

**Raport stiintific privind implementarea proiectului PN-II-RU-TE-2012-3-0403; contract nr. 3/2013**  
**perioada ianuarie – decembrie 2015**

**Etapa III/2015**

Inaintea descrierii succinte a rezultatelor semnificative obtinute conform obiectivelor si activitatilor incluse in planul de realizare pentru etapa III/2015, vom prezenta un tabel in care sunt incluse principalele probe preparate in cadrul acestei etape, conditiile de sinteza si referintele bibliografice corenzante (Tabel 1).

**Tabel 1** Centralizator al probelor de suporturi si precursori catalitici preparati in cadrul etapei III/2015.

Nr.	Proba	Cod proba	Tip proba	Metoda si conditii de sinteza/Tratamente termice, Referinte
1	SBA-15, as-made	SBA-15_as	Suport catalitic	1). Dizolvare P123 cu autosamblarea surfactantului in micel; 2). Formarea retelei de silice in jurul micelului de surfactant; 3). Tratament hidrotermal 100 °C, 48 h. 4) Filtrare, spalare. [1]
2	SBA-15, extras 5h	SBA-15_ex5		Metoda proba 2, extractia solid-lichid a P123 in solutie etanolica 96% la 70 °C, 5 ore extractie; uscare 50 °C.
3	10 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MI 0 zile	Fe[10]_as0		Melt Infiltration (MI) optimizata: Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·9H <sub>2</sub> O sau Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·9H <sub>2</sub> O; mojarare suport si precursor; topire si infiltrare precursor, presiune autogena, autoclava Teflon, diferiti timpi de infiltrare; racire la 25 °C; calcinare 500 °C. [2]
4	10 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MI 1 zi	Fe[10]_as1		
5	10 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MI 2 zile	Fe[10]_as2		
6	10 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MI 4 zile	Fe[10]_as4		
7	10 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MI 8 zile	Fe[10]_as8		
8	20 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MI 0 zile	Fe[20]_as0		
9	20 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MI 8 zile	Fe[20]_as8		
10	30 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MI 12 zile	Fe[30]_as12		
11	40 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MI 16 zile	Fe[40]_as16		
12	50 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MI 20 zile	Fe[50]_as20		
13	60 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MI 24 zile	Fe[60]_as24		
14	10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MI 4 zile	Al[10]_as4		
15	20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MI 0 zile	Al[20]_as0		
16	20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MI 4 zile	Al[20]_as4		
17	20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MI 8 zile	Al[20]_as8		
18	20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_c, MI 4 zile	Al[20]_c4		
19	5CuO/10 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MDI	5CuO/Fe[10]_as4	Precursor catalitic	
20	5CuO/10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MDI	5CuO/Al[10]_as4		
21	5 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /10 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MDI	5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe[10]_as4		
22	5 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MDI	5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Al[10]_as4		
23	2,5CuO 2,5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /10 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MDI	2,5CuO2,5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe[10]_as4		
24	2,5CuO 2,5 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MDI	2,5CuO2,5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Al[10]_as4		
25	5CuO/SBA-15_ex5, MDI	5CuO/SBA-15_ex5		
26	10CuO/SBA-15_ex5, MDI	10CuO/SBA-15_ex5		
27	20CuO/SBA-15_ex5, MDI	20CuO/SBA-15_ex5		
28	25CuO/SBA-15_ex5, MDI	25CuO/SBA-15_ex5		

In acord cu planul de realizare, in etapa III/2015 a proiectului au fost atinse urmatoarele obiective:

**O1/ Sinteza si caracterizarea suporturilor catalitice de tip M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 (M = Al, Fe)-metoda infiltrarii la temperatura de topire (melt infiltration, MI). A1.1. Sinteza si caracterizarea silicei mezoporoase de tip Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15; A1.2. Sinteza si caracterizarea silicei mezoporoase de tip Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15.**

