

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Hidrotratarea alchenelor, alchinelor și cicloalchenelor pe catalizatori
structurați depuși pe grafene și suporți mezoporoși

Doctorand:
Rizescu Cristina Adriana

Conducător de doctorat:
prof. Vasile I. Pârvulescu

Comisia de doctorat:

Președinte: Prof. Dr. Camelia BALA
Conducător de doctorat: Prof. Dr. Vasile I. PARVULESCU

Referenți oficiali:

1. Conf. dr. Niculina-Daniela HĂDADE – Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca.
2. Prof. dr. Dan CAȘCAVAL – Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi, Iași
3. Prof. dr. Csaba PAIZS – Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca.

Cuprins

Capitolul 1 – Petrolul în secolul XXI. Soluții pentru valorificarea unui petrol îmbogățit în fracții grele

1.1. Petrolul – Compoziție și posibilități de valorificare catalitică	1
1.1.1. Istoric	2
1.1.2. Compoziție – Frații grele de petrol	3
1.2. Prelucrarea petrolului	7
1.2.1. Hidrotratarea	11
1.2.1.1. Hidrodesulfurarea (HDS)	12
1.2.1.2. Hidrodeoxigenarea (HDO)	14
1.2.1.3. Hidrodenitrogenarea (HDN)	15
1.2.1.4. Hidrodemetalizarea (HDM)	16
1.2.2. Hidrocracarea	17
1.2.2.1. Hidrotratarea uleiurilor separate după distilarea petrolului sub vid ridicat	21
1.2.2.2. Hidrotratarea motorinei (HCGO)	22
1.2.2.3. Uleiurile ușoare (LCO)	24
1.2.2.4. Uleiuri fără bitumene (DAO)	24
1.2.3. Hidrogenare produșilor de cracare	30
1.2.4. Hidroizomerizarea alcanilor	32
1.3. Materiale catalitice utilizate pentru hidrogenarea fracțiilor petroliere nesaturate	37
1.3.1. Efectul metalului	37
1.3.2. Efectul suportului	39
1.3.2.1. Materiale pe bază de carbon	39
1.4. Concluzii	44
1.5. Scopul cercetării	46
1.6. Bibliografie	47

Capitolul 2 – Catalizatori bifuncționali pentru hidrocracarea/hidrogenoliza compușilor aromatici policiclici prezenți în fracțiile grele de petrol

2.1. Introducere	57
2.1.1. Reacția chimică	57
2.1.2. Interacția moleculă – catalizator (adsorbție)	57
2.1.3. Catalizatori	58
2.1.4. Rolul dimensiunii de particulă	58
2.1.5. Sursa de hidrogen	59
2.1.6. Scopul cercetării	60
2.2. Aducți Diels–Alder	60

2.2.1. Sinteză	60
2.2.2. Analiza substraturilor și produșilor de reacție	61
2.3. Catalizatori	61
2.3.1. Sinteză	61
2.3.2. Caracterizare	62
2.4. Teste catalitice	63
2.5. Analiza produșilor de reacție	63
2.6. Rezultate și discuții	64
2.6.1. Caracterizarea catalizatorilor	64
2.6.2. Comportamentul catalitic	68
2.7. Concluzii	74
2.8. Bibliografie	75

Capitolul 3 – Catalizatori 3D de tip grafenă pentru transformarea alchenelor, alchinelor și cicloalchenelor

3.1. Introducere	79
3.2. Catalizatori	80
3.2.1. Sinteză	80
3.2.2. Caracterizare	81
3.3. Teste catalitice	83
3.4. Analiza produșilor de reacție	83
3.5. Rezultate și discuții	84
3.5.1. Caracterizarea catalizatorilor	84
3.5.2. Comportament catalitic	91
3.5.3. Proprietăți catalitice	99
3.6. Concluzii	103
3.7. Bibliografie	104

Capitolul 4 – Designul centrilor activi prin tratarea oxidului de grafenă în plasmă cu hidrogen; mimarea catalizatorilor metalici bifuncționali/suportați pentru reacții de hidrogenare

4.1. Introducere	108
4.2. Catalizatori	109
4.2.1. Sinteză	109
4.2.2. Tratamentul în plasmă al grafenelor	109
4.2.3. Caracterizare	111
4.3. Teste catalitice	112
4.4. Analiza produșilor de reacție	112

4.5. Calcule teoretice	112
4.6. Rezultate și discuții	113
4.6.1. Caracterizarea catalizatorilor	113
4.6.2. Comportamentul catalitic	122
4.6.3. Calcule teoretice	127
4.7. Concluzii	131
4.8. Bibliografie	132

Capitolul 5 – Optimizarea activității catalizatorilor Pt/B–Al–SBA–15 pentru reacția de hidroizomerizare

5.1. Introducere	136
5.2. Catalizatori	138
5.2.1. Preparare	138
5.2.2. Caracterizarea catalizatorilor	138
5.3. Teste catalitice	139
5.4. Analiza produșilor de reacție	139
5.5. Rezultate și discuții	140
5.5.1. Caracterizarea catalizatorilor	140
5.5.2. Comportament catalitic	143
5.6. Concluzii	150
5.7. Bibliografie	150
Concluzii generale	154
Originalitate și perspective	158

Introducere

Cercetarea realizată în această teză a avut drept obiective: i) labilizarea moleculelor aromatice policiclice prezente în fracțiile grele de petrol și fragmentarea acestora în molecule cu masă mai mică printr-o etapa intermediară de cuplare Diels–Alder. Drept molecule probă s-au utilizat antracenu și derivați substituiți ai acestuia, iar drept catalizatorii Pt/Al-SBA15 și Pt/Al-MCM-41; ii) sintetiza unor materiale de carbon 3D microporoase folosind zeoliți beta (*BEA) și faujasit (FAU) drept agenți de templare și evaluarea lor catalitică prin comparație cu grafene convenționale și materialele grafenice multistrat. Materialele sintetizate, β -carbon și Y-carbon, au fost caracterizate exhaustiv, iar funcționalitatea acestora a fost validată într-o serie de hidrotransformări catalitice ale alchenelor, alchinelor și cicloalchenelor; iii) modificarea/îmbunătățirea activității catalitice a oxidului de grafenă redus (RGO) prin activare în plasmă cu hidrogen. Prin acest tratament s-a urmărit un control/mod de activare rațional al defectelor în monostratul de grafenă. Performanța catalitică a materialelor rezultate a fost evaluată în reacția de hidrogenare a alchenelor; iv) efectul acidității suportului mezoporos SBA-15 în reacția de hidroizomerizare a heptanului. Controlul acidității SBA-15 s-a realizat prin doparea cu B și respectiv Al. Studii anterioare au indicat o creștere semnificativă a acidității Al-SBA-15 comparativ cu suportul inițial SBA-15 sau cu B-SBA-15.

Lucrarea este structurată în 5 capitole. Primul capitol prezintă o analiză critică a datelor de literatură legate de aceasta tematică, iar celelalte 4 capitole discută rezultatele experimentale obținute.

