

STUDIUL INFLUENTEI STRUCTURII POROASE SI A DISTRIBUTIEI TARIEI ACIDE A CATALIZATORILOR ZEOLITICI ASUPRA PROCESULUI DE ALCHILARE A FENOLULUI

Marea provocare a catalizei secolului al XXI-lea este „proiectarea” proprietatilor catalizatorilor zeolitici în vederea controlarii activitatii si selectivitatii acestora în procese catalitice specifice. Fiecare sistem de pori al unei structuri zeolitice „joaca” un rol catalitic specific, în functie de aciditatea dezvoltata în interiorul acestuia si de marimea si forma porilor. Distributia centrelor active în structura cristalelor zeolitilor cu topologie MWW, sintetizati prin metoda hidrotermala în conditii dinamice (metoda clasica), a fost intens studiata si s-a determinat rolul catalitic important al centrelor active aflate la exteriorul cristalelor. Maxim 17 % din totalul atomilor de aluminiu sunt distribuiti la exteriorul cristalelor MWW prin sinteza hidrotermala clasica. În literatura nu exista date relatate despre distributia centrelor active în cazul sintezei zeolitilor MWW în conditii hidrotermale în regim static, regim care impune un alt mecanism de cristalizare. De asemenea, sunt foarte putin cunoscute proprietatile zeolitilor MWW obtinuti prin metoda substitutiei izomorfe, metoda descoperita recent pentru sinteza zeolitilor înalt siliciosi. Aceasta metoda presupune sinteza unui material MWW de tip borosilicat (ERB-1), urmata de îndepartarea borului prin tratament acid si apoi substitutia în locurile ramase vacante în structura zeolitica cu atomi de aluminiu, obtinând un material MWW de tip aluminosilicat (MCM-22).

Scopul acestei teze a fost optimizarea sintezei zeolitilor MWW înalt siliciosi prin metoda substitutiei izomorfe si investigarea influentei diferitelor conditii de sinteza asupra aciditatii si porozitatii cristalelor zeolitice, în principal asupra distributiei atomilor de aluminiu în sistemele de pori. Materialele zeolitice Al-MWW au fost sintetizate utilizând metoda hidrotermala (pentru zeolitii cu raportul Si/Al < 50) si metoda substitutiei izomorfe (pentru zeolitii cu raportul Si/Al > 50). Pentru cea de-a doua metoda au fost folosite diferite compozitii ale zeolitilor ERB-1 si diferite proceduri pentru aluminare. Catalizatorii sintetizati au fost caracterizati prin tehnicile: ICP-AES, DRX, IR, fizisorbtia azotului, SEM, NH₃-TPD, ²⁷Al-MAS-RMN si XPS. S-au folosit doua reactii-test, alchilarea fenolului cu *tert*-butanol în faza lichida si alchilarea fenolului cu trimetilbenzen în faza gazoasa, reactii a caror distributii ale produsilor de reactie sunt puternic influentate de aciditatea si porozitatea catalizatorului folosit. Drept materiale de referinta în reactiile-test au fost folositi catalizatori a caror aciditate si porozitate sunt foarte bine cunoscute: zeolitii FAU dealuminati (USY) si solidele mezoporoase Al-SBA-15, pentru prima reactie si zeolitii MOR, pentru cea de-a doua. Pentru o mai buna cunoastere a chimiei materialelor MWW sintetizate acestea au fost testate si în alte reactii catalitice de interes industrial: oligomerizarea etenei, izomerizarea *n*-butanului si obtinerea derivatilor de *trans*-stilben.

