



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00639

(22) Data de depozit: 17/10/2022

(41) Data publicării cererii:
30/04/2024 BOPI nr. 4/2024

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

(72) Inventatori:
• GRAD SALOMIA- OANA, STR.TABEREI,
NR.20, AP.33, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

• TURZA IOAN- ALEXANDRU,
STR.GEORGE COȘBUC, BL.1, SC.3,
ET.ET.3, AP.52, SIGHETU MARMAȚIEI,
MM, RO;
• KASZA ANGELA- MARIA, NR.462,
SAT VÎRȘOLȚ, COMUNA VÎRȘOLȚ, SJ, RO;
• DAN MONICA ALEXANDRINA DIANA,
STR.PADIN, NR.20, BL.V1, AP.104,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• LAZĂR MIHAELA DIANA, STR. DONATH,
BL. XV, AP. 24, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• MIHEȚ MARIA, CALEA MĂNĂȘTUR
NR. 89, BL. E10, AP. 58, CLUJ-NAPOCA,
CJ, RO

(54) PROCEDUL DE OBTINERE A COMPOZITELOR
MIL-53(AI)-ALUMINĂ CU DIFERITE GRADE DE DEPURARE
A STRUCTURII METAL-ORGANICE MIL-53(AI)

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere într-o singură etapă de sinteză, printr-o reacție solvotermică *in situ*, a unor materiale compozite de tipul structuri metal - organice alumină (MOF - Al_2O_3), în cazul de față MIL - 53(AI) - Al_2O_3 care prezintă proprietăți structurale și texturale care combină caracteristicile MOF - ului și aluminei și au o stabilitate termică îmbunătățită față de MOF - ul inițial. Procedul de obținere conform invenției cu grade de depunere a MOF - ului MIL - 53 (AI) pe particulele de alumină cuprinse între 28...91% cuprinde următoarele etape:

a) sinteza solvotermică a compozitelor din amestecul de reacție format din alumină, acid tereftalic și apă, la 220°C timp de 72 ore sub presiune autogenă,

b) filtrare și spălare cu apă în urma căreia se obține forma MIL - 53(AI)as - alumină,

c) activare în dimetilformamidă la reflux timp de 24 ore pentru îndepărtarea acidului tereftalic nereacționat și absorbit în pori,

d) tratament termic în aer la 300°C timp de 24 ore cu o viteză de încălzire de 1°C/min. în urma căreia se obține forma anhidră MIL - 53(AI)ht - alumină și

e) răcire în aer la temperatura camerei în urma căreia se obține forma hidratată MIL - 53(AI)lt - alumină prin absorbția apei din atmosferă, amestecul de reacție fiind format din alumină (Al_2O_3), acid tereftalic și apă în următoarele rapoarte molare:

Al : H₂BDC : H₂O = x : 1 : 160, unde x = 0,25; 0,5; 1; 2; 4; 8; 16.

Revendicări: 2

Figuri: 6



Descrierea invenției

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. a 2022	0 639
Data depozit 17-10-2022	

Procedeu de obținere a compozitelor MIL-53(Al)-alumină cu diferite grade de depunere a structurii metal-organice MIL-53(Al)

Invenția se referă la domeniul „știința materialelor”, mai precis la un procedeu de sinteză in-situ, într-o singură etapă, de materiale compozite de tipul structuri metal-organice – alumină (MOF- Al_2O_3) în care diferite cantități de MOF, în cazul de față MIL-53(Al), sunt depuse solvotermic pe particulele de alumină prin modificarea rapoartelor molare dintre reactanți. Aceste compozite MOF- Al_2O_3 prezintă proprietăți structurale și texturale ce combină caracteristicile MOF-ului și aluminei și au o stabilitate termică îmbunătățită față de MOF-ul inițial.

