

RAPORT ȘTIINȚIFIC: ETAPA II

PRECURSORI PENTRU BIOPOLIMERI ȘI AMINOACIZI ESENȚIALI DIN DERIVAȚI AI BIOMASEI

DIRECTOR DE PROIECT:

Lector dr. GHEORGHÎȚA MITRAN

Activități pe anul 2022:

Etapa 2

Dezvoltarea unui model experimental de sinteză a Co_3O_4 modificat cu Fe (dehidrogenarea oxidativă și hidrogenarea acidului malic)

A 2.1. Sinteza catalizatorilor Co_3O_4 modificați cu Fe

În această etapă au fost sintetizați opt catalizatori de tipul Co_3O_4 dopați cu fier, cu formula $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$). Metoda utilizată pentru preparare a fost coprecipitarea, în prezența sau în absența surfactanților organici de tipul bromură de cetilmetilamoniu (CTAB) sau acid citric. Agentul de precipitare ales a fost carbonatul de amoniu (0,5M) iar ca precursori pentru cobalt și fier s-au ales azotații respectivi (soluții de concentrație 10%). Primii patru catalizatori (**Tabelul 1**) au fost preparați în absența surfactanților și cu un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/(\text{Co}+\text{Fe})$ egal cu 1. La ceilalți catalizatori am modificat cantitatea de agent de precipitare (raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/(\text{Co}+\text{Fe})=2$), temperatura de calcinare (400°C și 500°C) și am adăugat surfactanți (bromură de cetilmetilamoniu și acid citric), urmărind ulterior influența metodei de preparare asupra proprietăților structurale și catalitice.

Tabelul 1. Catalizatori $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ obținuți prin coprecipitare

	Catalizator	x	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/(\text{Co}+\text{Fe})$	Temp. calcinare ($^\circ\text{C}$)
1	Fe_0Co	0	1	500
2	Fe_1Co	0.05	1	500
3	Fe_2Co	0.10	1	500
4	Fe_3Co	0.15	1	500
5	FeCo400	0.15	2	400
6	FeCo500	0.15	2	500
7	FeCoCT (CTAB)	0.15	2	500
8	FeCoCA (acid citric)	0.15	2	500

A 2.2. Caracterizarea materialelor preparate

Solidele preparate au fost caracterizate utilizând o serie de metode printre care: difracția de raze X (XRD), spectroscopie IR cu reflectanță difuză (DRIFT), spectroscopie în ultraviolet și vizibil (UV-Vis), spectroscopie Raman, spectroscopie de fotoelectroni de raze X (XPS) și microscopie electronică cu baleiaj (SEM).

Difractogramele de raze X evidențiază prezența structurii de tip spinel a Co_3O_4 , fără a se observa prezența fazelor cristaline corespunzătoare oxizilor de fier, probabil din cauza

dimensiunii mai mici a cristalitelor sau a naturii lor amorfe. Pentru catalizatorii preparați în prezență de surfactanți s-a observat coexistența fazelor de tip spinel normal și spinel invers, iar utilizarea unui exces de agent de precipitare conduce la obținerea de materiale cu structură amorfă.

Coordinarea ionilor de cobalt și fier a fost observată din spectrele FTIR-ATR și UV-Vis. Catalizatorii cu cantități mici de fier prezintă o coordinare tetraedrică a ionilor de fier, în timp la catalizatorii cu cantități mari de fier s-a observat și prezența ionilor Fe^{3+} în coordinare octaedrică.

Raportul dintre $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, pentru catalizatorii cu diferite procente de fier, a fost determinat din spectrele XPS, observându-se o scădere a acestuia în ordinea Fe_0Co (1,09) > Fe_1Co (1,02) > Fe_3Co (0,53) > Fe_2Co (0,49); compoziția vacanțelor de oxigen crescând de la 33,27% la 61,56%, odată cu creșterea Co^{2+} .

A 2.3. Conversia acidului malic în 1,4-butandiol și acid oxaloacetic

Proprietățile catalitice ale oxizilor de cobalt dopați cu fier, au fost investigate în reacția de dehidrogenare oxidativă a acidului L-malic dar și în reacția de hidrogenare a acestuia. În reacția de dehidrogenare oxidativă ca produși principali de reacție s-au obținut acidul piruvic și acidul acetic, acidul malonic fiind prezent doar în urme. Acidul oxaloacetic nu a putut fi izolat, datorită reactivității mult mai mari a oxizilor de cobalt comparativ cu oxizii de fier (studiați în etapa anterioară) și datorită vitezei mari de transformare a acidului oxaloacetic în acid piruvic și ulterior în acid acetic pe acești catalizatori.

În reacția de dehidrogenare oxidativă are loc o creștere a conversiei acidului malic direct proporțional cu conținutul de fier din catalizatori și cu adăugarea de surfactanți. Catalizatorii cu concentrație mai mică de defecte de oxigen (cu un conținut mai mare de Co^{3+}) și care conțin ioni de fier în coordinare tetraedrică sunt mai selectivi în acid piruvic.

