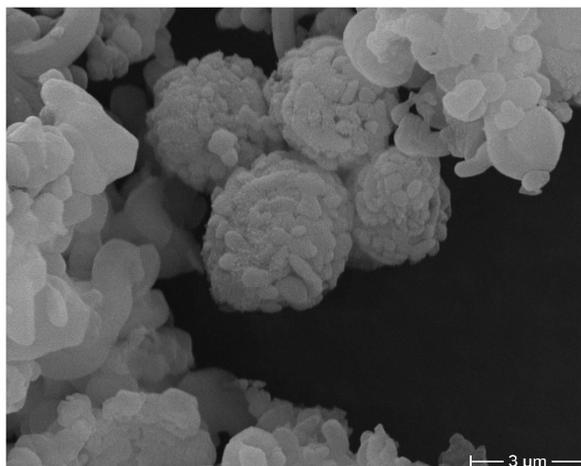
Shao-Wei Bian 1, Yu-Liang Zhang, Hui-Ling Li, Yu Yu, Yan-Lin Song, Wei-Guo Song: γ -Alumina with hierarchically ordered mesopore/macropore from dual templates. In: Microporous and Mesoporous Materials 131 (2010) 289-293

Rechercheantrag gemäß § 43 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Synthese von makro-mesoporösen Gerüststrukturen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Synthese von Gerüststrukturen, insbesondere von Silikaten und Alumosilikaten, und die mit dem Verfahren erhältlichen Gerüststrukturen, die sich durch eine Kombination von Mesoporen mit Makroporen auszeichnen, wobei die Mesoporen und die Makroporen jeweils eine enge Größenverteilung haben. Die Porenkombination aus Mesoporen und Makroporen, jeweils mit enger Größenverteilung zeigt, dass die Poren geordnet sind, und dass die Mesoporen in den Wänden aus dem Material der Gerüststruktur vorliegen.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von makro-mesoporösen Gerüststrukturen, die bevorzugt kalziniert sind, insbesondere makro-mesoporösen anorganischen Oxiden, bevorzugt Silikaten und/oder Alumosilikaten, mittels hydrothermalen Synthese aus Vorläuferverbindungen in Anwesenheit von Detergenz in wässriger Lösung, sowie die mit dem Verfahren erhältlichen Gerüststrukturen. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass die erhaltenen Gerüststrukturen, bevorzugt Silikate und/oder Alumosilikate, nach dem Kalzinieren Makroporen in Kombination mit Mesoporen aufweisen.

[0002] Die Gerüststrukturen weisen eine Struktur auf, die durch ihre Vorläuferverbindungen und Detergenz während der hydrothermalen Synthese bestimmt wird, wobei sich diese Struktur um die Makroporen ausbildet, z.B. die Form einer offenen oder geschlossenen Schale um die Makropore. Dabei kann die Gerüststruktur Partikel ausbilden, die jeweils eine Makropore ausbilden, oder Partikel, in denen zumindest zwei Makroporen enthalten sind. Das Verfahren ergibt pulverförmiges Silikat und/oder Alumosilikat, das bevorzugt mechanisch stabil ist. Bevorzugt weist das Silikat und/oder Alumosilikat um jede Makropore eine Dicke von 0,2 nm oder von 0,8 bis 2 nm auf. Die Gerüststrukturen finden insbesondere Verwendung als Katalysator und/oder Adsorptionsmittel.

Stand der Technik

[0003] Die DE 10155469 A1 beschreibt die Herstellung eines porösen Materials durch Herstellen einer Dispersion aus Zucker mit Hefe und einer gerüstbildenden Substanz, insbesondere einem Silikat oder Alumosilikat, bei Bedingungen, unter denen die Hefe Gasblasen produziert, um dem getrockneten Körper Poren zu geben, der anschließend kalziniert wird.

[0004] Danuma et al., Microporous and Mesoporous Materials 241-247 (2001) beschreiben die hydrothermale Synthese von MCM-48 aus CTMA in Anwesenheit von Latexkugeln mit einem Durchmesser von 400 nm bei etwa 100°C für zwei Tage. Das Produkt wurde zur Entfernung der Latexkugeln gebrannt und zeigte Eigenschaften von MCM-48 und in elektronenmikroskopischen Aufnahmen eine schwammartige Struktur mit dünnen Zwischenwänden.

[0005] Vrancken et al., Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects 98 (1995), 235-241 beschreiben die Oberflächenmodifikation von Silicagel mit Aminoorganosilanen als Modifizierung für amorphe Silikate und Alumosilikate durch kovalente Anbindung von siliziumorganischen Verbindungen an Oberflächenhydroxidgruppen.

[0006] Borodina et al., Microporous and Mesoporous Materials 203 (2015), 224-231 beschreiben die Modifikation von Silikaten zu deren Verwendung in basenkatalysierten Reaktionen. Dabei werden basische Gruppen in das Silikat eingebaut.

[0007] Karpov et al., J Porous Mater (2016) 23: 497-505 beschreiben die Funktionalisierung von MCM-41 durch Einführung von Sulfongruppen zur Herstellung von Silikaten mit sauren Gruppen.

[0008] Clark et al., Chem. Commun., 1998, 853-860 beschreiben die chemische Modifizierung mesoporöser Feststoffe, insbesondere von Silikaten, z.B. durch Einführung komplexierender und organischer Gruppen.

Aufgabe der Erfindung

[0009] Die Aufgabe der Erfindung liegt in der Bereitstellung von alternativen makro-mesoporösen Gerüststrukturen, die insbesondere Silikate und Alumosilikate sind, die Makroporen von 3-5 µm Durchmesser aufweisen sollen und bevorzugt eine mechanisch stabile Pulver bilden, sowie die Bereitstellung eines Herstellungsverfahrens für makro-mesoporöse Gerüststrukturen.

Beschreibung der Erfindung

[0010] Die Erfindung löst die Aufgabe mit den Merkmalen der Ansprüche, insbesondere durch ein Verfahren zur Synthese von Gerüststrukturen, bevorzugt ein Verfahren zur hydrothermalen Synthese, insbesondere von Silikaten und Alumosilikaten, und die mit dem Verfahren erhältlichen Gerüststrukturen, insbesondere Silikate und Alumosilikate, die sich durch eine Kombination von Mesoporen mit Makroporen auszeichnen, wobei die Mesoporen und die Makroporen jeweils eine enge Größenverteilung haben. Die Porenkombination aus Mesoporen und Makroporen, jeweils mit enger Größenverteilung, zeigt, dass die Poren geordnet sind, und dass die Mesoporen in den Wänden aus dem Material der Gerüststruktur, insbesondere Silikat bzw. Alumosilikat, vorliegen, die die Makroporen umfassen bzw. bilden.