Capitolul 1

Cererea de energie primară este în continuă creștere și se estimează la circa 34 % până în anul 2035, cu o medie de 1.6 % pe an. În 2010, combustibilii fosili reprezentau 81 % din energia primară, ponderea acestora urmând să scadă la 75 % în 2035. Cărbunii și gazele naturale pot fi utilizate ca sursă de energie cu o pregătire minimă după exploatare, în timp ce petrolul necesită o serie de tratamente preliminare care depind de domeniul de utilizare. Prin distilarea petrolului rezultă trei fracții: petrol ușor, fracții grele de petrol și bitum. În prezent, petrolul ușor (convențional) este utilizat ca sursă principală în industria petrochimică. Diminuarea acestei resurse a condus în ultimele decenii la un interes pentru petrolul neconvențional [1]. De asemenea, în contextul economic actual, cererea pentru produse petroliere de înaltă calitate precum distilatele intermediare (diesel, ulei) este în creștere, în timp ce necesarul în produse grele (păcura și produse reziduale) este în scădere. Prin urmare, maximizarea randamentului în produse ușoare prin valorificarea fracțiilor

grele de petrol este în atenția rafinăriilor. În același timp, preocupările legate de mediu au crescut având ca rezultat reglementări tot mai riguroase pentru diferitele produse petroliere [2].

Rafinarea petrolului este un proces industrial important cu efecte directe asupra activităților zilnice și industriale. Produsele rafinate, cum ar fi benzina, motorina, kerosenul sau păcura sunt produse de bază care asigură transportul rutier, naval și aerian. Rafinăria modernă cuplează procesele fizice de separare (distilarea, extracția cu solvent) cu procese catalitice de conversie (reformare catalitică, hidrotratare, hidrocracare catalitică, cracare catalitică, alchilare, izomerizare). Produsele primare care se obțin în urma rafinării petrolului pot fi distilate ușoare (benzină, gaz petrolier lichefiat), intermediare (kerosen, motorină) sau grele (benzine grele, uleiuri reziduale) [3,4].

Comparativ cu procesele fizice, procesele catalitice sunt mai flexibile rezultând în randamente mari în fracții lichide. Alegerea potrivită a tipului de reactor este de asemenea importantă completând rolul său în acest proces [5].

Tehnologia rafinării trebuie să evite în acest proces formarea cocsului, colmatarea și dezactivarea rapidă a catalizatorului, adică factorii care au ca efect scăderea vitezei de reacție. În același timp, aceste tehnologii trebuie să evite creșterea viscozității și cocsificarea, dar să faciliteze cracarea și procesele de adiție de hidrogen precum hidrocracarea, hidrogenarea sau hidroizomerizarea [6].

Procesele de hidrogenare care au loc în industria de prelucrare a petrolului se pot clasifica în procese distructive și nedistructive. Procesele distructive, precum hidrogenoliza sau hidrocracarea, se caracterizează prin ruperea legăturilor C–X sau C–C și sunt însoțite de saturarea fragmentelor obținute prin atomi de hidrogen pentru a obține produse cu puncte de fierbere scăzute. Aceste procese necesită temperaturi ridicate și presiuni mari de H_2 . În aceste condiții pot avea loc și alte reacții precum dehidrogenarea, izomerizarea sau ciclizarea. Pe de altă parte, hidrogenarea nedistructivă sau simplă este utilizată pentru a îmbunătăți calitatea materiei prime sau a produșilor. Procesul care are loc în aceste condiții este deseori numit hidrotratare, acesta fiind un mod de a elimina azotul, oxigenul și sulful sub formă de amoniac, apă și respectiv hidrogen sulfurat [7].

Catalizatorii utilizați în procesul de prelucrare a petrolului sunt bifuncționali, prezentând o funcție de cracare și o funcție de hidrogenare. Funcția de cracare este asigurată de un suport acid, oferit de aluminosilicați sau zeoliți cu structură cristalină, în timp ce funcția de hidrogenare este asigurată de un metal. În ceea ce privește funcția metalică, catalizatorii utilizați se pot împărți în două clase și anume catalizatori pe bază de sulfuri metalice (NiMo, NiW, CoMo) și catalizatori pe bază de metale nobile (Pt, Pd) [8]. Prezența metalului catalizează hidrogenarea fracțiilor grele, acest lucru favorizând mai departe etapa de cracare, precum și reducerea formării de cocs. Raportul dintre cele două funcții ale catalizatorului se poate ajusta pentru a îmbunătăți activitatea și selectivitatea.

Activitatea, selectivitatea, stabilitatea și calitatea produsului final sunt factori cheie de măsurare a performanței catalizatorilor utilizați în procesul de hidrocracare [9].

În ceea ce privește suportul, de-a lungul anilor s-au propus mai multe tipuri de materiale precum γ - Al_2O_3 , oxizi simpli, oxizi micști (TiO_2 - Al_2O_3 și SiO_2 - Al_2O_3), zeoliți, materiale mesoporoase (MCM-41 și SBA-15) și argile naturale și minerale [10].

Având în vedere faptul că multe dintre metalele utilizate în prezent pentru prepararea de catalizatori în procesul de prelucrare a petrolului există în rezerve limitate, s-a luat în considerare înlocuirea acestora cu alternative durabile la catalizatorii clasici. În acest scop, carbocataliza utilizează materiale care conțin preponderent sau exclusiv numai atomi carbon, în absența unui metal. Carbocataliza este un domeniu în curs de dezvoltare, vizat să înlocuiască catalizatorii tradiționali pe bază de metale [11]. Carbonul este cunoscut pentru diversele forme alotrope pe care le prezintă având diferite proprietăți și structuri. Exemple sunt grafitul cu legături sp^2 și diamantul cu legături sp^3 . În ultimele decenii, au fost dezvoltate nanomateriale noi alcătuite în întregime din atomi de carbon hibridizați sp^2 . Acestea includ fullerene zero-dimensionale (0D), nanotuburi de carbon unidimensionale (1D) și grafene bidimensionale (2D). Datorită proprietăților pe care le prezintă, design-ul și funcționalizarea nanomaterialelor de carbon la scară nanometrică, utilizarea acestora a devenit o strategie pentru sinteza de materiale cu proprietăți necesare unor aplicații de interes. Materialele pe bază de carbon funcționalizate la scară nanometrică prezintă proprietăți fizice și chimice specifice între care stabilitate chimică, conductivitate termică, proprietăți mecanice, electroconductivitate și proprietăți optice îmbunătățite. Datorită acestor proprietăți specifice, pe lângă utilizarea drept catalizatori aceste materiale sunt folosite pentru sinteza de materiale, în știința mediului, pentru stocarea de energie, în biologie sau medicină [12].

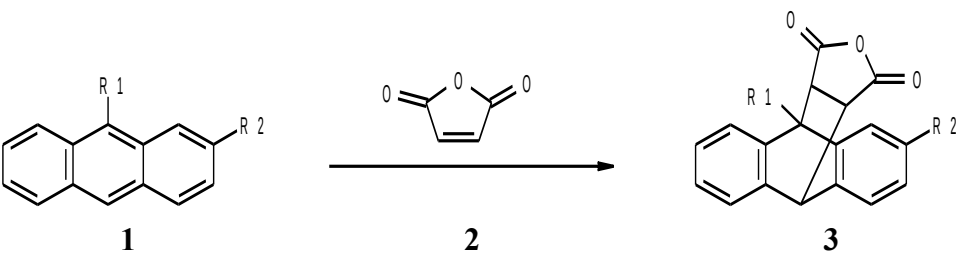
Capitolul 2

Cercetările realizate în acest capitol au pornit de la un concept nou și anume acela al destabilizării moleculelor aromatice policiclice care se regăsesc în fracțiunile grele de petrol printr-o cuplare Diels–Alder [13]. Cuplarea reacției Diels–Alder cu hidrogenoliza a avut drept scop fragmentarea acestor molecule în cicloalcani cu masă moleculară mică. Pentru a realiza aceste obiective, drept molecule probă s-a utilizat antracenu și derivați substituiți ai acestuia și Pt depusă pe suporturi mezoporoase de tip Al-SBA15 și Al-MCM-41 drept catalizatori.

