

Raport stiintific privind implementarea proiectului PN-II-RU-TE-2012-3-0403; contract nr. 3/2013
perioada mai – decembrie 2013

Inaintea descrierii succinte a rezultatelor semnificative conform obiectivelor si activitatilor incluse in planul de realizare, **etapa I/2013**, vom prezenta un tabel in care sunt incluse principalele probe preparate in cadrul acestei etape, conditiile de sinteza si referintele bibliografice corespunzatoare (Tabel 1).

Tabel 1 Centralizator al probelor de suporturi si precursori catalitici preparati in cadrul etapei I/2013

Nr	Proba	Cod proba	Tip proba	Metoda si conditii de sinteza/Tratament termic/referinte		
0	SBA-15, 100% SiO ₂	SBA-15	Suport catalitic	1). Dizolvare P123 cu autosamblarea surfactantului in micelle; 2). Formarea retelei de silice in jurul micelilor de surfactant; 3).Tratament hidrotermal 100 °C, 48 h; 4). Calcinare 550 °C, exicator CaCl ₂ [1]		
1	Al-SBA-15, 5 % Al ₂ O ₃	AS[5]		Suport catalitic	1). Dizolvare P123 cu autosamblarea surfactantului in micelle; 2). Formarea retelei de silice in jurul micelilor de surfactant; 3). Tratament hidrotermal nr.1: 100 °C, 8 h; 4). Ajustare pH (pH _{aj} = 2-8 pentru probele Fe-SBA-15; pH _{aj} = 7.5 pentru probele Al-SBA-15 [2a], respectiv Ga-SBA-15 [2b]) 5). Tratament hidrotermal nr. 2: 100 °C, 48 h; 6). Calcinare 550 °C, exicator CaCl ₂ .	
2	Al-SBA-15, 10 % Al ₂ O ₃	AS[10]				
3	Al-SBA-15, 20 % Al ₂ O ₃	AS[20]				
4	Al-SBA-15, 50 % Al ₂ O ₃	AS[50]				
5	Fe-SBA-15, 5 % Fe ₂ O ₃ , pH= 2	FS[5]-2				
6	Fe-SBA-15, 5 % Fe ₂ O ₃ , pH= 3	FS[5]-3				
7	Fe-SBA-15, 5 % Fe ₂ O ₃ , pH= 4	FS[5]-4				
8	Fe-SBA-15, 5 % Fe ₂ O ₃ , pH= 6	FS[5]-6				
9	Fe-SBA-15, 5 % Fe ₂ O ₃ , pH= 7	FS[5]				
10	Fe-SBA-15, 5 % Fe ₂ O ₃ , pH= 8	FS[5]-8				
11	Fe-SBA-15, 10 % Fe ₂ O ₃ , pH= 7	FS[10]				
12	Ga-SBA-15, 20 % Ga ₂ O ₃	GS[20]				
13	P123-SBA-15, as-made	P123-SBA-15				Etape 1). - 3). proba SBA-15, fara etapa de calcinare.
14	P123-SBA-15, extras 5 h	P123-SBA-15(5h)				Etape 1). - 2). proba SBA-15, inlocuirea etapei de calcinare cu extractia solid-lichid a P123 in solutie etanolica 96% la 70 °C, timp de 5 h.
15	P123-SiO ₂ extras 50 % din P123	P123-SiO ₂ (50)	1). P123 – functionalizat cu 3-iso-cianatopropiltriethoxisilan: 72 h, Ar; → Si-P123; 2). P123 + Si-P123 + HCl + tetraetilortosilicat: 72 h, Ar; → Hibrid organic-organic P123-SiO ₂ de tip SBA-15; 3). Reactie P123 in solutie etanolica; uscare 120 °C; → P123-SiO ₂ (50). [3]			
16	Cu5/SBA-15	5CuO/SBA-15_MDI	Precursor catalitic	Mild Drying Impregnation (MDI): M ²⁺ (NO ₃) _{2(aq)} ; 5 wt.% M ⁰ , uscare 25 °C, 5 zile, calcinare 500 °C. [4]		
17	Cu5/SBA-15	5Cu/SBA-15_DP		Depunere prin precipitare (DP): M ²⁺ (NO ₃) _{2(aq)} ; 5 wt.% M ⁰ ; uree, 90 °C, pH ~ 7, 24 h; uscare 60 °C, peste noapte; calcinare 500 °C. [5]		
18	Cu5/Al-SBA-15, 5 % Al ₂ O ₃	5CuO/AS[5]_MDI		Idem proba 16		
19	Cu5/Al-SBA-15, 10 % Al ₂ O ₃	5CuO/AS[10]_MDI		Idem proba 16		
20	Cu5/Al-SBA-15, 20 % Al ₂ O ₃	5CuO/AS[20]_MDI		Idem proba 16		
21	Cu5/Al-SBA-15, 20 % Al ₂ O ₃	5CuO/AS[20]_TS		Two Solvents (TS): suport + hexan; M ²⁺ (NO ₃) _{2(aq)} ; 5 wt.% M ⁰ ; uscare 25 °C; 5 zile; calcinare 500 °C (metoda optimizata in cadrul laboratorului). [6]		
22	Cu5/Fe-SBA-15, 5 % Fe ₂ O ₃	5CuO/FS[5]_MDI		Idem proba 16		
23	Cu5/Fe-SBA-15, 5 % Fe ₂ O ₃	5CuO/FS[5]_TS		Idem proba 21		
24	Cu5/Ga-SBA-15, 20 % Ga ₂ O ₃	5CuO/GS[20]_MDI		Idem proba 16		
25	Cu5/Ga-SBA-15, 20 % Ga ₂ O ₃	5CuO/GS[20]_TS		Idem proba 21		
26	Cu10/Al-SBA-15, 20 % Al ₂ O ₃	10CuO/AS[20]_MDI		Idem proba 16; 10 wt.% M ⁰		
27	Cu10/Fe-SBA-15, 5 % Fe ₂ O ₃	10CuO/FS[5]_MDI		Idem proba 16; 10 wt.% M ⁰		
28	Cu10/Ga-SBA-15, 20 % Ga ₂ O ₃	10CuO/GS[20]_MDI		Idem proba 16; 10 wt.% M ⁰		
29	Cu20/Al-SBA-15, 20 % Al ₂ O ₃	20CuO/AS[20]_MDI		Idem proba 16; 20 wt.% M ⁰		
30	Cu20/Fe-SBA-15, 5 % Fe ₂ O ₃	20CuO/FS[5]_MDI		Idem proba 16; 20 wt.% M ⁰		
31	Cu20/Ga-SBA-15, 20 % Ga ₂ O ₃	20CuO/GS[20]_MDI		Idem proba 16; 20 wt.% M ⁰		
32	Cu5/P123-SiO ₂ (50)	5CuO/P123-SiO ₂ (50)_MDI		Idem proba 16		
33	Cu5/P123-SBA-15(5h)	5CuO/P123-SBA-15(5h)_MDI		Idem proba 16		
34	Co5/SBA-15	5Co ₃ O ₄ /SBA-15_MDI		Idem proba 16		
35	Co5/SBA-15	5Co/SBA-15_DP		Idem proba 17		
36	Co5/Al-SBA-15, 5 % Al ₂ O ₃	5Co ₃ O ₄ /AS[5]_MDI		Idem proba 16		
37	Co5/Al-SBA-15, 10 % Al ₂ O ₃	5Co ₃ O ₄ /AS[10]_MDI		Idem proba 16		
38	Co5/Al-SBA-15, 20 % Al ₂ O ₃	5Co ₃ O ₄ /AS[20]_MDI		Idem proba 16		
39	Co5/Al-SBA-15, 20 % Al ₂ O ₃	5Co ₃ O ₄ /AS[20]_TS		Idem proba 21		
40	Co/Al ₂ O ₃	Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	Co-precipitare (CP): M ²⁺ (NO ₃) _{2(aq)} ; 5 wt.% M ⁰ ; Na ₂ CO ₃ , 60 °C, pH ~ 7, 2 h; uscare 60 °C, peste noapte; calcinare 500 °C. [7]			
41	Co5/Fe-SBA-15, 5 % Fe ₂ O ₃	5Co ₃ O ₄ /FS[5]_MDI	Idem proba 16			
42	Co5/Fe-SBA-15, 5 % Fe ₂ O ₃	5Co ₃ O ₄ /FS[5]_TS	Idem proba 21			
43	Co5/Ga-SBA-15, 20 % Ga ₂ O ₃	5Co ₃ O ₄ /GS[20]_MDI	Idem proba 16			
44	Co5/Ga-SBA-15, 20 % Ga ₂ O ₃	5Co ₃ O ₄ /GS[20]_TS	Idem proba 21			