[0011] Die Analyse erfindungsgemäßer Gerüststrukturen zeigt, dass die Mesoporen eine enge Größenverteilung und einen hohen Ordnungsgrad aufweisen. Die Mesoporen wurden für ein Silikat im Bereich von 3 bis 4 nm, für auf Basis von MCM-41 als Beispiele synthetisierte und kalzinierte Gerüststrukturen bei 3,36 nm bzw. 3,82 nm bestimmt, jeweils gemäß BJH. Die Röntgenbeugungsspektren und die Isothermen der Stickstoff-Adsorption und -Desorption deuten darauf hin, dass sich die Mesoporen angrenzend an die Makroporen weiten.

[0012] In Synthesen für Silikate als Beispiele für Gerüststrukturen, die Makroporen aufweisen, wurde mittels Stickstoffadsorption eine BET-Oberfläche von $1014,6 \pm 2,6 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $868,4 \pm 1,5 \text{ m}^2/\text{g}$, das Mesoporenvolumen bei p/p_0 zu $0,81 \text{ cm}^3/\text{g}$ bzw. $0,75 \text{ cm}^3/\text{g}$ bestimmt, der nach BJH bestimmte Durchmesser der Mesoporen $3,36 \text{ nm}$ für MCM-41 bzw. zu $3,82$ für MCM-41M.

[0013] Die Makroporen haben einen Durchmesser im Bereich von $3,5$ bis $7,5 \mu\text{m}$, insbesondere mit einem Mittelwert von $4 \mu\text{m}$ für MCM-41M, und sind direkt von dem mesoporösen Silikat bzw. Alumosilikat ausgebildet bzw. umfasst. Die Größe der Makroporen wurde mittels Quecksilberporosimetrie und Elektronenmikroskopie bestimmt.

[0014] Die Kombination aus Mesoporen und Makroporen, die unmittelbar aneinander angrenzen, ergeben für die erfindungsgemäßen Gerüststrukturen jedenfalls für Silikate und Alumosilikate eine gute Adsorptionsfähigkeit, z.B. für gelöste Verbindungen aus Wasser. Des Weiteren ergibt diese Porenkombination eine hohe Adsorptionsrate und hohe Adsorptionskapazität. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Mesoporen auch für größere Moleküle schnell durch die Makroporen zugänglich sind. Bevorzugt werden erfindungsgemäße Gerüststrukturen für die Adsorption von Molekülen eingesetzt. Bevorzugt können diese Gerüststrukturen für die Trennung von sehr großen, räumlich sehr anspruchsvollen Molekülen, z.B. Tocopherol, Steroiden, Proteinen und biologisch aktiven Substanzen angewendet werden.

[0015] Optional sind die Gerüststrukturen, z.B. Silikate und Alumosilikate, im Anschluss oder vor der Kalzinierung zusätzlich derivatisiert, z.B. durch Einführung funktioneller Gruppen und/oder Imprägnierung mit Metallionen, die weiter optional zu ungeladenen Metallatomen reduziert sein können.

[0016] Eine weitere Möglichkeit der zielgerichteten Modifizierung ist die kovalente Anbindung von siliziumorganischen Verbindungen an die Oberflächenhydroxidgruppen der Gerüststrukturen. Diese in der Literatur für amorphe Silikate und Alumosilikate ausführlich beschriebenen Verfahren gestatten es, basische, saure oder komplexierende Gruppen mit unterschiedlicher Konformation, Stärke und Konzentration einzubauen, wie dies z.B. im Stand der Technik beschrieben ist. Zur Modifizierung der Oberfläche der Gerüststrukturen geeignete neutrale siliciumorganische Verbindungen können z.B. gesättigte oder ungesättigte, optional aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. mit 1 bis 18 oder bis 12 Kohlenstoffatomen, als organischen Rest aufweisen.

[0017] Die erfindungsgemäßen Gerüststrukturen haben den Vorteil einer ausreichend hohen mechanischen Stabilität, die auf die Dicke des mesoporösen

Silikats bzw. Alumosilikats von $0,3 \text{ nm}$ bis 2 nm oder $0,8 \text{ nm}$ bis 2 nm , die die Makroporen umfassen, zurückgeführt wird. Für erfindungsgemäße Silikate, z.B. auf Basis von MCM-41, wurde die Dicke der Wand zu $1,20 \text{ nm}$ bzw. zu $0,98 \text{ nm}$ bestimmt. Daher eignen sich die erfindungsgemäßen Gerüststrukturen zur Verwendung als Festbettschüttung, z.B. als Adsorber oder Katalysator. Die Wanddicke, die die Makroporen der erfindungsgemäßen Gerüststrukturen, insbesondere Silikaten bzw. Alumosilikaten, umfasst, ist z.B. gegenüber den wesentlich geringeren Wanddicken vorteilhaft, die z.B. nach dem Verfahren von Danumah (2001) erzeugt werden. Auch die Herstellung von Partikeln, die jeweils eine oder einige wenige Makroporen umfassen, ist durch die homogene Schüttung und höhere mechanische Stabilität ein Vorteil gegenüber wabenartigen Strukturen, die z.B. nach dem Verfahren von Danumah (2001) erzeugt werden.

[0018] Das Verfahren zur Herstellung zeichnet sich dadurch aus, dass die Kombination aus Mesoporen und Makroporen in einer Synthese, die insbesondere eine hydrothermale Synthese ist, erzeugt werden, bei der in wässriger Zusammensetzung Vorläuferverbindungen für das jeweilige Oxid, ein in der Synthesemischung Mizellen bildendes Templat, das insbesondere ein Detergenz ist, und zumindest eine Art von Mikroorganismen enthalten ist. Das Detergenz führt zur Bildung der Mesoporen in der Gerüststruktur, die aus den Vorläuferverbindungen kondensiert. Die Mikroorganismen führen zur Ausbildung der Makroporen, wobei sich überraschender Weise Silikate bzw. Alumosilikate gezeigt hat, dass die Gerüststruktur eine für die mechanische Stabilität ausreichende Wanddicke bildet und einzelne Partikel erzeugt werden, die jeweils eine Makropore oder einige wenige Makroporen in Form einer offenen oder geschlossenen Schale umfassen. Das Verfahren hat den Vorteil, dass die Zusammensetzung unmittelbar, insbesondere ohne vorherige Inkubationsschritte und ohne weitere Vorbehandlung, durch die Synthese in Anwesenheit eines Templats und eines Mikroorganismus, insbesondere unter hydrothermale Verfahrensbedingungen, zu den Gerüststrukturen, die bevorzugt Silikate bzw. Alumosilikate sind, umgesetzt wird. Die Gerüststrukturen werden nach der Synthese optional von den nicht nicht umgesetzten Bestandteilen der Ausgangsmischung, z.B. von nicht kristallinen Bestandteilen oder Bestandteilen unterhalb einer gewünschten Partikelgröße, getrennt, optional gewaschen, dann getrocknet und extrahiert und/oder kalzinieren.