Atomii de aluminiu se insereaza într-un procent mai mare la exteriorul cristalelor zeolitice MWW în conditii hidrotermale statice, comparativ cu conditiile dinamice. Catalizatorul MCM-36, obtinut pentru prima oara din precursorul zeolitic MWW sintetizat în conditii statice, ofera cea mai mare activitate catalitica în seria materialelor zeolitice MWW. Conditii optime necesare sintezei zeolitilor MWW prin substitutie izomorfa sunt cele hidrotermale, si anume: 150 °C, 5 zile si 49 rpm, procedeul refluxului nefiind favorabil aluminarii. Prin metoda substitutiei izomorfe atomii de aluminiu sunt inserati în principal în canalele sinusoidale din arhitectura MWW, oferind astfel posibilitatea unei *para*-selectivitati crescute. Prezenta ionilor de Na⁺ în structura precursorului deboronat ERB-1 are un impact crescut asupra stabilitatii structurii MWW la tratamentele de deboronare si favorizeaza aluminarea la exteriorul cristalelor zeolitice.

Rezultatele cercetarilor din cadrul tezei de doctorat s-au concretizat în 9 lucrari publicate în reviste stiintifice de specialitate si 11 participari la conferinte internationale si nationale, dupa cum urmeaza: 4 articole publicate în reviste cotate ISI, 2 articole publicate în reviste incluse în BDI, 1 articol într-o revista cota CNCSIS, 2 lucrari publicate în volumele unor manifestari stiintifice recunoscute, 7 participari la conferinte internationale si 4 participari la sesiuni stiintifice nationale. De asemenea, rezultatele obtinute în cadrul tezei au fost valorificate în 3 proiecte de cercetare-dezvoltare. Exista si o depunere de brevet la Comissariat d'Energie Atomique, Saclay (Paris, Franta). În continuare sunt prezentate selectiv lucrarile publicate.

1. M. Lallemand, **O. A. Rusu**, E. Dumitriu, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Applied Catalysis A: General* 338 **2008** 37 - 43.
2. M. Lallemand, **O. A. Rusu**, E. Dumitriu, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 174 **2008** 1139 - 1142.
3. N. Kumar, **O. A. Rusu**, P. Seelam, T. Heikkilä, V.-P. Lehto, H. Karhu, Tapio Salmi, Dmitry Yu. Murzin, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 172 **2007** 153 - 156.
4. **O. A. Rusu** and E. Dumitriu, *Environmental Engineering and Management Journal* vol. 2 No. 4 **2003** 273 - 302.
5. Thu-Hoa Tran-Thi et **Oana Alice Rusu**, *Procédé de synthèse verte*, date de priorité: 6 août 2008, CEA-Saclay (Paris, Franta).
6. **O. A. Rusu**, A. Simon-Masseron, E. Dumitriu, *Bulletin of Polytechnic Institute of Iasi Tom LI (LV) Fasc. 1-2* **2005** 59-71.
7. E. Dumitriu, V. Hulea, **O. A. Rusu**, *Bulletin of Polytechnic Institute of Iasi* 49 (53) **2003** 65-71.
8. V. Hulea, F. Fajula, **O. A. Rusu**, A. Cojocariu, S. Oprea, *Progress in Catalysis (cod CNCSIS: 402) Vol. 15 No. 1-2* **2006** 23-30.
9. T.-H. Tran-Thi, **O. A. Rusu** and E. Dumitriu, *2nd International Green Process Engineering Congress and the European Process Intensification Conference*, 14 - 17 June 2009, Venice, Italy - oral presentation.
10. M. Lallemand, **O. A. Rusu**, E. Dumitriu, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *4th International FEZA Conference*, 2 - 6 September **2008**, Paris, France - PII-H18 Poster Session II.
11. **O. A. Rusu**, T.-H. Tran-Thi, E. Dumitriu, N. Kumar, T. Salmi, D. Yu. Murzin, *Europacat VIII 2007*, 26 - 31 August **2007**, Turku/Abo, Finland - poster.
12. N. Kumar, **O. A. Rusu**, P. Seelam, T. Heikkilä, V.-P. Lehto, H. Karhu, T. Salmi, D. Yu. Murzin, *The Vth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology*, 23 - 28 July **2006**, Tokyo, Japan - oral presentation.
13. **O. A. Rusu**, E. Dumitriu, N. Kumar, T. Salmi, D. Yu. Murzin, *European Marie Curie Conference 2005*, 28-30 September 2005, Tuscany (Pisa/Livorno), Italy - poster.