



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00665**

(22) Data de depozit: **21/09/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2019** BOPI nr. **9/2019**

(41) Data publicării cererii:

28/04/2017

BOPI nr. **4/2017**

(73) Titular:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII
IZOTOPICE ȘI MOLECULARE (INCDTIM),
STR. DONATH NR. 67-103 POB 700,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:

• **LUPU DAN-MIRON, STR. TARNIȚA NR. 1,
BL.B 5, AP.31, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **COLDEA IOAN-DORIAN,
STR.OCTAVIAN GOGA NR.7 A, BL.B5,
AP.3, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**

• **MIȘAN IOAN, STR.BRATEȘ NR.5, BL.13,
SC.6, AP.60, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**

• **LAZĂR MIHAELA DIANA, STR. DONATH,
BL. XV, AP. 24, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**

• **BORODI GHEORGHE,
STR.PROFESOR CIORTEA NR.5, BL.K,
AP.36, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**

• **BLĂNIȚĂ GABRIELA,
STR.AVRAM IANCU, NR.1-3, SC.B, ET.2,
AP.24, TURDA, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**US 2003004364 (A1); RO 126343 (A2);
WO 2013186542 (A1); WO 2008020218**

(54)

PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE PENTRU ACTIVAREA STRUCTURILOR METAL-ORGANICE



Invenția se referă la domeniul marialelor poroase și prezintă un procedeu de activare a structurilor metal-organice cu scopul de a face accesibilă suprafața internă, făcând-o disponibilă pentru aplicații (cataliză, stocare de gaze etc.).

Sunt cunoscute, din cererea de brevet **US 2003004364 (A1)**, structuri metal-organice MOF-5, un prototip al unei noi clase de materiale poroase și unul care este construit din clusteri octaedrici Zn-OC și linkerii 1,4 benzenici, și care a fost utilizat pentru a demonstra că sistemul poros 3-D poate fi funcționalizat cu grupările organice, -Br, -NH₂, -OC₃H₇, -OC₅H₁₁, -H₄C₂ și -H₄C₄, iar mărimea porilor extinsă cu linkerii organici mai lungi: bifenil, tetrahidropiran, piren, terfenil; abilitatea de a direcționa formarea clusterelor octaedrice în prezența unei legături carboxilate dorite este o caracteristică esențială.

De asemenea, este cunoscut, din brevetul **RO 126343 (B1)**, un procedeu de sinteză a structurilor metal-organice prin activare cu microunde, utilizând un spectru larg de frecvențe de microunde și un regim pulsatoriu de putere.

Este cunoscută din cererea de brevet **WO 2013186542 (A1)** sinteza unei varietăți de structuri organice metalice (MOF) utilizând temperatură scăzută.

Structurile metal-organice (MOF de la metal-organic framework) sunt materiale nanoporoase care se obțin prin legarea tridimensională a ionilor/clusterilor metalici prin intermediul liganzilor organici. Excepționalele lor proprietăți texturale (porozitate, suprafețe specifice de ordinul miilor de m²/g) și versatilitățile structurală și compozițională au stârnit atât interesul lumii academice, cât și al industriei, și au permis dezvoltarea aplicațiilor în domenii ca stocarea de energie (hidrogen, metan etc.), separarea, cataliza, transportul de medicamente în celula animală, senzori, imagistică medicală etc.

