



**UNIVERSITATEA TEHNICA "GHEORGHE ASACHI" DIN
IASI FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICA SI
PROTECTIA MEDIULUI**



Ing. Alexandru Chirieac

**Hidrogenarea chemoselectiva a compusilor carbonilici nesaturati
in prezenta catalizatorilor eterogeni**

- REZUMAT TEZA DE DOCTORAT-

Conducator stiintific

Prof. Dr.Ing. Emil Dumitriu

Iasi, 2011

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că în ziua de în **Sala de consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului din Iași, Bdul. D. Mangeron nr. 73**, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat, cu titlul „**Hydrogenarea chemoselectivă a compuşilor carbonilici nesaturați în prezența catalizatorilor eterogeni**”, elaborată de domnul inginer **Alexandru Chiriac** în vederea conferirii titlului științific de doctor inginer.

Comisia de doctorat este formată din:

Prof. univ. dr. ing. IOAN MAMALIGA Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași	președinte
Prof. univ. dr. ing. EMIL DUMITRIU Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași	conducător științific
Prof. univ. dr. ing. CARMEN TEODOSIU Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași	referent oficial
Prof. univ. dr. chim. ALEXANDRA IORDAN Universitatea „Al.I.Cuza” Iași	referent oficial
Prof. univ. dr. chim. MIRCEA PALAMARU Universitatea „Al.I.Cuza” Iași	referent oficial

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat, cu rugămintea de a ne comunica în scris aprecierile și observațiile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat

RECTOR,

Prof. univ. dr. ing. Ion Giurma



Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagiț

Cuprins

Introducere	6
<u>Capitolul I. STUDIU DE LITERATURA</u>	
I.1. HIDROGENAREA CHEMOSELECTIVA A COMPUSILOR CARBONILICI α,β-NESATURATI	11
I.1.1. CHIMIA FINA SI HIDROGENAREA CATALITICA	11
I.1.2. HIDROGENAREA CHEMOSELECTIVA A ALDEHIDELOR α, β-NESATURATE	12
<i>Mecanismul reactiei de hidrogenare</i>	18
<i>Chemosorbția substratului</i>	20
<i>Factori care influenteaza selectivitatea catalizatorilor</i>	23
I.2. CATALIZATORI ETEROGENI PENTRU HIDROGENAREA CINAMALDEHIDEI	27
I.2.1. CATALIZATORI METALICI	27
I.2.1.1. Metale nobile	27
I.2.1.2. Metale ne-nobile	32
I.2.1.3. Factori care influenteaza activitatea si selectivitatea catalizatorilor metalici	34
A. <i>Influenta dimensiunii particulelor metalice</i>	34
B. <i>Influenta suportului catalitic</i>	36
C. <i>Influenta promotorilor</i>	37
D. <i>Influenta metodei de preparare a catalizatorilor metalici</i>	38
E. <i>Influenta conditiilor de pretratament</i>	40
I.2.2. CATALIZATORI OXIDICI OMOGENI	41
I.2.3. ALTE TIPURI DE CATALIZATORI	42
Concluzii	43
I.3. NOI SISTEME CATALITICE PENTRU HIDROGENAREA CINAMALDEHIDEI PROPUSE IN ACEASTA TEZA	44
I.3.1. HIDROXIZI DUBLI LAMELARI (HDL)	45
I.3.1.1. Structura hidroxizilor dubli lamelari	45
I.3.1.2. Sinteza hidroxizilor dubli lamelari	47
A. <i>Natura cationilor M(II) si M(III)</i>	47
B. <i>Valoarea raportului x</i>	48
C. <i>Natura anionilor</i>	50
D. <i>Metode de sinteza a hidroxizilor dubli lamelari</i>	50
I.3.1.3. Aplicatii ale hidroxizilor dubli lamelari	52
I.3.2. METALE SUPTATE PE MATERIALE MEZOPOROASE ORDONATE	54
I.3.2.1. MATERIALE MEZOPOROASE ORDONATE	54
A. <i>Sinteza materialelor mezoporoase ordonate</i>	56
B. <i>Materiale mezoporoase de topologie SBA-15</i>	58
I.3.2.2. PREPARAREA CATALIZATORILOR DE TIP METAL DEPUSE PE MATERIALE MEZOPOROASE ORDONATE	61
A. <i>Prepararea catalizatorilor prin impregnare</i>	62
B. <i>Prepararea catalizatorilor prin coprecipitare (CP)</i>	66
C. <i>Prepararea catalizatorilor prin depunere-precipitare (DP)</i>	67
OBIECTIVELE TEZEI	69
<u>Capitolul II. PARTEA EXPERIMENTALA</u>	
II.1. SINTEZA CATALIZATORILOR	71
II.1.1. SINTEZA CATALIZATORILOR DE TIP HDL	71

II.1.1.1. Sinteza seriei MgCuNiAl	71
II.1.1.2. Sinteza seriei ZnCuNiAl	72
II.1.2. SINTEZA CATALIZATORILOR (BI)METALICI PE SUPORT	72
II.1.2.1. SINTEZA SUPORTURILOR CATALITICE	72
II.1.2.2. SINTEZA CATALIZATORILOR	73
II.1.2.2.1. Prepararea catalizatorilor (bi)metalici prin metoda impregnarii	73
II.1.2.2.2. Prepararea catalizatorilor (bi)metalici prin metoda CP	74
II.1.2.2.3. Prepararea catalizatorilor (bi)metalici prin metoda DP	76
II.2. METODE DE CARACTERIZARE	77
II.2.1. Analiza elementala	77
II.2.2. Difractia de raze X si DRX in-situ dupa reducere termoprogramata	78
II.2.3. Fizisorbtia azotului	81
II.2.4. Spectroscopia DR UV-Vis	85
II.2.5. Spectroscopia FT-IR	87
II.2.6. Analiza termogravimetrica	89
II.2.7. Microscopia electronica de transmisie (MET)/ Energia de dispersie a razelor X (EDX)	90
II.2.8. Reducerea termoprogramata (TPR)	92
II.2.9. Adsorbtia chimica a hidrogenului	94
II.2.10. Spectroscopia fotoelectronica de raze X (XPS)	95
II.3. TESTE CATALITICE: HIDROGENAREA TRANS – CINAMALDEHIDEI	96
Capitolul III. REZULTATE ORIGINALE	
III.1. SINTEZA, CARACTERIZAREA SI PROPRIETATILE CATALITICE ALE CATALIZATORILOR DE TIP HDL MULTICOMPONENTI	101
III.1.1. SINTEZA SI CARACTERIZAREA PROBELOR DE MgCuNiAl-HDL	101
III.1.1.1. Analiza elementala	101
III.1.1.2. Difractia de raze X	102
III.1.1.3. Fizisorbtia azotului	103
III.1.1.4. Spectroscopia FT-IR	104
III.1.1.5. Spectroscopia DR UV-Vis	105
III.1.1.6. Reducerea termoprogramata	106
III.1.1.7. Analiza termogravimetrica	108
III.1.1.8. Studiul proprietatilor catalitice ale MgCuNiAl-HDL in hidrogenarea cinamaldehydei	109
III.1.1.8.1. Studiul influentei conditiilor de agitare	109
III.1.1.8.2. Studiul influentei temperaturii de reactie	110
III.1.1.8.3. Studiul influentei conditiilor de activare	112
III.1.1.8.4. Studiul influentei raportului molar Cu:Ni	113
III.1.1.8.5. Studiul influentei solventului	115
III.1.1.8.6. Studii de reciclare	119
Concluzii	121
III.1.2. SINTEZA SI CARACTERIZAREA PROBELOR DE ZnCuNiAl-HDL	122
III.1.2.1. Analiza elementala	123
III.1.2.2. Difractia de raze X	123
III.1.2.3. Fizisorbtia azotului	124
III.1.2.4. Spectroscopia FT-IR	126
III.1.2.5. Spectroscopia DR UV-Vis	127
III.1.2.6. Analiza termogravimetrica	128

III.1.2.7.Studiul proprietatilor catalitice ale ZnCuNiAl-HDL in hidrogenarea cinamalhidei	130
Concluzii	131
III.2. SINTEZA, CARACTERIZAREA SI PROPRIETATILE CATALITICE ALE CATALIZATORILOR METALICI PE SUPORT DE SBA-15	132
III.2.1. Studiul influentei gradului de incarcare cu metale	132
III.2.1.1. Sinteza si caracterizarea catalizatorilor	132
A. Difractia de raze X	132
B. Fizisorbtia azotului	134
C. Spectroscopia DR UV-Vis	138
III.2.1.2.Rezultate catalitice	140
Concluzii	143
III.2.2. Studiul influentei temperaturii de calcinare	144
III.2.2.1.Sinteza, caracterizare si rezultate catalitice	144
A. Difractia de raze X	145
B. Microscopia electronica de transmisie, MET/Microanaliza EDX	147
C. Fizisorbtia azotului	150
D. Reducerea termoprogramata	152
E. Chemosorbtia hidrogenului si rezultate catalitice	154
Concluzii	156
III.2.3. Studiul influentei raportului masic Cu:Ni	156
III.2.3.1. Sinteza, caracterizarea catalizatorilor mono- si bimetalici si rezultate catalitice	156
A. Difractia de raze X	157
B. Fizisorbtia azotului	159
C. Microscopia electronica de transmisie, MET/Microanaliza EDX	161
D. Reducerea termoprogramata	163
E. Difractia razelor X in-situ dupa reducere termoprogramata	165
F. Spectroscopia fotoelectronica de raze X	167
G. Chemosorbtia hidrogenului si rezultate catalitice	170
Concluzii	179
III.2.4. Studiul influentei metodei de preparare	180
III.2.4.1. Sinteza si caracterizarea catalizatorilor	180
A. Difractia de raze X	181
B. Fizisorbtia azotului	183
C. Microscopia electronica de transmisie, MET/MicroanalizaEDX	186
D. Reducerea termoprogramata	188
E. Spectroscopia fotoelectronica de raze X	189
F. Difractia razelor X in-situ dupa reducerea termoprogramata	196
G. Microscopia electronica de transmisie, MET/Microanaliza EDX	197
III.2.4.2.Comparatie intre metodele de preparare	198
III.2.4.3.Rezultate catalitice	199
Concluzii	203
CONCLUZII GENERALE	205
Bibliografie	210

INTRODUCERE

Hidrogenarea catalitica este folosita pe scara larga in rafinarii (tratarea petrolului brut, a motorinei, uleiurilor etc.), unde au loc cateva reactii simultane cum ar fi hidrodesulfurarea, hidrogenitrogenarea, hidrodeoxigenarea, hidrodemetalizarea si hidrogenarea aromaticelor si alchenelor (Topsoe et al., 1996). Este de asemenea folosita la scara larga in industria de sinteza organica (Weissermel et al., 1978) pentru chimicale de baza (hidrogenarea benzenului la ciclohexan, a fenolului la ciclohexanol, hidrogenarea nitrobenzenului la anilina etc.), precum si la scara mica in industria chimicalelor fine unde hidrogenarea selectiva a carbonililor intermediari nesaturati este o etapa critica.

Teza este dedicata dezvoltarii de noi catalizatori chemoselectivi pentru hidrogenarea *trans*-cinamaldehydei. In acest scop s-au preparat doua tipuri de catalizatori (i) suportati, prin depunerea unor metale tranzitionale precum Cu si Ni pe un suport mezoporos de tip SBA-15 si (ii) masici, prin inglobarea metalelor Cu si Ni in matrici de HDL de compozitie MgAl si ZnAl.

Pe langa aspectul aplicativ al acestei reactii s-a avut in vedere si cel fundamental in care hidrogenarea CNA este o reactie model pentru evaluarea performantelor catalitice ale diverselor materiale pe baza de metale tranzitionale Cu si Ni.

STUDIU DE LITERATURA

HIDROGENAREA CHEMOSELECTIVA A ALDEHIDELOR α , β -NESATURATE

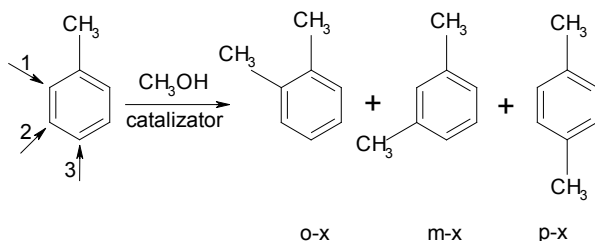
Aspecte generale

In sinteza organica, se definesc trei tipuri de selectivitate: chemoselectivitatea (care tipuri de grupari sau molecule sunt atacate/transformate), regioselectivitatea (in care regiune sau localizare a moleculei se produce transformarea) si stereoselectivitatea (care stereoizomer este produs). In continuare vom detalia intr-o anumita masura acesti termeni.

Regioselectivitatea – este acea forma de selectivitate in care una din directiile de formare sau rupere a legaturii decurge preferential intr-o anumita pozitie fata de toate celelalte directii posibile. De exemplu, in alchilarea toluenului cu metanol sunt posibile trei pozitii pentru introducerea radicalului metil.

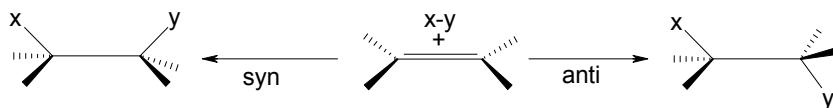
Deci, in acest caz se poate vorbi despre o regioselectivitate daca formarea unei legaturi C-C are loc preferential la una dintre cele trei pozitii posibile: orto, meta sau para.

Reactiile sunt desemnate complet regioselective (100 %) daca discriminarea este completa sau partial regioselectiva (x %) daca produsul de reactie la un centru (de reactie) predomina fata produsele de la celelalte centre de reactie.



Schema 1

Stereoselectivitatea – se refera la formarea preferentiala intr-o reactie chimica a unui stereoisomer fata de altul. Un exemplu simplu este aditia la legatura olefinica:



Schema 2

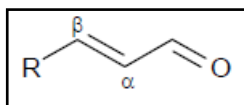
cand, asa cum se observa din schema de mai sus, se pot obtine doi stereoisomeri (*syn* si *anti*). Daca stereoisomerii sunt enantiomeri, fenomenul este desemnat ca enantioselectivitate si este evaluat prin „excesul enantiomer” (e.e., %).

Chemoselectivitatea – este reactia preferentiala a unui reactant cu una din doua sau mai multe grupari functionale diferite ale substratului. Un reactant are o inalta chemoselectivitate daca reactia decurge numai la un numar limitat de grupari functionale diferite.

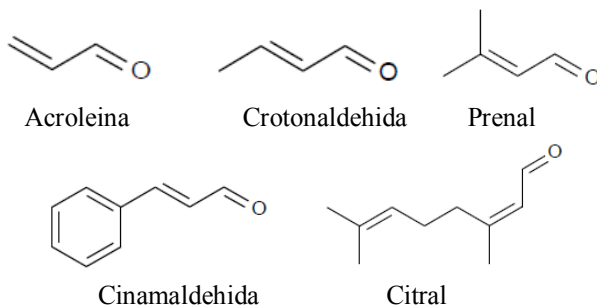
Ilustrativ pentru aceste fenomene este hidrogenarea catalitica a compusilor carbonilici α,β -nesaturati. Astfel hidrogenarea aldehydelor α,β -nesaturate genereaza in prima etapa doua produse principalele de reactie: aldehyde saturate si alcooli nesaturati. Hidrogenarea legaturii C=C este favorizata din punct de vedere termodinamic comparativ cu hidrogenarea legaturii C=O, prin urmare randamentul in obtinerea alcoolului nesaturat este mai scazut. Cu alte cuvinte, se poate spune ca hidrogenarea aldehydelor α,β -nesaturate in prezenta unui catalizator activ in hidrogenare decurge in principal chemoselectiv la gruparea olefinica. Asadar, hidrogenarea preferentiala a

gruparii carbonil reprezinta o provocare interesanta din punct de vedere academic sau din punct de vedere industrial (Mohr et al., 2001).

