



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 01027**

(22) Data de depozit: **05/12/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2018 BOPI nr. **8/2018**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII
IZOTOPICE ȘI MOLECULARE,
STR. DONAT NR. 67-103, CLUJ NAPOCA,
CJ, RO**

(72) Inventatori:
• **BLĂNIȚĂ GABRIELA,
STR.AVRAM IANCU, NR.1-3, SC.B, ET II,
AP.24, TURDA, CJ, RO;**
• **LUPU DAN MIRON, STR.TARNIȚA, NR.1,
BL.B5, AP.31, CLUJ, CJ, RO;**

• **GRAD OANA, STR.TABEREI, NR.20 D,
AP.33, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **MIȘAN IOAN, STR.BRATEȘ NR.5, BL.13,
SC.6, AP.60, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **COLDEA IOAN DORIAN,
STR.OCTAVIAN GOGA NR.7 A, AP.3,
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;**
• **DAN MONICA ALEXANDRINA IOANA,
STR.CIUCAȘ, NR.3, BL. M2, SC.V, AP.46,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A STRUCTURII METAL-ORGANICE MIL-101 (Cr)**

(57) Rezumat:

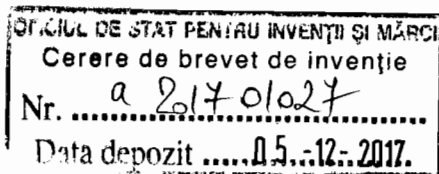
Invenția se referă la un procedeu de obținere a structurii metal-organice MIL-101(Cr). Procedeu, conform invenției, constă în (i) sinteza structurii metal-organice dintr-un amestec de săruri de Cr(III) dizolvate în apă și acid tereftalic 98%, în condiții hidrotermice, la temperatura de 190...200°C, timp de 6...22 h, și (ii) purificarea structurii sintetizate, prin încălzire la reflux în etanol absolut timp de 24 h, separare prin decantare și

uscare timp de 15 h, la temperatura de 150°C, din care rezultă un produs activat pur, cu suprafață specifică BET de 3077...3725 m²/g și volum total de pori de 1,5...1,91 cm³/g.

Revendicări: 4
Figuri: 6



27



Descriere:

Structurile metal-organice (MOF de la metal-organic framework) sunt materiale nanoporoase care se obțin prin conectarea tridimensională a unor ioni/clusteri metalici prin intermediul liganzilor organici. Datorită proprietăților lor texturale excepționale (porozitate, suprafețe specifice de ordinul miilor de m^2/g) și versatilității structurale și compoziționale, au stârnit interesul atât a 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, imagistica medicală etc.

Dezvoltarea aplicațiilor și implementarea lor cu succes este condiționată însă de accesul facil la cantități suficiente de structuri metal-organice pure, stabile chimic și termic, cu suprafețe interne ridicate și volume mari de pori.

MIL-101(Cr), al cărui nume este vine din acronimul pentru Materials Institute of Lavoisier, este una din cele mai reprezentative structuri metal-organice. Descoperita de Ferey și colaboratorii în 2005 [G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Mirgiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040-2042], MIL-101(Cr) posedă o arhitectura zeotipică MTN lărgită, care constă din trimeri de oxo-Cr(III) (Cr_3O) interconectați prin unități tereftalice. Cele două tipuri de mezopori, cu diametre de 2.9 și 3.4 nm, sunt accesibile prin ferestre pentagonale de 1.2 nm, respectiv hexagonale de 1.6 nm. MIL-101 este o structură metal-organică cu poziții coordinative nesatisfăcute (două/trimer Cr_3O), suprafețe specifice mari (S_{BET} de până la $4100 m^2/g$), stabilă termic și chimic.

MIL-101(Cr) este sintetizat, în general, în condiții solvotermice, folosind surse convenționale (încălzire electrică) sau alternative (iradierea în câmp de microunde) de energie [S.H. Jhung, J. Chang, Y.-K. Hwang, C. Serre, G. Ferey, *Preparation method of porous organic inorganic hybrid materials*, US Pat. No. US 2009/0131703 A1, May 21, **2009**]. Majoritatea sintezelor utilizează pentru controlul reacției aditivi acizi, cum sunt: HF [G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Mirgiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040-2042; S.H. Jhung, J. Chang, Y.-K. Hwang, C. Serre, G. Ferey, *Preparation method of porous organic inorganic hybrid materials*, US Pat. No. US 2009/0131703 A1, May 21, **2009**] sau acid acetic [*The method of one-step synthesis of pure metal-organic framework of MIL-101*, CN 102268044 B, Jan. 1, **2014**], baze, cum sunt: hidroxid de tetrametilamoniu [Y. Jianfeng, Z. Qiang, L. Jinping, D. Jinxiang, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2010**, *130(1-3)*, 174-179], KOH, NaOH [*The method of one-step synthesis of pure metal-organic framework of MIL-101*, CN 102268044 B, Jan. 1, **2014**], săruri: acetati de litiu, sodiu și

