

**UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE**

REZUMAT

Fragmentarea ligninei pe catalizatori reciclabili multicompenți

Doctorand:

CRISTINA MADALINA OPRIS

Conducător doctorat:

Prof. VASILE I. PARVULESCU

Comisia de doctorat:

Președinte: prof. Camelia BALA

Conducător doctorat: prof. Vasile I. PARVULESCU

Referenți oficiali:

1. prof. Simona Coman, de la Universitatea din Bucuresti
2. prof. Cristian Silvestru, de la Universitatea Babes-Bolyai, Cluj
3. prof. Dan Cascaval, de la Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi”, Iași

2017

Cuprins (corespunzator tezei de doctorat)

Capitolul 1. Studiu bibliografic.....	1
1.1. Biomasa lignocelulozică – materie primă în sinteza compușilor chimici.....	1
1.2. Lignina.....	5
1.2.1. Istoric.....	5
1.2.2. Structura chimică a ligninei.....	Error! Bookmark not defined.
1.2.3. Clasificare.....	Error! Bookmark not defined.
1.3. Conversia catalitică a ligninei.....	Error! Bookmark not defined.
1.3.1. Fragmentarea ligninei prin hidrogenoliză/hidrodeoxigenare.....	Error! Bookmark not defined.
1.3.2. Fragmentarea ligninei prin oxidare.....	Error! Bookmark not defined.
1.3.3. Fragmentarea ligninei în prezența ultrasunetelor.....	Error! Bookmark not defined.
1.3.4. Fragmentarea ligninei prin gazeificare.....	Error! Bookmark not defined.
1.3.5. Influența solventului asupra fragmentării ligninei.....	Error! Bookmark not defined.
Concluzii.....	Error! Bookmark not defined.
Bibliografie.....	Error! Bookmark not defined.
Capitolul 2. Fragmentarea ligninei în prezența catalizatorilor magnetici, reciclabili, de tipul $\text{Co@Nb}_2\text{O}_5\text{@Fe}_3\text{O}_4$	Error! Bookmark not defined.
2.1. Introducere.....	Error! Bookmark not defined.

<u>2.2.</u> Obiective.....Error
! Bookmark not defined.	
<u>2.3.</u> Materiale.....Error!
Bookmark not defined.	
<u>2.4. Sinteza</u> catalizatorilor.....Error!
Bookmark not defined.	
<u>2.4.1. Sinteza nanoparticulelor</u> magnetice.....Error! Bookmark not defined.
<u>2.4.2. Sinteza niobiei și a nanoparticulelor magnetice acoperite cu oxid de</u> niobiu.....Error! Bookmark not defined.
<u>2.4.3. Sinteza nanoparticulelor</u> Co@Nb ₂ O ₅ @Fe ₃ O ₄Error! Bookmark not defined.
<u>2.5. Caracterizarea</u> catalizatorilor.....Error! Bookmark
not defined.	
<u>2.6. Fragmentarea</u> ligninei.....Error! Bookmark
not defined.	
<u>2.7. Analiza produșilor de</u> reacție.....Error! Bookmark not
defined.	
<u>2.8. Rezultate și</u> discuții.....Error! Bookmark
not defined.	
<u>2.8.1. Caracterizarea</u> catalizatorilor.....Error! Bookmark not
defined.	
<u>2.8.2. Comportamentul</u> catalitic.....Error! Bookmark not
defined.	
<u>Concluzii.....</u>Er
ror! Bookmark not defined.	
<u>Bibliografie.....</u>Err
or! Bookmark not defined.	

Capitolul 3. Fragmentarea ligninei în prezența catalizatorilor multifuncționali de tipul
Re@Co@Nb₂O₅@Fe₃O₄: rolul compoziției și a metodei de depunere a
reniului..... **Error! Bookmark not defined.**

<u>3.1.</u> <u>Introducere</u>	Error!
Bookmark not defined.	
<u>3.2.</u> <u>Materiale</u>	Error!
Bookmark not defined.	
<u>3.2.1. Sinteza</u> <u>caracterizatorilor</u>	Error!
Bookmark not defined.	
<u>3.2.2. Caracterizarea</u> <u>catalizatorilor</u>	Error! Bookmark not defined.
defined.	
<u>3.3. Rezultate</u> <u>catalitice</u>	Error!
Bookmark not defined.	
<u>3.4. Observații</u> <u>generale</u>	Error! Bookmark not defined.
Bookmark not defined.	
<u>Concluzii</u>	Error! Bookmark not defined.
Bookmark not defined.	
<u>Bibliografie</u>	Error! Bookmark not defined.
Bookmark not defined.	
<u>Capitolul 4. Fragmentarea ligninei în prezența catalizatorilor magnetici, reciclabili, de tipul</u> <u>Re@SiO₂@Fe₃O₄</u>	Error! Bookmark not defined.
Bookmark not defined.	
<u>4.1.</u> <u>Introducere</u>	Error!
Bookmark not defined.	
<u>4.2.</u> <u>Materiale</u>	Error!
Bookmark not defined.	
<u>4.3. Sinteza</u> <u>catalizatorilor</u>	Error!
Bookmark not defined.	
<u>4.4. Caracterizarea</u> <u>catalizatorilor</u>	Error! Bookmark not defined.
defined.	
<u>4.5. Caracterizarea</u> <u>ligninei</u>	Error! Bookmark not defined.
defined.	

<u>4.6. Fragmentarea ligninei</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>4.7. Măsurători analitice</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>4.8. Rezultate și discuții</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>4.8.1. Caracterizarea catalizatorilor</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>4.8.2. Caracterizarea tipurilor de lignină investigate</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>4.8.3. Fragmentarea ligninei în prezența catalizatorilor sintetizați</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>Concluzii</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>Bibliografie</u>	Error! Bookmark not defined.

Capitolul 5. Reacții ale moleculelor model ale ligninei, în prezența catalizatorilor magnetici, de tipul

Re@Co@Nb₂O₅@Fe₃O₄.....**Error! Bookmark not defined.**

<u>5.1. Introducere</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>5.2. Utilizarea 3,4-dihidroxibenzaldehidei ca studiu de caz pentru evidențierea reacțiilor de repolimerizare în prezența catalizatorilor investigați</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>5.2.1. Influența metodei de sinteză a catalizatorului</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>5.2.2. Influența stratului de protecție al particulelor magnetice</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>5.2.3. Influența concentrației de metal – reniu și/sau cobalt</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>5.3. Utilizarea guaiacolului ca studiu de caz pentru evidențierea reacțiilor de repolimerizare în prezența catalizatorilor investigați</u>	Error! Bookmark not defined.

<u>5.3.1. Influența metodei de sinteză a catalizatorului</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>5.3.2. Influența stratului de protecție al particulelor magnetice</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>5.3.3. Influența concentrației de metal – reniu și/sau cobalt</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>5.4. Influența adăugării acidului octanoic asupra fragmentării ligninei în prezența catalizatorilor investigați</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>5.4.1. Influența compoziției catalizatorului - influența acoperirii particulelor magnetice</u> ..	Error! Bookmark not defined.
<u>5.4.2. Influența compoziției catalizatorului - influența metodei de sinteză a catalizatorilor</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>5.4.3. Influența concentrației de metal – reniu și/sau cobalt</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>5.4.4. Influența prezenței acidului octanoic asupra fragmentării ligninei</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>Concluzii</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>Bibliografie</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>Concluzii generale</u>	Error! Bookmark not defined.

Introducere

Scopul acestei teze este acela de a identifica structuri catalitice capabile să producă o fragmentare avansată a ligninei spre monomeri. Pentru a se îndeplini acest obiectiv s-au urmărit: i) sinteza de catalizatori magnetici, bifuncționali - ușor separabili și recuperabili din mediul de reacție și asigurarea caracterului acid și metalic necesar scindării legăturilor C-O și C-C; ii) caracterizarea completă a catalizatorilor prin tehnici complementare: BET, XRD, H₂-TPR, XPS, TEM, HADAF, Raman, H₂-TPD, NH₃-DRIFT – cu scopul optimizării sintezei acestora; iii) testarea catalizatorilor obținuți în reacții de fragmentare a ligninei; iv) identificarea și cuantificarea produșilor de fragmentare ai ligninei; v) testarea diferitelor tipuri de lignină, în prezența catalizatorilor obținuți; vi) investigarea reacțiilor la care participă compușii model ai ligninei.

Lucrarea este alcătuită din 5 capitole, primul reprezentând o analiză a datelor de literatură în acest subiect, iar celelalte 4 capitole prezentând rezultatele experimentale.

Capitolul 1

Energia provenită din biomasă este una dintre primele forme de energie utilizate. Din cele mai vechi timpuri, biomasa s-a folosit pentru a satisface diverse necesități, pornind de la hrană și încălzirea spațiilor de locuit. Mai de curând, a fost folosită și pentru generarea energiei electrice și realizarea de sinteze chimice în diverse etape ale proceselor industriale [1]. A urmat o etapă de tranziție în care economia s-a bazat pe materii neregenerabile, fapt care a creat o dependență puternică de resursele fosile [2]. Utilizarea necontrolată a acestor resurse a avut drept efect diminuarea majoră a rezervelor naturale, încălzirea globală, poluarea mediului, etc. [1]. Dincolo de aceste efecte negative, petrolul continuă să reprezinte o sursă de energie importantă datorită modului în care se realizează exploatarea, transportul și valorificarea acestuia. Petrolul însuși reprezintă rezultatul biodegradării biomasei în termen lung (până la 200 de milioane de ani). Întrucât acest proces de formare este extrem de lent, iar rezervele sunt finite, tranziția către materii prime regenerabile s-a impus ca obligatorie [3].

Termenul de biomasă a fost introdus pentru prima dată în literatură în anul 1934, în Journal of Marine Biology Association de către cercetătorul rus Bogorov. La modul general,

biomasa este definită ca materia care derivă direct sau indirect din plante și este utilizată ca energie sau materie primă [4]. Frațiunile principale selectate din biomasă pot fi grupate în trei categorii principale: materiale lignocelulozice sau biomasă lemnoasă (extrase din partea neeligibilă a biomasei: bagasă, coceni de porumb, iarbă, lemn), zaharuri amorfe (amidon, glucoză) și trigliceride (uleiuri vegetale) [4]. Lignoceluloza reprezintă elementul structural cheie al plantelor, fiind formată din trei componente principale: celuloză (38-50%), lignină (15-30%) și hemiceluloză (23-32%) [5].

Lignina este un compus polimeric tridimensional prezent în spațiile dintre celule oferind rezistență țesutului vegetal [6]. Structural, acest polimer este constituit din trei monolignoli principali: alcoolul p-cumarilic, alcoolul coniferilic și alcoolul sinapilic. Această structură a fost confirmată, prin retrosinteză, de polimerizarea enzimatică [7]. Extractia ligninei din biomasă este cunoscută ca delignificare și presupune dezintegrarea materialului lignocelulozic în componente fibroase [8]. În funcție de natura solventului, procesele chimice de delignificare se împart în două categorii principale, și anume cele care utilizează solvenți organici [9] și cele care utilizează solvenți apoși [10]. La rândul lor, procesele chimice de delignificare apoase includ delignificarea alcalină (Kraft pulping) și delignificarea în prezență de sulfat. Prin delignificarea chimică se realizează separarea selectivă a ligninei fără degradarea carbohidraților [11].

