



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PENITENȚARILOR ȘI VÂRSTNICIEI
AMP/000000



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE

OPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN
IASI



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția
Mediului



SINTEZA ȘI APLICAȚIILE CATALITICE ALE UNOR NOI MATERIALE NANOCOMPOZITE MEZOPOROASE CONȚINÂND METALE TRANZIȚIONALE ACTIVE IN REACȚII REDOX

- REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT -

Conducător de doctorat:

Prof. univ. emerit dr. Emil Dumitriu

Doctorand:

Ing. Constantin Rudolf

IAȘI - 2013



Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului **“STUDII DOCTORALE PENTRU PERFORMANȚE EUROPENE ÎN CERCETARE ȘI INOVARE (CUANTUMDOC)”** POSDRU/107/1.5/S/79407.

Proiectul **“STUDII DOCTORALE PENTRU PERFORMANȚE EUROPENE ÎN CERCETARE ȘI INOVARE (CUANTUMDOC)”** POSDRU/107/1.5/S/79407, este un proiect strategic care are ca obiectiv general *„Aplicarea de strategii manageriale, de cercetare și didactice destinate îmbunătățirii formării inițiale a viitorilor cercetători prin programul de studii universitare de doctorat, conform procesului de la Bologna, prin dezvoltarea unor competențe specifice cercetării științifice, dar și a unor competențe generale: managementul cercetării, competențe lingvistice și de comunicare, abilități de documentare, redactare, publicare și comunicare științifică, utilizarea mijloacelor moderne oferite de TIC, spiritul antreprenorial de transfer al rezultatelor cercetării. Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare și inovare va contribui pe termen lung la formarea doctoranzilor la nivel european cu preocupări interdisciplinare. Sprijinul financiar oferit doctoranzilor va asigura participarea la programe doctorale în țară și la stagii de cercetare în centre de cercetare sau universități din UE. Misiunea proiectului este formarea unui tânăr cercetător adaptat economiei de piață și noilor tehnologii, având cunoștințe teoretice, practice, economice și manageriale la nivel internațional, ce va promova principiile dezvoltării durabile și de protecție a mediului înconjurător.”*

Proiect finanțat în perioada 2010 - 2013

Finanțare proiect: **16.810.100,00 RON**

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea „Babeș Bolyai” din Cluj-Napoca

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Mihai BUDESCU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
RECTORATUL

Către _____

Vă facem cunoscut că, în ziua de **25 octombrie 2013** la ora **10⁰⁰**. În Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

***" SINTEZA ȘI APLICAȚIILE CATALITICE ALE UNOR NOI MATERIALE
NANOCOMPOZITE MEZOPOROASE CONȚINÂND METALE TRANZIȚIONALE ACTIVE
IN REACȚII REDOX"***

elaborată de domnul ing. **Rudolf Constantin** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|---|------------------------|
| 1. Prof. dr. ing. Măluțan Teodor , profesor,
Univ. Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | președinte |
| 2. Prof. emerit dr. ing. Dumitriu Emil , profesor,
Univ. Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | conducător de doctorat |
| 3. Prof. dr. ing. Nastro Alfonso , profesor,
Universita della Calabria | referent oficial |
| 4. Prof. dr. ing. Teodosiu Carmen , profesor,
Univ. Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | referent oficial |
| 5. Prof. dr. Iordan Alexandra-Raluca , profesor,
Univ. „Alexandru Ioan Cuza” Iași | referent oficial |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile 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

Mulțumiri

Mulțumesc domnului Prof. univ. emerit dr. ing. Emil Dumitriu, conducătorul meu științific, fără ajutorul, îndrumarea și încrederea căruia această lucrare nu se putea înfăptui.

Mulțumesc în mod deosebit domnișoarei Dr. biochim. Brîndușa Drăgoi și domnului Ș.l. dr. ing. Adrian Ungureanu care prin discuțiile purtate și prin răbdarea acordată m-au îndrumat atât profesional cât și personal.

În mod special doresc să îi mulțumesc domnului Dr. ing. Alexandru Chirieac fără ajutorul căruia de asemenea nu puteam realiza această lucrare.

Cuprins

CUPRINS	1
INTRODUCERE	3
1. STUDIU BIBLIOGRAFIC	7
1.1. HIDROGENAREA CATALITICĂ ETEROGENA	9
1.1.1. <i>Hidrogenarea catalitică – aspecte generale</i>	9
1.1.2. <i>Hidrogenarea catalitică a aldehidelor α,β nesaturate</i>	14
1.2. CATALIZATORI METALICI UTILIZAȚI ÎN HIDROGENAREA CINAMALDEHIDEI	21
1.2.1. <i>Metale nobile</i>	22
1.2.2. <i>Metale ne-nobile</i>	29
1.3. ALTE TIPURI DE CATALIZATORI	35
1.4. NOI SISTEME CATALITICE PENTRU HIDROGENAREA CINAMALDEHIDEI	36
1.4.1. <i>Hidroxizi Dubli Lamelari (HDL)</i>	37
1.4.1.1. <i>Sinteza hidroxizilor dubli lamelari</i>	39
1.4.1.2. <i>Aplicații ale hidroxizilor dubli lamelari</i>	42
1.4.2. <i>Materiale mezoporoase derivate din suporturi oxidice</i>	43
1.4.2.1. <i>Suporturi oxidice obținute prin metoda hidrolică</i>	45
1.4.2.1.1. <i>Materiale mezoporoase de tip SBA-15</i>	45
1.4.2.1.2. <i>Materiale mezoporoase hibride</i>	48
1.4.2.1.3. <i>Materiale mezoporoase obținute prin metoda EISA</i>	49
1.4.2.2. <i>Materiale mezoporoase obținute prin metoda nehidrolică</i>	50
1.4.3. <i>Prepararea catalizatorilor de tipul metal depus pe materiale mezoporoase</i>	52
1.4.3.1. <i>Prepararea catalizatorilor prin impregnare</i>	52
1.4.3.2. <i>Prepararea catalizatorilor prin (co)precipitare</i>	54
1.4.3.3. <i>Prepararea catalizatorilor prin metoda infiltrării topituri</i>	54
1.4.3.4. <i>Prepararea catalizatorilor prin sinteză directă</i>	55
2. PARTEA EXPERIMENTALĂ	57
2.1. SINTEZA CATALIZATORILOR	57
2.1.1. <i>Sinteza catalizatorilor de tip HDL</i>	57
2.1.2. <i>Sinteza catalizatorilor (bi)metalici pe suport</i>	58
2.1.2.1. <i>Sinteza suporturilor</i>	58
2.1.2.2. <i>Sinteza catalizatorilor suportați</i>	60
2.1.2.2.1. <i>Prepararea catalizatorilor prin impregnare cu umectare incipientă</i>	61
2.1.2.2.2. <i>Prepararea catalizatorilor prin (co)precipitare</i>	61
2.1.2.2.3. <i>Prepararea catalizatorilor prin infiltrarea topituri</i>	62
2.1.2.2.4. <i>Prepararea catalizatorilor prin sinteză directă</i>	63
2.2. METODE DE CARACTERIZARE	63
2.2.1. <i>Analiza elementală</i>	64
2.2.2. <i>Difracția de raze X și DRX in situ după reducere termoprogramată</i>	64
2.2.3. <i>Împrăștierea de raze X la unghiuri mari și la unghiuri mici (WAXS și SAXS)</i>	68
2.2.4. <i>Fizisorbția azotului</i>	70
2.2.5. <i>Spectroscopia DR UV-Vis</i>	75
2.2.6. <i>Analiza termogravimetrică</i>	77
2.2.7. <i>Reducerea termoprogramată</i>	78
2.2.8. <i>Microscopie electronică de transmisie (MET)</i>	79
2.2.9. <i>Microscopie electronică de baleiaj/Energia de dispersie a razelor X</i>	83
2.2.10. <i>Rezonanță magnetică nucleară (RMN)</i>	84
2.3. HIDROGENAREA CATALITICĂ A TRANS-CINAMALDEHIDEI	87
3. REZULTATE ORIGINALE	91

3.1. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA CATALIZATORILOR OBTINUTI PRIN DEPUNEREA METALELOR TRANZIȚIONALE PE SUPORT DE Al_2O_3	92
3.1.1. <i>Catalizatori pe bază de Cu(Ni) depus pe alumină EISA</i>	92
3.1.1.1. Caracterizarea suportului și a catalizatorilor	93
3.1.1.2. Activitatea catalitică în hidrogenarea cinamaldehydei	99
3.1.2. <i>Influența metodei de preparare a catalizatorilor Cu/Al_2O_3</i>	101
3.1.2.1. Caracterizarea catalizatorilor	101
3.1.2.2. Activitatea catalitică	107
3.1.3. <i>Influența metodei de obținere a suportului</i>	109
3.1.3.1. Caracterizarea catalizatorilor	109
3.1.3.2. Activitatea catalitică	115
3.1.4. <i>Influența temperaturii de calcinare</i>	116
3.1.4.1. Caracterizarea catalizatorilor	117
3.1.4.2. Activitatea catalitică	122
3.2. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA CATALIZATORILOR OBTINUTI PRIN DEPUNEREA METALELOR TRANZIȚIONALE PE SUPORT DE SILICE MEZOPOROASĂ	123
3.2.1. <i>Catalizatori pe bază de silice mezoporoasă</i>	123
3.2.2. <i>Catalizatori pe bază de silice mezoporoasă funcționalizată</i>	130
3.2.2.1. Influența gradului de funcționalizare	132
3.2.2.2. Influența gradului de încărcare cu metal	146
3.3. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA CATALIZATORILOR PE BAZĂ DE HIDROXIZI DUBLI LAMELARI	152
3.3.1. <i>Catalizatori pe bază de HDL bicomponenti de tipul takovitului</i>	152
3.3.2. <i>Catalizatori pe bază de HDL multicompenenți</i>	164
CONCLUZII GENERALE	175
BIBLIOGRAFIE	180

Introducere

Motto:

“În mintea multora, mai ales cei care nu au avut ocazia să o folosească, hidrogenarea catalitică a dobândit o aură de mister, alegerea catalizatorului pare capricioasă, condițiile de operare par arbitrare, prepararea catalizatorilor par secrete.”

[1].

Hidrogenarea catalitică este una dintre cele mai puternice arme din arsenalul unui chimist care lucrează cu reacții organice de sinteză. Aparent un deziderat greu de atins, totuși cele mai multe grupări funcționale pot fi reduse ușor, de multe ori în condiții blânde și în mod frecvent cu chemo-, regio- și stereoselectivități mari; este adevărat după eforturi susținute de cercetare pentru a găsi sistemul catalitic adecvat. După terminarea reacției hidrogenului îi este permis să părăsească sistemul, iar catalizatorul eterogen se filtrează din amestec pentru a lăsa o soluție liberă de reactivi care pot contamina produșii de reacție. Dimporivă, catalizatorii de hidrogenare omogeni deseori sunt eliminați prin metode mai dificile decât în cazul catalizatorilor eterogeni, ceea ce constituie un impediment major în utilizarea acestui tip de catalizator [1].

Cataliza eterogena este de o importanță vitală pentru economia mondială, ea permițând convertirea materiilor prime în produse chimice valoroase și combustibili, într-un mod economic, eficient și inofensiv pentru mediu. De exemplu, catalizatorii eterogeni au numeroase aplicații industriale în industria chimică, alimentară, farmaceutică, auto și petrochimică și se estimează că 90% din toate procesele chimice folosesc catalizatori eterogeni. Cataliza eterogena înseamnă, de asemenea, găsirea de noi aplicații în domenii emergente, cum ar fi celulele de combustie, nanotehnologie, biorafinare și biotehnologie etc. Într-adevăr, cercetări în derulare în domeniul catalizei eterogene sunt puternic încurajate, întrucât permit abordarea problemelor tot mai complexe, de mediu și de energie, cu care se confruntă societatea noastră industrializată [2].

Discutarea principiilor de cataliza eterogena este dificilă, deoarece catalizatorii sunt utilizați pentru o gamă extrem de largă de aplicații, care implică ample cunoștințe în chimia suprafețelor. Mai mult decât atât, domeniul catalizei eterogene este interdisciplinar, necesitând cooperare între chimiști și fizicieni, între cercetători în chimia suprafețelor și ingineri specializați în ingineria reacțiilor, între teoreticieni și practicieni, între specialiști în spectroscopie și specialiști în cinetică și exemplele pot continua. În

plus, catalizatorii industriali sunt materiale complexe foarte optimizate, cu compoziții, structuri și morfologii care pot deveni foarte sofisticate. Mai mult, caracteristicile fizice și chimice ale acestor materiale pot depinde de variabile ascunse sau necunoscute. În consecință, principiile catalizei eterogene sunt de obicei formulate din studii ale modelelor de catalizatori în reactoare ideale cu reactivi simplificați, în condiții termodinamice facile (de exemplu, presiuni scăzute în jur de 1 bar, temperaturi moderate sau scăzute), mai degrabă decât din date de performanță catalitice obținute cu catalizatori comerciali în reactoare complexe, utilizând fluxuri materiale și termice combinate în condiții industriale de reacție. Însă, principiile derivate din aceste studii mai simplificate ajută la avansarea catalizei eterogene și ghidează cercetătorul, inventatorul și inovatorul în proiectarea unor noi catalizatori și procese catalitice eterogene [2].

Hidrogenarea chemoselectivă a unei legături carbonil în aldehydele și cetonele nesaturate este o sarcină dificilă, deoarece termodinamica favorizează hidrogenarea legăturii C=C față de C=O cu cca. 35 kJ/mol. De subliniat, că cererea cea mai mare se înregistrează pentru alcoolii nesaturați care sunt folosiți în industria chimicelor fine ca precursori pentru parfumuri și medicamente, astfel că hidrogenarea selectivă a compuşilor carbonilici nesaturați este un domeniu de mare interes industrial. În principiu, acești compuși pot fi hidrogenați selectiv folosind catalizatori omogeni, dar catalizatorii eterogeni sunt de preferat din punct de vedere ecologic și mai ușor de separat și de reutilizat decât cei omogeni. Proiectarea rațională a catalizatorilor eterogeni activi și selectivi, de tipul metale depuse pe suport, nu este însă o sarcină foarte ușoară. Există mai mulți factori, care pot afecta activitatea și selectivitatea unui catalizator. Dintre aceștia pot fi amintiți: sunt selectarea metalului și suportului, a precursorului metalic, metoda de preparare și activare a catalizatorului, selectarea condițiilor de reacție și modul de operare [3].

Găsirea unui catalizator optim, atât din punct de vedere funcțional cât și economic, care să poată fi utilizat în reacțiile redox din chimia organică, în special în reacțiile de hidrogenare, nu este un lucru facil. Mulți alți cercetători au obținut rezultate foarte promițătoare folosind metale nobile depuse pe diverse suporturi, însă aceste materiale sunt foarte scumpe și greu accesibile. Prin urmare, în această lucrare ne concentrăm atenția asupra utilizării metalelor tranziționale ieftine și accesibile, precum Ni, Cu, Co depuse pe diferite tipuri de suporturi oxidice. Ca și reacție test pentru a putea fi evaluate proprietățile catalitice ale acestor catalizatori a fost utilizată reacția de hidrogenare a trans-cinamaldehydei, deoarece aceasta prezintă două grupări funcționale care pot fi reduse și

astfel se pot trage concluzii importante în privința activității și selectivității catalizatorilor în reacții de hidrogenare a aldehidelor α,β -nesaturate.

Această lucrare este structurată în trei capitole care conțin următoarele informații:

Capitolul I – Acest capitol este dedicat studiului de literatură referitor la catalizatorii eterogeni utilizați în reacții de hidrogenare, bazați pe metale nobile cât și pe metale nenobile. De asemenea, tot în acest capitol, se face o trecere în revistă a suporturilor și a metodelor de depunere utilizate în această lucrare.