Dintre aldehydele α,β -nesaturate importante din punct de vedere industrial, si care se intalnesc frecvent in literatura de specialitate, se pot mentiona urmatoarele:



aldehyde α,β -nesaturate



Structura reactantului poate afecta selectivitatile maxime pentru produsele dorite obtinute in reactiile de hidrogenare pe catalizatori eterogeni. Substituentul la legatura dubla etilenica ar putea favoriza selectivitati inalte pentru alcoolii nesaturati (prin prisma impiedicarilor sterice pe care le-ar putea provoca la adsorbtia grupei olefinice pe centrele active de pe suprafata catalizatorului), ceea ce inseamna ca selectivitatile pentru alcoolii nesaturati scad in ordinea urmatoarelor reactanti (Augustine et al., 1997):



desi exista si autori care sustin ca substituentii nu ar avea o influenta puternica asupra chemoselectivitatii.

In Figura 1 este ilustrata schema de reactie pentru hidrogenarea CNA. In prezenta catalizatorilor conventionali bazati pe metale din grupa a VIII-a, aldehydele α,β -nesaturate (de exemplu, CNA) sunt hidrogenate predominant la aldehyde saturate prin reducerea grupei C=C (conducand la HCNA) sau a grupei C=O (conducand la CNOL). Prin urmare, este de dorit de a gasi catalizatori care vor controla selectivitatea prin hidrogenarea preferentiala a grupei C=O (catalizatori chemoselectivi) si pastrarea intacta a dublei legaturi olefinice (Figura1, reactia 1).

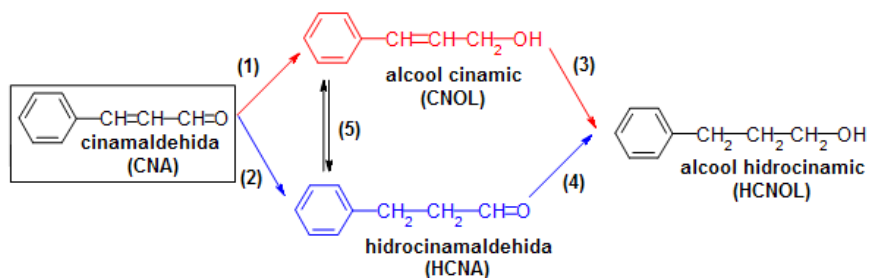


Figura 1. Schema de reactie pentru hidrogenarea cinamaldehydei

Pentru a preveni hidrogenarea consecutiva la alcoolul saturat (reactiile 3 si 4) si izomerizarea alcoolului alilic substituit (reactia 5), catalizatorul ar trebui sa suprima aceste cai. De notat ca toate caile prezentate in Figura 1 sunt termodinamic posibile, totusi hidrogenarea grupei C=C din aldehydele α,β -nesaturate este mai favorizata decat hidrogenarea grupei C=O (Claus et al., 1998). In plus, pe langa legatura carbonil si legatura olefinica, cinamaldehyda contine, de asemenea, un inel aromatic care poate fi la randul sau un centru de reactie. Toate aceste grupari pot fi afectate de transformari chimice diferite de hidrogenare, cum ar fi decarbonilarea, izomerizarea si hidrogenoliza, care pot sa conduca la retele de reactii mai complicate. Aceste reactii nu sunt foarte frecvente si necesita anumite conditii specifice, mult mai severe, pentru a avea loc (Barrault et al., 2004).

Cinamaldehyda este un lichid galbui, cu un miros caracteristic de scortisoara (natural, ea este principala componenta din uleiul de scortisoara). Industrial, ea este produsa aproape exclusiv prin condensarea alcalina a benzaldehydei si acetaldehydei. Cinamaldehyda este utilizata in compozitii pentru a crea arome si parfumuri. In plus, este materia prima in sinteza alcoolului cinamic, hidrocinamaldehydei si a alcoolului hidrocinamic, care au de asemenea aplicatii industriale (Mills et al., 1997).

Alcoolul cinamic este o substanta chimica valoroasa in industria cosmetica pentru excelentele proprietati olfactive si de fixare. Acesta poate fi gasit in mai multe compozitii cu nota florala, cum sunt cele de liliac si zambile, si este o materie prima pentru esteri cinamici. Alcoolul este utilizat ca intermediar in sinteza antibioticelor (exemplu Chloromycetin). Este foarte solicitat de industrie si din acest motiv s-au intreprins studii intense, atat la nivel industrial cat si academic, pentru a realiza conversia selectiva a CNA la CNOL folosind o larga varietate de catalizatori: metale tranzitionale nobile (Pt, Pd, Au

etc) depuse pe diverse suporturi (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 etc), metale tranzitionale nenobile (Ni, Cu, Co etc.), zeoliti, complecsi ai metalelor tranzitionale etc. (Lashdaf et al., 2003).

Hidrocinamaldehida este o materie prima esentiala in productia de acid cinamic, care este important in obtinerea de medicamente, inclusiv ca inhibitori de proteaza, utilizati in tratamentul HIV (Müller et al., 1999). De asemenea, hidrocinamaldehida si derivatele sale sunt folosite ca inhibitori ai radiatiilor UV in cremele de protectie solara, in prepararea ierbicidelor, ca substrat in formarea de fotopolimeri, ca materii prime in sinteza de complecsi heterociclici colorati, in procese de galvanizare a zincului etc.

Mecanismul reactiei de hidrogenare

Aditia hidrogenului molecular (H_2) la o dubla legatura (de exemplu $>\text{C}=\text{C}<$), fara un catalizator, are nevoie de o energie de activare foarte mare datorita energiei necesare pentru disocierea legaturii covalente puternice H-H (436 kJ/mol, in timp ce pentru ruperea legaturii π din gruparea olefinica $\text{C}=\text{C}$ este nevoie doar de cca. 310 kJ/mol). Utilizarea unui catalizator adecvat reduce aceasta bariera prin coborarea energiei de activare deschizand o cale de reactie alternativa.

In orice caz, de la inceput trebuie subliniat ca exista un consens in ceea ce priveste aditia hidrogenului la o legatura nesaturata si anume ca acest proces decurge in trepte si ca nu avem de-a face cu un mecanism concertat.

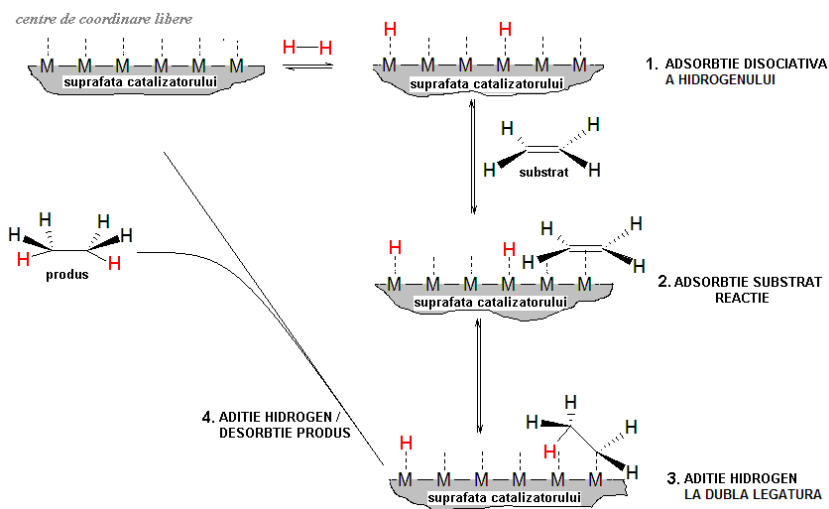


Figura 2. Mecanismul de reactie al hidrogenarii legaturii duble $\text{C}=\text{C}$

Acest lucru inseamna ca prima treapta a oricarui proces de hidrogenare catalitica consta in adsorbtia disociativa a hidrogenului (v. Figura 2) cu formarea speciilor intermediare M-H (scindarea homolitica conduce la formarea dihidrului metalului) sau, foarte rar, cu formarea legaturii M-H si a unui proton (scindare heterolitica). Prin urmare, dupa ce hidrogenul este adsorbit pe suprafata catalitica, moleculele disociaza formand hidrogen atomic. Acum, hidrogenul este foarte reactiv si este apt sa aditioneze la legaturile nesaturate ale substratului adsorbit pe catalizator, asa cum este ilustrat in Figura 2 pentru hidrogenarea legaturii duble $C=C$. Deci, in urmatoarea etapa are loc chemosorbtia substratului in pozitii vecine hidrogenului atomic (pot fi si alte centre de adsorbtie, insa conditia este ca hidrogenul atomic sa migreze pe suprafata si sa ajunga in vecinatatea legaturii duble chemosorbite), urmata de aditia acestuia la legatura olefinica, substratul ramanand legat de suprafata pana cand aditioneaza si cel de-al doilea atom de hidrogen. Molecula saturata se desoarbe iar centrele active de pe suprafata solidului pot intra intr-un nou ciclu catalitic.

Chemosorbtia substratului

Pentru chemosorbtia hidrogenului procesul poate fi simplu imaginat (si a fost confirmat experimental), insa pentru substratul organic, mai ales atunci cand sunt implicate molecule care contin doua duble legaturi, care mai pot fi si diferite ca natura chimica, este important sa se identifice factorii care orienteaza hidrogenarea spre una sau alta dintre acele legaturi, atat pentru a completa imaginea mecanismului prezentat in Figura 2, cat si pentru a intelege factorii care guverneaza in general selectivitatea si care ar putea fi modificati pentru a obtine catalizatorul optim pentru o anumita aplicatie.

In cazul hidrogenarii catalitice, se presupune ca legatura nesaturata reactiva este cea implicata in chemosorbtia pe suprafata catalizatorului. Prin urmare, legarea grupelor $C=C$ si $C=O$ de faza activa, pe suprafata catalizatorului este principalul factor care determina selectivitatea in hidrogenarea aldehydelor α,β -nesaturate.

Figura 3 prezinta o serie de specii adsorbite posibile determinate prin studii spectroscopice si care sunt considerate ca dovedite. In acelasi timp, analiza teoretica a acestor moduri de adsorbtie a relevat, printre altele, ca modurile de adsorbtie $\eta^2-(C,O):di-\sigma$ si $\eta^1-(O):end-on$ au o posibilitate de existenta mai mare decat un complex de forma $\eta^2-(C,O):\pi$.

În timp ce geometria intermediarilor de adsorbție și existența diferitelor legături cu suprafața metalului catalitic par a fi bine stabilite, nu același lucru se întâmplă cu centrele catalitice implicate în formarea diverselor legături propuse.

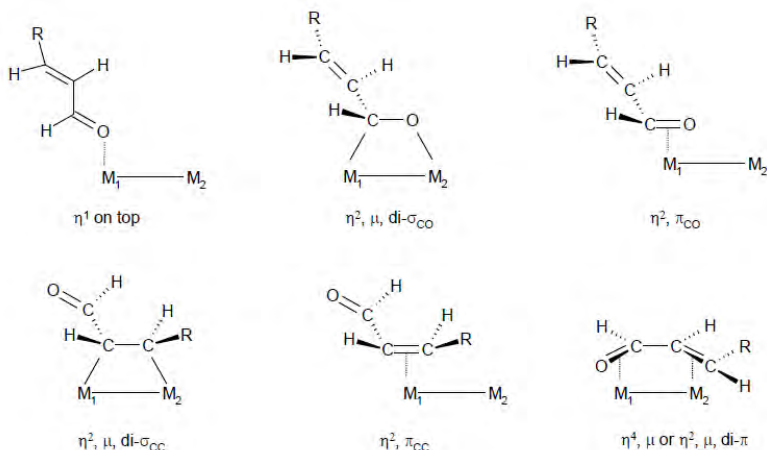


Figura 3. Structuri posibile pentru adsorbția alchidelor α,β -nesaturate

Catalizatorii „clasici” de hidrogenare sunt metalele nobile (grupa platinei) depuse pe suport, Ni-Raney și o serie de metale tranzitoriale ne-nobile precum Ni și Cu, care sunt capabile să activeze hidrogenul în condiții relativ blânde. Deoarece numai atomii de pe suprafață sunt activi, metalul este prezent sub formă de particule foarte mici pentru a genera o suprafață specifică cât mai mare. Din nefericire, chiar astăzi când dispunem de o gamă largă de tehnici perfecționate pentru caracterizarea suprafețelor, nu este încă posibil să caracterizăm, precis și complet, catalizatorii eterogeni la nivel atomic.

Din studii pe modele definite ale suprafețelor, între atomii superficiali se diferențiază cei aflați în terase, muchii și colțuri (Figura 4.) care au 1, 2 sau 3 poziții de coordonare libere și prezintă reactivități diferite. Cu toate eforturile depuse de diversi cercetători, până în prezent nu s-a reușit o diferențiere cantitativă între aceste tipuri de centre. Din acest motiv, catalizatorii sunt aleși pe baze empirice, prin încercări și erori, și uneori nu se pot găsi explicații de ce un catalizator este superior altuia.

Totuși, din rezultatele raportate în literatura de specialitate se desprind cel puțin două observații importante și anume:

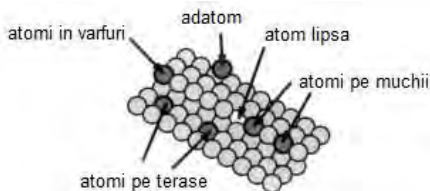


Figura 4. Model de suprafață cu diverse tipuri de atomi

1) – natura metalului și tipul de față cristalină expusă exercită o influență considerabilă asupra modurilor de adsorbție ale substratului și de aici dirijarea reacțiilor catalitice după o direcție sau alta. De exemplu, Delbecq și Sautet (Delbecq și Sautet, 1995) au găsit că în cazul unui catalizator de platina, forma preferată de adsorbție pe față Pt(111) este di- σ , forma planară η^4 se adsoarbe preferențial pe planele (fetele) Pt(100), iar forma η^2 -(C,C): π se adsoarbe preferențial pe treptele Pt(110) (Figura 5).

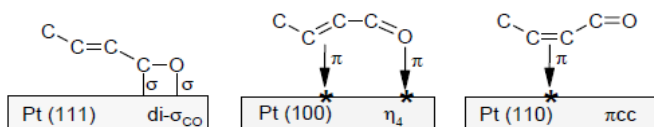


Figura 5. Structuri de adsorbție propuse la adsorbția alchidelor □, □-nesaturate pe Pt

2) – multe probleme în proiectarea catalizatorilor selectivi pentru anumite cerințe ar putea fi rezolvate adecvat utilizând tipuri standard de catalizatori care apoi sunt modificați pentru a satisface performanțele cerute. Pentru aceasta, este necesar să se cunoască care sunt factorii ce influențează performanțele pentru a accede la ajustarea lor și astfel să „croiască” (proiecteze) catalizatorul adecvat.

Factori care influențează selectivitatea catalizatorilor

Dacă vom încerca să reunim toate aceste observații pentru a desprinde concluziile cu caracter generalizator, final se ajunge la ideea că de fapt selectivitatea hidrogenării celor două (sau mai multe) nesaturări este guvernată de două categorii generale de factori și anume:

- A. – factori electronici și
- B. – factori geometrici

Pentru a proiecta un catalizator chemoselectiv trebuie să fie ajustați/modificați acești factori. Așa cum se menționa anterior, chemoselectivitatea este determinată de

modul in care este influentata adsorbtia competitiva a legaturilor $C=C$ si $C=O$ pe suprafata catalizatorului. Prin urmare, daca dorim sa imbunatatim selectivitatea la alcoolul nesaturat trebuie sa se actioneze in urmatorul sens:

- fie prin inhibarea adsorbtiei legaturii $C=C$,
- fie prin favorizarea adsorbtiei legaturii $C=O$.

