

In acord cu propunerea de proiect si planul de realizare, in etapa II/2013 a proiectului au fost atinse urmatoarele obiective:

O1/ Identificarea parametrilor care afecteaza proprietatile fizico-chimice ale nanoparticulelor bimetalice ne-nobile (Cu, Ni) depuse pe suport de SBA-15.

A1.1. Prepararea materialelor CuNi/SBA-15 prin metoda MDI.

A1.2. Prepararea materialelor CuNi/SBA-15 cu mai multe rapoarte Cu/Ni.

Pe baza investigatiilor efectuate in etapa I/2012 asupra texturii suportului mezoporos de tip SBA-15 (s-au preparat suporturi la diferite temperaturi ale tratamentului hidrotermal pentru a controla raportul dintre micropori si mezoporii primari), in aceasta etapa s-a preparat un suport SBA-15 cu proprietati texturale optime din punct de vedere al diametrului si volumului porilor. Suportul proaspat preparat a fost calcinat si stochezat in conditii de umiditate controlata pana la prepararea materialelor catalitice prin metoda MDI.¹ S-a acordat o atentie speciala urmatoarelor influente : (i) efectul gradului de incarcare cu metal (1, 2, 5, 10 % masice, cu un raport masic Cu :Ni = 1:1 intre cupru si nichel) (*activitatea A1.1*) si (ii) efectul raportului masic M₁ :M₂ (M₁= cupru, M₂ = nichel ; M₁ :M₂ = 10:0, 8:2, 5:5, 2:8 si 0:10) la un grad de incarcare cu metal constant de 5 % (*activitatea A1.2*) asupra proprietatilor fizico-chimice si catalitice ale sistemului bimetalic CuNi/SBA-15. In vederea prepararii acestor materiale, s-au folosit azotati de cupru si nichel in calitate de precursori metalici. Probele astfel obtinute au fost uscate la 25 °C, 48 h si apoi calcinate la 500 °C (rampa de 1.5 °C/min, 6 h la temperatura finala).

O2/ Prepararea catalizatorilor CuNi/SBA-15 prin metode clasice.

A2.1. Prepararea materialelor CuNi/SBA-15 prin metoda coprecipitarii.

A2.2. Prepararea materialelor CuNi/SBA-15 prin metoda depunerii prin precipitare.

Studiile efectuate asupra influentei raportului masic Cu:Ni au reliefat faptul ca introducerea progresiva a cuprului alaturi de nichel modifica modul de adsorbție al cationilor hidrogenului modificand chemoselectivitatea reactiei de hidrogenare. Astfel, cea mai mare selectivitate la alcoolul nesturat s-a observat la un raport masic Cu :Ni = 4 :1.² Pentru a investiga influenta metodei de preparare cu scopul modificarii controlate a chemoselectivitatii, s-au preparat catalizatori Cu₄Ni/SBA-15 prin metode de depunere prin precipitare, metode care conduc la o interactiune mai puternica dintre support si centrele active. In acest scop, s-au preparat catalizatori prin (i) co-precipitare (CP), la pH ~ 7, utilizand *carbonatul de sodiu* ca agent de precipitare – (*activitatea A2.1.*) si (ii) depunere prin precipitare (DP) utilizand *urea* ca agent de precipitare. In ambele situatii, precipitarea cationilor s-a facut din precursori de tip azotat. Probele astfel obtinute au fost uscate la 60 °C si apoi calcinate la 500 °C (rampa de 1.5 °C.min⁻¹, 6 h la temperatura finala).

O3/ Caracterizarea avansata a materialelor CuNi/SBA-15.

A3.1. Caracterizarea materialelor CuNi/SBA-15 in raport cu proprietatile structurale si texturale.

A3.2. Caracterizarea compozitiei chimice in masa si la suprafata a materialelor CuNi/SBA-15.

A3.3. Caracterizarea reductibilitatii, a termostabilitatii si a naturii centrelor active ale materialelor CuNi/SBA-15.

Dupa calcinare, materialele CuNi/SBA-15 obtinute prin MDI, CP si DP au fost sistematic analizate prin diverse tehnici precum ICP-OES, DRX (unghiuri mari si mici), fizisorbtia azotului, HRTEM/EDX, TPR, XPS. Formele metalice au fost investigate prin DRX *in-situ* dupa reducere in regim termoprogramat, XPS *in-situ* si chemosorbția hidrogenului.

Selectie a celor mai semnificative rezultate

(i) Un prim studiu a avut ca obiectiv influenta gradului de incarcare cu metal (1, 2, 5, 10 % masice, cu un raport masic de 1:1 intre cupru si nichel).

