

**Raport stiintific privind implementarea proiectului PN-II-ID-PCE-2011-3-0868 Contract nr. 264/2011
perioada ianuarie – decembrie 2012**

In acord cu propunerea de proiect, in **etapa I/2012** a proiectului au fost atinse urmatoarele obiective:

O1/ Parametrii critici care determina proprietatile nanoparticulelor (NP) metalice dispersate pe suporturi mezoporoase SBA-15 prin metoda MDI (Mild Drying Impregnation)

In prima faza a proiectului au fost preparate probe de suporturi mezoporoase de tip silice SBA-15 avand diferite proprietati texturale (in particular diametrul mezopozilor primari si volumul micropozilor)¹ precum si suporturi mezoporoase de tip aluminosilice Al-SBA-15 avand diferite compozitii chimice.² In a doua faza, suporturile calcinate si stocate in absenta umiditatii au fost impregnate cu solutii apoase ale azotatilor metalici corespunzatori (prin metoda Incipient Wetness Impregnation - IWI), etapa urmata de uscare in diverse conditii si in final calcinare sub aer stagnant in conditii libere de efectul de container³ (specificatii in Tabelul 1). Optional, unele probe au fost reduse direct dupa uscare in flux de hidrogen.

Tabel 1 Centralizator al probelor de precursori catalitici (MO/SBA-15) preparate prin metoda MDI