In final, dorim sa punem in evidenta si o alta fateta a abordarii studiilor de hidrogenare catalitica. Prin prisma unor caracteristici tehnologice, deci caracteristici care tin de tehnologia prepararii catalizatorilor si tehnologia proceselor de hidrogenare catalitice, performantele catalitice ale catalizatorului eterogen de hidrogenare sunt influentate de urmasorii factori:

- tipul de metal: Pd, Pt, Rh, Ru, Ni si Cu sunt cele mai utilizate metale si fiecare metal are propriul profil de activitate si selectivitate;
- tipul de catalizator: Metalele nobile sunt de obicei depuse pe un suport sau uneori pot fi folosite ca pulberi fine ori in stare coloidala. In aplicatiile industriale nichelul se foloseste ca metal depus pe suport sau Ni-Raney. In ultimii ani au fost descrise si alte tipuri tehnologice de catalizatori (de exemplu membrane catalitice, filme etc.);
- incarcarea cu metal: Aceasta variaza in limite largi in functie de tipul de metal. Pentru metalele nobile incarcarea de 5% este considerata standard, in timp ce incarcarea cu Ni variaza in domeniul 20-50%;
- tipul de suport: In sintezele fine, cele mai folosite suporturi sunt silicea si alumina, dar se pot folosi de asemenea TiO_2 , ZrO_2 , $BaSO_4$, $CaCO_3$, carbune activ, fibre carbon, carbuni activi, nanotuburi de carbon etc. Suporturile pot fi neutre sau pot prezenta proprietati acido-bazice;
- parametrii fazei active: Se au in vedere: suprafata specifica a fazei active, dispersia (tipic numai 10-60% din atomii metalici sunt expusi contactului cu faza fluida), marimea cristalitelor (tipic este cuprinsa in domeniul 20 - 200 Å), localizarea in porii suportului, starea de oxidare (reduc, partial reduc);
- parametrii suportului: Includ: marimea particulelor (pentru catalizatorii in suspensie aceasta este de obicei in domeniul 1-100 µm), morfologia particulelor (sferice, cubice etc.), suprafata specifica (tipic intre 100 si 1500 m²/g), textura (sistemul de pori, forma porilor, volumul porilor, distributia porilor dupa marime), proprietatile acido-bazice;

- promotori si modificatori: O serie de compusi, ca sulfati, amine sau entitati chirale pot fi adaugate in formularea catalizatorilor pentru a modifica si a promota proprietati.

Factorii enumerati mai sus contribuie la modelarea proprietatilor catalizatorilor conducand in final la anumite performante de activitate si selectivitate. Patrundand in profunzime, acesti factori vor afecta capacitatea de adsorbtie si disociere a hidrogenului, respectiv vor influenta adsorbtia competitiva a celor doua functiuni organice.

In final, trebuie subliniat ca cele mai multe reactii de hidrogenare aplicate in fabricarea chimicalelor fine sunt conduse in prezenta catalizatorilor eterogeni clasici, insa cerintele pentru tehnologii performante, noi procese si produse, cu siguranta va provoca mutatii importante si justifica efortul continuu al cercetatorilor din domeniu. Tinand cont de cele expuse mai sus, capitoul urmator va incerca sa treaca in revista principalele tipuri de catalizatori studiati in hidrogenarea cinamalhidei – reactie test aleasa in aceasta teza pentru a proba performantele de chemoselectivitate ale unor catalizatori noi bazati pe hidroxizi dubli lamelari si metale depuse pe structuri mezoporoase ordonate.

Hidroxizi dubli lamelari (HDL)

Structura hidroxizilor dubli lamelari

Hidroxizii dubli lamelari, cunoscuti si ca argile anionice sau compusi asemanatori hidrotalcitului, au atras mult atentia in ultimii ani. Structura multora dintre ei corespunde cu cea a hidrotalcitului, un hidroxicarbonat natural de magneziu si aluminiu (formula hidrotalcitului este $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$), descoperit in Suedia in 1842, care se intalneste in natura sub forma de foite sau ca o masa fibroasa.

Formula chimica generala a HDL este urmatoarea (Cavani et al., 1991, de Roy et al., 1992):



unde: $M(II) = Mg, Zn, Ni$ etc.; $M(III) = Al, Fe, Ga$ etc.; $A^{n-} = CO_3^{2-}, NO_3^-$ etc.

Cationii divalenti sunt substituiti partial cu cationi trivalenti. Acestia aduc un surplus de sarcina pozitiva care este compensata de anioni localizati intre straturi. De asemenea, intre straturi pot exista si molecule de apa, a caror cantitate variaza functie de compozitia chimica a HDL. In stratul de brucit cationii se gasesc in coordinare octaedrica. De mentionat ca aceste structuri lamelare se obtin doar daca se respecta anumite valori ale raportului M^{2+}/M^{3+} (2 - 5) si respectiv, $M^{2+}/(M^{2+} + M^{3+})$ (0.20 – 0.33).

La modul general, prin natura lor stratificata, hidroxiizii dubli lamelari determina existenta, in aceeasi structura, a *doua regiuni* diferite atat din punct de vedere chimic, cat si structural:

- *regiunea straturilor hidroxicile*, cu structura rigida si grosime redusa, reprezentand locul interactiunilor iono-covalente intre metalele electropozitive si anionii HO^- ;
- *regiunea interlamelara*, cu dimensiuni variabile, domeniu in care se gasesc specii chimice diverse si mobile, conectate prin legaturi de tip van der Waals sau legaturi de hidrogen.

Interfata care apare intre aceste doua regiuni este una discontinua, nedefinita foarte strict, generata prin legaturile de hidrogen ce se stabilesc intre planurile gruparilor $-\text{OH}$ si anionii interlamelari.

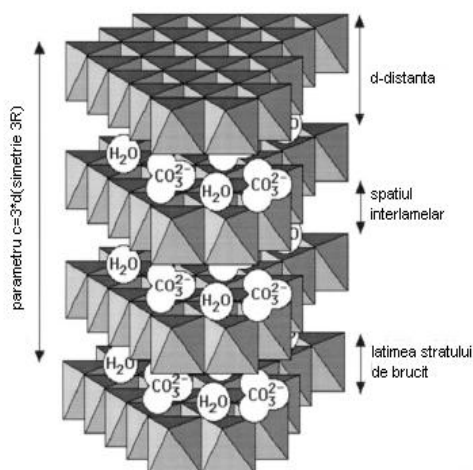


Figura 6. Structura ideala a unui HDL cu anioni carbonat in spatiul interlamelar

Sinteza hidroxiizilor dubli lamelari

Metode de sinteza a hidroxiizilor dubli lamelari

Hidroxiizii dubli lamelari sunt mai putin raspanditi in natura, comparativ cu alte materiale stratificate precum argilele cationice, dar sunt relativ usor de sintetizat atat la scara de laborator, cat si la scara industriala (Marchi et al., 2003). Principalele metode de sinteza ale hidroxiizilor dubli lamelari sunt:

- sinteza directa prin co-precipitare;
- coprecipitare omogena cu uree;

- sinteza hidrotermala;
- sinteza sol-gel;
- depunere-precipitare;
- sinteza prin reactii de schimb ionic;
- reconstructia structurala;

Deoarece HDL folositi in acest studiu au fost sintetizati prin metoda coprecipitarii la suprasaturare scazuta, in continuare vom prezenta pe scurt aceasta metoda.

Precipitarea la suprasaturare scazuta. Coprecipitarea la suprasaturare scazuta si pH constant este metoda cea mai frecvent utilizata pentru prepararea HDL. Conditiiile in care se realizeaza coprecipitarea sunt urmatoarele: pH de la 7 la 10 (in functie de natura cationilor metalici si pH-ul optim ca acestia sa formeze HDL), temperatura de la 20 °C la 65 °C, concentratie mica a precursorilor si precipitantilor, un debit mic a celor doua fluxuri (~ 1mL/min) - solutia de precursori si respectiv solutia de precipitant. Maturarea are loc in conditii date pentru fiecare sistem, iar spalarea se face cu apa calda; temperatura de uscare a solidelor rezultate depinde de natura sistemului, insa nefiind mai mare de 120 °C.

Conditiiile de suprasaturare scazuta dau precipitate ce au cristalinitate ridicata comparativ cu cele obtinute la suprasaturare inalta, deoarece in ultima situatie viteza de nucleatie este mai mare decat viteza de crestere a cristalului.

Prin prisma obiectivelor acestei teze, de interes sunt doua categorii de HDL si anume: (i) - HDL continand metale nobile si (ii) - HDL continand metale ce nu apartin grupei platinei, dar care pot fi reduce relativ usor (Cu, Ni).

Pentru aceasta teza, cea de-a doua categorie – HDL continand metale ne-nobile – reprezinta grupa de interes, tinand cont si de obiectivul de a prepara catalizatori mai ieftini, dar cu selectivitati adecvate sintezelor urmarite. In acest sens, se vor prepara HDL continand alaturi de Mg si Al un metal reductibil sau o combinatie de metale reductibile. Pentru a putea evalua mai bine influenta naturii metalului se vor prepara HDL cu compozitii variabile in metalele catalitic active.

Metale suportate pe materiale mezoporoase ordonate

Materiale mezoporoase ordonate

Conform clasificarii IUPAC, solidele poroase pot fi incadrate in trei mari categorii (Tabelul 1), in functie de marimea porilor (Sing et al., 1985).

Materialele microporoase cuprind materiale de la silica amorfă până la materiale cristaline de tipul zeolitelor.

Deoarece porii acestor materiale au dimensiuni reduse, ele nu pot fi utilizate în reacțiile catalitice în care sunt implicate molecule voluminoase. Din acest motiv, s-au efectuat o serie de cercetări prin care s-a urmărit menținerea structurii ordonate ca a zeolitelor, dar să se crească diametrul porilor în domeniul mezoporos.

Tabel 1. Clasificarea materialelor poroase în funcție de diametrul porilor

Denumire	Definiție	Exemple
Microporoase	$< 2 \text{ nm}$	Zeoliti, materialele de tip zeolitic Carbunele activ
Mezoporoase	$2 < d < 50 \text{ nm}$	Aerogelurile Argilele stalpuite M41S, SBA
Macroporoase	$> 50 \text{ nm}$	Sticla

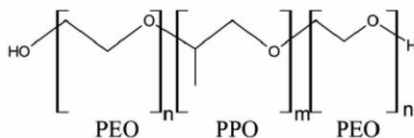
Debutul unor intense cercetări în domeniu este provocat de anunțarea în 1992 de către cercetătorii de la Mobil Research Laboratories a descoperirii unei noi familii de materiale mezoporoase care pot fi sintetizate în prezența agenților tensioactivi. Această familie cu numele generic de M41S are pori largi de la 15 la 100 Å.

Materialele mezoporoase ordonate prezintă o serie de proprietăți unice ce le fac atractive în aplicații potențiale precum cataliza implicând molecule voluminoase, procese biologice, adsorbții selective, materiale funcționale etc. Aceste proprietăți sunt după cum urmează:

- (1) mărimi și forme ale porilor bine definite, distribuții înguste ale mărimei porilor;
- (2) structuri poroase înalt ordonate la nivel nanometric;
- (3) mărimi ale porilor ajustabile în domeniul 2 – 30 nm;
- (4) diverse structuri și compoziții chimice ale peretilor anorganici;
- (5) stabilitate termică înaltă;
- (6) valori înalte ale suprafețelor specifice și ale porozității (volum al porilor);
- (7) morfologii diverse;
- (8) existența microporilor în peretii amorfi (pentru materialele cu grosimi mari ale peretilor).

Materialle mezoporoase de topologie SBA-15

Cele mai cunoscute materiale mezoporoase obtinute prin utilizarea de bloc copolimeri in calitate de *template* si fara indoiala cele mai studiate in prezent sunt materialele de tip SBA-15. Aceste solide se sintetizeaza prin precipitare, in mediu acid, utilizand in calitate de *template*, tribloc copolimeri de tipul (PEO) $_n$ -(PPO) $_m$ -(PEO) $_n$ (PEO - polietilenoxid, PPO - polipropilenoxid) asa cum este prezentat mai jos:



Acesti copolimeri sunt constituiti din trei blocuri: unul hidrofob (PPO) si doua hidrofile (PEO). Pentru sinteza SBA-15 in general se utilizeaza tribloc copolimerul Pluronic P123, BASF avand formula chimica (PEO) $_{20}$ (PPO) $_{70}$ (PEO) $_{20}$ (Zhao et al., 1998).

SBA-15 se caracterizeaza printr-o structura inalt organizata avand mezopori largi (5 - 30 nm) organizati hexagonal (structura de tip *fagure de miere*), grosimi ridicate ale peretilor mezoporiilor (3 - 7 nm) si dezvoltand suprafete specifice mari (600 - 1000 m²/g). SBA-15 este astfel echivalentul materialelor de tip MCM-41 dar avand pori mult mai largi si peretii canalelor mai grosi. In plus, spre deosebire de MCM-41, SBA-15 poate prezenta micropori in peretii anorganici ca urmare a *templating*-ului molecular efectuat de o anumita parte din lantul hidrofil de PEO.

Doua procese sunt critice in formarea hibridelor mezostructurate ordonate de tip SBA-15. Acestea sunt schematizate in Figura 7 si presupun:

- (1) Crearea unei structuri organizate prin *auto-asamblarea template-ului* ce conduce la o divizare a acestuia in doua domenii: hidrofil si hidrofob;
- (2) *Formarea retelei anorganice*. Precursorii anorganici se pozitioneaza selectiv la unul dintre cele doua domenii ale *template*-ului, fara a perturba organizarea acestuia. Acest lucru este strans legat de formarea unei interfete hibride (IH) bine definite intre faza anorganica si faza organica de *template*. Reactiile de condensare vor conduce la o retea anorganica continua.

Odata obtinut hibridul mezostructurat, celelalte etape principale sunt: tratamentul hidrotermal in urma caruia se obtine hibridul mezostructurat consolidat si calcinarea solidului format pentru eliminarea *template*-ului si obtinerea oxidului mezoporos.

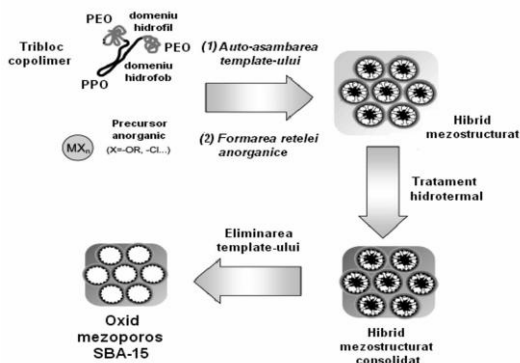


Figura 7. Procesele principale implicate in sinteza SBA-15

Cele mai multe studii indica faptul ca mecanismul de interactiune la interfata hibrida in cazul sintezei SBA-15 in mediu acid ($\text{pH} < \text{punctul izoelectric pentru silice} = 2$) este de tip neutru $(S^0H^+)(X^-I^+)$ (Figura 8; unde S^0 = surfactant neionic Pluronic P123; H^+ = proton; X^- = Cl^- , anion de compensare de sarcina; I^+ = faza anorganica SiOH^+ ; H_2O = solvent). Astfel, interactiunea surfactant-anorganic (SI) nu este de tip electrostatic ca in cazul MCM-41, ci de tip legaturi de hidrogen ceea ce explica si eliminarea facila a surfactantului prin simpla extractie cu solventi atunci cand este cazul, de cele mai multe ori insa porozitatea este obtinuta prin indepartarea surfactantului prin calcinare.