Fragmentarea ulterioară a ligninei îi poate conferi calitatea de materie primă pentru obținerea de compuși aromatici și chiar hidrocarburi. Structura polifenolică, foarte stabilă din punct de vedere chimic, implică condiții energice de reacție pentru fragmentare. În același timp, conținutul ridicat în oxigen împiedică utilizarea directă a produșilor obținuți prin depolimerizare ca substituenți sau aditivi ai combustibililor tradiționali [12].

Până în prezent, fragmentarea ligninei a fost realizată considerând în principal trei strategii:

1. Combustia ligninei cu obținerea gazului de sinteză, urmată de sinteza Fisher-Tropsch [13,14];
2. Piroliza rapidă (flash pyrolysis) cu producția de bioulei [15, 16]
3. Hidrogenoliza, cu formarea unui cocktail de unități monomerică și/sau oligomerică [17-20].

Primele două căi de conversie ale ligninei se caracterizează prin condiții de lucru mai severe, fapt care prezintă mai multe dezavantaje: i) consum de energie care poate ajunge până la

60% din conținutul energetic al biomasei, ii) generează apariția reacțiilor secundare. Aceste reacții sunt consecința recombinației radicalilor care conduc la formarea unor legături carbon-carbon noi, având ca rezultat producerea cocsului [21].

Alte procedee chimice de modificare a ligninei sunt hidroliza și oxidarea în timp ce modificarea biochimică include oxidarea și conversia microbiană. Exceptând gazeificarea și piroliza toate celelalte direcții solicită prezența unui catalizator. De aceea, maximizarea activității catalizatorului în condiții cât mai blânde posibil este extrem de importantă. Utilizarea unor tehnici neconvenționale, precum microundele, ultrasunetele sau lucrul în solvenți modificați, precum organosolvenții, poate avea o contribuție importantă în aceste procese [18].

Reacțiile de repolimerizare reprezintă un impediment în procedeele chimice de fragmentare. Pentru eliminarea acestora s-au propus soluții de protejare a grupărilor funcționale reactive. În cazul ligninei, funcție de tratamentul aplicat, acestea pot fi grupări hidroxil, fenolice sau acide. Compușii cu care se pot realiza aceste tratamente pot fi organici sau anorganici (acidul boric pentru protejarea grupărilor OH sau cu alcooli/fenoli (pentru protejarea acizilor) [22].

Primele studii în cataliză heterogenă privind hidrogenoliza ligninei au fost raportate în 1938 de către Harris și Adkins care au utilizat un catalizator pe bază de cupru și crom folosind drept substrat lignina din lemn de plop [23]. Ulterior, rolul catalizatorului s-a diversificat și aplicația acestuia a fost extinsă.

Fragmentarea ligninei sau a biouleiului prin hidrogenoliză/hidrodeoxigenare catalitică conduce la compuși fenolici sau cetone ciclice din care se pot obține rășini, solvenți, levoglucosan și levoglucosenonă [23] sau hidrocarburi aromatice [24]. Fragmentele rezultate se pot utiliza și pentru producția de combustibili [25]. Reactivitatea compușilor chimici care conțin oxigen față de hidrogenare/hidrogenoliză diferă în funcție de natura grupărilor funcționale. În plus, în timpul acestor procese pot apărea reacții concurente care conduc la descompunerea termică până la CO, CO₂ și H₂O [26].

Catalizatorii utilizați în reacțiile de hidrodeoxigenare trebuie să îndeplinească o serie de caracteristici [27]:

- activitate ridicată pentru reacțiile de hidrodeoxigenare – cu efect direct asupra scăderii dimensiunii reactorului și creșterii randamentului;

- rezistență la cocsare și capacitate de a reduce formarea acestuia – cu efect direct asupra scăderii timpului între operațiile de regenerare;
- stabilitate ridicată în prezența apei;
- stabilitate termică care să permită regenerarea prin procese simple, cum ar fi tratamentul în aer sau abur la temperaturi ridicate;
- rezistență la otrăvuri – cu efect direct asupra timpului de viață al catalizatorului [27];

Hidroliza catalitică este un proces dependent de condițiile de reacție și de structura inițială a ligninei. Poate avea loc în mediu acid sau bazic, folosind ca materie primă lignina sau compuși model și se consideră că are loc pe baza ruperii legăturilor eterice [21, 28-31]. Alte strategii abordate în fragmentarea ligninei sunt hidroliza enzimatică [32, 33] și degradarea microbiană anaerobă [34]. Oxidarea catalitică [35, 36] reprezintă o altă direcție abordată în același scop de fragmentare avansată.

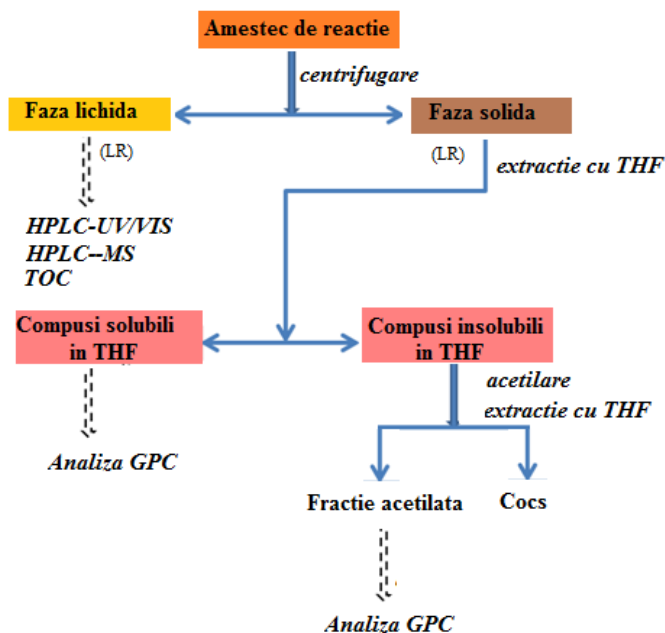
Rolul solventului în aceste procese este foarte important, indiferent de strategia abordată. Solventul influențează direct mecanismul reacției de fragmentare a ligninei [21], fapt confirmat prin investigarea unei multitudini de solvenți, precum apa [36], solvenții organici [37] sau solvenții supercritici (metanol/etanol) [38, 39].

Capitolul 2

Scopul general al studiului efectuat în acest capitol a fost investigarea catalizatorilor superparamagnetici în reacția de fragmentare a ligninei în fază lichidă. Pentru a fi atins acest obiectiv, nanoparticule magnetice au fost încapsulate într-un strat de oxid de niobiu, cu rol dublu de a proteja nanoparticulele magnetice și de a genera funcția acidă. Pe compozitul rezultat s-au depus nanoparticule de cobalt în scopul inducerii funcției catalitice specifice hidrogenolizei legăturii C-C. Cobaltul a fost raportat în literatură pentru activitatea sa în reacția de hidrogenoliză atât a legăturilor C-C, cât și C-O [40-43], iar oxidul de niobiu pentru proprietățile catalitice în reacțiile din mediu apos (aciditate, activitate, stabilitate și insolubilitate) [44]. Nb₂O₅ prezintă centrii acizi Lewis și Bronsted. Ca suport, poate conduce la interacții puternice între metal și suport (SMI), care pot furniza centrii activi pentru hidrogenarea catalitică [45]. Pentru elucidarea proprietăților catalitice compozitele Co@Nb₂O₅@Fe₃O₄ au fost caracterizate prin tehnici diferite, precum: măsurători ale suprafeței specifice, XRD, spectroscopie Raman și spectroscopie NH₃-DRIFT, XPS și Mössbauer și microscopie electronică (TEM, HRTEM, HADAF, EDX).

Lignina utilizată în procesul de fragmentare a fost extrasă prin procedeul acid [46] din *Mischanthus X Giganteus* (cultivată în România, în zona Sfântu Gheorghe și a fost recoltată în septembrie 2014). Fragmentarea ligninei s-a realizat într-o autoclavă de 16 mL (de la Hell), sub agitare continuă, folosind o cantitate de catalizator între 10 și 20 mg și diferite rapoarte molare lignină/catalizator (cuprinse între 8.4 și 67.2), dispersate în 5 mL apă sau solvent organic (metanol, etanol sau 1,4-dioxan). Reacțiile s-au realizat la temperaturi cuprinse între temperatura camerei și 230°C și la presiuni pornind de la 2 până la 20 bar H₂, pentru un timp de reacție cuprins între 1.5 – 24 h. Reactanții au fost introduși în autoclavă sub atmosferă inertă, în prezența azotului, după care autoclava a fost spălată cu hidrogen de câteva ori înainte de aducerea la presiunea la care s-a realizat reacția.

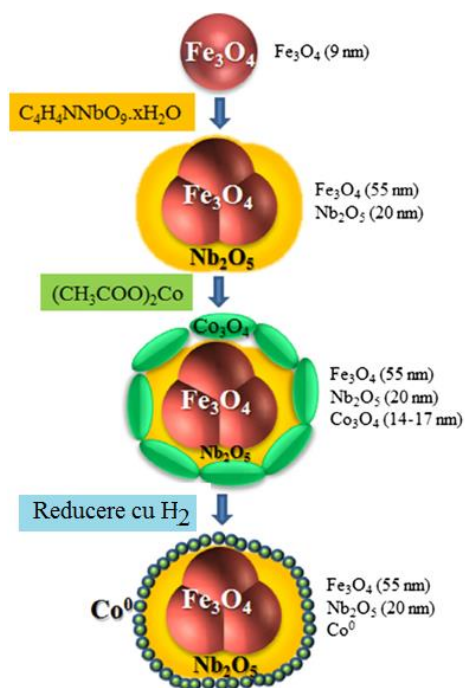
Măsurătorile analitice pentru identificarea și cuantificarea fragmentelor rezultate în urma depolimerizării ligninei s-au realizat atât în fază lichidă, cât și în fază solidă. Analiza fragmentelor rămase în faza solidă (lignină reziduală – LR) a fost realizată după extracția cu THF în următoarele condiții: faza solidă a fost separată, din amestecul de reacție, prin centrifugare, apoi solidul a fost uscat la 70°C, sub vid, până când s-a obținut o masă constantă. Peste solidul uscat s-a adăugat 1 mL THF și amestecul s-a agitat timp de o oră. Cele două faze obținute au fost separate prin centrifugare și faza solidă rezultată (LR insolubilă în THF) a fost acetilată, în timp ce faza lichidă (LR solubilă în THF) a fost filtrată și analizată la GPC (Schema 1).



Schema 1. Pretratamentul și analiza amestecului de reacție

Analiza acestor faze s-a realizat prin GPC utilizând un aparat Agilent Technologies (model 1260) echipat cu două coloane (Zorbax PSM 60-S, 6.5 x 250 mm, 5 µm and Polargel-M, 300 x 7.5 mm) și o unitate care permite detecția multiplă (260 GPC/SEC MDS conține detectorii RID, LS și VS). Condițiile de lucru la GPC au fost setate la valori optime, rezultând în utilizarea tetrahidrofurului ca fază mobilă cu un debit de 1 mL/min. Sistemul GPC a fost calibrat folosind standarde din polistiren, cu mase cuprinse în seria 162-1.000.000 g/mol, oferind o bună acuratețe a măsurătorilor pentru compuși cu MW>1000. Valorile medii ale maselor moleculare pentru fragmentele de lignină obținute au fost calculate pe baza cromatogramelor GPC.

Coroborarea rezultatelor obținute din caracterizarea catalizatorilor oferă o imagine completă a structurii catalizatorilor de tipul x%Co@Nb₂O₅@Fe₃O₄ (Schema 2).