45	CuCo/SBA-15	CuO-Co ₃ O ₄ /SBA-15_MDI	Idem proba 16
46	CuCo/SBA-15	CuCo/SBA-15_DP	Idem proba 17
47	CuCo/Al-SBA-15	CuO-Co ₃ O ₄ /AS[5]_MDI	Idem proba 16
48	CuCo/Al-SBA-15	CuO-Co ₃ O ₄ /AS[10]_MDI	Idem proba 16
49	CuCo/Al-SBA-15	CuO-Co ₃ O ₄ /AS[20]_MDI	Idem proba 16
50	CuCo/Al-SBA-15	CuO-Co ₃ O ₄ /AS[20]_TS	Idem proba 21
51	CuCo/Fe-SBA-15	CuO-Co ₃ O ₄ /FS[5]_MDI	Idem proba 16
52	CuCo/Fe-SBA-15	CuO-Co ₃ O ₄ /FS[5]_TS	Idem proba 21
53	CuCo/Ga-SBA-15	CuO-Co ₃ O ₄ /GS[20]_MDI	Idem proba 16
54	CuCo/Ga-SBA-15	CuO-Co ₃ O ₄ /GS[20]_TS	Idem proba 21

In acord cu planul de realizare, in **etapa I/2013** a proiectului au fost atinse urmatoarele obiective:

O1/ Sinteza si caracterizarea suporturilor catalitice de tip M-SBA-15 (M = Al, Fe, Ga) metoda ajustarii pH-ului (pHM). A1.1. Sinteza si caracterizarea silicei mezoporoase de tip SBA-15; A1.2. Sinteza si caracterizarea silicei mezoporoase de tip Al-SBA-15; A1.3. Sinteza si caracterizarea silicei mezoporoase de tip Fe-SBA-15 ; A1.4. Sinteza si caracterizarea silicei mezoporoase de tip Ga-SBA-15.

