

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

①1 N° de publication :

**3 112 698**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

**20 07897**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **B 01 J 20/08** (2019.12)

⑫

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

**B3**

⑤4 Produit à base de MOF et procédé de fabrication de produits à base de MOF.

②2 Date de dépôt : 27.07.20.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 28.01.22 Bulletin 22/04.

④5 Date de la mise à disposition du public du  
certificat d'utilité : 22.07.22 Bulletin 22/29.

⑤6 Les certificats d'utilité ne font pas l'objet d'un  
rapport de recherche.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE  
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société  
par actions simplifiée — FR.

⑦2 Inventeur(s) : NGUYEN VAN NUOI Patrick, COMTE  
Guillaume et MASSASSO Giovanni.

⑦3 Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE  
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société  
par actions simplifiée.

⑦4 Mandataire(s) : SAINT-GOBAIN RECHERCHE.

**FR 3 112 698 - B3**



## Description

### Titre de l'invention : Produit à base de MOF et procédé de fabrication de produits à base de MOF

#### Domaine technique

[0001] La présente invention se rapporte à un produit à base de MOF et à un procédé de fabrication de produits à base de MOF.

#### Technique antérieure

[0002] De façon bien connue, un réseau métallo-organique, ou « *Metal Organic Framework* », le plus souvent appelé « *MOF* » selon l'abréviation anglaise, est un matériau constitué d'ions métalliques ou de clusters métalliques et de ligands organiques, organisés de manière à former un réseau cristallin poreux.

[0003] Leur microporosité et leur surface spécifique élevées permettent d'envisager de nombreuses applications industrielles, notamment dans les domaines du stockage ou de la séparation de gaz, ainsi qu'en catalyse. Cependant, les MOFs se présentent classiquement sous la forme de poudres, ce qui rend difficile leur utilisation dans lesdites applications.

[0004] Il existe un besoin pour des produits à base de MOF, obtenus par mise en forme d'une poudre de MOF, lesdits produits présentant une bonne résistance mécanique, en particulier la résistance à l'écrasement, ce qui permet entre autres leur manipulation aisée, le MOF contenu dans ledit produit conservant sensiblement sa capacité d'adsorption par comparaison avec une poudre dudit MOF, pour une masse de MOF sensiblement identique.

[0005] La capacité d'adsorption des MOFs est, de façon bien connue, directement liée à la présence de pores de petite taille et d'un grand volume poreux, qui proviennent de l'arrangement des ligands organiques autour des clusters métalliques. Ainsi, des surfaces spécifiques élevées peuvent être atteintes rendant les MOFs particulièrement intéressants pour adsorber des molécules ou faire de la séparation.

[0006] Un but de l'invention est de répondre, au moins partiellement, à ce besoin.

#### Exposé de l'invention

[0007] Selon l'invention, on atteint ce but au moyen d'un **procédé de fabrication** d'un produit à base de MOF comprenant au moins les étapes suivantes :

[0008] a) mélange de matières premières pour former une charge de départ, ladite charge de départ comportant une poudre de MOF ou un mélange d'au moins deux poudres de MOF, une poudre de boehmite et optionnellement une poudre d'un autre matériau céramique,

[0009] la quantité de boehmite étant telle que le rapport massique de la quantité de boehmite

sur la quantité totale i) de boehmite, ii) de la ou des poudres de MOF et iii) de la poudre optionnelle dudit autre matériau céramique est supérieur ou égal à 1% et inférieur ou égal à 25%,

[0010] la quantité de poudre optionnelle dudit autre matériau céramique étant telle que le rapport massique de la quantité de ladite poudre sur la quantité totale de la ou les poudres de MOF et de la poudre optionnelle dudit autre matériau céramique est inférieure ou égale à 10%,

[0011] b) mise en forme de ladite charge de départ, de manière à obtenir une préforme,

[0012] c) optionnellement, séchage de ladite préforme,

[0013] d) traitement thermique de ladite préforme à une température inférieure à la température de dégradation du MOF ou à la plus faible température de dégradation des MOFs, de manière à obtenir le produit à base de MOF selon l'invention.

[0014] Les inventeurs ont découvert que le procédé selon invention permettait la fabrication de produits, en particulier sous forme d'objets macroscopiques, à base de MOF, présentant une bonne résistance à l'écrasement sans dégrader les propriétés intrinsèques d'adsorption des particules de la ou des poudre(s) de MOF utilisée(s). En particulier il a été découvert que la sélection du liant spécifique selon l'invention permet de conserver la porosité du ou des MOFs, sans réduction ainsi de ses capacités d'adsorption et donc de ses performances.

[0015] Les inventeurs ont également découvert que le procédé selon l'invention permettait la fabrication de produits à base de MOF conservant leur intégrité physique lors d'une exposition dans un environnement humide ou dans un liquide, en particulier dans un solvant comme l'eau ou un alcool, ainsi qu'une résistance à l'attrition élevée.