Tabel 1. Proprietatile structurale si texturale ale suportului SBA-15 si ale materialelor CuNi/SBA-15 calcinate

Proba	DRX unghiuri mici		Fizisorbtia N ₂			DRX unghiuri mari	
	d ₁₀₀ ^a (nm)	a ₀ ^b (nm)	S _{BET} ^c (m ² .g ⁻¹)	V _p ^d (cm ³ .g ⁻¹)	Dp ^e (nm)	D _{CuO} ^f (nm)	D _{NiO} ^f (nm)
SBA-15	9.71	11.22	713	1.14	8.1	-	-
CuNi/SBA-15(1)	9.52	10.99	628	0.996	7.0; 8.1	-	-
CuNi/SBA-15(2)	9.42	10.87	592	0.977	7.0; 8.1	-	-
CuNi/SBA-15(5)	8.89	10.27	566	0.971	7.0; 8.1	28.5	8.3
CuNi/SBA-15(10)	8.99	10.38	515	0.949	7.0; 8.1	33.5	14.0

^ad₁₀₀ distanta interplanara; ^ba₀ = 2d₁₀₀/√3. ^cS_{BET} = suprafata specifica evaluate cu ecuatia BET (P/P₀ = 0.1-0.25). ^dV_{total} = volumul porilor determinat la P/P₀ = 0.97; ^eDp = diametrul porilor determinat cu metoda NL-DFT pentru pori cilindrici; ^fmarimea cristalitelor calculate cu ecuatia Scherrer: d_{hkl} = K(λ/β)cosθ.

Din DRX la unghiuri mici si mari si din fizisorbtia azotului s-au determinat proprietatile structurale (d₁₀₀, a₀, D_{MO}) si texturale (suprafata BET, volum poros si diametrul porilor) corespunzatoare suportului SBA-15 si materialelor de tip CuNi/SBA-15 calcinate. Valorile proprietatilor structurale si texturale obtinute pentru SBA-15 (Tabelul 1) sunt

specifice acestui tip de material, confirmand formarea unei mezostructuri hexagonale 2D cu simetrie $p6mm$.²⁻⁴ Dupa impregnare cu azotati metalici si calcinare, se observa o scadere a proprietatilor texturale datorita localizarii nanoparticulelor de oxizi de cupru si nichel (identificati prin DRX la unghiuri mari) in porii suportului SBA-15. Interesant este faptul ca pentru materialele oxidice, s-a observat in izotermele de fizisorbtie a azotului o blocare a mezoporiilor primari confirmata si de distributia marimii porilor.³ Astfel, ramura de desorbție prezinta o noua treapta la presiuni relative de 0.5-0.6, fapt care conduce la o intarziere in inchiderea buclei de histererezis, asociata cu prezenta unor mezopori de tip "calimara de cerneala" (Fig. 1A) cu diametru mediu de 7.0 nm, aditionali mezoporiilor primari (diametrul

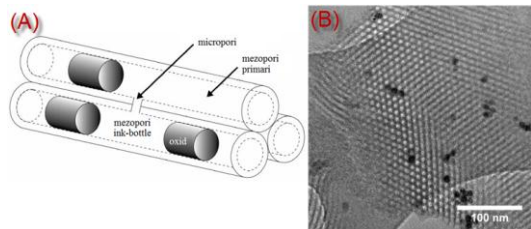


Fig. 1 Reprezentare schematica a formării mezoporiilor de tip „calimara de cerneala” (A); TEM pentru CuNi/SBA-15(5) (B).

mediu de 8.1 nm). Acest tip suplimentar de mezopori este tocmai rezultatul blocării parțiale a sistemului de mezopori primari cu nanoparticule oxidice cu diametrul egal cu diametrul mediu al mezoporiilor, fenomen de confinare a particulelor oxidice. Intra-adevar, microscopia electronica de transmisie confirma aceasta confinare a nanoparticulelor oxidice in mezoporiile primari ai suportului SBA-15 (Fig. 1B). Reductibilitatea cationilor metalici a fost determinata prin TPR, analiza fiind efectuata pe aparatul ChemBet Pulsar TPR/TPD (Quinacrome), achizitionat in etapa I/2012 din fondurile proiectului A. Cum este reprezentat in Fig. 2, profilele TPR prezinta 2 maxime ale temperaturilor de reducere. De exemplu, in cazul probei CuNi/SBA-15 (1:1, 5%) primul maxim de temperatura este identificat la 270 °C, iar al doilea la 290 °C. Conform literaturii, CuO si NiO masice se reduc la temperaturi de peste 300⁶ si respectiv, 400 °C.⁷ In aceste conditii, este evident ca reductibilitatea acestor doi oxizi, si pe SBA-15 este imbunatatita, in special pt NiO, efect care este corelat cu o buna dispersie a acestora. De asemenea, aceste reductibilitati indica faptul ca atomii de cupru si nichel sunt localizati in aceeasi particula, intre ei existand o puternica interactie. Suplimentar, se observa doua picuri foarte mici la temperaturi de peste 400 °C, care sunt atribuite unei fractii mici de oxizi masici formati pe suprafata externa a granulei de suport.