Nr	Proba	Cod proba	Tip proba	Conditii de sinteza/Tratamente termice
1	SBA-15	SBA-15[60]	Suport catalitic	Tratament hidrotermal 60 °C, 48 h, calcinare 550 °C, exicator CaCl ₂
2	NiO/SBA-15	5NiO/SBA-15[60]/ 25-5	Precursor catalitic	5wt.%, uscare 25 °C, 5 zile, calcinare 500 °C
3	CuO/SBA-15	5CuO/SBA-15[60]/ 25-5		
4	Co ₃ O ₄ /SBA-15	5Co ₃ O ₄ /SBA-15[60]/ 25-5		
5	SBA-15	SBA-15[80]	Suport catalitic	Tratament hidrotermal la 80 °C, 48 h, calcinare 550 °C, exicator CaCl ₂
6	NiO/SBA-15	5NiO/SBA-15[80]/ 25-5	Precursor catalitic	5wt.%, uscare 25 °C, 5 zile, calcinare 500 °C
7	CuO/SBA-15	5CuO/SBA-15[80]/ 25-5		
8	Co ₃ O ₄ /SBA-15	5Co ₃ O ₄ /SBA-15[80]/ 25-5		
9	SBA-15	SBA-15[100]	Suport catalitic	Tratament hidrotermal 100 °C, 48 h, calcinare 550 °C, exicator CaCl ₂
10	NiO/SBA-15	5NiO/SBA-15[100]/ 25-2	Precursor catalitic	5wt.%, uscare 25 °C, 2 zile, calcinare 500 °C
11		5NiO/SBA-15[100]/ 25-5		5wt.%, uscare 25 °C, 5 zile, calcinare 500 °C
12		5NiO/SBA-15[100]/ 25-15		5wt.%, uscare 25 °C, 15 zile, calcinare 500 °C
13		5NiO/SBA-15[100]/ 25-30		5wt.%, uscare 25 °C, 30 zile, calcinare 500 °C
14		5NiO/SBA-15[100]/ 25-60		5wt.%, uscare 25 °C, 60 zile, calcinare 500 °C
15		5NiO/SBA-15[100]/ 25-150		5wt.%, uscare 25 °C, 150 zile, calcinare 500 °C
16		5NiO/SBA-15[100]/ 50-5		5wt.%, uscare 50 °C, 5 zile, calcinare 500 °C
17		5NiO/SBA-15[100]/ 100-5		5wt.%, uscare 100 °C, 5 zile, calcinare 500 °C
18		10NiO/SBA-15[100]/ 25-2		10wt.%, uscare 25 °C, 2 zile, calcinare 500 °C
19		10NiO/SBA-15[100]/ 25-5		10wt.%, uscare 25 °C, 5 zile, calcinare 500 °C
20		10NiO/SBA-15[100]/ 25-15		10wt.%, uscare 25 °C, 15 zile, calcinare 500 °C
21		10NiO/SBA-15[100]/ 25-30		10wt.%, uscare 25 °C, 30 zile, calcinare 500 °C
22		10NiO/SBA-15[100]/ 25-60		10wt.%, uscare 25 °C, 60 zile, calcinare 500 °C
23		10NiO/SBA-15[100]/ 25-150		10wt.%, uscare 25 °C, 150 zile, calcinare 500 °C
24	CuO/SBA-15	5CuO/SBA-15[100]/ 25-5	Precursor catalitic	5wt.%, uscare 25 °C, 5 zile, calcinare 500 °C
25		10CuO/SBA-15[100]/ 25-2		10wt.%, uscare 25 °C, 2 zile, calcinare 500 °C
26		10CuO/SBA-15[100]/ 25-5		10wt.%, uscare 25 °C, 5 zile, calcinare 500 °C
27		10CuO/SBA-15[100]/ 25-15		10wt.%, uscare 25 °C, 15 zile, calcinare 500 °C
28		10CuO/SBA-15[100]/ 25-30		10wt.%, uscare 25 °C, 30 zile, calcinare 500 °C
29		10CuO/SBA-15[100]/ 25-60		10wt.%, uscare 25 °C, 60 zile, calcinare 500 °C
30		10CuO/SBA-15[100]/ 25-150		10wt.%, uscare 25 °C, 150 zile, calcinare 500 °C
31		5CuO/SBA-15[100]/ 50-5		5wt.%, uscare 50 °C, 5 zile, calcinare 500 °C
32	5CuO/SBA-15[100]/ 100-5	5wt.%, uscare 100 °C, 5 zile, calcinare 500 °C		
33	Co ₃ O ₄ /SBA-15	5Co ₃ O ₄ /SBA-15[100]/ 25-5	Precursor catalitic	5wt.%, uscare 25 °C, 5 zile, calcinare 500 °C
34		5Co ₃ O ₄ /SBA-15[100]/ 50-5		5wt.%, uscare 50 °C, 5 zile, calcinare 500 °C
35		5Co ₃ O ₄ /SBA-15[100]/ 100-5		5wt.%, uscare 100 °C, 5 zile, calcinare 500 °C
36		10Co ₃ O ₄ /SBA-15[100]/ 25-5		10wt.%, uscare 25 °C, 5 zile, calcinare 500 °C
37	SBA-15	SBA-15[120]	Suport catalitic	Tratament hidrotermal la 120 °C, 48 h, calcinare 550 °C, exicator CaCl ₂
38	NiO/SBA-15	5NiO/SBA-15[120]/ 25-5	Precursor catalitic	5wt.%, uscare 25 °C, 5 zile, calcinare 500 °C
39	CuO/SBA-15	5CuO/SBA-15[120]/ 25-5		
40	Co ₃ O ₄ /SBA-15	5Co ₃ O ₄ /SBA-15[120]/ 25-5		
41	SBA-15	SBA-15[140]	Suport catalitic	Tratament hidrotermal la 140 °C, 48 h, calcinare 550 °C, exicator CaCl ₂
42	NiO/SBA-15	5NiO/SBA-15[140]/ 25-5	Precursor catalitic	5wt.%, uscare 25 °C, 5 zile, calcinare 500 °C
43	CuO/SBA-15	5CuO/SBA-15[140]/ 25-5		
44	Co ₃ O ₄ /SBA-15	5Co ₃ O ₄ /SBA-15[140]/ 25-5		
45	Al-SBA-15	AS100	Suport catalitic	Metoda ajustarii pH-ului, Si/Al =100
46		AS50		Metoda ajustarii pH-ului, Si/Al =50
47		AS20		Metoda ajustarii pH-ului, Si/Al =20
48		AS10		Metoda ajustarii pH-ului, Si/Al =10
49		AS5		Metoda ajustarii pH-ului, Si/Al =5
50	NiO/Al-SBA-15	5NiO/AS5	Precursor catalitic	5wt.%, uscare 25 °C, 5 zile, calcinare 500 °C
51	CuO/Al-SBA-15	5CuO/AS50		
52	Co ₃ O ₄ /Al-SBA-15	5Co ₃ O ₄ /AS100		
53	NiO/Al-SBA-15	5NiO/AS5		
54	CuO/Al-SBA-15	5CuO/AS5		
55	Co ₃ O ₄ /Al-SBA-15	5Co ₃ O ₄ /AS5		

In vederea optimizarii metodei MDI, au fost investigati urmatoorii parametri: (i) textura suportului SBA-15, (ii) timpul de uscare, (iii) conditii de pretratament dupa uscare, (iv) temperatura de uscare, (v) gradul de incarcare cu metale si (vi) compozitia chimica a suportului SBA-15.

