

Raport de activitate pentru implementarea proiectului

TE – PN-III-P1-1.1-TE-2019-1447

Metanarea CO₂ folosind catalizatori cu structură mezoporoasă ordonată pe bază de / derivați din MOF-uri Acronim: CO₂-OMC

Faza 1 & 2 - Sinteza și caracterizarea structurilor MOF(Al) și a catalizatorilor de Ni pe bază de / derivați din MOF(Al)

Rezumat

În cadrul primei etape de implementare a proiectului (**Faza 1: noiembrie – decembrie 2020**) s-a efectuat un studiu de literatură privind metodele de sinteză și caracterizare a structurilor metal-organice pe bază de Al (MOF(Al)). În urma acestui studiu au fost selectate 3 tipuri de MOF(Al) din clasa MIL (Materiaux de l'Institut Lavoisier): (a) 1 structură microporoasă, MIL-53, și (b) 2 structuri mezoporoase, MIL-100(Al) și MIL-101-NH₂(Al) pentru a fi sintetizate în mod individual, sau pentru a fi folosite pentru obținerea compozitelor de tipul MOF-Al₂O₃ sau a compușilor derivați din aceste structuri metal-organice.

În cadrul celei de-a doua etape de implementare a proiectului (**Faza 2: ianuarie – decembrie 2021**) s-au desfășurat activități privind: (a) sinteza și caracterizarea structurilor metal-organice pe bază de Al – MOF(Al) selectate în cadrul primei faze a proiectului (MIL-53(Al), MIL-101-NH₂(Al) și MIL-100(Al)); (b) sinteza și caracterizarea compozitelor de tipul MIL-53(Al)-Al₂O₃; (c) sinteza și caracterizarea suportului tip alumină obținut prin termoliza structurilor MOF(Al) sintetizate (derivarea structurilor MOF(Al)); (d) prepararea și caracterizarea catalizatorilor de Ni obținuți fie prin depunerea pe structurile MOF(Al) sintetizate, fie prin derivarea compușilor de tipul Ni@MOF(Al), fie prin depunerea pe alumină obținută prin derivarea MOF(Al). Astfel, s-au obținut structuri MOF(Al) bine definite, iar catalizatorii de Ni preparați prezintă caracteristici promițătoare pentru utilizarea lor în reacția de metanare a CO₂.

Cuprinsul raportului științific și tehnic (RST)

Faza 1 - Studiu de literatură privind metodele de sinteză și caracterizare a structurilor metal-organice pe bază de Al (MOF(Al)).

Faza 2 - Sinteza și caracterizarea structurilor MOF(Al) și a catalizatorilor de Ni pe bază de / derivați din MOF(Al)

1. Introducere.
2. Metode și tehnici experimentale.
3. Sinteza și caracterizarea structurilor MOF(Al): MIL-53(Al), MIL-101-NH₂(Al), MIL-100(Al).
 - 3.1. MIL-53(Al)
 - 3.2. MIL-101-NH₂(Al)
 - 3.3. MIL-100(Al).
4. Sinteza și caracterizarea compozitelor MIL-53-Al₂O₃.
5. Derivarea structurilor MOF(Al)
6. Catalizatori de Ni folosind structurile MOF(Al) sintetizate
 - 6.1. Catalizatori de tipul Ni@MOF(Al).
 - 6.2. Catalizatori de tipul Ni@Al₂O₃[Ni@MOF(Al)].
 - 6.3. Catalizatori de tipul Ni/Al₂O₃[MOF(Al)].

7. Concluzii.
8. Rezultate și diseminarea lor.

Concluzii

Obiectivul acestei etape a proiectului fiind obținerea unor catalizatori de Ni pe bază de MOF(Al) sau derivați din MOF(Al), s-a urmărit (a) obținerea unor structuri MOF(Al) cu proprietăți structurale și texturale bune; (b) obținerea unor compozite MOF-Al₂O₃ cu stabilitate termică sporită; (c) obținerea unor structuri derivate din MOF(Al) prin termoliza acestora în aer, pentru ca mai apoi aceste materiale să fie folosite drept suport catalitic pentru dispersarea eficientă a nanoparticulelor de Ni.

Structurile MOF(Al) sintetizate sunt din familia MIL, fie structuri metal-organice microporoase – MIL-53(Al), fie structuri mezoporoase – MIL-101-NH₂(Al), fie MIL-100(Al). Dintre aceste structuri, **MIL-53(Al)** sintetizat fie prin metoda clasică la 220°C timp de 72 h, fie la 190°C, cu un timp de sinteză redus de 6 ori, sau **MIL-100(Al)** au fost obținute de o calitate foarte bună, confirmat fiind de difracția de raze X sau de izotermele de adsorbție-desorbție a N₂. În plus, compozite din categoria **MIL-53(Al)-Al₂O₃**, cu diverse cantități de MIL-53(Al) depus pe granulele de alumină, au fost obținute prin utilizarea unor rapoarte diferite între reactanți (diverse rapoarte alumină:H₂BDC).