Dezvoltarea aplicațiilor și implementarea lor cu succes este direct legată de sinteza cu randamente mari a MOF-urilor și procesarea lor post-sintetică pentru a obține produși cu purități ridicate și suprafețe interne și volume maxime de pori. MOF-urile sunt sintetizate prin diverse metode: solvotermică [O. M. Yaghi, M. Eddaoudi, H. Li, J. Kim, N. Roși, *Isorecticular metal-organic frameworks, process for forming the same, and functionality therein, with application for gase storage*, O. M. Yaghi, M. Eddaoudi, H. Li, J. Kim, N. Rosi, *Isorecticular metal-organic frameworks, process for forming the same, and functionality therein, with application for gase storage*], la presiune atmosferică (non-solvotermică) [S. L. James, A. Lazuen-Garay, A. Pichon, *Use grinding in chemical synthesis*], electrochimică [M. Dincă, M. Li, *Methods for electrochemically induced cathodic deposition of crystalline metal-organic frameworks*, US 8764887 B2, 1 Jul 2014], utilizând microfluide sau lichide ionice [Z. Lin, D. S. Wragg, R. E. Morris, *Microwave - assisted synthesis of anionic metal-organic frameworks under ionothermal conditions*, Chem. Commun. May 21, 2006, pp. 2021-2023] și abordări noi ca high-throughput, în flux continuu sau spray-drying. Sursele de energie folosite sunt convenționale (încălzire electrică [O. M. Yaghi, M. Eddaoudi, H. Li, J. Kim, N. Roși, *Isorecticular metal-organic frameworks, process for forming the same, and functionality therein, with application for gase storage*; O. M. Yaghi, M. Eddaoudi, H. Li, J. Kim, N. Roși, *Isorecticular metal-organic frameworks, process for forming the same, and functionality therein, with application for gase storage*], iradierea cu microunde [Z. Ni, R. I. Masei, *Rapid metal organic framework molecule synthesis method*, Pat. No. US7880026 B2, 1 Feb 2011, J.-S. Chang, S.-H. Jhung, Y.-K. Hwang, C. Serre, G. Ferey, *Preparation method of porous organic inorganic hybrid materials*].

Dacă în urma sintezei se obține fază pură (o singură structură) MOF, etapa finală a preparării MOF-urilor o constituie activarea sau îndepărtarea moleculelor „oaspete” (solvent, materii prime sau materiale folosite în sinteză) din pori, fără a le afecta integritatea structurală. Această etapă este extrem de importantă deoarece asigură acces la suprafața lor

internă reală. S-au dezvoltat diferite strategii pentru activarea MOF-urilor: încălzire sub vid (activare convențională), schimbul de solvenți, procesarea cu dioxid de carbon supercritic (scCO ₂), uscarea prin înghețare, cu plasmă rece la presiune atmosferică, încălzire la reflux în diferiți solvenți, activarea chimică.	1
Activarea convențională constă în îndepărtarea moleculelor oaspete prin încălzire simplă sub vid. Această metodă afectează cristalinitatea și porozitatea probelor datorită tensiunii superficiale și forțelor capilare semnificative generate la trecerea "oaspeților" din faza lichidă în fază gazoasă, care pot rupe legăturile coordinative de tărie medie prezente în majoritatea MOF-urilor.	3
Activarea prin schimb de solvent minimizează tensiunea superficială și forțele capilare care apar pe parcursul procesului. În fapt, se schimbă solventul cu punct de fierbere ridicat din pori (dimetilformamidă, dietilformamidă etc.), folosit de regulă în sintezele MOF-urilor, cu unul cu punct de fierbere scăzut (clorură de etilen, cloroform, etanol, metanol etc.), urmat de activarea sub vid, care devine astfel mai blândă. Deși larg utilizată, nu conduce în fiecare caz la MOF-uri cu porozitate egală cu cea teoretică calculată din monocristal.	5
Activarea cu dioxid de carbon supercritic (scCO ₂) este oarecum similară activării prin schimb de solvent. Se schimbă solvenții miscibili (etanol) cu CO ₂ lichid la presiune ridicată (> 73 atm) pe parcursul mai multor ore. Apoi, proba este încălzită deasupra temperaturii supercritice a CO ₂ (de exemplu 40°C), iar porii probei se umplu cu scCO ₂ . Ultima etapă presupune aerisirea lentă a probei menținând temperatura deasupra punctului critic. Trecerea din faza supercritică în fază gazoasă evită tranziția de fază lichid-gaz și forțele capilare asociate.	7
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum rezultă din descriere, constă în activarea substanțelor poroase folosind vapori de solvent la presiune și temperatură controlată cu scopul de a crește porozitatea și suprafața specifică.	9
Activarea structurilor metal-organice cu vapori solvent sub presiune, conform invenției, se face folosind o instalație de tratament, realizată pentru activarea probelor prin procedeul cu solvent sub presiune. În principiu, instalația are două părți: una de tratament al probei cu vapori de solvent sub presiune, și a doua de condensare post-tratament a acestora. Partea de tratare constă într-o incintă (2), izolată termic, care conține un recipient de presiune (3) în care se introduce solventul folosit la activare, conectat la un reactor de inox (6), în care se introduce și tratează proba. Recipientul (3) se încălzește cu sistemul electric de încălzire (1). Reactorul de inox (5) conține un filtru sinterizat din inox (6), de tip pahar, în care se introduce proba. Temperatura în reactor este monitorizată cu un multimetru electronic (7). Reactorul comunică, printr-o supapă de sens (8), cu sistemul de condensare (9), din care condensul este evacuat folosind robinetul (10). Supapa de sens se deschide la presiuni mai mari de 2 bar. Presiunea vaporilor în instalație este monitorizată cu manometrul pentru vapori (4).	11
Procedeele de activare a structurilor metal-organice poroase cu solvent (apă, etanol) sub presiune, conform invenției, constă din următoarele etape:	13
1. Se sintetizează structura metal-organică;	15
2. Se separă structura metal-organică brută din amestecul de reacție și se usucă;	17
3. Se introduce proba de MOF în reactor;	19
4. Se introduce solventul în vasul de presiune;	21
5. Se pornește încălzirea vasului de presiune;	23
6. Se deschide robinetul de evacuare, când presiunea vaporilor și temperatura probei au atins valorile necesare procesării, astfel încât să se elimine continuu solventul condensat;	25
7. Se mențin constante presiunea și temperatura în sistem;	27
8. Se colectează fracții de solvent condensat până se obține soluții limpezi;	29
9. Se scoate structura metal-organică din reactor după terminarea procesării.	31