Conversia acidului malic și randamentul în acid piruvic și acid acetic sunt mai ridicate atunci când apa este utilizată ca solvent pentru acidul malic, comparativ cu etanolul și, în plus s-a observat o scădere a conversiei acidului malic la creșterea concentrației sale în solvent, explicată prin existența unui număr mai mic de centri activi disponibili.

Principalii produși ai reacției de hidrogenare a acidului malic au fost 1,4-butandiol (1,4-BD), 1,2,4-butantriol (1,2,4-BT) și 3-hidroxibutirolactona (3-HBL). Însă, în timpul procesului de hidrogenare a fost observată o dizolvare a catalizatorilor: dizolvare parțială la 100°C, dar o

dizolvare completă la 150°C, amestecurile de reacție finale având o culoare distinctă a sărurilor de Co.

A 2.4. Diseminarea rezultatelor prin publicații și participarea la conferințe

1. The influence of complexing agents on the cobalt-based catalysts properties and activities, Gheorghita Mitran, Nguyen Tam Le Phuong, Dong-Kyun Seo, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 114, 446-455, DOI:10.1016/j.jiec.2022.07.035

2. Heterogeneous catalysts for biomass-derived alcohols and acid conversion, Gheorghita Mitran, Octavian-Dumitru Pavel, Dong-Kyun Seo, Heterogeneous Catalysis: Materials and Applications, 2022, pp. 297–326, DOI:10.1016/B978-0-323-85612-6.00010-3

3. Identification of active sites and the mechanism of reaction for malic acid conversion over Iron doped Co_3O_4 catalysts, Gheorghita Mitran, Luiza Izabela Jinga, Gianina-Florentina Popescu-Pelin, Octavian Dumitru Pavel, Industrial & Engineering Chemistry Research, under review, Manuscript ID ie-2022-026029.R2

4. Tailored texture synthesized LDH catalysts in the presence of quaternary ammonium salts, Bogdan Cojocaru, Bogdan Ciprian Jurcă, Rodica Zăvoianu, Ruxandra Bîrjega, Vasile I. Pârvulescu, Catalysis Communications, 2022, 170, 106485, DOI:10.1016/j.catcom.2022.106485

5. The preparation method influence on the cobalt-based catalysts properties and activities, Gheorghita Mitran, Dong-Kyun Seo, Octavian Dumitru Pavel, Adriana Urdă, The 13th International Symposium of the Romanian Catalysis Society, RomCat 2022, 22-24 iunie, Băile Govora, România, P30, Poster

6. Malic acid oxidation over Fe doped Co_3O_4 catalysts, Gheorghita Mitran, Octavian-Dumitru Pavel, Adriana Urdă, 22nd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, RICCE 22, 7-9 septembrie 2022, Sinaia, România, P10, Poster

7. Cobalt and iron-based heterogeneous catalytic systems for malic acid conversion to value-added products, Gheorghita Mitran, Adriana Urdă, Mihaela Florea, Octavian Dumitru Pavel, Florentina Neațu, Conferința Națională de Chimie, Ediția XXXVI, 4-7 octombrie 2022, Călimănești-Căciulata, P.S.IV. – 19, Poster

8. Cobalt based spinel oxides, efficient catalysts for both selective oxidation and dehydrogenation reactions, Gheorghita Mitran, European Global Congress on Catalysis,

Chemical Engineering and Technology, 14-15 noiembrie 2022, Roma, Italia, Online, Prezentare orală

9. A new path in the synthesis of Zn modified LDH used in Claisen-Schmidt condensation, Octavian-Dumitru Pavel, Silvana Denisa Mihăilă, Bogdan Cojocaru, Bogdan Ciprian Jurcă, Gheorghita Mitran, Rodica Zăvoianu, Mihai Cosmin Corobea, Ruxandra Bîrjega, Robert Tincu, Vasile I. Pârvulescu, The 13th International Symposium of the Romanian Catalysis Society, RomCat 2022, 22-24 iunie, Băile Govora, România, Poster

Rezumatul etapei:

- Sinteza a opt catalizatori de tipul Co_3O_4 dopați cu diferite cantități de fier ($\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$; $x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$) prin coprecipitarea precursorilor de cobalt și fier cu carbonat de amoniu, utilizând diferite rapoarte molare agent de precipitare la Co și Fe; în prezența sau în absența agenților organici tensioactivi;
- Caracterizarea catalizatorilor $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ prin diferite tehnici cum ar fi: difracție de raze X, microscopia electronică cu baleiaj, spectroscopie IR cu reflectanță difuză, spectroscopie în ultraviolet și vizibil, spectroscopie Raman și spectroscopie de fotoelectroni de raze X;
- Optimizarea condițiilor și elucidarea mecanismului de reacție pentru dehidrogenarea oxidativă a acidului L-malic la acid piruvic precum și pentru hidrogenarea sa la 1,4-butandiol, modificând concentrația acidului malic, solventul, timpul de reacție și temperatura.