



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2021** BOPI nr. **12/2021**

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

(73) Titular:
• **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-NAPOCA, 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 2016/0185806 A1; KUNYUE LENG Ș.A.,
"RAPID SYNTHESIS OF METAL-ORGANIC
FRAMEWORKS MIL-101(Cr) WITHOUT
THE ADDITION OF SOLVENT AND
HYDROFLUORIC ACID, PUBLICATION
DATE: JANUARY 28, 2016**

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



RO 132757 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de sinteză a structurii metal-organice MIL-101(Cr).
2 Structurile metal-organice (MOF de la metal-organic framework) sunt materiale nano-
3 poroase care se obțin prin conectarea tridimensională a unor ioni/clusteri metalici prin
4 intermediul liganzilor organici. Datorită proprietăților lor texturale excepționale (porozitate,
5 suprafețe specifice de ordinul miilor de m²/g) și versatilității structurale și compoziționale, au
6 stârnit interesul atât a lumii academice, cât și al industriei și au permis dezvoltarea aplicațiilor
7 în domenii ca stocarea de energie (hidrogen, metan etc), separarea, cataliza, transportul de
8 medicamente în celula animală, senzori, imagistica medicală etc.

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

12 MIL-101(Cr), al cărui nume vine din acronimul pentru Materials Institute of Lavoisier,
13 este una din cele mai reprezentative structuri metal-organice. Descoperită de Ferey și
14 colaboratorii în 2005 [**G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S.**
15 **Surble, I. Mirgiolaki, Science 2005, 309, 2040-2042**], MIL-101(Cr) posedă o arhitectură
16 zeotipică MTN lărgită, care constă din trimeri de oxo-Cr(III) (Cr₃O) interconectați prin unități
17 tereftalice. Cele două tipuri de mezopori, cu diametre de 2,9 și 3,4 nm, sunt accesibile prin
18 ferestre pentagonale de 1,2 nm, respectiv hexagonale de 1,6 nm. MIL-101 este o structură
19 metal-organică cu poziții coordinative nesatisfăcute (două/trimer Cr₃O), suprafețe specifice
20 mari (S_{BET} de până la 4100 m²/g), stabilă termic și chimic.

21 MIL-101(Cr) este sintetizat, în general, în condiții solvotermice, folosind surse
22 convenționale (încălzire electrică) sau alternative (iradierea în câmp de microunde) de
23 energie [**S.H. Jung, J. Chang, Y.-K. Hwang, C. Serre, G. Ferey, Preparation method of**
24 **porous organic inorganic hybrid materials, US 2009/0131703 A1, May 21, 2009**].
25 Majoritatea sintezelor utilizează pentru controlul reacției aditivi acizi, cum sunt: HF [**G. Ferey,**
26 **C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Mirgiolaki, Science**
27 **2005, 309, 2040-2042; S.H. Jung, J. Chang, Y.-K. Hwang, C. Serre, G. Ferey,**
28 **Preparation method of porous organic inorganic hybrid materials, US 2009/0131703 A1,**
29 **May 21, 2009]** sau acid acetic [**The method of one-step synthesis of pure metal-organic**
30 **framework of MIL-101, CN 102268044 B, Jan. 1, 2014**], baze, cum sunt: hidroxid de
31 tetrametilamoniu [**Y. Jianfeng, Z. Qiang, L. Jinping, D. Jinxiang, Microporous and**
32 **Mesoporous Materials, 2010, 130(1-3), 174-179**], KOH, NaOH [**The method of one-step**
33 **synthesis of pure metal-organic framework of MIL-101, CN 102268044 B, Jan. 1, 2014**],
34 săruri: acetati de litiu, sodiu și potasiu [**The method of one-step synthesis of pure metal-**
35 **organic framework of MIL-101, CN 102268044 B, Jan. 1, 2014**], sau epoxizi metalici [**R.J.**
36 **Mora Vallejo, La F.A.J. de Montoya, S.G.C. Laredo, E. Meneses Ruiz, JJ. Castillo**
37 **Munguia, B. Zapata Rendon, Process for obtaining metal-organic materials with**
38 **structure type MIL-101(Cr) and MIL-101-Cr-M^{x+}, US 9777029 B2, Oct. 3, 2017**]. S-au
39 propus și sinteze care nu folosesc aditivi: în condiții solvotermice și activare în câmp de
40 microunde [**J. Chang, Y.K. Hwang, S.H. Jung, D. Hong, Y.-K. Seo, G. Ferey, C. Serre,**
41 **Method for preparing porous organic-inorganic hybrid materials, porous**
42 **organic-inorganic hybrid materials obtained by the method and catalytic uses of the**
43 **materials, US 2012/0165183 A1, 28 Jun. 2012]** sau sinteză în stare solidă [**K. Leng, Y.**
44 **Sun, X. Li, S. Sun, W. Xu, Cryst. Growth Des. 2016, 16(3), 1168-1171**].