[0016] De préférence, le procédé selon l'invention présente encore une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

- [0017] – le rapport massique de la quantité de boehmite sur la quantité totale i) de boehmite, ii) de la ou des poudre(s) de MOF et iii) de la poudre optionnelle dudit autre matériau céramique est supérieur ou égal à 3% et inférieur ou égal à 13% ;
- la charge de départ ne contient pas de poudre de matériau céramique autre que la boehmite ;
- la boehmite de la charge de départ est peptisée ;
- la charge de départ est constituée de la ou des poudre(s) de MOF, la boehmite, la poudre optionnelle dudit matériau céramique autre que la boehmite, un solvant, un acide, un liant organique, un plastifiant, un lubrifiant et des particules porogènes ;
- le procédé comporte une étape c) de séchage ;
- la température maximale atteinte lors de l'étape d) de traitement thermique est

supérieure à la température de dégradation du MOF moins (diminuée de) 170°C ou à la plus faible température de dégradation des MOFs moins 170°C et inférieure à la température de dégradation du MOF moins 5°C ou à la plus faible température de dégradation des MOFs moins 5°C.

- [0018] L'invention concerne également un produit à base de MOF comprenant, et de préférence constitué essentiellement par, voire constitué par, des particules liées par un liant, ledit liant comprenant de la boehmite, lesdites particules étant essentiellement des particules de MOF et éventuellement des particules d'un matériau céramique autre que la boehmite.
- [0019] Par « produit à base de MOF » on entend que ledit produit peut comprendre des particules d'un seul MOF ou un mélange d'au moins deux populations de particules de MOF, de préférence au moins deux desdites populations de particules de MOF sont en un MOF différent, en particulier choisis dans la liste qui suit.
- [0020] De préférence, le produit à base de MOF selon l'invention présente encore une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :
- [0021] – ledit liant comprend de la boehmite et une alumine hydratée ;
- ledit liant consiste essentiellement en de la boehmite et une alumine hydratée ;
- plus de 90% en masse des particules liées par ledit liant sont des particules de MOF ;
- lesdites particules en un matériau céramique autre que la boehmite, sont des particules d'un matériau choisi parmi  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SiC$ ,  $C$  ;
- ledit produit consiste essentiellement en des particules liées par un liant, ledit liant consistant essentiellement en de la boehmite et une alumine hydratée, les particules étant de préférence essentiellement des particules de MOF ;
- les particules de MOF sont des particules d'un MOF ou un mélange d'au moins deux populations de particules de MOF choisies parmi MOF-0, MOF-2, MOF-3, MOF-4, MOF-5, MOF-6, MOF-7, MOF-8, MOF-9, MOF-11, MOF-12, MOF-20, MOF-25, MOF-26, MOF-31, MOF-32, MOF-33, MOF-34, MOF-36, MOF-37, MOF-38, MOF-39, MOF-47, MOF-49, MOF-69a, MOF-69b, MOF-74, MOF-101, MOF-102, MOF-107, MOF-108, MOF-110, MOF-177, MOF-j, MOF-n, IRMOF-1, IRMOF-2, IRMOF-3, IRMOF-4, IRMOF-5, IRMOF-6, IRMOF-7, IRMOF-8, IRMOF-9, IRMOF-10, IRMOF-11, IRMOF-12, IRMOF-13, IRMOF-14, IRMOF-15, IRMOF-16, IRMOF-17, IRMOF-18, IRMOF-19, IRMOF-20, AS16, AS27-2, AS32, AS54-3, AS61-4, AS68-7, BPR43G2, BPR48A2, BPR49B1, BPR68D10, BPR69B1, BPR73E4, BPR76D5, BPR80D5, BPR92A2, BPR95C5, UiO-66, UiO-67, UiO-68, NO13, NO29, NO305, NO306A, NO330, NO332, NO333, NO335, NO336, HKUST-1, MIL-100 et MIL101 ;

- la plus grande dimension dudit produit est inférieure à 100 mm et/ou la plus petite dimension dudit produit selon un plan perpendiculaire à la direction de sa plus grande dimension est supérieure à 100 micromètres.

[0022] L'invention concerne aussi un produit à base de MOF obtenu ou susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'invention.

[0023] L'invention concerne enfin un dispositif de filtration des liquides, un dispositif de filtration des gaz, un dispositif de stockage des liquides, un dispositif de stockage des gaz, un support de catalyseur, comportant un produit selon l'invention, ou un produit obtenu ou susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'invention.