Schema 2. Etape ale sintezei catalizatorilor Co@Nb₂O₅@Fe₃O₄

Miezul magnetic al catalizatorilor este format din nanoparticule magnetice cu o mărime medie de 10 nm. Măsurătorile Mössbauer au arătat că aceste particule sunt compuse dintr-un amestec de magnetită și maghemită. Depunerea ulterioară a niobiei produce un compozit magnetic de tipul Nb₂O₅@Fe₃O₄, generat prin fuzionarea particulelor. Formarea compozitelor a fost demonstrată atât prin difracție de raze X, cât și prin măsurători ale suprafeței specifice, dar și imagini TEM. Oxidul de niobiu din aceste materiale există ca un strat amorf continuu, care

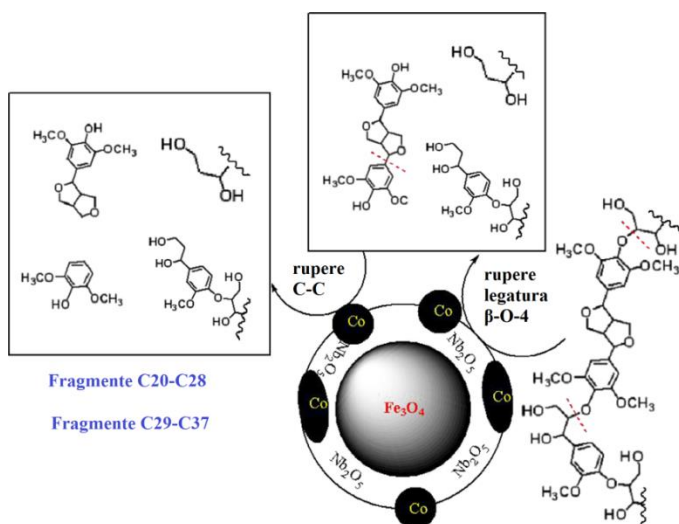
acoperă miezul magnetic. Acest fapt a fost demonstrat prin analize Raman, XRD și microscopie TEM. În final, depunerea cobaltului a condus la formarea de nanoparticule Co_3O_4 . Reducerea acestor particule cu hidrogen conduce la nanoparticule reduse de cobalt cu dimensiuni foarte mici (confirmat prin măsurători XRD și HADAF). Caracterizarea catalizatorilor a mai confirmat proprietățile bifuncționale generate prin asocierea centrilor acizi Lewis și Brønsted aflați pe suprafața niobiei cu nanoparticulele de cobalt fin dispersate.

Nanoparticulele magnetice au prezentat activitate catalică în reacția de fragmentare conducând la o conversie de 15%. Acest comportament poate fi asociat cu prezența maghemitei, care reprezintă o structură defectată, derivată a magnetitei. Fragmentarea în prezența acestor particule a condus numai la fragmente mari C38-C40. Prin comparație cu Fe_3O_4 , niobia este mai puțin activă (conversie 5%), o parte din lignină rămânând complet netransformată. Prezența acidității permite fragmentarea ligninei în prezența acestui oxid până la fragmente mici (randamentele în fragmentele C20-C28 ajungând până la 40%). Comportamentul catalitic al compozitului $\text{Nb}_2\text{O}_5@Fe_3O_4$ este apropiat de cel al Nb_2O_5 (conversie de 7% și o distribuție similară a produșilor de reacție). Prin utilizarea $\text{Nb}_2\text{O}_5@Fe_3O_4$ drept catalizator rezultă și o fază solidă care conține fragmente cu masă moleculară foarte mare. Activitatea catalizatorilor de tipul $\text{Co}@Nb_2O_5@Fe_3O_4$ în această reacție se datorează implicării centrilor acizi ai niobiei și a centrilor metalici ai cobaltului, combinând capacitatea niobiei de a cataliza hidroliza acidă a legăturilor $\beta\text{-O-4'}$ cu afinitatea cobaltului de a facilita ruperea legăturii C-C prin hidrogenoliză. Catalizatorii cu această compoziție au permis transformarea a mai mult de jumătate din lignină ($C_p = 53\%$) în fragmente mici (peste 90% fragmente C20-C28 și C29-C37). Performanța acestor catalizatori depinde de concentrația metalului depus și de condițiile de reacție (temperatură, presiune de H_2).

Optimizarea compoziției catalizatorului a condus la concluzia că 4%wt Co reprezintă concentrația optimă. Utilizarea acestui catalizator permite o selectivitate de peste 96% în fragmente C20-C28 și C29-C37. Acest comportament optim corespunde unei dimensiuni de particulă pentru Co_3O_4 de aproximativ 17 nm și unui raport $\text{Co}^0/\text{Co}^{2+}$, măsurat prin XPS, de 0.21. Concentrații mai mari de cobalt conduc la particule cu dimensiuni și raporturi $\text{Co}^0/\text{Co}^{2+}$ mari.

Pe baza acestor rezultate se poate particulariza mecanismul de fragmentare al ligninei în prezența catalizatorilor investigați în acest studiu prin secvențele incluse în Schema 4.

Mecanismul de reacție prezentat participarea a două reacții paralele: hidroliza legăturilor β -O-4' care este catalizată de niobia din stratul subțire și hidrogenoliza legăturilor C-C care are loc în prezența cobaltului. Acest tandem conduce la formarea fragmentelor C20-C28 și este urmată de dimerizarea acestor entități. Mecanismul de fragmentare propus în Schema 3 a fost confirmat și prin spectrele ^1H - ^{13}C -HMQC colectate.



Schema 3. Mecanismul de fragmentare a ligninei în prezența catalizatorilor $\text{Co@Nb}_2\text{O}_5\text{@Fe}_3\text{O}_4$

În concluzie, adăugarea cobaltului a generat catalizatori de tipul $\text{Co@Nb}_2\text{O}_5\text{@Fe}_3\text{O}_4$, capabili să depolimerize eficient lignina. Acest comportament se bazează pe capacitatea niobiei de a cataliza hidroliza acidă a legăturilor β -O-4' și pe cea a cobaltului de a rupe legăturile C-C prin hidrogenoliză. Optimizarea testelor catalitice a condus la concluzia că pentru cobalt concentrația optimă este de 4 wt%. În prezența acestui catalizator, la 180°C și 10 atm hidrogen s-a obținut o conversie de 53% și o selectivitate de 96% în fragmente C20-C28 și C29-C37. Catalizatorii investigați au fost complet reciclabili, fapt demonstrat în șase cicluri succesive de reacție. Analizele ICP-OES nu au confirmat apariția leachingului pentru elementele incluse în compoziția catalizatorului.

Capitolul 3

Hidrodeoxigenarea este o metodă folosită pentru îndepărtarea oxigenului în prezența unei presiuni de hidrogen ridicate (4-10 bar) și la temperatură relativ ridicată ($300\text{-}500^\circ\text{C}$) [47]. În

timp, această reacție a fost investigată în prezența diferitelor metale tranziționale. Principalul dezavantaj al utilizării acestora îl reprezintă dezactivarea catalizatorului datorată formării cocsului în cantitate mare, instabilității hidrotermale și a sinterizării catalizatorului [48]. De aceea, identificarea unor catalizatori noi mai stabili, reciclabili, cu activitate și selectivitate în direcția obținerii produșilor doriți este imperioasă. Acest obiectiv poate fi însă atins doar prin combinarea centrilor activi ai suportului cu cei ai promotorului [49].

Dintre metalele utilizate pentru acest tip de reacții, reniul este cunoscut pentru abilitatea sa de a cataliza scindarea legăturilor heteroatomice X-C [50-52], dar și drept catalizator de hidrogenare selectiv [53-57]. De asemenea, utilizarea reniului favorizează reacții care pot scinda legăturile aromatice C-C și C-H [58]. O altă proprietate remarcabilă a oxidului de reniu este capacitatea sa de a reduce selectiv grupările carboxil fără să afecteze nucleul aromatic [59].

Utilizarea reniului drept catalizator activ (specie activă dispersată pe suport) [60] se bazează pe două efecte: (i) captarea speciilor prin chemosorbție puternică, (ii) capacitatea de a interacționa cu un al doilea metal existent în structura catalizatorului facilitând dispersia acestuia cu formare de specii catalitice mai mici și mai active [61]. Reniul prezintă activitate pentru hidrogenoliza legăturii C-O [62], dar prezintă și dezavantajul volatilității ridicate [63].

Literatura atribuie activitatea și selectivitatea catalizatorilor bimetalici care conțin reniu scăderii valorii entalpiei de adsorbție a hidrogenului pe suprafața sa, fapt care favorizează desorbția produșilor lăsând mai mulți centrii accesibili pentru reacțiile catalitice [64].

Așa cum s-a menționat mai sus, de obicei, reniul este utilizat împreună cu un al doilea metal tranzițional sau nobil (Rh, Ru, Pt sau Pd), depuse pe un suport adecvat (C, SiO₂ și Al₂O₃). Astfel, reniul se folosește drept promotor pentru catalizatorii platină/carbon în reacția de conversie a glicerolului, fapt care sugerează că prezența sa facilitează hidrogenoliza legăturilor C-O datorită abilității de a se lega preferențial de grupările hidroxil [65,66]. Apoi, aceste specii interacționează într-o etapă secundară cu hidrogenul adsorbit disociativ și activat de cel de-al doilea metal nobil [67,68], rezultând într-o îmbunătățire atât a selectivității, cât și a activității [59]. Efectul acidității Lewis exercitată de reniu în hidrogenoliza compușilor oxigenați a fost demonstrat prin creșterea selectivității indusă de prezența catalizatorilor bimetalici reniu-ruteniu [49]. Rolul suportului este, de asemenea important pentru atingerea unei activități ridicate prin controlul dimensiunii particulelor [53]. Suportul contribuie, de asemenea, la îmbunătățirea stabilității și duratei de viață a catalizatorului, precum și a selectivității. Acesta reprezintă și

motivul pentru care mulți catalizatori de reformare utilizează reniul ca promotor pentru platina depusă pe alumină [69].

Scopul studiului prezentat în acest capitol a fost de a determina rolul reniului ca promotor pentru reacția de fragmentare a ligninei în prezența catalizatorilor $\text{Co@Nb}_2\text{O}_5\text{@Fe}_3\text{O}_4$, conținând drept miez magnetic magnetita. Investigarea mecanismului de reacție în prezența acestor catalizatori în procesul de fragmentare a ligninei, a reprezentat un al doilea obiectiv.

Catalizatorii preparați conțin pori suficient de largi pentru a permite accesul fragmentelor de lignină la centrul activ. În aceste condiții, depunerea reniului și a cobaltului, în concentrații totale de metal mai mari de 7% nu produce diferențe semnificative în proprietățile texturale ale catalizatorilor, indiferent de metoda de depunere a reniului. Atât cobaltul, cât și reniul prezintă un grad ridicat de dispersie. Depunerea clorurii de reniu prin impregnare sau prin precipitare nu influențează structura catalizatorilor $\text{Co@Nb}_2\text{O}_5\text{@Fe}_3\text{O}_4$ sau a miezului magnetic care rămâne neafectat. Caracterizările efectuate au demonstrat că stratul foarte subțire de oxid de niobiu este capabil să protejeze magnetita. În schimb, pornind de la perrenat de amoniu, drept precursor, s-au identificat modificări ale suportului și formarea, pe lângă Fe_3O_4 a unei noi faze, care conține specii metalice. Acest fapt a fost confirmat prin analiza XPS. Creșterea concentrației de reniu conduce la modificarea raportului atomic Re/Fe confirmând rolul catalitic al reniului în acest proces. Aceeași analiză XPS a arătat că după reducerea cu hidrogen, reniul este prezent în diferite stări de oxidare. Probele preparate prin metodele ImC și ImA au prezentat un grad mai ridicat de reducere, iar scăderea conținutului de cobalt a avut drept efect creșterea conținutului de reniu redus. Pentru catalizatorii preparați prin PP, nu s-a observat prezența reniului metalic, deși au fost reduși în aceleași condiții. Ca și în cazul reniului, analiza XPS a cobaltului a indicat prezența unui amestec de specii oxidate și reduse. Probele preparate prin ImC și ImA par să prezinte un grad mai ridicat de reducere, dar scăderea concentrației de cobalt corespunde unei cantități mai mici de cobalt redus.