Cicloaducții **3** utilizați în acest studiu au fost obținuți cu randamente cuprinse între 90 și 93% prin reacția Diels–Alder dintre mai mulți derivați ai antracenuului **1** și anhidridă maleică **2** (Tabel 1) prin modificarea unei proceduri descrise în literatură [14]. Pentru sinteza acestora s-a refluxat o

suspensie alcătuită din derivatul de antracen **1** (1 mmol) și anhidridă maleică **2** (1.1 mmol) dizolvate în 3 mL xilen. Evoluția reacției a fost urmărită prin cromatografie în strat subțire (TLC), iar la final, amestecul de reacție a fost răcit. Precipitatul obținut a fost colectat prin filtrare, spălat cu metanol și uscat. Compușii obținuți au fost apoi recristalizați utilizându-se un amestec de hexan/acetat de etil [15].

Tabel 1. Cicloaducți Diels–Alder sintetizați în acest studiu

					
Compus	R ₁	R ₂	Produs	Timp (min)	Randament (%)
1a	H	H	3a	30	90
1b	Me	H	3b	30	90
1c	CH=CH ₂	H	3c	150	93
1d	CHO	H	3d	240	93
1e	H	Et	3e	60	91

Analizele s-au efectuat prin TLC (cromatografie în strat subțire) folosind plăcuțe de silice Fluka. Structurile compușilor sintetizați au fost confirmate prin spectroscopie RMN de ¹H și ¹³C. Spectrele RMN de ¹H au fost înregistrate utilizând un spectrometru Bruker Avance Ultrashield 500 plus la 29 °C și 500 MHz, considerând tetrametilsilanul (TMS) ca standard intern. Spectrele RMN de ¹³C au fost înregistrate utilizând același aparat la 125 MHz. Ca solvent s-a utilizat dimetilsulfoxid (DMSO) care prezintă un semnal la $\delta = 39.5$ ppm. Compușii au fost caracterizați și prin spectroscopie IR, spectrele fiind înregistrate cu ajutorul unui spectrometru Bruker FTIR Alpha Platinum în reflectanță totală atenuată (ATR).

Catalizatorii testați în acest studiu au fost catalizatori mezoporoși bifuncționali și anume Pt-Al-SBA-15 și Pt-Al-MCM-41.

Testele catalitice au fost realizate într-o autoclavă de 16 mL achiziționată de la Hell, în condiții de amestecare continuă (800 rpm) folosind 0.1 mg Pt (0.5 wt% Pt)-Al-MCM-41 sau Pt (0.5 wt% Pt)-Al-SBA-15 și un raport molar substrat/Pt de 20:1. În timpul reacției de hidrogenare catalizatorul a fost dispersat în 5 mL heptan. Reacțiile au fost efectuate la 100 °C și 30 bar de H₂, iar timpul de

reacție a variat în intervalul 1.5–12 h. Reactanții și catalizatorul au fost încărcăți în autoclavă în atmosferă inertă, iar înainte de presurizare reactorul a fost purjat cu H₂ de trei ori.

Prođușii de reacție au fost analizați prin analiză GC–MS utilizând o coloană Trace GOLD–5SilMS 2000 cuplată cu DSQ MS achiziționat de la Thermo Electron Corporation și un GC TRACETM Ultra cu coloană Trace GOLD. Datele au fost achiziționate și prelucrate cu ajutorului soft-ului Thermo Scientific Xcalibur.

Reacția de hidrogenare a antracenului a avut loc cu selectivitate ridicată pentru compusul dihidroantracen. Pe lângă produsul principal s-au obținut și cantități mici de 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroantracen și 1,2,3,4,4a,9,9a,10-octahidroantracen. Hidrogenarea acestora a continuat până la obținerea de perhidroantracen, dar în urme. Acest proces a avut loc doar pentru Pt-Al-SBA-15.

Reacția de hidrogenarea a derivaților **3a–e** a condus la formarea de anhidridă succinică și a unui amestec de derivați hidrogenați di-, octa- și perhidroantracen. Derivații de dihidroantracen au fost principalii produși în aceste reacții de hidrogenare. În condițiile de reacție investigate, a fost obținută o conversie totală a cicloaducțiilor, gradul de hidrogenare a moleculelor investigate depinzând de catalizator. După cum se poate observa, Pt-Al-SBA-15 a catalizat o hidrogenare mai avansată a nucleelor aromatice decât Pt-Al-MCM-41. În cazul derivatului **3a**, pe lângă perhidroantracen s-a obținut și tetralină, dar cu o selectivitate scăzută (13.3%). Pentru ceilalți derivați, hidrogenarea s-a oprit la formarea de octahidroantracen. Excepție a făcut derivatul **3e** pe catalizatorul Pt-Al-MCM-41, caz în care reacția s-a oprit la dihidroantracen.

Cu excepția derivatului **3d**, în toate celelalte cazuri derivații de octahidroantracen au suferit o reacție de hidrocracare/deciclizare în urma căreia s-au obținut derivați de tetrahidronaftalenă. Reacții de deciclizare pe catalizatorul Pt/Al₂O₃ au fost anterior raportate în literatură [16]. Diferit de Pt/Al₂O₃ pe catalizatorul Pt-Al-SBA-15 au loc și reacția de hidrocracare/deciclizare, chiar dacă în mică măsură.

Analiza elementală a catalizatorilor după reacție a indicat un conținut de carbon mai mic de 1%. Evoluția în timp a conversiei și a selectivității reacției de hidrogenare a antracenului și a derivaților Diels–Alder a confirmat faptul că compusul derivat de 9,10-dihidroantracen este primul intermediar al reacției de hidrogenare. În cazul compusilor **3a–c** hidrogenarea a condus la formarea de anhidridă succinică ca produs secundar.

Textura mezoporoasă a catalizatorilor testați a permis hidrogenarea antracenului și hidrogenoliza/hidrogenarea aducțiilor Diels–Alder. Indiferent de gradul de hidrogenare, cuplarea Diels–Alder

intermediară este mult mai favorabilă din punct de vedere energetic pentru hidrogenarea compușilor aromatici policilici. Acest lucru este susținut și de testele catalitice realizate în acest studiu. Hidrogenarea compușilor aromatici condensați a avut loc printr-o reacție paralelă, atât la nucleul central cât și la nucleele exterioare. Cuplarea substratului urmând reacția Diels–Alder corespunde unei reacții consecutive care favorizează hidrogenarea nucleului central. Catalizatorul Pt-Al-SBA-15 a fost din nou superior Pt-Al-MCM-41. Acesta a permis hidrogenoliza aducțiilor, dar și hidrogenarea nucleelor aromatice rezultate.

Aceste rezultate arată că folosind aceeași metodă de sinteză, depunerea Pt a decurs cu un grad de dispersie și o dimensiune a particulelor diferite pe cele două suporturi. Pentru Al-SBA-15 particulele de Pt au fost mai mari și au avut un grad mai mic de dispersie decât pentru Al-MCM-41.