Capitolul II – Acest capitol este dedicat metodelor experimentale, descriindu-se metodele de sinteza ale suporturilor precum și metodele de depunere a metalelor catalitic active. De asemenea, au fost descrise tehnicile de caracterizare folosite pentru determinarea proprietăților fizico-chimice ale acestor materiale.

Capitolul III – Acest capitol este consacrat în întregime prezentării rezultatelor originale ale investigațiilor întreprinse în cadrul acestei teze. În acest capitol sunt incluse mai multe studii efectuate pe trei tipuri de catalizatori: metal depus pe alumină mezoporoasă, metal depus pe silice mezoporoasă, precum și materiale pe bază de hidroxizi dubli lamelari. Aceste materiale au fost testate în reacția de hidrogenare a *trans*-cinamalhidei. Partea finală a acestei lucrări este dedicată concluziilor generale, bibliografiei și lucrărilor publicate aferente acestei teze.

Studiu bibliografic

Sub termenul general de **reacții redox** (reducere-oxidare) sunt incluse toate reacțiile chimice care implică un transfer de electroni între speciile reactante. În chimia organică, o categorie proeminentă de reacții redox este alcătuită din reacțiile în care au loc adăția sau eliminarea de hidrogen și adăția sau eliminarea de oxigen. Aceste reacții au o importanță imensă în industria chimică. Este suficient să amintim doar că mai mult de 20% din produsele chimice industriale se obțin prin oxidarea catalitică și amonoxidarea hidrocarburilor. O apreciere asemanatoare se poate face și despre hidrogenare, care este implicată în diverse domenii ale industriei chimice, de la petrochimie (de ex., hidrotratarea fracțiilor petroliere și a petrolului brut pentru îndepărtarea compușilor cu oxigen, sulf și azot prin tratamente reductive, hidrodemetalarea, hidrocracarea) și industria chimică de bază (de ex., fabricarea cicohexanului prin hidrogenarea benzenului, fabricarea anilinei din nitrobenzen etc.) până la industria chimicalelor fine și a specialităților. De

subliniat, că în domeniul chimicalelor fine hidrogenarea este de cea mai mare importanță întrucât ea permite conversia diverselor grupe funcționale punând astfel bazele sintezei numeroaselor produse farmaceutice, cosmetice, agrochimicale etc. De asemenea, este important de menționat că marea majoritate a proceselor de oxidare și reducere decurg în condiții catalitice eterogene. În calitate de catalizatori se utilizează o largă varietate de materiale, de la metale, oxizi și sulfuri, până la combinații complexe ale metalelor tranziționale.

În cadrul acestei teze, obiectivul principal a constat în prepararea de noi catalizatori care pot fi folosiți în reacțiile de hidrogenare, cu aplicații particulare în sinteza de chimicale fine. Hidrogenarea catalitică a moleculelor organice polifuncționale (care constituie baza de materii prime și intermediari în sinteza fină) este un proces sensibil la influența a numeroși factori, motiv pentru care obținerea unor selectivități înalte la produsul urmărit devine o sarcină extrem de dificilă. Din analiza numeroaselor date experimentale și industriale rezultă că activitatea și selectivitatea sistemelor catalitice folosite în hidrogenarea compușilor organici sunt influențate de următorii factori care se dispun în ordinea [2]:

metal catalitic > modificador, element de dopare > tipul de suport > mediul de reacție > structura catalizatorului (morfologie, locația metalului) > condiții de reacție

De notat, că dacă pentru activitatea catalitică se pot face anumite corelări cu suprafața metalului și accesibilitatea la centrul catalitic, în cazul selectivității corelațiile sunt cu mult mai dificil de realizat și măsurat. Aceasta explică și numărul foarte mare de studii/publicații asupra unui sistem catalitic dat și continuitatea studiilor asupra acestui subiect.

De asemenea, o alta observație importantă este legată de natura metalelor active în hidrogenarea funcțiilor organice. Așa cum se remarcă din literatură [3] cele mai active, și uneori și cele mai selective, s-au dovedit a fi metalele nobile (grupa platinei). Dintre metalele tranziționale ne-nobile, doar nichelul și cuprul manifestă proprietăți catalitice care să satisfacă cerințele industriale.

Datorită faptului că metalele nobile sunt foarte scumpe și rare, cercetarea industrială și cea academică fac eforturi susținute de a dezvolta sisteme catalitice performante bazate pe materiale accesibile și ieftine.

Prin urmare, studiul de literatură efectuat a avut ca principale obiective următoarele:

- aspectele generale care definesc poziția procesul de hidrogenare catalitică eterogenă în industria chimică, cu detalieri privind hidrogenarea catalitică a aldehidelor α,β -nesaturate,
- aspecte generale privind mecanismul hidrogenării în cataliza eterogenă,
- principalele tipuri de catalizatori folosiți în hidrogenarea aldehidelor nesaturate,
- aspecte generale privind noi tipuri de materiale potențial active în hidrogenarea catalitică.

Hidrogenarea catalitică eterogenă

Deși producția chimicalelor fine și a specialităților are o istorie destul de veche și bogată, termenul de "**substanțe chimice fine**" se va consacra la sfârșitul anilor 1970, odată cu succesul copleșitor al histaminei H₂ antagoniști ai receptorilor: Tagamet (cimetidina) și Zantac (clorhidrat de ranitidină). Astăzi importanța industriei chimicalelor fine este unanim recunoscută și se fac eforturi financiare și de inovare însemnate deoarece reprezintă sectorul tehnologiilor avansate din industria chimică.

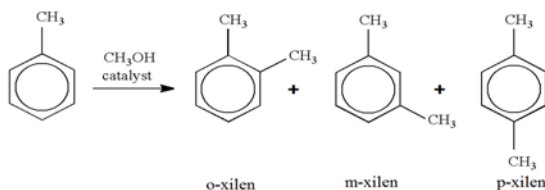
În general, producția de chimicale fine prezintă un număr însemnat de etape și implică costuri ridicate de producție. În același timp, aceasă industrie este mare generatoare de deșeuri, așa cum se poate observa din tabelul de mai jos.

Tabel 1. Eficiența prelucrării chimice în câteva domenii de fabricație [4].

Segment de industrie	Cantitatea de produse (t)	Factorul E (kg produs sec./ kg produs principal)
Rafinarea petrolului	$10^6 - 10^8$	$< 0,1$
Industria chimică de bază	$10^4 - 10^6$	$< 1 \dots 5$
Chimicale fine	$10^2 - 10^4$	$> 5 \dots 50$
Produse farmaceutice	$10 - 10^3$	$> 25 \dots 100$

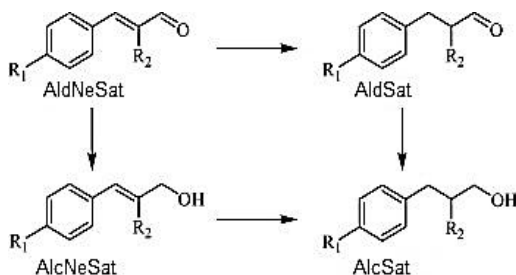
Din aceste motive este de extremă importanță găsirea de noi alternative pentru obținerea chimicalelor fine cu costuri cât mai reduse și cu eficiențe cât mai mari. Cheia soluțiilor la aceste cerințe este legată de selectivitatea reacțiilor din sinteza organică. În plus față de definiția standard folosită de inginerii chimiști pentru selectivitate (randament/conversie), chimiștii organicieni disting diverse forme de selectivitate care se manifestă în funcție de complexitatea moleculelor și a catalizatorilor: *chemoselectivitate*, *regioselectivitate* și *stereoselectivități*, respectiv *selectivitatea de formă* (de reactant, produs sau stare de tranziție, controlul traficului molecular) [5].

Regioselectivitatea – când formarea sau ruperea unei legături chimice se face preferențial într-o anumită regiune din mai multe posibile. De exemplu, alchilarea toluenului cu metanol se poate efectua regioselectiv (la una din cele trei poziții posibile):



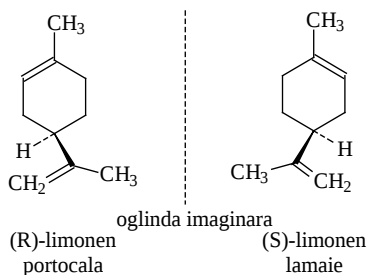
Schema 1. Alchilarea toluenului

Chemoselectivitatea – când reacția decurge preferențial la una din grupările reactantului din două sau mai multe grupări ale acestuia. Un exemplu îl constituie hidrogenarea alchidelor α,β nesaturate când hidrogenul poate adăuga preferențial la una dintre cele două grupări funcționale nesaturate ($\text{C}=\text{O}$ sau $\text{C}=\text{C}$): reacția de hidrogenare a alchidelor α,β nesaturate decurge din punct de vedere termodinamic preferențial la legătura $\text{C}=\text{C}$.



Schema 2. Căile de reacție în hidrogenarea alchidelor α,β nesaturate

Stereoselectivitatea – când în urma unei reacții se formează un stereoizomer în detrimentul celuilalt. Această formă de selectivitate se manifestă în cazul moleculelor care posedă atomi asimetrici și prezintă importanță deosebită în sinteza chimică fină deoarece molecule cu aceeași formulă moleculară și aceeași formulă structurală există în două forme diferite, cu proprietăți diferite (de ex., cei doi stereoizomeri ai limonenului au mirosuri diferite).



Schema 3. Stereoizomeri ai limonenului

Când stereoizomerii sunt enantiomeri, fenomenul este denumit *enantioselectivitate* și se exprimă cantitativ prin *exces de enantiomer (EE)*, iar când ei sunt diastereoizomeri, stereoselectivitatea este desemnată *diastereoselectivitate* și se exprimă cantitativ prin *exces de diastereoizomer*. Desigur, implicațiile diferențelor de proprietăți ale stereoizomerilor pot fi cruciale în cazul produselor fiziologic active.

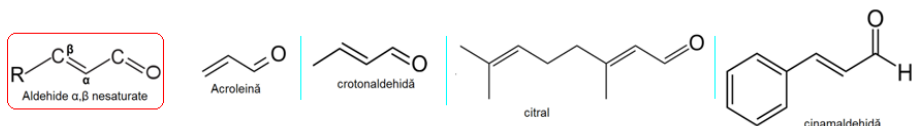
În final, trebuie notat un concept mai nou, introdus în ultimele două decenii, pentru evaluarea eficienței unui procedeu de fabricație/sinteză. Este vorba despre „economia atomului” (factor E) sau „grad de utilizare a atomului” care descrie eficiența conversiei într-un proces chimic în termeni de toți atomii implicați (produse dorite obținute). Conceptul de utilizare a atomului este o metodă utilă și rapidă pentru evaluarea cantității teoretice a pierderilor, definite ca orice produs în afara de cel dorit, care se obține prin transformări alternative ale unei molecule date. Deci, factorul de utilizare teoretic se poate obține prin împărțirea masei moleculare a produsului dorit la suma maselor moleculare a tuturor produșilor formați, conform ecuației stoechiometrice. Acest concept a fost introdus de către Trost în 1991 [6]. Economia atomului poate fi scăzută chiar și atunci când randamentul chimic este apropiat de 100%, de exemplu în reacția Canizzaro sau în reacția Wittig. **De subliniat că industria chimicalelor fine este printre cele mai ineficiente din punct de vedere al economiei atomului.**

Produsele chimice în general și cele din chimia fină în particular sunt rezultatul unor procese fundamentale, ca de exemplu oxidarea, hidrogenarea, esterificarea, condensarea etc. Dintre procesele fundamentale menționate, distingem cel puțin un proces care se utilizează foarte des în prelucrarea materiilor prime și a intermediarilor chimici. Acest proces important este **hidrogenarea**. În ultimii ani s-au făcut cercetări intense în domeniul hidrogenării compușilor organici pentru a se descoperi noi catalizatori care să eficientizeze procesele. Acești catalizatori sunt utilizați în reacții ca: hidrogenarea grupărilor nitro, acizilor carboxilici, alchenelor, alchinelor, aldehydelor, cetonelor, compușilor aromatici, nitrililor, esterilor și iminelor.

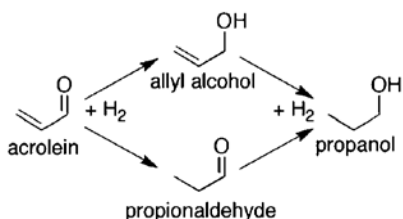
Hidrogenarea catalitică a aldehydelor α,β nesaturate

De notat este faptul că în cazul aldehydelor α,β -nesaturate, din punct de vedere termodinamic, hidrogenarea legăturii C=O este posibilă, dar este favorizată hidrogenarea legăturii C=C. Aproape toți catalizatorii de hidrogenare cunoscuți vor hidrogena preferențial legătura olefinică și nu cea carbonilică. Din aceste considerente **dezvoltarea de noi catalizatori care să dirijeze selectivitatea spre hidrogenarea funcțiunii carbonil constituie o veritabilă provocare**.

Cele mai folosite aldehyde α,β nesaturate la nivel industrial sunt acroleina, crotonaldehida, citralul și cinalaldehida.



Dintre aceste aldehyde, acroleina s-a dovedit a fi cea mai dificilă de hidrogenat la alcoolul nesaturat. Schema de reacție pentru hidrogenarea acroleinei este prezentată mai jos (Schema 2.)

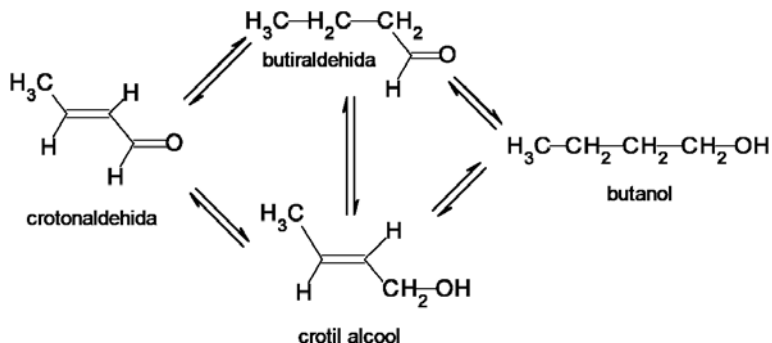


Schema 2. Hidrogenarea acroleinei

Cu toate acestea au fost găsiți catalizatori care să reușească cu succes acest lucru, aceștia sunt pe bază de metale nobile ca **Ru** [7], **Pt** [8], **Au** [9], **Ag** [10] cât și pe bază de metale ne-nobile precum **Co** [11].

Hidrogenarea se realizează mai ușor în cazul crotonaldehidei datorită faptului că gruparea metil nu este voluminoasă, dar tot este necesar un catalizator chemoselectiv pentru a obține preponderent alcoolul nesaturat. Schema de reacție în cazul hidrogenării crotonaldehidei este prezentată mai jos (Schema 3.).

Pentru hidrogenarea crotonaldehidei au fost utilizați catalizatori care au ca fază activă atât metale nobile **Au** – [12], **Pt** – [13], **Os** – [14], cât și metale ne-nobile **Cu** – [15], **Ni** – [16]; **Co** – [17].