O3/ Caracterizarea fizico-chimica a catalizatorilor monometalici de tip M/SBA-15 (M=Ni, Cu, Co)

Dupa calcinare, formele oxidice ale catalizatorilor metalici obtinuti prin metoda MDI (MO/SBA-15) au fost sistematic analizate prin diverse tehnici precum ICP-OES, DRX la unghiuri mici si mari, fizisorbtia azotului la -196 °C, TEM, DRX *in situ* la unghiuri mari si TPR pentru a studia efectul parametrilor de sinteza asupra proprietatilor NP (oxidice) metalice pe suport de SBA-15: compozitie chimica, proprietati morfo-structurale si texturale, reductibilitatea precursorilor metalici, interactii metal-suport precum si termostabilitatea nanoparticulelor in atmosfera oxidanta si reductoare (detalii experimentale in Ungureanu *et al.*⁴). Formele metalice au fost in general analizate prin DRX *in situ* la unghiuri mari si confirmate prin TEM si XPS *in situ*.

Selectie a celor mai semnificative rezultate

(i) Conform literaturii,^{4,5} diametrul porilor suportului (D_{pori}) poate influenta dimensiunea medie a cristalitelor oxizilor metalici (MO) (d_{MO}) prin confinarea geometrica a acestora in mezoporii primari (*efect de confinare*). In acest sens, a fost preparata o serie de suporturi SBA-15 avand D_{pori} calibrate in domeniul 7-10.9 nm si diferite fractii de micropori (Tabel 2). S-a observat ca evolutia d_{MO} (calculate cu ecuatia Scherrer

Tabel 2 Proprietatile texturale ale suporturilor mezoporoase SBA-15 determinate prin fizisorbtia azotului la -196 °C

Proba	S_{BET} , m ² /g	$S_{micropori}$, m ² /g	V_{pori} , cm ³ /g	$V_{micropori}$, cm ³ /g	D_{pori} , nm (NL-DFT)
SBA-15[60]	820	290	0.964	0.130	7.0
SBA-15[80]	714	208	0.962	0.096	8.0
SBA-15[100]	732	200	1.121	0.090	8.4
SBA-15[120]	548	92	1.059	0.039	9.0
SBA-15[140]	411	83	1.163	0.034	10.9

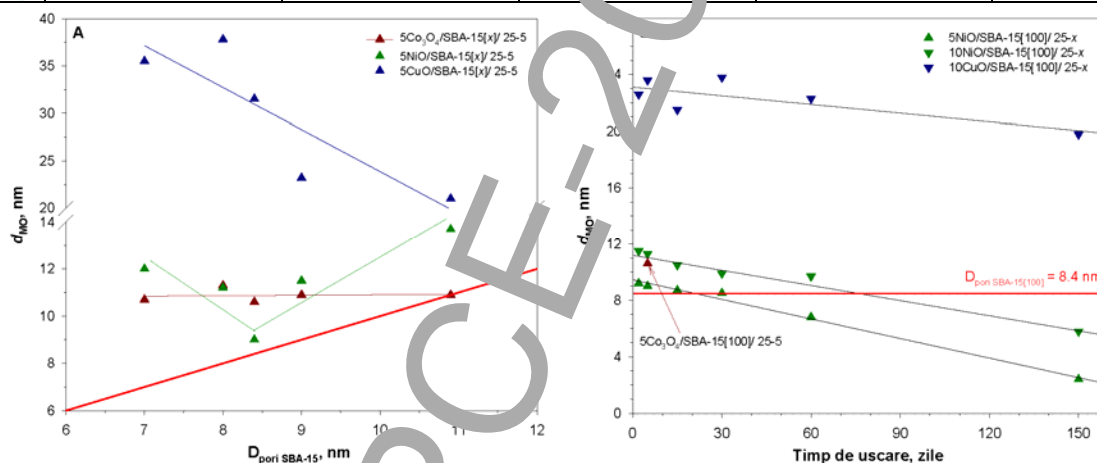


Fig. 1 Evolutia dimensiunii medii a cristitelor de M₂O₃ in functie de (A) diametrul mezoporiilor suportului SBA-15 si (B) timpul de uscare

din difractogramele la unghiuri mari) in functie de D_{pori} depinde in mare masura de natura MO depus (Fig. 1A): (i) NiO/SBA-15: $d_{NiO} \sim D_{pori}$ (9.0 vs 8.4 nm) doar in cazul SBA-15[100] sugerand ca acest suport este favorabil cristalizarii confinate a NP de NiO in mezoporii primari; (ii) $Co_3O_4/SBA-15$: $d_{Co_3O_4}$ (10.6-11.3 nm) nu depinde de D_{pori} . Pentru $D_{pori} > 8$ nm, valorile $d_{Co_3O_4}$ se apropie de dimensiunile mezoporiilor, sugerand de asemenea cristalizarea confinata a NP de Co_3O_4 in mezoporii primari ai suporturilor cu pori mai largi; (iii) $CuO/SBA-15$: d_{CuO} scade cu cresterea D_{pori} . Dimensiunile cristitelor (21-31.5 nm) sunt mult mai mari decat dimensiunile mezoporiilor sugerand transportul precursorilor metalici din mezopori la suprafata externa a granulelor de suport si formarea de aglomerate oxidice voluminoase. In linie cu aceste rezultate, in studiile ulterioare s-a utilizat doar suportul SBA-15[100] care probabil prezinta o micro-/mezostructura optima pentru dispersarea NP in mezopori sub forma de particule oxidice confinate si stabilizate atat in mezoporii primari cat si in microporiile mezoporiilor secundari (acestia formeaza un sistem secundar de pori cu diametre variabile intre 1.5 nm (super micropori) si 4 nm (mezopori ingusti) care interconecteaza mezoporii primari).¹