potasiu [*The method of one-step synthesis of pure metal-organic framework of MIL-101*, CN 102268044 B, Jan. 1, **2014**], sau epoxizi metalici [R.J. Mora Vallejo, La F.A.J. de Montoya, S.G.C. Laredo, E. Meneses Ruiz, J.J. Castillo Munguia, B. Zapata Rendon, *Process for obtaining metal-organic materials with structure type MIL-101(Cr) and MIL-101-Cr-M^{X+}*, US Pat. No. US 9777029 B2, Oct. 3, **2017**]. S-au propus și sinteze care nu folosesc aditivi: în condiții solvotermice și activare în câmp de microunde [J. Chang, Y.K. Hwang, S.H. Jung, D. Hong, Y.-K. Seo, G. Ferey, C. Serre, *Method for preparing porous organic-inorganic hybrid materials, porous organic-inorganic hybrid materials obtained by the method and catalytic uses of the materials*, US Pat. No. US 2012/0165183 A1, 28 Jun. **2012**] sau sinteză în stare solidă [K. Leng, Y. Sun, X. Li, S. Sun, W. Xu, *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16(3), 1168-1171].

Problema tehnică pe care încearcă să o rezolve prezenta invenție este de a sintetiza, într-un mod sustenabil, structura metal-organică MIL-101(Cr), folosind solvenți verzi, fără aditivi, cu scopul de a obține un material cristalinitate cu suprafață specifică și volum de pori cât mai apropiate valorile maxime posibile.

Sinteza verde a MIL-101, conform invenției, se face în condiții hidrotermice, folosind apa ca solvent, fără adaosuri de aditivi. Astfel, procedeul de sinteză a MIL-101 presupune parcurgerea următoarelor etape:

- (1) se dizolvă sarea de Cr (III) în apă;
- (2) se adaugă acidul tereftalic în soluție;
- (3) se amestecă suspensia obținută;
- (4) se introduce amestecul de reacție, în autoclava pentru procesare, care se închide etanș;
- (5) se introduce autoclava într-o etuvă/cuptor;
- (6) se stabilește regimul termic al etuvei/cuptorului la temperaturi cuprinse între 180 și 220°C;
- (7) se stabilește durata totală a procesării de la 4 la 24 ore;
- (8) se pornește procesul hidrotermic;
- (9) se răcește la temperatura camerei;
- (10) se îndepărtează structura metal-organică din amestecul de reacție, după terminarea procesului și răcire.

Purificarea (activarea) structurii metal-organice MIL-101(Cr) sintetizate constă în:

- (1) se introduce produsul brut uscat în etanol absolut;
- (2) se încălzește la reflux, timp de 24-48 ore;

(3) se separă produsul purificat din suspensia fierbinte prin decantare;

(4) se usucă MIL-101(Cr) la 150°C, timp de 15 ore.

Prin acest procedeu se sintetizează MIL-101(Cr) folosind diferite săruri de Cr (III), cum sunt: CrCl_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{CrK}(\text{SO}_4)_3$. Producții obținute sunt MIL-101(Cr) cu cristalinitate ridicată, suprafețe specifice BET de la 1831 la 3725 m^2/g și volume de pori de la 0.9 la 1.91 cm^3/g .

Avantajele procedurii de sinteză a MIL-101(Cr), conform invenției sunt următoarele:

- se folosesc solvenți verzi, apa și etanol, minimizând problemele legate de poluare, toxicitate și neutralizarea deșeurilor;

- nu necesită prezența aditivilor acizi (HF, acid acetic) baze (hidroxid de tetrametilamoniu, KOH, NaOH), săruri (acetați de litiu, sodiu și/sau potasiu), epoxizi.