Procedeul de activare a structurilor metal-organice poroase cu solvenți verzi (apă, etanol) sub presiune, presupune trecerea continuă a vaporilor de solvent, la o anumită temperatură și presiune, peste proba de structură metal-organică, până când faza condensată colectată nu mai conține ligandul organic folosit la sinteza MOF-ului. În general, liganzii organici folosiți la sinteza structurilor metal-organice sunt molecule polidentate care conțin grupări funcționale care pot coordina metale, cum sunt: carboxil ($-\text{COOH}$), carboxilat ($-\text{COO}^-$), amină ($-\text{NH}_2$), amidă ($-\text{COHN}_2$), acid sulfonic ($-\text{SO}_3\text{H}$), sulfonat ($-\text{SO}_3^-$), piridină, pirazină etc. În marea lor majoritate, sunt insolubili sau greu solubili în apă, însă solubilitățile lor cresc cu câteva ordine de mărime la temperaturi în care aceasta este în stare de vapori. De exemplu, acidului tereftalic, unul din cei mai folosiți liganzi în sinteza structurilor metal-organice, are solubilitatea în apă, exprimată ca fracție molară, de 0,0001 la 100°C , 0,01 la 200°C , 0,02 la circa 225°C și 0,1 la 250°C și 100 bar [Y. Takebayashi, K. Sue, S. Yoda, Y. Hakuta, T. Furuya J. Chem. Eng. Data 2012, 57, 1810-1816].

Acest procedeu de activare poate fi folosit și în varianta discontinuă, caz în care se permite acumularea de solvent în reactor, urmată de evacuarea lui. De asemenea, poate fi aplicat și la alți solvenți decât apă și etanol.

Procedeul de activare a structurilor metal-organice poroase conform invenției este mai simplu, mai rapid și mai eficient din punct de vedere al costurilor, fiind o alternativă la metodele convențională și cu schimb de solvent. Timpii de procesare sunt de ordinul a 30 min până la 1 h, față de ore până la zile în cazul metodei convenționale și celei cu schimb de solvent.

Prin procedeul de activare conform invenției se obțin probe cu proprietăți texturale asemănătoare și chiar mai bune celor obținute prin metodele convențională și cu schimb de solvent.

Avantajele procedurii de activare conform invenției sunt următoarele:

- activarea structurilor metal-organice cu vapori de solvent este simplă, rapidă și eficientă economic;
- permite folosirea solvenților verzi, eliminând problemele legate de poluare toxicitate și neutralizarea deșeurilor.