In prima faza a proiectului au fost preparate probe de suporturi mezoporoase de tip silice SBA-15 si de tip silice continand heteroatomi (M-SBA-15) cu diferite compozitii chimice in gel (Tabel 2). Obiectivul principal a constat in incorporarea heteroatomilor in matricea de silice fie prin formare de legaturi Si-O-M fie sub forma de clusteri de M₂O₃ inalt dispersati pe silicea mezoporoasa SBA-15. In acest sens au fost intreprinse cateva studii de optimizare a proprietatilor structurale si texturale ale suporturilor: (i) efectul continutului in heteroatomi, (ii) efectul naturii heteroatomilor si (iii) efectul pH-ului de ajustare (seria Fe-SBA-15).

Tabel 2 Compozitia chimica (ICP) si proprietatile texturale ale suporturilor mezoporoase M-SBA-15 (fizisorbtia azotului la -196 °C)

Proba	M ₂ O ₃ , wt%	S _{BET} , m ² ·g ⁻¹	S _{mes} , m ² ·g ⁻¹	V _{poriz} , cm ³ ·g ⁻¹	D _{poriz} , nm (NL-DFT)
SBA-15	-	844	149	1.34	8.0
AS[5]	4.5	394	100	1.37	12.0
AS[10]	9.1	351	41	0.86	9.2
AS[20]	20.5	360	20	0.76	8.4
AS[50]	49.2	437	8	0.65	7.6
GS[20]	16.0	359	99	0.86	10.3
FS[5]-2	0.3	802	123	1.31	8.3
FS[5]-3	2.0	761	133	1.22	8.2
FS[5]-4	2.9	600	60	1.21	8.3
FS[5]-6	3.0	580	115	1.26	9.0
FS[5]	5.3	501	115	1.45	11.6
FS[5]-8	5.9	406	94	1.43	15.0
FS[10]	5.5	579	136	1.62	10.9

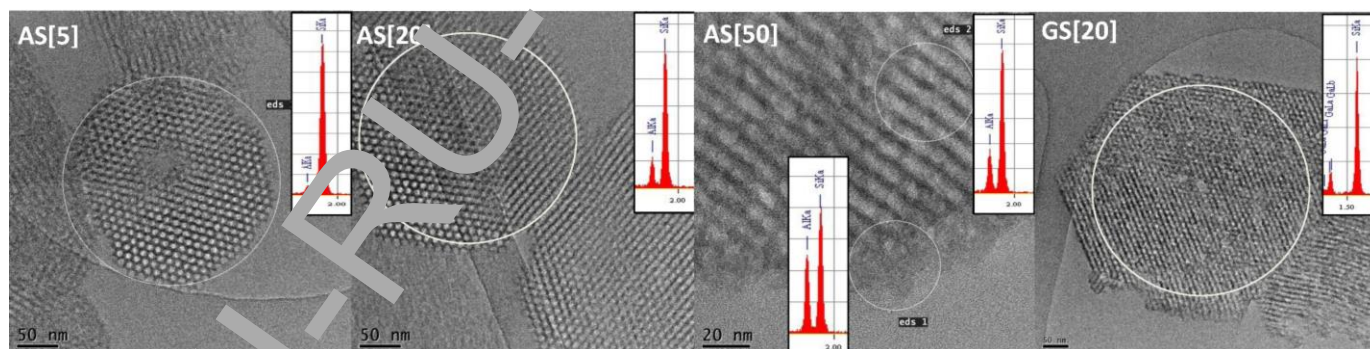


Figura 1 Imagini TEM reprezentative si spectre EDX pentru suporturile mezoporoase Al-SBA-15 si Ga-SBA-15