Analiza XPS a celor doi catalizatori a confirmat reducerea extinsă a Pt la Pt⁰. Pe lângă hidrogenarea nucleelor aromatice ale antracenului și a fragmentelor rezultate în urma hidrogenolizei aducțiilor Diels–Alder, datorită caracterului bifuncțional al catalizatorilor, aceștia au fost capabili să catalizeze esterificarea directă a produsului secundar (anhidrida succinică) la mono- și diesteri. Aciditatea a favorizat și scindarea unora dintre nucleele hidrogenate prin reacția de hidrocracare/deciclizare cu formarea derivaților de hidronaftalenă. Nu au fost identificați alți derivați de alchil hidronaftalenă ca produși de reacție, dar în urma analizei fazei gazoase care a rezultat în autoclavă s-au identificat fragmente C₄.

Funcția acidă a acestor catalizatori este atribuită Al inserat în rețelele celor două suporturi SBA-15 și MCM-41. Spectrele FTIR de piridină au indicat faptul că acest proces a generat suficienți centrii acizi Lewis puternici pentru a fi detectați după desorbția piridinei la 350 °C.

Nici una din analizele efectuate (cromatografice sau spectroscopice) nu a indicat formarea unei faze reziduale. Catalizatorii au fost reciclați de trei ori după spălare cu n-hexan și nu s-a observat nici o modificare a performanței. Acest comportament poate fi asociat absenței reacției de repolimerizare.

Depunerea de 5% Pt pe suporturi Al-SBA-15 și Al-MCM-41 a condus la obținerea unor catalizatori bifuncționali cu dispersii diferite ale particulelor de Pt. Pt-Al-SBA-15 a conținut particule de Pt mai mari decât Pt-Al-MCM-41. Ambii catalizatori au prezentat aciditate Lewis relativ puternică, aceasta fiind asociată cu prezența speciilor de Al extra rețelare. Pentru a evalua acești catalizatori, pe lângă antracen, au fost sintetizați o serie de aducții urmând cuplarea Diels–Alder. Textura mezoporoasă a catalizatorilor a permis hidrogenarea antracenului și hidrogenoliza/hidrogenarea mai multor aducții Diels–Alder.

În concordanță cu dimensiunea particulelor de Pt, utilizarea Pt-Al-SBA-15 a condus la rezultate mai bune pentru hidrogenarea antracenului și aducțiilor Diels–Alder. Aciditatea Lewis puternică a

catalizatorilor a permis de asemenea esterificarea produsului de reacție secundar, anhidrida succinică, cu metanol sau etanol și fragmentarea produsului prin hidrocracare/deciclizare. Rezultatele obținute au corespuns calculelor termodinamice, ceea ce indică faptul că, cuplarea Diels–Alder conduce la aducți mai stabili din punct de vedere energetic, în care aromaticitatea extinsă devine limitată.

Capitolul 3

În acest capitol sunt prezentate materiale de carbon 3D microporoase sintetizate folosind zeoliți beta (*BEA) și faujasit (FAU) drept agenți de templare. Aceste materiale au fost denumite β -carbon și respectiv Y-carbon. Evaluarea lor s-a realizat prin comparație cu structura și proprietățile catalitice ale unor grafene convenționale și materialele grafenice multistrat. Proprietățile lor structurale și texturale au fost investigate utilizând XRD, SEM, TEM și adsorbția de N_2 , iar coordinarea atomilor de carbon, prezența centrilor cu defecte și a grupărilor funcționale au fost analizate prin metode spectroscopice complementare: XPS, ^{13}C RMN și Raman. Stabilitatea lor termică a fost determinată folosind analiza termogravimetrică (TGA) cuplată cu calorimetrie cu scanare diferențială (DSC). Funcționalitatea materialelor β -carbon și Y-carbon a fost demonstrată într-o serie de hidrotransformări catalitice ale alchenelor, alchinelor și cicloalchenelor.

Zeoliții beta (*BEA), (NH_4^+ de la Si/Al = 11.3, Zeolyst Int., CP814B-25, Lot. No. 814B-25-1597-77) și faujasit (FAU), (H^+ de la Si/Al = 6, Zeolyst Int., CBV712, Lot. No. 712014001708) au fost utilizați ca agenți de templare pentru sinteza materialelor microporoase 3D de tip grafenă definite ca β -carbon și respectiv Y-carbon. Carbonizarea zeoliților a fost efectuată folosind depunerea chimică de vapori cu propilenă ca precursor de carbon, urmată de dizolvarea structurii zeolitice cu HF și HCl.

Oxidul de grafenă (oxid de grafenă, 15-20 straturi, Lot. No. MKBW7125V), grafenă multistrat (plăci grafitice, Lot. No. MKBX9558V) și grafitul (grafit, Lot. No. MKBV3964V) au fost achiziționate de la Sigma–Aldrich Chemistry, grafena a fost obținută prin piroliza acidului alginic la 900 °C în atmosferă de Ar și exfoliată ulterior [17], iar oxidul de grafenă a fost preparat prin oxidarea Hummers a grafitului cu exfoliere ulterioară [18]. Aceste materiale au fost utilizate ca standarde pentru evaluarea proprietăților structurale și catalitice.

Testele catalitice au fost realizate într-un reactor de tip autoclavă de 16 mL achiziționat de la Hell, în condiții de amestecare continuă (800 rpm) folosind 10 mg de catalizator și 3 mL de substrat pretratat în atmosferă de H_2 (5% H_2 în He, 10 mL/min, la 350 °C timp de 1 h) pentru a elimina grupările funcționale reziduale. Reacțiile au fost efectuate la o presiune de 30 bar de H_2 utilizând

heptan ca solvent și timpi de reacție diferiți în intervalul 1.5–4 h. Înainte de presurizare, autoclava a fost purjată de câteva ori cu H₂.

Reactanții și produșii de reacție au fost analizați cu ajutorul unui cromatograf GC–MS (Thermo Electron Trace GC Ultra/Trace DSQ) echipat cu o coloană de separare nepolară (TG-5SilMS, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm) având He ca gaz purtător. Profilul de temperatură a pornit de la 60 °C unde a staționat 2 minute, apoi cu o pantă de încălzire de 5 °C/min până la 170 °C, unde a staționat 5 minute. Spectrele de masă au fost înregistrate pentru ioni pozitivi în intervalul $m/z = 50\text{--}300$. Spectrele ¹H RMN, ¹³C RMN, COSY, HMBC și HMQC au fost înregistrate în soluții de DCCl₃ utilizând un spectrometru 500 MHz Bruker Advance III.

Comportamentul catalitic al materialelor β-carbon și Y-carbon a fost evaluat în transformarea unei serii de alchene (1-hexenă, 1-octenă, 1-decenă), cicloalchene (ciclohexenă) și alchine (1-hexină, 1-fenil-1-hexină) în reacția de hidrogenare. Capacitatea materialelor 3D de tip grafenă de a cataliza hidrogenarea legăturilor duble sau triple în molecule liniare sau ciclice a fost cercetată utilizând compuși model 1-hexenă, 1-hexină și ciclohexenă.

1-hexena a fost hidrogenată în mod selectiv la hexan, fără a se obține alți produși de oligomerizare sau isomerizare. Hidrogenarea 1-hexinei a urmat aceeași cale rezultând în formarea de 1-hexenă și hexan, 1-hexena fiind produsul principal. Hidrogenarea ciclohexenei a decurs selectiv la ciclohexan cu o viteză de reacție de patru ori mai mare decât viteza de hidrogenare a compușilor liniari 1-hexenă sau 1-hexină. Aceste rezultate indică faptul că suprafața curbată a straturilor de β-carbon și Y-carbon cu un grad de nesaturare ridicat activează moleculele de hidrogen și de substrat promovând hidrogenarea legăturilor multiple carbon–carbon în absența unor centrii metalici activi. Datele comparative pentru hidrogenarea legăturilor multiple carbon–carbon în cazul moleculelor liniare și creșterea conversiei în mod semnificativ în cazul moleculei ciclice indică rolul important al structurii substratului (efectele electronice și sterice), precum și a modulului de chemosorbție al moleculei de reactant care poate afecta inserarea hidrogenului.