Structurile metal-organice (MOF-uri) sunt materiale solide cu structură nanostructurată poroasă obținute prin auto-asamblarea ionilor metalici cu liganzi organici prin legături covalente coordinative. Interesul deosebit pentru MOF-uri se datorează în special proprietăților fizico-chimice excepționale, versatilității compoziționale și structurale, precum și naturii lor cristaline (suprafețe specifice și volume de pori mari). Cu toate acestea, din cauza stabilității mecanice și termice scăzute a MOF-urilor ca o consecință a porozității lor mari și a densității scăzute, pentru ca MOF-urile să fie fezabile în diferite domenii de aplicații, dezvoltarea de noi procedee sintetice pentru noi compozite multifuncționale care să prezinte noi proprietăți structurale și texturale, este o necesitate. În acest scop, depunerea controlată a MOF-urilor pe diferite suporturi structurate (monoliți, granule, fibre, membrane/filme) este de mare importanță.

Dintre diferitele familii de MOF-uri cele care încorporează aluminiu și în special dicarboxilații de aluminiu, cum ar fi de exemplu tereftalatul de aluminiu, MIL-53(Al), sunt materiale promițătoare pentru diverse domenii de aplicații datorită stabilității lor termice îmbunătățite, precum și costului scăzut de producție, determinate de prezența aluminiului trivalent.

Interesul special pentru MIL-53(Al) (MIL, acronimul pentru Materials of Institute Lavoisier), se bazează pe flexibilitatea excepțională a structurii. MIL-53(Al) este un MOF flexibil, microporos, descoperit în 2004 de grupul lui Férey [T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, Chem. Eur. J. 2004, 10, 1373-1382], construit prin interconectarea lanțului trans de monomeri octaedrici $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ cu liganzi 1,4-benzendicarboxilici (1,4-BDC), creând canale 1D dimensionale cu secțiune transversală în formă de romb. Datorită structurii sale dinamice, MIL-53(Al) prezintă trei forme de topologii de pori: forma *as-synthesized* - MIL-53(Al)*as* (porii sunt umpluți cu acid tereftalic liber, nereacționat în

reacție), forma *high-temperature* - MIL-53(Al)*ht* (formă anhidră obținută prin calcinare la 300°C în aer) și forma *low-temperature* - MIL-53(Al)*lt* (forma hidratată la temperatura camerei prin absorbția apei din atmosferă).

Dintre diferitele suporturi structurate, alumina mezoporoasă (γ -Al₂O₃), un nanomaterial industrial important utilizat în mod obișnuit ca materie primă pentru prepararea catalizatorilor, suporturilor catalitice, adsorbanților, ceramicii și filtrelor, este o alegere foarte bună pentru utilizarea ca și suport pentru sinteza compozitelor MIL-53(Al)-alumină datorită stabilității sale chimice și termice excelente, proprietăților mecanice specifice precum și prețului scăzut.

Până în prezent, se cunosc diferite compozite pe bază de MOF-uri, obținute prin creșterea de MOF-uri pe suprafețe de tip membrane sau filme organice (polimeri organici flexibili) și anorganice (suporturi poroase precum alumină, oxizi de siliciu, zeoliți, grafit), prin diferite abordări sintetice.

Un exemplu de compozit de tip MOF-membrane polimerice poroase a fost obținut printr-un procedeu de sinteză prin care s-a realizat creșterea in-situ a MOF-urilor (ZIF-8, CuBTC), atât în porii, cât și pe suprafața exterioară a suportului poros de tip membrană polimerică (polisulfonă PSF, și poliacrilonitril PAN) la temperatura camerei (20-40°C), acestea având proprietăți îmbunătățite pentru aplicații de separare a gazelor. Astfel, compozitele de tip MOF-membrane polimerice au fost sintetizate printr-un procedeu in-situ de sinteză prin care membrana polimerică este tratată succesiv cu o soluție care conține ligandul organic și o soluție care conține sarea metalică timp de 8-12h, urmată de suspendarea membranei polimerice anterior impregnată într-o soluție ce conține precursorii MOF-ului pentru încă 8-12h, [U.K. Kharul, R. Banerjee, D. Nagaraju, Process for the preparation of MOFs-porous polymeric membrane composites, US 2017/9713796 B2, Jul. 25, 2017]. Un alt exemplu de compozite de tip MOF-membrane polimerice a fost obținut prin creșterea de MOF (ZIF-90) pe suport polimeric poros (poliamidă-imidă, TORLON) printr-un procedeu de imersare în două etape, prin care într-o primă etapă are loc depunerea unui strat uniform de MOF prin imersarea polymerului poros într-un solvent ce conține dispersate nanocristale de MOF, urmată de uscare și imersarea într-un al doilea solvent ce conține dizolvați precursorii MOF-ului la temperaturi mai mici de 100°C, păstrând în același timp integritatea chimică și mecanică a membranei [S. Nair, A. Brown, C. W. Jones, Metal-organic framework supported on porous polymer, US 2016/9375678 B2, Jun. 28, 2016].