Pentru materialele din seria Al-SBA-15 si Ga-SBA-15 sintetizate la pH_{aj}=7.5, caracterizarile prin ICP, DRX la unghiuri mici si mari, fizisorbtia N₂, TEM/EDXS, ²⁷Al MAS NMR au indicat urmatoarele tendinte: (i) gradul de ordonare a mezoporelor M-SBA-15 este mai scazut decat in cazul SBA-15, desi ramane la un nivel acceptabil; (ii) incorporarea Al este aproape completa pentru intreg domeniul de concentratii studiat (5-50 wt% Al₂O₃), (iii) introducerea progresiva a Al are un efect pozitiv asupra caracteristicilor structurale ale suporturilor pana la un continut de 20wt%, efect asociat cu stabilitatea hidrotermala ridicata a aluminosilicilor in etapa a 2-a de sinteza, (iv) cresterea continutului in Al la 50wt% nu este favorabil, rezultand in segregarea aluminei amorfe la suprafata externa a granulelor de suport (Figura 1, proba AS[50]) si chiar separarea acesteia de suport; (v) materialele Al-SBA-15 prezinta in principal doua tipuri de unitati

structurale ale Al: AlO_4 (Al_{IV}) [Al grefat bipodal] si AlO_6 (Al_{VI}) [Al in Al_2O_3 partial extraretea sau extraretea]; raportul $\text{Al}_{\text{VI}}/\text{Al}_{\text{IV}}$ creste monoton cu cresterea continutului in heteroatomi; (vi) gradul de incorporare a Ga este mai scazut decat a Al (16 wt% Ga_2O_3 vs 20.5 wt% Al_2O_3), (vi) caracteristicile structurale si texturale ale Ga-SBA-15 (proba GS[20]) sunt inferioare comparativ cu Al-SBA-15 (proba AS[20]) (se observa o colapsare partiala a mezostructurii-Figura 1, iar porii sunt mai largi cu $\sim 2\text{nm}$ (Tabel 2) datorita hidrolizei partiala a silicei), datorita probabil capacitatii mai scazute a speciilor superficiale de Ga de a stabiliza silicea in conditii hidrotermale si la pH usor bazic, (vii) nu s-au identificat specii masice de M_2O_3 (DRX, absenta liniilor de difractie specifice), sugerand ca speciile oxidice sunt amorse si/sau sub forma inalt dispersata.

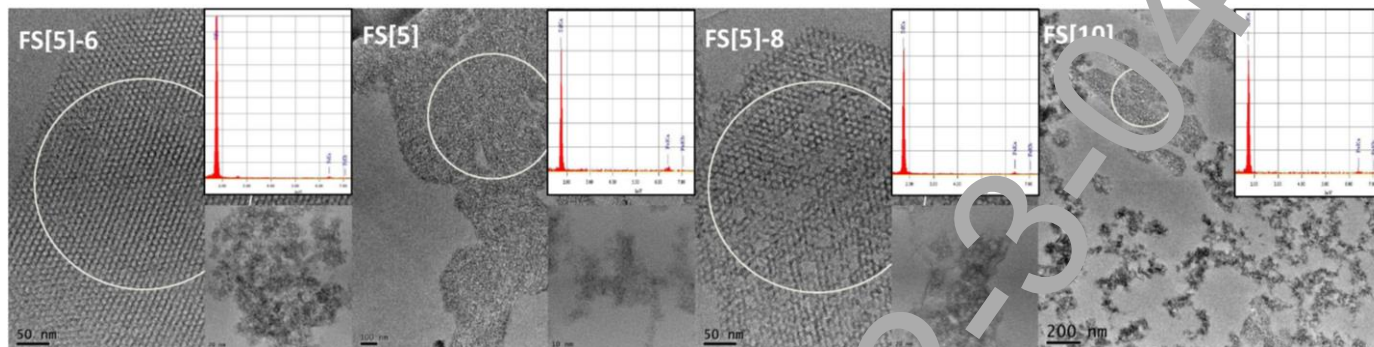


Figura 2 Imagini TEM reprezentative si spectre EDX pentru suporturile mezoporoase Fe-SbA-15

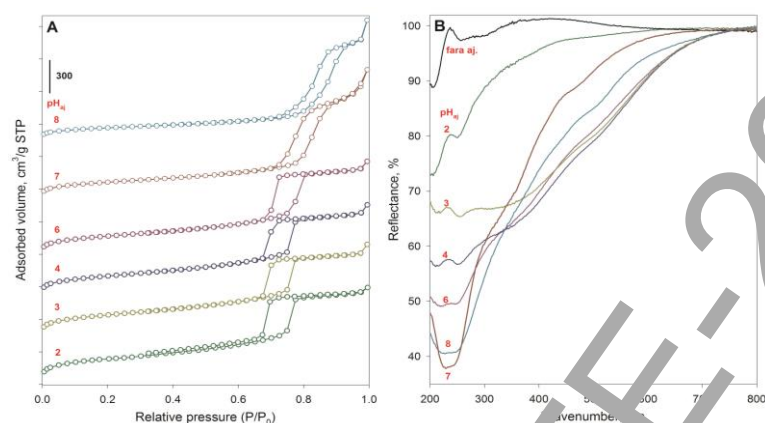


Figura 3 Izoterme de adsorbție/desorbție N_2 (A) si spectre DR UV-Vis (B) pentru suporturile mezoporoase Fe-SBA-15