(ii) Un al doilea studiu a fost axat pe efectul raportului masic $M_1 : M_2$ ($M_1 = \text{cupru}$, $M_2 = \text{nichel}$; $M_1 : M_2 = 10:0$, $8:2$, $5:5$, $2:8$ si $0:10$) asupra proprietatilor structurale, texturale si de reductibilitate, precum si a performantelor catalitice in hidrogenarea cinamaldehydei.²

Tabel 2. Proprietatile structurale si texturale ale suportului SBA-15 si ale materialelor CuNi/SBA-15 calcinate.

Proba	ICP	DRX unghiuri mici		Fizisorbtia N ₂					DRX unghiuri mari	
	Cu: Ni (Cu/M ^a)	d_{100}^b (nm)	a_0^c (nm)	S_{BET}^d (m ² g ⁻¹)	S_{micro}^e (m ² g ⁻¹)	V_{total}^f (cm ³ g ⁻¹)	V_{micro}^g (cm ³ g ⁻¹)	D_p^h (nm)	D_{NiO}^i (nm)	D_{CuO}^i (nm)
SBA-15	-	9.1	10.5	803	183	1.12	0.082	8.4	-	-
Ni/SBA-15	0: 5.6 (0)	8.3	9.5	617	104	0.91	0.044	7.4; 8.2	9.2	-
Cu ₁ Ni ₄ /SBA-15	1.2: 4.5 (0.20)	8.8	10.2	633	110	0.94	0.047	7.4; 8.2	8.7	-
Cu ₁ Ni ₁ /SBA-15	2.5: 3.0 (0.44)	9.0	10.4	672	129	1.01	0.057	7.4; 8.2	8.1	29.6
Cu ₄ Ni ₁ /SBA-15	5.1: 1.1 (0.81)	9.1	10.5	722	145	1.09	0.066	8.2	14.5	29.5
Cu/SBA-15	6.2: 0 (1)	9.1	10.5	717	142	1.06	0.063	8.2	-	31.5

^aM = Cu+Ni; ^b d_{100} distanta interplanara; ^c $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$; ^d S_{BET} = suprafata specifica evaluate cu ecuatia BET ($P/P_0 = 0.1-0.25$); ^e S_{micro} = suprafata microporiilor obtinuta cu metoda t-plot; ^f V_{total} = volumul porilor determinat la $P/P_0 = 0.97$; ^g V_{micro} = volumul microporiilor obtinut din metoda t-plot; ^h D_p = diametrul porilor determinat cu metoda NL-DFT pentru porii cilindrici; ⁱmarimea cristalitelor calculate cu ecuatia Scherrer: $d_{\text{hkl}} = K(\lambda/\beta)\cos\theta$.

Pe baza studiul anterior, s-a stabilit ca un grad de incarcare de 5 % reprezinta un optim atat din punct de vedere al proprietatilor fizico-chimice, cat si catalitice. Probele calcinate au fost sistematic caracterizate prin tehnicile de caracterizare fizico-chimice enumerate mai sus. Deoarece catalizatorii propriu-zisi contin nichel si cupru in starea zero-valenta (M^0) si nu cationica, s-a efectuat si investigatii asupra *probelor reduce* (metodele enumerate mai sus). In Tabelul 2 sunt centralizate rezultatele furnizate de analiza chimica, fizisorbtia azotului si DRX (unghiuri mici si mari). Se poate observa ca in fiecare material de tip (Cu)Ni/SBA-15 incarcarea cu metal este foarte apropiata de 5 %, ceea ce este in acord cu cantitatea de metal folosita pentru preparare. De asemenea, observatia este valabila si pentru rapoartele Cu :Ni. Difractia razelor X la unghiuri mici si fizisorbtia azotului pentru suportul SBA-15 si materialele mono- si bicomponente (Fig. 3 A si B) confirma, pe de o parte, mezostructura ordonata cu pori cilindrici si paraleli pentru suportul SBA-15 si, pe de alta parte, arata mentinerea ordinii pe distanta mare si textura suportului dupa impregnarea cu azotati de cupru si nichel si calcinare. Interesant este faptul ca in cazul care se depune doar cupru pe suport, acesta este destul de dificil de stabilizat. Acest lucru este explicat prin interactiunea slaba dintre precursorii de cupru si silice, ceea ce face ca acesti precursori sa fie mobili si greu de stabilizat. Acest efect este foarte bine ilustrat de DRX unghiuri mici (Fig. 1A si Tabel 2), DRX la unghiuri mari si TEM care evidentiaza particule de Cu foarte mari ($D_{\text{CuO}} = 31.5$ nm conform ec. Scherrer) localizate preponderent pe suprafata externa a granulelor de SBA-15 (Fig.

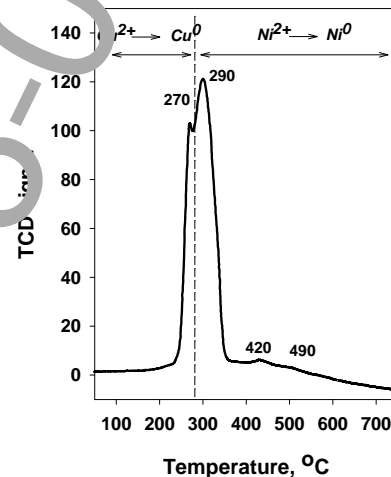


Fig. 2 Curba TPR pentru CuNi/SBA-15(10).