În ceea ce privește compozitele MOF-materiale mezoporoase (MOF-MPM), acestea s-au preparat printr-un procedeu de impregnare umedă clasică a suporturilor mezoporoase cu precursorii MOF-urilor, în stare solidă, în absența solvenților organici. Astfel, în prima etapă, suportul mezoporos se impregnează clasic cu o soluție apoasă ce conține dizolvați precursorii MOF-ului,

4

sarea metalică și sarea ligandului organic, urmat de acidifierea sării ligandului organic la forma acidă și de tratamentul termic la 120°C pentru îndepărtarea apei folosite în etapa de impregnare. Solidul astfel obținut se supune condițiilor specifice de sinteză solvotermică în conformitate cu cristalizarea MOF-ului dorit pentru fiecare combinație metal-ligand. În cadrul acestei cercetări, prin intermediul acestui procedeu de sinteză s-a studiat creșterea MOF-ului MIL-101(Cr)-SO₃H în diferite suporturi mezoporoase cum ar fi: oxizi de siliciu (SiO₂, SBA-15, MCM-41), oxizi metalici (γ-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂), carbon și zeoliți, și s-au studiat condițiile optime de sinteză a diferitelor materiale compozite MOF-MPM preparate pe suportul mezoporos SiO₂, folosind diferite MOF-uri, cum ar fi MIL-101(Cr), MIL-100(Cr), MIL-53(Cr), MIL-53(Al), MOF-74(Co), MOF-74(Ni), UiO-66(Zr), UiO-67(Zr), HKUST-1 (Ru), [I. L. Minguez, M. Soukri, M. Lail, Solid-state crystallization of metal organic frameworks within mesoporous materials methods and hybrid materials thereof, US 2019/0169036 A1, Jun. 6, 2019].

Conform prezentei invenții, procedeul de obținere a materialelor compozite MIL-53(Al)-Al₂O₃ constă în creșterea controlată a MOF-ului MIL-53(Al) pe granulele de alumină, într-o singură etapă de sinteză, printr-o reacție solvotermică in-situ, prin modificarea raportului molar între reactanți (rapoarte diferite alumină:H₂BDC), fie prin scăderea cantității de alumină, fie prin creșterea ei în amestecul de reacție. Avantajele acestei metode de sinteză constau în oferirea unui proces simplu de obținere și purificare a compozitelor de tip MIL-53(Al)-Al₂O₃, fără necesitatea de a trata preliminar alumina.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție este de a sintetiza în apă, într-un mod sustenabil, compozite de tipul MIL-53(Al)-Al₂O₃ cu grade de depunere cuprinse între 28-91% (calculate din analiza termogravimetrică) și cu proprietăți mecanice îmbunătățite în comparație cu MIL-53(Al), cu scopul de a obține o depunere omogenă, uniformă și controlată a cristalelor de MIL-53(Al) pe suprafața exterioară particulelor de alumină.

Prezenta invenție folosește ca materie primă amestecul de reacție constând în alumină, acid tereftalic și apă, cu rapoartele molare Al:H₂BDC:H₂O= x:1:160, unde x = 0.25; 0.5, 1; 2; 4; 8; 16, obținându-se în toate cazurile 7 compozite în care cristalele de MIL-53(Al) sunt depuse controlat pe particulele de alumină în funcție de raportul molar Al:H₂BDC utilizat.