[0019] Bevorzugt werden bei der Herstellung der Zusammensetzung erst die Mikroorganismen in Wasser suspendiert und anschließend wird das Templat zugegeben. Die hydrothermalen Verfahrensbedingungen sind z.B. $100 \text{ }^\circ\text{C}$ für 48 h . Durch das Kalzinieren, z.B. $550 \text{ }^\circ\text{C}$ für 8 h , Temperaturgradient bevorzugt 1

°C/min, werden die Mikroorganismen und das Templat aus dem kristallinen Material entfernt, so dass an deren Stelle die Makroporen in der mesoporösen Gerüststruktur gebildet werden, die insbesondere ein Silikat bzw. Alumosilikat ist.

[0020] Optional können die Gerüststrukturen vor oder nach dem Kalzinieren derivatisiert werden, z.B. durch Einführung funktioneller Gruppen und/oder durch Imprägnierung mit Metallionen, optional gefolgt von einer Reduktion zu Metallatomen.

[0021] Die Mikroorganismen sind bevorzugt Hefen und/oder Bakterien, z.B. Lactobazillen, E. coli oder Saccharomyces cerevisiae bzw. Pseudomonas, die z.B. in Mischung als Frischhefe erhältlich sind.

[0022] Zur Entfernung der Mikroorganismen im Anschluss an die Synthese kann die Gerüststruktur konditioniert werden, z.B. durch Kalzinieren oder durch Extrahieren mit einem Extraktionsmittel, das z.B. aus der Gruppe ausgewählt ist, die 1,1,2-Trichlortrifluorethan, 1,2-Dichlorbenzen, 1,2-Dichlorethan, 1,4-Dioxan, 1-Butanol, 1-Chlorbutan, 1-Methyl-2-pyrrolidinon, 1-Octanol, 1-Propanol, 2,2,2-Trifluorethanol, 2-Butanol, 2-Ethoxyethylether, 2-Methoxyethanol, 2-Methoxyethylacetat, Aceton, Acetonitril, Ameisensäure, Benzen, Benzonitril, Butanon, Butylacetat, Chlorbenzen, Chloroform, Cyclohexan, Dichloromethan, Diethylamin, Diethylether, Diethylketon, Diethylenglycol, Diethylenglycoldimethylether, Dimethoxyethan, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Ethanol, Ethylacetat, Ethylenglycol, Glycerin, Heptan, Heptan, Hexan, Hexen, i-Amylalcohol, i-Butylalcohol, i-Propanol, Kohlenstoffdisulfid, m-Xylen, Methanol, Methylisobutylketon, N,N-Dimethylacetamid, Nitroethan, Nitromethan, o-Xylen, p-Xylen, Pentan, Petroether, Propansäure, Propylencarbonat, Pyridin, t-Butylalcohol, t-Butylethylether, t-Butylmethylether, Tetrachlorethylen, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrahydrofuran, Toluol, Triethylamin, wässrigen Lösungen von HCl, H₂SO₄, NO₃, NaNO₃, NH₄NO₃ und Mischungen von zumindest zweien dieser umfasst.

[0023] Das Templat, das eine Mischung von zwei oder mehr Templaten sein kann, kann jedes für die Bildung von Mesoporen in Silikaten bzw. Alumosilikaten geeignete Detergenz sein. Für die Synthese einer Gerüststruktur auf Basis von MCM-41, die auch als MCM-41 analoges Silikat bezeichnet werden kann, ist das Templat z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB), Decyltrimethylammoniumbromid, Dodecyltrimethylammoniumbromid, Tetradecyltrimethylammoniumbromid, Octadecyltrimethylammoniumbromid, Eicosyltrimethylammoniumbromid, Docosyltrimethylammoniumbromid, sowie die entsprechenden -chloride, -iodide und -hydroxide, Coblockpolymere wie P123 und F127. Als Vorläuferverbindungen für erfindungsge-

mäße oxidische Gerüststrukturen sind Substanzen der allgemeinen Formel M₁₋₂A₁₋₄ geeignet, wobei M für B, Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y und A für O, F, Cl, Br, I, N₃, OH, ONa, NO, NO₂, NO₃, SO, SO₂, HSO₂, SO₃, HSO₃, SO₄, HSO₄, S₂O₃, HS₂O₃, H₂PO₂, HPO₃, H₂PO₃, PO₄, HPO₄, H₂PO₄, Citrat, Oxalat, Malonat, einen gesättigten oder ungesättigten linearen, verzweigten, cyclischen oder aromatischen C1- bis C18-Carboxylrest, welcher eine oder mehrere der folgenden Gruppen trägt: -R, -NR₂, NCOR, COOR, -SR, -SO₃R, -OR, wobei R für H, gesättigte oder ungesättigte lineare, verzweigte oder cyclische C1- bis C18-Reste steht, einen gesättigten oder ungesättigten linearen, verzweigten, cyclischen oder aromatischen C1-bis C18-Alkoxyrest, welcher eine oder mehrere der folgenden Gruppen trägt: -R, -NR₂, NCOR, COOR, -SR, -SO₃R, -OR, wobei R für H, gesättigte oder ungesättigte lineare, verzweigte oder cyclische C1- bis C18-Reste steht, einen gesättigten oder ungesättigten linearen, verzweigten, cyclischen oder aromatischen C1-bis C18-Alkylrest, welcher eine oder mehrere der folgenden Gruppen trägt: -R, -NR₂, NCOR, COOR, -SR, -SO₃R, -OR, wobei R für H, gesättigte oder ungesättigte lineare, verzweigte oder cyclische C1- bis C18-Reste steht, steht. Als Vorläuferverbindungen für Silikate sind hydrolysierbare Siliciumverbindungen bevorzugt, z.B. Tetraethylorthosilikat (TEOS) geeignet, für Alumosilikate sind hydrolysierbare Aluminiumverbindungen, z.B. Triethoxyaluminium als Vorläuferverbindung geeignet

[0024] Optional kann die Zusammensetzung Ethylamin und/oder einen Mineralisierer enthalten, z.B. ausgewählt aus LiOH, NaOH, KOH, RbOH, Be(OH)₂, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, Ammoniak oder kurzkettige Amine, z.B. Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Propylamin, Dipropylamin, Tipropylamin, Butylamin, Dibutylamin, Tributylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Piperidin, Pyridin, Piperazin, Diazabicyclooctan oder Mischungen von zumindest zweien dieser enthalten. Solche Bestandteile der Zusammensetzung können zur Kondensation des oxidischen makro-mesoporösen Gerüsts beitragen.