### **Définitions :**

- [0024] – On appelle « boehmite », ou oxyde d'hydroxyde d'aluminium, le composé de formule  $\text{AlO}(\text{OH})$ .
- On appelle alumine hydratée un composé de formule chimique  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ , n et m étant des entiers. Dans le cadre de cette description, la boehmite n'est pas une alumine hydratée
- On appelle « température de dégradation d'un MOF », la température de début du dernier pic de perte de masse du MOF (autrement dit, le pic se trouvant aux températures les plus élevées), tel qu'observé en analyse thermogravimétrique (ATG).
- On appelle « matériau céramique » tout matériau non métallique et non organique. Dans le cadre de cette demande un MOF n'est donc pas considéré comme un matériau céramique et le carbone est considéré comme un matériau céramique.
- On appelle « taille médiane » d'une poudre de particules, la taille divisant lesdites particules de la poudre, en première et deuxième populations égales en masse, ces première et deuxième populations ne comportant que des particules présentant une taille supérieure ou égale, ou inférieure respectivement, à la taille médiane. La taille médiane peut par exemple être déterminée à l'aide d'un granulomètre laser.

[0025] Tous les pourcentages de la présente description sont des pourcentages en masse, sauf indication contraire.

[0026] L'adsorption d'une poudre de MOF ou d'un produit à base de MOF peut-être mesurée à l'aide d'une courbe de percée, permettant de déterminer la quantité massique maximale d'une molécule (par exemple le toluène) pouvant être adsorbée. L'adsorption est exprimée sous la forme du rapport de ladite quantité sur la masse de la poudre de MOF ou du produit à base de MOF selon l'invention.

[0027] Les verbes « contenir », « comprendre » et « présenter » doivent être interprétés de manière large, non limitative, sauf indication contraire.

- [0028] Un procédé selon l'invention va maintenant être détaillé.
- [0029] **A l'étape a)**, la charge de départ comporte au moins une poudre de MOF.
- [0030] Dans un mode de réalisation, la charge de départ comporte une poudre de MOF.
- [0031] Dans un mode de réalisation, la charge de départ comporte au moins deux poudres de MOF, de préférence au moins deux desdites poudres de MOF sont en un MOF différent.
- [0032] De préférence, le MOF est choisi parmi MOF-0, MOF-2, MOF-3, MOF-4, MOF-5, MOF-6, MOF-7, MOF-8 MOF-9, MOF-11, MOF-12, MOF-20, MOF-25, MOF-26, MOF-31, MOF-32, MOF-33, MOF-34, MOF-36, MOF-37, MOF-38, MOF-39, MOF-47, MOF-49, MOF-69a, MOF-69b, MOF-74, MOF-101, MOF-102, MOF-107, MOF-108, MOF-110, MOF-177, MOF-j, MOF-n, IRMOF-1, IRMOF-2, IRMOF-3, IRMOF-4, IRMOF-5, IRMOF-6, IRMOF-7, IRMOF-8, IRMOF-9, IRMOF-10, IRMOF-11, IRMOF-12, IRMOF-13, IRMOF-14, IRMOF-15, IRMOF-16, IRMOF-17, IRMOF-18, IRMOF-19, IRMOF-20, AS16, AS27-2, AS32, AS54-3, AS61-4, AS68-7, BPR43G2, BPR48A2, BPR49B1, BPR68D10, BPR69B1, BPR73E4, BPR76D5, BPR80D5, BPR92A2, BPR95C5, UiO-66, UiO-67, UiO-68, NO13, NO29, NO305, NO306A, NO330, NO332, NO333, NO335, NO336, HKUST-1, MIL-100 et MIL101. De préférence, le MOF est choisi parmi UiO-66 et HKUST-1.
- [0033] De préférence, la taille médiane de la poudre de MOF est supérieure à 0,1  $\mu\text{m}$  et/ou inférieure à 100  $\mu\text{m}$ .
- [0034] De préférence, la température de dégradation du MOF, voire de chaque MOF, est supérieure à 250°C.
- [0035] La charge de départ contient une poudre de boehmite, en une quantité telle que le rapport massique de la quantité de boehmite sur la quantité totale de boehmite, de la ou des poudre(s) de MOF et d'une poudre optionnelle d'un matériau céramique (autre que la boehmite) est supérieur ou égal à 1% et inférieur ou égal à 25%. De préférence, ledit rapport massique est supérieur ou égal à 2%, de préférence supérieur ou égal à 3%, de préférence supérieur ou égal à 5% et inférieur ou égal à 20%, de préférence inférieur ou égal à 18%, de préférence inférieur ou égal à 15%, de préférence inférieur ou égal à 13%, de préférence inférieur ou égal à 12%, de préférence inférieur ou égal à 11%.
- [0036] Dans un mode de réalisation, la charge de départ contient également une poudre d'un matériau céramique autre que la boehmite, en une quantité telle que le rapport massique de la quantité de ladite poudre sur la quantité totale de la ou des poudre(s) de MOF et de poudre optionnelle dudit autre matériau céramique est inférieur ou égal à 10%.
- [0037] De préférence ledit matériau céramique optionnel autre que la boehmite est choisie parmi  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{C}$ , et leurs mélanges.
- [0038] Dans un mode de réalisation préféré, la charge de départ contient une poudre d'un

matériau céramique autre que la boehmite, en une quantité telle que le rapport massique de la quantité de ladite poudre sur la quantité totale de la ou des poudre(s) de MOF et de ladite poudre céramique optionnelle est inférieur à 5%, de préférence inférieur à 3%, de préférence inférieur à 1%, de préférence inférieur à 0,5%.