(ii) Din Fig. 1B se poate observa ca timpul de uscare influenteaza dramatic dispersia nanoparticulelor de NiO depuse pe SBA-15[100] prin metoda MDI (uscare la 25 °C) indiferent de gradul de incarcare cu metal (studiul (v): 5 si 10 wt.%) in timp ce influenta asupra dispersiei CuO este neglijabila. Remarcabil, in cazul probelor $5NiO/SBA-15(100)/25-x$, d_{NiO} scade de la ~8.5-9.2 nm (timp de uscare 2-30 zile; NP dispersate si confinate in mezopori) la 2.4 nm (timp de uscare 150 zile; NP inalt dispersate). In cazul probelor cu continut

mai ridicat de Ni, a fost necesar un timp de uscare mai lung pentru a realiza stare de dispersie ridicata (150 zile; $d_{NiO} = 5.8$ nm). Aceste rezultate se pot explica prin faptul ca timpii ridicati de uscare favorizeaza hidroliza avansata a $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ la $Ni(NO_3)_2 \cdot 2Ni(OH)_2$ (faze cu mobilitate scazuta) si formarea filossilicaturilor de Ni 1:1 (1:1 Ni PS).⁴⁻⁶ In Fig. 2 se prezinta difractogramele DRX *in situ* pentru probele uscate la 25°C si calcinate la diverse temperaturi: (i) se evidentiaza formarea nanocristalelor de NiO prin descompunerea $Ni(NO_3)_2 \cdot 2Ni(OH)_2$ (marcat cu *) in domeniul de temperatura 200÷300 °C si (ii) indiferent de dispersie si grad de incarcare cu metal, NP de NiO prezinta o stabilitate termica ridicata la sinterizare in conditii oxidative (pana la 600 °C). Cateva imagini TEM reprezentative pentru probele MO/SBA-15 sunt

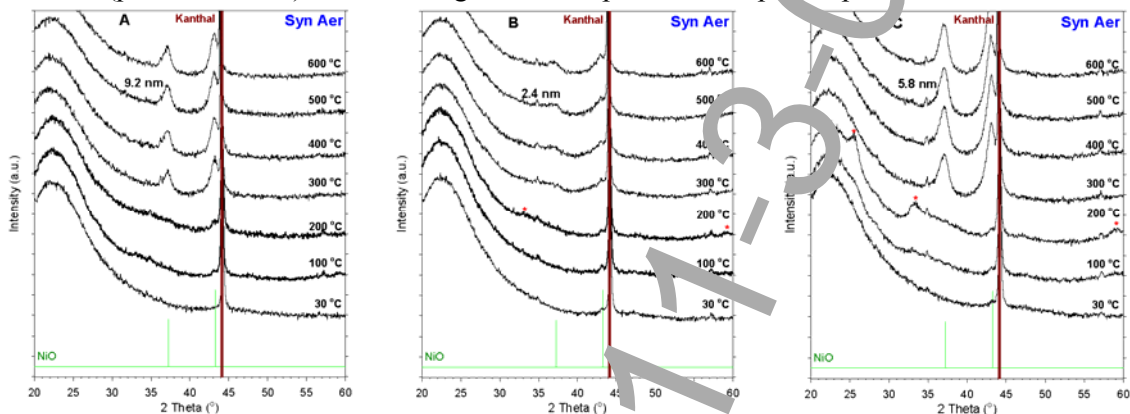


Fig. 2 Difractograme DRX *in situ* pentru (A) 5NiO/SBA-15[100]/25-2, (B) 5NiO/SBA-15[100]/25-150 si (C) 10NiO/SBA-15[100]/25-150