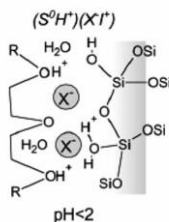


Figura 8. Reprezentarea schematica a interactiunii la IH anorganic-organic in cazul sintezei SBA-15

Metode de preparare a catalizatorilor (bi)metalici

Catalizatorii de CuNi/SBA-15 au fost obtinuti in prima faza folosind metoda impregnarii, utilizand cele doua metode de impregnare - IWI (impregnare prin umectare incipienta) si WI (impregnare umeda) – diferenta dintre cele doua metode de impregnare o

constituie volumul de precursori care, in cazul metodei IWI acesta este aproximativ egal cu volumul porilor suportului SBA-15. De asemenea pentru obtinerea acestor catalizatori s-au folosit si metodele CP (coprecipitare) si DP (depunere-precipitare).

Obiectivele tezei

- Prepararea de noi materiale catalitice bazate pe hidroxizi dubli lamelari, active in hidrogenarea cinamaldehydei - abordare cu totul originala – nu exista raportari anterioare;
- Prepararea de catalizatori pe baza de metale depuse pe suporturi mezoporoase de tip SBA-15, activi in hidrogenarea cinamaldehydei - domeniu in care de asemenea nu exista raportari anterioare.

REZULTATE ORIGINALE

SINTEZA, CARACTERIZAREA SI PROPRIETATILE CATALITICE ALE CATALIZATORILOR DE TIP HDL MULTICOMPONENTI

MgCuNiAl-HDL

O serie de hidroxizi dubli lamelari MgCuNiAl, cu cantitati variabile de Ni si Cu si raportul M^{2+}/M^{3+} egal cu 2, au fost preparati prin co-precipitare la suprasaturare joasa. In cele ce urmeaza se vor prezenta caracterizarile fizico-chimice si catalitice ale HDL sintetizati.

Compozitiile chimice ale probelor de MgCuNiAl-HDL si ZnCuNiAl-HDL au fost determinate cu ajutorul analizei elementale (ICP-AES) si TG si sunt date in Tabelul 2 si 3.

Tabel 2. Compozitia chimica probelor MgCuNiAl-HDL obtinute prin ICP-AES si TG

Probe	Rapoarte molare*				Formula**
	Mg	Cu	Ni	Al	
MgCuNiAl 01	1.0	0.0	1.0	1.0	$[Mg_{0.335}Ni_{0.335}Al_{0.33}(OH)_2][CO_3^{2-}]_{0.17} \cdot 0.87H_2O$
MgCuNiAl 28	1.0	0.2	0.8	1.0	$[Mg_{0.33}Cu_{0.067}Ni_{0.273}Al_{0.33}(OH)_2][CO_3^{2-}]_{0.17} \cdot 0.5H_2O$
MgCuNiAl 55	1.0	0.5	0.5	1.0	$[Mg_{0.33}Cu_{0.16}Ni_{0.17}Al_{0.34}(OH)_2][CO_3^{2-}]_{0.17} \cdot 0.66H_2O$
MgCuNiAl 82	1.0	0.8	0.2	1.0	$[Mg_{0.33}Cu_{0.259}Ni_{0.065}Al_{0.346}(OH)_2][CO_3^{2-}]_{0.17} \cdot 0.57H_2O$
MgCuNiAl 01	1.0	1.0	0.0	1.0	$[Mg_{0.325}Cu_{0.315}Al_{0.36}(OH)_2][CO_3^{2-}]_{0.17} \cdot 0.88H_2O$

În urma determinării compoziției HDL MgCuNiAl respectiv ZnNiCuAl s-a observat ca rapoartele M^{2+}/Al^{3+} și Cu^{2+}/Ni^{2+} sunt apropiate de rapoartele din amestecul de sinteza.

Tabel 3. Compoziția chimică a probelor ZnCuNiAl-HDL obținută prin ICP-AES și TG

Proba	Rapoarte molare*				Formula**
	Zn	Cu	Ni	Al	
ZnCuNiAl 01	1.0	0.0	1.0	1.0	$[Zn_{0.33}Ni_{0.34}Al_{0.33}(OH)_2][CO_3^{2-}]_{0.17} \cdot 0.87H_2O$
ZnCuNiAl 28	1.0	0.2	0.8	1.0	$[Zn_{0.33}Cu_{0.07}Ni_{0.27}Al_{0.33}(OH)_2][CO_3^{2-}]_{0.17} \cdot 0.5H_2O$
ZnCuNiAl 55	1.0	0.5	0.5	1.0	$[Zn_{0.32}Cu_{0.17}Ni_{0.17}Al_{0.34}(OH)_2][CO_3^{2-}]_{0.17} \cdot 0.66H_2O$
ZnCuNiAl 82	1.0	0.8	0.2	1.0	$[Zn_{0.33}Cu_{0.26}Ni_{0.06}Al_{0.35}(OH)_2][CO_3^{2-}]_{0.17} \cdot 0.57H_2O$
ZnCuNiAl 10	0.0	1.0	1.0	1.0	$[Zn_{0.32}Cu_{0.32}Al_{0.36}(OH)_2][CO_3^{2-}]_{0.17} \cdot 0.88H_2O$

* amestec de sinteza; ** ICP-AES și TG

Structura lamelară caracteristică HDL a probelor sintetizate a fost confirmată prin difracția de raze X. În Figura 9. sunt reprezentate difractogramele obținute analizând materialele noastre. Se constată că acestea sunt specifice hidroxizilor dubli lamelari conținând reflecții ale planurilor de difracție (003), (006), (012), (015), (018), (110) și (113). Pe baza acestor plane de difracție s-au calculat parametrii celulei elementare (Tabelul 4.) a căror valori sunt în concordanță cu cele raportate în literatura de specialitate.

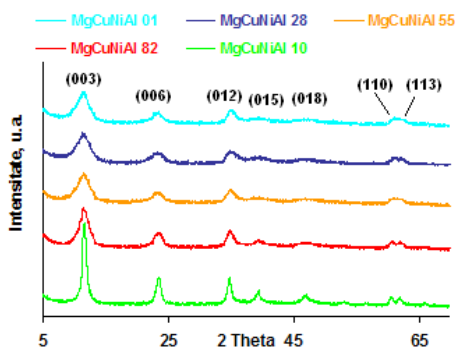


Figura 9. Difractograme de raze X pentru seria MgCuNiAl-HDL

Marimea medie a cristalitelor de HDL in directia „c” poate fi estimata din valorile latimiila jumatatea inaltimii (FWHM) ale picurilor de difractie (003) si/sau (006) aplicand ecuatiia Scherrer.

Marimea cristalitelor in directia „a” este calculata pe baza picului de difractie (110). Dimensiunile particulelor din probele sintetizate se gasesc in intervalul 4 - 14 nm (Tabel 4.) si sunt in acord cu rezultate raportate deja in literatura (Li et al., 2006).

Tabel 4. Valorile parametrilor celulei elementare „a” si „c” pentru probele MgCuNiAl-HDL

Proba	a (Å)	c (Å)	D ₍₀₀₃₎ nm	D ₍₁₁₀₎ nm
MgCuNiAl 01	3.028	23.43	4.35	10.66
MgCuNiAl 28	3.032	23.44	5.65	13.70
MgCuNiAl 55	3.038	23.49	4.71	9.27
MgCuNiAl 82	3.035	23.53	4.48	5.78
MgCuNiAl 10	3.047	23.42	6.70	12.8

D₍₀₀₃₎ = marimea cristalitelor in directia „c”; D₍₁₁₀₎ = marimea cristalitelor in directia „a”

Probele au fost analizate si prin fizisorbtia azotului obtinandu-se izoterme de adsorbtie/desorbtie specifice materialelor tip HDL. Pe baza acestor izoterme s-au determinat parametrii texturali ale caror valori sunt de asemenea in concordanta cu cele raportate in literatura de specialitate.

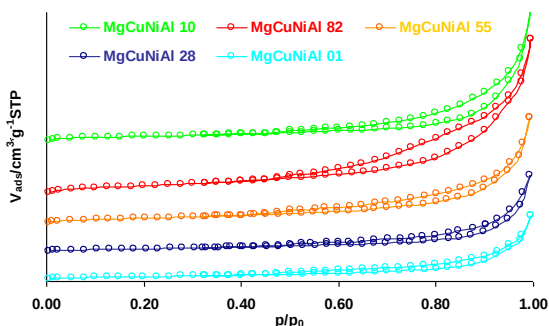


Figura 10. Izotermele de adsorbtie /desorbtie pentru seria MgCuNiAl-HDL

Spectroscopia DR UV Vis (Figura 11) ne-a ajutat la determinarea gradului de coordinare a ionilor de Cu si Ni. S-au observat benzi de absorbtie pentru cei doi ioni in domeniul 220 – 750 nm.

- Benzile 640, 420, 380, si 740 sunt atribuite Ni^{2+} in coordinaire octaedrice;
- Banda de la 750 nm este atribuita Cu^{2+} in coordinaire octaedrice puternic distorsionata de efectul Jahn-Teller;
- Banda de la 220 nm este atribuita transferului de electroni catre ceilalti ioni.

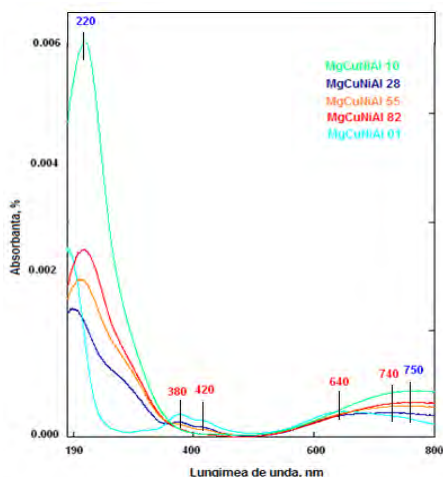


Figura 11. Spectrele DR UV-Vis pentru seria MgCuNiAl-HDL

Din analiza TPR (reducere termoprogramata) s-a inregistrat un maxim al consumului de hidrogen in intervalul de temperatura 250 – 300 °C, maxim ce corespunde reducerii Cu^{2+} la Cu^0 . De asemenea se observa un maxim in intervalul de temperatura 330 – 700 °C atribuit reducerii Ni^{2+} .

Performante catalitice

Efectul agitarii asupra activitatii catalitice a fost studiat la diferite temperaturi de reactie pentru a stabili viteza de agitare minima, necesara pentru desfasurarea reactiei de hidrogenare deoarece determinarea activitatii catalitice trebuie facuta in absenta regimului difuzional (Figura 12).

Conversia CNA creste cu cresterea temperaturii de reactie, iar pentru toate temperaturile de reactie pentru viteza de agitare mai mari de 800 rpm activitatea catalitica nu se schimba.

Pentru studiul influentei temperaturii de reactie asupra activitatii catalitice pentru MgCuNiAl 82 am ales valori cuprinse in intervalul 7- 150 °C (Figura 12). Reprezentand

grafic logaritmul vitezei de reactie functie de inversul temperaturii de reactie in k s-a putut calcula energia de activare aparenta a reactiei.

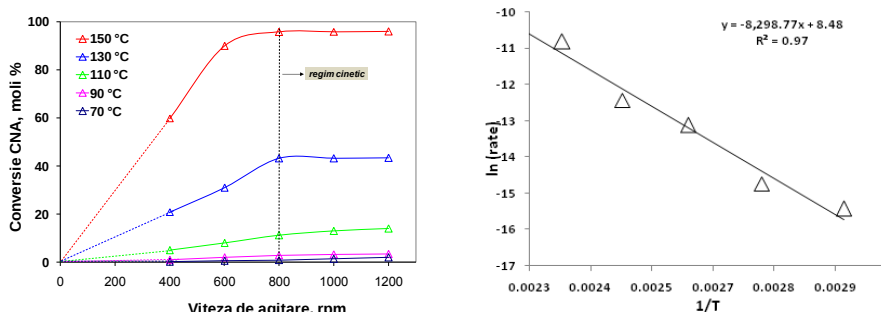


Figura 12. Efectul vitezei de agitare asupra activitatii catalitice a probei MgCuNiAl 82; Viteza de reactie functie de temperatura de reactie (Conditii de reactie: 1ml trans-cinamaldehyda; 25 ml CP (solvent); 0.265 g catalizator redus la 150 °C; debit de hidrogen: 1L/h; timp de reactie 6h, Treactie = 150 °C; viteza de agitare = 900 rpm)

Aceasta valoare este similara celor raportate in literatura de specialitate.se respecta legea lui Arrhenius. Prezinta o variatie liniara, inca o dovada in plus ca ne aflam in regim cinetic.

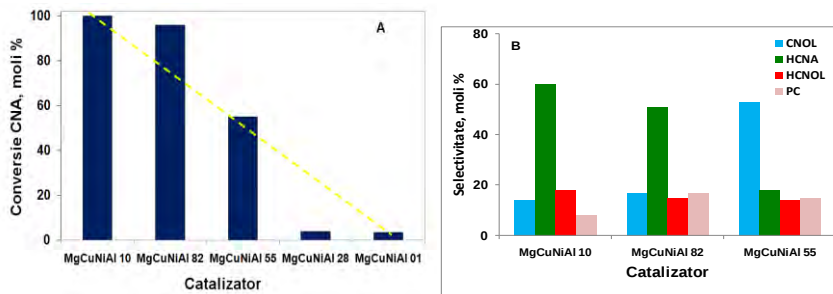


Figura 13. Efectul raportului molar Cu:Ni asupra activitatii (A) si selectivitatii (B) catalitice a probelor MgCuNiAl-HDL (Conditii de reactie: 1ml trans-cinamaldehyda; 25 ml CP (solvent); 0.265 g catalizator redus la 150 °C; debit de hidrogen: 1L/h; timp de reactie 6 h,Treactie = 150 °C, viteza de agitare = 900 rpm)

S-a facut si un studiu pentru a stabili raportul optim dintre Cu si Ni incat reactia sa fie directionata spre produsul dorit CNOL.

Se observa o influenta puternica a ionilor de Cu asupra conversiei, aceasta crescand de la 5% pentru catalizatorii fara cupru pana la 100% pentru catalizatori doar cu Cu, rezultand ca speciile de Cu sunt responsabile de imbunatatirea activitatii catalitice. In ceea

ce privește selectivitatea la CNOL, se observa ca Ni are un efect pozitiv pentru un raport Cu:Ni = 5:5.

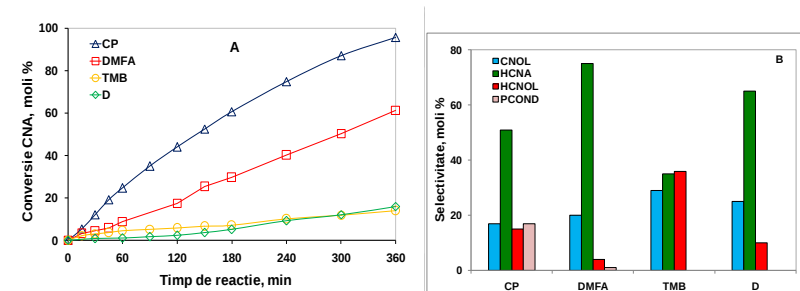


Figura 14. Efectul solventului asupra activitatii (A) si selectivitatii (B) catalitice a MgCuNiAl 82 (Conditii de reactie: 1ml trans-cinamaldehida; 25 ml CP (solvent); 0.265 g catalizator redus la 150 °C; debit de hidrogen: 1L/h; timp de reactie 6 h; Treactie = 150 °C, viteza de agitare = 900 rpm)

Un numar de 4 solvenți cu puncte de fierbere mai mari de 150 °C au fost selectati pentru a identifica care conduce la cele mai bune activitati catalitice si selectivitati imbunatatite la CNOL.

Din analiza Figurii 14 A si B se constata ca solventul are un rol eextrem de important (in special constanta dielectrica) activitatea crescand in ordinea D< TMB< DMFA< CP in timp ce selectivitatea scade in sens invers.