Pe cu materialele din seria Fe-SBA-15, rezultatele ICP, DRX la unghiuri mici si mari, adsorbția N_2 , TEM/EDXS, DR UV-Vis au indicat ca odata cu cresterea valorii pH_{aj} : (i) gradul de incorporare a Fe creste continuu, incorporarea totala inregistrandu-se la $\text{pH}_{\text{aj}} \geq 7$ (5.6 ± 0.3 wt%); (ii) gradul de ordonare a mezostructurilor si calitatea lor texturala scade, in special la $\text{pH}_{\text{aj}} \geq 7$ (histerzis neregulat la presiuni relative de 0,7-0,95; distributie larga a mezoporilor si diametre mai mari de 12 nm; colapsare partiala a mezostructurii); (iii) la $\text{pH}_{\text{aj}} \geq 7$, continutul in Fe introdus efectiv in matricea de silice este de

~ 2.5 wt%, conform EDX, restul de Fe fiind localizat in faze extraretea separate de suport (cel mai probabil de (filo)silicati de Fe [5]); (iv) continutul relativ de specii de Fe izolate (benzi la ~ 250 nm) creste continuu in timp ce continutul relativ al speciilor de Fe oligomerice extraretea (benzi la ~ 320 nm) si de tip clusteri inalt dispersati (benzi la ~ 500 nm) scade (conform DR UV-Vis). Pe de alta parte, cresterea concentratiei de Fe in gelul de sinteza (corespunzator la $10\text{wt}\%$ Fe_2O_3 , proba FS[10]) nu a condus la un grad de incorporare ridicat a heteroatomilor (*i.e.*, 5.6 wt%, ICP) si in plus a favorizat segregarea severa sub forma de aglomerate mixte Fe-Si separate de suport (Figura 2).

O2/ Studii preliminare asupra suporturilor catalitice hibride organic-anorganice de tip P123-SBA-15.

A2.1. Suporturi de tip P123-SBA-15 cu diferite grade de extractie.; A2.2. Suporturi de tip P123-SBA-15 preparate prin co-condensare.

In cadrul acestui obiectiv, s-au preparat si caracterizat preliminar prin fizisorbtia azotului si TG 3 suporturi hibride organic-anorganice, partea organica fiind reprezentata de tribloc co-polimerul Pluronic P123 nativ (partea hidrofila de polietilenoxid-PEO sechestrata in microporii SBA-15 as-made; continut reglat prin extractia partiala cu etanol) sau Pluronic P123 functionalizat cu grupari trietoxisilan (legat chimic prin co-condensare in timpul sintezei SBA-15). Ideea este de modela raportul hidrofilie/hidrofobie a suportului si de a modifica microdomeniile hidrofile de PEO pentru includerea precursorilor metalici prin impregnare.

Tabel 3 Proprietatile texturale ale suporturilor hibride organic-anorganice (fizisorbtia azotului la -196°C) si continutul in P123 (TG)

Proba	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{micropori}}, \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{pori}}, \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micropori}}, \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$D_{\text{pori}}, \text{nm}$ (NL-DFT)	P123, wt% (TG)
P123-SBA-15	391	0	1.16	0.00	8.3	30
P123-SBA-15(5h)	802	69	1.86	0.05	9.0	15
P123-SiO ₂ (50)	646	25	1.43	0.0007	9.2	25

Tabelul 3 centralizeaza proprietatile texturale ale acestor suporturi hibride. Materialele au prezentat izoterme de adsorbție/desorbție caracteristice materialelor ordonate de tip SBA-15, de tipul IV, cu histerzis de tipul H1. De asemenea, materialele prezinta suprafete specifice ridicare (cu exceptia probei P123-SBA-15 care prezinta in pori P123 nativ) si distributie ingusta a marimii porilor.

O3/ Investigarea proprietatilor geometrice si electronice ale nanoparticulelor metalice depuse pe suporturile de silice. A3.1. Sinteza si caracterizarea catalizatorilor monometalici pe baza de cupru; A3.2. Sinteza si caracterizarea catalizatorilor monometalici pe baza de cobalt; A3.3. Sinteza si caracterizarea catalizatorilor bimetalici pe baza de cupru si cobalt.

Pe baza rezultatelor caracterizarilor fizico-chimice de la O1, au fost selectate 5 suporturi de tip M-SBA-15 (marcate cu rosu in Tabelul 2) si 2 suporturi de tip P123-SBA-15 pentru prepararea catalizatorilor (bi)metalici pe baza de Cu si Co prin metodele MDI si TS. De asemenea, au fost preparati catalizatori de referinta pe suport de SBA-15 prin metoda DP si pe Al₂O₃ prin CP. Dupa calcinare/reducere, formele oxidice/metalice au fost analizate prin diverse tehnici precum ICP, DRX la unghiuri mari, fizisorbtia azotului la -196 °C, (HR)TEM, TPR-H₂, chemosorbția dissociativa a N₂O la 70 °C (catalizatori de Cu) si XPS, pentru a studia efectul mediului local asupra proprietatilor nanoparticulelor (NP) oxidice/metalice: compozitie chimica (in masa si la suprafata), proprietati morfo-structurale si texturale, reductibilitatea precursorilor metalici, efecte electronice si interactii metal-metal si metal-suport diverse/suprafata activa a NP etc.