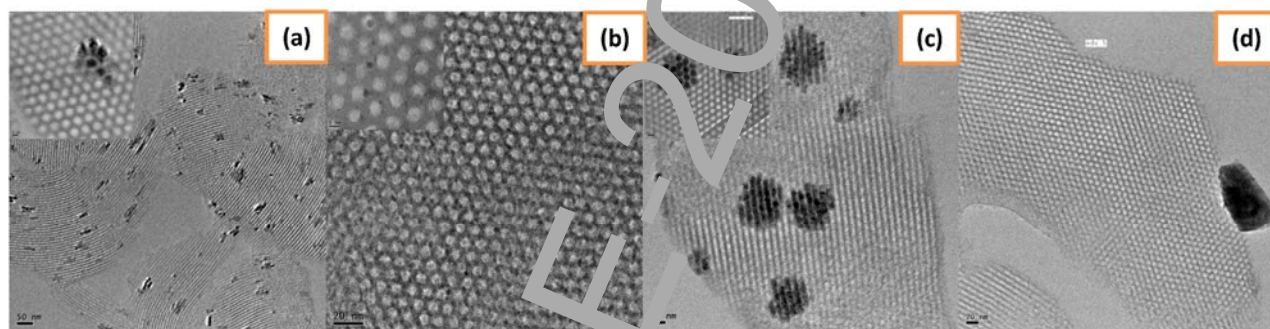


Fig. 3 Imagini TEM pentru (a) 5NiO/SBA-15[100]/25-2, (b) 5NiO/SBA-15[100]/25-150, (c) 5Co₃O₄/SBA-15[100]/25-5 si (d) 5CuO/SBA-15[100]/25-2 dupa calcinare la 500 °C sub aer stagnant

prezentate in Fig. 3: (i) agregate oxidice voluminoase (dimensiuni de 70-100 nm) la suprafata externa a granulelor de SBA-15 au fost observate doar pentru proba cu cupru (imaginea d),⁷ (ii) 5NiO/SBA-15[100]/25-2 (imaginea a): NP de NiO apar bine dispersate si uniform distribuite sub forma de particule policristaline cu morfologie *nanorod-like* (diametre de 8-9 nm si lungimi variabile in domeniul 10÷50 nm) si care sunt confinate in mezopori (uneori NP ce au cristalizat in 2-3 mezopori adiacenti formeaza mici agregate *nanobundle-like*),⁷ (iii) 5Co₃O₄/SBA-15[100]/25-5 (imaginea c): 6-7 nanoparticule policristaline de Co₃O₄ *nanorod-like* se asociaza in agregate *nanobundle-like* care formeaza in granula de suport *patch-uri* specifice cu diametre de 60-100 nm; (iv) 5NiO/SBA-15[100]/25-150 (imaginea b): cristalele de NiO sunt inalt dispersate in mezopori sub forma de NP cu dimensiuni de 2-3 nm.

(iii) Rezultate interesante privind dispersia nanoparticulelor metalice de nichel s-au obtinut atunci cand s-a evitat etapa de calcinare (probele uscate au fost supuse direct reducerii). In Fig. 4A si B sunt prezentate comparativ difractogramele DRX *in situ* in flux de H₂/He pentru proba de Ni (5 wt. %) calcinata si respectiv necalcinata. Se observa ca reducerea directa conduce la NP de Ni⁰ nedetectabile prin DRX nici chiar la 600 °C sugerand dimensiuni ale particulelor mai mici de 2 nm, comparativ cu reducerea formei calcinate (prezenta picurilor de difractie ale planurilor Ni⁰(200) largi si putin intense dupa reducere la 550 °C). De notat ca proba calcinata prezinta o conductibilitate scazuta a particulelor de NiO (prezenta picurilor de difractie specifice NiO dupa reducere la 550 °C), in acord cu profilul sau TPR. Fig. 4C demonstreaza ca si la incarcari mari (10 wt.%), reducerea directa conduce la dimensiuni scazute ale particulelor de Ni metalic (*i.e.*, 2.4 nm). De mentionat ca in cazul materialelor cu Cu, strategia reducerii directe nu a fost eficienta pentru stabilizarea NP, in timp ce in cazul catalizatorilor cu Co, analizele DRX *in situ* au aratat ca reducerea la 750 °C a formei calcinate conduce la rezultate excelente privind dispersia (dimensiuni de ~2.5 nm). Putem astfel clama ca