Studii anterioare utilizând grafene convenționale au arătat faptul că grafena monostrat permite activarea hidrogenului și a hidrocarburilor pentru hidrogenarea catalitică a legăturilor multiple carbon–carbon în cazul hidrocarburilor nesaturate [17]. Energia de adsorbție a hidrogenului pe clusteri metalici este de până la un ordin de mărime mai mare, iar suprafața de adsorbție a hidrogenului pe carbonul 3D este cu trei ordine de mărime mai mare decât pe un catalizator metalic [19]. Cu toate acestea, activarea hidrogenului pe un plan bazal al grafenei fără defecte este cunoscută a fi împiedicată prin blocarea energetică nefavorabilă a atomilor de carbon înconjurători indusă de legarea de tip sp³ a unui atom de hidrogen izolat. Această barieră nu este prezentă în materialele β-carbon și Y-carbon, în care centrii suprafeței sp² sunt accesibili pentru hidrogen și, în

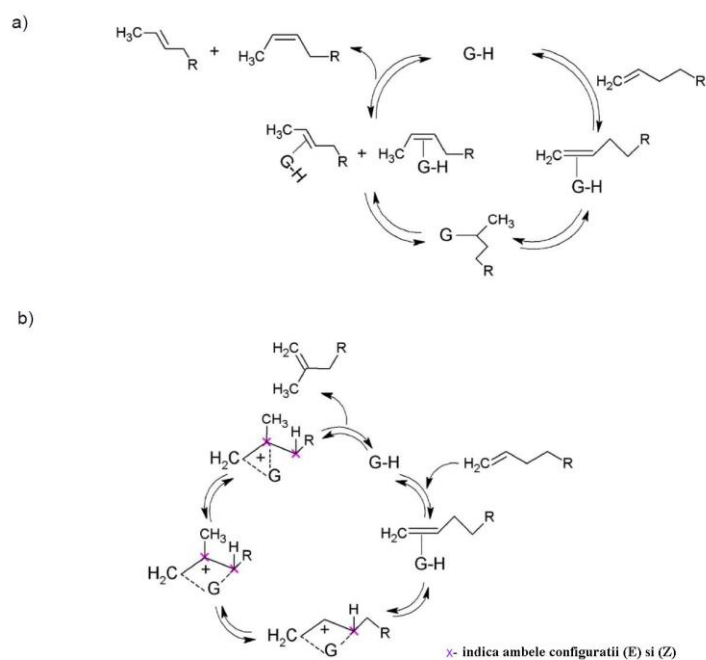
plus, interacția cu hidrogenul devine favorizată de curbura suprafeței sp^2 adecvată pentru aceste legături [20]. Curbura reciprocă a suprafeței pentru materialele de carbon 3D și prezența unei populații de atomi de carbon sp^2 nesaturați pe marginile stratului sunt factori favorabili care diminuează bariera de activare a interacției dintre hidrogen și suprafața carbonului [21]. Activitatea β -carbon în reacțiile de hidrogenare este semnificativ mai mare comparativ cu cea a Y-carbon, având suprafață specifică similară, indicând faptul că aceasta este controlată și de alți factori, precum numărul sau natura centrilor activi și/sau structura locală cu o anumită curbură a stratului de grafenă. Crearea de centrii activi individuali în grafene fără metal pentru reacțiile acido-bazice, de oxidare și de hidrogenare catalizate heterogen, a fost asociată în literatură cu prezența grupărilor funcționale cu oxigen, cu defectele de carbon sau pozițiile vacante (vacanțe) [17]. Rolul centrilor nesaturați de pe foile de grafenă și curbarea straturilor sunt importante mai ales pentru a facilita reacțiile de hidrogenare, așa cum s-a arătat recent de către Primo și colab. [22]. Îndepărtarea atomilor de carbon din straturile de grafenă și extremitățile acestor suprafețe generează monovacante care induc o structură metastabilă și pot acționa ca centrii activi pentru activarea hidrogenului și a chemosorbției substratului [20,22]. Prin urmare, experimentele H_2 -TPD realizate pentru ambele materiale 3D microporoase de tip grafenă pot confirma concentrațiile diferite ale acestor centrii de carbon. Pentru comparație, au fost analizate o grafenă monostrat și o grafenă cu defecte derivată din piroliza alginatului la 1000 °C indicate drept catalizatori activi de hidrogenare ale legăturilor multiple carbon-carbon [17]. Grafena conține un procent rezidual de O care a fost determinat prin analiză chimică, precum și vacanțe de carbon generate de evoluția CO_2 în timpul tratamentului pirolitic a structurii grafenice. Procentul rezidual de O poate fi corelat cu aciditatea materialelor investigate determinată din experimente NH_3 -TPD, acest lucru fiind similar pentru toate cele trei materialele ($\sim 0.02 \text{ mmol}_{NH_3}/g$).

Rezultatele obținute au arătat că β -carbon și Y-carbon au prezentat desorbție de hidrogen pornind de la 100 °C. Pentru β -carbon cantitatea de hidrogen desorbită a fost de 1.6 ori mai mare decât pentru Y-carbon (0.11 și 0.18 mmol_{H_2}/g pentru Y-carbon și respectiv β -carbon). Comparația cu grafena cu defecte (0.16 mmol_{H_2}/g) indică o populație similară a centrilor cu defecte în structura noilor materiale β -carbon și Y-carbon. Interacția dintre hidrogenul atomic și materialele 3D de tip grafenă investigate de Kayanuma și colab. a arătat că hidrogenul este predominant adsorbit pe centrii de pe extremitățile suprafețelor convexe [23]. Adsorbția mai puternică a hidrogenului obținută pentru β -carbon implică o populație mai mare de centrii care prezintă defecte (margini, vacanțe și goluri). Aceasta este în concordanță cu lărgimea liniei Raman D ușor lărgită și cu intensitatea semnalului la 30–45 ppm în spectrele RMN ^{13}C CP/MAS și ^{13}C VF/MAS ale β -carbon. Populația mai mare a centrilor prezenți la extremitățile grafenei este, de asemenea, în concordanță cu o proporție mai mare a porilor cu defecte (volumul mezoporelor 0.08 și 0.5 cm^3/g pentru Y-

carbon și respectiv β -carbon) dominantă în cazul canalelor reproduse mai puțin din zeolitul β . Densitatea mare a acestor centrii activi din β -carbon comparativ cu Y-carbon facilitează conversiile mari în reacțiile de hidrogenare, așa cum se poate observa pentru hidrogenarea alchenelor, cicloalchenelor și alchinelor. Alți parametri precum structurile specifice ale marginilor de carbon, vacanțele, golurile și straturile curbate pot avea de asemenea contribuție la o activitate diferită.