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

RO 132757 B1

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 (108,7 mM);	3
- se adaugă acidul tereftalic în soluție (108,7 mM);	5
- se amestecă suspensia obținută;	
- se introduce amestecul de reacție, în autoclava pentru procesare, care se închide etanș;	7
- se introduce autoclava într-o etuvă/cuptor;	9
- se stabilește regimul termic al etuvei/cuptorului la temperaturi cuprinse între 180 și 220°C;	11
- se stabilește durata totală a procesării de la 4 la 24 h;	
- se pornește procesul hidrotermic;	13
- se răcește la temperatura camerei;	
- se îndepărtează structura metal-organică din amestecul de reacție, după terminarea procesului și răcire.	15
Purificarea (activarea) structurii metal-organice MIL-101(Cr) sintetizate constă în:	17
- se introduce produsul brut uscat în etanol absolut;	
- se încălzește la reflux, timp de 24-48 h;	19
- se separă produsul purificat din suspensia fierbinte prin decantare;	
- se usucă MIL-101(Cr) la 150°C, timp de 15 h.	21
Prin acest procedeu se sintetizează MIL-101(Cr) folosind diferite săruri de Cr (III), cum sunt: CrCl ₃ , Cr(NO ₃) ₃ , CrK(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.	23
Avantajele procedurii de sinteză a MIL-101(Cr), conform invenției sunt următoarele:	25
- se folosesc solvenți verzi, apa și etanol, minimizând problemele legate de poluare, toxicitate și neutralizarea deșeurilor;	27
- nu necesită prezența aditivilor acizi (HF, acid acetic) baze (hidroxid de tetrametilamoniu, KOH, NaOH), săruri (acetați de litiu, sodiu și/sau potasiu), epoxizi.	29
Scurtă descriere a fig. 1...6:	31
- fig. 1, difractograma de raze X pe pulbere a MIL-101(Cr), exemplul 1;	
- fig. 2, izotermele de adsorbție/desorbție a azotului, la 77 K, în MIL-101(Cr), exemplul 1;	33
- fig. 3, difractograma de raze X pe pulbere a MIL-101(Cr), exemplul 2;	35
- fig. 4, izotermele de adsorbție/desorbție a azotului, la 77 K, în MIL-101(Cr), exemplul 2;	37
- fig. 5, difractograma de raze X pe pulbere a MIL-101(Cr), exemplul 3;	
- fig. 6, izotermele de adsorbție/desorbție a azotului, la 77K, în MIL-101(Cr), exemplul 3.	39
În continuare sunt descrise trei exemple practice de sinteză și purificare (activare) a MIL-101, pentru o mai bună înțelegere a invenției, fără a limita scopul acesteia.	41
Exemplul 1	43
În soluția obținută prin dizolvarea a 3,35 g (12,5 mmoli) CrCl ₃ ·6H ₂ 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 h. După terminarea tratamentului termic și răcire la temperatura	45
	47

RO 132757 B1

1 camerei, se separă produsul verde obținut prin filtrare. Produsul brut se usucă și se purifică
(activează) prin încălzire la reflux în 250 ml etalon absolut, timp de 24 h. MIL-101(Cr) activat
3 se separă prin decantare și se usucă timp de 15 h la 150°C.

5 Fig. 1 prezintă difractograma de raze X pe pulberi a produsului obținut prin com-
parație cu difractograma de raze X pe pulberi a MIL-101, simulată din datele de monocristal
7 **[G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki
Science 2005, 309, 2040-2042].**

9 Fig. 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.

11 Exemplul 2

13 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.
15 Amestecul de reacție, pus într-un recipient de sticlă și închis etanș într-o autoclavă de 4 L,
se încălzește, pe parcursul a 6 h, până la 190°C, se menține la această temperatură timp de
16 h. Produsul brut se usucă. Purificarea se face ca în cazul exemplului 1.

17 Fig. 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 mono-
19 cristal **[G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I.
Margiolaki Science 2005, 309, 2040-2042].**

21 Fig. 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
23 1,71 cm³/g.

25 Exemplul 3

27 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
29 se introduce în vasul de teflon al unei autoclave, care se închide etanș. Autoclava se
încălzește la 200°C, timp de 22 h. După terminarea tratamentului termic și răcire la tempera-
tura camerei, se separă produsul verde obținut prin filtrare. Produsul brut se usucă. Puri-
ficarea se face ca în cazul exemplului 1.