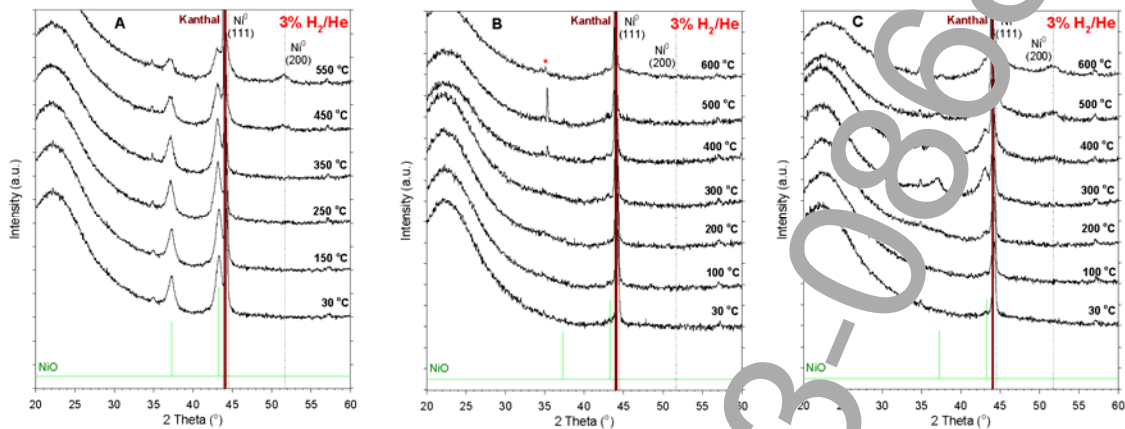


Fig. 4 Diffractome DRX *in situ* pentru (A) 5NiO/SBA-15[100]/ 25-2 calcinat la 500 °C, (B) 5NiO/SBA-15[100]/ 25-2 necalcinat și (C) 10NiO/SBA-15[100]/ 25-2 necalcinat

metoda MDI-uscare la 25 °C este extrem de eficienta și versatilă pentru obținerea de NP (oxidice) metalice de Ni și Co înalt dispersate și stabile la sinterizare în condiții oxidante și reductive severe.

(iv) Un alt studiu a fost centrat pe influența temperaturii de uscarea asupra proprietăților nanoparticulelor metalice. Din Fig. 4 se poate observa că indiferent de sistemul catalitic, temperatura de 50 °C favorizează obținerea de NP având cele mai reduse dimensiuni ale particulelor, pe când o temperatură ridicată conduce la cele mai scăzute dispersii. Interesant, $d_{\text{NiO}} = 6.1 \text{ nm}$ după uscarea la 50 °C timp de 5 zile, valoare apropiată de $d_{\text{NiO}} = 6.8 \text{ nm}$ după uscarea la 25 °C timp de 60 zile. Se poate astfel presupune că, cel puțin în cazul materialelor pe baza de nichel, efectul pozitiv al creșterii temperaturii de uscarea la 50 °C este similar cu cel al creșterii timpului de uscarea (*i.e.*, hidroliza avansată a hidroxiazotatilor metalici și formare de filosilicati cu rol de centre de nucleație/stabilizare a NP oxidice și evident a celor metalice rezultate prin reducere).

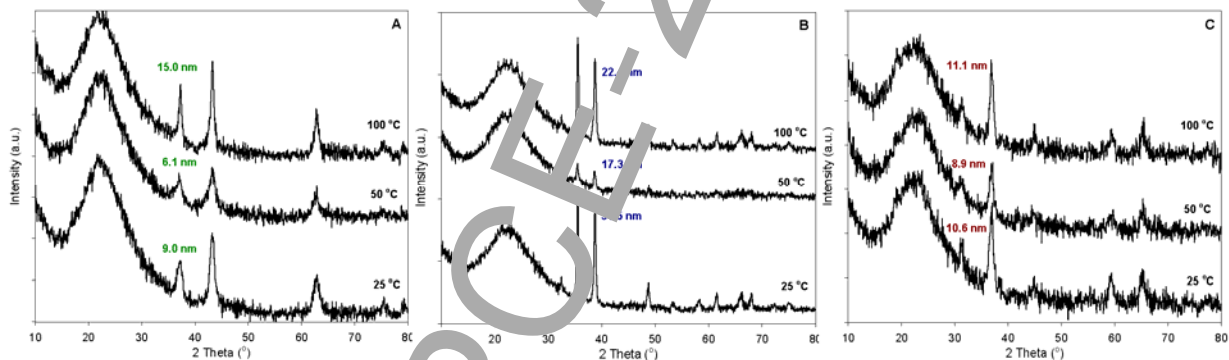


Fig. 5 Diffractome DRX pentru (A) 5NiO/SBA-15[100]/x-5, (B) 5CuO/SBA-15[100]/x-5 și (C) 5Co₃O₄/SBA-15[100]/x-5 calcinate la 500 °C

(vi) Studiul privind efectul compoziției chimice a suportului SBA-15 asupra dispersiei NP metalice a fost demarat în ultima fază a proiectului. Experimentele realizate la zi au presupus utilizarea în calitate de suporturi catalitice a două materiale Al/SBA-15 cu conținuturi distincte de Al (AS50 și AS5). Rezultatele obținute pe MO/AS50 au fost în linia celor obținute pe MO/SBA-15, în timp ce rezultatele preliminare obținute pe MO/AS5 au indicat un efect pozitiv al prezentei aluminiului asupra dispersiei nanoparticulelor oxidice și totodată un efect negativ asupra reductibilității acestora, probabil asociat cu formarea în timpul calcinării a unor faze termosensibile și greu reductibile de aluminati metalici.