Invenția este prezentată în continuare, în legătură și cu fig. 1 și 2:

- fig. 1 prezintă schema de principiu a instalației de procesare a structurilor metal-organice cu vapori de solvent sub presiune;

- fig. 2 prezintă compararea difractogramelor pe pulberi ale probelor de MIL-101, activate cu vapori de apă și etanol, conform invenției, respectiv activată clasic, cu difractograma simulată din datele de monocristal.

În continuare sunt prezentate două exemple de activare a unor probe identice de MIL-101 brut (separat din amestecul de reacție și uscat) cu vapori de etanol sub presiune și cu vapori de apă sub presiune, conform invenției. Pentru acestea s-a sintetizat o șarjă de MIL-101, prin metoda solvotermică, s-a separat de amestecul de reacție și s-a uscat. Două probe din șarjă au fost activate cu vapori de apă, respectiv etanol, conform invenției, iar o a treia probă a fost activată prin refluxare în etanol timp de 48 h, pentru a compara rezultatele. După activare și uscare fiecare probă a fost supusă difracției de raze X pe pulberi și adsorbției/desorbției azotului la -196°C (determinarea suprafeței specifice și volumului de pori).

Activarea cu etanol gaz sub presiune

S-au introdus, în paharul de filtru sinterizat 6 și apoi în reactorul 5 al instalației de procesare, 400 mg MIL-101 brut. Se pornește încălzirea vasului de presiune care conține etanol. Când temperatura probei de MIL-101 ajunge la 106°C , se deschide robinetul de evacuare 10, astfel încât să se mențină o presiune de circa 10 bar pe parcursul întregului proces. Se

RO 131775 B1

colectează fracții a câte 20 ml până se obține soluție limpede. Pentru proba de MIL-101 s-au colectat în total 140 ml de etanol condensat. Proba se scoate din reactor și se usucă la 150°C timp de 5 h. Cantitatea de MIL-101 activat obținută este de 203 mg.

Activarea cu vapori de apă sub presiune

S-a introdus în paharul de filtru sinterizat **6** și apoi în reactorul **5** al instalației de procesare, 0,400 MIL-101 brut. Se pornește încălzirea vasului de presiune care conține apă. Când temperatura probei de MIL-101 ajunge la 220°C, de deschide robinetul de evacuare **10** astfel încât să se mențină o presiune de circa 35 bar pe parcursul întregului proces. Se colectează fracții a câte 50 ml până se obține o soluție limpede. Pentru proba de MIL-101, s-au colectat în total 300 ml. Proba se scoate din reactor și se usucă la 200°C timp de 5 h. Cantitatea de MIL-101 activat obținută este de 220 mg.

Compararea difractogramelor de raze X pe pulberi înregistrate pentru cele trei probe activate cu difractograma simulată din datele de monocristal [**G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki Science 2005, 309, 2040-2042**] confirmă obținerea unor probe MIL-101 pur și cristalin.

Tabelul prezintă caracteristicile texturale ale celor trei probe de MIL-101 activate cu apă și etanol, conform invenției, prin comparație cu proba activată clasic:

Nr. crt.	Metoda de activare	SBET(m ² /g)	V _{pori} (cm ³ /g)
1	Etanol gaz sub presiune	3605	1,85
2	Vapori de apă sub presiune	3276	1,7
3	Etanol la fierbere, 48 h	3520	1,78

1. Procedeu de activare a structurilor metal-organice poroase cu solvent în stare gazoasă, sub presiune, **caracterizat prin aceea că** se introduce structura metal organică în reactor, se încălzește la o temperatură prestabilită după atingerea temperaturii se introduce solventul sub formă de vapori și se menține constantă temperatura și presiunea în sistem până când procesul de activare este considerat terminat, apoi proba este scoasă din reactor și uscată.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** solvenții folosiți sunt selectați dintre apă și etanol.

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** temperatura probei este 106°C la utilizarea etanolului ca solvent și 220°C la utilizarea apei ca solvent.