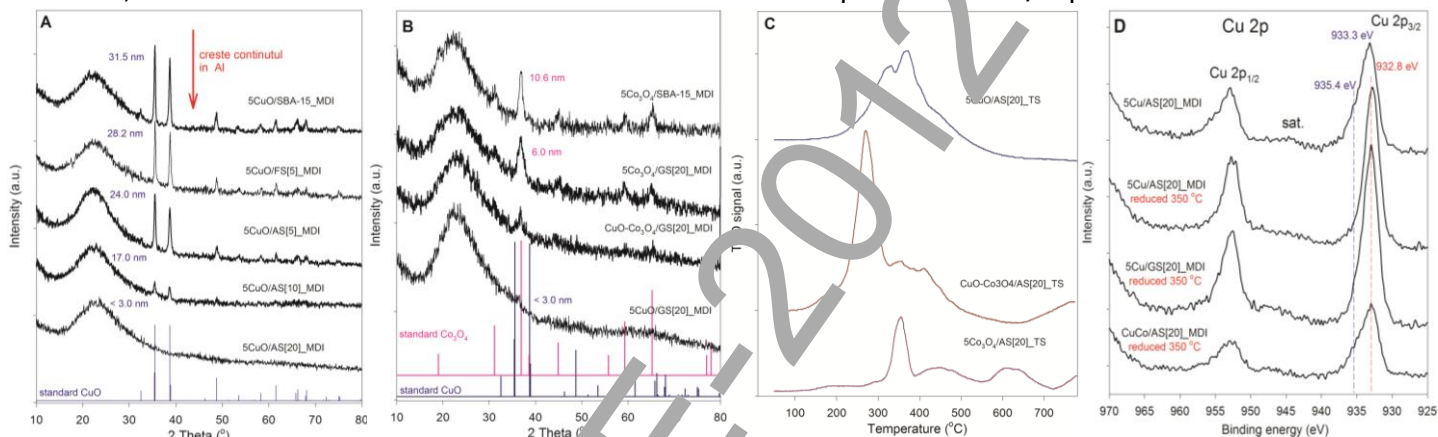


Figura 4 Difractograme DRX (A si B), profiluri TPR (C) si spectre XPS (D) pentru catalizatori (bi) metalici pe suporturi de tip SBA-15 si M-SBA-15

De exemplu, din Figura 4A se poate observa efectul pozitiv al incorporarii graduale a Al asupra dimensiunii medii a cristalitelor de CuO (d_{CuO}), care scade continuu (creste dispersia NP), practic la continut maxim de Al acestea nefiind detectate prin DRX. In general, s-a constatat ca suporturile cu continut mic de heteroatomi (AS[5] si FS[5]) au o capacitate scazuta de stabilizare a NP ($d_{CuO} = 24$ si 28.2 nm), aceasta fiind practic similara cu silicea SBA-15 ($d_{CuO} = 31.5\text{ nm}$), in timp ce suporturile cu continut ridicat de heteroatomi conduc remarcabil la stabilizarea NP sub forma inalt dispersata ($d_{CuO} < 3\text{ nm}$ / AS[20] si GS[20]; $d_{Co3O4} = 6\text{ nm}$ /GS[20]). In deplin acord cu aceste tendinte, dimensiunea medie a cristalitelor de Cu (d_{Cu}) scade de la 8.1 nm (SBA-15) la 1.4 nm (AS[20]) cu cresterea continutului in Al, in linie cu cresterea dispersiei (D) de la 4.6 la 25.6% (si a raportului Cu/Si_{XPS} de la 0.005 la 0.167), precum si a suprafetei active de Cu de la 3.8 la $21.2\text{ m}^2_{Cu}\cdot g_{cat}^{-1}$ (Tabel 4). Introducerea Ga are de asemenea un efect pozitiv asupra dispersiei ($D = 21.8\%$; $d_{Cu} = 1.6\text{ nm}$; $S_{Cu} = 18.1\text{ m}^2_{Cu}\cdot g_{cat}^{-1}$). In ceea ce priveste metoda de sinteza, se poate afirma ca indiferent de natura heteroatomului (Al si Ga), metoda MDI este mai eficienta decat metoda TS (e.g., $D = 25.6$ vs 16.6% /AS[20]). Foarte interesante sunt rezultatele XPS (Figura 4D) care au relevat, de exemplu, ca in proba 5CuO/AS[20]_MDI care poate coexista doua specii de Cu²⁺ in medii locale diferite[8]: Cu²⁺ in CuO inalt

Tabel 4 Compozitia chimica (ICP) si proprietati superficiale (chemosorbția N₂O, XPS) pentru probele 5CuO/M-SBA-15 (C-calcinat; R-reduc)