Procedeul prezentat în invenție are următoarele avantaje: (i) din punct de vedere al porozității, toate cele 7 compozite obținute prezintă o combinație între porozitatea aluminei și a MIL-53(Al) format, adică prezintă atât mezopori cât și micropori, microporozitatea fiind mai pronunțată la compozitele cu un grad mai mare de depunere a MIL-53(Al); (ii) compozitele obținute se diferențiază între ele prin proprietățile texturale, astfel pe măsură ce crește cantitatea de alumină în amestecul de sinteză, compozitul obținut prezintă o structură poroasă mai apropiată de

cea a aluminei; (iii) utilizează apa ca solvent și alumina, un material ieftin și abundent, ca suport mezoporos.

Pentru o mai bună înțelegere a invenției, în continuare sunt descrise două exemple de obținere a compozitelor de tipul MIL-53(Al)-Al₂O₃ cu grad mediu de depunere a MIL-53(Al), și anume 74%, respectiv 31%, folosind rapoartele molare Al:H₂BDC = 2:1, respectiv 8:1.

Exemplul 1

Pentru prepararea compozitului MIL-53(Al)-Al₂O₃ cu grad de depunere a MIL-53(Al) de 74%, amestecul de reacție obținut din 0,32 g γ -Al₂O₃, 0,52 g acid tereftalic (H₂BDC) și 9 mL H₂O distilată, în raport molar Al:H₂BDC:H₂O = 2:1:160, se introduc într-o autoclavă care se încălzește solvotermic la 220°C, timp de 72h sub presiune autogenă. După terminarea reacției, autoclava se răcește la temperatura ambiantă în mod natural. Produsul rezultat MIL-53(Al)*as*-alumină, forma *as-synthesized* de culoare albă, se recuperează prin filtrare pe filtru membrană de nylon și se spală cu H₂O distilată. Compozitul MIL-53(Al)*as*-alumină (*as-synthesized*) se activează în dimetilformamidă (DMF) la reflux 24h, pentru îndepărtarea acidului tereftalic nereacționat și adsorbit în pori. Produsul activat se recuperează prin filtrare la cald și uscare la 150°C timp de 12h. Forma anhidră a compozitului MIL-53(Al)*ht*-alumină (*high-temperature*) se obține prin tratament termic în aer la 300°C timp de 24h cu o viteză de încălzire de 1°C/min, iar prin răcirea la temperatura camerei se obține forma hidratată a compozitului MIL-53(Al)*lt*-alumină (*low-temperature*), datorită absorbției apei din atmosferă. Caracteristicile structurale și texturale ale compozitului astfel preparat sunt prezentate în Figurile 1-3 precum și în Tabelul 1.

Figura 1 prezintă difractograma de raze X pentru compozitul MIL-53(Al)-Al₂O₃ obținut prin folosirea raportului Al:H₂BDC = 2:1 în comparație cu difractograma simulată [T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, Chem. Eur. J. 2004, 10, 1373-1382] care confirmă formarea MOF-ului MIL-53(Al) pe granulele de alumină.

Figura 2 prezintă izotermele de adsorbție-desorbție și distribuția dimensiunii porilor pentru compozitul MIL-53(Al)-Al₂O₃ obținut prin folosirea raportului Al:H₂BDC = 2:1 care confirmă proprietățile texturale. Izotermele de adsorbție-desorbție sunt de tipul IV (conform clasificării IUPAC), caracteristice materialelor mezoporoase, dar cu histereza specifică mai puțin pronunțată dovedind structura micro-mezoporoasă, confirmată și prin distribuția dimensiunii de pori (micropori în domeniul 0.2-1 nm și mezopori în domeniul 2-7 nm).

Figura 3 prezintă analiza termogravimetrică pentru compozitul MIL-53(Al)-Al₂O₃ obținut prin folosirea raportului Al:H₂BDC = 2:1, care indică o stabilitate comparabilă cu cea a MIL-53(Al).