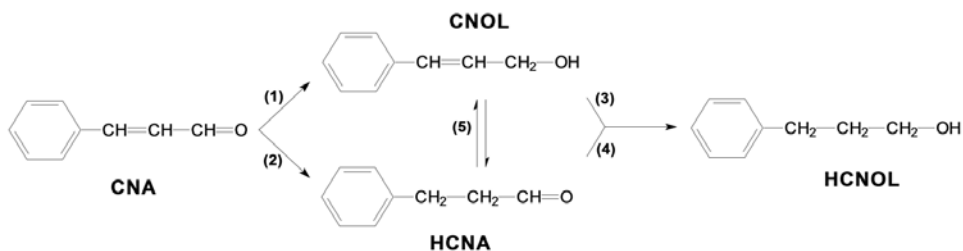
Schema 3. Hidrogenarea crotonaldehidei

Citralul, prin prisma celor trei legături duble, doua $\text{C}=\text{C}$ și una $\text{C}=\text{O}$, reprezintă un caz mai complex. Având trei centre de hidrogenare reacția citralului poate să se deruleze pe mai multe căi, conducând la o varietate mai mare de produși față de aldehydele enumerate până acum. Producții de hidrogenare care au o importanță mai mare sunt geraniolul, nerolul, citronelolul, care sunt alcoolii nesaturați, precum și aldehida nesaturată, citronelalul. Pentru a obține acești produși de reacție au fost utilizate atât metale nobile **Pt** [18], **Ru** [19], **Rh** [20], **Pd** [21], **Au** [22] cât și metale ne-nobile ca **Ni**, **Co** [23].

Dintre aldehidele α,β nesaturate, aldehida cinamică (CNA) prezintă un larg interes nu numai datorită produselor de hidrogenare parțială și totală care au aplicații importante în domeniul sintezelor fine și al specialităților, dar și datorită faptului că este foarte mult

utilizată ca reacție model de hidrogenare pentru evaluarea proprietăților de activitate și chemoselectivitate ale diverselor materiale catalitice. Un prim avantaj al cinamalhidei este punctul său de fierbere mai înalt de 248°C (față de crotonaldehidă care are un punct de fierbere de 104°C și acroleină cu punct de fierbere de 53°C), fapt care permite studierea procesului de hidrogenare în fază lichidă pe un domeniu mai larg de temperaturi. Pe de altă parte, având o stabilitate termică bună, cinamalhida este un model foarte bun și pentru studierea reacțiilor de hidrogenare în fază gazoasă.

De asemenea un mare avantaj îl prezintă faptul că în urma hidrogenării se obțin preponderent trei produși de reacție: alcoolul nesaturat (alcoolul cinamic, CNOL), aldehida saturată (hidrocinamaldehyda, HCNA) și alcoolul saturat (alcool hidrocinamilic, HCNOL); nucleul benzenic este rezistent la procesul de hidrogenare (Schema 4). Acest fapt este un mare avantaj față de citral care în urma hidrogenării conduce la mai mulți produși de reacție.



Schema 4. Hidrogenarea aldehidei cinamice

Aceste avantaje au condus și la alegerea noastră, în cadrul acestei teze, a hidrogenării cinamalhidei ca reacție test pentru evaluarea proprietăților catalizatorilor sintetizați.

Mecanismul reacției de hidrogenare

Pentru adiția hidrogenului molecular (H₂) la o legătură dublă, de exemplu >C=C<, trebuie ca legătura covalentă H-H să fie ruptă disociativ (pentru aceasta este nevoie de o energie de 436 kJ/mol) și de asemenea trebuie ruptă legătura π din gruparea olefinică C=C (cca. 310 kJ/mol). În concluzie reacția de hidrogenare a cinamalhidei, fără utilizarea unui catalizator, are nevoie de o energie mare de activare (practic, reacția se desfășoară în condiții severe: temperaturi și presiuni ridicate). Utilizarea unui catalizator poate reduce

considerabil energia de activare, deschizând o nouă cale de reacție, astfel încât reacția să decurgă în condiții blânde, temperaturi relativ mici și presiunea atmosferică.

Pentru această teză a fost propus un sistem trifazic de hidrogenare a cinamaldehydei. Solventul și cinamaldehyda se află în fază lichidă, hidrogenul se află în fază gazoasă și catalizatorul este în stare solidă. Acest sistem eterogen prezintă un mare avantaj în ceea ce privește catalizatorul, și anume ușurința cu care poate fi îndepărtat din sistem după încheierea procesului de hidrogenare.

Reacția de hidrogenare are loc la interfața catalizatorului cu faza lichidă. Pe această suprafață sunt adsorbiți reactanții, hidrogenul și cinamaldehyda, prin legături fizice (forțe van der Waals), sub forma unui singur strat sau sub mai multe straturi de molecule, sau prin legături chimice, când se crează noi legături chimice între reactant și catalizator, în acest caz moleculele adsorbite se regăsesc într-un singur strat.

Adiția hidrogenului la o legătură nesaturată nu se realizează printr-un mecanism concertat, ci printr-un mecanism în trepte după cum se poate observa și în figura de mai jos (Figura 1.). Pentru ca un catalizator să poată fi utilizat în reacțiile de hidrogenare trebuie în primul rând ca acesta să poată adsorbi disociativ molecula de hidrogen, cu formarea speciilor M-H printr-o scindare homolitică, rareori se formează M-H și un proton printr-o scindare heterolitică. În urma acestei etape hidrogenul atomic este extrem de reactiv și poate să adăuneze la legătura dublă. Fără ca această primă etapă să fie satisfăcută nu se poate vorbi de catalizatori care să funcționeze în hidrogenare. Cea de-a doua etapă este reprezentată de adsorbția substratului organic pe suprafața catalizatorului, urmată de adiția hidrogenului la legătura dublă. Ultima etapă este cea de desorbție a produsului de pe suprafața catalizatorului și eliberarea acestuia pentru a reîncepe un nou ciclu catalitic.

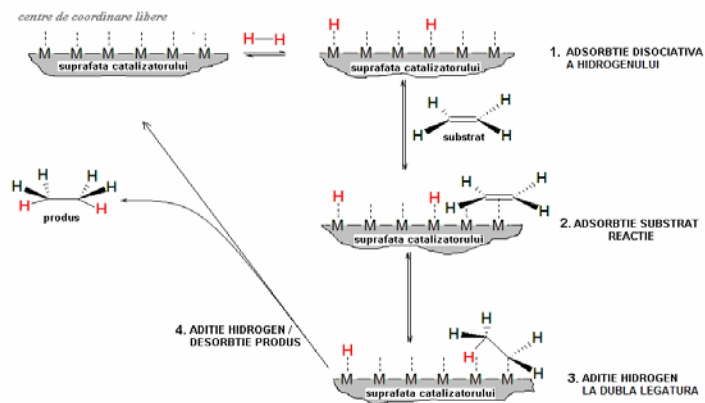


Figura 1. Mecanismul de reactie al hidrogenarii legaturii duble C=C [24]

Mecanismul chemosorbției substratului

În cazul chemosorbției moleculei de hidrogen la suprafața catalizatorului putem vorbi de un mecanism care nu este de o complexitate foarte mare. În schimb, chemosorbția substratului organic nu mai este atât de simplă având în vedere că sunt implicate două legături duble, diferite ca natură chimică și în consecință diferite ca densitate electronică (v. imaginea calculată cu ChemAxon).

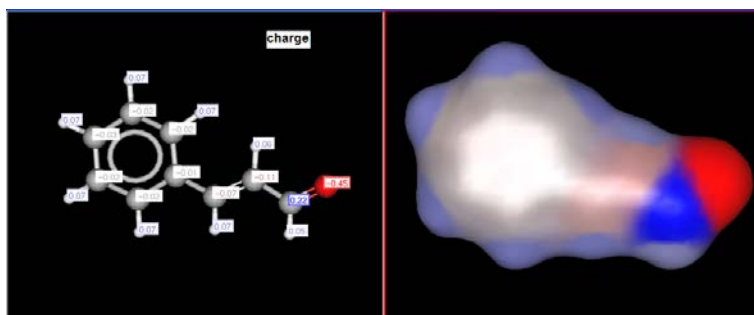
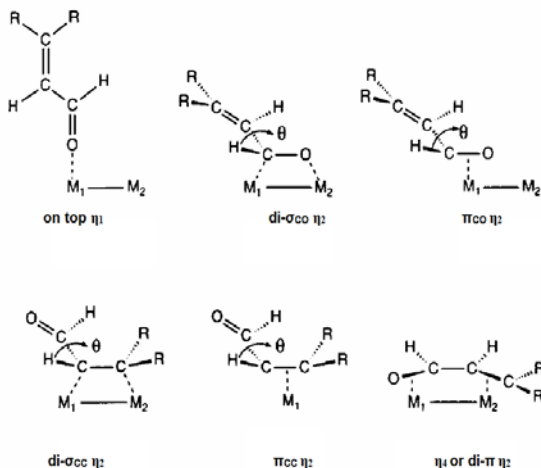


Figura2. Densitatea de sarcină a moleculei de CNA

Delbecq și Sautet [25] au efectuat un studiu teoretic în ceea ce privește chemosorbția alchidelor α,β -nesaturate pe Pt și Pd. În urma acestui studiu au rezultat mai multe structuri posibile de chemosorbție.



Schema 5. Structuri posibile pentru adsorbția aldehydelor α,β -nesaturate [25]

Pentru adsorbția substratului prin legătura dublă $C=C$ au fost considerate posibilitățile $di-\sigma_{CC}$ și π_{CC} . Pentru adsorbția prin legătura dublă $C=O$ au fost considerate trei tipuri de geometrii: „on top”, $di-\sigma_{CO}$ și π_{CO} . În afară de aceste geometrii ar mai putea exista o structură care implică atât legătura dublă carbonică precum și legătura dublă vinilică, într-o geometrie cvasiplanară.

Obiectivele tezei au fost:

- ***Prepararea de noi materiale catalitice bazate pe hidroxizi dubli lamelari (HDL), active în hidrogenarea cinamaldehydei - abordare cu totul originală – nu există raportări anterioare;***
- ***Prepararea de catalizatori pe baza de metale depuse pe suporturi oxidice mezoporoase de tipul alumină și silice, activi în hidrogenarea cinamaldehydei - domeniu în care de asemenea nu există raportări anterioare.***

Primul obiectiv conține mai multe subclase. Una dintre acestea este cea în care au fost preparați catalizatori de tipul metal depus pe alumina mezoporoasă. Și în această subclasă distingem două metode de obținere a suportului, printr-o metodă hidrolitică precum și printr-o metodă nehidrolitică. Depunerea metalelor pe aceste suporturi a fost efectuată prin mai multe metode, precipitare, impregnare și sinteză direct. Cea de a doua subclasă este cea a metalelor depuse pe silice mezoporoasă. Și în acest caz avem două subdomenii mari, depunerea de metale pe suporturi de tip SBA-15 și depunerea de metale

pe suporturi funcționalizate de tip organic-anorganic. Pentru depunerea de metale pe aceste suporturi au fost utilizate trei metode, și anume precipitarea, impregnarea precum și infiltrarea topiturii.

În cadrul tezei au fost preparați de asemenea catalizatori pe bază de HDL de tipul takovitului, și anume NiAl cu un raport molar 2:1, precum și CoAl 2:1. Într-un studio separate au fost preparați catalizatori de tipul celor doi menționați anterior precum și introducându-se o matrice de Zn sau Mg pentru a se putea observa influența matricei asupra performanțelor catalitice.

Rezultate originale

Așa cum s-a subliniat în primul capitol, obiectivul principal al tezei a constat în sinteza unor noi materiale catalitic active în hidrogenarea alchidelor α,β -nesaturate, în particular a cinamalhidei. Aceste sinteze de noi materiale catalitice urmăresc stabilirea unor corelații între structură, compoziție, metoda de preparare și tratamente post-sinteză, care să permită proiectarea unor catalizatori cu selectivitate îmbunătățită folosind ca faze active metale tranziționale ieftine și ușor accesibile (Cu, Ni, Co). Rezumatul grafic de mai jos ilustrează categoriile de solide alese pentru realizarea sintezelor de noi catalizatori, precum și principalii factori de influență care au fost investigați.

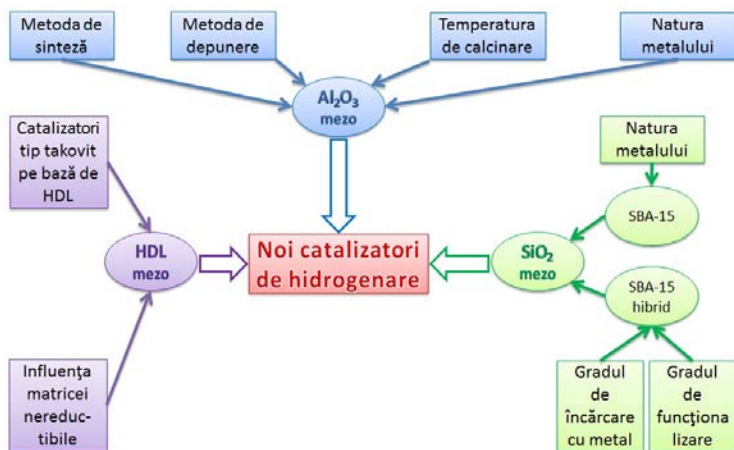


Figura.3. Rezumatul grafic al studiilor originale întreprinse

Desigur, unele aspecte au fost studiate mai detaliat, în timp ce altele au fost investigate într-o măsură mai mică. Gradul de detaliere a depins, pe de o parte, de timpul disponibil, iar pe de alta parte de nivelul de noutate al subiectului. Astfel, așa cum se poate vedea mai departe, materialele bazate pe alumina mezoporoasă au fost investigate mai detaliat, motivat de faptul că în acest domeniu sunt foarte puține raportări în literatura de specialitate sau chiar deloc. A doua categorie de materiale studiate are la bază silicea mezoporoasă. Intrucât catalizatorii având la bază silicea mezoporoasă au fost obiectul multor studii [26-29], în cadrul acestei teze interesul major a fost focalizat asupra materialelor hibride de tip organic/anorganic (adică, polimer/silice mezoporoasă), domeniu în care nu există raportări anterioare.

În sfârșit, al treilea grup de materiale investigate este reprezentat de catalizatorii având la bază structuri de hidroxizi dubli lamelari (HDL). Și în acest domeniu există un număr de raportări anterioare (de ex., în colectivul nostru au fost elaborate 2 teze de doctorat (dr.ing. Alexandru Chirieac, dr.ing. Alexandra Sasu) și au fost publicate 5 lucrări [27, 30-33], însă această teză vine cu contribuția originală a studierii proprietăților catalitice ale materialelor derivate din structuri de takovit. În plus, se poate aminti ca notă originală studiul influenței matricilor de HDL (în speță, de tip hidrotalcit) asupra proprietăților catalitice ale metalelor tranziționale, precursori ai centrelor catalitice active, substituie în stratul de brucit.

1. Sinteza și caracterizarea catalizatorilor obținuți prin depunerea metalelor tranziționale pe suport de Al_2O_3

1.1. Influența metodei de preparare a catalizatorilor $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Menționăm că în acest sub-capitol se analizează două tipuri de catalizatori de Cu: (i) $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (în care Cu este depus pe suport) și (ii) Cu introdus în rețeaua de alumină. Catalizatorii din primul tip au fost preparați aplicând trei metode: impregnarea (IWI-MD), co-precipitarea (CP) și sinteza directă (SD). Reamintim că suportul de Al_2O_3 mezoporoasă folosit în aceste cazuri a fost obținut prin metoda sol-gel nehidrolitic (SGNH) [v. 2.1.2.1.]. Catalizatorii din al doilea tip au fost sintetizați prin metoda sol-gel nehidrolitic (SGNH) [v. 2.1.2.2.4.].

Catalizatorii obținuți prin IWI-MD, CP și SD au fost caracterizați cu ajutorul fizisorbției N_2 la 77 K pentru a analiza proprietățile texturale, difracției de raze X (DRX) pentru a identifica fazele cristaline ale solidelor, microscopie electronice de baleiaj (MEB) cuplată cu un aparat de identificare a particulelor prin energia de dispersie a razelor X (EDX) pentru a determina compoziția chimică a probelor, rezonanței magnetice nucleare ^{27}Al pentru a analiza gradul de coordinare al aluminiului, reducerii termoprogramate (TPR) pentru a analiza gradul de reductibilitate al materialelor de analizat. O parte din rezultatele obținute în urma analizelor sunt prezentate în cele ce urmează.