- [0039] De préférence encore, la charge de départ ne contient pas de poudre d'un matériau céramique autre que la boehmite.
- [0040] Dans le procédé selon l'invention, la ou les poudre(s) de MOF, la poudre de boehmite et la poudre optionnelle d'un autre matériau céramique peuvent être apportées sous la forme d'une suspension ou tout autre forme comprenant ladite poudre.
- [0041] Dans un mode de réalisation préféré, la boehmite de la charge de départ est peptisée. La peptisation de la boehmite est une opération bien connue de l'homme du métier. Elle consiste en la dispersion d'une poudre de boehmite dans une solution aqueuse acide, de manière à conduire à une dissolution au moins partielle des particules de boehmite. Avantageusement, la peptisation de la boehmite dans la charge de départ permet d'augmenter la quantité de boehmite dans ladite charge et/ou permet de diminuer la viscosité de ladite charge de départ.
- [0042] La peptisation de la boehmite peut être effectuée en introduisant la poudre de boehmite dans de l'eau de manière à obtenir une suspension, puis en ajustant le pH de ladite suspension à une valeur de préférence supérieure à 1, de préférence supérieure à 2, et/ou inférieure à 7, de préférence inférieure à 6, de préférence inférieure à 5.
- [0043] Dans un mode de réalisation préféré, l'ajustement du pH est effectué à l'aide d'un ajout d'un acide, de préférence choisi parmi l'acide nitrique, l'acide formique, l'acide maléique, l'acide oxalique et leurs mélanges.
- [0044] De préférence encore, la peptisation de la boehmite de la charge de départ est réalisée avant l'introduction de la ou des poudre(s) de MOF et de la poudre optionnelle d'un matériau céramique autre que la boehmite.
- [0045] Comme cela est bien connu de l'homme du métier, la charge de départ peut comporter, en plus de la ou des poudre(s) de MOF, de la boehmite et de la poudre optionnelle d'un matériau céramique autre que la boehmite, un solvant et/ou un liant organique et/ou un plastifiant et/ou un lubrifiant et/ou des particules porogènes, dont les natures et les quantités sont adaptées à la méthode de mise en forme de l'étape b).
- [0046] De préférence le solvant est l'eau. La quantité de solvant est adaptée au procédé de mise en forme mis en œuvre de l'étape b).
- [0047] La charge de départ contient optionnellement un liant organique facilitant la constitution de la préforme, de préférence en une teneur comprise entre 0,1% et 10%, de préférence entre 0,2% et 2% en masse sur la base de la masse de la ou des poudre(s) de MOF, de la boehmite et de la poudre d'un matériau céramique autre que la

boehmite optionnelle de la charge de départ.

- [0048] Tous les liants organique classiquement utilisés pour la fabrication de produits poreux céramiques peuvent être mis en œuvre, par exemple l'alcool polyvinylique (PVA) ou les polyéthylènes glycol (PEG), l'amidon, la gomme de xanthane, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, la carboxyéthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, le méthylstéarate, l'éthylstéarate, les cires, les polyoléfines, les oxides de polyoléfines, la glycérine, l'acide propionique, l'acide maléique, l'alcool benzylique, l'isopropanol, l'alcool butylique, une dispersion de paraffine et de polyéthylène, et leurs mélanges.
- [0049] La charge de départ contient optionnellement un plastifiant, facilitant également la constitution de la préforme.
- [0050] De préférence, la teneur en plastifiant est comprise entre 1% et 10%, de préférence entre 1% et 5%, en masse sur la base de la masse de la ou des poudre(s) de MOF, de la boehmite et de la poudre d'un matériau céramique autre que la boehmite optionnelle de la charge de départ. Le plastifiant peut constituer un liant.
- [0051] Tous les plastifiants classiquement utilisés pour la fabrication de produits poreux céramiques peuvent être mis en œuvre, par exemple le polyéthylène glycol, les oxydes de polyoléfines, les huiles hydrogénées, les alcools, notamment le glycérol et le glycol, les esters, l'amidon, et leurs mélanges.
- [0052] La charge de départ contient optionnellement un lubrifiant, facilitant également la constitution de la préforme.
- [0053] De préférence, la teneur en lubrifiant est comprise entre 1% et 10%, de préférence entre 1% et 5% en masse sur la base de la masse de la ou des poudre(s) de MOF, de la boehmite et de la poudre d'un matériau céramique autre que la boehmite optionnelle de la charge de départ.
- [0054] Tous les lubrifiants classiquement utilisés pour la fabrication de produits poreux céramiques peuvent être mis en œuvre, par exemple la vaseline et/ou des cires.
- [0055] La charge de départ contient optionnellement des particules porogènes, bien connues de l'homme du métier, qui sont destinées à être éliminés lors du traitement thermique de l'étape d), laissant ainsi la place à des pores. Leur quantité et leurs dimensions sont choisies de manière à notamment ajuster le volume poreux dans le produit à base de MOF obtenu en fin d'étape d). Le choix des particules porogènes optionnelles est effectué en fonction de la température maximale du traitement thermique de l'étape d).
- [0056] La présence et la nature du liant et/ou du lubrifiant et/ou du plastifiant sont notamment fonction de la technique de mise en forme utilisée à l'étape b).
- [0057] Dans un mode de réalisation préféré, la charge de départ ne contient pas d'autres constituants que la ou les poudre(s) de MOF, la boehmite, la poudre optionnelle dudit matériau céramique autre que la boehmite, un solvant, un acide, un liant organique, un

