

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

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

(41) Data publicării cererii:
28/04/2017 BOPI nr. **4/2017**

(71) Solicitant:
• **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.AVRĂM IANCU, NR.1-3, SC.B, ET.2,
AP.24, TURDA, CJ, RO**

(54) **PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE PENTRU ACTIVAREA
STRUCTURILOR METAL-ORGANICE**

(57) **Rezumat:**

Invenția se referă la un procedeu și la o instalație pentru activarea structurilor metal-organice, cu scopul de a le mări suprafața internă și a le putea utiliza în aplicații precum stocarea de energie, separarea, cataliza, transportul de medicamente în celula animală, senzori, imagistica medicală și altele asemenea. Procedeu conform invenției constă în sintetizarea structurii metal-organice, separarea produsului brut din amestecul de reacție și uscarea acestuia, introducerea probei în reactor (5), introducerea solventului, format din apă sau etanol, în recipientul (3) de presiune, încălzirea recipientului (3) de presiune, deschiderea robinetului (10) de evacuare când presiunea vaporilor și temperatura probei au ajuns la valorile necesare procesării, astfel încât solventul condensat să se elimine continuu, presiunea și temperatura în sistem menținându-se constante, se colectează fracții de solvent condensat până se obțin soluții limpezi, după care se scoate proba de structură metal-organică din reactor (5). Instalația conform invenției este constituită dintr-o incintă (2) izolată termic, ce conține un recipient (3) de presiune conectat la un reactor (5) de inox, în interiorul căruia este poziționat un filtru (6) sinterizat din inox, în care se introduce proba, un multimetru (7) electronic, pentru

monitorizarea temperaturii, un manometru (4) pentru monitorizarea presiunii, o supapă (8) de sens, prin care vaporii trec spre sistemul (9) de condensare, de unde sunt evacuați printr-un robinet (10).

Revendicări: 5

Figuri: 2

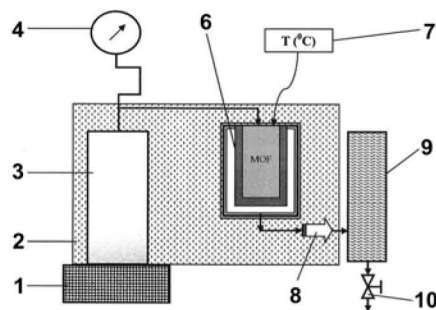


Fig. 1



Procedeu și instalație pentru activarea structurilor metal-organice

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

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 m^2/g) și versatilitățile structurală și compozițională au stârnit interesul atât a lumii acedemice, 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, imagistica 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. Rosi, *Isoreticular metal-organic frameworks, process for forming the same, and functionality therein, with application for gase storage*, US Pat. No. US 6930193 B2, 16 Aug 2005; O.M. Yaghi, M. Eddaoudi, H. Li, J. Kim, N. Rosi, *Isoreticular metal-organic frameworks, process for forming the same, and functionality therein, with application for gase storage*, US Pat. No. US 7,196,210, 27 Mar. 2007], la presiune atmosferică (non-solvotermică) [G. Blăniță, O. Ardelean, D. Lupu, E. Surducan, G. Borodi, M. Vlăsa, I. Mișan, I. Coldea, A. R. Biriș, G. Popeneciu, V. Surducan, *Procedeu de sinteză a structurilor metal-organice prin activare cu microunde*, Inventors, Brevet de invenție nr. RO 126343B1, 30 martie 2012], prin interdifuzia soluțiilor materiilor prime, mecanochimică [S. L. James, A. Lazuen-Garay, A. Pichon, *Use grinding in chemical synthesis*, US Pat. No. US20090143595 A1, 25 Aug 2006], electrochimică [M. Dincă, M. Li, *Methods for electrochemically induced cathodic deposition of crystalline metal-organic frameworks*, Pat. No. US8764887 B2, 1 Jul 2014], utilizând microfluide sau lichide ionice [Z. Lin, D. S. Wragg, R. E. Morris, *Microwave – assisted synthesis of anionic metal-organic grameworks under ionothermal conditions*, Chem. Commun. May 21, 2006, 2021-2023] și abordări noi ca high-throughput, în flux continuu sau spray-drying. Sursele de energie folosite sunt convenționale (încălzire electrică), laser, ultrasunete, etc.