Analiza MEB-EDX

Probele obținute în urma calcinării au fost supuse microscopiei electronice de baleiaj cuplată cu energia de dispersie a razelor pentru determinarea încărcării cu fază metalică. Din analizele MEB-EDX efectuate în zonele indicate din Figura 4 au rezultat datele prezentate în Tabelul 2, de unde se poate observa faptul că încărcarea cu fază metalică este apropiată de cea calculată, 5%, pentru toți catalizatorii. Calculele de încărcare sunt în procente masice (wt%)

Tabel 2. Analiza EDX pentru probele de Cu/Al_2O_3 preparate prin IWI-MD, CP, SD

Catalizator	IWI-MD	CP	SD
EDX (wt% Cu^0)	6.5	6.8	4.3

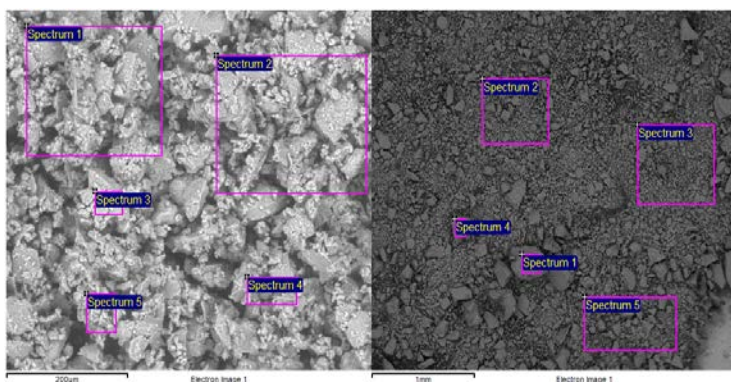


Figura 4. Imagini MEB cu zonele de achiziție pentru EDX în cazul probelor CP (stânga) și IWI-MD (dreapta)

Difractia de raze X

În Figura 5 sunt ilustrate difractogramele pentru catalizatorii Cu/Al₂O₃ obținuți prin IWI-MD, CP și SD și a suportului de Al₂O₃ utilizat. Suportul și catalizatorul obținute prin sinteză directă au fost calcinate la temperatura de 900°C, pe când catalizatorii obținuți prin impregnare și prin precipitare au fost calcinați la 500°C. Din difractograme putem distinge picurile specifice pentru γ -Al₂O₃ care apar la unghiuri 2 θ de 32, 37, 39, 45, 61 și 66 °. Aceste picuri se vor regăsi și în cazul celorlalte probe analizate în cadrul acestui studiu. În cazul catalizatorilor obținuți prin IWI-MD și CP precum și în cazul suportului se pot observa numai picurile de difracție corespundente aluminei în formă γ , în schimb în cazul catalizatorului obținut prin sinteză directă putem observa un pic de difracție în jurul valorii unghiului 2 θ de 57 de grade, care conform ICDD nr 45-1548 ar aparține CuO. Având în vedere intensitatea scăzută a acestuia și faptul că nu este un pic îngust putem deduce faptul că și în cazul probei obținute prin sinteză directă, precum și în cazul probelor IWI și CP avem cristale foarte mici de oxizi de cupru, deci o dispersie înaltă a fazei depuse pe suportul de alumină mezoporoasă.

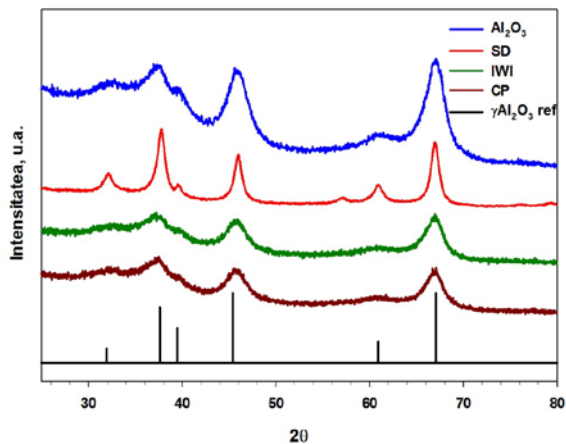


Figura 5. Difractogramele de raze X pentru Al₂O₃ și pentru catalizatori

Activitatea catalitică

Catalizatorii în fază oxidică au fost reduși la temperatura de 350°C pentru a ajunge la forma metalică a acestora (ținând cont de datele TPR), după care au fost testați în

reacția de hidrogenare în fază lichidă a trans-cinamaldehydei. Activitatea și selectivitatea la alcoolul cinamic sunt prezentate în figurile 6, respectiv 7.

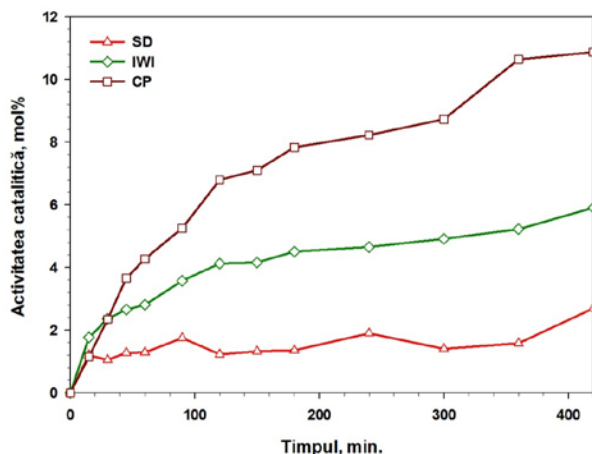


Figura 6. Activitatea catalitică pentru catalizatorii SD, IWI-MD, CP

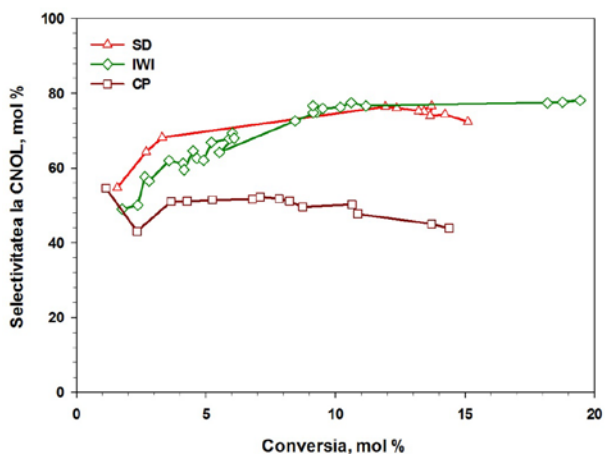


Figura 7. Selectivitatea la CNOL pentru catalizatorii SD, IWI-MD, CP

Dintre cei trei catalizatori SD, IWI-MD și CP, catalizatorul obținut prin precipitare a fost cel mai activ, acesta realizând o conversie de 11% a CNA în 420 de minute, la temperatura de 150 °C și presiune atmosferică. Catalizatorul cu cele mai slabe performanțe de activitate a fost cel obținut prin sinteză directă. Catalizatorul obținut prin metoda impregnării s-a situat între ceilalți doi. Deși apar diferențe notabile de activitate, la încărcări comparabile în Cu, se poate totuși afirma că toți catalizatorii din acest studiu

conțin nanoparticule de Cu^0 , deoarece este știut faptul că acesta nu este activ din punct de vedere catalitic în reacțiile de hidrogenare (datorită orbitalilor d ocupați complet) decât atunci când se regăsește în cristale de dimensiuni foarte mici [3]. Activitatea foarte redusă a catalizatorului SD se poate explica prin faptul că prin metoda SD se obține o dispersie înaltă a cuprului în masă, fapt care împiedică accesul reactanților, spre deosebire de celelalte metode care realizează o dispersie înaltă a cuprului la suprafața suportului.

În ceea ce privește selectivitatea la alcoolul cinamic, se poate observa o schimbare semnificativă față de cazul activității. Toți trei au selectivități bune la alcoolul cinamic, peste 40% în cazul catalizatorului obținut prin precipitare și peste 70% în cazul catalizatorilor obținuți prin impregnare și prin sinteză directă. Putem avansa ipoteza că se generează centre Cu^+/Cu^0 care se știe că pot conduce la selectivități mari la alcoolul cinamic [34]. Totuși, catalizatorul cel mai activ, cel obținut prin precipitare nu este și cel mai selectiv catalizator dintre cei trei studiați.

2. Sinteza și caracterizarea catalizatorilor obținuți prin depunerea metalelor tranziționale pe suport de silice mezoporoasă

2.1. Catalizatori pe bază de silice mezoporoasă funcționalizată

Influența gradului de funcționalizare

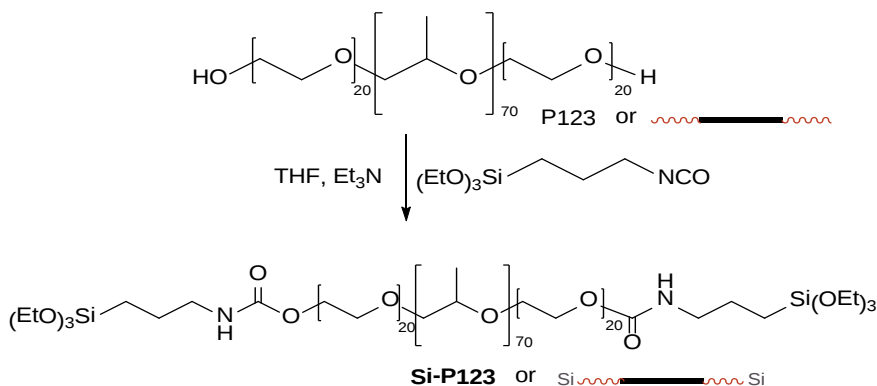
Analiza datelor de literatură indică faptul că metalele tranziționale care au orbitalii d complet ocupați, practic sunt inactive catalitic în procesele de hidrogenare, dar devin active odată cu scăderea dimensiunilor cristalitelor. O dovadă spectaculoasă o constituie aurul, metal considerat pentru foarte mult timp ca total inactiv în procesele catalitice, însă în ultimul deceniu numeroase studii au demonstrat că la nivel de nanoparticule, aurul devine activ catalitic și are aplicații excepționale, cum ar fi oxidarea selectivă a urmelor de CO din gazul de sinteză la CO_2 . O comportare similară este atribuită și cuprului [3]. Din acest motiv, eforturile cercetătorilor s-au îndreptat spre obținerea de catalizatori în care metalul să fie înalt dispersat.

În cazul catalizatorilor depuși pe suport, eforturile au fost și mai ample datorită multitudinii de factori care pot influența dispersarea metalului pe suport: metoda de depunere, condițiile operaționale, natura suportului, adaosuri și promotori etc. Deoarece metoda cea mai răspândită de preparare a catalizatorilor pe suport este impregnarea, cele

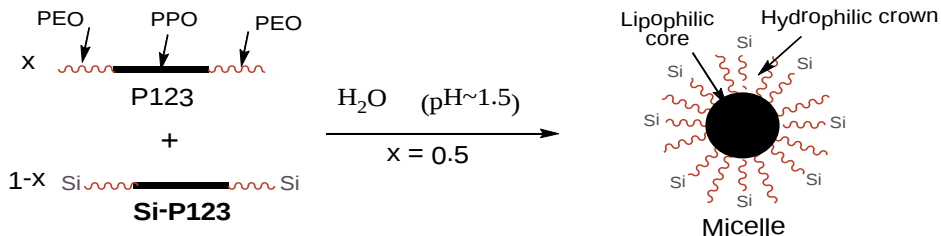
mai multe studii au fost dedicate acestora. Cu acest prilej s-a observat că între factorii de influență doi au un rol esențial:

- condițiile de uscare a suportului impregnat [v. 1.4.3.1].
- raportul dintre proprietățile hidrofile/hidrofobe ale sistemului de impregnare. Notabile sunt cercetarile care au condus la metoda „two solvents” [35] în care acest raport este modelat prin raportul dintre doi solvenți, unul polar și altul nepolar, în care se dizolvă precursorul catalitic.

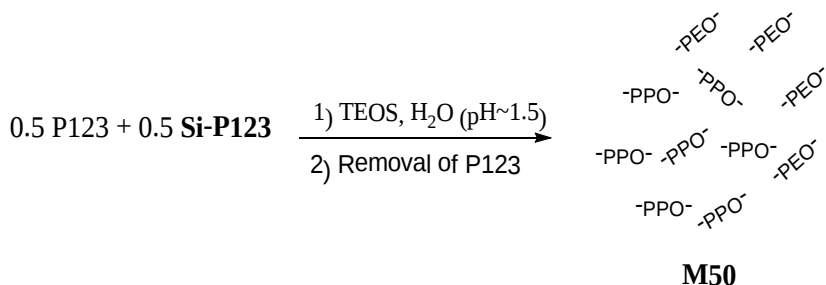
În cel de-al doilea caz, datorită pragului de nemiscibilitate între cei doi solvenți, metoda este restrictivă în ceea ce privește relizarea unor încărcări semnificative cu precursor catalitic. Din acest motiv, colectivul nostru a avansat ideea modelării raportului hidrofilie/hidrofobie prin prepararea unor suporturi hibride organic/anorganic, partea hidrofobă fiind reprezentată de componenta organică, iar partea hidrofilă fiind constituită din suportul de silice. Avantajul alegerii silicei mezoporoase în calitate de componentă anorganică a materialului hibrid este reprezentat de utilizarea polimerului Pluronic 123 ca template organic. Prin urmare, funcționalizarea acestuia pentru a fi capabil de a co-condensa cu sursa de siliciu în procesul sol-gel oferă posibilitatea de a proiecta/modela raportul organic/anorganic. În schema de mai jos sunt redată etapele preparării unor astfel de materiale hibride [36]:



Prepararea surfactantului bis-sililat **Si-P123**.



Reprezentare schematică a miclei sililate hibride.



Prepararea materialului hibrid SBA-15 funcționalizat

Pentru acest studiu au fost preparați catalizatori depuși pe suporturi funcționalizate cu un grad de încărcare cu Pluronic funcționalizat Si-P123 între 0 și 100%. Probele astfel obținute au fost numerotate cu M0, M25, M50, M75 respectiv M100 în funcție de gradul de încărcare cu Si-P123.

O parte din rezultatele obținute în urma analizelor sunt prezentate în cele ce urmează.

Spectroscopia DR UV-vis

Analiza UV-Vis cu reflectanță difuză (DR UV-Vis) a furnizat informații despre starea de oxidare, precum și despre gradul de coordinare al cationilor de cupru. Spectrele obținute sunt prezentate în figura de mai jos (Figura 8).

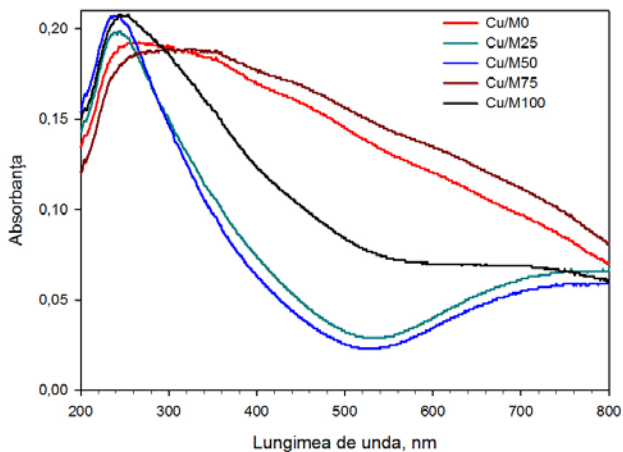


Figura 8. Spectrele DR UV-Vis pentru catalizatorii de Cu obținuți prin impregnarea pe materiale hibride cu diverse încărcări de Si-P123

Toate spectrele înregistrate prezintă un maxim de absorbție în intervalul 230 – 270 nm, care este atribuit unui transfer de sarcină de tip LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer) [37]. În ceea ce privește probele Cu/M0 și Cu/M75 putem observa o absorbție continuă în domeniul 300 – 800 nm care poate fi atribuită benzilor de transfer de sarcină între Cu^{2+} mononuclear și oxigen ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{O}$) și/sau între clustere de Cu^{2+} și oxigen (de exemplu, specii $(\text{Cu-O-Cu})^{2+}$) [38]. Maximul observat în cazul probelor Cu/M25, Cu/M50 și chiar pentru Cu/M100, situat între 600 și 800 nm a fost atribuit benzii de tranziție d-d a ionilor Cu^{2+} centrați într-un mediu pseudo-octaedric [39, 40].