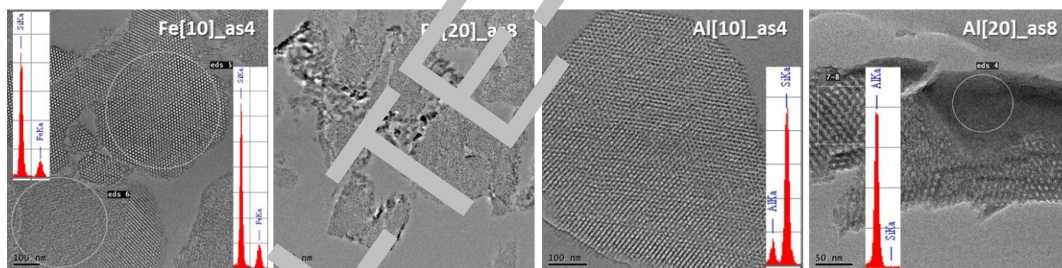
In prima etapa s-a preparat silicea mezoporoasa SBA-15. Sinteza suporturilor catalitice de tip M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 (M = Al, Fe) prin metoda infiltrarii topitiei s-a realizat atat pe suport in forma as-made (SBA-15\_as), cat si in forma calcinata (SBA-15\_c), folosindu-se diferite compozitii chimice si timpi diferiti de infiltrare. In Tabelul 2 sunt prezentate proprietatile texturale ale suporturilor mezoporoase de tip SBA-15\_c, SBA-15\_as, SBA-15\_ex5, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 si Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15, in timp ce Figura 1 contine imagini TEM reprezentative si spectre EDX pentru suporturile mezoporoase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 si Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15. Pentru materialele din seria

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 si Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 sintetizate prin MI, caracterizarile prin ICP, DRX la unghiuri mici si mari, fizisorbtia N<sub>2</sub>, TEM/EDXS au indicat faptul ca dupa etapa de infiltrare se mentine gradul de ordonare a mezostructurilor suportului SBA-15; incorporarea Al si Fe este completa pentru 10 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si respectiv Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (identificarea elementelor Al si Fe s-a realizat cu ajutorul EDX); cresterea continutului in Al sau Fe la 20 wt% nu a condus la un grad de dispersie ridicat, in plus a favorizat segregarea severa sub forma de aglomerate de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectiv Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, separate de suport (Figura 1).

**Tabel 2** Compozitia chimica si proprietatile texturale ale suporturilor mezoporoase M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15.

Proba*	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup> wt%	S <sub>BET</sub> <sup>b</sup> m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	S <sub>micro</sub> <sup>c</sup> m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	V <sub>pori</sub> <sup>d</sup> cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	V <sub>micro</sub> <sup>e</sup> cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	D <sub>pori</sub> <sup>f</sup> nm
SBA-15_as	-	391	0	0.83	0	8.5
SBA-15_c	-	882	256	1.21	0.096	8.4
SBA-15_ex5	-	802	69	1.86	0.16	9.0
Fe[10]_as0	9.51	689	257	0.98	0.123	8.8
Fe[10]_as1	9.36	688	218	1.02	0.11	9.1
Fe[10]_as2	9.38	648	200	0.96	0.103	9.1
Fe[10]_as4	9.58	721	204	1.09	0.10	8.8
Fe[10]_as8	9.16	719	223	0.94	0.091	9.1
Fe[20]_as0	34.23	374	76	0.52	0.048	6.1
Fe[20]_as8	34.26	364	43	0.43	0.014	5.1
Fe[30]_as12	-	400	99	0.5	0.047	5.9
Fe[40]_as16	-	294	0	0.36	0	5.3
Fe[50]_as20	-	251	0	0.23	0	5.1
Fe[60]_as24	-	231	29	0.2	0.012	5.1
Al[10]_as4	10.52	460	127	0.74	0.051	6.0 - 9.0
Al[20]_as0	16.15	280	86	0.42	0.042	9.0
Al[20]_as4	19.05	337	46	0.3	0.021	7.3
Al[20]_as8	23.42	372	171	0.5	0.089	-
Al[20]_c4	-	227	271	0.48	0.019	5.0 - 8.0

\*valoarea dintre paranteze reprezinta concentratia teroretica a oxizului corespunzator; <sup>a</sup> concentratia oxidului calculata din ICP; <sup>b</sup>S<sub>BET</sub> = suprafata specifica evaluata cu ecuatia BET (P/P<sub>0</sub> = 0.1-0.25); <sup>c</sup>S<sub>micro</sub> si <sup>e</sup>V<sub>micro</sub> = suprafata si respectiv volumul microporilor evaluate din reprezentarea t-plot; <sup>d</sup>V<sub>pori</sub> = volumul total al porilor determinat la P/P<sub>0</sub> = 0.97;



**Figura 1.** Imagini TEM reprezentative si spectre EDX pentru suporturile mezoporoase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 si Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15.