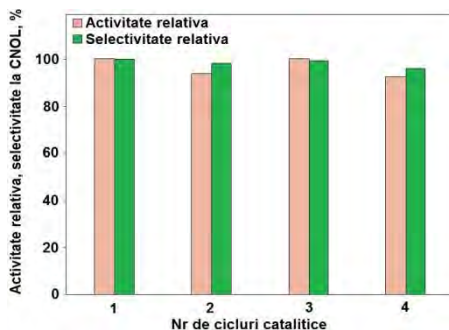


Figura 15. Activitatea si selectivitatea relative la CNOL obtinute pentru catalizatorul MgCuNiAl 82 (Conditii de reactie: 1ml trans-cinamaldehida; 25 ml CP (solvent); 0.265 g catalizator redus la 150 °C; debit de hidrogen: 1L/h; timp de reactie 6 h, Treactie = 150 °C, viteza de agitare = 900 rpm)

Catalizatorul de MgCuNiAl 82 a fost supus reciclarii si reutilizat in reactia de hidrogenare a CNA pentru a vedea evolutia activitatii si selectivitatii in scopul economiei procesului. Catalizatorul recuperat dupa 6 h de reactie a fost activat: in solvent, activat in absenta solventului si reutilizat fara a fi supus activarii.

În cazul activării catalizatorului în absența solventului și utilizarea acestuia fără activare, activitatea catalitică a scăzut de până la 5 ori față de catalizatorul proaspăt. În cazul activării catalizatorului cu solvent, activitatea catalitică s-a păstrat. În ceea ce privește selectivitatea la CNOL, această proprietate nu este influențată de condițiile de activare.

ZnNiCuAl-HDL

Seria ZnCuNiAl-HDL a fost caracterizată prin aceleași tehnici de caracterizare ca în cazul seriei MgCuNiAl-HDL confirmând structura de HDL și incorporarea Cu și Ni în straturile de brucit.

Proprietățile catalitice ale materialelor ZnCuNiAl-HDL necalcinate în raport cu activitatea și selectivitatea au fost investigate în reacția de hidrogenare a *trans*-cinamaldehydei în faza lichidă. Condițiile de reacție sunt aceleași ca și în cazul materialelor MgCuNiAl-HDL și anume, 1 ml *trans*-cinamaldehydă; 25 ml CP în calitate de solvent; 0.265 g catalizator redus la 150 °C; debit de hidrogen: 1 L/h; timp de reacție 6 h, $T_{\text{reacție}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, viteza de agitare 800 rpm. Se remarcă o influență puternică a ionilor de Cu, conversia crescând de la 10 % pentru catalizatorul fără Cu până la 100 % pentru cel care conține foarte mult cupru sau numai cupru (conversie CNA = 100 % în 24 h).

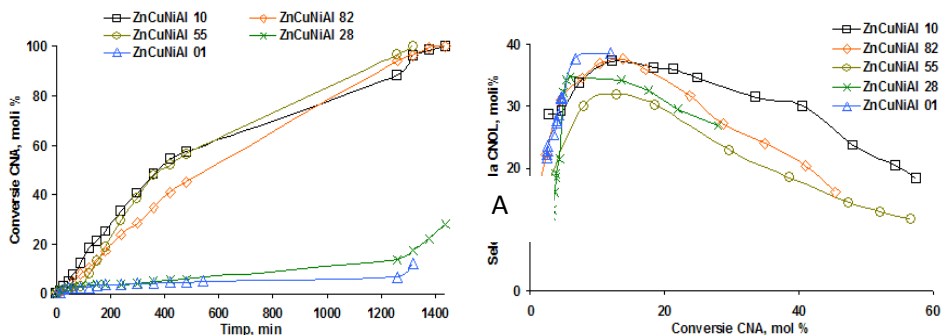


Figura 16. Activitatea (A) și selectivitatea (B) catalitică a probelor ZnCuNiAl-HDL. (Condiții de reacție: 1 ml *trans*-cinamaldehydă; 25 ml CP (solvent); 0.265 g catalizator redus la 150 °C; debit de hidrogen: 1 L/h; timp de reacție 6 h, $T_{\text{reacție}} = 150^{\circ}\text{C}$, viteza de agitare 800 rpm)

În ceea ce privește selectivitatea la CNOL, nu se observă diferențe majore între catalizatorii acestei serii, de exemplu, la o conversie de 15 % se observă o creștere a selectivității la CNOL de la ~ 30 % (ZnCuNiAl 55) la ~ 40 % (ZnCuNiAl 01). Ca tendință generală, selectivitatea la CNOL crește de la 10 - 20 % la conversii mici (2 - 3 %) până la

30 - 40 % la conversii de 15 – 20 % dupa care scade odata cu cresterea conversiei. Desi se constata ca cea mai mare selectivitate la CNOL este data de proba care contine doar nichel, analiza curbelor sugereaza ca nu exista o liniaritate intre cresterea selectivitatii la CNOL si continutul in Cu sau Ni, ci mai curand raportul dintre aceste doua elemente este responsabil de aceasta proprietate.

STUDIUL INFLUENTEI GRADULUI DE INCARCARE CU METALE

Materialul mezoporos SBA-15 a fost folosit in calitate de suport pentru depunerea speciilor de Cu si Ni pentru obtinerea de catalizatori redox pentru hidrogenarea CNA. S-au preparat doua serii de catalizatori cu grade de incarcare in metale de Cu si Ni diferite (1 %, 2 %, 5 % si 10 % dar acelasi raport masic Cu:Ni =1:1) prin doua metode de impregnare: *impregnare umeda* (WI) si *impregnare cu umectare incipienta* (IWI). Materialele au fost caracterizate prin DRX la unghiuri mici si mari, fizisorbtia azotului si DR UV-Vis. Conform analizei DRX la unghiuri mari au fost observate influente ale metodei de preparare asupra marimii particulelor, cu consecinta directa asupra activitatii catalitice si a selectivitatii la CNOL. Astfel, $\text{Cu}_x\text{Ni}_y/\text{SBA-15}$ obtinuti prin WI manifesta o activitate catalitica mai buna decat catalizatorii $\text{Cu}_x\text{Ni}_y/\text{SBA-15}$ obtinuti prin IWI. De asemenea, s-a observat o imbunatatire a selectivitatii la CNOL pentru catalizatorii preparati prin WI. In ce priveste influenta gradului de incarcare cu metale asupra comportamentului catalitic al materialelor obtinute, cresterea cantitatii de Cu si Ni duce la cresterea conversiei de CNA pana la o anumita incarcare limita (5 %) dupa care ramane relativ constanta. Nu s-au observat schimbari semnificative la nivel de selectivitate. In concluzie s-a stabilit incarcarea de 5% ca fiind optima, iar metoda IWI ca fiind mai adecvata deoarece, desi rezultatele catalitice sunt usor inferioare metodei WI, dimensiunile particulelor sunt mai mici si dispersia mai buna.

STUDIUL INFLUENTEI TEMPERATURII DE CALCINARE

S-a preparat proba $\text{Cu}_3\text{Ni}_2/\text{SBA-15}$ (grad final optim de incarcare cu metal de 5 %) prin metoda IWI utilizand solutii apoase ale azotatilor metalici corespunzatori. Dupa uscare la temperatura camerei, aceasta proba a fost supusa tratamentelor termice la diferite temperaturi de calcinare in domeniul 350-600 °C (rampa de 1,5 °C/min, 6 h la temperatura finala).

Reductibilitatea ionilor de Cu si Ni este mult imbunatatita in probele bimetalice ($\text{Cu}_3\text{Ni}_2/\text{SBA-15}$) comparativ cu probele monometalice corespunzatoare; un maxim s-a

observat la proba calcinata la 500 °C cand, practic cei doi oxizi se reduc simultan sugerand interactiuni omogene intre Cu si Ni;

Optimul de 500 °C a fost confirmat si de chemosorbtiia hidrogenului care a inregistrat un maxim al V_t si V_{irr} la aceasta temperatura de calcinare.

De asemenea, activitatea catalitica cea mai mare a fost observata tot pentru proba calcinata la 500 °C, in schimb selectivitatile la CNOL, HCNOL si HCNA nu se modifica indiferent de temperatura de calcinare datorita dispersiilor similare ale fazelor active.

STUDIUL INFLUENTEI RAPORTULUI MASIC Cu:Ni

Dupa stabilirea gradului de incarcare optim (5 %), a temperaturii de calcinare optime (500 °C), precum si a metodei optime de preparare (IWI), un alt obiectiv al acestei teze a constat in studierea influentei raportului masic dintre Cu si Ni asupra proprietatilor structurale, texturale si de reductibilitate precum si a performantelor catalitice in hidrogenarea cinamalhidei. Pentru aceasta, a fost preparata o serie de catalizatori bimetalici CuNi/SBA-15 cu un grad total de incarcare cu metale de 5% (probele au fost etichetate Cu_xNi_y , x,y – gradele de incarcare cu Cu si respectiv Ni, % masice) prin metoda IWI. Probele rezultate dupa impregnare au fost uscate la temperatura camerei si calcinate la 500 °C (rampa de 1,5 °C/min, 6 h la temperatura finala). Dupa calcinare, materialele rezultate (formele oxidice pe suport) au fost caracterizate sistematic din punct de vedere fizico-chimic prin ICP-AES, DRX la unghiuri mici si mari, fizisorbtia azotului, TPR si MET/EDX. De asemenea, materialele oxidice au fost supuse reducerii sub flux de hidrogen (1 L/h) la 350 °C pentru obtinerea catalizatorilor metalici, care au fost caracterizati prin chemosorbtiia hidrogenului la temperatura camerei, DRX *in-situ* dupa reducere in regim termoprogramat si testati in reactia de hidrogenare in faza lichida a *trans*-cinamalhidei. Proprietatile fizico-chimice si catalitice ale catalizatorilor bimetalici au fost comparate cu acelea ale catalizatorilor monometalici de cupru si de nichel depusi pe SBA-15 (etichetati Cu_5 si respectiv Ni_5).

Difractia de raze X

Din DRX la unghiuri mici s-a observat ca difractogramele obtinute sunt caracteristice materialelor mezoporoase inalt ordonate SBA-15.

Difractogramele la unghiuri mari pentru probele monometalice de Cu_5 respectiv Ni_5 , indica prezenta oxizilor de Cu respectiv Ni prin prezenta picurilor de difractie caracteristice acestor oxizi. In cazul probelor bimetalice se observa ca intensitatea

picurilor corespunzatoare NiO scad cu scaderea continutului de Ni, indicand in acelasi timp reducerea dimensiunii cristalitelor de NiO.

O incarcare mai mare cu cupru are ca efect scaderea intensitatii picurilor de difractie ale oxidului de cupru, lucru evidentiat in Figura 17. pentru seria Cu_2Ni_3 , Cu_3Ni_2 , Cu_4Ni_1 , indicand reducerea dimensiunii cristalitelor de CuO si imbunatatirea dispersiei acestora. Acest ultim rezultat indica un efect de diluare a CuO in NiO in functie de raportul Cu/Ni iar la o interactiune optima dintre Cu si Ni in particulele oxidice bimetalice de NiCu creste stabilitatea catalizatorilor la sinterizare si se imbunatateste gradul de dispersie comparativ cu catalizatorii monometalici (Carrero et al., 2007; Habimana et al., 2009).

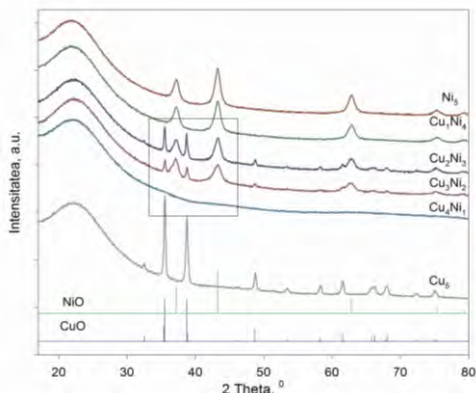


Figura 17. Difractogramele de raze X la unghiuri mari pentru materialele $\text{Cu}_x\text{Ni}_y/\text{SBA-15}$ calcinate la 500 °C

In mod particular, se remarca proba Cu_4Ni_1 pentru care difractograma la unghiuri mari nu prezinta picurile de difractie caracteristice celor doi oxizi, particule oxidice fiind foarte fin dispersate si avand dimensiuni sub pragul de detectie in DRX (de obicei, estimat a fi de 3 nm).

Microscopia electronica de transmisie MET/Energia de dispersie a razelor X EDX

Ca o observatie generala se poate nota ca probele analizate prezinta structuri hexagonale foarte bine organizate (diametru 8.2 nm). De asemenea se remarca absenta particulelor mari localizate de obicei pe suprafata externa a suportului.

Pentru probele cu continut ridicat in nichel se remarca inalta dispersie a particulelor oxidice, acestea fiind omogen distribuite si confinate in mezoporiul suportului. Particulele prezinta o morfologie cilindrica cu raport lungime/diametru mic.

În cazul probelor cu un conținut ridicat de Cu, cum ar fi Cu_4Ni_1 dispersia particulelor este total diferită de cea observată în probele cu un conținut ridicat de nichel. Nu se observă prezenta particulelor oxidice confinate în mezoporii primari, acestea fiind înalt dispersate și omogen distribuite în mezoporii primari ai SBA-15 având dimensiuni nanometrice (~ 2 nm).

Microanalizele EDX efectuate pe diferite zone ale imaginilor MET au indicat prezenta simultană a cuprului și nichelului în fiecare particulă, ceea ce reconfirmă contactul intim între cele două metale, indicând în același timp interacția puternică dintre ele.

Fizisorbtia azotului

Probele cu un conținut ridicat de Ni prezintă cele mai scăzute valori ale suprafețelor specifice BET și ale volumului porilor în timp ce restul probelor prezintă proprietăți similare. Aceasta scădere este asociată fenomenelor de blocare a microporilor cu particule confinate în mezopori. În cazul probelor cu conținut ridicat de Ni se observă de asemenea o distribuție mai largă a mărimii porilor cu prezenta a două sisteme de mezopori (cei primari cilindrici cu diametrul 8.1 nm și cei secundari tip „calimara de cerneală” cu diametrul mediu 7.4 nm).

Tabel 5. Proprietățile fizice ale materialelor $\text{Cu}_x\text{Ni}_y/\text{SBA-15}$ calcinate la 500 °C

Proba	Cu_xNi_y^a	$\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ni})^b$	S_{BET}^c (m^2/g)	S_{micro}^d (m^2/g)	V_t^e (cm^3/g)	V_{micro}^f (cm^3/g)	D_p^g (nm)
SBA-15	-	-	816	183	1.19	0.082	8.4
Ni₅	Ni _{5,6}	0	617	104	0.91	0.044	7.4; 8.1
Cu₁Ni₄	Cu _{1,2} Ni _{4,5}	0.16	633	109	0.94	0.047	7.4; 8.1
Cu₂Ni₃	Cu _{2,2} Ni _{2,9}	0.41	703	134	1.04	0.057	7.4; 8.1
Cu₃Ni₂	Cu _{3,2} Ni _{2,3}	0.55	701	139	1.04	0.061	8.1
Cu₄Ni₁	Cu _{4,3} Ni _{0,9}	0.82	699	156	1.01	0.069	8.1
Cu₅	Cu _{6,2}	1	717	142	1.06	0.063	8.1

^{a)}Compoziția efectivă determinată prin ICP-AES (x,y – gradele de încărcare cu Cu și respectiv Ni, % masice);

^{b)}Raport atomic calculat pe baza compoziției efective determinată prin ICP-OES; ^{c)} S_{BET} este suprafața specifică obținută folosind ecuația BET; ^{d)} S_{micro} este suprafața microporilor obținută din metoda t -plot; ^{e)} V_t este volumul porilor măsurat la $p/p_0 = 0.97$; ^{f)} V_{micro} este volumul microporilor obținut prin metoda t -plot; ^{g)} D_p este dimensiunea porilor determinată prin algoritmul NL-DFT pentru pori cilindrici/model de echilibru.