Scurtă descriere a figurilor:

- Figura 1. Difractograma de raze X pe pulbere a MIL-101(Cr), Exemplul 1.
- Figura 2. Izotermele de adsorbție/desorbție a azotului, la 77K, în MIL-101(Cr), Exemplul 1.
- Figura 3. Difractograma de raze X pe pulbere a MIL-101(Cr), Exemplul 2.
- Figura 4. Izotermele de adsorbție/desorbție a azotului, la 77K, în MIL-101(Cr), Exemplul 2.
- Figura 5. Difractograma de raze X pe pulbere a MIL-101(Cr), Exemplul 3.
- Figura 6. Izotermele de adsorbție/desorbție a azotului, la 77K, în MIL-101(Cr), Exemplul 3.

În continuare sunt descrise trei trei exemple practice de sinteză și purificare (activare) a MIL-101, pentru o mai bună înțelegere a invenției, fără a limita scopul acesteia.

Exemplul 1

În soluția obținută prin dizolvarea a 3.35 g (12.5 mmoli) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în 110 ml apă se adaugă 2.09 g (12.5 mmoli) acid tereftalic 98% și se amestecă. Suspensia obținută se introduce în vasul de teflon al unei autoclave, care se închide etanș. Autoclava se încălzește la 190°C, timp de 12 ore. După terminarea tratamentului termic și răcire la temperatura camerei, se separă produsul verde obținut prin filtrare. Produsul brut se usucă și se purifică (activează) prin încălzire la reflux în 250 ml etanol absolut, timp de 24 ore. MIL-101(Cr) activat se separă prin decantare și se usucă timp de 15 ore la 150°C.

Figura 1 prezintă difractograma de raze X pe pulberi a produsului obținut prin comparație cu difractograma de raze X pe pulberi a MIL-101, 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]. Figura 2 prezintă izoterma de adsorbție a azotului în proba MIL-101(Cr) la 77K, care confirmă caracteristicile texturale: suprafața BET de 3725 m²/g și volum total de pori de 1.91 cm³/g.

Exemplul 2

S-a urmat procedura din exemplul 1 pentru un amestec de reacție mărit de 18 ori: 60.3 g (225 mmoli) CrCl₃*6H₂O , 34.5 g (225 mmoli) acid tereftalic 98% și 2070 ml apă. Amestecul de reacție, pus într-un recipient de sticlă și închis etanș într-o autoclavă de 4 L, se încălzește, pe parcursul a 6 ore, până la 190°C, se menține la această temperatură timp de 16 ore. Produsul brut se usucă. Purificarea se face ca în cazul exemplului 1.

Figura 3 prezintă difractograma de raze X pe pulberi a produsului obținut prin comparație cu difractograma de raze X pe pulberi a MIL-101, 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]. Figura 4 prezintă izoterma de adsorbție a azotului în proba MIL-101(Cr) la 77K, care confirmă caracteristicile texturale: suprafața BET de 3527 m²/g și volum total de pori de 1.71 cm³/g.

Exemplul 3

În soluția obținută prin dizolvarea a 112 g (224 mmoli) CrK(SO₄)₂*12H₂O în 2200 ml apă se adaugă 37.1 g (223.3 mmoli) acid tereftalic 98% și se amestecă. Suspensia obținută se introduce în vasul de teflon al unei autoclave, care se închide etanș. Autoclava se încălzește la 200°C, timp de 22 ore. După terminarea tratamentului termic și răcire la temperatura camerei, se separă produsul verde obținut prin filtrare. Produsul brut se usucă. Purificarea se face ca în cazul exemplului 1.

Figura 5 prezintă difractograma de raze X pe pulberi a produsului obținut prin comparație cu difractograma de raze X pe pulberi a MIL-101, 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]. Figura 6 prezintă izoterma de adsorbție a azotului în proba MIL-101(Cr) la 77K, care confirmă caracteristicile texturale: suprafața BET de 3077 m²/g și volum total de pori de 1.5 cm³/g.