21-09-2016

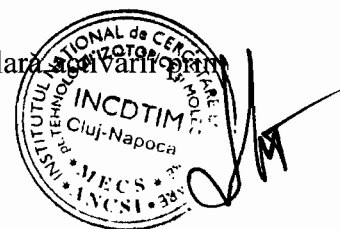
M. Eddaoudi, H. Li, J. Kim, N. Rosi, *Isoreticular metal-organic frameworks, process for forming the same, and functionality therein, with application for gase storage*, US Pat. No. US 6,930,193, 16 Aug **2005**; O.M. Yaghi, M. Eddaoudi, H. Li, J. Kim, N. Rosi, *Isoreticular metal-organic frameworks, process for forming the same, and functionality therein, with application for gase storage*, US Pat. No. US 7,196,210, 27 Mar **2007**], iradierea cu microunde [Z. Ni, R.I. Masel, *Rapid metal organic framework molecule synthesis method*, Pat. No. US7880026 B2, 1 Feb 2011, J.-S. Chang, S.-H. Jung, Y.-K. Hwang, C. Serre, G. Ferey, *Preparation method of porous organic inorganic hybrid materials*, Pat. No. US7855299 B2, 21 Dec **2010**, G. Blăniță, O. Ardelean, D. Lupu, E. Surducan, G. Borodi, M. Vlassa, I. Mișan, I. Coldea, A. R. Biriș, G. Popeneciu, V. Surducan, *Procedeu de sinteză a structurilor metal-organice prin activare cu microunde*, Brevet de invenție nr. RO 126343B1, 30 martie **2012**] sau ultrasunetele cu energie înaltă [A. Brown, N. Sankar, D. S. Sholl, C. Carson, *MOF nanocrystals*, Pat. No. US8668764 B2, 11 Mar **2014**].

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 (scCO₂), uscarea prin înghețare, cu plasmă rece la presiune atmosferică [*Atmospheric pressure cold plasma activation method for meta-organic frameworks*, Pat. No. CN10513104 A, 9 Dec **2015**], încălzire la reflux în diferiți solvenți, activarea chimică.

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.

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.

Activarea cu dioxid de carbon supercritic (scCO₂) este oarecum similară activării prin



schimb de solvent [J. T. Hupp, O. K. Farha, *Activation of porous MOF materials*, Pat. No. US8686172 B2, 23 Apr 2013, A. J. Matzger, B. Liu, A. G. Wong-Foy, *Rapid and enhanced activation of microporous coordination polymers by flowing supercritical CO₂*, Pat. No. US 9393548 B2, 23 Dec 2013]. Se schimbă solvenții miscibili (etanol) cu CO₂ lichid la presiune ridicată (>73 atm) pe parcursul mai multor ore. Apoi, proba este încălzită deasupra temperaturii supercritice a CO₂ (de ex. 40°C) iar porii probei se umplu cu scCO₂. Ultima etapă presupune aerisirea lentă a probei menținând temperatura deasupra punctului critic. Trecerea din faza supercritică în fază gazoasă evită tranziția de fază lichid la gaz și forțele capilare asociate.

Problema tehnică pe care încearcă să o rezolve prezenta invenție este de a activa substanțele poroase printr-o metodă alternativă la metodele utilizate în prezent, folosind vapori de solvent la presiune și temperatură controlată, cu scopul de a crește porozitatea și suprafața specifică prin îndepărtarea moleculelor „oaspete” din pori.

Activarea structurilor metal-organice cu vapori solvent sub presiune 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 bari. Presiunea vaporilor în instalație este monitorizată cu manometrul pentru vapori (4).

Procedeul de activare a structurilor metal-organice poroase cu solvent (apă, etanol) sub presiune, conform invenției, constă din următoarele etape:

- (1) se sintetizează structura metal-organică;
- (2) se separă structura metal-organică brută din amestecul de reacție și se usucă;
- (3) se introduce proba de MOF în reactor;
- (4) se introduce solventul în vasul de presiune;
- (5) se pornește încălzirea vasului de presiune;



- (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,
- (7) se mențin constante presiunea și temperatura în sistem;
- (8) se colectează fracții de solvent condensat până se obține soluții limpezi;
- (9) se scoate structura metal-organică din reactor după terminarea procesării.