[0025] Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen mit Bezug auf die Figuren genauer beschrieben, die in

- **Fig. 1** ein rasterelektronenmikroskopisches Bild eines erfindungsgemäßen Silikats,
- **Fig. 2** das Messergebnis der Quecksilberporosimetrie des Silikats von **Fig. 1**,
- **Fig. 3** das Messergebnis der Röntgenstrahlbeugung des Silikats von **Fig. 1**,

- **Fig. 4** transmissionselektronenmikroskopische Bilder eines erfindungsgemäßen Silikats,
- **Fig. 5** das Messergebnis der Quecksilberporosimetrie des Silikats von **Fig. 4**,
- **Fig. 6** das Messergebnis der BET-N₂-Sorptions für ein erfindungsgemäßes Silikat vor und nach Anwendung als Adsorbens mit anschließendem Kalzinieren,
- **Fig. 7** das Messergebnis der BET-N₂-Sorptions für erfindungsgemäße Titandioxide.

Beispiel 1: Synthese von
makro-mesoporösem Silikat

[0026] In 180 g Wasser wurden 10 g Frischhefe suspendiert, anschließend 7,3 g CTAB zugesetzt und unter Rühren gelöst, dann 22,12 mL TEOS zugegeben und bei 30 °C für 2 h gerührt, um die Zusammensetzung herzustellen, die anschließend bei 100 °C für 48 h den hydrothermalen Verfahrensbedingungen in einem teflonbeschichteten Autoklaven ohne Rühren unterworfen wurde. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen, um einen weißen Feststoff zu erhalten. Der Feststoff wurde bei 50 °C für 72 h getrocknet und mit 1 °C/min zum Kalzinieren auf 550 °C erwärmt und für 8 h kalziniert.

Beispiel 2: Synthese von
makro-mesoporösem Silikat

[0027] In 180 g Wasser wurden 7,3 g CTAB unter Rühren gelöst und dann 10 g Frischhefe suspendiert, anschließend 4,7 mL Ethylamin und 22,12 mL TEOS zugegeben und bei 30 °C für 2 h gerührt, um die Zusammensetzung herzustellen, die anschließend bei 100 °C für 48 h den hydrothermalen Verfahrensbedingungen ohne Rühren unterworfen wurde und anschließend gewaschen, getrocknet und kalziniert, wie in Beispiel 1 beschrieben.

[0028] Die **Fig. 1** zeigt im elektronenmikroskopischen Bild, aufgenommen nach Besputtern mit 15 nm Gold, dass das Silikat in Form von regelmäßigen Schalen, im Bild im oberen Drittel mittig zu sehen, synthetisiert wurde, die jeweils eine Wand aufweisen und aneinander liegen. Oben rechts und am linken Rand des Bilds sind Partikel zu sehen, die denen von herkömmlich synthetisiertem MCM-41 entsprechen und keine Schalenform haben.

[0029] Das Produkt wurde in einem Pascal 140- und einem Pascal404-Porosimeter mit Quecksilber bei einem Druck von 0,013 MPa bis 400 MPa mit einem Rate von 6 bis 19 MPa/min bei 20 bis 22 °C beaufschlagt.

[0030] In **Fig. 2** ist die aus der gemessenen Volumenveränderung des Quecksilbers bestimmte Po-

rengröße wiedergegeben. Dieses Ergebnis zeigt, dass das Produkt Makroporen mit Größen im Bereich von 3,5 bis 5,5 µm aufweist.

[0031] Ein als Vergleich hergestelltes MCM-41, jedoch ohne Hefe, zeigte dieselben Mesoporen, jedoch keine Makroporen.

[0032] Das Ergebnis der Röntgenstrahlbeugung in **Fig. 3** zeigt die charakteristischen (**100**) Reflexe bei 2 Θ einen Winkel von 2,20°, der dem Literaturwert für MCM-41 von 2,24° nahekommt. Die vier zusätzlichen Reflexe der Ebenen (**200**), (**110**), (**210**) und (**300**) weisen auf hochgeordnete Poren hin. Die d₍₁₀₀₎-Abstände der Bragg-Gleichung betragen 4,01 nm, die bei einer hexagonalen Symmetrie einer Gitterkonstanten von 4,63 nm entspricht.

Beispiel 3: Synthese von
makro-mesoporösem SBA-15

[0033] In 180 g Wasser wurden 5,6 g P123 und 35,09 g 37 % HCl gelöst, anschließend wurden 5,9 g Hefe unter Rühren für 30 min suspendiert. Dann wurden 12,35 g TEOS zugegeben und bei 40 °C für 24 h gerührt, um die Zusammensetzung herzustellen. Die Zusammensetzung wurde den hydrothermalen Verfahrensbedingungen von 120 °C für 24 h ohne Rühren unterworfen, dann abfiltriert, gewaschen, getrocknet und kalziniert wie in Beispiel 1 beschrieben. Die **Fig. 4** zeigt in der linken Abbildung, dass das Silikat regelmäßige, nebeneinander angeordnete Formen von umfänglich geschlossenen Schalen bildet. Die rechte Abbildung zeigt in höherer Vergrößerung, dass die umfänglich geschlossenen Schalen eine regelmäßige mesoporöse Struktur aufweisen.

[0034] In **Fig. 5** ist das Ergebnis der Messung mittels Quecksilberporosimetrie dargestellt, das Poren in einer Größe von 4,5 bis 7 µm zeigt.

Beispiel 4: Synthese von makro-
mesoporösem Titandioxid

[0035] In 180 mL Wasser wurden 7,3 g CTAB gelöst und 10 g Frischhefe unter Rühren für 30 min suspendiert, dann 4,7 mL Ethylamin zugesetzt und 20,96 mL Tetraethylorthotitanat (TEOT) oder 27,51 mL Tetrapropylorthotitanat (TPOT) oder 34,03 mL Tetraäthylorthotitanat (TBOT) unter Rühren für 2 h bei 30 °C eingemischt, um jeweils Zusammensetzungen herzustellen, die entsprechend Beispiel 1 hydrothermalen Verfahrensbedingungen unterworfen wurden. Anschließend wurde der Feststoff entsprechend Beispiel 1 abfiltriert, gewaschen, getrocknet und kalziniert.