Reducerea termoprogramata

Pentru proba monometalica Cu_5 se observa un pic principal la 344°C atribuit CuO slab dispersat si fara interactiune cu suportul localizat pe suprafata suportului si un pic la 500°C atribuit oxidului de Cu inalt dispersat si in interactiune puternica cu suportul. Pentru proba monometalica de Ni_5 se observa la 510°C un pic atribuit NiO inalt dispersat in interactiune slaba cu suportul si un pic la 785°C atribuit NiO inalt dispersat in interactiunea puternica cu suportul.

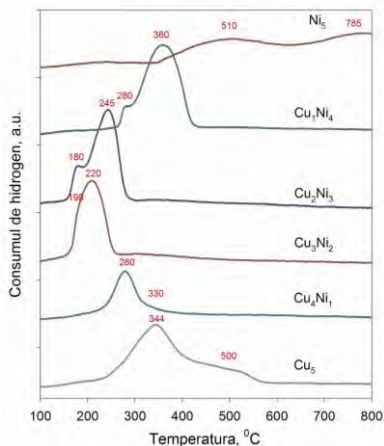


Figura 18. Curbe TPR pentru materialele $\text{Cu}_x\text{Ni}_y/\text{SBA-15}$

Pentru catalizatorii bimetalici temperaturile de reducere prezinta valori mici comparativ cu cele obtinute in cazul catalizatorilor monometalici datorita efectului unui metal asupra celuilalt metal.

DRX *in-situ* dupa reducere termoprogramata

Pentru a determina natura fazelor metalice de Cu si Ni formate dupa reducerea oxizilor micsti eterogeni de cupru si nichel dispersati in silica mezostructurata de tip SBA-15 dar si pentru a valida stabilitatea termica la sinterizare in conditii reductive, materialele calcinate $\text{Cu}_x\text{Ni}_y/\text{SBA-15}$ au fost supuse reducerii termoprogramate sub flux de hidrogen la diferite temperaturi si ulterior analizate *in-situ* prin DRX la unghiuri mari (Figura 19).

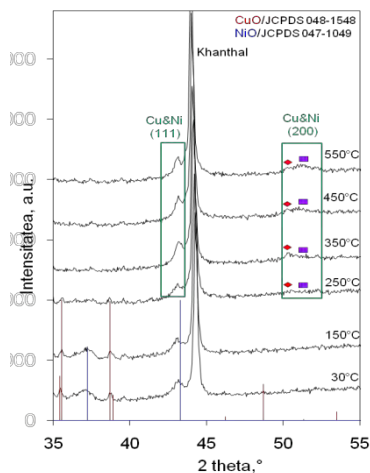


Figura 19. Difractograme de raze X *in-situ* dupa reducere termo-programata sub flux de hidrogen pentru materialele $\text{Cu}_3\text{Ni}_2/\text{SBA-15}$ (♦ faza metalica bogata in Cu, ■ faza bogata in Ni)

La temperaturi mai mari de 250 °C nu se mai observa prezenta picurilor de difracție caracteristice oxizilor de Cu si Ni acestia fiind reduși total la faza de metal, acest lucru iind pus in evidenta prin aparitia planelor de difracție (111) caracteristice Cu^0 si Ni^0 si planului (200) caracteristice Cu^0 si Ni^0 din aliaje binare Cu-Ni inalt dispersate.

Rezultate catalitice

Materialele oxidice au fost supuse reducerii sub flux de hidrogen (1L/h) la 350 °C pentru obtinerea catalizatorilor metalici, si au fost testati in reactia de hidrogenare in faza lichida a *trans*-cinamalhidei.

Se observa ca activitatea catalitica a probei monometalice de Ni se dubleaza atunci cand este redus la 500 °C in comparatie cu proba redusa la 350 °C datorita numarului mare de centre catalitice Ni^0 (Figura 20). De asemenea se remarca ca activitatea catalitica in cazul probei monometalice de Cu este neglijabila.

Activitatea scade liniar cu cresterea raportului atomic $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ni})$. Abaterea de la liniaritate o face proba Cu_4Ni_1 care prezinta o activitate mai redusa datorita fenomenelor de segregare a Cu^0 la suprafata activa a nanoaliajelor binare Cu-Ni.

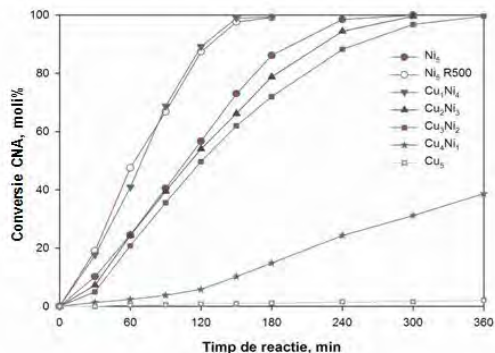


Figura 20. Conversia cinamaldehydei in functie de timpul de reactie pentru materialele $\text{Cu}_x\text{Ni}_y/\text{SBA-15}$. (Conditii de reactie: 1 ml trans-cinamaldehyda; 25 ml PC (solvent); 0.265 g catalizator redus la 350 °C; debit de hidrogen 1L/h; Treactie = 150 °C, viteza de agitare = 900 rpm)

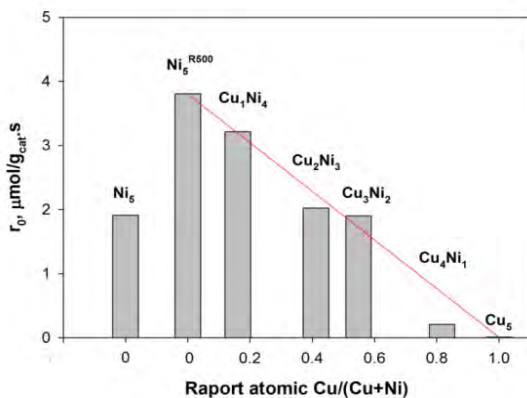


Figura 21. Viteza initiala de reactie in functie de raportul atomic $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ni})$

Rezultate deosebit de interesante se obtin atunci cand se exprima activitatea catalitica sub forma de TOF_{Ni} , (Tabelul 6) care ofera informatii asupra activitatii pe centru catalitic activ de Ni^0 in ipoteza ca speciile Cu^0 sunt inactivate in hidrogenare.

Se constata ca pentru rapoarte atomice $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ni}) = 0 - 0.6$ valorile TOF sunt apropiate ceea ce indica faptul ca activitatea specifica a Ni^0 nu se modifica cu introducerea cuprului. Totusi se observa ca valoare TOF-ului creste in cazul probei Cu_4Ni_1 . Acest comportament ar putea fi explicat partial prin faptul ca valoarea TOF este supraestimata deoarece s-a calculat plecand de la premisa ca speciile Cu^0 sunt inactivate in hidrogenare. In cazul particular al probei Cu_4Ni_1 se avanseaza ideea ca speciile Cu^0 sunt active datorita unei dispersii inalte a fazelor metalice catalitic active.

Tabel 6. Viteza initiala de reactie si valoarea TOF pentru materialele Cu_xNi_y/SBA-15

Proba	Cu/(Cu+Ni)	r_0 , $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}^a$	TOF_{Ni} , s^{-1b}
Ni ₅	0	1.909	0.016
Ni ₅ R500	0	3.807	0.017
Cu ₁ Ni ₄	0.16	3.212	0.014
Cu ₂ Ni ₃	0.41	2.024	0.016
Cu ₃ Ni ₂	0.55	1.903	0.015
Cu ₄ Ni ₁	0.82	0.208	0.047
Cu ₅	1	0.008	-

^a r_0 reprezinta viteza initiala de reactie determinata din portiunea liniara a curbei conversie CNA *vs* timp de reactie, exprimata in μmol CNA convertiti pe gram de catalizator pe secunda; ^b TOF_{Ni} (en. *turnover frequency*) reprezinta activitatea pe centru catalitic activ de Ni⁰ determinata cu ajutorul relatiei $\text{TOF}_{\text{Ni}} = r_0/N_{\text{Ni}}^0$, unde N_{Ni}^0 reprezinta numarul de centre catalitice determinat prin chemosorbția hidrogenului presupunand un raport atomic Ni⁰/H = 1/1 si exprimat in μmol Ni⁰ pe gram de catalizator.

Raportul $S_{\text{CNOL}}/S_{\text{HCNA}}$ reprezinta rezultatul competitiei dintre reactia de hidrogenare a legaturii C=O si cea de hidrogenare a legaturii C=C, care la randul sau depinde direct de proprietatile de suprafata ale catalizatorilor bimetalici (Figura 22).

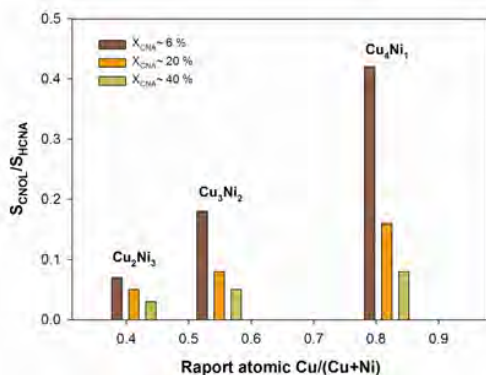


Figura 22. Variatia raportului $S_{\text{CNOL}}/S_{\text{HCNA}}$ in functie de raportul atomic Cu/(Cu+Ni)

Odata cu cresterea raportului atomic Cu/(Cu+Ni), densitatea electronica a centrelor active de Ni creste, crescand probabilitatea adsorbției cinamalhidei prin modurile η^1 on top, η^2 , μ , di- σ_{CO} si/sau η^2 , π_{CO} conducand in final la modificarea selectivitatii in sensul cresterii S_{CNOL} si scaderii S_{HCNA} (i.e. cresterea raportului $S_{\text{CNOL}}/S_{\text{HCNA}}$).

STUDIUL INFLUENTEI METODEI DE PREPARARE

Prepararea celor doua tipuri de catalizatori s-a realizat prin doua metode diferite: coprecipitare si respectiv depunere-precipitare. Astfel, au fost preparati catalizatori cu rapoarte masice Cu/Ni de 4/1 ($\text{Cu}_4\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$) cu grade similare de incarcare cu metale (5 % masice). In acord cu metoda de preparare utilizata, cele trei probe $\text{Cu}_4\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$ au fost etichetate IWI (incipient wetness impregnation), CP (coprecipitare) si respectiv DP (depunere-precipitare).

Difractia de raze X

Difractogramele la unghiuri mici si unghiuri mari caracteristice materialelor calcinate obtinute prin cele trei metode sunt prezentate in Figura 23., Difractogramele la unghiuri mici prezinta picuri de difractie intense (100) si patru picuri de intensitate mai redusa, caracteristice structurilor hexagonale 2-D ($P6mm$) inalt ordonate si avand o excelenta uniformitate texturala (Yong-Jin et al., 2000).

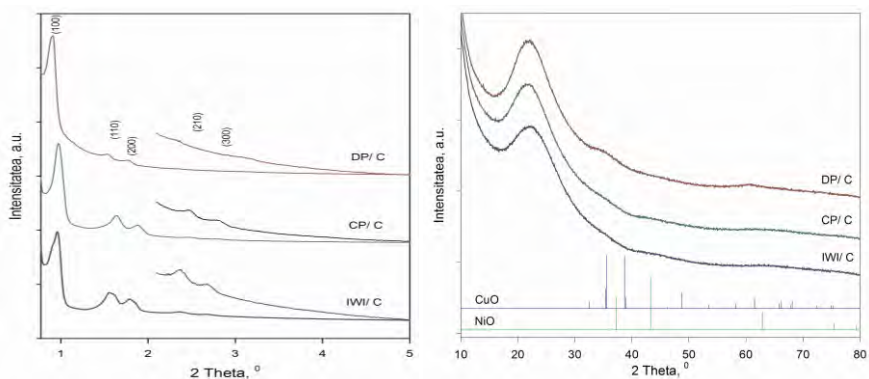


Figura 23. Difractograme de raze X la unghiuri mici si unghiuri mari pentru materialele $\text{Cu}_4\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$ calcinate la 500 °C

Se observa mentinerea celor trei picuri de difractie si dupa depunerea precursorilor de Cu si Ni prin cele trei metode. O schimbare usoara consta in deplasarea picului corespunzator reflexiei (100) catre un unghi mai mic pentru materialele obtinute prin CP si DP datorita modificarilor structurale in SBA-15 in urma tratamentului implicat in aceste metode de preparare. se observa de asemenea ca materialul obtinut prin DP prezinta

intensitati ale picurilor de difractie (110) si (200) mai slabe care se datoreaza distrugerii pariale a structurii SBA-15 ca urmare a dizolvării materialului in urma precipitarii cu uree.

Difractogramele la unghiuri mari pentru probele calcinate $\text{Cu}_4\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$ nu prezinta benzi de difractie asociate oxizilor de Ni (JCPDS 047-1049) sau oxizilor de Cu (JCPDS 048-1548).

Difractogramele la unghiuri mari pentru probele calcinate $\text{Cu}_4\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$ nu prezinta benzi de difractie asociate oxizilor de Ni (JCPDS 047-1049) sau oxizilor de Cu (JCPDS 048-1548). Doar in cazul probei DP/ C, se pot distinge picuri de difractie foarte largi care ar putea fi eventual asociate oxidului de cupru. In orice caz, indiferent de metoda de preparare, dupa calcinare se obtin faze ale precursorilor metalici de Cu si Ni inalt dispersate si avand dimensiuni ale particulelor sub pragul de detectie in DRX (i.e. 3 nm).

Microscopia electronica de transmisie MET/Energia de dispersie a razelor x EDX

In imaginile MET preluate pentru proba CP/ C (a-c) (Figura 24) se poate observa faptul ca metoda coprecipitarii conduce la materiale avand un grad ridicat de organizare structurala tipic materialelor mezoporoase SBA-15. Diametrul mezoporiilor determinat prin MET ($\sim 7\text{-}8$ nm, imaginea c) este in deplin acord cu diametrul mediu al porilor determinat prin fizisorbtia azotului si NL-DFT (predominant 8.2 nm, minor 7.4 nm). In imaginea a (zona marcata cu dreptunghi) se poate observa prezenta unor precursori metalici fin dispersati, dar localizati la suprafata externa, cel mai probabil sub forma unor faze oxidice de Cu si Ni generate prin calcinare. Intr-adevar, conform microanalizelor EDX efectuate in aceasta zona, aceste faze se caracterizeaza printr-un raport atomic $(\text{Cu}+\text{Ni})/\text{Si}$ de ~ 4 ori mai mare decat cel corespunzator compozitiei globale determinate prin ICP ($(\text{Cu}+\text{Ni})/\text{Si}_{\text{EDX}} = 0.53$; $(\text{Cu}+\text{Ni})/\text{Si}_{\text{ICP}} = 0.15$), confirmand prezenta unor faze oxidice imbogatite in metale.

In imaginile MET ce caracterizeaza proba DP/ C (imaginile d-f) se poate observa faptul ca acest material pastreaza partial structura ordonata a suportului de silice mezoporoasa SBA-15, in acord cu rezultatele DRX la unghiuri mici.

Totusi, se remarca faptul ca o parte importanta a mezostructurii initiale s-a colapsat, rezultand intr-o porozitate bimodala: (i) mezoporii reminesti ai suportului cu o distributie ingusta a marimii lor (diametrul determinat prin MET de ~ 8 nm, in total acord cu diametrul determinat prin NL-DFT de 8.1 nm) si (ii) mezoporii largi generati

prin dizolvarea peretilor de silice (indicati prin sageti in imaginile e si f) avand o distributie larga a marimii lor (diametrul determinat prin MET de $\sim 10\text{-}20\text{ nm}$, in acord cu diametrul determinat prin NL-DFT de $\sim 15\text{ nm}$).