Împrăștierea de raze X la unghiuri mari (WAXS)

Această tehnică a fost utilizată pentru a investiga structura cristalină a catalizatorilor în formă oxidică, după calcinare, și în formă metalică, după procesul de reducere. În Figurile 9 și 10 sunt prezentate curbele aferente catalizatorilor în formă oxidică, respectiv în formă metalică. Curbele WAXS pentru forma oxidică a catalizatorilor din acest studiu demonstrează obținerea unor catalizatori foarte înalt dispersați, Cu/M25 și Cu/M50 nu prezintă nici un pic corespunzător oxidului de cupru, iar Cu/M75 și Cu/M100 prezintă picuri de difracție corespunzătoare CuO de intensitate mică. Doar Cu/M0 prezintă picuri puțin mai intense corespunzătoare CuO. Acest date se corelează cu rezultatele analizei TPR, unde toate materialele au avut un maxim de

reducere foarte apropiat ca valoare și de asemenea au avut profilul curbelor TPR îngust, și toate acestea sugerează o dispersie înaltă a precursorilor, respectiv a fazei catalitic active.

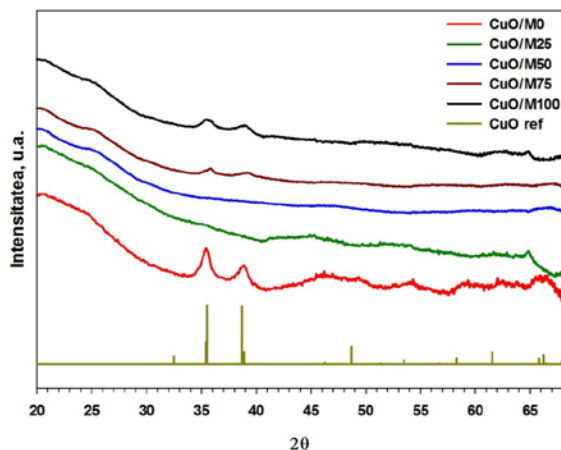


Figura 9 WAXS pentru forma oxidică a catalizatorilor

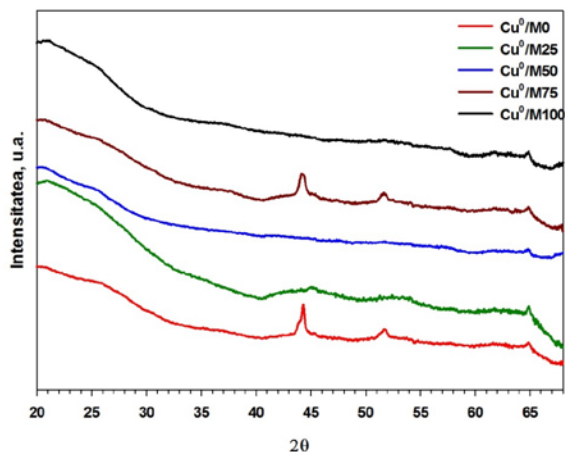


Figura 10. WAXS pentru forma metalică a catalizatorilor.

Profilele WAXS pentru forma redusă a catalizatorilor (Figura 10) sugerează în continuare ideea că s-a obținut o serie de catalizatori cu faza activă înalt dispersată pe suportul de silice, deoarece se observă picuri de intensitate foarte mică corespunzătoare cuprului metalic, pentru 2θ la 43° , respectiv 51° (ICDD nr. 04-0836) [41]. Și în acest caz se constată că materialele catalitice Cu/M25 și Cu/M50 nu prezintă picuri specifice pentru

cupru metalic, confirmând încă o dată faptul că s-a obținut o dispersie foarte înaltă a cuprului metalic în aceste cazuri.

Activitatea catalitică în hidrogenarea trans-cinamaldehydei

Catalizatorii caracterizați mai sus au fost testați în hidrogenarea în fază lichidă a trans-cinamaldehydei pentru a evalua proprietățile catalitice, activitatea și selectivitatea, ale acestor materiale derivate din suporturile hibride. Așa cum s-a mai menționat, hidrogenarea CNA se desfășoară prin intermediul unor reacții paralele și consecutive care au loc la nivelul grupelor C=O și C=C. Produsii de reacție identificați în cazul hidrogenării CNA pe catalizatorii obținuți prin impregnarea pe materiale hibride au fost CNOL, HCNA și HCNOL. În figura 11 se poate observa evoluția hidrogenării cinamaldehydei în prezența unui catalizator Cu/M100 obținut prin metoda IWI-MD și redus la 350 °C sub flux de hidrogen, timp de 10 ore.

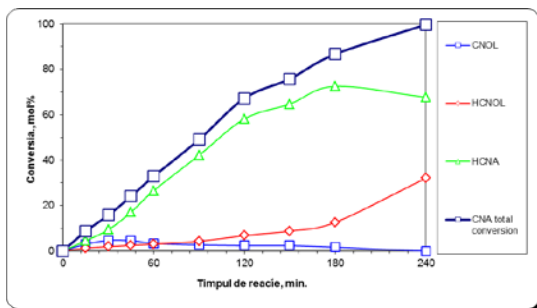


Figura 11. Activitatea catalitică în hidrogenarea CNA pentru Cu/M100.

Din această figură se observă faptul că activitatea catalitică a Cu/M100 este foarte mare, conversia CNA fiind de 100% în 240 min de reacție. Speciile de Cu existente pe suprafața acestui catalizator au condus reacția preferential spre hidrogenarea legăturii C=C, cu formare de HCNA. Frația de CNOL este foarte mică, sub 10%. După 180 min de reacție se constată înlocuirea reacțiilor paralele (formarea de HCNA și CNOL) cu reacția consecutivă, când acești doi produși sunt converțiți în HCNOL.

În figurile 12 respectiv 13 sunt prezentate comparativ activitățile și selectivitățile obținute de catalizatorii caracterizați mai sus. După cum se poate observa din figura 12 toți catalizatorii au fost activi în reacția de hidrogenare. Reacția s-a desfășurat cu o viteză inițială apropiată pentru toți catalizatorii. Din figura 12 se distinge faptul că unul din

catalizatori are o activitate ușor mai scăzută decât ceilalți (Cu/M0), în cazul acestuia reacția ajunge la 100% conversie după 300 de minute comparativ cu 240 de minute în cazul celorlalți catalizatori.

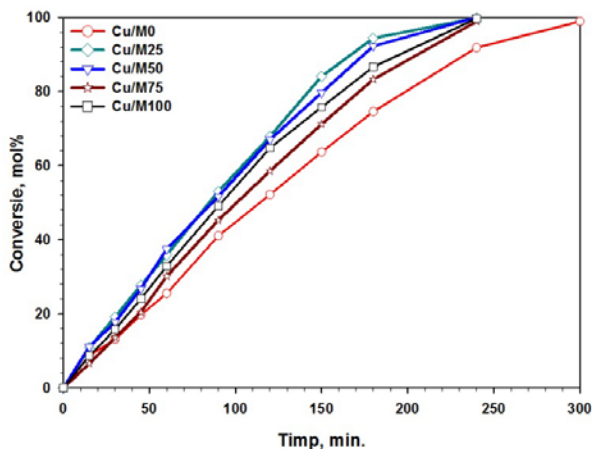


Figura 12. Evoluția conversiei CNA vs. timpul de reacție pentru catalizatorii obținuți pe suporturile care conțin Si-P123

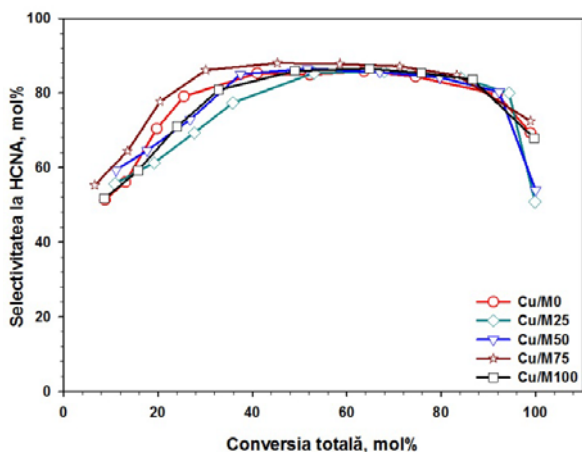


Figura 13. Evoluția selectivității la HCNA în raport cu conversia pentru catalizatorii obținuți pe suporturile care conțin Si-P123

De menționat că acest catalizator (Cu/M0) este obținut pe un suport în care nu a fost folosit surfactant modificat. În concluzie, se poate afirma că, gradul de încărcare cu Si-

P123 al suportului nu a condus la diferențe notabile în reacția de hidrogenare a *trans*-cinamalhidei, fapt care poate fi corelat cu analiza de reducere termoprogramată unde se poate observa că toți catalizatorii au profile asemănătoare de reducere, ba chiar au aproximativ același maxim de reducere.

Influența gradului de încărcare cu metal

Rezultatele încurajatoare obținute cu catalizatorii descriși mai sus au condus la ideea investigării influenței structurii hibride asupra unor grade mari de încărcare cu fază catalitică. Pentru acest studiu a fost utilizat suportul M100 din studiul anterior, suport pentru care s-a folosit doar surfactant funcționalizat pentru a obține o structură de tip SBA-15. Pe acest suport au fost realizate trei materiale cu încărcări diferite de cupru metalic, 8.5, 25 și 35 % procente masice. Eșantionul cu încărcare 8.5% a fost obținut prin impregnare [v. 2.1.2.2.1.] iar cele cu încărcare 25, respectiv 35% au fost obținute prin metoda infiltrării topitului [v. 2.1.2.2.3.] datorită gradului mare de încărcare care ar fi fost dificil de obținut prin impregnare. Materialele utilizate în acest studiu au fost denumite cu SNC-suport necalcinat, SC-suport calcinat, Cu8.5 pentru catalizatorul cu o încărcare de 8.5% procente masice, Cu25 pentru catalizatorul cu o încărcare de 25% procente masice, Cu35 pentru catalizatorul cu o încărcare de 35% procente masice.

Solidele din acest studiu au fost caracterizate cu ajutorul fizisorbției N_2 la 77K pentru a observa proprietățile texturale, împrăștierii de raze X la unghiuri mici (SAXS) pentru a observa gradul de ordonare al materialelor și la unghiuri mari (WAXS) pentru a putea observa structura cristalină a catalizatorilor, de asemenea a fost utilizată termoreducerea programată pentru a determina reductibilitatea catalizatorilor în fază oxidică și au fost testați în reacția de hidrogenare a *trans*-cinamalhidei.

Împrăștierea de raze X la unghiuri mici (SAXS) și la unghiuri mari (WAXS)

Curbele SAXS pentru SNC, SC, Cu8.5, Cu25 și Cu35 sunt prezentate în figura 14. Curba pentru SNC prezintă trei picuri: un pic de intensitate mare, care este atribuit indicelui (100) la un unghi 2θ în jurul valorii 0.8° și două semnale de intensitate mai redusă la unghiuri 2θ de 1.6° și respectiv 1.7° , care corespund planurilor de difracție (110) și (200) [42]. Prezența simultană a celor trei vârfuri indică un sistem hexagonal de tip

P6mm specific materialelor mezoporoase de tip SBA-15. Cele trei picuri de difracție sunt prezente și în cazul curbelor catalizatorilor în fază oxidică Cu8.5, Cu25 și Cu35, indicând faptul că structura mezoporoasa ordonată a SBA-15 este menținută după încărcare. Se poate observa totuși o diminuare a intensității picului corespunzător planului (100) în funcție de gradul de încărcare, între proba Cu25 și Cu35 nefiind totuși diferențe notabile. Aceste rezultate indică formarea de particule de oxizi de Cu în porii SBA-15, care diminuează contrastul de densitate electronică dintre peretii porilor și pori, producând o reducere a intensității semnalului [43].

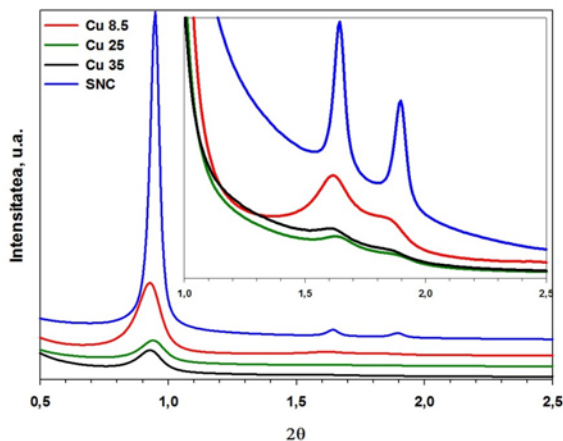


Figura 14. Profilele SAXS pentru SNC, Cu8.5, Cu25 și Cu35

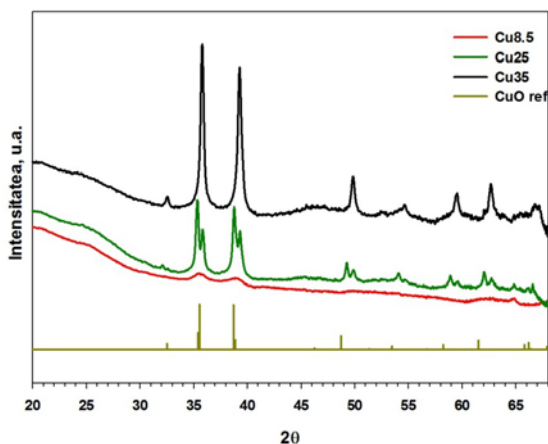


Figura 15. Profilele WAXS pentru Cu8.5, Cu25 și Cu35

Profilele WAXS pentru Cu8.5, Cu25 și Cu35 sunt prezentate în Figura 15. și indică prezența CuO prin apariția de picuri specifice, după cum se poate observa și din profilul de referință pentru CuO conform ICDD nr 45-1548. Din aceste profile putem observa faptul că odată cu creșterea gradului de încărcare crește și intensitatea picurilor. Putem trage o concluzie că odată cu creșterea gradului de încărcare avem de a face cu cristalite de dimensiuni mai mari care conduc la intensități ale picurilor mai mari.

Activitatea catalitică

Materialele obținute în acest studiu au fost testate din punct de vedere catalitic în reacția de hidrogenare a trans-cinamaldehydei cu scopul de a investiga activitatea și selectivitatea acestora în raport cu gradul de încărcare. Curbele de activitate catalitică sunt prezentate în Figura 16., iar cele corespunzătoare selectivității la HCNA sunt prezentate în Figura 17. După cum se poate observa din această figură toate cele trei materiale Cu8.5, Cu25 și Cu35 sunt active în reacția de hidrogenare a trans-cinamaldehydei. Cele trei materiale ajung la conversii de 100% în maxim 240 de minute. Deși sunt foarte active se pot face totuși diferențe între acestea, Cu25 este catalizatorul cel mai activ după care Cu35 ajunge la conversii de 100%, iar pe ultimul loc se află Cu8.5. Deși Cu25 pare a fi cel mai activ dintre cele trei putem spune că în raport cu gradul de încărcare, fiind de aproape 3 ori mai mare decât Cu8.5, iese pe locul doi. Cu35 deși are cel mai mare grad de încărcare ajunge la conversie maximă mai târziu decât Cu25, acest lucru poate fi explicat prin faptul că o mare parte din centrele active ale acestui catalizator este posibil să nu fie accesibile pentru molecula de trans-cinamaldehydă.