[0036] Die Ergebnisse der Messung der Stickstoffsorption nach BET sind in **Fig. 7** dargestellt und zeigen dass die erfindungsgemäßen makro-mesopo-

rösen Titandioxide BET-Oberflächen im Bereich von 61-80 m²/g und Porendurchmesser im Bereich von 6-8 nm aufweisen.

[0037] Diese Synthesen zeigten, dass erfindungsgemäße Gerüststrukturen auch als Titanate synthetisiert werden können.

Beispiel 5: Adsorption von
Methylenblau aus wässriger Lösung

[0038] Als Beispiel für die Adsorption einer Verbindung höheren Molekulargewichts wurde eine wässrige Lösung von 20 mg/L Methylenblau, pH 7,21 °C, mit dem erfindungsgemäßen Silikat von Beispiel 1 und zum Vergleich mit MCM-41, das ohne Hefe synthetisiert war, versetzt. Die Adsorption von Methylenblau wurde als optische Absorption bei 660 nm nach Abfiltrieren des Feststoffs bestimmt. Für das erfindungsgemäße Silikat wurde die Gleichgewichtskonzentration bereits nach 3 min erreicht, wohingegen das nicht erfindungsgemäße Vergleichsmaterial 5 min benötigte.

[0039] Nach Kontaktzeiten von 24 h zeigte das erfindungsgemäße Silikat weiterhin eine vollständige Adsorption von Methylenblau aus der Lösung, wohingegen in Versuchen mit nicht erfindungsgemäßigem MCM-41 eine Restkonzentration von ca. 1,2 mg/L Methylenblau in Lösung blieb.

[0040] Dieses Ergebnis zeigt, dass erfindungsgemäße Silikate eine schnellere Adsorption auch für Verbindungen mit größerem Molekulargewicht aus Wasser aufweisen, als Silikate mit im Wesentlichen denselben Mesoporen, die jedoch nicht die erfindungsgemäßen Makroporen aufweisen.

[0041] Die Ergebnisse der Messung der Stickstoffsorption nach BET sind in **Fig. 6** dargestellt und zeigen den Vergleich zwischen einer frisch hergestellten erfindungsgemäßen Gerüststruktur und einer erfindungsgemäßen Gerüststruktur, an die Methylenblau aus wässriger Lösung adsorbiert wurde und daraus durch Kalzinieren wieder entfernt wurde. Die Tatsache, dass die beiden Messungen nahezu deckungsgleich sind, zeigt, dass das erfindungsgemäße Material stabil ist und als Adsorbens wiederverwendet werden kann.

Beispiel 6: Synthese von makro-mesoporösem
organisch modifiziertem basischem Silikat

[0042] Wie in Beispiel 3 wurden in 180 g Wasser 5.6 g P123 und 35,09 g 37 % HCl gelöst und anschließend wurden 5,9 g Hefe unter Rühren für 30 min darin suspendiert. Dann wurden 12,5 mL TEOS und 0,7 mL 3-Aminopropyltriethoxysilan zugegeben und bei 40 °C für 24 h gerührt, um die Zusammensetzung herzustellen. Die Zusammensetzung wurde den hydro-

thermalen Verfahrensbedingungen von 120 °C für 24 h ohne Rühren unterworfen, dann abfiltriert, gewaschen und mit 200 mL Ethanol für 6 h bei 60 °C extrahiert. Anschließend wurde das Material erneut filtriert, gewaschen und getrocknet.

Beispiel 6: Synthese von makro-mesoporösem
organisch modifiziertem saurem Silikat

[0043] Ein erfindungsgemäßes Silikat wurde nach Beispiel 1 hergestellt. Nach dem Kalzinieren wurden 3 g des Silikats in 150 mL Toluol bei 80 °C suspendiert. Zu der Suspension wurden 0,5 mL Phenyltrimethoxysilan gegeben und 3 h bei 80 °C gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Zu dem Feststoff wurde weiterhin eine Lösung von 1,2 mL Chlorsulfonsäure in 25 mL Dichlormethan gegeben und die Suspension 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, mit Dichlormethan und Wasser gewaschen und getrocknet.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 10155469 A1 [0003]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Danuma et al., Microporous and Mesoporous Materials 241-247 (2001) [0004]
- Vrancken et al., Colloids and Surfaces,A: Physicochemical and Engineering Aspects 98 (1995), 235-241 [0005]
- Borodina et al., Microporous and Mesoporous Materials 203 (2015), 224-231 [0006]
- Karpov et al., J Porous Mater (2016) 23: 497-505 [0007]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Synthese von makro-mesoporösen Gerüststrukturen aus Vorläuferverbindungen in Anwesenheit von zumindest einem mizellenbildenden Templat in wässriger Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der wässrigen Lösung zumindest eine Art von Mikroorganismen suspendiert ist, der Feststoff nach der Synthese von der wässrigen Phase getrennt wird und zur Entfernung der Mikroorganismen konditioniert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass die Konditionierung durch Kalzinieren für 1 bis 24 h bei 100 bis 1100°C erfolgt, und/oder durch Extraktion mit zumindest einem Extraktionsmittel, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die 1,1,2-Trichlortrifluorethan, 1,2-Dichlorbenzen, 1,2-Dichlorethan, 1,4-Dioxan, 1-Butanol, 1-Chlorbutan, 1-Methyl-2-pyrrolidinon, 1-Octanol, 1-Propanol, 2,2,2-Trifluorethanol, 2-Butanol, 2-Ethoxyethylether, 2-Methoxyethanol, 2-Methoxyethylacetat, Aceton, Acetonitril, Ameisensäure, Benzen, Benzonitril, Butanon, Butylacetat, Chlorbenzen, Chloroform, Cyclohexan, Dichloromethan, Diethylamin, Diethylether, Diethylketon, Diethylenglycol, Diethylenglycoldimethylether, Dimethoxyethan, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Ethanol, Ethylacetat, Ethylenglycol, Glycerin, Heptan, Heptan, Hexan, Hexen, i-Amylalcohol, i-Butylalcohol, i-Propanol, Kohlenstoffdisulfid, m-Xylen, Methanol, Methylisobutylketon, N,N-Dimethylacetamid, Nitroethan, Nitromethan, o-Xylen, p-Xylen, Pentan, Petrolether, Propansäure, Propylencarbonat, Pyridin, t-Butylalcohol, t-Butylethylether, t-Butylmethylether, Tetrachlorethylen, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrahydrofuran, Toluol, Triethylamin, wässrigen Lösungen von HCl, H₂SO₄, NO₃, NaNO₃, NH₄NO₃ und Mischungen von zumindest zweien dieser umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Extraktion bei 0 bis 120 °C für 5 bis 3600 min erfolgt.