Reacțiile cu 1-octenă și 1-decenă au fost mult mai interesante. Formarea n-alcanului corespunzător a fost însoțită de rearanjamente intramoleculare inclusiv relocarea dublei legături și ramificarea catenei liniare. Izomeria de catenă a condus, în ambele cazuri, la obținerea de 2-metil-1-alchenă în mod selectiv, fără formarea altor molecule ramificate. Izomerizarea dublei legături a condus la obținerea selectivă a alchenelor liniare 2-enă (pentru 1-octenă și 1-decenă) și 4-enă (pentru 1-decenă). Aceste reacții demonstrează în mod clar proprietățile bifuncționale ale materialelor investigate drept catalizatori acizi de hidrogenare. Pentru a putea confirma mecanismul de izomerizare a dublei legături și a catenei prin formarea unui intermediar pe un centru acid, au fost realizate alte experimente în care, peste 1-octenă s-a adăugat metanol pentru a bloca centrii potențiali acizi ai catalizatorilor. Într-adevăr, adăugarea metanolului a crescut selectivitatea pentru n-octan cu o scădere corespunzătoare a selectivității pentru 2-metil-1-heptenă.

Pe baza acestor rezultate, se poate concluziona faptul că aceste materiale promovează două mecanisme concurente, unul implicând reducerea alchenei și al doilea implicând participarea grupărilor funcționale acide prezente pe grafena pentru reacția de izomerizare (Schema 1).



Schema 1. a) Izomerizarea dublei legături și b) a catenei 1-alchenelor pe catalizatori grafenici Y-carbon și β -carbon.

Hidrogenarea 1-fenil-1-hexinei a fost efectuată pentru a susține efectul unic al materialelor β -carbon și Y-carbon privind stereocontrolul într-o reacție catalitică. Pentru această reacție s-a evidențiat diferența între diastereoizomerii (E)-1-fenil-1hexenă și (Z)-1-fenil-1hexenă. În timp ce conversia a fost puțin mai ridicată pentru β -carbon, raportul diastereoizomerilor E/Z a fost aproximativ 5 pentru ambele materiale, indicând faptul că produsul majoritar, izomerul E este mai stabil termodinamic.

Stabilitatea catalizatorilor β -carbon și Y-carbon a fost verificată prin reciclarea catalizatorilor de patru ori. Aceste teste în reacția de hidrogenare a 1-octenei nu au indicat pierderi ale activității sau ale selectivității. De asemenea, în aceste reacții, nu a fost observată polimerizarea alchenei. Experimente suplimentare, au fost realizate prin hidrogenarea succesivă a 1-octenei și, după curățarea suprafeței în flux de hidrogen, a 1-hexinei. Testele au confirmat reproductibilitatea prin valorile conversiei și selectivității.

Pentru a evidenția proprietățile catalitice ale materialelor 3D de tip grafenă, activitatea catalizatorilor β -carbon și Y-carbon au fost comparată cu cea a grafenei și oxidului de grafenă. Această comparație s-a efectuat în reacția de hidrogenare a 1-octenei folosind aceleași condiții. Suplimentar, a fost evaluată și activitatea grafitului convențional și a cărbunelui activ. Testele efectuate utilizând grafitul și cărbunele activ în această reacție de hidrogenare au indicat performanțe mult mai modeste decât ale catalizatorului pe bază de grafenă subliniând astfel importanța structurii electronice a acestor materiale [24].

Comparația activității grafenei și oxidului de grafenă cu activitatea catalizatorilor β -carbon și Y-carbon arată diferențe importante. Astfel, oxidul de grafenă a prezentat activitate foarte scăzută, în timp activitatea grafenei a fost doar puțin mai ridicată decât cea a Y-carbon. În contrast, β -carbon a prezentat o activitate superioară.

Activitatea foarte scăzută a oxidului de grafenă în hidrogenarea dublei legături carbon-carbon, a fost evidențiată și de studii anterioare [17,24], reconfirmând faptul că grupările funcționale cu oxigen nu pot avea rol de centrii activi în reacții de hidrogenare. În plus, absența produșilor ramificați indică faptul că pentru activarea reacțiilor catalizate acid este necesară o interacție complexă dintre grupările cu oxigen prezente și centrii de suprafață în cazul grafenei reduse. Populația ridicată de centrii cu defecte (centrii de pe margini, vacanțe și goluri) evidențiați prin experimentele H_2 -TPD, Raman și RMN ^{13}C CP/MAS și ^{13}C VF/MAS, în corelație cu suprafața complexă curbată a β -carbon induc activitate catalitică pentru hidrogenare. Această activitate este superioară celei prezentate de grafenă. Un alt avantaj semnificativ al materialelor 3D de tip grafenă este sinteza relativ simplă care se poate realiza pe scară largă utilizând zeoliți ieftini. În acest fel aplicarea acestora într-un proces catalitic reproductibil este favorizată [25].

Straturi de carbon monostrat curbate din materialele β -carbon și Y-carbon au fost structurate spațial conducând la configurații 3D stabile, asemănătoare sistemului de canale din structura cristalină obișnuită a zeoliților dar cu o suprafață specifică comparabilă cu cea teoretică a grafenei. Suprafața curbată a structurii 3D de tip grafenă, cu porozitate accesibilă prin sistemul canalelor și prezența atomilor de carbon nesaturați de pe margini, împreună cu o concentrație scăzută de grupări funcționale cu oxigen facilitează hidrogenarea legăturilor multiple carbon-carbon care sunt însoțite de rearanjamente intramoleculare pentru relocarea selectivă a dublei legături, ramificarea catenelor liniare și izomerizarea stereoselectivă. Cercetările prezentate în acest capitol au evidențiat proprietăți specifice ale catalizatorilor de tip carbon monostrat. Aceste materiale se pot constitui într-o clasă nouă de catalizatori, caracterizată prin suprafață specifică și stabilitate termică ridicată.

Comportamentul catalitic al materialelor β -carbon și Y-carbon a fost evaluat în transformarea unei serii de alchene (1-hexenă, 1-octenă, 1-decenă), cicloalchene (ciclohexenă) și alchine (1-hexină, 1-fenil-1-hexină) în reacția de hidrogenare.

Prin aceste reacții 1-hexena a fost hidrogenată în mod selectiv la hexan, fără a se obține alți produși de oligomerizare sau izomerizare. Hidrogenarea 1-hexinei a urmat aceeași cale rezultând în 1-hexenă și hexan, 1-hexena fiind produsul principal. Hidrogenarea ciclohexenei a decurs selectiv la ciclohexan cu o viteză de reacție de patru ori mai mare decât viteza de hidrogenare a compușilor liniari 1-hexenă sau 1-hexină.

Reacțiile cu 1-octenă și 1-decenă au decurs cu rezultate mult mai interesante. Formarea n-alcanului corespunzător a fost însoțită de rearanjamente intramoleculare inclusiv relocarea dublei legături și ramificarea catenei liniare. Izomeria de catenă a condus, în ambele cazuri, la obținerea de 2-metil-1-alchenă în mod selectiv, fără formarea altor molecule ramificate. Izomerizarea dublei legături a decurs cu obținerea selectivă a alchenelor liniare 2-enă (pentru 1-octenă și 1-decenă) și 4-enă (pentru 1-decenă).

Hidrogenarea 1-fenil-1-hexinei a fost efectuată pentru a verifica capacitatea materialelor β -carbon și Y-carbon de a induce un stereocontrol într-o reacție catalitică. Rezultatele au fost pozitive, evidențiiind diastereoizomerii (E)-1-fenil-1-hexenă și (Z)-1-fenil-1-hexenă, în rapoarte diferite.