Aceste rezultate au fost confirmate și prin analize H_2 -TPR, NH_3 -TPD și TEM. Profilele H_2 -TPR au confirmat creșterea cantității de hidrogen chemosorbit pentru probele ImC și ImA, în timp ce adsorbția amoniacului a arătat o creștere a acidității pentru catalizatorii preparați prin metoda PP. De asemenea, profilele acestor probe au corespuns desorbției la temperaturi ridicate, confirmând astfel prezența unor acizi mai puternici.

Testele catalitice au demonstrat o corelație bună cu caracteristicile structurale, confirmând rolul compoziției și al metodei de depunere a reniului. Astfel, catalizatorii sintetizați prin impregnare (ImC) sau precipitare-depunere (PP), pornind de la clorură de reniu au prezentat o activitate catalitică superioară celor preparați prin impregnare pornind de la perrenat de amoniu (ImA). Din punct de vedere structural, aceasta corespunde catalizatorilor în care reniul coexistă în diferite stări de oxidare (inclusiv Re(0)), alături de cobalt. Rolul reniului în fragmentarea ligninei este evident. În capitolul anterior s-a arătat că în prezența catalizatorilor monometalici de tipul Co@Nb₂O₅@Fe₃O₄ s-a obținut un randament maxim de 40% pentru fragmentele solubile în apă, la o concentrație a cobaltului de 4%wt. Adăugarea reniului a condus la creșterea randamentului în fragmente mici (LF), însoțită de recuperarea completă a catalizatorului. Compararea dintre catalizatorul bimetalic 3%Re@2%Co@Nb₂O₅@Fe₃O₄ și cei monometalici cu 3%wt Re și 2%wt Co, în condiții similare de reacție a indicat existența unui efect sinergetic datorat prezenței celor două metale. Catalizatorul bimetalic a condus la un randament în LF de 85%, care este mai mare decât suma randamentelor obținute în prezența catalizatorilor monometalici individuali (Figura 1).

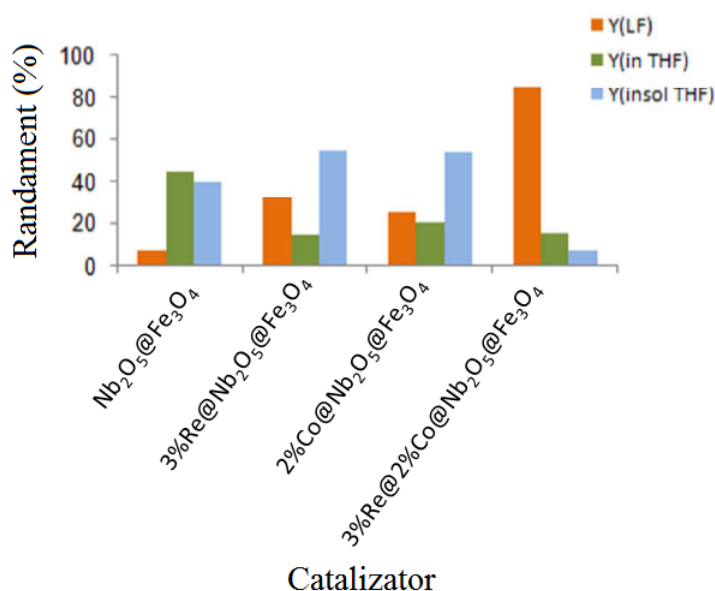
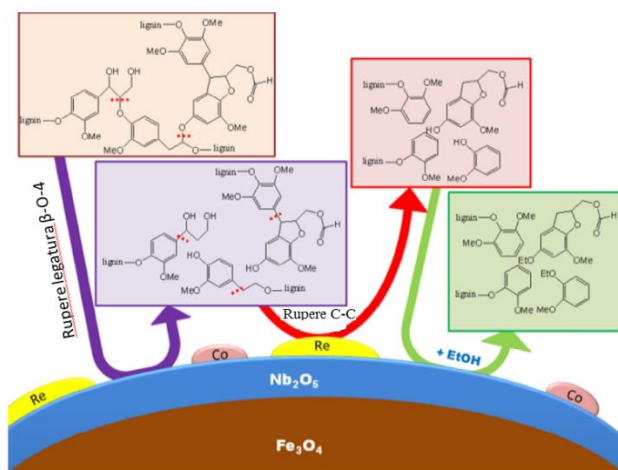


Figura 1. Evaluarea comportamentului catalitic, în funcție de compoziție, pe baza distribuției fragmentelor obținute din lignină: compuși solubili în apă (Y(LF), portocaliu), solubili în THF (Y(in THF), verde), insolubili în THF (Y(insol THF), albastru). Axa x reprezintă compoziția catalizatorilor (0.02 g catalizator, 0.01g lignină, 2.5 mL H₂O, 180°C, 10 bar).

Studii recente urmărind rolul reniului în activarea platinei pentru reformarea glicerolului prin hidrogenoliză au demonstrat că reniul activează legătura C-O atunci când acesta se află, în formă dispersată, în apropierea platinei [70]. Aceste specii se presupune că acționează drept centri acizi Bronsted [71]. În acest studiu, niciunul dintre catalizatorii investigați nu a prezentat centri acizi Bronsted. Indiferent de concentrația de metale depuse, catalizatorii sintetizați au prezentat doar centri Lewis, de diferite tării (slabi, medii și, respectiv tari). Distribuția centrilor este influențată de concentrația metalului și de metoda de depunere a reniului. Analiza XPS a arătat că dintre catalizatorii investigați, cei din seria ImC sunt cei mai activi și conțin reniu metalic. Astfel, sinergismul dintre speciile metalice oxidate și reduse ale reniului și cobaltului permite catalizatorilor să manifeste o activitate ridicată în producerea fragmentelor solubile cu masă moleculară mică. Acest efect pozitiv este însă limitat la o concentrație maximă de 3%wt din fiecare element. Concentrații mai ridicate au prezentat un efect negativ în ceea ce privește fragmentarea ligninei.

Coroborând aceste rezultate s-a propus mecanismul prezentat în Schema 4. Condițiile de reacție (solventul, temperatura de reacție, presiunea, volumul de reacție) au contribuit la optimizarea parametrilor de reacție, în scopul obținerii unei fragmentări avansate a ligninei.



Schema 4. Mecanismul de fragmentare a ligninei în prezența catalizatorilor multifuncționali Re@Co@Nb₂O₅@Fe₃O₄: Reniul catalizează ruperea legăturii C-C, în timp ce Nb₂O₅ contribuie la ruperea legăturii β-O-4, iar fragmentele rezultate sunt stabilizate în prezența etanolului.

Depunerea reniului și cobaltului pe Nb₂O₅@Fe₃O₄ a condus la obținerea unor catalizatori multifuncționali în care prezența magnetitei asigură recuperarea catalizatorilor la sfârșitul

reacției, niobia și reniul furnizează aciditatea necesară scindării grupărilor eterice, în timp ce cobaltul și reniul contribuie la hidrogenoliza legăturilor C-O și hidrocracarea legăturilor C-C. Catalizatorii astfel obținuți au prezentat o dimensiune a particulelor de ordinul zecilor de nanometri și pori suficient de largi pentru a permite accesul fragmentelor de lignină la suprafața activă. A fost evidențiată cooperarea dintre reniu și cobalt în procesul de reducere a celor două metale. Prezența cobaltului favorizează distribuția reniului în starea de oxidare optimă acestui proces. Distribuția reniului se corelează cu procedura de depunere.

Testarea catalizatorilor din seriile ImC, ImA și PP în fragmentarea ligninei a confirmat rolul caracteristicilor structurale. Catalizatorii din seria ImC au prezentat o activitate catalitică superioară prin comparație cu cei preparați prin metodele ImA și PP. În această serie, catalizatorul 3%Re@2%Co ImC a condus la o conversie mai avansată a ligninei (randament de 85% în LF, 15.5 % randament în LR solubilă în THF și 14.5% randament în LR insolubilă în THF). Cu excepția catalizatorului 3%Re@2%Co ImC, pentru ceilalți catalizatori din seriile ImC și ImA, în faza lichidă, predomină compuși cu mase moleculare cuprinse între 400 și 600 Da. În schimb, catalizatorii preparați prin PP au condus la o fragmentare mai avansată a ligninei, obținându-se fragmente cu mase moleculare cuprinse între 200 și 400 Da. Aceste rezultate au confirmat sinergismul dintre aciditatea specifică indusă de speciile de reniu din catalizatori și participarea metalelor reduse. În faza solidă, pentru toți catalizatorii testați s-a observat prevalența compușilor cu mase moleculare cuprinse între 400 și 1000 Da.

Solventul are un rol important deoarece este responsabil cu transportul fragmentelor. Utilizarea etanolului a condus la cele mai bune randamente.

O altă caracteristică importantă a acestor catalizatori o reprezintă recuperarea completă prin aplicarea unui magnet exterior, urmată de simpla spălare cu apă. S-a observat că pot fi reutilizați în șase cicluri de reacție fără modificarea activității sau selectivității.

Capitolul 4

În capitolul 3, s-a arătat că utilizarea nanoparticulelor magnetice poate asigura recuperarea catalizatorilor, în timp ce reniul, oxidul de niobiu și cobaltul conferă funcțiile catalitice. Caracterul acid al reniului este atribuit acidității Bronsted a atomilor de reniu

hidroxilați proveniți din legăturile Re-O. Rezultatul este formarea unor grupări O-H, precum și o afinitate de electroni ridicată pentru baza conjugată [72]. Aciditatea catalizatorilor pe bază de reniu este, de asemenea, influențată de interacția metal – suport și de dispersia speciilor metalice active [73]. De asemenea, interacția dintre oxizii reniului și un metal secundar influențează proprietățile de suprafață ale materialelor catalitice [74].

În consecință, utilizarea reniului în catalizatori bifuncționali a condus la o creștere a activității față de reacțiile de rupere ale legăturii C-O și la hidrogenarea acizilor carboxilici, fapt în concordanță cu caracterul său oxofilic. Hidrogenarea a 2-metoxifenolului este un exemplu care ilustrează această capacitate a reniului [75]. În același timp, reniul metalic acționează drept acid Lewis datorită ocupării în grad redus a benzii d [76].