3Cd, si Fig. 4Ae). Intr-adevar, reducerea programata a evidentiat doua temperaturi de reducere, la ~ 345 si 500 °C. Primul maxim al temperaturii de reducere este intens si este atribuit reducerii Cu^{2+} la Cu^0 in Cu^0 metallic, foarte putin dispersat, iar al doilea este mai putin important si se considera ca ar fi datorat reducerii Cu^{2+} in silicati sau CuO confinat in micropori (Fig. 4Be).

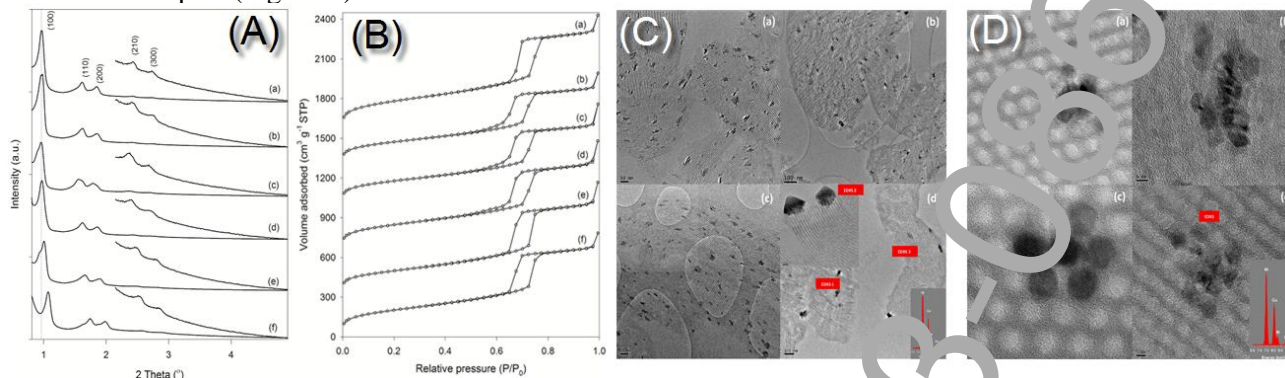


Fig. 3 Izotermele de fizisorbtie (A) si curbele de distributie a porilor (B) pentru SBA-15(a) si Cu/SBA-15(b), $\text{Cu}_1\text{Ni}_4/\text{SBA-15}$ (c), $\text{Cu}_1\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$ (d), $\text{Cu}_4\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$ (e) si Ni/SBA-15(f); Imagini TEM (C) pentru Ni/SBA-15(a), $\text{Cu}_1\text{Ni}_4/\text{SBA-15}$ (b), $\text{Cu}_1\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$ (c) si $\text{Cu}_4\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$ (d) dupa calcinare. Imagini HR-TEM (D) pentru Ni/SBA-15 (a,b) si $\text{Cu}_1\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$ (c,d) dupa calcinare (Medalioane imagini d: spectre EDX).

Pentru proba monocomponenta de nichel, s-a observat o stabilizare mai buna a acestuia comparativ cu cea a cuprului. Astfel, cristalitele de NiO identificate cu DRX au o marime medie de 9.2 nm, valori care sunt foarte apropiate de diametrul mediu al porilor. Acest rezultat indica o dispersie buna a NiO dublata de o confinare a acestuia in porii suportului SBA-15. Intr-adevar, afirmatia este sustinuta si de datele de fizisorbtie a azotului, care indica blocarea mezoporiilor principali si generarea unui nou sistem de pori de tip „camara de cerneala”, a caror diametru mediu este de 7.4 nm, cat si de imaginile TEM, din care se observa clar particule de NiO bine dispersate si confinate in mezopori. Depunerea simultana pe suportul SBA-15 a celor doua metale in diferite rapoarte masice, a evidentiat influente interesante, cel mai important fiind efectul de stabilizare, care este foarte bine ilustrat de difractia razelor X la unghiuri mari. Astfel, se remarca scaderea intensitatii picurilor de difractie si respectiv, cresterea largimii la jumatatea inaltimii, pe masura ce raportul Cu:Ni se apropie de 1:1. Un al doilea efect interesant a fost observat asupra reductibilitatii cationilor de Cu^{2+} si Ni^{2+} (Fig. 4B). In special, s-a remarcat efectul catalitic al cuprului asupra reductibilitatii nichelului. Astfel, temperatura de reducere a nichelului s-a diminuat progresiv de la 530 la 245 °C iar pentru Cu^{2+} temperatura de reducere a scazut de la 345 la 180 °C (in proba $\text{Cu}_1\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$). Acest comportament indica prezenta celor doua elemente in aceeasi particula si ca intre ele exista interactiuni sinergice puternice.