Revendicări:

1. Procedeu pentru sinteza structurii metal-organice tereftalat de Cr(III) MIL-101(Cr) constând în (i) sinteza structurii metal-organice MIL-101(Cr) și (ii) purificarea (activarea) structurii metal-organice sintetizate, pentru a obține produs pur, cu suprafață specifică BET de la 1800 la 3725 m²/g și volume de pori de la 0.9 la 1.91 cm³/g.
2. Procedeu conform revendicării 1, etapa (i), **caracterizat prin aceea că** se realizează prin următoarele etape: (1) se dizolvă sarea de Cr(III) în apă, (2) se adaugă acidul tereftalic în soluție, (3) se amestecă suspensia obținută, (4) se introduce amestecul de reacție în autoclava pentru procesare, care se închide etanș, (5) se introduce autoclava într-o etuvă/cuptor, (6) se stabilește regimul termic al etuvei/cuptorului la temperaturi cuprinse între 180 și 220°C, (7) se stabilește durata totală a procesării de la 4 la 24 ore, (8) se pornește tratamentul hidrotermic, (9) se răcește la temperatura camerei și (10) se îndepărtează structura metal-organică din amestecul de reacție.
3. Procedeu conform revendicării 1, etapa (i), **caracterizat prin aceea că** se realizează prin următoarele etape: (1) se introduce produsul brut, uscat, în etanol absolut, (2) se încălzește la reflux, timp de 24-48 ore, fără agitare, (3) se separă produsul purificat din suspensia fierbinte prin decantare, (4) se usucă MIL-101(Cr) la 150°C, timp de 15 ore.
4. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** sarea de Cr(III) este clorură de Cr(III), azotat de Cr(III), sulfat dublu de Cr(III) și K.



Desene explicative

Figura 1.

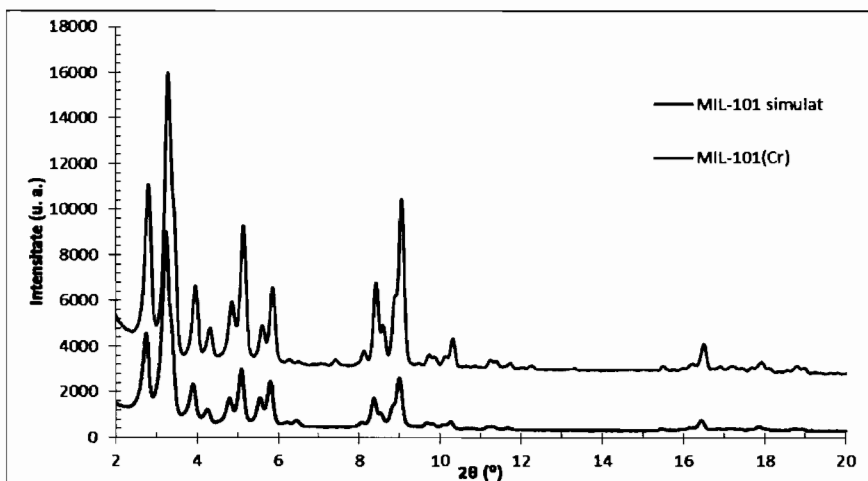
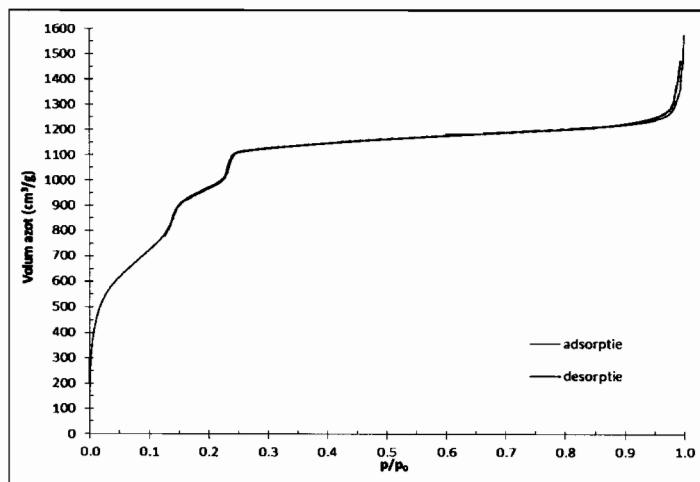


Figura 2.



[Handwritten signature]

Figura 3.