4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** presiunea în timpul procesului de activare este de 10 bar la utilizarea etanolului ca solvent și 35 bar la utilizarea apei ca solvent.

5. Instalație de procesare conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** este compusă dintr-un element filtrant de tip filtru sinterizat pentru probă (1), un reactor (2), conectat la un recipient de presiune pentru solvent (3), încălzit cu un sistem electric (4), un sistem de condensare (5), o supapă de sens (6), un robinet (7), o incintă izolată termic (8).

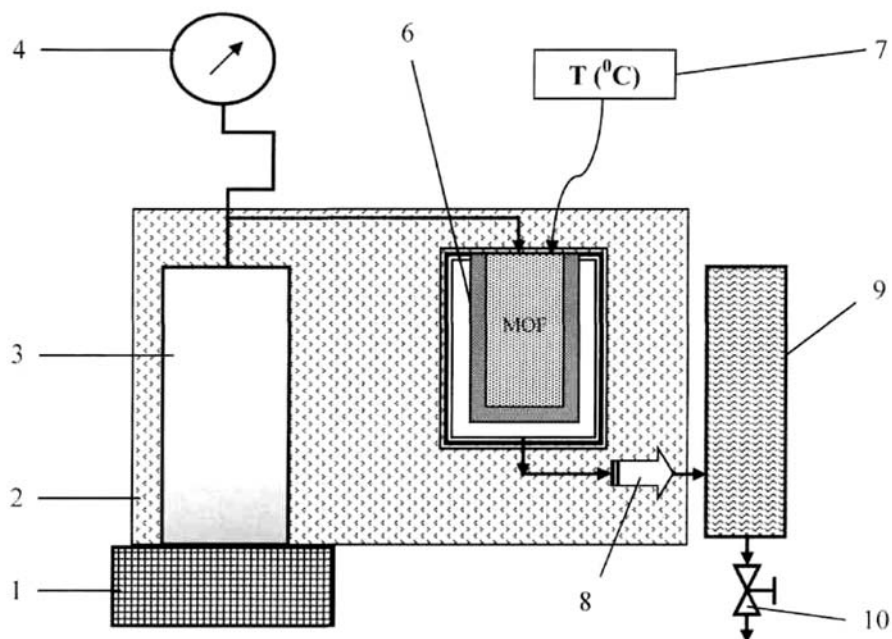


Fig. 1

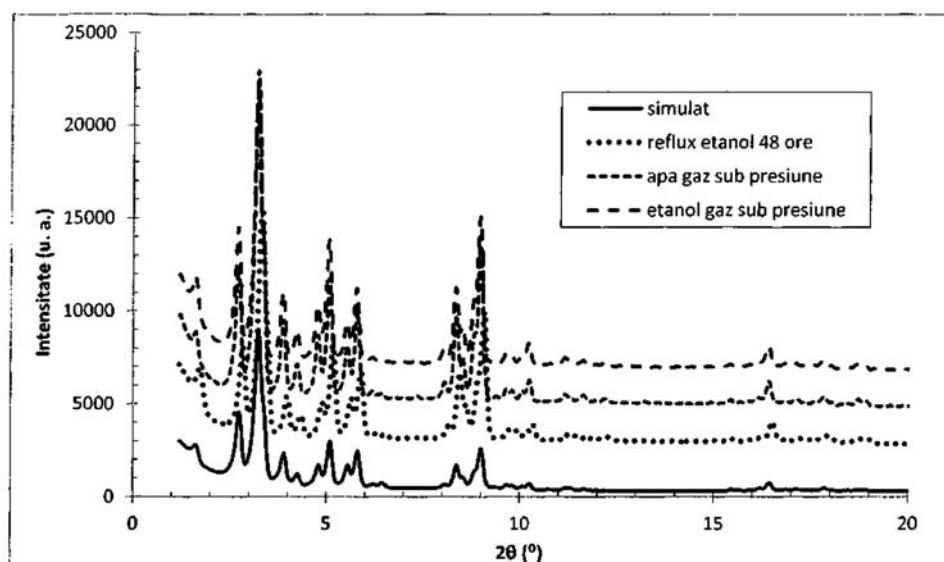


Fig. 2