4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindungen hydrolysierbare metallorganische und/oder halbmetallorganische Verbindungen der allgemeinen Formel M₁₋₂A₁₋₄ sind, wobei M für B, Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr und A für O, F, Cl, Br, I, N₃, OH, ONa, NO, NO₂, NO₃, SO, SO₂, HSO₂, SO₃, HSO₃, SO₄, HSO₄, S₂O₃, HS₂O₃, H₂PO₂, HPO₃, H₂PO₃, PO₄, HPO₄, H₂PO₄, Citrat, Oxalat, Malonat, einen gesättigten oder ungesättigten linearen, verzweigten, cyclischen oder aromatischen C1-18 Carboxylrest, welcher eine oder mehrere der folgenden Gruppen trägt: -R, -NR₂, NCOR, COOR, -SR, -SO₃R, -OR, wobei R für H, gesättigte oder ungesättigte lineare, verzweigte oder cyclische C1-18 Reste steht, einen gesättig-

ten oder ungesättigten linearen, verzweigten, cyclischen oder aromatischen C₁- bis C₁₈-Alkoxyrest, welcher eine oder mehrere der folgenden Gruppen trägt: -R, -NR₂, NCOR, COOR, -SR, -SO₃R, -OR, wobei R für H, gesättigte oder ungesättigte lineare, verzweigte oder cyclische C1-18 Reste steht, einen gesättigten oder ungesättigten linearen, verzweigten, cyclischen oder aromatischen C1-18 Alkylrest, welcher eine oder mehrere der folgenden Gruppen trägt: -R, -NR₂, NCOR, COOR, -SR, -SO₃R, -OR, wobei R für H, gesättigte oder ungesättigte lineare, verzweigte oder cyclische C1-18 Reste steht, wobei als M Al, Si, Ti, Fe, Co, Ni, Zn und Zr sowie bei den Anionen O, F, Cl, Br, I, OH, ONa, und die Alkoxyreste besonders bevorzugt sind.

5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche gekennzeichnet dadurch, dass die Vorläuferverbindung ausgewählt ist unter silizium-, titan- oder aluminiumorganischen Verbindungen und Mischungen von zumindest zweien dieser.

6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Art von Mikroorganismen Hefe ist.

7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gerüststruktur geordnet und mesoporös und in Kombination markoporös ist.

8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gerüststruktur ein Silikat, Alumosilikat oder Titanat oder eine Mischung von zumindest zweien dieser ist.

9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Feststoff vor oder nach der Konditionierung durch Bindung basischer siliciumorganischer Verbindungen, saurer siliciumorganischer Verbindungen oder neutraler siliciumorganischer Verbindungen an seine Oberfläche modifiziert wird.

10. Makro-mesoporöse Gerüststruktur, insbesondere erhältlich durch ein Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** Makroporen mit einem Durchmesser im Bereich von 3,5 bis 7,5 µm, die von der mesoporösen Struktur gebildet sind.

11. Makro-mesoporöse Gerüststruktur nach Anspruch 10, gekennzeichnet dadurch, dass sie aus Partikeln in Form einer offenen oder geschlossenen Schale aus mesoporösen Wänden um jeweils eine Makropore besteht.

12. Makro-mesoporöse Gerüststruktur nach einem der Ansprüche 10 bis 11, gekennzeichnet dadurch,

dass die Partikel einen Außendurchmesser im Bereich von 2 bis 10 μm aufweisen.

13. Makro-mesoporöse Gerüststruktur nach einem der Ansprüche 10 bis 12, gekennzeichnet dadurch, dass die Dicke der mesoporösen Wände 0,3 bis 2,0 nm beträgt.

14. Makro-mesoporöse Gerüststruktur, die insbesondere ein Silikat oder Alumosilikat ist, nach einem der Ansprüche 10 bis 13, gekennzeichnet dadurch, dass es aus mesoporösem Silikat analog zu MCM-41, MCM-48 oder SBA-15 besteht, das Makroporen von Größen im Bereich von 3,5 bis 5,5 μm umfasst.

15. Verfahren zur Trennung von Verbindungen mit einem kinetischen Durchmesser im Bereich von 0,1 - 12 nm aus einem Lösemittel, **gekennzeichnet durch** Kontaktieren des Lösemittels, das die Verbindung enthält, mit einer makro-mesoporösen Gerüststruktur nach einem der Ansprüche 10 bis 14.

16. Verfahren nach Anspruch 15, **gekennzeichnet durch** das Abtrennen der Gerüststruktur von dem Lösemittel und Erwärmen der Gerüststruktur mit anschließendem neuerlichen Kontaktieren der Gerüststruktur mit einem Lösemittel, das die Verbindung enthält.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

