

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 3 - Determinarea activității catalitice a catalizatorilor de Ni pe bază de MOF(Al) sau derivați din MOF(Al) în reacția de metanare a CO₂

Rezumat

În cadrul celei de-a treia etape de implementare a proiectului s-au desfășurat activități privind (a) determinarea activității catalitice în reacția de metanare a catalizatorilor pe bază de MOF-uri, de tipul Ni@MOF(Al) sau Ni@MOF(Al)-Al₂O₃; (b) determinarea activității catalitice în reacția de metanare a catalizatorilor derivați din MOF-uri, de tipul Ni@Al₂O₃[Ni@MOF(Al)], sau Ni/Al₂O₃[MOF(Al)]; (c) teste de stabilitate pentru 24 h a celor mai activi catalizatori din cele două categorii investigate; (d) corelarea activității catalitice cu proprietățile structurale, texturale și funcționale ale catalizatorilor; (e) determinarea condițiilor optime pentru reacția de metanare a CO₂ (catalizator, temperatură, etc).

Cuprinsul raportului științific și tehnic (RST)

1. Introducere.
2. Metode și tehnici experimentale. Set-up experimental.
3. Activitatea catalitică a catalizatorilor *pe bază de* MOF-uri: Ni@MOF(Al) și Ni@MOF(Al)-Al₂O₃.
 - 3.1. Influența temperaturii
 - 3.2. Stabilitatea catalizatorilor
4. Activitatea catalitică a catalizatorilor *derivați* din MOF-uri: Ni@Al₂O₃[Ni@MOF(Al)], sau Ni/Al₂O₃[MOF(Al)].
 - 4.1. Influența temperaturii
 - 4.2. Stabilitatea catalizatorilor
5. Concluzii.
6. Rezultate și diseminarea lor.

Concluzii

Obiectivul acestei etape a proiectului fiind determinarea performanțelor catalitice ale catalizatorilor sintetizați – studiu comparativ în reacția de metanare (instalație experimentală, teste catalitice în condiții diferențiale și integrale, teste de stabilitate, dezactivare, etc)., s-a urmărit studierea influenței temperaturii asupra performanțelor catalitice a acestora (conversia CO₂ și selectivitatea în CH₄), precum și corelarea activității catalitice cu proprietățile structurale, texturale și funcționale ale catalizatorilor. S-au evidențiat următoarele concluzii:

1. Catalizatorii derivați din MOF(Al) prezintă cele mai bune performanțe catalitice în reacția de metanare a CO₂. Dintre acești catalizatori, cei obținuți prin derivarea Ni@MOF(Al) sunt mai activi față de cei obținuți prin impregnarea aluminei obținute prin derivarea MIL-53(Al), Ni/Al_{MIL-53}.
2. Dintre catalizatorii pe bază de MOF-uri, catalizatorii obținuți prin depunerea Ni pe compozitele MIL-53(Al)-Al₂O₃ prezintă cea mai bună activitate catalitică, pe tot domeniul de temperatură investigat. Cu toate acestea toți catalizatorii pe bază de MOF-uri sunt stabili pe toată perioada de timp investigată.

3. MIL-53(Al) obținut prin sinteză solvotermică la 190°C și 12h, față de 220°C, 72 h (sinteza clasică) este mai avantajos pentru obținerea catalizatorilor derivați, oferind proprietăți structurale, dar mai ales funcționale cu o contribuție importantă în îmbunătățirea activității catalitice a acestora în reacția de metanare.
4. Folosirea MIL-53(Al)(as) pentru obținerea Ni/Al_{MIL-53(as)} este foarte avantajoasă din 2 motive: (a) catalizatorul obținut are cea mai bună activitate catalitică între cei preparați prin impregnarea aluminei obținute derivând MIL-53(Al), iar (b) nu doar metoda de sinteză pentru MIL-53(Al) este mult mai avantajoasă, dar derivarea MOF-ului (as), evitând astfel etapa de activare, consumatoare de timp și energie, aduce un beneficiu economic suplimentar.
5. Pentru obținerea catalizatorilor pe bază de MOF-uri, MIL-53(Al) sintetizat prin metoda clasică este potrivit, catalizatorii preparați pe baza lui prezentând o activitate catalitică mai bună față de cei obținuți folosind MIL-53(Al)_{190.12}.