Toate materialele prezinta termene de adsorbție/desorbtie de tipul IV, care sunt caracteristice mezostructurilor ordonate de tip SBA-15, cu histerezis de tipul H1, specifice materialelor cu o distributie ingusta a marimii porilor (Figura 2B). Suporturile de SBA-15 prezinta suprafete specifice ridicate (Tabel 1), cu valori cuprinse intre 392 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> pentru SBA-15\_c si 391 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> pentru suportul SBA-15\_as, acesta din urma avand un continut ridicat de P123 nativ in pori. In cazul probelor Fe[10]\_as4 si Al[10]\_as4, se poate constata o scadere a inaltimii buclei de histerezis, comparativ cu suportul, indicand reducerea volumului porilor ca urmare a includerii particulelor de oxizi de Fe, respectiv Al, in pori. Se poate, de asemenea, observa ca distributia marimii porilor este ingusta atat pentru SBA-15, cat si pentru Fe[10]\_as4, dar in cazul Al[10]\_as4 distributia porilor apare mai larga (medalione, Figura 2B). Pentru probele pe baza de fer, din seria Fe[10]\_asx, s-a utilizat spectroscopia DR UV-Vis pentru identificarea speciilor de fer (Figura 1A), atribuirea benzilor de absorbtie realizandu-se pe baza literaturii de specialitate [4-6]. Continutul relativ de specii de Fe izolate (benzi la ~250 nm) creste odata cu marirea timpului de infiltrare de la 0 la 4 zile si scade pentru proba Fe[10]\_as8, 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) creste odata cu cresterea timpului de infiltrare. Pe de alta parte, cresterea concentratiei de Fe (corespunzator probelor Fe[20]\_as0 si Fe[20]\_as8) a condus la un grad de dispersie scazut al speciilor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (vezi banda la ~500 nm) datorita segregarii severe sub forma de aglomerate oxidice de tip Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> separate de suport (*i.e.*, TEM Figura 1).

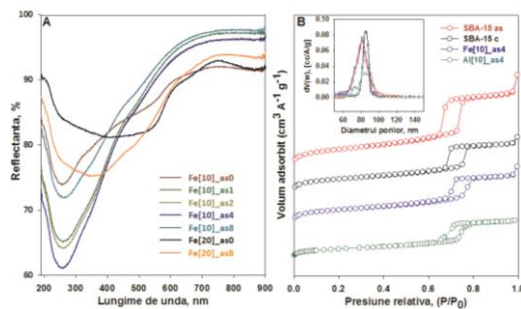


Figura 2. A Spectrele DR-UV-Vis pentru Fe[10]\_asx si Fe[20]\_asx; B. Izotermele de fizisorbtie a N<sub>2</sub> si distributia marimii porilor pentru Fe[10]\_as4, Al[10]\_as4 si SBA-15\_as si SBA-15\_c.

**O2/Investigarea proprietatilor geometrice si electronice ale nanoparticulelor metalice depuse pe suporturile de M2O3/SBA-15. A2.1. Sinteza si caracterizarea catalizatorilor monometalici pe baza de cupru. A2.2. Sinteza si caracterizarea catalizatorilor monometalici pe baza de cobalt; A2.3. Sinteza si caracterizarea catalizatorilor bimetalici pe baza de cupru si cobalt.**

Tabelul 3 centralizeaza proprietatile texturale ale probelor pe baza de Cu, Co si CuCo preparate prin MDI pe suporturile M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 (dupa calcinare), precum si datele de chemisorbtie a N<sub>2</sub>O pentru catalizatorii pe baza de Cu depus pe suportul SBA-15\_ex5 (dupa reducere).