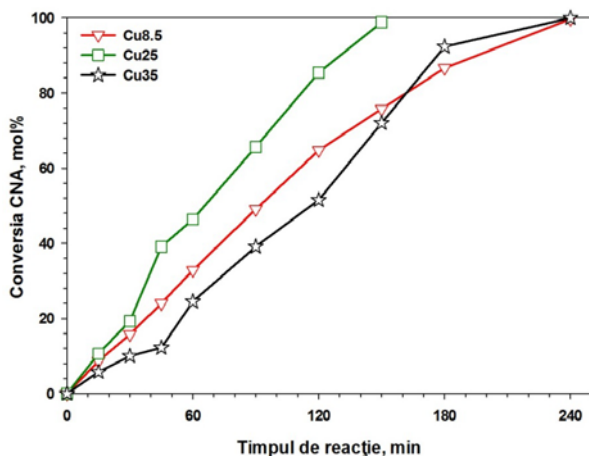


Figura 16. Conversia CNA funcție de timp pentru Cu8.5, Cu25 și Cu35

Selectivitatea acestor materiale este în sens termodinamic dar atinge valori de aproximativ 90% către HCNA. Acest fapt denotă că avem de a face cu un catalizator foarte selectiv. Profilele selectivității sunt aproape identice pentru toate cele trei materiale, acest fapt indicând că avem același tip de centre active implicate în reacția de hidrogenare a *trans*-cinamaldehydei.

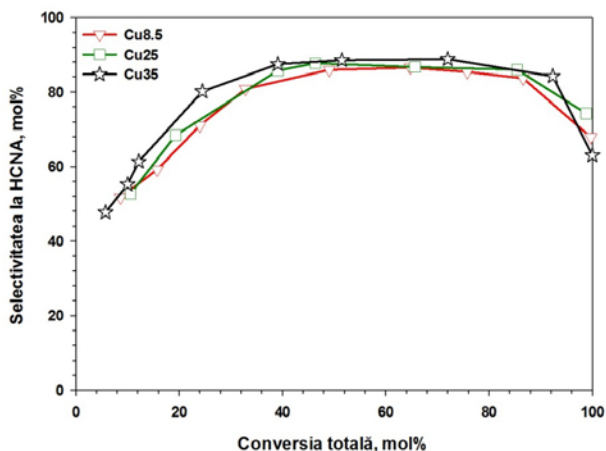


Figura17 Selectivitatea la HCNA funcție de conversia CNA pentru Cu8.5, Cu25 și Cu35

3. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA CATALIZATORILOR PE BAZĂ DE HIDROXIZI DUBLI LAMELARI

Catalizatori pe bază de HDL bicomponenti de tipul takovitului

Obiectivul studiului de față este de a dezvolta noi catalizatori foarte activi și chemoselectivi bazați pe metale ne-nobile ce sunt ușor de realizat și ieftini. De obicei, oxizii micști ai cationilor reductibili obținuți via hidroxizi dubli lamelari (HDL) sunt aleși ca precursori catalitici deoarece sunt obținuți ca materiale cristaline bine organizate și versatile din punct de vedere compozițional. Rezultatele interesante de activitate catalitică și selectivitate s-au obținut anterior (de exemplu, selectivitate 60% la HCNA la 100% conversie a CNA pe MgCuAl sau 90% selectivitate la CNOL la conversie o conversie a CNA de 9% pe ZnNiCoAl (Ni: Co = 8: 2))[27]. Cu toate acestea, uneori, prezența cationilor de magneziu sau zinc ar putea influența dezvoltarea reacțiilor de condensare ale aldehydelor, ceea ce influențează negativ selectivitatea produșilor de hidrogenare [44]. Din

aceste motive, acest studiu este axat pe un catalizator derivat din precursor takovit, cu raportul Ni/Al de 2/1, care a fost preparat și testat pentru proprietățile sale catalitice în hidrogenarea CNA. După cum se știe, catalizatori bazați pe takovit sunt capabili de a activa diverse reacții, cum ar fi: metanarea de CO, reacții Fischer-Tropsch și reformarea cu abur a metanului [45]. De asemenea, merită să menționăm că primul brevet cu privire la aplicarea de hidroxizi dublu lamelari pentru hidrogenările catalitice [46] are ca scop principal utilizarea de oxizi reduși derivați din takovit sau din structuri de tip hidrotalcit. Pentru comparație a fost sintetizată o probă de CoAl-HDL și testată în reacția de hidrogenare a trans-cinamalhidei. Rezultatele experimentale indică faptul că proba obținută din materialul derivat din takovit este selectivă la HCNA, în timp ce CoAl este selectiv la formare de CNOL.

Precursorii HDL au fost sintetizați prin metoda coprecipitării la suprasaturare scăzută (v. Cap. 2) [v. 2.1.1], iar materialele solide au fost caracterizate în diversele etape de preparare cu ajutorul analizei elementale pentru determinarea compoziției chimice, difracției de raze X, fizisorbția N₂ la 77 K, spectroscopiei DR UV-Vis, difracției de raze X *in situ* după reducere, precum și cu ajutorul reducerii termoprogramate.

O parte din rezultatele obținute în urma analizelor sunt prezentate în cele ce urmează.

Analiza elementală și difracția de raze X

Compoziția chimică a hidroxizilor dubli lamelari a fost evaluată cu ajutorul ICP și este prezentată în tabelul 3.

Tabel.3. Proprietățile fizice pentru hidroxizii dubli lamelari necalcinați

Proba	M/Al ^a		Raza ionică pentru M ²⁺ (pm) ^b	d_{003}^c (Å)	a^d (Å)	c^e (Å)	$D_{(003)}^f$ (nm)	$D_{(110)}^g$ (nm)
	(raport molar)							
	Sinteză	ICP						
CoAl	2	2.18	74.5	7.82	3.06	23.46	17.41	32.64
NiAl	2	2.05	69.0	7.75	2.96	23.25	4.33	9.73

^aM = Co, Ni; ^b[47]; ^c $d_{003} = \lambda / 2 \sin \theta$; ^d $a = 2d_{110}$; ^e $c = 3d_{003}$; ^f $D_{(003)}$ = mărimea cristalitelor în direcția c; ^g $D_{(110)}$ = mărimea cristalitelor în direcția a.

Structura cristalină a fost investigată cu ajutorul DRX. După cum se poate observa în Figura 18 difractogramele pentru probele necalcinate posedă picuri specifice

materialelor cristaline de tip hidrotalcit, care sunt indexate într-o rețea cristalină cu simetrie romboedrică R-3m [3].

De remarcat este faptul că în cazul probei CoAl picurile de difracție sunt mai clare și mai înguste, sugerând o cristalinitate mai bună decât în cazul probei NiAl.

Pe baza difractogramelor au fost calculați parametrii structurali (de exemplu, distanțele bazale d_{003} , parametrii a și c precum și dimensiunea cristalitelor) și se regăsesc în Tabelul 3. După cum se poate observa, distanțele bazale, d_{003} , afișează valorile 7.82 și 7.75 Å pentru CoAl, respectiv NiAl, valori mai mari decât cea a hidrotalcitului (7.65 Å) [48]. Cu toate acestea, trebuie să se țină seama de faptul că grosimea stratului de brucite a hidrotalcitului este 4.8 Å [48], iar cantitatea de apă (datele nu sunt prezentate aici) este aproape aceeași pentru ambele probe în timp ce contra-anionul utilizat în ambele cazuri este carbonatul. Prin urmare, creșterea valorii d_{003} pentru NiAl și CoAl ar trebui să vină din creșterea grosimii stratului tip brucit, ca urmare a înlocuirii Al^{3+} cu Ni^{2+} și Co^{2+} [49]. Aceste rezultate structurale dovedesc încorporarea cationilor metalici în straturile tip brucit ale probelor.

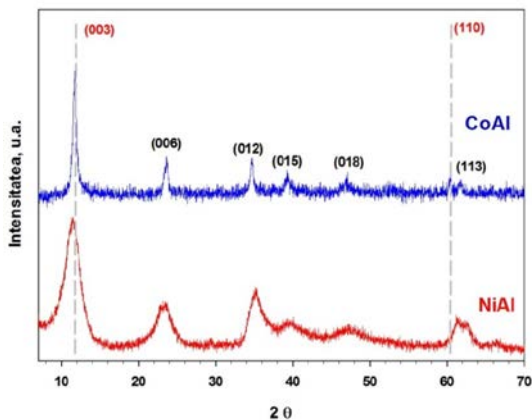


Figura 18. Difracția de raze X pentru probele necalcinate de NiAl și CoAl

Activitatea catalitică

De amintit că acești catalizatori conțin alumina care aduce un plus de aciditate în mediul de reacție și în funcție de natura centrelor active (redox și/sau acido-bazice) schema conversiei cinamaldehydei poate fi foarte complexă [50]. În ciuda faptului că avem și alumina prezentă în mediul de reacție, produșii identificați cu ajutorul GC-MS

sunt în principal cei proveniți din reacția de hidrogenare. Mai precis, în cazul NiAl-OM, produșii rezultați în urma procesului de condensare sunt sub 2 mol %, iar în cazul probei CoAl-OM nu au fost identificați produși de condensare. În consecință, se va discuta doar despre rezultatele obținute în urma reacției de hidrogenare. Evoluția conversiei CNA cu timpul de reacție, precum și selectivitatea la CNOL și HCNA versus conversia CNA sunt prezentate pentru ambii catalizatori în Figura 19. Conversia CNA și selectivitatea la toți produșii de hidrogenare pentru fiecare catalizator în parte sunt ilustrate în Figura 20.

În funcție de compoziția catalizatorului se pot distinge comportamente diferite. Așadar, proba NiAl-OM prezintă activitate foarte mare în timp ce proba CoAl-OM este mai puțin activă.

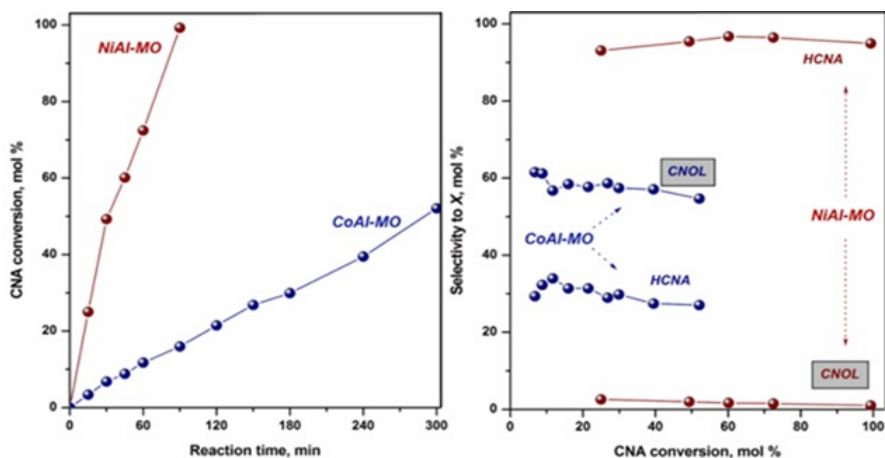


Figura 19. Conversia CNA vs timp și selectivitatea la CNOL/HCNA pentru NiAl și CoAl

Aceste rezultate arată în mod clar faptul că reducerea la 500 °C a fost adecvată pentru a genera centre metalice foarte active pentru conversia totală a CNA după 90 de minute de reacție în cazul probei cu Ni. Pentru proba cu Co se poate observa o conversie de ~ 50 mol % a CNA într-un interval de 300 de minute. Mai mult decât atât, se poate observa că produsul principal de reacție în cazul catalizatorului cu Ni este HCNA, în timp ce catalizatorul pe bază de Co produce în principal CNOL (Figura 19 dreapta). De asemenea, curbele catalitice prezentate în Figura 19 (stânga) prezintă faptul că în cazul catalizatorului pe bază de Ni, nu numai că HCNA este produsul de reacție principal ci aproape singurul produs de reacție (selectivitatea de aproximativ 98 mol %), diferența până la 100% fiind acoperită de CNOL și HCNOL. Distribuția produșilor de reacție este

mai echilibrată în cazul catalizatorului pe bază de Co, selectivitatea la CNOL nu depășește 58 mol %.

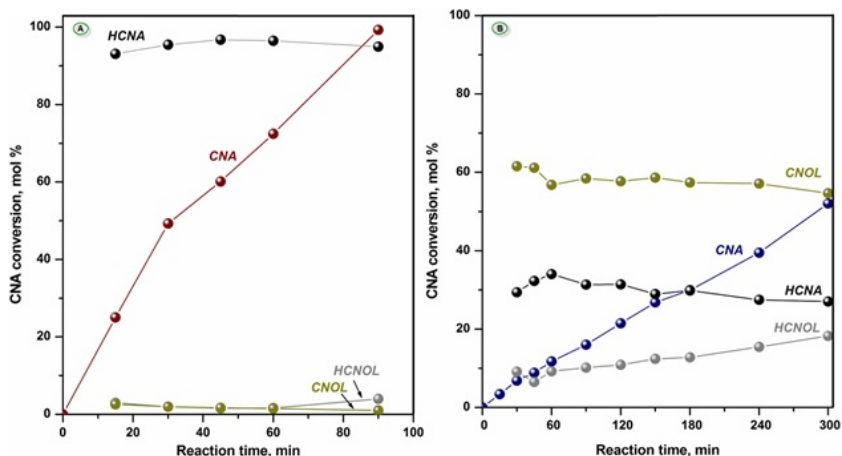


Figura 20. Conversia CNA vs timp și selectivitatea la produșii de reacție pentru probele NiAl (A) și CoAl (B)

Este foarte bine documentat faptul că performanțele catalitice ale unui solid în hidrogenarea CNA sunt influențate de câțiva factori, dintre care amintim mărimea particulelor și structura electronică a centrelor metalice active [3], ambele fiind luate în considerare pentru a putea explica rezultatele catalitice din acest studiu. După cum s-a putut observa în difractogramele DRX in situ după reducere la diverse temperaturi, s-au format nanoparticule mari de Ni^0 spre deosebire de nanoparticulele de Co^0 . Deși la temperatura de reducere de 500 °C nu s-a putut calcula mărimea particulelor, această diferență în dimensiunea particulelor a fost indicată de prezența picurilor specifice de difracție pentru Ni^0 și absența celor pentru Co^0 . Cel de-al doilea factor, structura electronică a metalului, este luată în considerare deoarece definește interacțiunile dintre suprafața metalului și molecula de reactant. Studii anterioare au afirmat că nichelul are comportamente similare ca Pd sau Rh, ceea ce înseamnă că favorizează hidrogenarea legăturii vinilice, în timp ce cobaltul este inclus în același grup cu Pt sau Ru, care au selectivitate moderată la CNOL [51].

Din considerente teoretice [25] și studii ale mecanismului de reacție [50], formarea CNOL-ului ar fi favorizată prin creșterea densității electronice a metalului care va determina interacțiunile repulsive patru-electroni dintre metal și legătura C=C să scadă. Densitatea de electroni poate fi corelată cu lățimea benzii metalice d . Într-adevăr, cobalt

are lățimea benzii d mai mare decât a nichelului (4.0 vs 3.0 eV) [52] și este mai selectiv la alcoolul nesaturat. Cu toate acestea, acest factor nu poate fi discutat independent, deoarece densitatea de electroni poate fi, de asemenea, corelată cu dimensiunea particulelor. Astfel, densitatea de electroni a orbitalilor d scade cu scăderea dimensiunii particulelor cu consecință directă asupra selectivității la CNOL. Desigur, Nitta și colaboratorii [53] au constatat pentru nanoparticulele de Co, preparate prin reducerea (i) crisotilului de cobalt și (ii) a cobaltului precipitat pe silice, că selectivitatea la CNOL este proporțională cu mărimea particulelor de cobalt metalic, atingând o selectivitate maximă de ~ 95 mol % pentru nanoparticule de cobalt de ~ 24 nm. Efecte similare s-au observat în cazul platinei pe suport de carbon și grafit [51]. Pentru rezultatele catalitice prezentate în Figurile 19 și 20, dimensiuni ale nanoparticulelor de cobalt mai mici decât limita de detecție a DRX (adică mărimea particulelor mai mică de 3 nm) ar trebui să fie luate în considerare pentru a explica o selectivitate mai mică decât cea raportată, 95 mol %. Aceste particule mici ar putea fi, de asemenea, luate în considerare pentru a raționaliza o selectivitate a HCNA de ~ 30 mol %. Se poate presupune că adsorbția ambelor legături duble este permisă pe particulele mici de cobalt, dar predominantă fiind adsorbția legăturii C=O. Într-adevăr, Figura 20 arată că hidrogenarea ambelor duble legături are loc în paralel (cu un avantaj constant de ~ 30 mol % pentru C=O față de C=C), chiar și atunci când hidrogenarea ulterioară a CNOL și HCNA în HCNOL începe să fie mai evidentă (adică, la o izoconversie de ~ 40 mol %).