5

Calcululele efectuate din analiza termogravimetrică indică un grad de depunere a MIL-53(Al) pe granulele de alumina de 74%.

Tabelul 1. Proprietățile texturale pentru compozitul MIL-53(Al)-Al₂O₃ (2:1)

Proba	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _m (nm)	Grad depunere (%)
MIL-53(Al)	1222.9	0.59	0.4-1.2	100
MIL-53(Al)-Al ₂ O ₃ (2:1)	629.4	0.33	0.2-1 / 2-7	74
Al ₂ O ₃	110.1	0.22	4-12	0

Exemplul 2

Pentru prepararea și purificarea compozitului MIL-53(Al)-Al₂O₃ cu grad de depunere a MIL-53(Al) de 31% s-a urmat procedura din Exemplul 1 pentru următorul amestec de reacție obținut din 1,28 g γ -Al₂O₃, 0,52 g acid tereftalic (H₂BDC) și 9 mL H₂O distilată în raport molar Al:H₂BDC:H₂O = 8:1:160. Caracteristicile structurale și texturale ale compozitului astfel preparat sunt prezentate în Figurile 4-6 precum și în Tabelul 2.

Figura 4 prezintă difractograma de raze X pentru compozitul MIL-53(Al)-Al₂O₃ obținut prin folosirea raportului Al:H₂BDC = 8:1 în comparație cu difractograma simulată [T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, Chem. Eur. J. 2004, 10, 1373-1382] care confirmă formarea MOF-ului MIL-53(Al) pe granulele de alumina.

Figura 5 prezintă izotermele de adsorbție-desorbție și distribuția dimensiunii porilor pentru compozitul MIL-53(Al)-Al₂O₃ obținut prin folosirea raportului Al:H₂BDC = 8:1 care confirmă proprietățile texturale. Izotermele de adsorbție-desorbție sunt de tipul IV (conform clasificării IUPAC), caracteristice materialelor mezoporoase, dar cu histereza specifică mai puțin pronunțată dovedind structura micro-mezoporoasă, confirmată și prin distribuția dimensiunii de pori (micropori în domeniul 0.2-1 nm și mezopori în domeniul 3.4-8 nm).

Figura 6 prezintă analiza termogravimetrică pentru compozitul MIL-53(Al)-Al₂O₃ obținut prin folosirea raportului Al:H₂BDC = 8:1 care indică gradul de formare al MIL-53(Al) de 31% pe granulele de alumina, precum și o stabilitate termică comparabilă cu cea a MIL-53(Al).

Tabelul 2. Proprietățile texturale pentru compozitul MIL-53(Al)-Al₂O₃ (8:1)

Proba	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _m (nm)	Grad depunere (%)
MIL-53(Al)	1222.9	0.59	0.4-1.2	100
MIL-53(Al)-Al ₂ O ₃ (8:1)	228.3	0.18	0.2-1 / 3.4-8	31
Al ₂ O ₃	110.1	0.22	4-12	0

Revendicări

1. Procedeu de obținere a compozitelor MIL-53(Al)-alumină cu grade de depunere a MOF-ului MIL-53(Al) pe particulele de alumină cuprinse între 28 – 91% **caracterizat prin aceea că**, va cuprinde următoarea succesiune de etape: (i) sinteza solvotermică a compozitului din amestecul de reacție format din alumină, acid tereftalic și apă, la 220°C timp de 72h sub presiune autogenă, în urma căreia se formează forma MIL-53(Al)*as*-alumină (*as-synthesized*) a compozitului; (ii) filtrare și spălare cu apă; (iii) activare în dimetilformamidă la reflux timp de 24h pentru îndepărtarea acidului tereftalic nereacționat și adsorbit în pori; (iv) tratament termic în aer la 300°C timp de 24h cu o viteză de încălzire de 1°C/min în urma căruia se obține forma MIL-53(Al)*ht*-alumină (*high-temperature*) a compozitului; (v) răcire în aer la temperatura camerei în urma căreia se obține forma MIL-53(Al)*lt* -alumină (*low-temperature*) prin absorbția apei din atmosferă.
2. Procedeu de obținere a compozitelor MIL-53(Al)-alumină conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** amestecul de reacție este format din alumină, acid tereftalic și apă, în următoarele rapoarte molare: Al:H₂BDC:H₂O= x:1:160, unde x = 0.25; 0.5, 1; 2; 4; 8; 16.