Pe baza rezultatelor obținute anterior [77,78] și ținând cont de activitatea catalitică, intrinsecă a reniului, scopul acestui capitol a fost acela de optimizare a catalizatorului prin depunerea reniului pe un centru magnetic încorporat într-un strat de silice ($\text{SiO}_2@Fe_3O_4$). Catalizatorii rezultați au fost investigați în reacția de hidroliză/hidrogenoliză a ligninei. În acest scop, reniul a fost depus pe acești catalizatori utilizând atât impregnarea, cât și precipitarea-depunere, ca metode. Un alt obiectiv l-a reprezentat utilizarea apei ca solvent și investigarea acestor catalizatori în fragmentarea a diferite tipuri de lignină.

Caracterizarea catalizatorilor a demonstrat că acoperirea magnetitei cu silice conduce la protejarea miezului magnetic al catalizatorilor. Difractogramele XRD ale catalizatorilor $2\% \text{wtRe}@SiO_2@Fe_3O_4$ înainte și după reducerea cu hidrogen arată faptul că în toate probele se conservă difractograma caracteristică magnetitei. Liniile de la 2θ 35.5, 43 și 53° corespund fețelor cristalografice (311), (400) și (422) ale Fe_3O_4 [79]. Nu s-a observat formarea speciilor de fier redus, confirmând astfel rolul de protecție al stratului de silice. Prezența silicei în aceste difractograme este foarte discretă, observându-se doar un mic umăr la 2θ între 20 și 30°, corespunzător caracterului său amorf. Liniile specifice reniului sunt absente în aceste difractograme ca rezultat al dimensiunii foarte mici de particulă.

Metoda de depunere a reniului nu afectează proprietățile magnetice ale catalizatorilor sintetizați, însă are un efect asupra dimensiunii de particule ale materialelor catalitice rezultate. Indiferent de metodă, reniul se află dispersat pe suprafața catalizatorului, în cazul metodei PP, chiar sub limita de detecție (de exemplu, XRD sau XPS). Aciditatea acestor catalizatori se datorează prezenței reniului, care generează o aciditate slabă de tip Bronsted, așa cum a rezultat

din analiza NH₃-TPD. Experimentele H₂-TPD au demonstrat capacitatea acestor catalizatori de a chemosorbi hidrogen.

Tipurile de lignină testate în reacțiile de fragmentare au fost caracterizate prin FTIR și DTA-TG. Prin aceste caracterizări s-a confirmat faptul că structura complexă a ligninei depinde de sursa de proveniență și de metoda de extracție.

Fragmentarea ligninei este influențată de asemenea de metoda de sinteză a catalizatorilor și de concentrația reniului din compoziția acestor (Figurile 2 și 3).

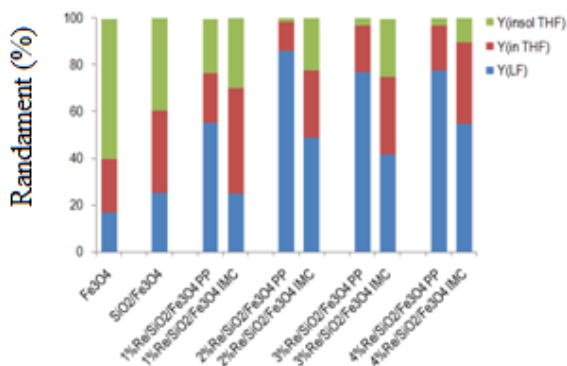


Figura 2. Randamentele procesului de fragmentare a ligninei în prezența catalizatorilor sintetizați. Condiții experimentale: 0.01 g catalizator, 0.4 g L1, 5 mL solvent, 180 °C, 10 atm și 6 h.

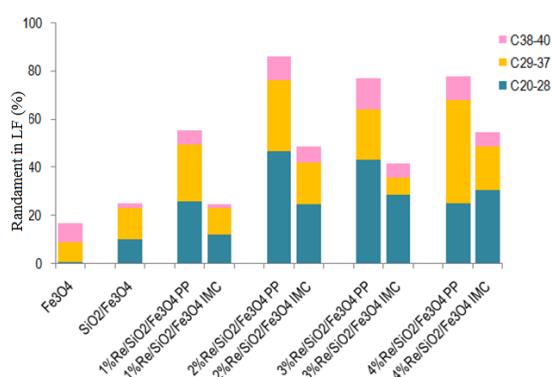


Figura 3. Randamentele în fragmente LF în prezența catalizatorilor sintetizați. Condiții experimentale: 0.01 g catalizator, 0.4 g L1, 5 mL solvent, 180 °C, 10 atm și 6 h.

Ca tendință generală, catalizatorii preparați prin metoda PP au condus la o fragmentare avansată a ligninei cu randamente ridicate în fragmentele solubile/insolubile în THF, cel mai ridicat randament obținut fiind de 98% pentru catalizatorul 2%Re@SiO₂@Fe₃O₄-PP. Optimizarea procesului de fragmentare a ligninei, în prezența acestui catalizator, s-a realizat prin modificarea parametrilor de reacție precum temperatura, presiunea de hidrogen sau timpul de reacție. Temperatura optimă de reacție (6h) a fost stabilită în condițiile fragmentării ligninei la temperaturi cuprinse între 100-230°C. La temperaturi mai mari de reacție, apare fenomenul de reagregare care are ca rezultat scăderea randamentului în compuși cu mase moleculare mici. Presiunea de hidrogen nu influențează semnificativ randamentele obținute pentru valori mai mari de 10 atm. Modificarea timpului de reacție arată că în primele ore are loc o creștere progresivă a

randamentului în fragmente mici. Valoarea maximă a randamentului (50%) a fost obținută pentru reacția desfășurată timp de 6h.

De asemenea, pentru a se pune în evidență versatilitatea catalizatorilor studiați s-au testat și diferite tipuri de lignină, cel mai mare grad de fragmentare rezultând pentru ligninele extrase prin procedeul acid sau Organosolv (Figura 4). Acest comportament s-a asociat concentrației mai mari de legături eterice, în aceste structuri, care favorizează un grad mai ridicat de fragmentare.

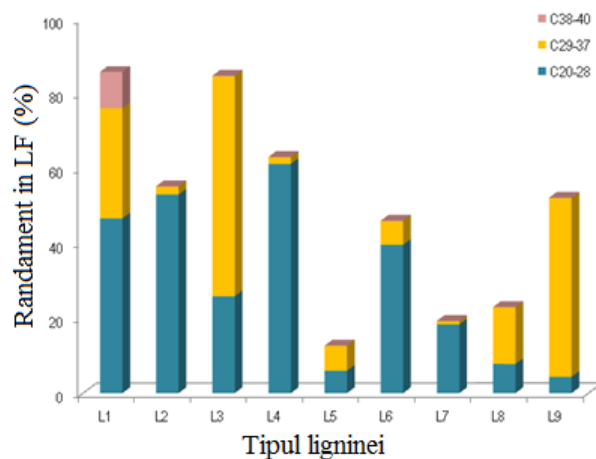


Figura 4. Fragmentarea diferitelor tipuri de lignină: distribuția fragmentelor de lignină în faza apoasă. Condiții experimentale: 0.01 g 2wt%Re@SiO₂@Fe₃O₄-PP, 0.4 g lignină, 5 mL solvent, 180 °C, 10 atm și 6 h.

În concluzie, simplificarea catalizatorului prin depunerea reniului pe un miez magnetic încapsulat într-un strat de silice (SiO₂@Fe₃O₄) și utilizarea sa în reacția de hidroliză/hidrogenoliză a ligninei au demonstrat că reniul este capabil să producă fragmentarea ligninei în condițiile de lucru investigate.

Capitolul 5

Degradarea naturală a ligninei include o serie de reacții, precum: ruperea legăturilor eterice, hidroxilarea nucleelor aromatice, oxidarea lanțurilor alchil cu formarea aldehydelor sau a acizilor carboxilici. În continuare, aldehydele și acizii organici pot fi decarboxilați enzimatic, cu formare de polifenoli sau pot fi mineralizați cu producere de CO₂. Polifenolii sunt compuși reactivi capabili să formeze legături covalente cu compuși nucleofili. Oxidarea incompletă a

acestora poate genera radicali care conduc la reacții de polimerizare [80]. Majoritatea unităților fenolice din lignină conțin motive de tip guaiacol, veratrol sau 2,6-dimetoxifenol. Prin urmare prezența acestor substituenți oxigenați în poziția orto este responsabilă de formarea cocsului în timpul pirolizei [81].

3,4-Dihidroxibenzaldehida poate de asemenea conduce la reacții de polimerizare, în condiții electrochimice, care au la bază un mecanism a cărei primă etapă o reprezintă formarea radicalilor fenoxil. Acești radicali participă la reacții de cuplare rezultând compuși dimerici sau produși cu lanț polimeric lung. Oxidarea radicalilor fenoxil conduce la formarea monocationilor, care împreună cu fenolul conduc de asemenea la formarea de polimeri cu catenă lungă [82].

2-Metoxifenolul (Guaiacol) se utilizează drept compus model pentru procesele de deoxigenare ale ligninei sau a biouleiurilor derivate din lignină [83].

Utilizarea guaiacolului drept compus model a fost investigată de diferite grupuri de mai bine de 20 de ani (Delmon și colab.). Conform acestor studii, prima etapă în conversia guaiacolului o reprezintă ruperea legăturii O-CH₃, care are ca rezultat formarea catecolului [84]. Energia aparentă de activare pentru conversia guaiacolului (14-17 Kcal/mol) este mai mică decât cea necesară pentru ruperea legăturii C-O (27 Kcal/mol) [85], ceea ce conduce la ideea că reacția de polimerizare apare încă de la începutul procesului chimic de transformare a guaiacolului [86]. În acord cu datele de literatură, reacțiile de condensare au loc la energii de activare mici [87]. De asemenea, catecolul format are tendința de a genera reacții de condensare, cu formare de produși cu mase moleculare mari. În același timp s-a sugerat că transformarea guaiacolului este puternic influențată de interacțiile dintre suport și centrul catalitic activi. Astfel, în prezența catalizatorilor care conțin reniu sau sulfură de reniu depuse pe silice s-a constatat obținerea cu conversii ridicate a fenolului și a catecolului ca produs intermediar [88]. Activitatea reniului în această reacție se bazează pe caracterul acid al speciilor oxidate sau sulfurate și prin prezența centrilor nesaturați coordinativ. Interacția grupărilor hidroxil din structura guaiacolului cu centri acizi Lewis conduce la transferul unei perechi de electroni de la oxigen către centrul metalic. Astfel are loc: (a) creșterea densității electronice în apropierea substituenților aflați pe nucleul aromatic și (b) facilitarea ruperii legăturii eterice C-O [89].

În prezența acizilor grași, aceiași catalizatori pot cataliza modificarea chimică a ligninei prin reacția dintre grupările hidroxil cu aceștia. Esterificarea ligninei are ca principal obiectiv modificarea proprietăților de adeziune interfacială în scopul utilizării în industria adezivilor și a

polimerilor [90]. Esterificarea ligninei crește hidrofobicitatea acesteia și solubilitatea ei în solvenți organici. Prin esterificare se reduc, de asemenea numărul de legături de hidrogen, și crește termoplasticitatea ligninei [91].

Scopul cercetărilor prezentate în acest capitol a constat în investigarea comportamentului catalitic al catalizatorilor prezentați în Capitolul 3 în reacțiile 3,4-dihidroxibenzaldehidei și guaiacolului, considerați drept compuși model ai ligninei. Reacțiile au avut loc în condiții similare celor în care s-a utilizat lignina ca materie primă. Întrucât modificarea structurală a ligninei face posibilă utilizarea ei ca material polimeric, un alt obiectiv al acestui studiu a fost acilarea ligninei cu acidul octanoic, în prezența catalizatorilor descriși anterior.