Pe de altă parte, adsorbția de CNA pe catalizatorul pe bază de Ni apare predominant prin legătura C=C. Acest comportament este foarte aproape de rezultatul observat pentru Ni pe suport de SBA-15 [28]. În acest caz, reducerea Ni/SBA-15 la 350 °C a generat un catalizator care a convertit în totalitate CNA în 300 min de reacție, cu o selectivitate a HCNA de 94 mol% pe tot câmpul de conversie. Se poate trage concluzia că activitatea foarte ridicată a eșantionului NiAl-OM dublat de selectivitate remarcabilă la HCNA susține această probă ca un catalizator de înaltă performanță în hidrogenarea dublei legături C=C a cinnamaldehydei.

Datorită prezenței aluminei în compoziția catalizatorului, este interesant de observat dacă există vreo influență a acesteia asupra comportamentului catalitic al probelor. Pe baza rapoartelor din literatură, influența aluminei asupra performanțelor catalitice a NiAl-OM și a probei CoAl-OM este în oarecare măsură discutabilă, deoarece, în funcție de natura și cantitatea pozițiilor centrelor active metalice, metoda de preparare, precum și condițiile de reacție, au putut fi observate comportamente diferite.

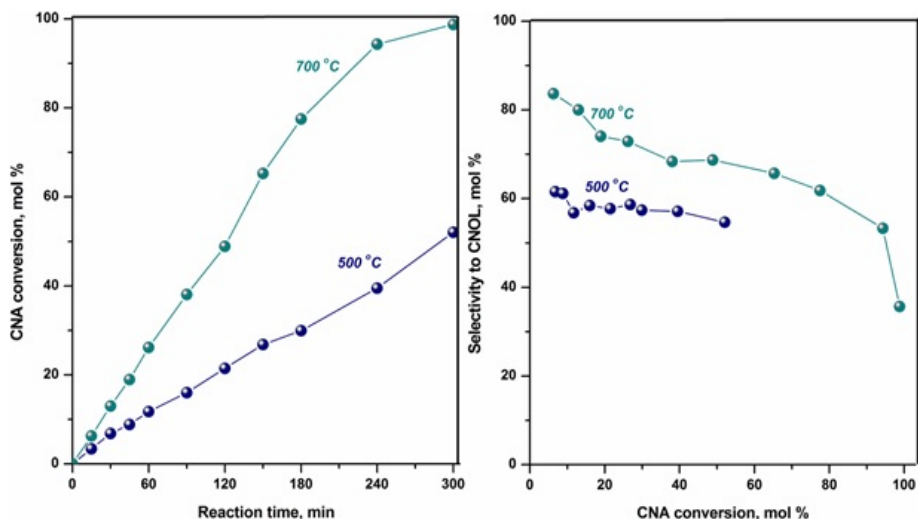


Figura 21. Conversia CNA și selectivitatea la CNOL pentru CoAl-MO după reducere la 500 și 700 °C

Conform TPR și DRX in situ după reducere, reducere totală a cobaltului are loc la 700 °C, motiv pentru care hidrogenarea cinnamaldei pe proba CoAl-OM a fost, de asemenea, efectuată după reducerea la 700 °C. Curba de conversie și curba de selectivitate la CNOL sunt afișate împreună cu cele înregistrate după reducerea la 500 °C în Figura 21. Așa cum se observă, activitatea este de două ori mai mare decât activitatea obținută după reducerea la 500 °C sugerând generarea unui număr mai mare de centre active prin reducere la temperaturi mai ridicate (de exemplu, 700 °C). De asemenea, selectivitatea la CNOL a crescut cu ~ 15 mol % în timp ce selectivitatea la HCNA scade sugerând că adsorbția C=O este în continuare favorizată față de legătura olefinică. Un efect SMSI ar putea fi asumat pentru a explica selectivitatea îmbunătățită la CNOL [51]. Acest efect este responsabil pentru proprietățile catalitice îmbunătățite la interfața metal suport, care furnizează suficiente situri acceptoare puternice pentru adsorbția C=O.

În cele din urmă, ținând cont de rezultatele prezentate mai sus se poate afirma despre CoAl-Al₂O₃ preparat prin reducerea la 500 și 700 °C a hidroxidului dublu lamelar CoAl calcinat că este un catalizator promițător pentru hidrogenarea CNA (în special după reducerea la 700°C).

Concluzii generale

Obiectivul acestei lucrări a constat în obținerea de noi materiale nanocompozite mezoporoase care să conțină metale tranziționale active în reacțiile redox. În funcție de natura suportului precursor, aceste materiale au fost împărțite în trei categorii. Prima categorie este cea în care metalele tranziționale sunt depuse pe suport de Al_2O_3 , mai exact au fost studiați catalizatori pe bază de $\text{Cu}(\text{Ni})$ depuși pe alumină obținută prin metoda EISA. În acest context au fost studiate influența metodei de preparare pentru catalizatorii $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, influența metodei de obținere a suportului și influența temperaturii de calcinare. Cea de a doua categorie este reprezentată de metalele tranziționale depuse pe suport de silice mezoporoasă. În această categorie au fost studiați catalizatori pe bază de CuCo depuși pe silice mezoporoasă, precum și catalizatori depuși pe silice mezoporoasă funcționalizată (hibride anorganic-organic). În cazul catalizatorilor depuși pe silice mezoporoasă funcționalizată a fost studiat gradul de funcționalizare precum și influența gradului de încărcare cu metal catalitic activ. În sfârșit, cea de-a treia grupă include catalizatorii obținuți din hidroxizii dubli lamelari conținând cationi ai metalelor tranziționale amintite substituiți în stratul asemănător brucitului sau takovitului. Din aceste studii s-au desprins concluziile de mai jos.

1. Sinteza și caracterizarea catalizatorilor obținuți prin depunerea metalelor tranziționale pe suport de Al_2O_3

1.1. Catalizatori pe bază de $\text{Cu}(\text{Ni})$ depus pe alumină EISA.

- Utilizarea metodei impregnării cu umectare incipientă a condus la cristale foarte mici de precursor catalitic depus pe suport;
- Materialele au fost caracterizate cu ajutorul fizisorbției N_2 la 77K în urma căreia a fost observată o structură cu diametrul porilor în domeniul mezoporos;
- Cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj cuplată cu energia de dispersie a razelor X s-a putut observa gradul real de încărcare cu fază metalică;
- Cu ajutorul microscopiei electronice de transmisie au fost obținute imagini de înaltă rezoluție care au confirmat tipul de structură wormhole-like;

- În urma analizei de reducere termoprogramată a fost observat faptul că introducând Ni alături de Cu există o interacție ce conduce la o creștere a temperaturii de reducere a ionului Cu^{2+} ;
- În reacția de hidrogenare a trans-cinamaldehydei s-a putut observa că cel mai activ este catalizatorul $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, când peste 80% din cinamaldehydă este convertită în șase ore de reacție, în timp ce activitatea catalitică a probei conținând doar nichel a fost sub 2% conversie CNA. În schimb, introducerea nichelului alături de cupru are un efect benefic asupra selectivității la alcoolul cinamic care crește semnificativ.

1.2. Influența metodei de preparare a catalizatorilor $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

- Cele trei tipuri de metode de introducere a fazei catalitic active, sinteză directă, impregnare și precipitare, au fost aplicate cu succes pentru a obține catalizatori de cupru pe suport de alumina mezoporoasă, așa cum demonstrează datele referitoare la caracterizarea lor fizico-chimică.
- Toți cei trei catalizatori au fost activi în reacția de hidrogenare a trans-cinamaldehydei, ceea ce ne conduce la ideea că faza activă constă din particule foarte mici de Cu.
- În același timp, testele catalitice relevă faptul că metoda de preparare influențează performanțele catalitice;
- Activitatea catalitică cea mai mare se constată în cazul catalizatorului obținut prin precipitare, cel obținut prin impregnare situându-se între acesta și cel obținut prin sinteză directă;
- În raport cu selectivitatea la alcoolul cinamic, selectivități foarte bune au catalizatorii obținuți prin impregnare și sinteză directă, cel obținut prin precipitare având selectivități bune la alcoolul cinamic, dar mai scăzute față de ceilalți doi.

1.3. Influența metodei de obținere a suportului.

- Au fost obținuți cu succes doi catalizatori de cupru depus pe suporturi obținute prin două metode de sinteză, metodă hidrolitică și cea nehidrolitică, având aceleași grad de încărcare cu faza metalică;
- În urma analizelor efectuate s-ar putea spune că nu există diferențe majore între cei doi catalizatori, ambii având proprietăți similare;

- Faptul că ambii catalizatori au prezentat activități foarte scăzute, conversia CNA a fost sub 5% mol după 360 minute de reacție, nu permite să se tragă o concluzie fermă privind influența metodei de obținere a suportului.

1.4. Influența temperaturii de calcinare.

- Au fost sintetizați cu succes doi catalizatori de tipul $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mezoporoși prin metoda sintezei directe utilizând o cale hidrolitică și una nehidrolitică;
- În cazul metodei nehidrolitice se poate spune că nu este nici eficient și nici indicat să se crească temperatura de calcinare, deoarece catalizatorul obținut prin calcinare la 500°C este și mai activ și mai selectiv;
- În cazul metodei hidrolitice se poate observa o îmbunătățire a selectivității la alcoolul cinamic odată cu creșterea temperaturii de calcinare.

2. Sinteza și caracterizarea catalizatorilor obținuți prin depunerea metalelor tranziționale pe suport de silice mezoporoasă

2.1. Catalizatori pe bază de silice mezoporoasă. În urma acestui studiu s-au desprins următoarele concluzii:

- utilizarea metodei precipitării pentru prepararea catalizatorilor de tip Me/silice este aplicabilă și în cazul silicei mezoporoase SBA-15, însă a condus la distrugerea parțială a structurii suportului;
- materialele obținute în cadrul acestui studiu prezintă dispersii înalte ale fazelor catalitice active;
- în urma reducerii la 350°C doar probele conținând cupru sunt catalitice active deoarece cobaltul nu este reductibil la această temperatură (în acord cu datele TPR);
- introducerea cobaltului îmbunătățește selectivitatea la CNOL.

2.2. Catalizatori pe bază de silice mezoporoasă funcționalizată (hibrid organic/anorganic)

Influența gradului de funcționalizare

- Analizele efectuate conduc la ideea că există diferențe minore între catalizatorii astfel obținuți, în raport cu gradul de încărcare cu surfactant funcționalizat.

- În ceea ce privește activitatea catalitică, toți catalizatorii cu grade de încărcare de 25 până la 100% cu Pluronic funcționalizat s-au comportat într-o manieră asemănătoare.
- Singurele diferențe au putut fi observate în spectroscopia DR UV-Vis. Aceste observații pot fi coroborate cu analiza WAXS, în care se pot remarca mici diferențe în intensitatea picurilor aferente oxidului de cupru.
- De asemenea, s-a putut observa faptul că proba fără surfactant funcționalizat a avut proprietăți diferite față de cele care au avut la bază suport în care a fost utilizat un surfactant funcționalizat. Diferența dintre aceasta și restul eșantioanelor poate fi observată atât în activitatea catalitică cât și în analiza WAXS.
- utilizarea materialelor hibride de tipul P123/SBA-15 asigură o dispersie înaltă a fazei active generând catalizatori foarte eficienți;
- Este notabilă stabilitatea selectivității la HCNA pe un domeniu larg de conversie a CNA.

Influența gradului de încărcare cu metal

- Gradul de încărcare influențează activitatea catalitică dar nu și selectivitatea;
- S-a reușit încorporarea unei cantități foarte mari de cupru într-un material de tip SBA-15 (ceea ce nu este posibil prin IWI tradițional) care a fost și foarte activ în reacția de hidrogenare a *trans*-cinamalhidei.

3. Sinteza și caracterizarea catalizatorilor pe bază de hidroxizi dubli lamelari

3.1. Catalizatori pe bază de HDL bicomponenți de tipul takovitului. În urma acestui studiu s-au desprins următoarele concluzii:

- A fost demonstrat că centre active, constând probabil din nanoparticulele de nichel și cobalt fin dispersate, pot fi generate prin transformarea termo/chimică (calcinare și reducerea) a hidroxizilor dubli lamelari corespunzători NiAl respectiv CoAl;
- Structura lamelară a precursorilor HDL a fost confirmată prin DRX în timp ce DR UV-VIS a indicat încorporarea celor doi cationi în coordinare octaedrică în straturi tip brucite;
- Calcinarea probelor a generat în principal oxizi ca NiO și Co₃O₄, precum și alumină amorfă și spineli de cobalt și nichel;

- Conform TPR și DRX în situ după reducere, s-au generat nanoparticule de nichel și cobalt înalt dispersate pe matricea de alumină. Mai mult decât atât, datorită interacțiunii cu alumina, nanoparticulele au manifestat și o stabilitate termică bună;
- Efectul de stabilizare a fost mai evident pentru cobalt decât pentru nichel. Aceste rezultate sunt bine corelate cu datele catalitice care prezintă (i) un catalizator NiAl foarte activ pentru hidrogenarea legăturii duble C=C (98 mol% HCNA pentru conversia CNA în intervalul de 5-100 mol %) și (ii) un catalizator CoAl activ pentru hidrogenare legăturii C=O (58 mol % CNOL pentru o conversie a CNA în intervalul de 5-50 mol %), după reducerea la 500 °C.

3.2. Catalizatori pe bază de HDL multicomponenți

- Structura lamelară a precursorilor HDL a fost confirmată prin DRX;
- Cu ajutorul spectroscopiei DR UV-VIS s-a indicat încorporarea celor doi cationi în coordinare octaedrică în straturile tip brucit;
- catalizatorii de tip HDL cu Co în care s-a utilizat matrice de Zn nu s-a influențat major activitatea și selectivitatea catalitică față de catalizatorul fără matrice;
- Utilizarea unei matrici pe bază de Mg conduce la diferențe majore atât în ceea ce privește activitatea catalitică, aceasta scăzând vertiginos, dar și în ceea ce privește selectivitatea la produsul dorit, aceasta crește cu aproximativ 20 mol %;
- Introducerea unei matrici, fie ea de Mg sau de Zn, conduce la rezultate mai slabe în ceea ce privește activitatea catalitică și rezultate comparabile în ceea ce privește selectivitatea la produsul dorit, în cazul utilizării matriciei de Mg;
- Utilizarea matriciei de Zn conduce la selectivități mai scăzute cu aproximativ 20 mol % față de catalizatorul în care nu a fost utilizată o matrice.