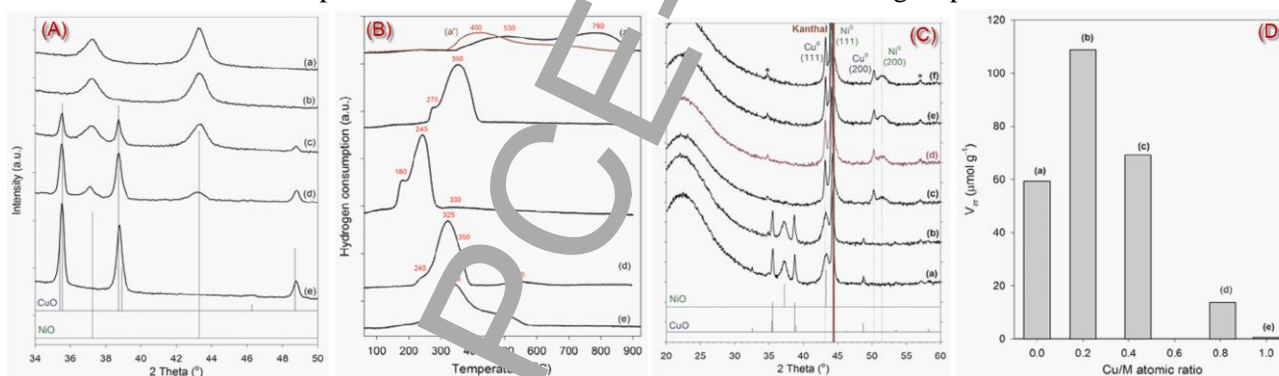


Fig. 4 (A) – Difractograme de raze X pentru Ni/SBA-15(a), $\text{Cu}_1\text{Ni}_4/\text{SBA-15}$ (b), $\text{Cu}_1\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$ (c), $\text{Cu}_4\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$ (d) si Cu/SBA-15(e); (B) – curbele TPR pentru Ni/SBA-15(a), $\text{Cu}_1\text{Ni}_4/\text{SBA-15}$ (b), $\text{Cu}_1\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$ (c), $\text{Cu}_4\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$ (d) si Cu/SBA-15(e); (C) – Difractograme de raze X inregistrate in-situ dupa reducere termoprogramata pentru Ni/Cu₁/SBA-15 la 30 °C (a), 150 °C (b), 250 °C (c), 350 °C (d), 450 °C (e) si 550 °C (f); * = 1:1 Ni PS; (D) – Capacitatea de chemisorbtie a H_2 pentru catalizatorii (bi)metalici reduci la 350 °C pentru Ni/SBA-15(a), $\text{Cu}_1\text{Ni}_4/\text{SBA-15}$ (b), $\text{Cu}_1\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$ (c), $\text{Cu}_4\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$ (d) si Cu/SBA-15(e).

Evolutia fazelor cristaline si termostabilitatea lor in timpul reducerii a fost monitorizata in-situ prin DRX (Fig. 4C – exemplificare pentru proba $\text{Cu}_1\text{Ni}_1/\text{SBA-15}$). Se poate observa ca, in acord cu TPR, la 350 °C (curba c) nu mai sunt identificate in difractograma picurile de difractie corespunzatoare oxizilor NiO si CuO datorita reducerii lor complete la fazele metalice corespunzatoare. In schimb, apar difractii noi la (i) ~ 43.2 si ~ 44.5° atribuite planelor (111) din Cu^0 si respectiv, Ni^0 si (ii) ~ 50.2 si ~ 51.5° atribuite planelor (200) din Cu^0 si respectiv, Ni^0 . Este interesant de remarcat faptul ca la $2\theta \approx 50^\circ$, nu exista un singur pic de difractie ci doua (cele deja mentionate). Acest rezultat indica faptul ca in material exista doua faze distincte, una imbogatita in cupru si alta imbogatita in nichel. De asemenea, se evidentiaza o slaba solubilitate intre cupru si nichel datorita unei interactiuni puternice dintre nichel si silice, care previne o interdifuzie a acestor doua metale. Intr-adevar, analizele DRX la unghiuri mari, TPR si XPS indica foarte clar existenta unei noi faze (cristaline) pe langa cea de oxid, in toate probele care contin nichel; este vorba despre o faza de tip filosilicat de nichel, a carei formare este generata, se pare, in timpul uscarii blande (metoda MDI). Acesta faza impreuna cu efectul de confinare al particulelor oxidice sunt considerate a fi responsabile de termostabilitatea foarte buna a particulelor oxidice/metalice depuse in porii suportului SBA-15. Identificarea acostor faze precum si comportamentul catalitic interesant (v. Obiectiv 4, O4) a reprezentat originea unui nou studiu dupa cum urmeaza.