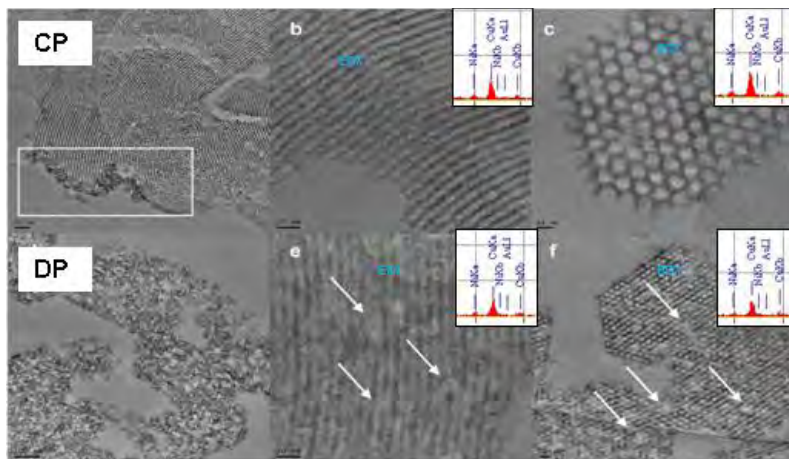


Figura 24. Imaginile MET la diferite rezolutii pentru materialele $\text{Cu}_4\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$: (a-c) CP/C si (d-f) DP/C (in medalion: spectre EDX)

In comparatie cu proba obtinuta prin coprecipitare, nu s-au observat faze localizate la suprafata externa. Ca si in cazul precedent, prezenta celor doua metale a fost pusa in evidenta cu ajutorul microanalizor EDX in multiple zone in care nu s-au detectat particule (de exemplu spectrele medalion in imaginile e si f), confirmand dispersia foarte mare si omogena a fazelor de precursori metalici in mezopori. In ceea ce priveste raportul atomic intre cele doua metale determinat prin EDX, acesta are valori putin mai mari decat raportul atomic determinat prin analiza elementala ($\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ni})_{\text{EDX}} = 0.85\text{-}0.88$; $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ni})_{\text{ICP}} = 0.80$), sugerand o usoara imbogatire in cupru.

Comparatie intre metodele de preparare

Pentru a avea o imagine completa asupra materialelor $\text{Cu}_4\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$ obtinute prin IWI, CP si DP, Tabelul 7 prezinta comparativ proprietatile fizico-chimice ale acestora. Se poate observa ca din punct de vedere structural si textural cele mai interesante materiale sunt cele obtinute prin IWI si CP, care prezinta ordine structurala a mezoporilor

atat la mica distanta cat si la mare distanta, comparativ cu DP care prezinta ordine structurala doar la mica distanta.

Tabelul 7. Centralizarea proprietatilor fizico-chimice ale materialelor Cu₄Ni₁/SBA-15

Metoda	Probe calcinate						Probe reduse la 350 °C		
	Structura		Textura	Precursori metalici			Catalizatori		
	Omd ^a	OMD ^b		D ^c	I _{M-S} ^d	I _{Cu-Ni} ^e	D ^c	S ^f	N ^g
IWI	+++	+++	+++	+++ 2 nm	0	+++	+++ 2 nm	+++	Cu ⁰ -Ni ⁰
CP	+++	++	++	+++ n.d.	+++	0	+++ < 2 nm	+++	Cu ⁰ /Cu ⁺ - Ni ²⁺
DP	+++	+	+	+++ n.d.	+++	0	+++ < 2 nm	+++	Cu ⁰ /Cu ⁺ - Ni ²⁺

^a Omd: ordine la mica distanta (DRX); ^b OMD: ordine la mare distanta (DRX); ^c D: dispersia evaluata prin MET (n.d.: nedetectabil); ^d I_{M-S}: interactiune Metal-Suport (TPR, XPS); ^e I_{Cu-Ni}: interactiune Cu-Ni (TPR, XPS); ^f S: stabilitate termica la sinterizare in conditii reductive (DRX in temperatura de reducere programata); ^g N: natura speciilor active/adsorptive (XPS).

+++ nivel ridicat; ++ nivel mediu; + nivel scazut; 0 nivel foarte scazut.

Pe de alta parte, se poate constata ca dispersia precursorilor metalici dar si a metalelor este mai ridicata in cazul CP si DP comparativ cu IWI. Acest comportament este asociat interactiunilor metal-suport mult mai puternice in cazul materialelor obtinute prin precipitare. La polul opus, proba obtinuta prin IWI se caracterizeaza prin interactiuni sinergice intre Cu-Ni cu efect direct asupra cresterii reductibilitatii speciilor de nichel, fenomen neobservat in cazul CP si DP. In consecinta, catalizatorii bimetalici Cu₄Ni₁/SBA-15 obtinuti prin IWI prezinta centre active de tip Cu⁰-Ni⁰, in timp ce catalizatorii obtinuti prin CP si DP prezinta cu preponderenta centre de tip Cu⁰/Cu⁺-Ni²⁺. Trebuie notat ca proba obtinuta prin CP prezinta si centre Ni⁰ (12 % din Ni total) in timp ce proba DP prezinta un numar redus de astfel de centre (2.7 % din Ni total), ceea ce ar putea influenta in special activitatea catalitica in hidrogenare. Nu in ultimul rand, indiferent de metoda de preparare, probele bimetalice se caracterizeaza printr-o excelenta stabilitate termica ridicata la sinterizare, datorita in special dispersiilor ridicate si stabile, care sunt la randul lor asociate diferitelor tipuri de interactiuni (metal-metal in cazul IWI sau metal-suport in cazul CP si DP).

Pe baza acestor analize, reiese clar faptul ca din perspectiva aplicatiilor catalitice, proba obtinuta prin CP indeplineste simultan toate conditiile stabilite in etapa de proiectare a catalizatorilor (structura, textura, dispersie a fazelor catalitic active, interactiune puternica metal-suport, stabilitate termica la sinterizare, prezenta speciilor catalitice/de adsorbtie $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+-\text{Ni}^{2+}$).

Rezultate catalitice

Materialele calcinate $\text{Cu}_4\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$ obtinute prin cele trei metode au fost supuse reducerii sub flux de hidrogen la 350 °C (probele etichetate IWI/ R, CP/ R si respectiv DP/ R) si testate in hidrogenarea in faza lichida a *trans*-cinamaldehydei cu scopul de a investiga activitatea catalitica si selectivitatea acestor catalizatori in raport cu metoda lor de sinteza. Din curbele de conversie au fost calculate activitatile initiale totale, activitatile in formarea CNOL, HCNA si respectiv HCNOL (r_0 , $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$), ale caror valori sunt centralizate in Tabelul 8.

In primul rand, se poate observa ca activitatile catalitice ale probelor obtinute prin DP si CP sunt cu mult mai mari decat activitatea probei obtinute prin IWI. Astfel, in cazul DP, activitatea initiala totala ($1.967 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$) este de ~ 10 ori mai mare decat activitatea probei IWI ($0.208 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$).

Tabel 8. Viteza initiala de reactie pentru materialele $\text{Cu}_4\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$

Proba	r_0 , $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}^a$			
	TOTAL	CNOL	HCNA	HCNOL
IWI/ R	0.208	0.052	0.129	0.027
DP/ R	1.967 (9.5)	0.651 (12.5)	1.682 (13)	0.281 (10)
CP/ R	3.624 (17.5)	0.731 (14)	2.554 (20)	0.269 (10)

^a r_0 reprezinta viteza initiala de reactie determinata din portiunea liniara a curbei conversie CNA vs timp de reactie, exprimata in μmol CNA convertiti pe gram de catalizator pe secunda; valorile intre paranteze arata de cate ori a crescut viteza de reactie comparativ cu proba obtinuta prin IWI.

Remarcabil, comparativ cu proba obtinuta prin impregnare, activitatea probei obtinute prin CP ($3.624 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$) este ~ 18 ori mai mare, fiind similara cu activitatea catalizatorului monometalic $\text{Ni}_5/\text{SBA-15}$ obtinut prin IWI si redus la 500 °C (3.807

$\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$). Aceeasi tendinta se inregistreaza si in activitatile catalitice in formarea produselor de reactie. De exemplu, activitatile initiale in hidrogenarea legaturii C=O (i.e. formarea CNOL) a probelor CP si DP sunt de ~ 13 -14 ori mai ridicate decat in cazul probei IWI. Figura 25 prezinta variatia raportului $S_{\text{CNOL}}/S_{\text{HCNA}}$ pentru catalizatorii $\text{Cu}_4\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$ in functie de metoda de preparare. In cazul materialului IWI se constata ca acest raport este relativ scazut (maxim 0.16 la $X_{\text{CNA}} \sim 20\%$), indicand ca hidrogenarea CNA decurge cu preponderenta inspre hidrogenarea legaturii C=C. Comparativ cu aceasta proba si la conversii similare, materialele obtinute prin CP si DP prezinta rapoarte $S_{\text{CNOL}}/S_{\text{HCNA}}$ mult mai mari (0.35 in cazul CP, respectiv 0.38 in cazul DP), indicand deplasarea competitiei inspre hidrogenarea legaturii C=O si sugerand modificarea modului de adsorbtie a moleculei de CNA pe suprafata catalizatorilor. Aceste rezultate sunt in acord cu modificarea naturii centrelor active si de adsorbtie (i.e. $\text{Cu}^0\text{-Ni}^0$ in cazul IWI in $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+-\text{Ni}^{2+}$ in cazul CP si DP). Astfel, selectivitatea mai ridicata la alcoolul nesaturat poate fi asociata rezonabil cu generarea centrelor duale de tip $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+-\text{M}^{2+}$, unde M^{2+} are rol de acid Lewis.

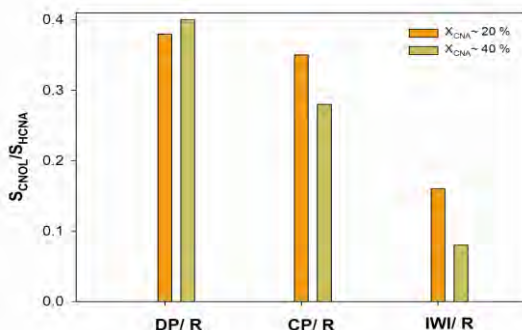


Figura 25. Variatia raportului $S_{\text{CNOL}}/S_{\text{HCNA}}$ in functie de metoda de preparare

Intr-adevar, oxizii micsti omogeni obtinuti prin calcinarea hidroxizilor dubli lamelari de tipul Cu-Ni-Zn-Al si Cu-Co-Al au fost mai activi si mai selectivi in hidrogenarea cinamaldehydei decat catalizatorul Cu/SiO₂ (Marchi et al., 2003). Aceasta selectivitate a fost explicata tocmai pe baza centrelor de tip $\text{Cu}^0\text{-M}^{2+}$. Pe centrele Lewis M^{2+} , moleculele de CNA sunt adsorbite prin intermediul grupei carbonil, favorizand astfel hidrogenarea legaturii C=O cu hidrogenul chemosorbit disociativ pe centrele Cu^0 invecinate. Din acest motiv, materialul obtinut prin DP prezinta o selectivitate la CNOL mai mare decat cel obtinut prin CP, atunci cand ambele probe sunt reduse la 350 °C, datorita reductibilitatii mai scazute a cationilor Ni^{2+} (570 vs 520 °C conform TPR),

numarului mai mare de centre Ni^{2+} (97.3 vs 88 % conform XPS), ceea ce in final echivaleaza cu un numar mai mare de centre duale tip $\text{Cu}^{\circ}/\text{Cu}^{+}\text{-M}^{2+}$.

CONCLUZII GENERALE

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC PROPERTIES OF HDL MULTICOMPONENT CATALYSTS

MgCuNiAl

Concluziile desprinse din caracterizarea fizico-chimica si performantele catalitice ale probelor de MgCuNiAl-HDL sunt urmatoarele:

- ❖ difractogramele inregistrate demonstreaza obtinerea unui faze cristaline pure de HDL;
- ❖ analiza difractogramelor sugereaza faptul ca structura cristalina a HDL este partial distorsionata cu cresterea substitutiei prin cupru;
- ❖ din analiza elementala a fost observata abaterea raportului $\text{M}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ calculat, fata de cel teoretic, care decurge in favoarea incorporarii cationilor de aluminiu, iar aceasta abatere creste cu cresterea continutului de cupru in straturile de brucit;
- ❖ materiale sintetizate au textura unor solide mezoporoase, cu diametrul mediu al porilor de ~ 4 nm;
- ❖ analiza DR UV-Vis demonstreaza ca ionii de Ni^{2+} se gasesc in exclusivitate in coordinare octaedrica; de asemenea Cu^{2+} se afla in coordinare octaedrica insa octaedrele sunt deformate datorita efectului Jahn-Teller in special, in marginile si colturile straturilor de tip brucit;
- ❖ reductibilitatea cationilor de cupru creste cu cresterea continutului de nichel; in acelasi sens influenteaza si prezenta ionilor de cupru reductibilitatea cationilor de Ni^{2+} ;
- ❖ activarea fara solvent a catalizatorilor conduce la materiale mai active si cu selectivitate relativ constanta pe o perioada mai lunga de reactie;
- ❖ activitatea catalitica creste cu cresterea constantei dielectrice a solventului, in timp ce selectivitatea la CNOL prezinta o dependenta contrara; carbonatul de propilen s-a dovedit a fi cel mai adecvat solvent;
- ❖ energia de activare aparenta determinata experimental pentru hidrogenarea CNA in CP este de ~ 69 kJ/mol, valori in acord cu literatura de specialitate;
- ❖ activitatea catalitica creste cu continutul de Cu, in timp ce selectivitatea la CNOL scade;

- ❖ introducerea nichelului are totusi un efect pozitiv, catalizatorul MgCuNiAl 55 avand o selectivitate la CNOL de 50%.

ZnCuNiAl

Concluziile desprinse din caracterizarea fizico-chimica si performantele catalitice ale probelor de ZnCuNiAl-HDL sunt urmatoarele:

- ❖ in urma sintezei prin precipitare la suprasaturare scazuta se formeaza faze cristaline pure de tip HDL;
- ❖ cationii de Cu^{2+} si Ni^{2+} au fost bine incorporati in straturile asemanatoare brucitului, fapt confirmat atat de DRX cat si de spectrometria DR UV-Vis;
- ❖ masuratorile DR UV-Vis au confirmat formarea cuprului metalic in procesul de reducere, cationii de nichel fiind greu reductibili;
- ❖ acest rezultat indica faptul ca doar cuprul metalic este specia catalitic activa;
- ❖ suprafata BET scade cu scaderea continutului de cupru, la fel ca si suprafata mezoporoasa, acelasi lucru se observa si in raport cu volumul porilor, in schimb diametrul porilor oscileaza in jurul valorii de 30 nm;
- ❖ activitatea catalitica a fost imbunatatita prin adaugarea cuprului in stratul de brucit constatandu-se o crestere de la 10 % (proba cu Ni) la 100 % (probele cu continut mare in cupru);
- ❖ in ce priveste selectivitatea la CNOL, s-a observat ca in cazul in care cationii de Cu^{2+} si Ni^{2+} se gasesc intr-o matrice de tip Zn/Al, nu exista diferente semnificative intre catalizatori, selectivitatea fiind influentata mai curand de perechile de tip $\text{Cu}^0\text{-Ni}^{2+}$.