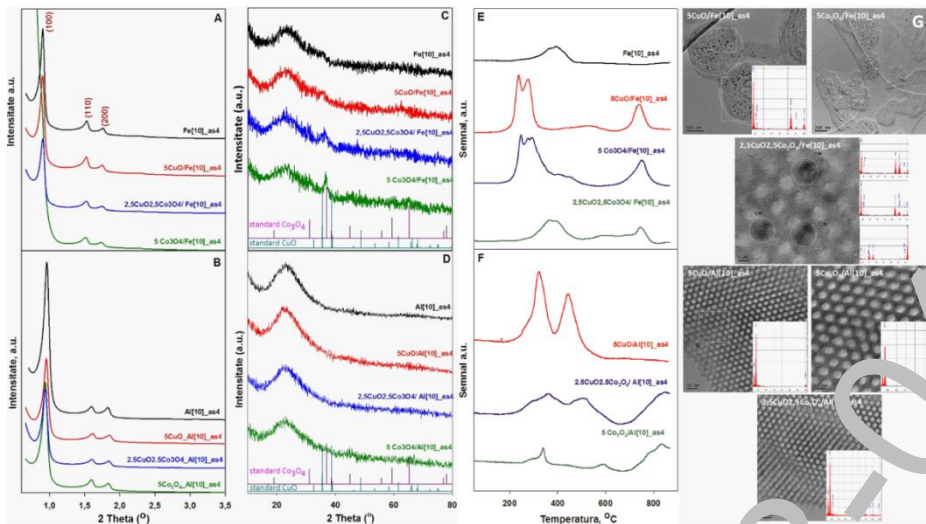
**Tabel 3** Proprietatile texturale ale probelor oxidice de Cu si CuCo obtinute pe suporturile M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 si datele de chemisorbtie a N<sub>2</sub>O pentru catalizatorii de Cu depus pe SBA-15\_ex5.

Proba	S <sub>BET</sub> <sup>a</sup> m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	S <sub>micro</sub> <sup>b</sup> m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	V <sub>pori</sub> <sup>c</sup> cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	J <sub>micro</sub> <sup>d</sup> cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	D <sub>pori</sub> <sup>e</sup> nm	Chemisorbtie N <sub>2</sub> O la 70 °C, dupa reducere la 500 °C		
						d <sub>cu</sub> <sup>f</sup> nm	D <sub>g</sub> <sup>g</sup> %	S <sub>cu</sub> <sup>h</sup> m <sup>2</sup> <sub>Cu</sub> ·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>
5CuO/Fe[10]_as4	702	169	1.05	0.7	8.4	-	-	-
5CuO/Al[10]_as4	427	40	0.7	0.16	6.0 – 8.1	3.9	25	178.8
5 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe[10]_as4	707	190	1.02	0.089	6.0 – 8.4	-	-	-
5 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Al[10]_as4	540	57	0.93	0.021	8.1	-	-	-
2,5CuO2,5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / Fe[10]_as4	667	159	0.98	0.075	6.0 – 8.4	-	-	-
2,5CuO2,5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / Al[10]_as4	801	57	1.38	0.023	7.4 – 8.1	-	-	-
5CuO/SBA-15_ex5	659	169	1.08	0.05	9.4	-	-	-
10CuO/SBA-15_ex5	808	109	1.23	0.10	6.0 – 8.4	2.2	45	30
20CuO/SBA-15_ex5	643	130	0.94	0.06	7.0	3.8	26	35
25CuO/SBA-15_ex5	214	23	0.43	0.008	6.0	3.1	29	54

<sup>a</sup>S<sub>BET</sub> = suprafata specifica evaluata cu ecuatia BET (P/P<sub>0</sub> = 0.05 – 0.25); <sup>b</sup>S<sub>micro</sub> si <sup>d</sup>V<sub>micro</sub> = suprafata si respectiv volumul microporilor evaluate din reprezentarea t-plot; <sup>c</sup>V<sub>pori</sub> = volumul total al porilor determinat la P/P<sub>0</sub> = 0.97; <sup>e</sup>D<sub>pori</sub> = diametrul porilor deteminat cu metoda NL-DFT pentru pori cilindrici; <sup>f</sup>d<sub>cu</sub> – marimea medie a NP de Cu<sup>0</sup>; <sup>g</sup>D – gradul de dispersie al Cu<sup>0</sup>; <sup>h</sup>S<sub>cu</sub> – suprafata specifica a Cu<sup>0</sup>.

Materialele prezinta izoterme de adsorbtie/desorbtie a azotului caracteristice solidelor poroase ordonate de tip SBA-15, de tipul IV, cu histereza de tipul H1 (nu sunt integrate in raport). De asemenea, materialele prezinta suprafete specifice ridicate (cu exceptia probei 25CuO/SBA-15\_ex5) (Tabel 3) si distributie ingusta a marimii porilor (nu sunt integrate in raport).