Rezultatele obținute au confirmat rolul reniului în fragmentarea ligninei. Prezența și activitatea acestor centri a fost confirmată și în reacții de repolimerizare, utilizând ca molecule model 3,4-dihidroxibenzaldehida și guaiacolul.

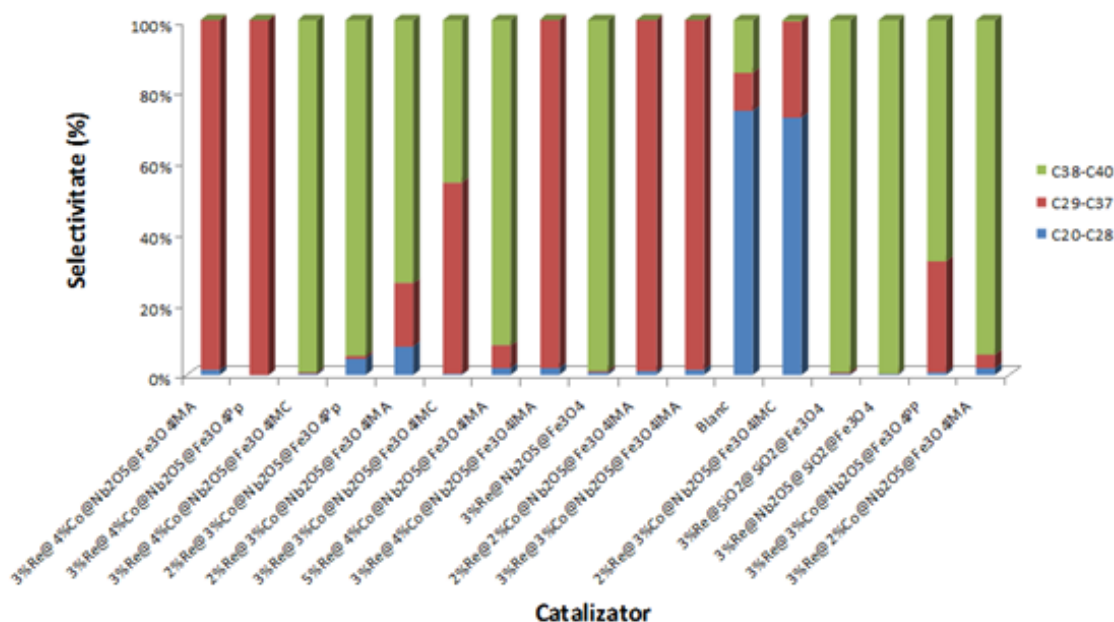


Figura 5. Distribuția fragmentelor moleculare, din faza lichidă, identificate în urma conversiei 3,4-dihidroxibenzaldehidei (0,02g catalizator, 0,01g 3,4-dihidroxibenzaldehida, 2,5 mL apă, 10 bar, 180°C, 6h)

Prezența reniului favorizează reacțiile de repolimerizare, în timp ce prezența cobaltului inhibă într-o oarecare măsură acest tip de reacție. În absența catalizatorilor, 3,4-

dihidroxibenzaldehida dimerizează într-un amestec de compuși cu mase moleculare mici (C20-C28) (Figura 5). Procesul catalitic de polimerizare este mai avansat, iar prezența reniului (catalizatorii 3%Re@SiO₂@Fe₃O₄, 3%Re@Nb₂O₅@Fe₃O₄, 3%Re@Nb₂O₅@SiO₂@Fe₃O₄) conduce la obținerea de compuși C38-C40 cu selectivități aproape totale (>98%). Un argument suplimentar în susținerea contribuției reniului în procesul de polimerizare, îl reprezintă scăderea selectivității pentru compușii C38-40 odată cu creșterea concentrației cobaltului (de la 99% pentru 0% Co, până la 0% pentru 4%Co). Activitatea catalitică este dependentă de gradul de reducere al precursorului metallic, de forma și dimensiunea particulelor metalice [92].

În ceea ce privește guaiacolul (Figura 6), reacția necatalitică conduce la formarea dimerilor, în timp ce utilizarea catalizatorilor pe bază de reniu, depuși pe niobie sau silice conduce la compuși C38-C40 cu selectivități de 97%. Și în acest caz, o concentrație scăzută de cobalt din compoziția catalizatorului este asociată cu o polimerizare mai avansată a guaiacolului. Aceasta confirmă observația anterioară conform căreia în prezența cobaltului reacția de polimerizare este blocată.

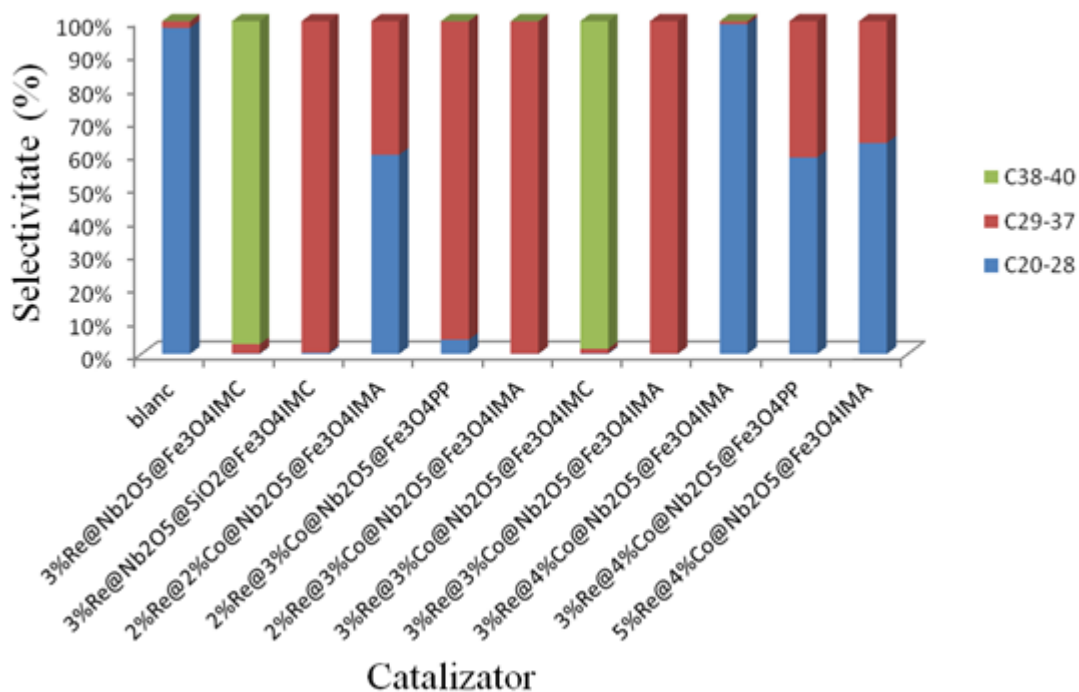


Figura 6. Distribuția fragmentelor moleculare, din faza lichidă, identificate în urma conversiei guaiacolului (0,02g catalizator, 0,01g guaiacol, 2,5 mL apă, 10 bar, 180°C, 6h)

Un alt aspect urmărit în acest capitol a fost reacția de fragmentare a ligninei cuplată cu reacția de acilare în prezența aceluiași catalizatori. Adăugarea acidului octanoic în amestecul de reacție a condus la obținerea unei distribuții diferite a produșilor de reacție în faza lichidă, arătând că acești catalizatori sunt capabili să producă fragmentarea ligninei chiar și în prezența unui agent de acilare (Figura 7). De asemenea, concentrația speciilor metalice din compoziția catalizatorilor, cât și metoda de sinteză a acestora influențează gradul de fragmentare al ligninei. Utilizarea catalizatorilor care conțin particule magnetice acoperite cu oxid de niobiu, anterior depunerii reniului conduce la selectivități mai mari pentru compușii C38-C40, prin comparație cu utilizarea catalizatorilor care conțin particule acoperite cu silice (62% față de 11%).

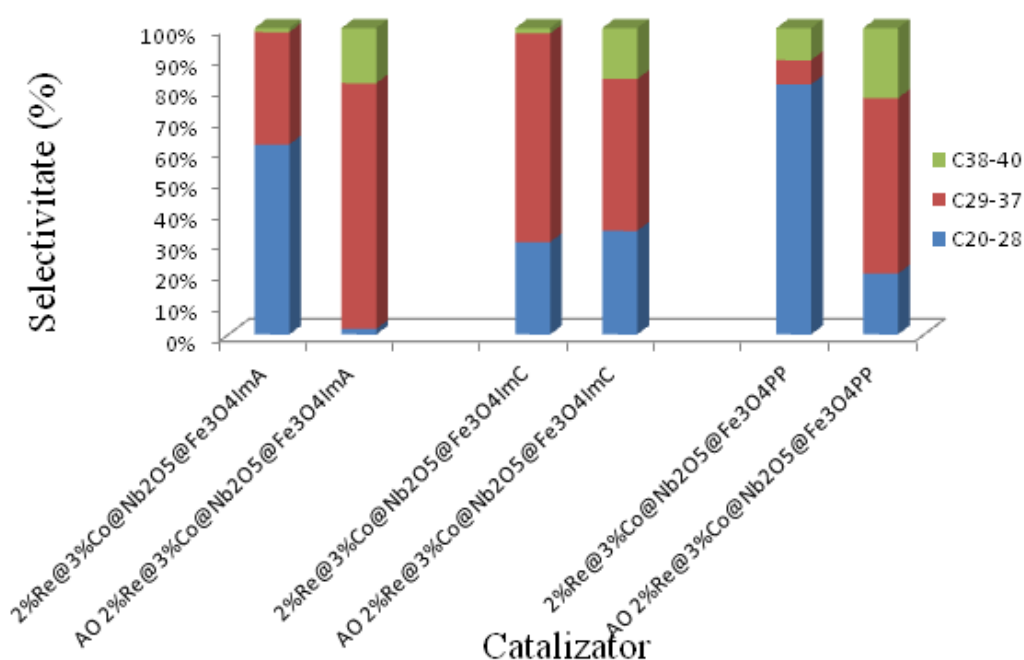


Figura 7. Distribuția fragmentelor moleculare, din faza lichidă, identificate în urma conversiei ligninei în prezența catalizatorilor 2%Re@3%Co@Nb₂O₅@Fe₃O₄, sintetizați prin ImA, ImC, respectiv PP (0,02g catalizator, 0,01g lignina, 2,5 mL apă, 10 bar, 180°C, 6h) în prezența (AO)/absența acidului octanoic (11 μL)

Acest comportament poate fi explicat pe baza diferenței de aciditate a suportului, aciditatea mai ridicată a niobiei favorizând reacția de acilare a fragmentelor obținute prin depolimerizarea ligninei.

Concluzii

Scopul acestei teze a fost de a identifica structuri catalitice heterogene capabile să producă o fragmentare avansată a ligninei spre monomeri. Un alt obiectiv major al acestei teze a fost acela de a sintetiza catalizatori separabili din amestecuri solide și reciclabili. Caracterizarea avansată a catalizatorilor sintetizați și corelarea proprietăților acestora cu activitatea, selectivitatea și mecanismul de reacție au constituit alte obiective.

Separarea și reciclabilitatea catalizatorilor a fost proiectată a se realiza prin sinteza unui miez magnetic de Fe_3O_4 cu dimensiuni nanometrice. Stabilizarea acestui miez magnetic s-a obținut prin încapsularea într-un strat oxidic de asemenea de dimensiuni nano. Această structură a reprezentat în continuare suportul pentru catalizatorul heterogen.