Rezultatele obținute în cadrul acestei faze sunt:

- (1) **Raport științific și tehnic** care cuprinde rezultatele de activitate catalitică pentru catalizatorii pe bază de MOF-uri (Ni@MIL-53(Al)_{190.12}, Ni@MIL-53(Al)_{220.72}, Ni@MIL-53(Al)-Al₂O₃₋₍₁₋₁₎, Ni@MIL-53(Al)-Al₂O₃₋₍₂₋₁₎, Ni@MIL-53(Al)-Al₂O₃₋₍₄₋₁₎) și derivați din MOF-uri (Ni@Al₂O_{3-[D-Ni@M53-190.12]}, Ni@Al₂O_{3-[D-Ni@M53-220.72]}, Ni@Al₂O_{3-[D-Ni@MIL-100]}, Ni/Al_{MIL-53(as)}, Ni/Al_{MIL-53(tt)}) testați în reacția de metanare a CO₂ (influența temperaturii, stabilitate, etc.)

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/PNCDI/co2omc/en/co2-omc-english/>)

(2) **articole:**

- Oana Grad, Angela M. Kasza, Alexandru I. Turza, Monica Dan, Lucian Barbu-Tudoran, Mihaela D. Lazar, and Maria Mihet*, articol privind catalizatori derivați din MIL-53(Al) pentru metanarea CO₂, în evaluare la *J. Environ. Chem. Eng.* (FI = 7,968)

(3) **brevete:**

- Cerere brevet A/00639 din 17.10.2022 - *Procedeu de obținere a compozitelor MIL-53(Al)-alumină cu diferite grade de depunere a structurii metal-organice MIL-53(Al)*, autori: Oana Grad, Alexandru I. Turza, Angela M. Kasza, Monica Dan, Mihaela D. Lazar, Maria Mihet

(4) lucrări prezentate la **conferințe internaționale:** (2 prezentări orale + 3 prezentări poster)

- Oana Grad, Angela M. Kasza, Alexandru Turza, Lucian Barbu-Tudoran, Mihaela D. Lazar, Maria Mihet* – *MOF derived Ni catalysts for CO₂ methanation*, 13th International Symposium of the Romanian Catalysis Society, RomCat2022, 20-24 Iunie, 2022, Băile Govora, România (**oral presentation**).
- Angela M. Kasza*, Oana Grad, Alexandru Turza, Monica Dan, Maria Suci, Mihaela D. Lazar, Maria Mihet* – *MIL-53(Al)-alumina composites with different structural properties – CO₂ methanation as case study*, 13th International Symposium of the Romanian Catalysis Society, RomCat2022, 20-24 June, 2022, Băile Govora, Romania (**poster presentation**).

- Oana Grad*, Angela Kasza, Alexandru Turza, Mihaela D. Lazar, Maria Mihet – *Synthesis of MIL-53(Al)-based catalysts for the methanation of CO₂*, 1st Forum of Young Researchers on Heterogeneous Catalysis, YOURHETCAT2022, 11-13 July, Szeged, Hungary (**oral presentation**).
- Angela M. Kasza*, Oana Grad, Alexandru Turza, Maria Suciu, Maria Mihet* – *Methanation of CO₂ using MOF(Al)-derived Ni catalysts*, 1st Forum of Young Researchers on Heterogeneous Catalysis, YOURHETCAT2022, 11-13 July, Szeged, Hungary (**poster presentation**)
- Maria Mihet*, Angela M. Kasza, Oana Grad, Alexandru I. Turza, Mihaela D. Lazar – *CO₂ methanation using MOF(Al)-based / -derived Ni catalysts*, 8thEuChemS Chemistry Congress (ECC8), 28 August – 01 Septembrie, 2022, Lisbon, Portugal (**poster presentation**).

28.10.2022

Director proiect

Dr. Maria Miheț