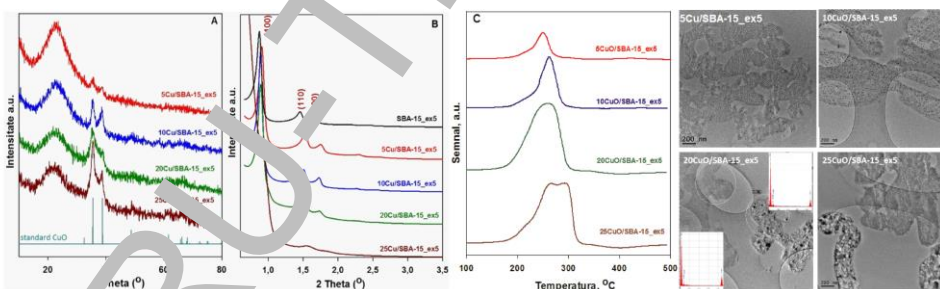
Pe suporturile optime de la Cu (cele care nu prezinta segregare a fazelor oxidice la suprafata; marcate cu rosu in Tabelul 2), au fost preparati catalizatori mono- si bimetalici pe baza de Cu si Co prin metoda MDI. Dupa calcinare/reducere, fazele oxidice/metalice au fost analizate prin diverse tehnici, precum: DRX la unghiuri mari, DRX la unghiuri mici, fizisorbtia azotului la -196 °C, TEM/EDX, TPR-H<sub>2</sub>, chemisorbtia dissociativa a N<sub>2</sub>O la 70 °C (catalizatori de Cu) pentru a studia compozitia chimica, proprietatile morfo-structurale si texturale, reductibilitatea precursorilor metalici, proprietatile superficiale (dispersie, suprafata activa a catalizatorilor, dimensiunea nanoparticulelor metalice etc.) etc. Difractogramele de raze X în domeniu unghiurilor mici sunt redete în Figura 3 A, B, din care se poate observa un pic de difractie de intensitate mare la valori ale unghiului 2 theta de 0.8-1° și doua semnale de intensitati mici la valori ale unghiului 2 theta de ~1,6 respectiv ~1,7°, acestea fiind tipice unui sistem hexagonal p6mm. Cele trei pic-uri de difractie indexate planurilor (100), (110) si (200) sunt caracteristice structurilor hexagonale ordonate la dimensiuni (2D). Se observa faptul că odata cu introducerea fazei catalitic active intensitatea picurilor planurilor de difractie scade ceea ce denota incorporarea oxizilor de Cu si/sau Co in structura suportului [5].



**Figura 3.** Rezultate selectate pentru probele pe baza de Cu, Co si Cu preparate prin MDI pe suporturile  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$  si  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ : **A, B** DRX unghiuri mici; **C, D** DRX unghiuri mari; **E, F** profile TPR; **G, H** Imagini TEM/spectre EDX pentru catalizatori.

Din Figura 3 C,D,E,F se poate observa efectul naturii suportului asupra dimensiunii cristalitelor de  $\text{CuO}$ , respectiv  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , precum si a reductibilitatii acestora. Astfel, in cazul catalizatorilor preparati pe suportul  $\text{Al}[10]_{\text{as4}}$  (Figura 3D), NP oxidice se gasesc sub forma inalt dispersata, cu dimensiuni medii ale cristalitelor in jur de 3 nm si greu reductibile (Figura 3 F), spre deosebire de catalizatorii preparati pe suportul  $\text{Fe}[10]_{\text{as4}}$ , care prezinta NP formate din cristalite ceva mai mari conform DRX (Figura 3C), cel puțin pentru probele de Co si CuCo. Aceste particule sunt uniform distribuite si confinate in mezoporii primari (Figura 3G). In plus, acestea din urma sunt si mai usor reductibile (Figura 3E).

Pentru probele pe baza de Cu depuse pe suport  $\text{SBA-15}_{\text{ex5}}$ , dimensiunea cristalitelor de  $\text{CuO}$  creste odata cu cresterea cantitatii de Cu in proba de la 5 la 25 wt.% (Figura 4 A), in timp ce reductibilitatea scade usor cu aceasta (Figura 4C). Totusi, nu se inregistreaza temperaturi de reducere mai mari de  $320^\circ\text{C}$ , ceea ce indica faptul ca este posibila o dispersare foarte buna a fazelor de  $\text{CuO}$ , chiar si pentru un grad de incarcare de 25 wt. %, de exemplu, cu conditia selectarii unui suport cu proprietati favorabile stabilizarii cuprului (i.e., continand P123). De asemenea, imaginile TEM pentru aceste probe confirma rezultatele DRX si TPR, in niciuna dintre acestea neobservandu-se NP oxidice mari in exteriorul suportului (Figura 4D).