SINTEZA, CARACTERIZAREA SI PROPRIETATILE CATALITICE ALE CATALIZATORILOR METALICI PE SUPORT DE SBA-15

Studiul influentei gradului de incarcare cu metale

- ❖ analiza DRX la unghiuri mici a aratat mentinerea mezostructurii de tip SBA-15 dupa impreganarea cu saruri de Cu si Ni a suportului SBA-15, uscare si calcinare;
- ❖ analiza DRX la unghiuri mari a aratat formarea unor particule oxidice de Cu si Ni mai mari in cazul materialelor obtinute prin WI si o stabilizare a marimii particulelor in special de NiO, dupa un grad de incarcare de 5% pentru materialele obtinute prin WI;

- ❖ materialele $\text{Cu}_x\text{Ni}_y/\text{SBA-15}$ obtinute prin WI manifesta o activitate catalitica mai buna decat catalizatorii $\text{Cu}_x\text{Ni}_y/\text{SBA-15}$ obtinuti prin IWI;
- ❖ s-a observat o imbunatatire a selectivitatii la CNOL pentru catalizatorii preparati prin WI;
- ❖ cresterea cantitatii de Cu si Ni duce la cresterea conversiei de CNA pana la o anumita incarcare limita (5 %) dupa care ramane relativ constanta;
- ❖ nu s-au observat schimbari semnificative la nivel de selectivitate;
- ❖ s-a stabilit incarcarea cu metale Cu + Ni de 5% est optima;
- ❖ metoda IWI este mai adecvata decat WI deoarece, desi rezultatele catalitice sunt usor inferioare metodei WI, dimensiunile particulelor sunt mai mici si dispersia mai buna.

Studiul influentei temperaturii de calcinare

Din acest studiu se pot desprinde urmatoarele concluzii:

- ❖ structura hexagonala tipica materialului SBA-15 s-a mentinut dupa impregnare cu azotati de Ni si Cu, uscare si calcinare la diferite temperaturi (350, 450, 500, 550 si 600 °C);
- ❖ particulele de NiO manifesta rezistenta crescuta la sinterizare;
- ❖ particulele de CuO manifesta rezistenta usor scazuta la sinterizare;
- ❖ indiferent de temperatura de calcinare s-au format nanoparticule de Ni si Cu inalt dispersate si confinate in mezopori;
- ❖ proprietatile texturale nu s-au modificat comparativ cu suportul la T_{calc} mai mici de 550 °C;
- ❖ calcinarea la temperaturi mai mari de 550 °C a condus la aparitia unor sisteme suplimentare de pori;
- ❖ reductibilitatea ionilor de Cu si Ni in sistemele bimetalice s-a imbunatatit semnificativ comparativ cu cele monometalice; un maxim s-a observat la proba calcinata la 500 °C;
- ❖ V_t si V_{irr} in chemosorbția hidrogenului au inregistrat un optim tot la 500 °C;
- ❖ activitatea catalitica cea mai mare a fost observata tot pentru proba calcinata la 500 °C;
- ❖ selectivitatile la CNOL, HCNOL si HCNA nu se modifica cu temperatura de calcinare datorita dispersiilor similare ale fazelor active.

Studiul influentei raportului masic Cu:Ni

Din acest studiu s-au desprins urmatoarele concluzii:

- ❖ structura hexagonala tipica materialului SBA-15 s-a pastrat dupa impregnare cu azotati de Ni si Cu, uscare si calcinare indiferent de raportul Cu:Ni;
- ❖ fazele metalice de Cu si Ni au avut dispersii foarte bune in sistemele bimetalice CuNi;
- ❖ probele bimetalice CuNi au manifestat reductibilitati mult imbunatatite, proprietati care depind direct de raportul masic dintre elemente;
- ❖ capacitatea de chemosorbție ireversibila a hidrogenului scade cu cresterea raportului atomic Cu/(Cu+Ni);
- ❖ activitatea catalitica scade liniar cu cresterea raportului atomic Cu/(Cu+Ni);
- ❖ activitatea intrinseca a Ni nu depinde de compozitia catalizatorilor (TOF constant);
- ❖ pentru proba Cu_4Ni_1 activitatea si capacitatea de chemosorbție scad (contrar celor prezentate mai sus) datorita unui fenomen de segregarea Cu la suprafata particulei Cu-Ni;
- ❖ introducerea Cu induce (i) cresterea selectivitatii la CNOL datorita interactiunilor sinergice $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Ni}$, (ii) cresterea densitatii electronice a centrelor metalice de Ni^0 , (ii) modificarea modului de adsorbție a moleculei de CNA, modificand competitia dintre hidrogenarea legaturii C=O si C=C in favoarea primei.

Studiul influentei metodei de preparare

In urma acestui studiu s-au desprins urmatoarele concluzii:

- ❖ metoda de preparare catalizatorilor CuNi/SBA-15 a afectat organizarea la nivel mezosopic a materialului SBA-15, in special in cazul metodei DP; gradul de ordonare a structurii mezoporoase variaza in ordinea: $\text{IWI} > \text{CP} > \text{DP}$;
- ❖ comparativ cu metoda IWI, materialele preparate prin CP si DP prezinta dispersii mai ridicate ale fazelor catalitice active datorita interactiilor puternice SMSI;
- ❖ metoda de preparare are o influenta puternica asupra performantelor catalitice ale materialelor bimetalice de NiCu depuse pe SBA-15 deoarece natura centrelor active si de adsorbție este diferita in functie de metoda de preparare, dupa cum urmeaza: $\text{Cu}^0\text{-Ni}^0$ (IWI), $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+-\text{Ni}^{2+}$ (CP si DP) ;
- ❖ Comparativ cu materialele obtinute prin IWI, viteza initiala de reactie creste semnificativ in cazul DP (de ~ 10 ori), iar in cazul CP de ~ 18 ori ;

- ❖ de asemenea, materialele obtinute prin CP si DP prezinta selectivitati la CNOL mult imbunatatite, care in plus, depind direct de temperatura de reducere.

Bibliografie

- Augustine R.L., *Catal. Today* 37 (1997) 419;
- Barrault J., Derouault A., Courtois G., Maissant J.M., Dupin J-C., Martinez H., Guimon C., Dumitriu E., *Appl. Clay Sci.* 43 (2004), 262;
- Carrero A., Calles J.A., Vizcaino A.J., *Appl. Catal. A: Gen.* 327 (2007) 82;
- Cavani F., Trifiro F., Vaccari A., *Catal. Today* 11 (1991) 173;
- Delbecq F., Sautet P., *J. Catal.* 152 (1995) 217;
- Lashdaf, M., Krause, A.O.I., Lindblad, M., Tiitta, M., *Appl. Catal. A: Gen.* 241 (2003) 65;
- Li H., Chen Xi., Wang M., Xu Y., *Appl. Catal. A: Gen.* 225 (2002) 117;
- Mohr C., Claus P., *Sci. Prog.* 84 (2001) 311;
- Mills P.L., Chaudhari R.V., *Catal. Today* 37 (1997) 367;
- Müller A., Bowers A., J. *WO Patent Application, WO 99/08989, First Chemical Corporation*, 25 February (1999);
- Marchi A.J., Gordo D.A., Trasarti A.F., Apestegua C.R., *Appl. Catal. A: Gen.* 249 (2003) 53;
- Singh U.K., Vannice M.A., *Appl. Catal. A: Gen.* 213 (2001) 1;
- Sinfelt J.H., *Bimetallic Catalysis: Discoveries, Concepts, Applications*, John Wiley: New York, (1983);
- Svatopluk C., W. R. Glomm, Edd A. Blekkan, *Catal. Today* 147 (2009) 217;
- Topsoe H., Clausen B. C., Massoth F.E., *Catalysis, Science and Technology*, eds. Anderson J., Boudart, M., Springer Verlag, Berlin, 11 (1996);
- Weissmehl K. and Arpe H.-J., *Industrielle Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, New York (1978) p. 31;
- Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D., *Science* 279 (1998) 548;

Activitatea științifică privind subiectul tezei de doctorat

Lucrari publicate in reviste de specialitate:

ISI:

1. **Alexandru Chirieac**, Brindusa Dragoi, Adrian Ungureanu, Vasile Hulea, Emil Dumitriu, *Effect of the Metal Loading Degree and the Impregnation Method on the Textural and Catalytic Properties of CuNi/SBA-15 Catalysts*, Environmental Engineering and Management Journal, (2011), *in curs de evaluare*;
2. Brindusa Dragoi, Adrian Ungureanu, **Alexandru Chirieac**, Emil Dumitriu, *Synthesis of new catalysts by insertion of Co and Cu in the matrix of hydrotalcite-like materials for cinnamaldehyde hydrogenation*, Environmental Engineering and Management Journal, (2010), *in curs de evaluare*;
3. Brindusa Dragoi, Adrian Ungureanu, **Alexandru Chirieac**, Vasile Hulea, Emil Dumitriu, *Hydrogenation of unsaturated carbonyl compounds on non calcined LDHs. I.Synthesis and Characterization of ZnNiCuAl Hydrotalcite-like Materials*, Acta Chimica Slovenica, 57 (2010) 677–685;
4. Adrian Ungureanu, Daniela Meloni, Brandusa Dragoi, Maria Casula, **Alexandru Chirieac**, Vincenzo Solinas, Emil Dumitriu, *Cu,Ni-based hydrotalcite-like compounds as catalysts for the hydrogenation of cinnamaldehyde in liquid phase. Part 1: Synthesis and characterization*, Environmental Engineering and Management Journal, 9 (2010) 461-468;
5. Brandusa Dragoi, Adrian Ungureanu, Daniela Meloni, Maria Casula, **Alexandru Chirieac**, Vincenzo Solinas, Emil Dumitriu, *Cu,Ni-based hydrotalcite-like compounds as catalysts for the hydrogenation of cinnamaldehyde in liquid phase. Part 2: Influence of reaction conditions and chemical composition on the catalytic properties*, Environmental Engineering and Management Journal, 9 (2010) 1203-1210;
6. Adrian Ungureanu, Brindusa Dragoi, **Alexandru Chirieac**, Cezar Catrinescu, Emil Dumitriu, *Synthesis of highly ordered titanium-containing SBA-15 mesoporous silicas for catalytic Eco-friendly oxidations*, Environmental Engineering and Management Journal, 7 (2008) 255-262.

BDI:

1. Brindusa Dragoi, **Alexandru Chiriac**, Adrian Ungureanu, Emil Dumitriu, *Influence of the topology and the surface chemistry on the catalytic properties of mesoporous silicas supported cuni catalysts*, Buletinul Institutului Politehnic Iasi, (2011), *acceptat*.

Volume ale manifestarilor stiintifice:

1. Oana David, Daniela Meloni, Roberto Monaci, Vincenzo Solinas, Adrian Ungureanu, **Alexandru Chiriac**, Emil Dumitriu, *The catalytic hydrogenation of trans-cinnamaldehyde over mixed oxides derived from quaternary hydrotalcite-like precursors, volum de lucrari*, Materiale si procese inovative, (2008) 217- 226.

Lucrari prezentate in cadrul unor manifestari stiintifice internationale:

1. Adrian Ungureanu, Brindusa Dragoi, **Alexandru Chiriac**, Sébastien Royer, Daniel Duprez, Emil Dumitriu, *Effet de la température de calcination sur les propriétés des catalyseurs bimétalliques de type Cu-Ni supporté sur SBA-15*, acceptat la „4^{ème} Réunion GFZ-GECat”, Areches, 23 – 26 mai 2011, Franta – *poster prezentat oral*;
2. Brindusa Dragoi, **Alexandru Chiriac**, Adrian Ungureanu, Sébastien Royer, Daniel Duprez, Anne-Sophie Mamede, Emil Dumitriu, *Effet du mode de synthèse des catalyseurs bimétalliques CuNi/SBA-15 sur l'activité en hydrogénation du cinnamaldéhyde*”, acceptat la „4^{ème} Réunion GFZ-GECat”, Areches, 23 – 26 mai 2011, Franta – *poster prezentat oral*;
3. Brindusa Dragoi, Adrian Ungureanu, **Alexandru Chiriac**, Sébastien Royer, Daniel Duprez, Emil Dumitriu, *Structural and catalytic properties of SBA-15 - supported nickel-copper nanoparticles*”, 1st International Workshop ENMIX– “Nanostructured materials for sorption, separation and catalysis”, Anvers, 4 – 5 octombrie 2010, Belgia– *poster*;
4. **Alexandru Chiriac**, Brindusa Dragoi, Adrian Ungureanu, Vasile Hulea, Emil Dumitriu, *Effect of the preparation method on the catalytic properties of bimetallic CuNi/SBA-15 catalysts in the hydrogenation of cinnamaldehyde*”, 9th International Symposium of the Romanian Catalysis Society, Iasi, 23-26 June 2010, Romania – *Poster*;

5. Adrian Ungureanu, **Alexandru Chirieac**, Alexandra Sasu, Brindusa Dragoi, Emil Dumitriu, Sébastien Royer, *Study of Hydrogen Chemisorption on NiCu-containing SBA-15 Mesoporous Catalysts*”, 9th International Symposium of the Romanian Catalysis Society, Iasi, 23-26 June 2010 Romania –*Prezentare orală*;

Lucrari prezentate in cadrul unor manifestari stiintifice nationale:

1. Alexandra Sasu, **Alexandru Chirieac**, Adrian Ungureanu, Emil Dumitriu, *Hidroxizi dubli lamelari: Sinteza, caracterizare si aplicatii catalitice in hidrogenarea trans-cinamaldehydei*, Sesiunea stiintifica studenteasca, Iasi, 19 mai 2010– *Prezentare orală*;
2. Rudolf Constantin, **Alexandru Chirieac**, Brindusa Dragoi, Adrian Ungureanu, Emil Dumitriu, *Investigarea naturii suportului si a compozitiei catalizatorilor metalici suportati in hidrogenarea trans-cinamaldehydei*, Zilele Facultatii de Inginerie Chimica si Protectia Mediului, Iasi, 17 – 19 noiembrie 2010 – *Prezentare orală*;
3. **Alexandru Chirieac**, Brindusa Dragoi, Adrian Ungureanu, Vasile Hulea, Emil Dumitriu, *Sinteza si caracterizarea materialelor catalitice de tip CuNi/SBA-15 cu aplicatii in hidrogenarea trans-cinamaldehydei*, Zilele Facultatii de Inginerie Chimica si Protectia Mediului, Iasi, 19 – 21 noiembrie 2009 – *Prezentare orală*;
4. Alexandra Sasu, Brindusa Dragoi, **Alexandru Chirieac**, Adrian Ungureanu, Emil Dumitriu, *Hidroxizi dubli lamelari pe baza de ZnNiCoAl: Studiu asupra proprietatilor structurale si texturale*, Zilele Facultatii de Inginerie Chimica si Protectia Mediului, Iasi, 19 – 21 noiembrie 2009 – *Prezentare orală*;
5. **Alexandru Chirieac**, Brindusa Dragoi, Adrian Ungureanu, Alexandra Sasu, Emil Dumitriu, *Prepararea catalizatorilor lamelari ZnNiCuAl pentru reactii de hidrogenare selectiva*, Zilele Facultatii de Inginerie Chimica si Protectia Mediului, Iasi, 19 – 21 noiembrie 2009 – *Poster*;
6. Oana David, Daniela Meloni, Roberto Monaci, Vincenzo Solinas, Adrian Ungureanu, **Alexandru Chirieac**, Emil Dumitriu, *The catalytic hydrogenation of trans-cinnamaldehyde over mixed oxides derived from quaternary hydrotalcite-like precursors*, Zilele Facultatii de Inginerie Chimica si Protectia Mediului, Iasi, 19 – 21 noiembrie 2008– *Poster*;

7. **Alexandru Chirieac**, Emil Dumitriu, *Hidrogenarea chemoselectiva a compusilor carbonilici nesaturati in prezenta catalizatori eterogeni*, Zilele Facultatii de Inginerie Chimica si Protectia Mediului, Iasi, 19 – 21 noiembrie 2007 – *Prezentare orala*;