

Teza cotutelă între:

Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” Iași, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului
și Université Montpellier 2, Franta

Titlul tezei:**Materiale mezostructurate cu aplicații în oxidarea catalitică: Optimizarea sintezei și a performanțelor catalitice****Autor:**

ing. Ana Mihaela Cojocariu

Conducători științifici:

Prof.univ.dr.ing. Emil Dumitriu

Prof.univ.dr.ing. Vasile Hulea

Susținere: 21 mai, ora 11, Sala de Consiliu FICPM

Abstract:

Obiectivul acestei teze a constat în optimizarea sintezei și a performanțelor catalitice ale materialelor cu Ti în reacția de oxidare cu H_2O_2 a mai multor compuși organici. Partea originală a acestei teze constă în prepararea de oxizi micști SiO_2-TiO_2 printr-un procedeu sol-gel nehidrolitic și folosirea acestuia în cataliza reacțiilor de sulfoxidare, epoxidare a olefinelor, precum și a hidrocarburilor aromatice și fenolilor.

Prin varierea parametrilor de sinteză s-au obținut oxizi micști cu diferite proprietăți de compoziție și textură. Cel mai reușit material (volum poros de $2,5cm^3/g$, suprafață specifică de $1215m^2/g$ și mezopori cu diametrul mediu de 8,2nm, dispersie bună a atomilor de Ti în rețea) a fost obținut în sintezele realizate la $150^\circ C$, timp de 6 zile, pentru o concentrație inițială în Ti de 6%.

Pentru a avea elemente de comparație în reacția de oxidare, am preparat și caracterizat materiale mezostructurate de tip Ti-MCM-41 și Ti-MCM-48, precum și titanosilicalitul microporos TS-1. Materialele de tip Ti-MCM-41 și Ti-MCM-48 au prezentat structuri mezoporoase ordonate (hexagonală și respectiv cubică), stabile termic, Ti fiind încorporat în rețeaua silică în principal în coordinație tetraedrică. Aceste materiale prezintă proprietăți texturale comparabile cu cele publicate în literatură.

Oxizii micști SiO_2-TiO_2 au dovedit o activitate catalitică remarcabilă în reacțiile de oxidare cu apă oxigenată a mai multor molecule model, reprezentative pentru diferite clase de compuși organici: antracen, ciclooctenă, stiren, α -naftol, tetrahidrotiofen (THT), metilfenil sulfură (MFS), difenil sulfură (DFS), dibenzotiofen (DBT), benzotiofen (BT) și 4,6-dimetil-dibenzotiofen (4,6-DMDBT). Aceste rezultate sunt contribuția cumulată a activității intrinseci dovedită de centrele catalitice de Ti și a prezenței mezoporilor, care favorizează circulația moleculelor voluminoase (de ex. DBT sau antracen) spre centrul catalitic. Pentru toate substraturile organice, reacțiile de oxidare au avut loc cu conversii semnificative și selectivități bune. De asemenea, eficiența față de H_2O_2 a fost bună.

Un avantaj major al oxizilor micști SiO_2-TiO_2 este faptul ca ei sunt capabili să catalizeze reacții de oxidare cu soluții apoase de apă oxigenată la temperaturi relativ joase ($20-70^\circ C$), obținându-se conversii maxime chiar pentru un raport stoichiometric substrat: H_2O_2 . Aceste rezultate ne arată că pentru eventuale aplicații nu este nevoie de un exces de apă oxigenată. În plus, acest material s-a dovedit stabil la reciclare și nu a fost observată apariția fenomenului de leaching, oxidarea având loc în mediu eterogen.