Capitol 4

Cercetările realizate în acest capitol au urmărit modificarea/îmbunătățirea activității catalitice a oxidului de grafenă redus (RGO) prin modificarea acestuia prin tratament cu hidrogen în plasmă activat. Prin aceste tratamente s-a urmărit realizarea unui control/mod de activare rațional al

defectelor în monostratul de grafenă, corelând gradul de expunere a acestuia cu performanța catalitică în reacția de hidrogenare a alchenelor. Un alt obiectiv al acestui studiu a fost interpretarea rezultatelor prin calcule mecanico-cuantice pe modele care să indice felul în care vacanțele create de un atom (monovacante) sau de doi atomi de carbon (divacante) interacționează cu hidrogenul molecular. Prin aceste modele s-a urmărit evidențierea mecanismului prin care tratamentul în plasmă de hidrogen poate genera catalizatori grafenici cu activitate controlată.

Oxidul de grafenă (RGO) utilizat în aceste studii a fost obținut prin oxidarea Hummers – Offeman a grafitului, urmată de exfolierea prin sonicare și reducerea hidrotermală, în conformitate cu proceduri raportate în literatură [26].

Proba RGO a fost tratată într-o descărcare în curent continuu în hidrogen. Pentru aceasta a fost utilizat un reactor în plasmă cilindric din sticlă (diametrul intern 65 mm) cu doi electrozi planari (diametrul 40 mm) plasați pe axa reactorului. Distanța dintre electrozi a fost de 45 mm. Camera reactorului a fost evacuată la o presiune de 3×10^{-3} mbar după care a fost purjată cu hidrogen la un debit continuu de 5 mL/min. Presiunea de lucru rezultată a fost de 0.1 mbar. Tensiunea în curent continuu negativ a fost aplicată pe unul dintre electrozi, în timp ce al doilea electrod a fost împământat.

Tensiunea descărcată a fost măsurată utilizând o sondă de tensiune Tektronix P6015A conectată la un osciloscop. Experimentele s-au realizat la tensiuni de descărcare în intervalul 500–800 V. Puterea corespunzătoare de descărcare a fost între 0.4 W și 2W. Materialul a fost plasat într-o incintă cu descărcare negativă. Timpul de tratare în plasmă a variat între 15 și 60 minute. Prin această metodologie au fost preparate probe de grafenă sub tratamente la puteri diferite. Tabelul 2 prezintă condițiile de preparare ale acestora. Primul număr din cod corespunde puterii de descărcare, iar al doilea număr timpului de tratare.

Tabel 2. Probele preparate și parametrii relevanți ai tratamentului în plasmă.			
Probă	Tensiune de descărcare (V)	Putere de descărcare (W)	Timp de tratare (min)
G0.4/60	500	0.4	60
G1.1/15	660	1.1	15
G1.1/30	660	1.1	30
G1.1/60	660	1.1	60
G2/60	800	2	60

Testele catalitice au fost efectuate folosind probe RGO și RGO tratate în plasmă în prezență de hidrogen. Pentru comparație, s-au investigat și un zeolit comercial Beta (PQ Industries, cu un raport molar Si/Al = 18) și amestecuri fizice de RGO și zeolit Beta. Aceste amestecuri au fost preparate prin sonicarea amestecului RGO/Beta (raport 1:1) timp de 30 minute. Testele catalitice s-au efectuat în condiții de amestecare continuă (800 rpm) într-un reactor de tip autoclavă de 16 mL achiziționat de la Hell folosind 10 mg de catalizator și 3 mL de substrat (ciclohexenă/1-octenă). Experimentele s-au efectuat la 120 °C în cazul ciclohexenei și la 80 °C în cazul 1-octenei, la presiune de 30 bar de H₂, folosind heptan (3 mL) ca solvent și timpi de reacție în intervalul 1.5–4 h. Toți compușii utilizați au fost achiziționați de la Sigma–Aldrich. Înainte de presurizare, autoclava a fost purtată de câteva ori cu H₂.

Reactanții și produșii de reacție au fost analizați cu ajutorul unui cromatograf GC–MS (Thermo Electron Trace GC Ultra/Trace DSQ) echipat cu o coloană de separare nepolară (TG-5SilMS, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm) utilizând He ca gaz purtător. Profilul de temperatură a pornit de la 60 °C cu un palier de 2 minute, apoi cu o pantă de încălzire de 5 °C/min până la 170 °C, cu un palier de 5 minute. Spectrele de masă au fost înregistrate pentru ioni pozitivi în intervalul m/z = 50–300.

Calcululele teoretice au fost realizate cu ajutorul programului Gaussian 09 [27]. Optimizarea geometriei a fost efectuată folosind două modele teoretice și seturi de bază. Calcululele geometrice au fost efectuate inițial cu o funcțională hibridă PBE0 la 6–31G(d) considerând drept model un strat de grafenă 4×4 terminat cu atomi de H. Activarea unei molecule de H₂ a considerat în acest model monovacante și divacante rețelare. Toate optimizările au considerat analize statistice pentru a caracteriza straturi de grafenă în stare energetică minimă de tranziție sau metastabilă. În plus, a fost studiat rolul multiplicității de spin (de la singlet la triplet) asupra geometriei grafenei, precum și energia globală a sistemului. Energiile (E_f , în eV) pozițiilor vacante în grafene au fost definite după cum urmează [28]:

$$E_f = E_d + nE_c - E_p$$

unde E_d și E_p sunt energiile structurilor optimizate pentru grafene cu defecte și respectiv grafene perfecte. E_c este energia pentru atomul de carbon eliminat, în timp ce n are valoarea 1 sau 2 în funcție de numărul de atomi de carbon eliminați pentru a crea locurile vacante. Energiile de chemosorbție (eV și kcal/mol) dintre grafenele care prezintă defecte și H₂ molecular la PBE0/6–31G (d) au fost calculate folosind relația:

$$\Delta E_{\text{adsorbție}} = E_{\text{complex}} - E_{\text{grafenă}} - E_{\text{H}_2}$$

unde E_{complex} este energia corespunzătoare complexului cu defecte din grafenă, iar $E_{\text{grafenă}}$ și E_{H_2} sunt energiile optimizate pentru grafena individuală cu defecte și respectiv cu molecule de H₂ chemosorbit.

Efectul benefic al iradierii în plasmă cu hidrogen asupra activității catalizatorului de hidrogenare se reflectă în conversiile obținute în timp pentru hidrogenarea ciclohexenei în fază lichidă promovată de diferite probe de grafenă. Rezultate confirmă faptul că probele de grafenă tratate indică nu numai hidrogenarea ciclohexenei la ciclohexan ca produs unic [29, 30], dar își modifică activitatea catalitică odată cu puterea și durata tratamentului de expunere în plasmă. Aceste rezultate indică în același timp o ordine catalitică relativ similară cu cea observată pentru ciclohexenă și în cazul în care s-a utilizat drept substrat 1-octenă. Suplimentar, în acest caz, distribuția produșilor include izomeri de poziție și de catenă ai 1-octenei, precum și octan. Variația conversiilor în timp pentru reacția 1-octenei arată faptul că activitatea grafenelor crește cu puterea și timpul de expunere în plasmă cu hidrogen. Comparativ cu ciclohexena în aceste condiții conversia 1-octenei este neglijabilă.

Utilizarea substratului 1-octenă permite o mai bună înțelegere a efectului modificărilor produse asupra oxidului de grafenă modificat prin expunere în plasmă cu hidrogen. Este relevantă astfel, privind selectivitatea reacției, formarea izomerului de catenă 2-metil-1-heptenă.