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 (-COOH), carboxilat (-COO⁻), amină (-NH₂), amidă (-COHN₂), acid sulfonic (-SO₃H), sulfonat (-SO₃⁻), 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^oC, 0.01 la 200^oC, 0.02 la cca. 225^oC și 0.1 la 250^o și 100 bari [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.

Invenția furnizează o metodă de activare a structurilor metal-organice poroase mai simplă, mai rapidă și mai eficientă din punct de vedere al costurilor, alternativă la metodele convențională și cu schimb de solvent. Timpii de procesare sunt de ordinul a 30 minute până la 1 oră, fața de ore până la zile în cazul metodelor convențională și cu schimb de solvent.

Prin metoda de activare descrisă de invenție 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,



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

Tabel 1.

Nr. crt.	Metoda de activare	S _{BET} (m ² /g)	V _{pori} (cm ³ /g)
1	Etanol gas sub presiune	3605	1.85
2	Vapori de apă sub presiune	3276	1.7
3	Etanol la fierbere, 48 ore	3520	1.78

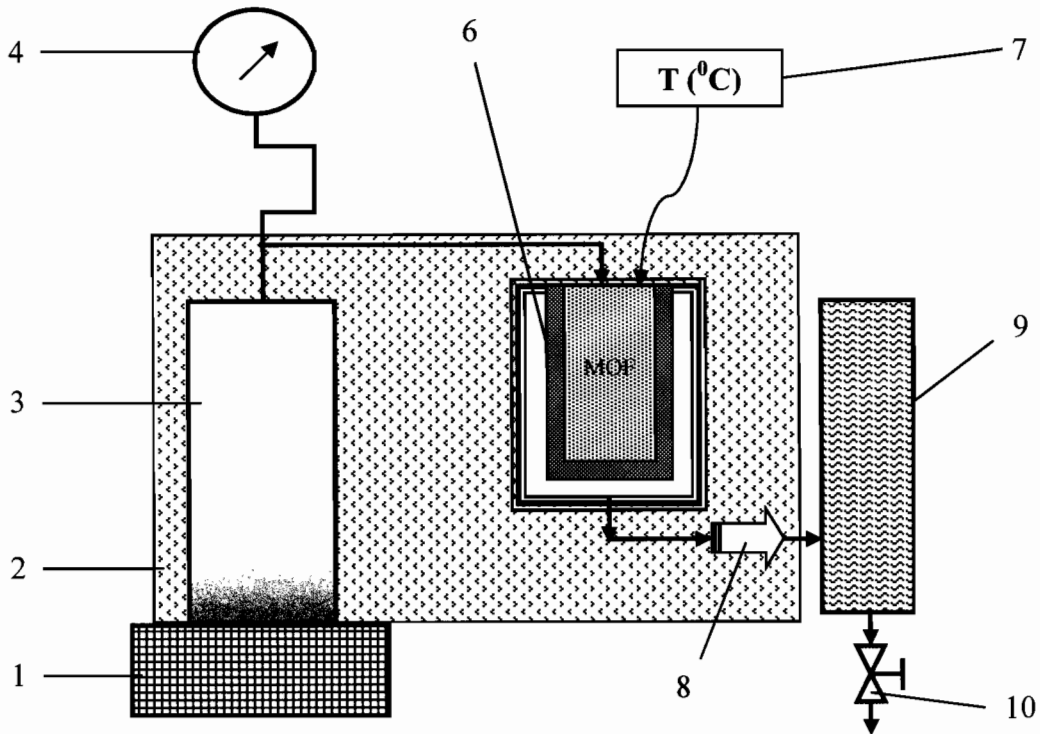


Revendicări:

1. Procedeu de activare a structurilor metal-organice poroase cu solvent în stare gazoasă, sub presiune, **caracterizat prin aceea că** se realizează prin următoarele etape: (1) se sintetizează structura metal-organică, (2) se separă produsul brut din amestecul de reacție și se usucă, (3) se introduce proba de MOF în reactor, (4) se introduce solventul în vasul de presiune, (5) se pornește încălzirea vasului de presiune, (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, (7) se mențin constante presiunea și temperatura în sistem, (8) se colectează fracții de solvent condensat până se obține soluții limpezi, (9) se scoate structura metal-organică din reactor după terminarea procesării.
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** solvenții folosiți sunt apă și etanol.
3. Procedeu conform revendicării 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** se aplică la activarea structurilor metal-organice poroase.
4. Procedeu conform revendicării 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** se aplică la activarea MIL-101.
5. Instalație de procesare conform cu revendicările 1, 2, 3 și 4 **caracterizată prin aceea că** utilizează procedeul de activare descris.



Desene explicative



1. Sistem de încălzire
2. Incintă izolată termic
3. Recipient de presiune
4. Manometru
5. Reactor (inox)
6. Filtru sinterizat tip pahar (inox)
7. Multimetru
8. Supapa de sens
9. Sistem de condensare
10. Robinet de evacuare

Figura 1.

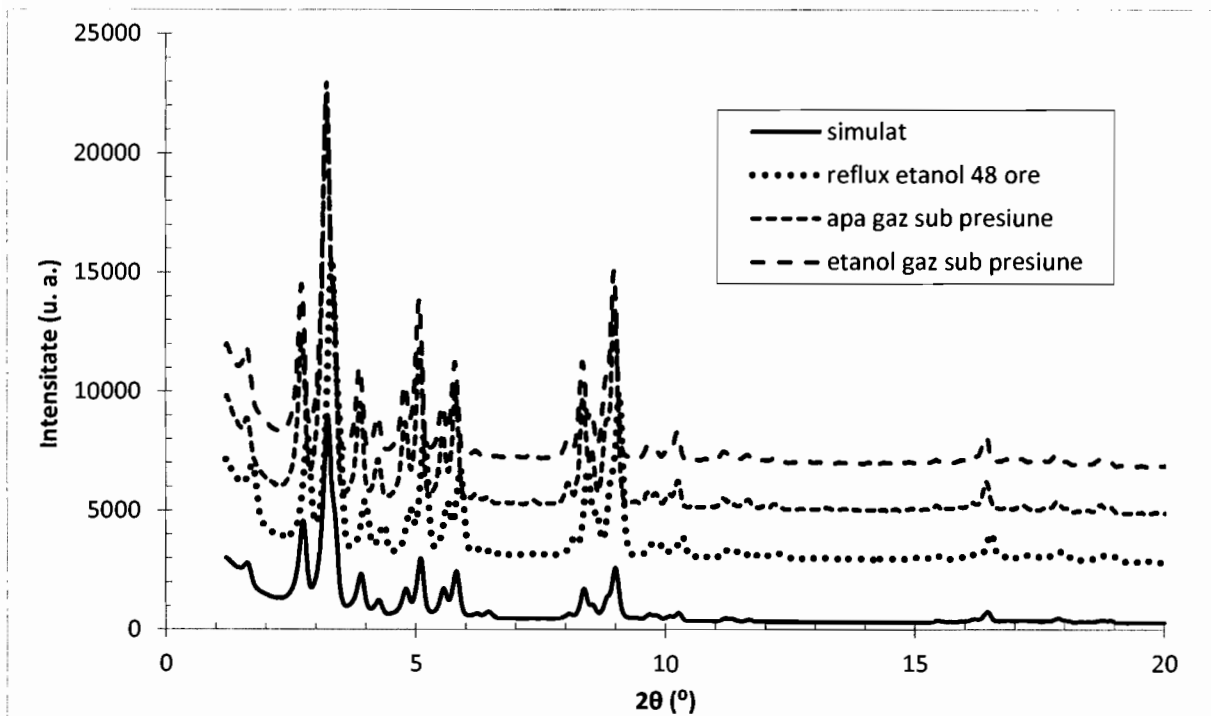


Figura 2.



A handwritten signature in black ink, located at the bottom right of the page, overlapping the stamp.