Prin derivarea MOF(Al) sintetizate la 600°C cu diverse viteze de creștere a temperaturii, s-au obținut alumine cu proprietăți texturale diferite între ele, dar care păstrează într-o bună măsură volumul specific al porilor MOF(Al) de pornire. Din punct de vedere al porozității structurile MOF(Al) derivate prezintă o distribuție a porilor mult mai largă față de cea a structurilor metal-organice de pornire, fiind distince 2 regiuni: mezopori mici (sub 6 nm) sau mezopori medii și mari (10 – 50 nm). Față de alumina comercială, porozitatea probelor de alumină obținute prin derivarea MOF(Al) este mult îmbunătățită. Din categoria Al₂O₃[MOF(Al)] se disting în mod special probele **Al₂O₃[MIL-53(Al).190.12]** obținute prin derivarea MIL-53(Al) obținut din azotat de aluminiu la 190°C, timp de 12 h, datorită proprietăților texturale.

Pentru obținerea catalizatorilor de Ni pe bază de MOF(Al) sau derivați din aceștia, s-au urmărit 3 strategii: (a) depunerea Ni prin impregnare clasică pe structuri MIL-53(Al) sau MIL-53(Al)-Al₂O₃ pentru a obține catalizatori de tipul **Ni@MOF(Al)**; (b) derivarea Ni@MOF(Al) obținute fie prin metoda impregnării, fie prin metoda cu 2 solvenți, pentru a obține catalizatori de tipul **Ni@Al₂O₃[Ni@MOF(Al)]**; (c) derivarea MOF(Al) și depunerea ulterioară a nanoparticulelor de Ni prin metoda impregnării clasice, urmată de reducerea în H₂ la 650°C, obținându-se catalizatori de tipul **Ni/Al₂O₃[MOF(Al)]**. În toate cele 3 situații s-au obținut catalizatori cu o dispersie bună a Ni pe suport, în special pentru catalizatorii derivați din MOF(Al) care prezintă o distribuție foarte îngustă a nanoparticulelor de Ni (în jur de 5 nm). Caracterizarea funcțională a acestora demonstrează o activare bună atât a CO₂, cât și a H₂, reactanții în procesul de metanare vizat, ceea ce indică înspre o activitate catalitică bună a acestor catalizatori în acest proces.

Rezultatele obținute în cadrul acestei faze sunt:

(1) Metode – (a) metodă de sinteză pentru structuri MOF(Al): MIL-53(Al), MIL-100(Al), MIL-101-NH₂(Al); (b) metodă de sinteză pentru compozite de tipul MIL-53-Al₂O₃ obținute prin templating macrostructural; (c) metodă de sinteză pentru catalizatori Ni@Al₂O₃[Ni@MOF(Al)] obținuți prin termoliza Ni@MOF(Al); (d) metodă de sinteză pentru catalizatori Ni/Al₂O₃[MOF(Al)] obținuți prin termoliza MOF(Al), urmată de incorporarea nanoparticulelor de Ni.

(2) Produse – eșantioane de (a) structuri metal-organice de tipul MOF(Al): MIL-53(Al), MIL-100(Al), MIL-101-NH₂(Al); (b) compozite de tipul MIL-53-Al₂O₃; (c) catalizatori de tipul Ni@Al₂O₃[Ni@MOF(Al)] și Ni/Al₂O₃[MOF(Al)], caracterizați structural, morfologic și/sau funcțional.

(3) **Raport științific și tehnic** care cuprinde rapoartele de experimentare pentru prepararea și caracterizarea structurilor MOF(Al), a compozitelor MIL-53-Al₂O₃, a catalizatorilor de tipul Ni@Al₂O₃[Ni@MOF(Al)] sau Ni/Al₂O₃[MOF(Al)].

Diseminarea rezultatelor obținute în cadrul acestei etape a proiectului s-a făcut prin:

(1) **pagina web** a proiectului care cuprinde rezumatul acestuia, obiectivele, echipa de implementare, rezultate obținute, etc. (<https://www.itim-cj.ro/PNCIDI/co2omc/en/co2-omc-english/>)

(2) lucrări prezentate la **conferințe internaționale**:

- M. Mihet, O. Grad, A. Turza, M. Dan, M. Suci, M.D. Lazar – MIL-53-alumina composites as alternative in the methanation of CO₂, 13th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-13), Sant Feliu de Guixols, Spain, 24-30 September, **2021** (oral presentation).
- O. Grad, A. Turza, M. Suci, M.D. Lazar, M. Mihet – MOF(Al) based catalysts for CO₂ methanation, 13th International Conference on Processes in Isotopes and Molecules (PIM 2021), Cluj-Napoca, Romania, 22-24 September, **2021** (oral presentation).
- A. Sonica, O. Grad, A. Turza, S. Porav, M. Mihet – MOF-Al₂O₃ composites for catalytic applications, 9th European Young Engineers Conference, Warsaw, Poland, 19-21 April **2021** (oral presentation).

(3) **lucrări publicate**:

- O. Grad, G. Blanita, M.D. Lazar, M. Mihet* – „Methanation of CO₂ Using MIL-53-Based Catalysts: Ni/MIL-53–Al₂O₃ versus Ni/MIL-53”, *Catalysts*, **2021**, 11(11) 1142. <https://doi.org/10.3390/catal11111412>

09.12.2021

Director proiect

Dr. Maria Miheț