Proba	ICP	Chemosorbție N ₂ O la 70 °C ^R			XPS	
	Cu, wt%	d _{Cu} , nm	D, %	S _{Cu} , m ² _{Cu} ·g _{cat} ⁻¹	EL Cu 2p _{3/2} (eV)	Raport at. Cu/Si
5CuO/SBA-15_MDI	4.6	8.1	4.6	3.8	933.5 ^C /932.0 ^R	0.007 ^C /0.005 ^R
5CuO/AS[5]_MDI	5.2	6.1	6.9	5.7	-	-
5CuO/AS[10]_MDI	4.4	1.9	18.8	15.6	-	-
5CuO/AS[20]_MDI	4.4	1.4	25.6	21.2	933.3;935.4 ^C /932.8 ^R	0.115 ^C / 0.167 ^R
5CuO/AS[20]_TS	4.5	2.2	16.6	13.8	-	-
5CuO/GS[20]_MDI	4.3	1.6	21.8	18.1	932.8 ^R	0.143 ^R
5CuO/GS[20]_TS	4.5	1.9	15.0	12.4	-	-

dispersat fara interactie cu suportul (EL = 933.3 eV; similar cu SBA-15: EL = 933.5 eV) si Cu²⁺ inalt dispersat in interactie cu suportul (EL = 935.4 eV). Aceasta deplasare pozitiva a valorii EL pentru nivelul Cu 2p indica un transfer de electroni de la Cu catre suport (*i.e.*, interactie puternica metal-suport: SMSI) [8], care nu poate fi asociata decat cu prezenta heteroatomilor de Al. Pentru probele reduse, EL Cu2p se deplaseaza la valori mai mici (932.8 eV) indicand reducerea speciilor Cu²⁺ la Cu⁺ si/sau Cu⁰. Deplasarea pozitiva a EL comparativ cu SBA-15 (932.0 eV) confirma efectul SMSI in cazul suporturilor M-SBA-15 (*e.g.*, AS[20] si GS[20]). De altfel, aceste date sunt confirmate prin TPR (*e.g.*, 5CuO/AS[20]_TS; Figura 4.7), care indica existenta a doua specii diferite de Cu²⁺ care sufera reducerea la Cu⁰: fara interactie (T_{max} ~ 350 °C) si in interactie cu suportul (T_{max} ~ 370 °C). Introducerea simultana a Cu si Co modifica aceste interactii metal-suport, cel mai probabil datorita interactiilor metal-metal. Astfel, reductibilitatea precursorilor metalici (CuO si Co₃O₄) se imbunatateste substantial, indicand un efect sinergetic (Figura 4.8) in sistemele Cu-Co.

O4/ Evaluarea proprietatilor catalitice ale materialelor preparate in hidrogenarea cinaaldehidei (CNA).

A4.1. Hidrogenarea CNA in prezenta catalizatorilor pe baza de Cu; A4.2. Hidrogenarea CNA in prezenta catalizatorilor pe baza de Co; A4.3. Hidrogenarea CNA in prezenta catalizatorilor pe baza de CuCo.

Tabel 5 Centralizator al rezultatelor catalitice obtinute in cadrul etapei I/2013

Nr.	Catalizator	Conditii test/Performante catalitice [X _{CNA} dupa 360 min. de reactie, S _{PROD} la izoconversie: X _{CNA} ~ 20%]							
		P _{atm} ; 150 °C, 1 mL CNA, 25 mL CP, 265 mg cat.				P _{atm} ; 30 °C, 1 mL CNA, 40 mL iPOH, 250 mg cat.			
		X _{CNA} , %	S _{CNOL} , %	S _{HCNA} , %	S _{HCNOL} , %	X _{CNA} , %	S _{CNOL} , %	S _{HCNA} , %	S _{HCNOL} , %
1	5CuO/SBA-15_MDI*	2.4	23.7 ⁺	20.1 ⁺	56.2 ⁺	81.1	64.9 ⁺	29.8 ⁺	5.3 ⁺
2	5CuO/AS[5]_MDI*	< 2	n.d.	n.d.	n.d.	71.1	60.5 ⁺	33.0 ⁺	6.5 ⁺
3	5CuO/AS[10]_MDI*	< 2	n.d.	n.d.	n.d.	48.1	45.0	43.5	11.5
4	5CuO/AS[20]_MDI*	< 2	n.d.	n.d.	n.d.	80.1	55.0	37.0	8.0
5	5CuO/AS[20]_TS*	< 2	n.d.	n.d.	n.d.	in evaluare decembrie 2013 [^]			
6	5CuO/FS[5]_MDI*	< 2	n.d.	n.d.	n.d.	11.7	72.0 ⁺	23.3 ⁺	4.7 ⁺
7	5CuO/FS[5]_TS*	< 2	n.d.	n.d.	n.d.	in evaluare decembrie 2013 [^]			
8	5CuO/GS[20]_MDI*	< 2	n.d.	n.d.	n.d.	28.5	49.8	46.6	3.6
9	5CuO/GS[20]_TS*	< 2	n.d.	n.d.	n.d.	10.5	50.1 ⁺	42.2 ⁺	7.7 ⁺
10	5CuO/P123-SiO ₂ (50)_MDI*	77.9	27.0	65.0	11.0	in evaluare decembrie 2013 [^]			
11	5CuO/P123-SBA-15(5h)_MDI*	29.0	42.0	46.6	11.4	in evaluare decembrie 2013 [^]			
12	10CuO/AS[20]_MDI*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	99.7	50.4	40.0	9.6
13	20CuO/AS[20]_MDI*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	in evaluare decembrie 2013 [^]			
14	5Cu/SBA-15_DP*	43.2	41.3	39.9	10.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
15	5Co/SBA-15_DP [#]	26.1	52.4	31.3	9.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
16	5Co ₃ O ₄ /AS[10]_MDI [#]	< 2	n.d.	n.d.	n.d.	in evaluare decembrie 2013 [^]			
17	5Co ₃ O ₄ /AS[20]_MDI [#]	< 2	n.d.	n.d.	n.d.	26.4	63.3	28.2	8.5
18	Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃ [#]	52.0	57.7	31.4	10.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
19	5Co ₃ O ₄ /FS[5]_MDI [#]	< 2	n.d.	n.d.	n.d.	in evaluare decembrie 2013 [^]			
20	5Co ₃ O ₄ /GS[20]_MDI [#]	< 2	n.d.	n.d.	n.d.	7.3	66.6 ⁺	26.0 ⁺	7.4 ⁺
21	CuCo/SBA-15_DP*	14.9	54.5 ⁺	34.6 ⁺	10.8 ⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
22	CuO-Co ₃ O ₄ /AS[5]_MDI*	< 2	n.d.	n.d.	n.d.	in evaluare decembrie 2013 [^]			
23	CuO-Co ₃ O ₄ /AS[10]_MDI*	< 2	n.d.	n.d.	n.d.	in evaluare decembrie 2013 [^]			
24	CuO-Co ₃ O ₄ /AS[20]_MDI*	< 2	n.d.	n.d.	n.d.	32.5	57.2	36.2	6.6
25	CuO-Co ₃ O ₄ /FS[5]_MDI*	< 2	n.d.	n.d.	n.d.	in evaluare decembrie 2013 [^]			
26	CuO-Co ₃ O ₄ /GS[20]_MDI*	< 2	n.d.	n.d.	n.d.	47.8	60.0	34.0	6.0