**Figura 4.** Rezultate selectate pentru probele pe baza de Cu preparate prin MDI pe suportul  $\text{SBA-15}_{\text{ex5}}$ : **A** DRX unghiuri mari; **B** DRX unghiuri mici; **C** Curbe TPR; **D** Imagini TEM si spectre EDX.

In plus, dupa reducere la  $300^\circ\text{C}$ , fazele metalice obtinute pentru grade de incarcare mari sunt formate din NP de  $\text{Cu}^0$  cu dimensiuni medii in jur de 3 nm, inalt dispersate pe suprafata catalizatorului (conform chemosorbției  $\text{N}_2$  v. Tabel 3). Aceste rezultate sunt spectaculoase tinand cont de faptul ca dintre metalele tranzitionale nenobile depuse pe suport de silice, cuprul este cel mai greu de stabilizat prin impregnare chiar si la grade de incarcare mici, de pana la 5 wt. % [3].

### **O3/ Evaluarea proprietatilor catalitice ale materialelor preparate in hidrogenarea cinamaldehydei. A3.1. Hidrogenarea cinamaldehydei in prezenta catalizatorilor pe baza de Cu; A3.2. Hidrogenarea cinamaldehydei in prezenta catalizatorilor pe baza de Co; A3.3. Hidrogenarea cinamaldehydei in prezenta catalizatorilor pe baza de CuCo;**

Materialele obtinute au fost testate in reactia de hidrogenare in faza lichida a cinamaldehydei (CNA) sub presiune (10 bar  $\text{H}_2$ ). In Figura 5 sunt prezentate curbe de conversie pentru catalizatorii pe baza de Cu, iar in Tabelul 4 sunt centralizate cele mai semnificative rezultate catalitice obtinute in cadrul acestei etape. In

conditiile de activare/reactie utilizate, cele mai mari activitati catalitice s-au inregistrat pentru catalizatorii pe baza de Cu cu grade de incarcare cuprinse intre 5-25 wt.% preparati prin metoda MDI pe suportul SBA-15 partial extras (SBA-15\_ex5).

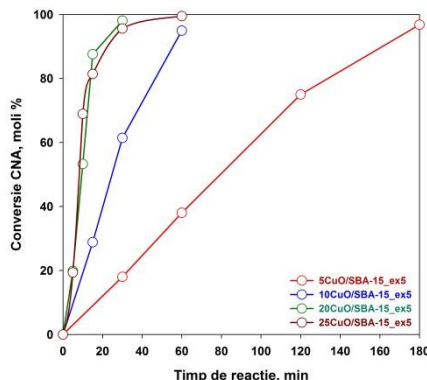


Figura 5. Conversia CNA vs timpul de reactie pentru catalizatorii de cupru cu diferite grade de incarcare, preparati prin metoda MDI pe suportul SBA-15 partial extras.

Catalizatorii pe baza de Co au prezentat activitati moderate (Tabel 4), ca urmare a interactiunilor puternice metal-suport si implicit a reductibilitatii scazute, iar catalizatorii bimetalici pe baza de CuCo au prezentat activitati relativ scazute. Hidrogenarea chemoselectiva a gruparii C=O este corelata atat cu natura metalului (Cu sau Co), cat si cu natura heteroatomului inclus in suport (Fe vs Al).

Tabel 4 Centralizator al principalelor rezultate catalitice obtinute in cadrul etapei III/IV.