Într-o primă etapă s-au preparat catalizatori de tipul $X\text{wt}\%\text{Co}@Nb_2\text{O}_5@Fe_3O_4$. Nanoparticulele magnetice au fost încapsulate într-un strat de oxid de niobiu (rezultând compozitul intermediar $Nb_2O_5@Fe_3O_4$). Pe acest compozit a fost depus ulterior cobaltul rezultând compozite $X\text{wt}\%\text{Co}@Nb_2O_5@Fe_3O_4$, care ulterior au fost reduse cu hidrogen. Activitatea catalitică a fost explicată printr-o acțiune concentrată a niobiei de a cataliza hidroliza acidă a legăturilor $\beta\text{-O-}4'$ și a cobaltului de a scinda legăturile C-C prin hidrogenoliză. Optimizarea compoziției catalizatorilor a condus la o concentrație optimă de cobalt de 4wt%. Pentru reacția desfășurată la 180°C și 10 atm H_2 , acest catalizator a condus la o conversie de 53% și un amestec de produși de reacție care conțin peste 96% fragmente C20-C28 și C29-C37. Catalizatorii investigați au fost reutilizați în șase cicluri succesive de reacții, iar prin analiza ICP-OES nu s-a înregistrat leachingul elementelor constitutive [74].

Cea de-a doua clasă de catalizatori bifuncționali, a fost aceea a catalizatorilor $\text{Re}@Co@Nb_2O_5@Fe_3O_4$ cu concentrații de metal cuprinse între 2 și 7 wt%. Nanoparticulele magnetice au fost încapsulate în același mod, prin precipitarea oxalatului dublu de niobiu și amoniu, dar în prezența bromurii de hexadeciltrimetilamoniu. Cobaltul a fost depus prin precipitare-depunere, iar depunerea reniului s-a realizat prin trei metode: impregnare și respectiv precipitare-depunere pornind de la clorură de reniu (V) (catalizatori notați IMC și PP) și impregnare pornind de la perrenat de amoniu. Prin aceste metode s-a stabilit că metoda de preparare și reducere influențează interacțiile care apar între Re/Co, dispersia și gradul de reducere al fracției metalice. În același timp, s-a evidențiat faptul că creșterea acidității a

corespuns unei scăderi a gradului de reducere al catalizatorului. Testarea catalizatorilor sintetizați în reacția de fragmentare a ligninei a confirmat rolul caracteristicilor structurale și al solventului.

Cea de-a treia categorie de catalizatori investigați a fost aceea a catalizatorilor $x\% \text{Re}@ \text{SiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$. Ideea investigării acestor catalizatori a fost sugerată de catalizatorii $X\% \text{Re}@ Y\% \text{Co}@ \text{Nb}_2\text{O}_5@ \text{Fe}_3\text{O}_4$, a căror caracterizare a arătat că reniul se găsește atât în fază redusă (conferind caracteristicile unui catalizator metalic), cât și în fază oxidată (conferind caracteristicile unui catalizator acid) [93]. Aciditatea catalizatorilor pe bază de reniu este influențată de interacția metal – suport, dar și de dispersia speciilor metalice active [94]. Sinteza acestor catalizatori s-a realizat prin depunerea reniului pe un miez magnetic de Fe_3O_4 încapsulat în silice prin două metode: impregnare și precipitare-depunere. Depunerea silicei protejează nanoparticulele de magnetită în timpul depunerii/reducerii reniului pe materialul $\text{SiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$. Depunerea reniului conduce la obținerea unor catalizatori cu o suprafață specifică ridicată și mezopori în care reniul este dispersat. Așa cum era de așteptat reniul nu a fost redus în stare metalică generând o aciditate slabă de tip Bronsted. Această aciditate a fost confirmată de analiza NH_3 -TPD. În același timp, experimentele H_2 -TPD au demonstrat capacitatea acestor catalizatori de a chemosorbi hidrogen, fapt care confirmă că reniul a fost redus într-o stare de oxidare intermediară. Reacțiile catalitice de fragmentare s-au realizat în prezența apei ca solvent. În aceste condiții, s-a observat că în cazul catalizatorilor preparați prin metoda PP s-a obținut o fragmentare avansată a ligninei cu randamente ridicate în fragmentele solubile/insolubile în THF, cel mai ridicat randament obținut fiind de 98% pentru catalizatorul $2\% \text{Re}@ \text{SiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ -PP. Optimizarea procesului de fragmentare a ligninei, prin modificarea parametrilor de reacție a corespuns unei temperaturi optime de 180°C , presiuni de hidrogen 10 bar și timp de reacție 6h. Un alt obiectiv al acestui studiu a fost acela de a verifica capacitatea catalizatorului de a fragmenta diferite tipuri de lignină. Coroborând cu structura ligninelor, s-a stabilit faptul că ligninele care conțin un număr mai mare de legături sunt fragmentate mai avansat. Astfel, cele mai bune rezultate s-au obținut pentru ligninele extrase prin procedeele acid sau Organosolv.

Rezultatele prezentate mai sus au stat la baza investigării capacității catalizatorilor de a deoxigena fragmentele constituente ale ligninei. Pornind de la premiza că lignina este un copolimer fenolic care rezultă în urma polimerizării de către enzime a alcoolilor sinapilic, coniferilic și cumarilic [95,96], scopul acestui studiu a fost investigarea comportamentului catalitic al catalizatorilor sintetizați în deoxigenarea unor compuși model. Reacțiile au avut loc în

condiții similare celor în care s-au fragmentat diferite tipuri de lignină. Un alt obiectiv al acestui studiu a fost acela al acilării ligninei cu acidul octanoic, în prezența acelorași catalizatori. Rezultatele obținute, atât în cazul guaiacolului, cât și al 3,4-dihidroxibenzaldehidei au arătat că prezența reniului favorizează reacțiile de repolimerizare, în timp ce prezența cobaltului inhibă într-o oarecare măsură acest tip de reacție.

În concluzie, aceste rezultate au confirmat posibilitatea fragmentării avansate a ligninei utilizând catalizatori heterogeni recuperabili și reciclabili. Din reacție rezultă compuși oxigenați. În acest fel, această clasă de compuși se poate produce fără a mai fi necesară utilizarea fracțiilor petroliere. În plus, întrucât reacțiile de oxidare ale hidrocarburilor decurg cu selectivități încă reduse, o astfel de abordare are și un efect de reducere al poluării, limitând emisiile de CO₂ care se produc prin oxidarea totală a hidrocarburilor. O altă concluzie importantă a acestui studiu este aceea a identificării unui tip simplu de catalizator (Re@SiO₂@Fe₃O₄), capabil să fragmenteze lignine extrase din diferite specii utilizând drept solvent apa. Principalul dezavantaj al fragmentării ligninei îl reprezintă obținerea unui cocktail de produși, a cărei compoziție depinde de natura speciei din care s-a extras lignina, zona de producție, condițiile climatice, metoda de extracție, etc. Există însă numeroase aplicații care nu necesită componenți individuali și în care acest cocktail este foarte util.

Bibliografie selectiva

- [1] P.T. Patil, U. Armbruster, M. Richter, A. Martin, *Energy Fuels*, 2011, 25, 4713–4722;
- [2] P.J. De Wild, H. Reith, H.J.Heeres, in: Paul de Wild (Ed.), *Biomass pyrolysis for chemicals*, *Biofuels*. 2011, 2 (2),185 – 208;
- [3] R.R. Shinghania, B. Parameswaran, A Pandey in A. Pandey (Ed.), *Handbook of Plant-Based Biofuels*, Taylor & Francis Group, 2009 (Chapter 1);
- [4] Y.C. Lin, G. W. Huber, *Energy & Environmental Science*, 2009, 2, 68–80;
- [5] G. Centi, P. Lanzafame, S. Perathoner, *Catalysis Today*, 2011,167, 14–30;
- [6] R.S.Rohella, N.Sahoo, V.Chakravorty, *Resonance*, 1997, 60-66;
- [7] A. Tejado, C. Pena, J. Labidi, J.M. Echeverria, I. Mondragon, *Bioresource Technology*, 2007, 98, 1655–1663;
- [8] D. Savy, A. Nebbioso, P. Mazzei, M. Drosos, A. Piccolo, *Fuel Processing Technology*, 2015, 131, 175–181;
- [9] B.Joffres, D. Laurenti, N. Charon, A. Daudin, A. Quinard, C. Geantet, *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP Energies nouvelles*, 2013, 68, 753-763;

- [10] T. K. Ghose, P. V. Pannir Selvam, P. Ghosh, *Biotechnology and Bioengineering*, **1983**, 25 (11), 2577–2590;
- [11] A. L. Macfarlane, M. Mai, J. F. Kadla, *Bio-based chemicals from biorefining: lignin conversion and utilization*, in *Advances in Biorefineries*, Ed. Woodhead Publishing Limited, **2014**, 659-692;
- [12] M. Kleinert, T. Barth, *Chemical Engineering & Technology*, **2008**, 31, 736–745;
- [13] M. M. Wright, R. C. Brown, A. A. Boateng, Society of Chemical Industry and John Wiley & Sons, Ltd *Biofuels Bioproducts and Biorefining* 2:229–238, **2008**, DOI: 10.1002/bbb.73;
- [14] H. Ljungstedt, K. Pettersson, S. Harvey, *Energy* **2013**, 62, 349-361;
- [15] K.G. Kalogiannis, S. D. Stefanidis, C. M. Michailof, A. A. Lappas, E. Sjöholm, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2015**, 115, 410–418;
- [16] M.A. Jackson, D. L. Compton, A. A. Boateng, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2009**, 85, 226–230;
- [17] R. Shu, J. Long, Y. Xu, L. Ma, Q. Zhang, T. Wang, C. Wang, Z. Yuan, Q. Wu, *Bioresource Technology* **2016**, 200, 14–22;
- [18] A. Toledano, L. Serrano, A. Pineda, A. A. Romero, R. Luque, J. Labidi, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2014**, 145, 43–55;
- [18] Y. Ye, Y. Zhang, J. Fan, J. Chang, *Bioresource Technology* **2012**, 118, 648–651;
- [20] H. Lee, J. Jae, J.-M. Ha, D. J. Suh, *Bioresource Technology* **2016**, 203, 142–149;
- [21] V. M. Roberts, V. Stein, T. Reiner, A. Lemonidou, X. Li, J. A. Lercher, *Chemistry - A European Journal*, **2011**, 17, 5939 – 5948;
- [22] Z. Yuan, S. Cheng, M. Leitch, C. (Charles) Xu, *Bioresource Technology*, **2010**, 101, 9308–9313;
- [23] M. De Bruyn, A. Fan, V. L. Budarin, D. J. Macquarrie, L. D. Gomez, R. Hallam, T. J. Farmer, W. Raverty, S. J. McQueen-Mason, J. Clark, *Energy & Environmental Science* **2016**, DOI: 10.1039/C6EE01352J;
- [24] M. Schmal, D.A.G. Aranda, R.R. Soares, F.B. Noronha, A. Frydman, *Catalysis Today*, **2000**, 57 (3), 169-176;
- [25] G. Yao, G. Wu, W. Dai, N. Guan, L. Li, *Fuel* **2015**, 150, 175–183;
- [26] E. Furimsky, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **1983**, 25:3, 421-458;
- [27] T.V. Choudhary, C.B. Phillips, *Applied Catalysis A: General* **2011**, 397, 1–12;
- [28] U. Westermark, B. Samuelsson, K. Lundquist, *Research on Chemical Intermediates*, **1995**, 21, 343–352;
- [29] K. Lundquist, L. Ericsson, *Acta Chemica Scandinavica*, **1971**, 25, 756–758;
- [30] H. Ito, T. Imai, K. Lundquist, T. Yokoyama, Y. Matsumoto, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **2011**, 31, 172–182;
- [31] T. Kobayashi, B. Kohn, L. Holmes, R. Faulkner, M. Davis, G.E. MacIel, *Energy Fuels*, **2011**, 25, 1790–1797;
- [32] Q. Chen, M.N. Marshall, S.M. Geib, M. Tien, T.L. Richard, *Bioresource Technology*, **2012**, 117, 186–192;