*catalizator redus la 350 °C; [#]catalizator redus la 500 °C; CP – carbonat de propilen; iPOH – 2-propanol; n.d. – nedeterminat; [^] justificat de instalarea reactorului Parr pe data 20.09.2013 (conform PV receptie 19832/20.09.2013 si FF LIC443/19.09.2013); ⁺S_{PROD} la X_{CNA} ≤ 10%

Materialele obtinute au fost testate in reactia de hidrogenare in faza lichida a CNA atat la P_{atm} (1L.h⁻¹ H₂) cat si sub presiune (10 bar H₂). In Tabelul 5, rezultatele prezentate ilustreaza clar influenta unor factori importanti (*e.g.*, presiunea, natura suportului/continut in heteroatomi, metoda de sinteza, natura/dispersia NP metalice, grad de incarcare, efecte sinergetice in sisteme bimetalice) si necesitatea optimizarii mediului local in care sunt dispersate NP, care se constituie intr-o strategie foarte eficienta in dezvoltarea unor catalizatori performanti in termeni de activitate si chemoselectivitate la alcoolul nesaturat. De exemplu, rezultate catalitice remarcabile s-au obtinut pentru sistemele CuO/AS[20]_MDI (X_{CNA}>75%, S_{CNOL}> 50%).

Rezultatele au constituit subiectul a 4 comunicari la manifestari stiintifice internationale, 2 articole ISI publicate [5,7] (vezi Anexa la raport).

Referinte: 1. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., *Science* 1998, 279, 548; 2. a. Ungureanu, A., Dragoi, B., Hulea, V., Cacciaguerra, T., Mironi, D., Milinas, V., Dumitriu, E. *Microporous and Mesoporous Mater.* 2012, 163, 51; b. Jarry, B., Launay, F., Nogier, J.P., Montouillout, V., Gengembre, L., Bonardet, J.L. *Appl.Catal. A* 2000, 199, 177; 3. Ibrahim, A. C., Devautour-Vinot, S., Naoufal, D. Mehdi, A., *New J. Chem.* 2012, 36, 1218; 4. Ungureanu, A.; Dragoi, B.; Chiriac, A.; Royer, S.; Duprez, D.; Dumitriu, E. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 12529; 5. Ciotonea, C., Dragoi, B., Ungureanu, A., Chiriac, A., Petit, S., Royer, S., Dumitriu, E. *Chem Commun.* 2013, 49, 7665; 6. van der Meer J., Bardez I., Bart F., Albouy P., Wallez G., Davidson A., *Microporous and Mesoporous Mater.* 2009, 118, 183; 7. Rudolf, C., Dragoi, B., Ungureanu, A., Chiriac, A., Royer, S., Nastro, A., Dumitriu E., *Catal. Sci. Technol.* 2014, DOI: 10.1039/C3CY00611E. 8. Yin, A., Guo, X., Dai, W.-L., Fan, K., *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 8523.

Director proiect, S.I. dr. ing. Adrian UNGUREANU