plastifiant, un lubrifiant et des particules porogènes.

- [0058] Dans un mode de réalisation préféré parmi tous, la charge de départ ne contient pas d'autres constituants que la ou les poudre(s) de MOF, la boehmite, un solvant, un acide, un liant organique, un plastifiant, un lubrifiant et des particules porogènes.
- [0059] De préférence, la boehmite, le solvant, de préférence l'eau et l'acide sont mélangés de manière à obtenir un mélange intime. Puis les autres constituants de la charge de départ, en particulier la ou les poudre(s) de MOF, la poudre d'un matériau céramique autre que la boehmite, les liant, lubrifiant, plastifiant et particules porogènes optionnels sont ajoutés sous agitation. La quantité de solvant, de préférence de l'eau, peut être ajoutée en plusieurs fois, en une quantité déterminée en fonction de la technique choisie pour la mise en forme.
- [0060] Le mélange des différents constituants peut être effectué suivant toute technique connue de l'homme du métier, par exemple en mélangeur, de préférence en mélangeur à haute intensité ou en mélangeur à bras en Z, en turbulatur, en broyeur à jarre avec des billes, de préférence des billes en alumine. De préférence, le mélange est effectué dans un mélangeur à haute intensité ou dans un mélangeur à bras en Z.
- [0061] Le temps total de mélange est de préférence supérieur à 5 minutes, et de préférence inférieur à 30 minutes, de préférence inférieur à 20 minutes.
- [0062] **A l'étape b)**, la charge de départ est mise en forme de manière à obtenir une préforme.
- [0063] La mise en forme peut être effectuée suivant toute technique connue de l'homme du métier, par exemple l'extrusion, la granulation, le pressage, le coulage, l'atomisation, la sérigraphie (ou « screen printing » en anglais), le coulage en bande (ou « tape casting » en anglais).
- [0064] Les préformes obtenues peuvent se présenter sous la forme de cylindres, de polylobes, d'anneaux, ou de sphères.
- [0065] **A l'étape c)**, optionnelle, la préforme est séchée.
- [0066] La température maximale atteinte lors du cycle de séchage est inférieure à la température de dégradation du MOF ou à la plus faible température de dégradation des MOFs.
- [0067] De préférence, la température maximale atteinte lors du cycle de séchage est supérieure à 50°C, de préférence supérieure à 80°C, et de préférence inférieure à 150°C, de préférence inférieure à 120°C.
- [0068] De préférence encore, le cycle de séchage présente un palier à ladite température maximale atteinte. Le temps de maintien au palier est de préférence supérieur à 1 heure, de préférence supérieur à 2 heures et de préférence inférieur à 20 heures, de préférence inférieur à 12 heures.
- [0069] Le séchage s'effectue de préférence sous air, à la pression atmosphérique.