Nr.	Catalizator	Conditii test/Performante catalitice [ $X_{CNA}$ dupa 360 min. de reactie; $S_{PROD}$ la izoconversie: $X_{CNA} \approx 20\%$ ]			
		$P = 10 \text{ bar}$ , $130^\circ\text{C}$ , $1 \text{ mL CNA}$ , $40 \text{ mL } i\text{-POH}$ , $250 \text{ mg cat.}$			
		$X_{CNA}, \%$	$S_{HCNOL}, \%$	$S_{HCNA}, \%$	$S_{HCNOL}, \%$
1	5CuO/10 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MDI <sup>#</sup>	33.5	44.10	40.5	15.4
2	5CuO/10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MDI <sup>#</sup>	37	35.6	46.8	17.6
3	5 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /10 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MDI <sup>+</sup>	41.2	51	35.7	13.3
4	5 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MDI <sup>+</sup>	6.4	*23.8	*64.5	*11.6
5	2,5CuO 2,5Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /10 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MDI <sup>#</sup>	10.6	*26.5	*59.5	*14
6	2,5CuO 2,5 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15_as, MDI <sup>#</sup>	8	*40.3	*47.6	*12.1
7	5CuO/SBA-15_ex5 <sup>#</sup>	36.8	28	48.9	23.1
8	10CuO/SBA-15_ex5 <sup>#</sup>	94.9	15.1	60.1	24.8
9	20CuO/SBA-15_ex5 <sup>#</sup>	98	18.3	44.3	37.4
10	25CuO/SBA-15_ex5 <sup>#</sup>	95	21.5	42.9	35.6

<sup>#</sup>reducere la 350 °C; <sup>\*</sup>reducere la 500 °C; <sup>+</sup>iPOH – 2; <sup>+</sup>prop. mol <sup>+</sup> $S_{PROD}$  la  $X_{CNA} \leq 10\%$ .

In Tabelul 4, rezultatele prezentate ilustreaza clar influenta unor factori importanti (de ex., natura suportului, metoda de sinteza, natura/dispersia NP metalice, grad de incarcare etc.) asupra activitatii si chemoselectivitatii catalizatorilor preparati in aceasta etapa. Aceste date in general confirma rezultatele obtinute in etapele anterioare, evidentiind necesitatea optimizarii (i) conditiilor de activare, cu impact asupra performantelor catalitice, in special a temperaturii de reducere, cat si (ii) a mediului local in care sunt dispersate NP, ceea ce constituie o strategie foarte eficienta in dezvoltarea de catalizatori performanti in termeni de activitate si chemoselectivitate.

Rezultatele au constituit subiectul a 4 comunicari la manifestari stiintifice internationale, 4 articole ISI publicate [8-11].

#### Referinte:

1. Zhao, D., Feng, J., Huo, C., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., *Science* 1998, 279, 548,
2. Ciotonea, C., Mazurek, L., Dragoi, B., Catrinescu, C., Dumitriu, E., Ungureanu, A., Alamdari, H., Petit, S., Royer, S., rezultate nepublicate,
3. Ungureanu, A., Dragoi, B., Chiriac, A., Royer, S., Duprez, D., Dumitriu, E. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 12529,
4. Yong-Jin, H., Man Kim, J., Chon Stucky, D., *Chem. Mater.* 2000, 12, 2068,
5. Li, I., Feng, Z., Lian, Y., Sun, K., Zhang, L., Jia, G., Yang, Q., Li, C. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2005, 84, 41,
6. Xin, H., Liu, J., Fan, F., Feng, Z., Jia, G., Yang, Q., Li, C. *Microporous and Mesoporous Mater.* 2008, 113, 231,
7. Gurgul, J., Latka, M., Hnat, I., Rynkowski, J., Dzwigaj, S. *Microporous and Mesoporous Mater.* 2013, 168, 1,
8. Rudoi, A., Chiriac, A., Dragoi, B., Abi-Ghaida, F., Ungureanu, A., Mehdi, A., Dumitriu, E, *Environ. Eng. Manag. J.*, 14 (2015) 399.
9. Rudoi, A., Abi-Ghaida, F., Dragoi, B., Ungureanu, A., Mehdi, A., Dumitriu, E, *Catal. Sci. Technol.*, 5 (2015) 3735,
10. Rudoi, A., Dragoi, B., Ungureanu, A., Royer, S., Dumitriu, E., Hulea, V., *Catal. Sci. Technol.*, (2015) DOI: 10.1039/C5CY00779H,
11. Dragoi, B., Ungureanu, A., Ciotonea, C., Chiriac, A., Petit, S., Royer, S., Dumitriu, E., *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2015, 10.1016/j.micromeso.2015.11.028.

Director proiect,  
Conf. dr. ing. Adrian UNGUREANU