

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**Catalizatori pe bază de metale tranziționale derivați din
hidroxizi dubli lamelari pentru hidrodeoxigenarea alcoolului
benzilic**

Doctorand:
Rizescu Claudiu Eduard

Conducător doctorat:
Prof. dr. habil. Marcu Ioan-Cezar

Catalizatori pe bază de metale tranziționale derivați din hidroxizi dubli lamelari pentru hidrodeoxigenarea alcoolului benzilic

Scopul principal al acestei teze de doctorat a fost sinteza, caracterizarea și evaluarea unor noi materiale catalitice pe bază de metale tranziționale, derivate din hidroxizi dubli lamelari (HDL), pentru reacția de hidrodeoxigenare (HDO) a alcoolului benzilic, utilizat ca model de compus oxigenat prezent în biocombustibili.

Hidrodeoxigenarea bio-uleiului rezultat din piroliza biomasei lignocelulozice reprezintă una dintre cele mai promițătoare căi de obținere a biocombustibililor avansați compatibili cu infrastructura existentă pentru carburanți. Diverși catalizatori au fost testați în acest proces; însă, catalizatorii comerciali de tip Co-MoS/Al₂O₃ (sulfurați) suferă de pierderea fazei active (sulfură) și necesită adăugarea de sulf în amestecul de reactanți, iar catalizatorii de tip metal nobil/suport (ex. Pt, Pd), deși eficienți și relativ stabili, sunt extrem de scumpi și, în timp, își pierd activitatea catalitică. În acest context, catalizatorii pe bază de metale tranziționale obținuți din precursori HDL oferă o alternativă atractivă, fiind accesibili ca preț, ușor de preparat și având proprietăți acido-bazice și redox favorabile pentru reacțiile de HDO.

Această teză este structurată în patru capitole. Capitolul 1, Stadiul actual al cercetării, oferă o analiză detaliată a literaturii de specialitate privind biocombustibilii, cu un accent deosebit pe biocombustibilii avansați (de generația a doua) obținuți din biomasă lignocelulozică. Sunt abordate procesele de piroliză rapidă, limitările fizico-chimice ale bio-uleiurilor rezultate, precum și catalizatorii cheie utilizați în procesul de hidrodeoxigenare catalitică. Se discută mecanismele implicate în HDO pentru cele mai importante clase de catalizatori, inclusiv o trecere în revistă a rolului suportului în procesul catalitic, precum și fenomenele de dezactivare și regenerare a catalizatorilor.

Capitolul 2, Metode de caracterizare fizico-chimică și teste catalitice, prezintă tehnicile analitice utilizate pentru caracterizarea materialelor precum și procedura de testare catalitică.

Capitolele 3 și 4 reprezintă partea originală a tezei. Capitolul 3 urmărește prepararea, caracterizarea și testarea catalitică a unei serii de catalizatori MMgAlO derivați din precursori LDH, unde M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu și Zn, cu un raport atomic Mg/Al = 3 și o compoziție de 10 at. % metal de tranziție (raportat la numărul total de cationi). Deoarece catalizatorul CuMgAlO a prezentat cele mai bune performanțe în reacția de HDO a alcoolului benzilic, s-a preparat și investigat o a doua serie de catalizatori Cu(x)MgAlO cu conținut variat de cupru, respectiv 5, 10,

15 și 20 at. % față de cationi și cu un raport Mg/Al fixat la 3. Cel mai performant catalizator a fost Cu(15)MgAlO, care a condus la o conversie de 97 % a alcoolului și o selectivitate de 96 % pentru toluen în condiții de reacție optimizate. S-a demonstrat că speciile de cupru reductibile de pe suprafața catalizatorului sunt implicate în procesul catalitic.

Capitolul 4 extinde studiul prin investigarea influenței raportului molar Mg/Al asupra activității catalizatorilor Cu-MgAlO în HDO de alcool benzilic, incluzând o analiză detaliată a proprietăților structurale și a performanței catalitice. Astfel, s-a preparat o serie de oxizi micști CuMg(Al)O, cu 15 % Cu (procente atomice față de cationi) și rapoarte molare Mg/Al diferite: 0/1, 1/1, 3/1, 5/1 și 1/0, prin coprecipitare urmată de descompunere termică. Materialele rezultate au fost caracterizate printr-o baterie de tehnici și apoi testate în HDO de alcool benzilic. S-a arătat că raportul molar Mg/Al influențează puternic caracteristicile fizico-chimice ale oxizilor micști CuMg(Al)O și, implicit, performanța lor catalitică. Astfel, sistemele care conțin atât Mg, cât și Al s-au dovedit a fi mai active și mai selective decât materialele fără Mg sau fără Al. Mai mult, catalizatorii CuMg(3)AlO și CuMg(5)AlO, obținuți din precursori HDL bine cristalizați, au condus la cel mai bun randament, practic identic, în HDO alcoolului benzilic. Remarcabil, conversia alcoolului benzilic și bazicitatea catalizatorilor din această serie, pe de o parte, și selectivitatea pentru HDO și aciditatea lor, pe de altă parte, urmează același trend, confirmând rolul-cheie jucat de proprietățile acido-bazice ale catalizatorilor în această reacție. Cu toate acestea, modificările structurale și morfologice ale oxizilor micști, însoțite de pierderea cuprului și de scăderea raportului molar Mg/Al în urma testelor catalitice, au condus la o scădere a performanțelor după mai multe cicluri de reacție.

Teza se încheie cu concluzii generale, care sintetizează rezultatele obținute și oferă direcții pentru cercetări viitoare, axate în special pe îmbunătățirea stabilității catalizatorilor, a selectivității și a eficienței utilizării hidrogenului pentru aplicarea la scară industrială în îmbunătățirea bio-uleiurilor.