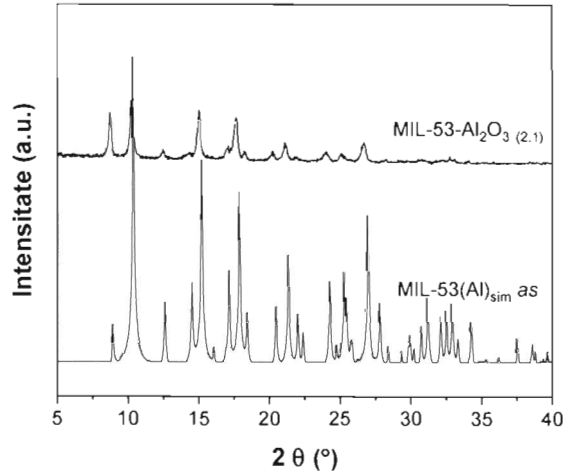


Figura 1

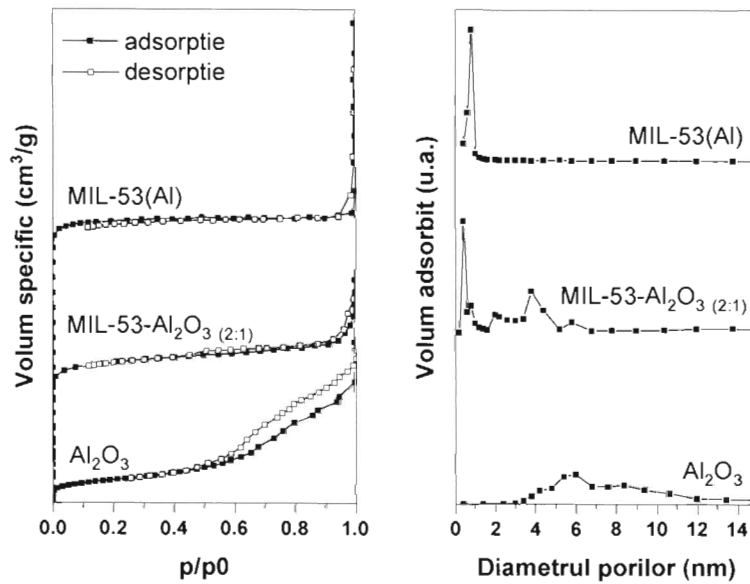


Figura 2

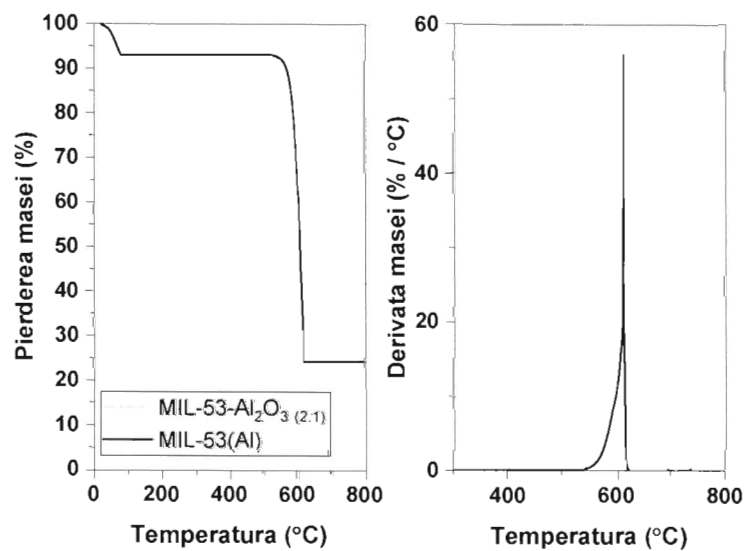


Figura 3