- [0070] **A l'étape d)**, la préforme subit un traitement thermique à une température inférieure à la température de dégradation du MOF ou à la plus faible température de dégradation des MOFs, de manière à obtenir un produit à base de MOF.
- [0071] De préférence, la préforme est conformée de manière que la plus grande dimension du produit à base de MOF soit inférieure à 100 mm, de préférence inférieure à 80 mm, de préférence inférieure à 50 mm, de préférence inférieure à 30 mm, voire inférieure à 10 mm et/ou que la plus petite dimension du produit à base de MOF dans un plan perpendiculaire à la direction de la plus grande dimension soit supérieure à 100  $\mu\text{m}$  (micromètres).
- [0072] De préférence, la température maximale atteinte lors du cycle de traitement thermique est supérieure à la température de dégradation du MOF moins 170°C ou à la plus faible température de dégradation des MOFs moins 170°C, de préférence supérieure à la température de dégradation du MOF moins 150°C ou à la plus faible température de dégradation des MOFs moins 150°C, de préférence supérieure à la température de dégradation du MOF moins 130°C ou à la plus faible température de dégradation des MOFs moins 130°C, et de préférence inférieure à la température de dégradation du MOF moins 5°C ou à la plus faible température de dégradation des MOFs moins 5°C, de préférence inférieure à la température de dégradation du MOF moins 10°C ou à la plus faible température de dégradation des MOFs moins 10°C.
- [0073] De préférence, tout en respectant les conditions décrites immédiatement précédemment, si la température de dégradation du ou des MOFs le permet, la température maximale atteinte lors du cycle de traitement thermique est supérieure à 150°C, de préférence supérieure à 180°C, de préférence supérieure à 200°C, et de préférence inférieure à 300°C, de préférence inférieure à 250°C.
- [0074] De préférence encore, le cycle de traitement thermique présente un palier à ladite température maximale atteinte. Le temps de maintien au palier est de préférence supérieur à 0,5 heures, de préférence supérieur à 1 heure, de préférence supérieur à 2 heures, et de préférence inférieur à 10 heures, de préférence inférieur à 5 heures, de préférence inférieur à 4 heures.
- [0075] Lorsque la poudre de MOF utilisée à l'étape a) est une poudre d'UiO-66, la température de dégradation dudit MOF étant sensiblement égale à 400°C, la température maximale atteinte lors du traitement thermique de l'étape d) est de préférence supérieure à 130°C, de préférence supérieure à 150°C, de préférence supérieure à 170°C, de préférence supérieure à 180°C, de préférence supérieure à 200°C, et inférieure à 395°C, de préférence inférieure à 390°C, de préférence inférieure à 300°C, de préférence inférieure à 250°C.
- [0076] Lorsque la poudre de MOF utilisée à l'étape a) est une poudre d'HKUST-1, la température de dégradation dudit MOF étant sensiblement égale à 260°C, la température

maximale atteinte lors du traitement thermique de l'étape d) est de préférence supérieure à 90°C, de préférence supérieure à 110°C, de préférence supérieure à 130°C, de préférence supérieure à 150°C, de préférence supérieure à 180°C, de préférence supérieure à 200°C, et inférieure à 255°C, de préférence inférieure à 250°C.

- [0077] Le traitement thermique s'effectue de préférence sous air, à la pression atmosphérique.
- [0078] Dans un mode de réalisation, l'étape c) optionnelle et l'étape d) sont réalisées dans un même cycle thermique.
- [0079] A l'issue de l'étape d), on obtient un produit à base de MOF. Ledit produit à base de MOF peut se présenter sous la forme de cylindres, de polylobes, d'anneaux, ou de sphères.
- [0080] L'invention concerne également un produit à base de MOF comprenant, et de préférence constitué essentiellement par, voire constitué par, des particules liées par un liant, ledit liant comprenant de la boehmite, lesdites particules étant essentiellement des particules de MOF et éventuellement des particules d'un matériau céramique autre que la boehmite,
- [0081] Un tel produit est notamment issu d'un procédé tel que précédemment décrit.
- [0082] De préférence, le liant du produit à base de MOF selon l'invention comprend de la boehmite et une alumine hydratée et de préférence encore est constitué essentiellement par de la boehmite et une alumine hydratée.
- [0083] Dans le produit (ou objet macroscopique) à base de MOF selon l'invention, la boehmite et l'alumine hydratée contenues dans le liant peuvent être par exemple mis en évidence par diffraction X.
- [0084] De préférence, le produit à base de MOF selon l'invention est constitué par des particules liées par un liant consistant essentiellement en de la boehmite et une alumine hydratée.
- [0085] Dans un mode de réalisation, le produit à base de MOF selon l'invention est constitué par des particules liées par un liant comportant de la boehmite, lesdites particules étant pour plus de 90%, de préférence pour plus de 95%, de préférence pour plus de 97%, de préférence pour plus de 99%, de préférence encore pour plus de 99,5% en masse des particules de MOF, le complément aux particules de MOF étant des particules en un matériau céramique autre que la boehmite.
- [0086] Dans un mode de réalisation préféré, le produit à base de MOF selon l'invention est constitué par des particules liées par un liant comportant, de préférence consistant essentiellement en de la boehmite et une alumine hydratée, lesdites particules étant pour plus de 90%, de préférence pour plus de 95%, de préférence pour plus de 97%, de préférence pour plus de 99%, de préférence encore pour plus de 99,5% en masse des particules de MOF, le complément aux particules de MOF étant des particules en un

matériau céramique autre que la boehmite.