31 Fig. 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
33 monocristal **[G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble,
I. Margiolaki Science 2005, 309, 2040-2042].** Fig. 6 prezintă izoterma de adsorbție a
35 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.

RO 132757 B1

Revendicări

1. Procedeu pentru sinteza structurii metal-organice tereftalat de Cr(III), MIL-101(Cr), care constă în sinteza structurii metal-organice MIL-101(Cr) și purificarea ei, pentru a obține produs pur, cu suprafață specifică BET de 1800...3725 m²/g și volume de pori de 0,9...1,91 cm³/g. 1
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru sinteză: se dizolvă 108,7 mM sare de Cr(III) în apă, se adaugă 108,7 mM acid tereftalic în soluție, se amestecă suspensia obținută, se introduce amestecul de reacție în autoclava pentru procesare, care se închide etanș, se introduce autoclava într-o etuvă/cuptor, se stabilește regimul termic al etuvei/cuptorului la o temperatură de 180...220°C, se stabilește durata totală a procesării de 6...22 h, se pornește tratamentul hidrotermic, se răcește la temperatura camerei și se îndepărtează structura metal-organică din amestecul de reacție. 3
3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru purificare: se introduce produsul brut, uscat, în etanol absolut, se încălzește la reflux, timp de 24 h, fără agitare, se separă produsul purificat din suspensia fierbinte prin decantare și se usucă MIL-101(Cr) la 150°C, timp de 15 h. 5
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. 7
- 9
- 11
- 13
- 15
- 17
- 19

(51) Int.Cl.

B01J 31/26 (2006.01),

C07F 11/00 (2006.01)

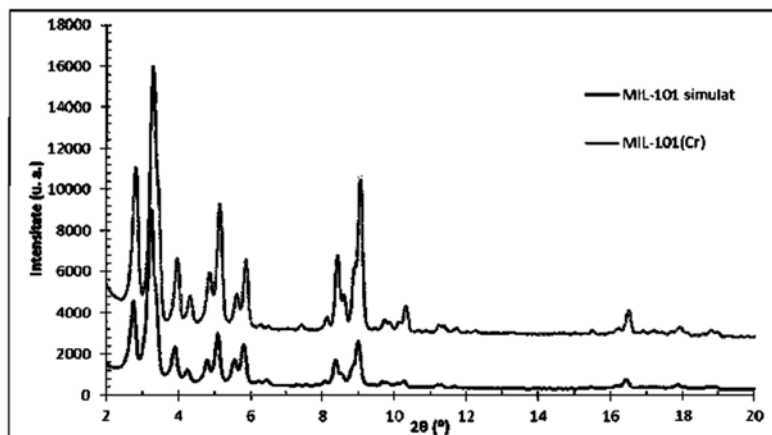


Fig. 1

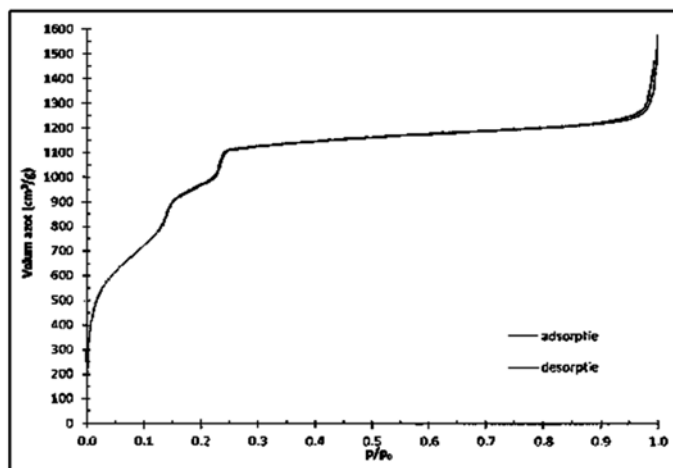


Fig. 2

(51) Int.Cl.