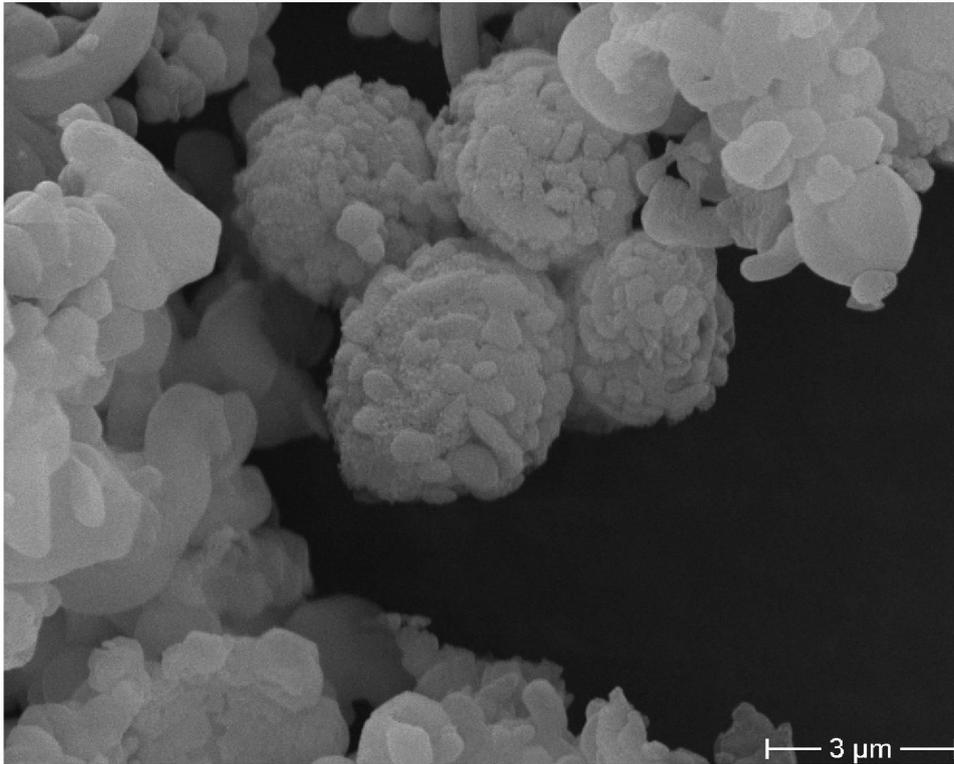


Fig. 2

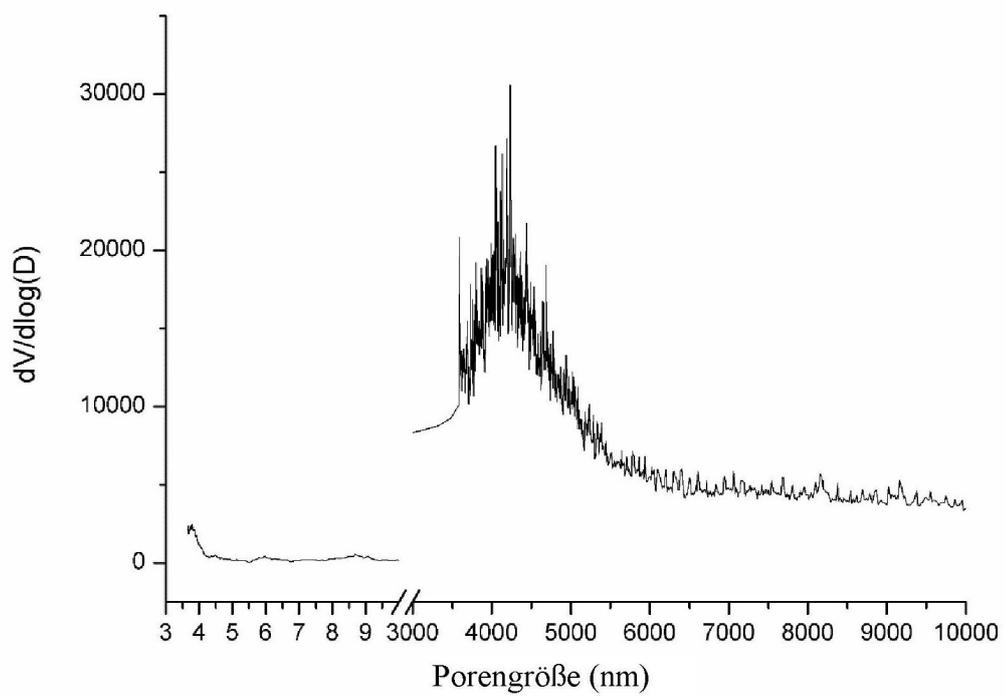


Fig. 3

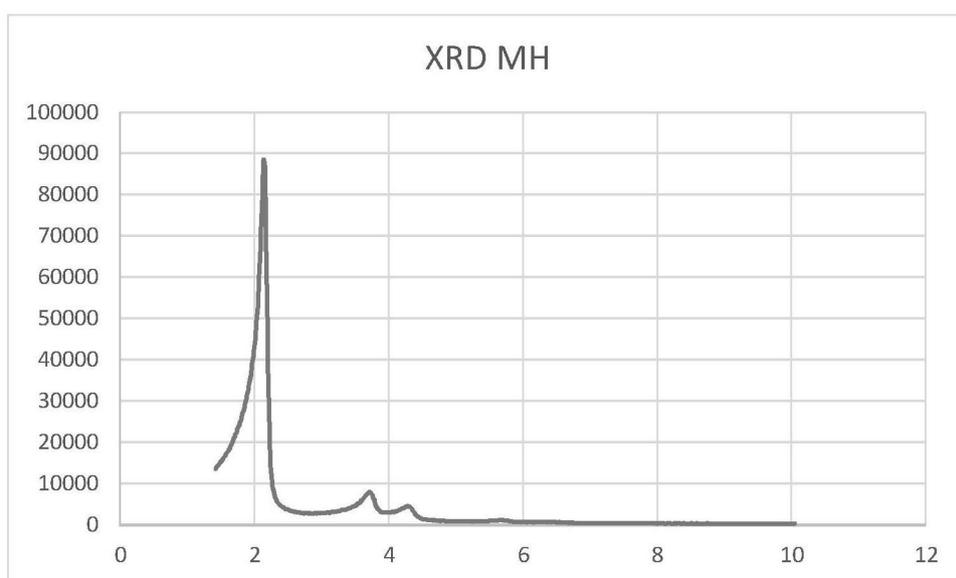


Fig. 4