O5/ Evaluarea metodei MDI comparativ cu metodele clasice de preparare

Pentru atingerea acestui obiectiv au fost preparate alte 12 probe utilizând suporturi SBA-15[100] (4 probe pentru fiecare metal, 5 wt. %) prin metodele wet impregnation (WI), incipient wetness impregnation (IWI), precipitare (P) și depunere prin precipitare (DP). După calcinare, materialele obținute au fost sistematic analizate prin tehnicile de măsură iar rezultatele au fost comparate cu cele obținute prin MDI. De exemplu, Fig. 6 ilustrează că metoda de preparare are o influență majoră asupra proprietăților texturale, structurale și de reductibilitate ale catalizatorilor pe baza de cobalt. Comparativ cu metodele clasice de impregnare, rezultatele arată că metoda MDI optimizată conduce la dispersii mai ridicate ale precursorilor metalici datorită confinarii și stabilizării nanoparticulelor de Co₃O₄ în mezoporiul suportului ($d_{\text{Co}_3\text{O}_4} = 8.9 \text{ nm} \sim D_{\text{pori}} =$

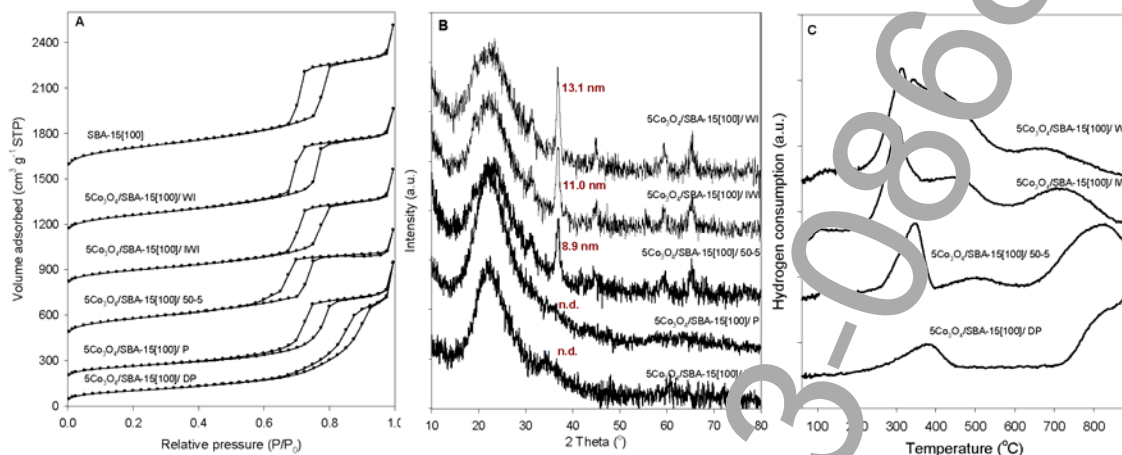


Fig. 6 (A) Izoterme de adsorbție/desorbție N₂, (B) difractograme DRX la u. mari și (C) curbe TPR pentru materialele 5Co₃O₄/SBA-15[100]

8.4 nm), în timp ce metodele bazate pe precipitare conduc la dispersii înalte, afectând însă mezoporozitatea suportului datorită condițiilor bazice. Tendințe similare s-au înregistrat și pentru materialele cu Ni și Cu.

O4/ Aplicații catalitice ale catalizatorilor metalici în hidrogenare chemoselectivă

Materialele M/SBA-15 dezvoltate în această etapă a proiectului au fost testate în reacția de hidrogenare în fază lichidă a cinalaldehidei la 150 °C și presiune atmosferică. În Tabelul 3 sunt prezentate doar câteva din rezultatele obținute, care ilustrează clar influența unor factori importanți (temperatură, timp de uscare, textură, natura chimică) și necesitatea optimizării metodei MDI, care se dovedește foarte utilă în obținerea unor catalizatori performanți. Astfel, urmărind influența temperaturii se poate observa că activitatea catalitică