(iii) Un al treilea studiu a fost axat pe efectul interactiunii dintre suport si metal asupra proprietatilor fizico-chimice si catalitice ale materialelor.⁸ In acest scop, s-au preparat catalizatori prin doua metode de precipitare (CP si DP) asa cum s-a mentionat mai sus. Dupa calcinare, probele au fost caracterizate prin analizele mentionate mai sus si

comparate cu proba obtinuta prin MDI. O parte din rezultatele obtinute sunt centralizate in Fig. 5 si Tabelele 3 si 4. Din Fig. 5 se poate remarca faptul ca metoda de preparare are o influenta importanta asupra proprietatilor texturale, structurale si de reductibilitate. In plus, acestea confirma rezultatele obtinute pentru Cu/, Ni/ si Cu/SBA-15 preparate prin cele doua metode de precipitare, CP si DP (etapa I a proiectului).

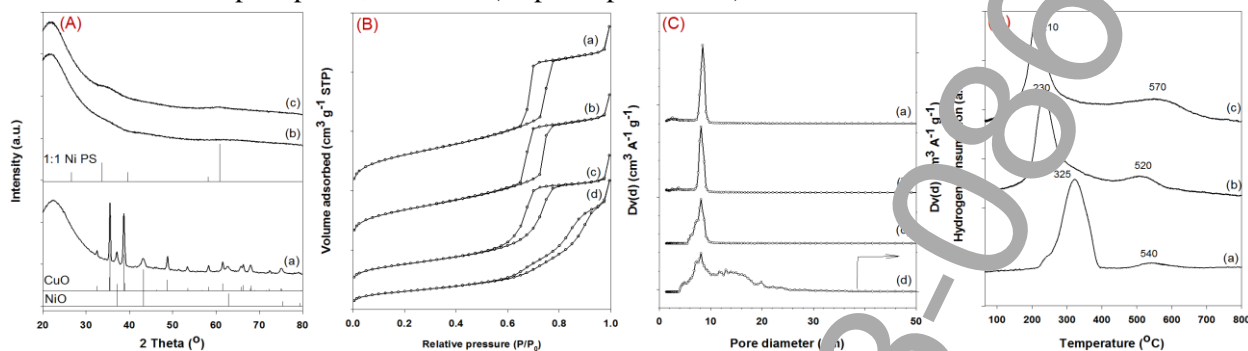


Fig. 5 (A) – Difractogramele de raze X pentru CuNi/SBA-15 preparat prin MDI(a), CP(b) si DP(c); (B) – Izotermele de fizisorbtie a azotului pentru SBA-15(a) si CuNi/SBA-15 preparat prin MDI(b), CP(c) si DP(d); (C) – Curbele de distributie ale marimii porilor pentru SBA-15(a) si CuNi/SBA-15 preparat prin MDI(b), CP(c) si DP(d); (D) – Curbele TPR pentru CuNi/SBA-15 preparat MDI(a), CP(b) si DP(c).

Astfel, conform DRX la unghiuri mari, precipitarea cationilor din solutie in prezenta suportului de silice conduce la faze cristaline bine dispersate ale caror dimensiuni sunt sub limita de detectie in DRX (Fig. 5Ab si c). In plus, textura materialelor sufera modificari datorita pH-ului bazic in care are loc intez, cunoscut fiind faptul ca un pH bazic favorizeaza hidroliza peretelui de silice, cu pierderea partiala sau totala a organizarii mezostructurii.

Tabel 3. Proprietatile structurale si texturale ale suportului SBA-15 si ale materialelor CuNi/SBA-15 calcinate.

Proba	ICP	DRX unghiuri mici		Fizisorbtia N ₂				
	Cu: Ni (Cu/M ^a)	d ₁₀₀ ^b (nm)	a ₀ ^c (nm)	S _{BET} ^d (m ² g ⁻¹)	S _{micro} ^e (m ² g ⁻¹)	V _{total} ^f (cm ³ g ⁻¹)	V _{micro} ^g (cm ³ g ⁻¹)	D _p ^h (nm)
SBA-15	-	9.1	10.5	803	18	1.12	0.082	8.4
CuNi_MDI	5.1: 1.1 (0.81)	9.1	10.5	122	145	1.09	0.066	8.2
CuNi_CP	4.5: 0.9 (0.83)	9.1	10.5	458	25	0.87	0.009	7.4; 8.2
CuNi_DP	4.9: 1.1 (0.82)	9.8	11.3	373	11	0.84	0.003	8.2; 15.0

Totusi, cand este utilizat Na₂CO₃ in calitate de agent de precipitare, pH-ul poate fi controlat de asa natura incat sa se obtina un raport optim intre organizarea mezo-poroasa a materialului final si dispersia precursorilor metalici. Dezavantajul metodei CP consta in suprasaturarea locale si deci, in precipitarea punctuala a cationilor. Din acest motiv, se utilizeaza precipitarea cu uree, aceasta se desfasoara la 90 °C eliberand gradual ioni HO⁻ necesari precipitarii. In acest caz, precipitarea are loc uniform pe toata suprafata suportului, favorizand o dispersie mai omogena ale fazelor cristaline. Dezavantajul metodei consta in faptul ca pH-ul fiind mai greu de controlat, au loc alterari texturale mai importante decat in cazul metodei CP. Aceasta afirmatie este sustinuta de izotermele de fizisorbtie a azotului si de distributia marimii porilor – Fig. 5B si C (curbele b si d). Proprietatile texturale (S_{BET}, volumele porilor, diametrul porilor) scad comparativ cu suportul si cu proba preparata prin MDI (Tabel 3).