- [33] Z. Yu, K.S. Gwak, T. Treasure, H. Jameel, H.M. Chang, S. Park, *ChemSusChem*, **2014**, 7, 1942–1950;
- [34] Y.R. Wu, J. He, *Bioresource Technology*, **2013**, 139, 5–12;
- [35] N. Morohoshi, W.G. Glasser, *Wood Science and Technology*, **1979**, 13, 165–178;
- [36] S. K. Bose, R. C. Francis, M. Govender, T. Bush, A. Spark, *Bioresource Technology*, **2009**, 100, 1628–1633;
- [37] J. Long, Q. Zhang, T. Wang, X. Zhang, Y. Xu, L. Ma, *Bioresource Technology*, **2014**, 154, 10–17;
- [38] B. Güvenatam, E. H.J. Heeres, E. A. Pidko, E. J.M. Hensen, *Catalysis Today*, **2016**, 259, 460–466;
- [39] X. Huang, T.I. Korányi, M.D. Boot, E.J. M. Hensen, *ChemSusChem*, **2014**, 7, 2276–2288;
- [40] V. Parvulescu, P. Grange, V.I. Parvulescu, *Catal. Today* 2000, 57, 193–199;
- [41] J. Lee, S.P. Burt, C.A. Carrero, A.C. Alba-Rubio, I. Ro, B.J. O'Neill, H.J. Kim, D.H.K. Jackson, T.F. Kuech, I. Hermans, J.A. Dumesic, G.W. Huber, *J. Catal.* 2015, 330, 19–27;
- [42] V. Rekha, C. Sumana, S.P. Douglas, N. Lingaiah, *Appl. Catal., A: General* 2015, 491, 155–162;
- [43] J. Lee, Y. Xu, G.W. Huber, *Appl. Catal., B: Environ.* 2013, 140–141, 98–107;
- [44] K. Tanabe, *Catal. Today* 2003, 78, 65–77;
- [45] F.M.T. Mendes, A. Uhl, D.E. Starr, S. Guimond, M. Schmal, H. Kuhlenbeck, S.K. Shaikhutdinov, H.J. Freund, *Catal. Lett.* 2006, 111, 35–41;
- [46] C. Vandergem, A. Richel, N. Jacquet, C. Blecker, M. Paquot, *Polym. Degrad. Stabil.* 2011, 96, 1761–1770;
- [47] L. Ma, T. Wang, Q. Liu, X. Zhang, W. Ma, Q. Zhang, *Biotechnol. Adv.* 2012, 30, 859–873;
- [48] A. J. Ragauskas, G. T. Beckham, M. J. Bidy, R. Chandra, F. Chen, M. F. Davis, B. H. Davison, R. A. Dixon, P. Gilna, M. Keller, P. Langan, A. K. Naskar, J.N. Saddler, T. J. Tschaplinski, G. A. Tuskan, C. E. Wyman, *Science*, 2014, 344, 1246843-1 - 1246843-10;
- [49] D. M. Alonso, S. G. Wettstein, J. A. Dumesic, *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 8075–8098;
- [50] J. Okal, *Appl. Catal. A: General* 2005, 287, 214–220;
- [51] V. G. Kessler, G. A. Seisenbaeva, *Minerals*, 2012, 2, 244–257;
- [52] O. A. Nikonova, M. Capron, G. Fang, J. Faye, A. S. Mamede, L. Jalowiecki-Duhamel, F. Dumeignil, G. A. Seisenbaeva, *J. Catal.* 2011, 279, 310–318;
- [53] B. Tapin, F. Epron, C. Especel, B. K. Ly, C. Pinel, M. Besson, *Catal. Today* 2014, 235, 127–133;
- [54] U. G. Hong, H. W. Park, J. Lee, S. Hwang, J. Yi, I. K. Song, *Appl. Catal. A: General* 2012, 415–416, 141–148;
- [55] Y. Horino, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 2144–2146;

- [56] K. M. Minachev, V. I. Garanin, V. V. Kharlamov, T. A. Isakova, E. E. Senderov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* 1969, 18, 1611-1615;
- [57] H. E. Kluskdahl, 1968; Vol. US Pat. 3, p 727;
- [58] J. B. Butt, In *Activation, Deactivation, and Poisoning of Catalysts*; E. E. Petersen, Ed.; Academic Press, INC.: San Diego, USA, 1988, p iii;
- [59] J. O. Metzger, *ChemCatChem* 2013, 5, 680-682;
- [60] K. Bouchmella, M. Stoyanova, U. Rodemerck, D. P. Debecker, P. Hubert Mutin, *Catal. Commun.* 2015, 58, 183-186;
- [61] L. Vilcoq, A. Cabiac, C. Especel, E. Guillon, D. Duprez, *Oil Gas Sci. Technol.* 2013, 68, 841-860;
- [62] E. L. Kunkes, D. A. Simonetti, J. A. Dumesic, W.D. Pyrz, L. E. Murillo, J. G. Chen, D. J. Buttrey, *J. Catal.* 2008, 260, 164-177;
- [63] D. A. Simonetti, E. L. Kunkes, J. A. Dumesic, *J. Catal.* 2007, 247, 298-306;
- [64] I. Gandarias, P. L. Arias, In *Liquid, Gaseous and Solid Biofuels - Conversion Techniques*; Z. Fang, Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2013;
- [65] N. Yan, P. J. Dyson, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2013, 2, 178-183;
- [66] Z. Wei, A. Karim, Y. Li, Y. Wang, *ACS Catal.* 2015, 5, 7312-7320;
- [67] S. H. Ghaffar, M. Fan, *Biomass and Bioenergy*, **2013**, 57, 264-279;
- [68] M. Fan, P. Jiang, P. Bi, S. Den, L. Yan, Q. Zhai, T. Wang, Q. Li, *Bioresource Technology* **2013**, 143, 59-67;
- [69] M. Chia, Y. J. Pagan-Torres, D. Hibbitts, Q. Tan, H.N. Pham, A. K. Datye, M. Neurock, R.J. Davis, J.A. Dumesic, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 12675-12689;
- [70] W. Phongsawat, B. Netiworaruksa, K. Suriye, P. Praserttham, J. Panpranot, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2014, 20, 145-152;
- [71] S. Koso, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Journal of Catalysis* 2011, 280, 221-229;
- [72] K. Leiva, N. Martinez, C. Sepulveda, R. Garcia, C.A. Jiménez, D. Laurenti, M. Vrinat, C. Geantet, J.L.G. Fierro, I.T. Ghampson, N. Escalona, *Applied Catalysis A: General* 2015, 490, 71-79;
- [73] M. Chia, B. J. O'Neill, R. Alamillo, P.J. Dietrich, F.H. Ribeiro, J. T. Miller, J. A. Dumesic, *Journal of Catalysis* 2013, 308, 226-236;
- [74] C. Opris, B. Cojocar, N. Gheorghe, M. Tudorache, S.M. Coman, V.I. Parvulescu, B. Duraki, F. Krumeich, J.A. van Bokhoven, *J. Catal.* 2016, 339, 209-227;
- [75] C. Opris, B. Cojocar, N. Gheorghe, M. Tudorache, S.M. Coman, V.I. Parvulescu, B. Duraki, F. Krumeich, J.A. van Bokhoven, *ACS Catal* (2017);
- [76] N. Habibi, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2014, 131, 55-58;

- [77] Heinz F. Schöler, Frank Keppler, Abiotic Formation of Organohalogens During Early Diagenetic Processes, *The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 3, Part P* (2003): 63–84;
- [78] S.J. Hurfft, Michael T. Klein, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1983, 22, 426-430;
- [79] M. F. Delbem, W. J. Baader, S. H. Pires Serrano, *Quim. Nova*, 2002, 25 (5), 741-747;
- [80] T.Nimmanwudipong, R.C. Runnebaum, D. E. Block, B.C. Gates, *Energy Fuels* 2011, 25, 3417–3427;
- [81] E. Laurent, B. Delmon, *Applied Catalysis A* 1994, 109, 77-96, J. B-son Bredenberg, M. Huuska, J. Raty, M. Koiwio, *Journal of Catalysis* 1982, 7-7, 242-247;
- [82] P. Grange, E. Laurent, R. Maggi, A. Centeno, B. Delmon, *Catalysis Today*, 29 (19) 297-301;
- [83] E. Laurent, B. Delmon, *Applied Catalysis A* 1994, 109, 77-96;
- [84] P. Wiwel, P. Zeuthen and A.C. Jacobsen, in C.H. Bartholomew and J.B. Butt (Editors), *Catalyst Deactivation 1991, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 68*, Elsevier, Amsterdam, 1991, 257;
- [85] Daming Shi, John M. Voh, *Surface Science* 2016, 650, 161–16;
- [86] K. Leiva, N. Martinez, C. Sepulveda, R. García, C.A.Jiménez, D.Laurenti, M.Vrinat, C.Geantet, J.L.G.Fierro, I.T. Ghampson, N. Escalona, *Applied Catalysis A:General*, 2015, 490 71–79;
- [87] S. N. Pawar, R. A. Venditti, H. Jameel, H.-M. Chang, A. Ayoub, *Industrial Crops and Products* 2016, 89, 128–134;
- [88] O.Gordobil, I.Egüés, J. Labidi, *Reactive and Functional Polymers* 2016, 104, 45–52;
- [89] Z. Wei, A. Karim, Y. Li, Y. Wang, *ACS Catalysis*, **2015**, 5, 7312–7320;
- [90] C. Deng, X. Duan, J. Zhou, De Chen, X. Zhou, W. Yuan, *Catalysis Today*, **2014**, 234, 208–214;
- [91] Y. Nakagawa, X. Ning, Y. Amada, K. Tomishige, *Applied Catalysis A: General*, **2012**, 433–434, 128–134;
- [92] H. Xiong, H. N. Pham, A. K. Datye, *Journal of Catalysis*, 2013, 302, 93–100;
- [93] M.Chia, Y. J. Pagan-Torres, D. Hibbitts, Q. Tan, H.N. Pham, A. K. Datye, M. Neurock, R.J. Davis, J.A. Dumesic, *J.Am.Chem.Soc.* **2011**, 133, 12675–12689;
- [94] W. Phongsawat, B. Netiworaruksa, K.Suriye, P. Praserttham, J.Panpranot, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2014**, 20, 145–152;
- [95] S.J. Hurfft, Michael T. Klein, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1983**, 22, 426-430;
- [96] Heinz F. Schöler, Frank Keppler, Abiotic Formation of Organohalogens During Early Diagenetic Processes, *The Handbook of Environmental Chemistry*, **2003**, 3, 63–84;