Bibliografie

1. Rylander, P.N., *Hydrogenation Methods* 1985, New Jersey: Academic Press. 202.
2. Knözinger, H., et al., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2008: p. 3287.
3. Mäki-Arvela, P., et al., *Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2005. 292: p. 1-49.
4. Sheldon, R.A., *Selective catalytic synthesis of fine chemicals: opportunities and trends*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1996. 107(1-3): p. 75-83.
5. Dumitriu, E. and D. Lutic, *Cataliza: o abordare generală* 2002, Iasi: Editura VIE.
6. Trost, B.M., *The atom economy - A search for synthetic efficiency*. Science, 1991. 254(5037): p. 1471-1477.
7. Coq, B., et al., *Hydrogenation of Alpha, Beta-Unsaturated Carbonyls - Acrolein Hydrogenation on Group-VIII Metal-Catalysts*. Journal of Molecular Catalysis, 1993. 78(2): p. 211-226.
8. Hoang-Van, C. and O. Zegaoui, *Studies of high surface area Pt/MoO₃ and Pt/WO₃ catalysts for selective hydrogenation reactions. II. Reactions of acrolein and allyl alcohol*. Applied Catalysis a-General, 1997. 164(1-2): p. 91-103.
9. Mohr, C., et al., *Gold catalysts for the partial hydrogenation of acrolein*. Chemie Ingenieur Technik, 1999. 71(8): p. 869-873.
10. Grunert, W., et al., *Structural properties of Ag/TiO₂ catalysts for acrolein hydrogenation*. Journal of Physical Chemistry B, 2004. 108(18): p. 5709-5717.
11. Mertens, P.G.N., et al., *Ag-0 and Co-0 nanocolloids as recyclable quasihomogeneous metal catalysts for the hydrogenation of alpha,beta-unsaturated aldehydes to allylic alcohol fragrances*. Applied Catalysis a-General, 2007. 325(1): p. 130-139.
12. Bailie, J.E. and G.J. Hutchings, *Promotion by sulfur of gold catalysts for crotyl alcohol formation from crotonaldehyde hydrogenation*. Chemical Communications, 1999. 0(21): p. 2151-2152.
13. Rylander, P.N., 14 - *Hydrogenation of Aldehydes*, in *Catalytic Hydrogenation Over Platinum Metals* 1967, Academic Press. p. 238-257.
14. Rylander, P.N. and D.R. Steele, *Selective hydrogenation of α , β - unsaturated aldehydes to unsaturated alcohols over osmium catalysts*. Tetrahedron Letters, 1969. 10(20): p. 1579-1580.
15. Hubaut, R., M. Daage, and J.P. Bonnelle, *Selective hydrogenation on copper chromite catalysts IV. Hydrogenation selectivity for α , β -unsaturated aldehydes and ketones*. Applied Catalysis, 1986. 22(2): p. 231-241.
16. Noller, H. and W.M. Lin, *Activity and selectivity of Ni-Cu/Al₂O₃ catalysts for hydrogenation of crotonaldehyde and mechanism of hydrogenation*. Journal of Catalysis, 1984. 85(1): p. 25-30.
17. Ando, C., H. Kurokawa, and H. Miura, *Selective hydrogenation of aldehyde groups in various α,β -unsaturated aldehydes over alumina-supported cobalt (0) catalyst*. Appl. Catal. A: Gen., 1999. 185: p. L181-L183.
18. Adams, R. and B.S. Garvey, *selective reduction of citral by means of platinum-oxide platinum black and a promoter. xii*. J Am Chem Soc, 1926. 48(2): p. 477-482.
19. Neri, G., et al., *Hydrogenation of citral and cinnamaldehyde over bimetallic Ru-Me/Al₂O₃ catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1996. 108: p. 41-50.

20. Coupé, J.N., et al., *A comparative study of SiO₂ supported Rh-Sn catalysts prepared by different methods in the hydrogenation of citral*. Applied Catalysis A: General, 2000. 199(1): p. 45-51.
21. Aumo, J., et al., *Hydrogenation of Citral Over a Polymer Fibre Catalyst*. Catalysis Letters, 2002. 84(3-4): p. 219-224.
22. Milone, C., et al., *Selective liquid phase hydrogenation of citral on Au/Fe₂O₃ catalysts*. Chemical Communications, 2002. 0(8): p. 868-869.
23. Chen, Y.Z., B.J. Liaw, and S.J. Chiang, *Selective hydrogenation of citral over amorphous NiB and CoB nano-catalysts*. Applied Catalysis a-General, 2005. 284(1-2): p. 97-104.
24. Chiriac, A., *Hydrogenarea chemoselectiva a compusilor carbonilici nesaturati in prezenta catalizatorilor eterogeni*, in *Inginerie Organica si Biochimica* 2011, Universitatea Tehnica "Gheorghe Asachi" din Iasi. Iasi. p. 225.
25. Delbecq, F. and P. Sautet, *Competitive C=C and C=O Adsorption of α - β -Unsaturated Aldehydes on Pt and Pd Surfaces in Relation with the Selectivity of Hydrogenation Reactions: A Theoretical Approach*. Journal of Catalysis, 1995. 152: p. 217-236.
26. Ungureanu, A., et al., *Synthesis of highly thermostable copper-nickel nanoparticles confined in the channels of ordered mesoporous SBA-15 silica*. Journal of Materials Chemistry, 2011. 21(33): p. 12529-12541.
27. Chiriac, A., et al., *Controlling the activity and chemoselectivity in the cinnamaldehyde hydrogenation by insertion of nonnoble metals in the matrix of hydroalcite-like materials*. Environmental Engineering and Management Journal, 2012. 11(1): p. 47-54.
28. Ungureanu, A., et al., *Composition-dependent morphostructural properties of Ni-Cu oxide nanoparticles confined within the channels of ordered mesoporous SBA-15 silica*. ACS Appl Mater Interfaces, 2013. 5(8): p. 3010-25.
29. Dragoi, B., et al., *Enhancing performance of SBA-15 - supported copper catalysts by chromium addition for the chemoselective hydrogenation of trans-cinnamaldehyde*. Catalysis Science & Technology, 2013.
30. Dragoi, B., et al., *Hydrogenation of Unsaturated Carbonyl Compounds on non-Calced LDHs. I. Synthesis and Characterization of ZnNiCuAl Hydrotalcite-like Materials*. Acta Chimica Slovenica, 2010. 57(3): p. 677-685.
31. Dragoi, B., et al., *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, 2010. 9(9): p. 1203-1210.
32. Ungureanu, A., et al., *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, 2010. 9(4): p. 461-468.
33. Dragoi, B., et al., *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, 2011. 10(10): p. 1561-1571.
34. Valange, S., et al., *One-step generation of highly selective hydrogenation catalysts involving sub-nanometric Cu₂O supported on mesoporous alumina: strategies to control their size and dispersion*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. 228(1-2): p. 255-266.

35. Imperor-Clerc, M., et al., *Crystallization of β -MnO₂ Nanowires in the Pores of SBA-15 Silicas: In Situ Investigation Using Synchrotron Radiation*. Chemistry of Materials, 2004. 16(9): p. 1813-1821.
36. Ibrahim, A.C., et al., *Multi-functional hybrid materials for proton conductivity*. New Journal of Chemistry, 2012. 36(5): p. 1218.
37. Bravo-Suárez, J.J., B. Subramaniam, and R.V. Chaudhari, *Ultraviolet-Visible Spectroscopy and Temperature-Programmed Techniques as Tools for Structural Characterization of Cu in CuMgAlO_xMixed Metal Oxides*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. 116(34): p. 18207-18221.
38. Ramakrishna Prasad, M., et al., *Synthesis of binaphthols over mesoporous molecular sieves*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002. 180(1-2): p. 109-123.
39. Shimokawabe, M., N. Takezawa, and H. Kobayashi, *Characterization of copper-silica catalysts prepared by ion exchange*. Applied Catalysis, 1982. 2(6): p. 379-387.
40. Arai, M., et al., *Effect of alkali-metal promoter on silica-supported copper catalysts in benzyl alcohol oxidation*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1996. 92(14): p. 2631-2636.
41. Yang, W., et al., *Perovskite Sr_{0.95}Ce_{0.05}CoO₃-[small delta] loaded with copper nanoparticles as a bifunctional catalyst for lithium-air batteries*. Journal of Materials Chemistry, 2012. 22(36): p. 18902-18907.
42. Carrero, A., J.A. Calles, and A.J. Vizcaíno, *Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation*. Applied Catalysis A: General, 2007. 327(1): p. 82-94.
43. Chen, L.-F., et al., *Preparation of Cu/SBA-15 catalysts by different methods for the hydrogenolysis of dimethyl maleate to 1,4-butanediol*. Applied Catalysis A: General, 2009. 356(2): p. 129-136.
44. Barrault, J., et al., *On the catalytic properties of mixed oxides obtained from the Cu-Mg-Al LDH precursors in the process of hydrogenation of the cinnamaldehyde*. Applied Catalysis A: General, 2004. 262(1): p. 43-51.
45. Rives, V., *Layered double hydroxides: present and future*2001: Nova Science Pub Incorporated.
46. Brocker, F.J. and L. Kainer, *German Patent no. 2024282*, 1970.
47. Greenwood, N.N. and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*1996: Elsevier Science & Technology Books.
48. Cavani, F., F. Trifirò, and A. Vaccari, *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*. Catalysis Today, 1991. 11(2): p. 173-301.
49. Fernández, J.M., et al., *New Hydrotalcite-like Compounds Containing Yttrium*. Chemistry of Materials, 1997. 9(1): p. 312-318.
50. Claus, P., *Selective hydrogenation of alpha,beta-unsaturated aldehydes and other C = O and C = C bonds containing compounds*. Topics in Catalysis, 1998. 5(1-4): p. 51-62.
51. Ertl, G., et al., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2008.
52. Singh, U., *Liquid-Phase Citral Hydrogenation over SiO₂-Supported Group VIII Metals*. Journal of Catalysis, 2001. 199(1): p. 73-84.
53. NITTA, Y., K. UENO, and T. IMANAKA, *Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes on Cobalt-Silica Catalysts Obtained from Cobalt Chrysotile*. Appl. Catal., 1989. 56: p. 9-22.

Activitatea științifică privind subiectul tezei de doctorat

Lucrari publicate în reviste de specialitate

1. “Controlling the activity and chemoselectivity in the cinnamaldehyde hydrogenation by insertion of non-noble metals in the matrix of hydroalcite-like materials”, autori: Alexandru Chirieac, Brindusa Dragoi, Adrian Ungureanu, Alina Moscu Corcodel, **Constantin Rudolf**, Alexandra Sasu, Emil Dumitriu, Environmental Engineering and Management Journal, vol. 11, 2012, 47-54, (ISI: 1,117);
2. “NiAl and CoAl Materials Derived from Takovite-like LDHs and Related Structures as Efficient Chemoselective Hydrogenation Catalysts”, autori: **Rudolf Constantin**, Dragoi Brindusa, Ungureanu Adrian, Chirieac Alexandru, Royer Sebastien, Nastro Alfonso, Dumitriu Emil, Catalysis Science & Technology, 2013, acceptată (ISI: 3,753);
3. „Effect of the metal loading degree and the impregnation method on the structural, textural and catalytic properties of CuNi/SBA-15 materials”, autori: **Constantin Rudolf**, Alexandru Chirieac, Brindusa Dragoi, Adrian Ungureanu, Emil Dumitriu, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Tomul LIX (LXIII), Fasc. 2, Secția Chimie și Inginerie Chimică, 2013, acceptată (CNCSIS: B+)
4. “Composition- and Temperature-Dependent Structural and Catalytic Properties of MgNiCuAl LDH-derived Materials Obtained under Reductive Conditions”, autori: Brindusa Dragoi, Adrian Ungureanu, Alexandru Chirieac, **Constantin Rudolf**, Sebastien Royer, Emil Dumitriu, Catalysis Science & Technology, în curs de evaluare.

Lucrări prezentate în cadrul unor manifestări științifice naționale și internaționale

1. ”Investigarea naturii suportului și a compoziției catalizatorilor metalici suportați în hidrogenarea trans-cinamaldehydei” autori: **Constantin Rudolf**, Alexandru Chirieac, Brîndușa Drăgoi, Adrian Ungureanu, Emil Dumitriu în cadrul Zilele facultății de inginerie chimică și protecția mediului, Ediția a VII-a, „90 de ani de la nașterea Academicianului Cristofor Simionescu”, institutia organizatoare: Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Iaș, data 17-19 noiembrie 2010 Icalitatea Iași, tara România.

2. "Non-noble (Bi)metallic based catalysts for the hydrogenation of Cinnamaldehyde", autori: **Constantin Rudolf**, Alexandru Chirieac, Brindusa Dragoi, Adrian Ungureanu, Emil Dumitriu, în cadrul "6th International Conference on Environmental Engineering and Management – ICEEM06", tipul manifestării: conferință internațională, instituțiile organizatoare: "Department of environmental engineering and management, Faculty of chemical engineering and environmental protection, "Gheorghe Asachi" Technical University of Iași, Romania, University of Pannonia, Veszprém, Hungary", data 1 - 4 Septembrie 2011, localitatea Balatonalmádi, țara Ungaria.
3. "Catalizatori (bi)metalici pe suport de mezoalumina", autori: **Constantin Rudolf**, Alexandru Chirieac, Brindusa Dragoi, Adrian Ungureanu, Emil Dumitriu, în cadrul "Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului Ediția a VIII-a MATERIALE ȘI PROCESE INOVATIVE", tipul manifestării: conferință națională, instituțiile organizatoare: "Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Școala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului", data 17 - 18 Noiembrie 2011, localitatea Iași, țara România.
4. "Preparation of hydrogenation catalysts by metallic precursors coprecipitation on mesoporous SBA-15", autori: **Constantin Rudolf**, Chirieac Alexandru, Dragoi Brindusa, Ungureanu Adrian, Dumitriu Emil, în cadrul „GECOM-CONCOORD, Conference on Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry and Catalysis”, tipul manifestării: conferință internațională, instituțiile organizatoare: „ICMUB de Dijon” si „UTINAM de Besançon”, data 03-08 Iunie 2012, localitatea Métabief, țara Franța
5. "Copper nanoparticles stabilized on mesostructured materials as new chemoselective catalysts in the hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes" autori: **Constantin Rudolf**, Karim Bouchmella, Alexandru Chirieac, Brindusa Dragoi, Adrian Ungureanu, Hubert Mutin, Emil Dumitriu, în cadrul „ROMCAT, The international symposium of the Romanian Catalysis Society”, tipul manifestării: conferință internațională, instituțiile organizatoare: „Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Izotopice și Moleculare I.N.C.D.T.I.M. Cluj-Napoca”, data 29-31 Mai 2013, localitatea Cluj-Napoca, Romania
6. "Hybrid P123/SBA-15 materials as effective supports for copper catalysts" A. Chirieac, A. Ungureanu, B. Dragoi, **C. Rudolf**, C. Ciotonea, E. Dumitriu, în

cadrul „ROMCAT, The international symposium of the Romanian Catalysis Society”, tipul manifestării: conferință internațională, instituțiile organizatoare: „Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Izotopice și Moleculare I.N.C.D.T.I.M. Cluj-Napoca”, data 29-31 Mai 2013, localitatea Cluj-Napoca, Romania

7. ”Effect of the Preparation Method on the Structural and Catalytic Properties of Copper Nanoparticles Supported on Mesoporous SBA-15 Silica”, A. Ungureanu, B. Dragoi, C. Ciotonea, A. Chirieac, **C. Rudolf**, S. Royer, D. Duprez, E. Dumitriu, în cadrul “11th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI”, tipul manifestării: conferință internațională, instituțiile organizatoare: Societe Chimique de France, CPE, CNRS, Ens de Lyon, IFP, Universite de Lyon, data: 1-6 septembrie 2013, localitatea Lyon, Franta

Stagii în străinătate

1. Stagiul de cercetare în cadrul “*L’équipe Chimie Moléculaire et Organisation du Solide*” aparținând Institutului “*Charles Gerhardt*”, Unité Mixte de Recherche 5253, Université Montpellier 2, Franța (perioada 1 Februarie 2012 - .31 Iulie 2013).