Tabel 4. Rezultate XPS pentru probele calcinate si reduse

Proba	Binding (eV)				Cu/Si ^a	Ni/Si ^a	Cu/M ^a
	Cu 2p _{3/2}		Ni 2p _{3/2}				
	Cu ²⁺	Cu ⁰	Ni ²⁺	Ni ⁰			
Probe calcinate							
CuNi_MDI	933.6	-	855.7	-	0.01 (0.05)	0.01 (0.01)	0.44 (0.81)
CuNi_CP	933.6; 936.0	-	857.0	-	0.04 (0.05)	0.01 (0.01)	0.72(0.82)
CuNi_DP	933.9; 936.0	-	856.9	-	0.10 (0.05)	0.03 (0.01)	0.75 (0.80)
Probe reduse la 350 °C							
CuNi_MDI	-	933.2	855.7	852.4	0.005 (0.05)	0.006 (0.01)	0.46 (0.81)
CuNi_CP	-	933.0	857.2	852.6	0.03(0.05)	0.01 (0.01)	0.65 (0.82)
CuNi_DP	-	932.8	857.0	852.4	0.05 (0.05)	0.03 (0.01)	0.64 (0.80)

^a Rapoarte atomice la suprafata si in masa (intre paranteze)

Studiile TPR efectuate pe materialele bicomponente CuNi/SBA-15, preparate prin cele trei metode, au oferit informatii directe privind natura si reductibilitatea precursorilor metalici de Cu si Ni generati prin calcinare, precum si informatii legate de interactiunile Cu-Ni si/sau metal-suport. Proba preparata prin MDI contine oxizi de cupru si nichel, slab dispersati, in special CuO, asa cum a indicat si analiza DRX, a caror reductibilitate este relativ scazuta. Se poate observa ca pentru probele obtinute prin CP si DP, reductibilitatea cationilor este imbunatatita, datorita dispersiei foarte mari a precursorilor metalici pe suprafata suportului. Mai mult, se poate vedea ca reductibilitatea cationilor precipitati cu Na₂CO₃ este mai mare decat a celor precipitati cu uree indicand naturi chimice diferite ale fazei cristaline formate si deci interactiuni suport-metal diferite. Astfel, se considera ca in cazul CP, precursorii sunt predominant de tip hidroxid bonat in timp ce in cazul DP, precursorii sunt in principal de tip filosilicat. Natura precursorilor mentionati a fost identificata cu ajutorul spectroscopiei XPS (Tabelul 4). Energiile de legatura calculate pentru Cu

$2p_{3/2}$ si $Ni\ 2p_{3/2}$ sunt atribuite oxizilor CuO si NiO in cazul probei CuNi_MDI. Se poate observa ca energia de legatura creste in cazul probelor sintetizate prin precipitare indicand o interactiune mai puternica intru metal si support, ca de exemplu, via filossilicailor, in particular cei de nichel. Intr-adevar, dupa reducerea probelor la $550\ ^\circ\text{C}$, s-au identificat in probe atat Ni^{2+} cat si Ni^0 , indicand clar ca la aceasta temperatura mai exista nichel catiolic care se gaseste intr-o faza cristalina greu reductibila. Mai mult, pe baza studiilor de literatura, s-a stabilit ca energiile de legatura corespund celor din filossilicati de nichel, ale caror temperaturi de reducere sunt mai mari de $500\ ^\circ\text{C}$. In ceea ce priveste distributia atomilor de Ni si Cu in proba, din rapoartele atomice se poate remarca faptul ca exista o imbogatire in Ni la suprafata, in special in cazul prbelor preparate prin precipitare.

Aplicatii catalitice ale catalizatorilor metalici in hidrogenarea chemoselectiva

Materialele catalitice dezvoltate in aceasta etapa a proiectului au fost testate in reactia de hidrogenare in faza lichida a cinamalhidei la $150\ ^\circ\text{C}$ si presiune atmosferica. In Tabelul 5 sunt prezentate cateva dintre rezultatele obtinute, care ilustreaza clar influenta unor factori importanti (gradul de incarcare cu metal, raportul molar dintre cele doua metale, metoda de preparare) asupra performantelor catalitice ale materialelor preparate.