- [0087] De préférence, le produit à base de MOF selon l'invention est constitué essentiellement par des particules de MOF liées par un liant comportant de la boehmite.
- [0088] De préférence encore, le produit à base de MOF selon l'invention est constitué essentiellement par des particules de MOF liées par un liant comprenant, de préférence consistant essentiellement en de la boehmite et une alumine hydratée.
- [0089] De préférence, lorsque le produit à base de MOF selon l'invention comporte des particules en un matériau céramique autre que la boehmite, lesdites particules sont des particules de ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, SiC, C, et leurs mélanges.
- [0090] De préférence, les particules de MOF du produit à base de MOF selon l'invention sont des particules d'un MOF ou un mélange d'au moins deux populations de particules de MOF choisies parmi MOF-0, MOF-2, MOF-3, MOF-4, MOF-5, MOF-6, MOF-7, MOF-8 MOF-9, MOF-11, MOF-12, MOF-20, MOF-25, MOF-26, MOF-31, MOF-32, MOF-33, MOF-34, MOF-36, MOF-37, MOF-38, MOF-39, MOF-47, MOF-49, MOF-69a, MOF-69b, MOF-74, MOF-101, MOF-102, MOF-107, MOF-108, MOF-110, MOF-177, MOF-j, MOF-n, IRMOF-1, IRMOF-2, IRMOF-3, IRMOF-4, IRMOF-5, IRMOF-6, IRMOF-7, IRMOF-8, IRMOF-9, IRMOF-10, IRMOF-11, IRMOF-12, IRMOF-13, IRMOF-14, IRMOF-15, IRMOF-16, IRMOF-17, IRMOF-18, IRMOF-19, IRMOF-20, AS16, AS27-2, AS32, AS54-3, AS61-4, AS68-7, BPR43G2, BPR48A2, BPR49B1, BPR68D10, BPR69B1, BPR73E4, BPR76D5, BPR80D5, BPR92A2, BPR95C5, UiO-66, UiO-67, UiO-68, NO13, NO29, NO305, NO306A, NO330, NO332, NO333, NO335, NO336, HKUST-1, MIL-100 et MIL101, de préférence choisies parmi UiO-66 et HKUST-1.
- [0091] Dans un mode de réalisation, lorsque le produit à base de MOF selon l'invention comporte un mélange d'au moins deux populations de particules de MOF, au moins deux desdites populations de particules de MOF sont en un MOF différent.
- [0092] De préférence, la température de dégradation du MOF, voire de chaque MOF, est supérieure à 250°C.
- [0093] Le produit à base de MOF selon l'invention peut se présenter sous la forme de cylindres, de polylobes, d'anneaux, ou de sphères.
- [0094] De préférence, la plus grande dimension du produit selon l'invention (ou l'objet macroscopique selon l'invention) à base de MOF selon l'invention est inférieure à 100 mm, de préférence inférieure à 80 mm, de préférence inférieure à 50 mm, de préférence inférieure à 30 mm, voire inférieure à 10 mm. De préférence encore, la plus petite dimension du produit selon l'invention (ou l'objet macroscopique selon l'invention) à base de MOF, dans un plan perpendiculaire à la direction de la plus grande dimension, est supérieure à 100 µm.
- [0095] L'invention concerne aussi un produit à base de MOF obtenu ou susceptible d'être

obtenu par le procédé selon l'invention.

## Revendications

- [Revendication 1] Produit à base de MOF, ledit produit comprenant des particules liées par un liant, ledit liant comprenant de la boehmite, lesdites particules étant essentiellement des particules de MOF et éventuellement des particules d'un matériau céramique autre que la boehmite.
- [Revendication 2] Produit à base de MOF selon la revendication 1, ledit produit comprenant des particules liées par un liant, ledit liant comprenant de la boehmite et une alumine hydratée.
- [Revendication 3] Produit à base de MOF selon l'une des revendications précédentes, ledit produit comportant des particules liées par un liant, ledit liant consistant essentiellement en de la boehmite et une alumine hydratée.
- [Revendication 4] Produit à base de MOF selon l'une des revendications précédentes, dans lequel plus de 90% en masse des particules liées par ledit liant sont des particules de MOF.
- [Revendication 5] Produit à base de MOF selon l'une des revendications précédentes, dans lequel lesdites particules en un matériau céramique autre que la boehmite, sont des particules d'un matériau choisi parmi  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SiC$ ,  $C$ .
- [Revendication 6] Produit à base de MOF selon l'une des revendications précédentes, ledit produit consistant essentiellement en des particules liées par un liant, ledit liant consistant essentiellement en de la boehmite et une alumine hydratée, les particules étant de préférence essentiellement des particules de MOF.
- [Revendication 7] Produit à base de MOF selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les particules de MOF sont des particules d'un MOF ou un mélange d'au moins deux populations de particules de MOF choisies parmi MOF-0, MOF-2, MOF-3, MOF-4, MOF-5, MOF-6, MOF-7, MOF-8, MOF-9, MOF-11, MOF-12, MOF-20, MOF-25, MOF-26, MOF-31, MOF-32, MOF-33, MOF-34, MOF-36, MOF-37, MOF-38, MOF-39, MOF-47, MOF-49, MOF-69a, MOF-69b, MOF-74, MOF-101, MOF-102, MOF-107, MOF-108, MOF-110, MOF-177, MOF-j, MOF-n, IRMOF-1, IRMOF-2, IRMOF-3, IRMOF-4, IRMOF-5, IRMOF-6, IRMOF-7, IRMOF-8, IRMOF-9, IRMOF-10, IRMOF-11, IRMOF-12, IRMOF-13, IRMOF-14, IRMOF-15, IRMOF-16, IRMOF-17, IRMOF-18, IRMOF-19, IRMOF-20, AS16, AS27-2, AS32, AS54-3, AS61-4, AS68-7, BPR43G2, BPR48A2, BPR49B1, BPR68D10, BPR69B1, BPR73E4, BPR76D5, BPR80D5, BPR92A2, BPR95C5,