Tabel 3 Performanțele catalitice ale materialelor M/SBA-15 derivate din Ni/SBA-15, Co₃O₄/SBA-15 și CuO/SBA-15

Nr.	Proba	Cod proba	Timp reacție min	X _{CNO} , moli %	S _{CNO} , moli %	S _{HCO} , moli %	S _{HCO} , moli %
1.	NiO/SBA-15 (reducere la 350 °C)	5NiO/SBA-15[100]/ 25-5	150	95	0.7	77.2	22.3
2.		5NiO/SBA-15[100]/ 50-5		100	0.1	90.4	9.5
3.		5NiO/SBA-15[100]/ 100-5		52	1.6	94.6	3.9
4.		5NiO/SBA-15[100]/25-150	90	95.4	1.2	88.3	10.5
5.		5NiO/SBA-15[100]/ DP	360	0	-	-	-
6.	Co ₃ O ₄ /SBA-15 (reducere la 500 °C)	5Co ₃ O ₄ /SBA-15[100]/ 25-5	1440	55.4	53.0	16.3	30.7
7.		5Co ₃ O ₄ /SBA-15[100]/ 50-5		76.6	48.9	13.8	37.3
8.		5Co ₃ O ₄ /SBA-15[100]/ 100-5		64.4	43.6	18.0	38.4
9.		5Co ₃ O ₄ /SBA-15[100]/ DP		92.1	6.4	40.0	53.6
10.	CuO/SBA-15 (reducere la 350 °C)	5CuO/SBA-15[100]/ 25-5	360	2.0	37.6	23.6	38.8
11.		5CuO/SBA-15[100]/ 50-5		24.1	41.6	45.7	12.7
12.		5CuO/SBA-15[100]/ 100-5		2.4	23.7	20.1	56.2
13.		5CuO/SBA-15[100]/ DP		43.2	38.7	44.6	16.8

ca maximă se obține pentru probele uscate la 50 °C, indiferent de natura chimică a metalului activ. Ținând cont de rezultatele caracterizarilor fizico-chimice, această comportare este asociată dimensiunilor mai mici ale cristalitelor de fază activă și cu dispersia mai ridicată. În cazul materialelor pe baza de nichel, se observă că se obțin rezultate asemănătoare când uscarea este condusă la 25 °C, dar pentru perioade foarte lungi (150 zile), care favorizează obținerea de NP oxidice de dimensiuni foarte reduse ($d_{NiO} = 2.4$ nm și 5.8 nm, pentru 5 respectiv 10 wt.%). Cele mai interesante rezultate în seria materialelor obținute prin MDI s-au obținut pentru proba Co₃O₄/SBA-15 uscată la 50 °C (conversie de 76.6 % și selectivitate la CNO de 48.9 %). Atunci când probele obținute prin MDI au fost comparate cu cele preparate prin metodele clasice s-a constatat în general că: (i) metoda MDI conduce la catalizatori mult mai activi decât cei obținuți prin metodele clasice (IWI); (ii) metoda MDI conduce la catalizatori cu selectivitatea mai ridicată la alcoolul nesaturat decât metodele prin precipitare (catalizatori cu cobalt) sau cu selectivități similare (catalizatori cu cupru).

Rezultatele originale ale studiilor au constituit subiectul a 6 comunicări la manifestări științifice internaționale, 1 articol ISI publicat² și 1 articol ISI citat în evaluare⁷ (vezi Anexa la raport).

Referințe

- Galarneau, A.; Cambon, H.; Renzo, F. Di; Ryoo, R.; Choi, M.; Fajula, F. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 73 - 79.
- Ungureanu, A.; Dragoi, B.; Hulea, M.; Cacciaguerra, T.; Meloni, D.; Solinas, V.; Dumitriu, E. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *163*, 51 - 64.
- Sun, X.; Shi, Y.; Zhang, J.; Zheng, C.; Zheng, X.; Zhang, F.; Zhang, Y.; Guan, N.; Zhao, D.; Stucky, G.D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14542 - 14545.
- Ungureanu, A.; Dragoi, B.; Chiriac, A.; Royer, S.; Duprez, D.; Dumitriu, E. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12529 - 12541.
- Wolters, M.; van Grotel, L. J. W.; van den Hulst, T. M.; Sietsma, J.R.A.; de Jong, K.P.; de Jongh, P.E. *Cat. Today*, **2011**, *163*, 27 - 32.
- Louis, C.; Cheng, Z.; Boudart, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5703-5712.
- Ungureanu, A.; Dragoi, B.; Chiriac, A.; Ciotonea, C.; Royer, S.; Duprez, D.; Mamede, A.S.; Dumitriu, E. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, trimis

Director proiect,
Prof.dr.ing. Emil DUMITRIU