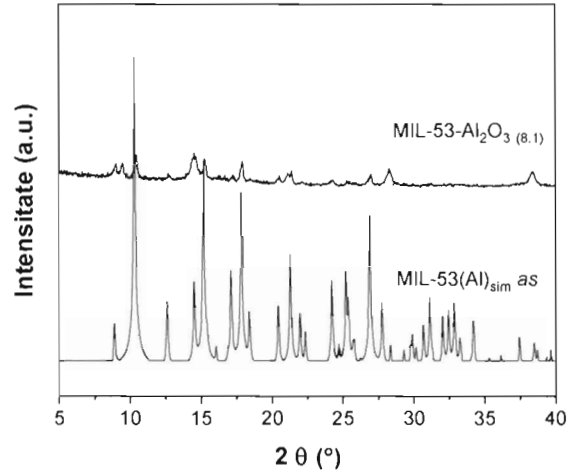


Figura 4

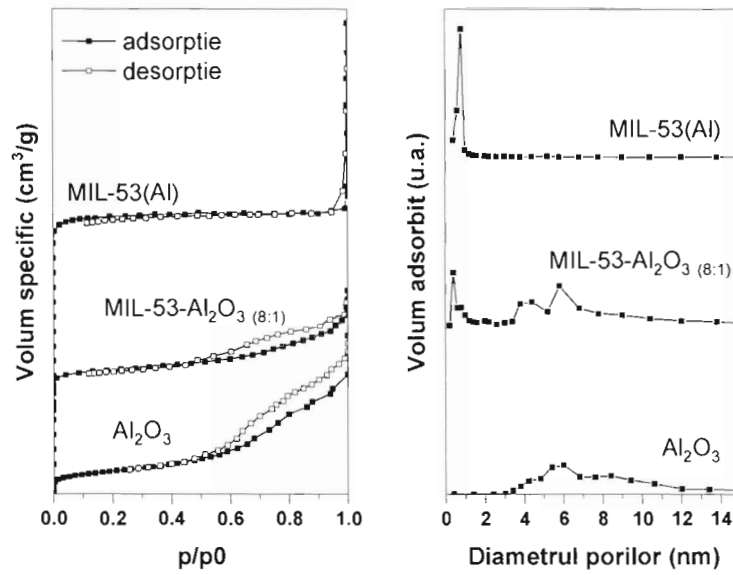


Figura 5

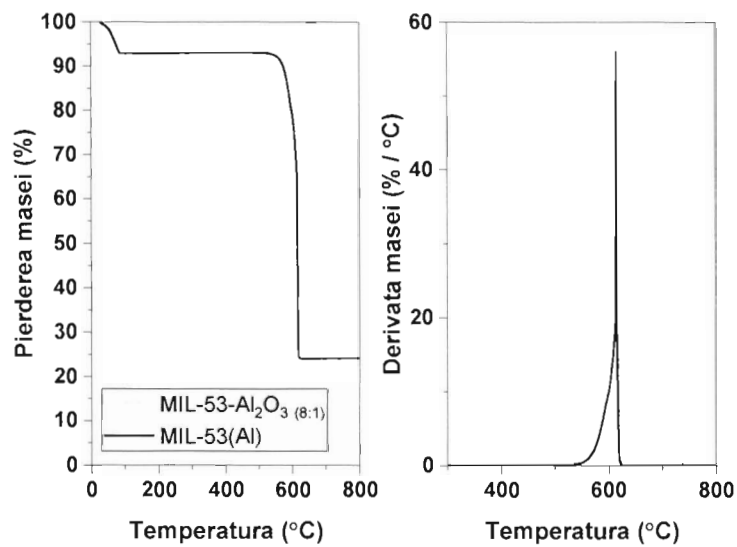


Figura 6