UiO-66, UiO-67, UiO-68, NO13, NO29, NO305, NO306A, NO330, NO332, NO333, NO335, NO336, HKUST-1, MIL-100 et MIL101.

[Revendication 8] Produit à base de MOF selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la plus grande dimension dudit produit est inférieure à 100 mm et/ou la plus petite dimension dudit produit selon un plan perpendiculaire à la direction de sa plus grande dimension est supérieure à 100 micromètres.

[Revendication 9] Procédé d'obtention d'un produit à base de MOF selon l'une des revendications précédentes, comprenant les étapes suivantes :

a) mélange de matières premières pour former une charge de départ, ladite charge de départ comportant une poudre de MOF ou un mélange d'au moins deux poudres de MOF, une poudre de boehmite et optionnellement une poudre d'un autre matériau céramique,

la quantité de boehmite étant telle que le rapport massique de la quantité de boehmite sur la quantité totale i) de boehmite, ii) de la ou des poudre(s) de MOF et iii) éventuellement de la poudre dudit autre matériau céramique est supérieur ou égal à 1% et inférieur ou égal à 25%,

la quantité de poudre dudit autre matériau céramique étant telle que le rapport massique de la quantité de ladite poudre sur la quantité totale de la ou des poudre(s) de MOF et éventuellement de la poudre dudit autre matériau céramique est inférieure ou égale à 10%,

b) mise en forme de ladite charge de départ, de manière à obtenir une préforme,

c) optionnellement, séchage de ladite préforme,

d) traitement thermique de ladite préforme à une température inférieure à la température de dégradation du MOF ou à la plus faible température de dégradation des MOFs.

[Revendication 10] Procédé d'obtention d'un produit à base de MOF selon la revendication précédente, dans lequel le rapport massique de la quantité de boehmite sur la quantité totale i) de boehmite, ii) de la ou des poudre(s) de MOF et iii) de la poudre optionnelle dudit autre matériau céramique est supérieur ou égal à 3% et inférieur ou égal à 13%.

[Revendication 11] Procédé d'obtention d'un produit à base de MOF selon l'une des revendication 9 ou 10, dans lequel la charge de départ ne contient pas de poudre de matériau céramique autre que la boehmite.

[Revendication 12] Procédé d'obtention d'un produit à base de MOF selon l'une des revendication 9 à 11, dans lequel la boehmite de la charge de départ est

- peptisée.
- [Revendication 13] Procédé d'obtention d'un produit à base de MOF selon l'une des revendications 9 à 12, dans lequel la charge de départ est constituée de la ou des poudre(s) de MOF, la boehmite, la poudre optionnelle dudit matériau céramique autre que la boehmite, un solvant, un acide, un liant organique, un plastifiant, un lubrifiant et des particules porogènes.
- [Revendication 14] Procédé d'obtention d'un produit à base de MOF selon l'une des revendications 9 à 13, comportant une étape c) de séchage.
- [Revendication 15] Procédé d'obtention d'un produit à base de MOF selon l'une des revendications 9 à 14, dans lequel la température maximale atteinte lors de l'étape d) de traitement thermique est supérieure à la température de dégradation du MOF moins 170°C ou à la plus faible température de dégradation des MOFs moins 170°C et inférieure à la température de dégradation du MOF moins 5°C ou à la plus faible température de dégradation des MOFs moins 5°C.
- [Revendication 16] Dispositif comportant un produit selon l'une des revendications 1 à 8, ledit dispositif étant choisi parmi un dispositif de filtration des liquides, dispositif de filtration des gaz, dispositif de stockage des liquides, dispositif de stockage des gaz, support de catalyseur.