Tabel 5. Performantele catalitice ale materialelor CuNi/SBA-15

Studiu	Proba	Timp de reactie, min	X _{CNA} , mol %	X _{CNOL} , mol %	S _{HCNA} , moli %	S _{HCNOL} , moli %
(i) (gradul de incarcare cu metal)	CuNi/SBA-15(1)	360	21.6	7.6	82.0	6.8
	CuNi/SBA-15(2)		53.5	7.6	80.9	8.6
	CuNi/SBA-15(5)		98.3	0.6	81.9	17.5
	CuNi/SBA-15(10)		100.0	0.2	67.9	31.9
(ii) (raportul M ₁ :M ₂)	Ni/SBA-15	180	8.1	1.4	94.0	4.6
	Cu ₁ Ni ₄ /SBA-15		99.3	5.4	90.8	3.8
	Cu ₁ Ni ₁ /SBA-15		72.0	7.2	88.4	4.4
	Cu ₄ Ni ₁ /SBA-15		11.5	9.7	83.9	6.4
	Cu/SBA-15		1.1	-	-	-
(iii) (metoda de preparare)	CuNi_MDI	360	21.9	17.1	74.8	8.0
	CuNi_CP		100	24.4	69.3	6.3
	CuNi_DP		100	24.5	65.4	10.1

* CuNi_MDI = Ni₁Cu₄/SBA-15; ^ valori calculate la o conversie CNA de 20 moli % pentru restul probelor, selectivitatile corespund conversiei maxime.

(i) Se poate observa ca activitatea catalitica creste odata cu gradul de incarcare cu metal datorita cresterii numarului de centre active. Interesant, aceasta crestere atinge un optim la un grad de incarcare de 5%, sugerand ca acest procent reprezinta un optim in raport cu gradul de incarcare, numarul de centre active disponibile si dispersia acestora. Din punct de vedere al selectivitatii, aceste materiale, desi contin cupru si nichel in cantitati egale, manifesta comportamentul nichelului, reactia fiind directionata inspre hidrogenarea legaturii C=C, cu formarea aldehidei saturate.

(ii) Modificarea raportului dintre cele doua metale a condus la comportamente specifice. Mai exact, s-a obtinut o conversie de ~100 moli % pentru un raport Cu:Ni = 1:4, sugerand un efect pozitiv al cuprului asupra dispersiei si reductibilitatii nichelului, confirmand rezultatele de caracterizare fizico-chimica. Cresterea progresiva a cantitatii de cupru in material s-a reflectat intr-o scadere a activitatii pana la 1.1 % pentru proba care contine exclusiv cupru. In acelasi timp se constata o usoara crestere a selectivitatii la CNOL cu cresterea cantitatii de cupru, indicand existenta unei competitii intre hidrogenarea legaturilor C=C si C=O, introducerea cuprului favorizand modul de adsorbție a CNA via C=O pe centrele active.

(iii) Aceste efecte electronice precum si interactiunea dintre metal si suport au fost studiate mai departe cu ajutorul probelor preparate prin CP si DP. Se poate observa ca activitatea probelor obtinute prin CP si DP este cu mult mai mare decat activitatea celei obtinute prin MDI. De asemenea, proprietatile de chemoselectivitate sunt imbunatatite in cazul probelor preparate prin precipitare. Aceste rezultate sunt explicate prin: (i) natura diferita a centrelor active generate prin reducerea oxizilor, a hidroxi carbonatilor si respectiv a filossilicailor de cupru si nichel si in stransa legatura cu aceasta, si prin (ii) modul de adsorbție a moleculei de CNA pe centrele active.

Rezultatele originale ale studiilor au constituit subiectul a 6 comunicari la manifestari stiintifice internationale, 3 articole ISI publicate^{2,4}, 1 articol ISI³ si 1 articol aflat in curs de redactare⁸ (vezi Anexa la raport).

Referinte

- Dumitriu, E; Raport stiintific privind implementarea proiectului PN-II-ID-PCE-2011-3-0868, (2012).
- Ungureanu, A.; Dragoi, B.; Chiriac, A.; Ciotonea, C.; Royer, S.; Duprez, D.; Mamede, A.S.; Dumitriu, E. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 3010.
- Rudolf, A.; Chiriac, A.; Dragoi, B.; Ungureanu, A.; Dumitriu, E. *Buletinul Institutului Politehnic Iasi*, 2013, LIX(LXIII), **2**, 9.
- Dragoi, B.; Ungureanu, A.; Chiriac, A.; Hulea, V.; Royer, S.; Dumitriu, E. *Catal. Sci. Technol.*, 2013, **3**, 2319.
- Sietsma, JRA; Meeldijk, JD; Versluis, A.; Broersma, A.; van Dillen, AJ; de Jong, PE; de Jong, KP. *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 2921.
- Parida K.M., Dharitri R. *Appl. Catal. A: General*, 2007, **321**, 101.
- Ren Y, Peter G. Bruce, Zhen M. J. *Catal. Chem.*, 2011, **21**, 9312.
- In curs de redactare
- Ciotonea, C.; Dragoi, B.; Ungureanu, A.; Chiriac, A.; Petit, S.; Royer, S.; Dumitriu, E. *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 7665.
- (a) Geus, J.W., Dillen, van Ertl, G, Knozinger, Weitkamp, J. (Eds.), *Preparation of Solid catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmGH, Weinheim, 1999; (b) De Jong K. P.(Ed.), *Synthesis of Solid Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmGH, Weinheim, 2009.

Director proiect,

Prof.dr.ing. Emil DUMITRIU