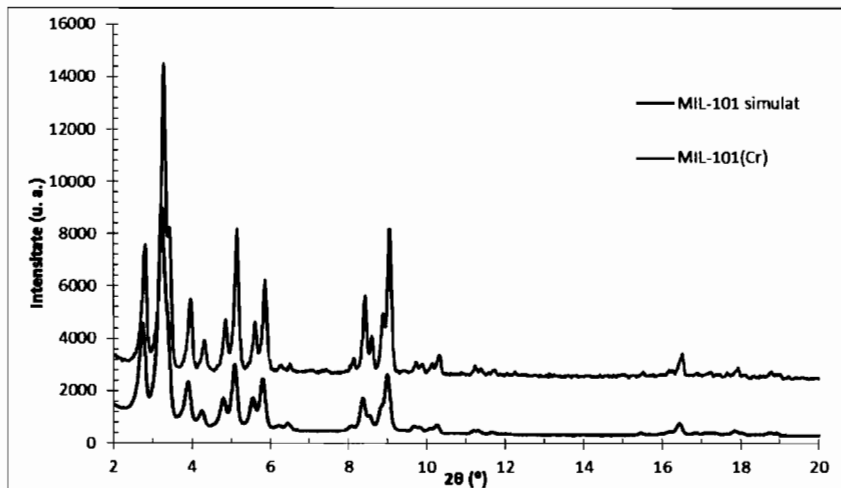


Figura 4.

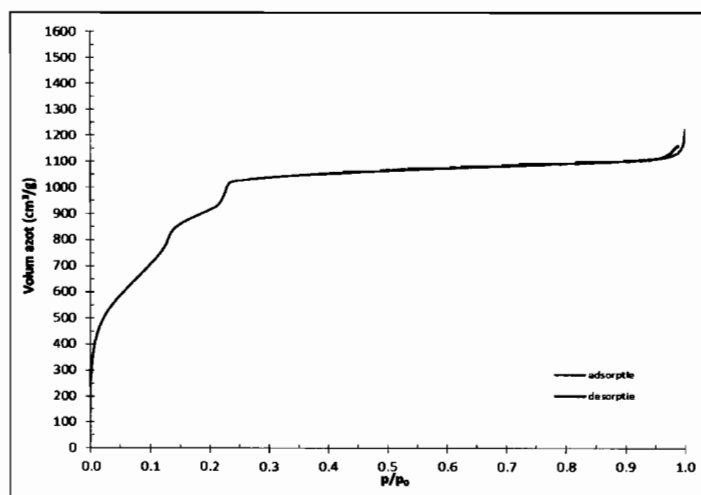


Figura 5.

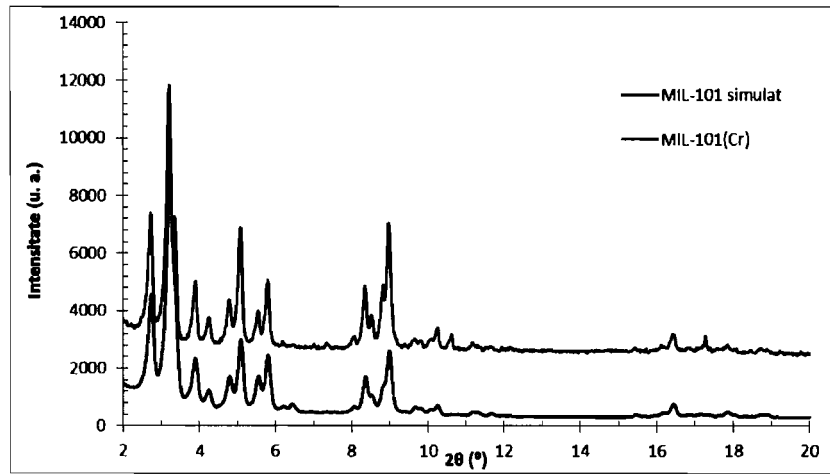
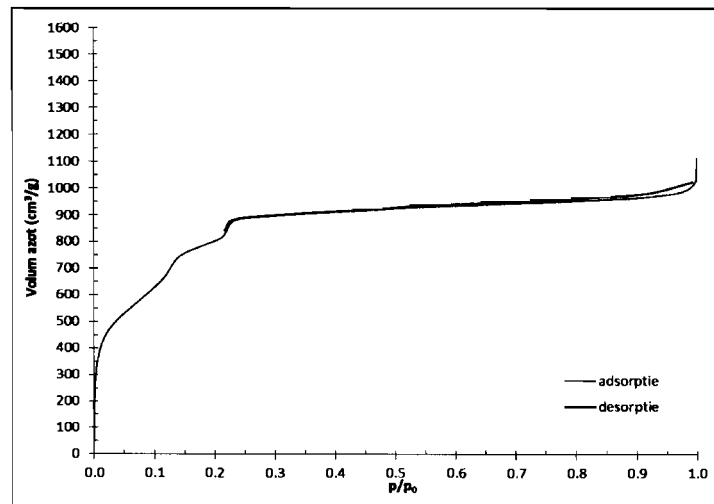


Figura 5.



11