B01J 31/26 (2006.01);

C07F 11/00 (2006.01)

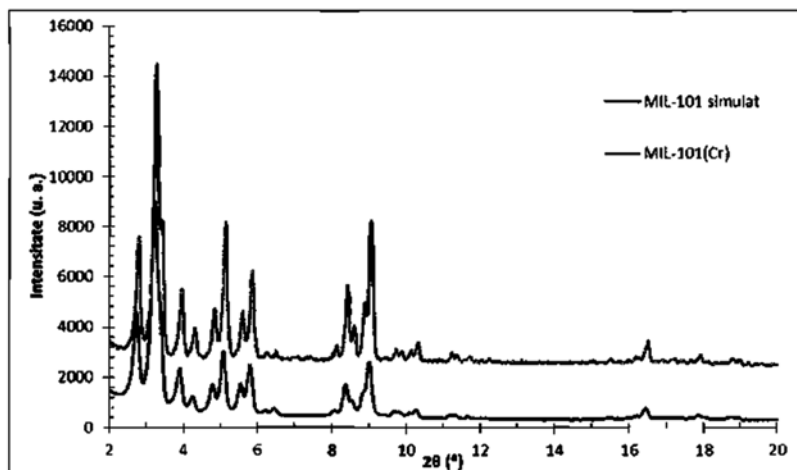


Fig. 3

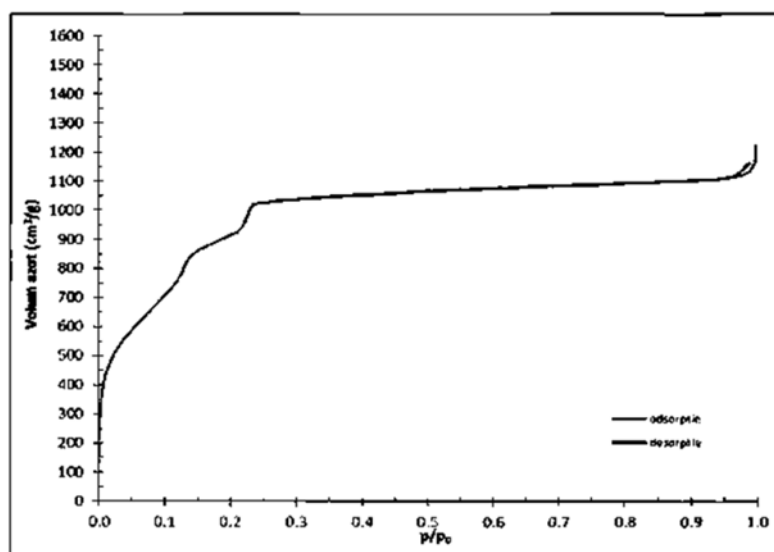


Fig. 4

(51) Int.Cl.

B01J 31/26 (2006.01);

C07F 11/00 (2006.01)

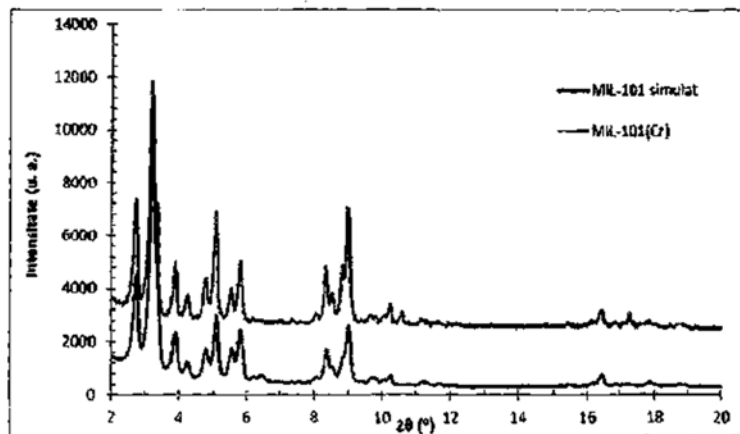


Fig. 5

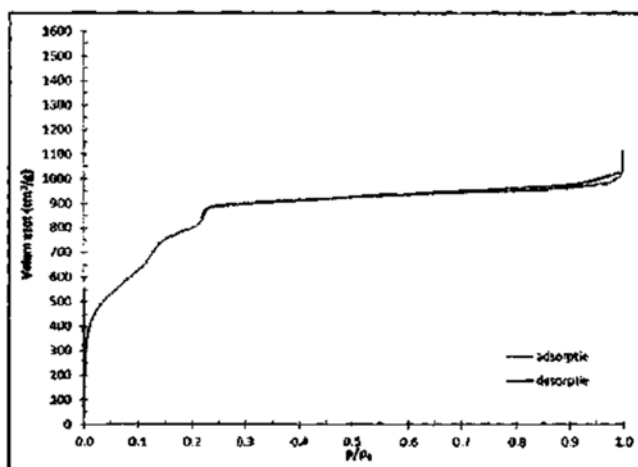


Fig. 6



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 555/2021