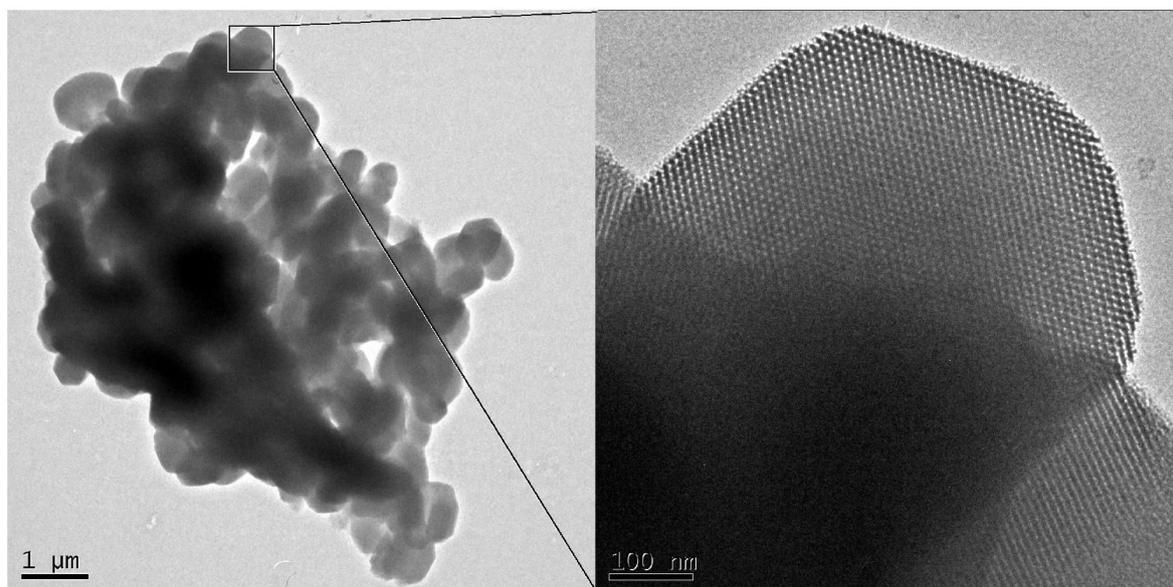


Fig. 5

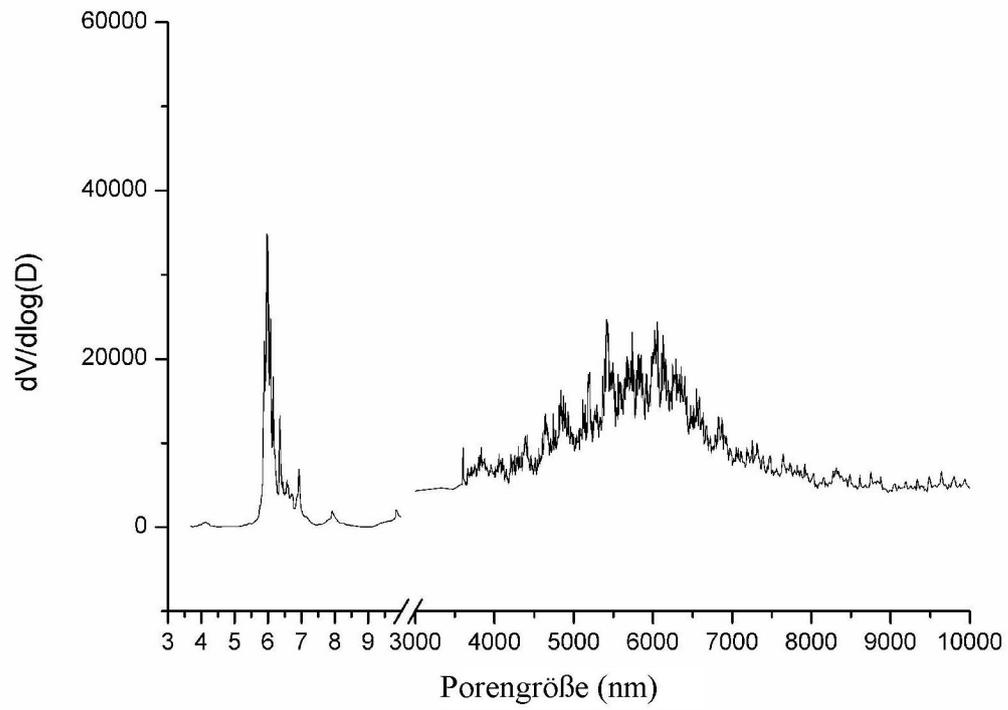


Fig. 6

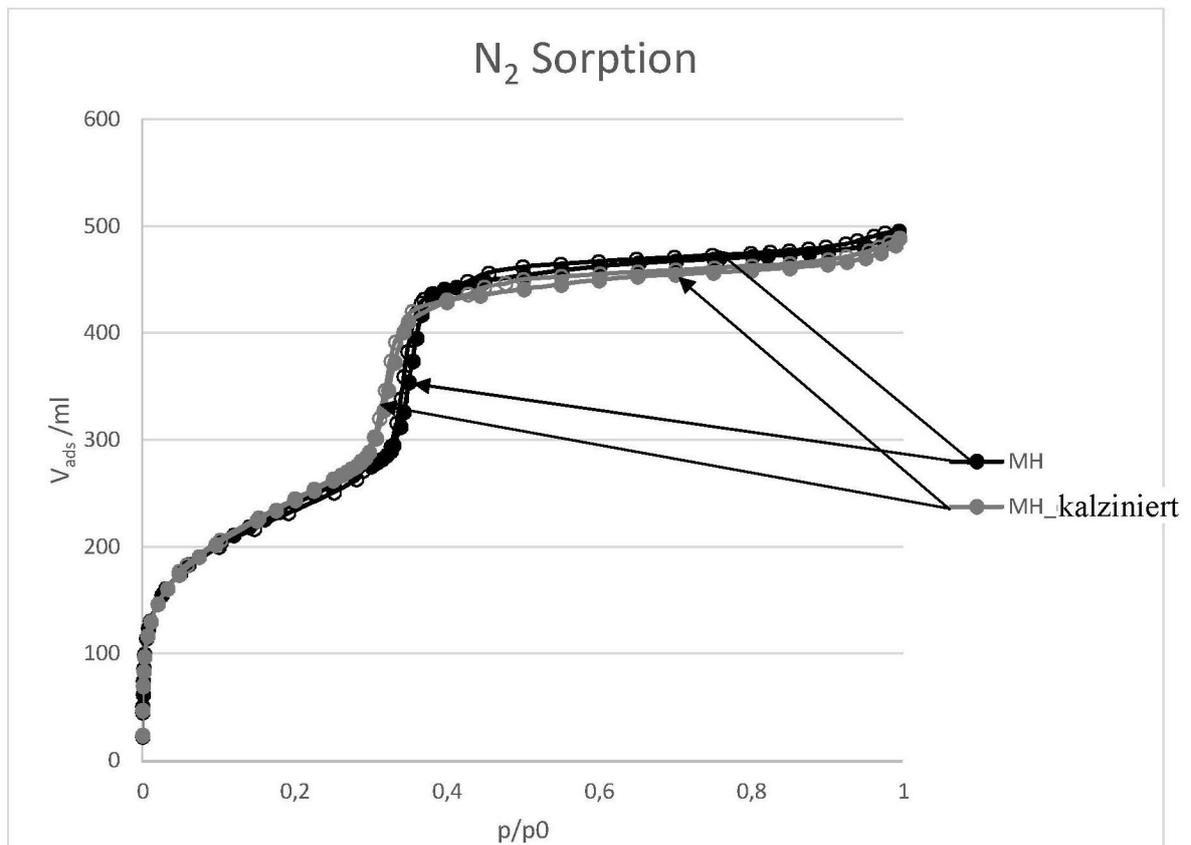


Fig. 7