În cazul variației selectivității în timp pentru reacția 1-octenei în prezența grafenelor investigate. Astfel, proba RGO conduce la obținerea preponderentă de octan și într-o mică măsură de 2-octenă. Modificarea funcționalității grafenei prin generarea suplimentară de grupări funcționale OH cu aciditate redusă prin iradiere în plasmă, orientează izomerizarea de catenă ducând spre 2-metil-1-heptenă, compus care se regăsește și în cazul celorlalți catalizatori testați. Este bine cunoscut faptul că formarea acestui produs necesită un catalizator de hidrogenare bifuncțional (prezentând aciditate), iar acest proces este de obicei observat pentru catalizatorii care conțin nanoparticule de metale nobile, suportate pe un solid acid [31, 32]. În plus, selectivitatea pentru 2-metil-1-heptenă atinge un maxim de 15.5% pentru proba G1.1/30.

Conversia totală spre produși de izomerizare pe catalizatorul G1.1/30 a fost de aproximativ 31%. Prin corelarea cu datele de chemosorbție de H_2 , H_2 -TPD, XPS și spectroscopia DRIFT, comportamentul probei G1.1/30 corespunde unei populații intermediare de grupări acide și o densitate medie de defecte. Această interpretare este în concordanță cu rezultatele de caracterizare ale acidității probei de grafenă, prin NH_3 -TPD. Măsurătorile NH_3 -TPD au aratat faptul că aciditatea se modifică odată cu tratamentul în plasmă cu hidrogen și că probele cele mai acide sunt cele obținute la energii plasmatice scăzute și timpi de iradiere scurți (vezi probele G1.1/15 și G1.1/3). Această aciditate scade pe măsură ce timpul de expunere sau puterea plasmă crește. Aceste rezultate sunt în acord cu ipoteza că izomerizarea de catenă, prin care se obține 2-metil-1-heptenă, necesită din partea catalizatorului un echilibru între aciditate și activitatea de hidrogenare.

Pentru a confirma rolul acidității în hidroizomerizarea de catenă a 1-octenei au fost realizate experimente suplimentare pentru evaluarea comportamentului catalitic al unui amestec 1:1 de zeolit Beta și RGO. Rezultatele prezintă variația conversiei și a selectivității la timpi de reacție diferiți pentru zeolitul Beta, RGO și un amestec fizic Beta/RGO 1:1 în reacția 1-octenei. În concordanță cu aciditatea ridicată, în prezența zeolitului Beta conversiile în hidroizomerizarea 1-octenei au fost mult superioare grafenei RGO.

Calcululele DFT au fost efectuate pentru a justifica rolul golurilor (defectelor) din stratul de grafenă, asupra activității. Calcululele teoretice au considerat modele de straturi de grafenă conținând mono și divacante. Activarea H_2 pe suprafața defectată a grafenei a considerat acești centrii. S-au efectuat de asemenea calcule DFT pentru stabilirea numărului de atomi de C reprezentativi din model asupra geometriei. În acest scop s-au considerat straturi de grafenă pentru care geometria a luat în considerație modele de 2×2 , 4×4 și respectiv 8×8 atomi de carbon. Optimizările pentru grafenele fără defecte au condus la energii similare drept pentru care s-a ales modelul de strat de grafenă cel mai simplu adică (4×4) . Acest model este caracterizat prin lungimi de legătură $C(sp^2)-C(sp^2)$ între 1.41 și 1.43 Å, fiind mai scurte în apropierea limitelor stratului (aproximativ 1.38 Å). Îndepărtarea unui atom de carbon din aceste structuri generează o monovacantă care conduce la formarea unei grafene metastabile, în care spațiul liber induce o restructurare a foii de grafenă prin formarea unui inel de 5 și respectiv de 9 atomi de carbon. Aceste rezultate sunt în acord cu calcule DFT raportate anterior [33].

Pentru a se induce activarea H_2 în interiorul defectelor stratului de grafenă monovacantă, s-a considerat poziționarea moleculei de H_2 în interiorul vacanței. În acest fel a rezultat că distanța dintre centrul $C(sp^3)-C(sp^3)$ și marginea opusă a vacanței are valoarea de 2.48 Å (Figura 1), fiind suficient de lungă pentru a găzdui o moleculă de H_2 cu lungimea de legătură de 0.74 Å – la nivel de model PBE0/6-31G(d) – și o lungime totală estimată de 1.04 Å. Apoi, sistemul constituit din modelul unei monovacante de carbon și o moleculă de H_2 a fost supus unei etape de relaxare la energie minimă.

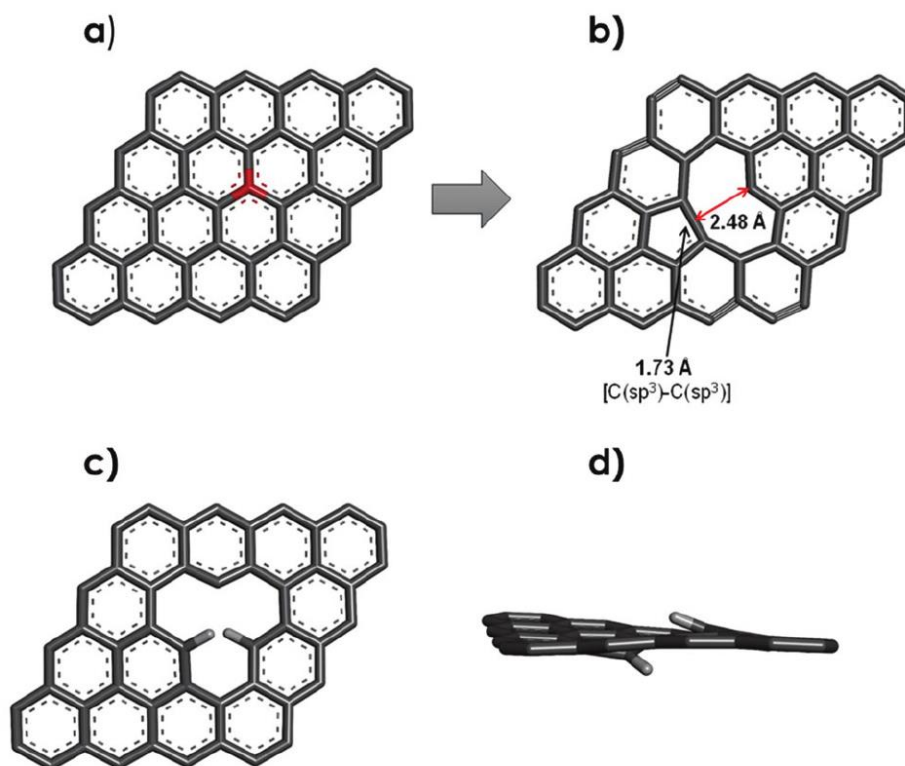


Figura 1. Generarea vacanței de carbon pentru modelul de grafenă 4×4 prin eliminarea atomului de carbon indicat cu roșu în figura a). Generarea geometriei modelului rezultat folosind protocolul PBE0/6-31G(d) b). Adsorbția disociativă a H₂ pe o monovacanță prezentată din două perspective c) și d) și calculate prin același protocol. Atomii de hidrogen periferici au fost omiși.

O situație diferită rezultă atunci când modelul de grafenă 4×4 consideră o divacanță (Figura 2). Similar cu cazul monovacanței, optimizarea geometriei în modelele cu divacanță conduce la o reconstrucție în jurul defectului având ca rezultat apariția a trei inele noi, de 5, 8 și respectiv 5 atomi. Modelul divacanței își păstrează planaritatea după optimizarea geometriei cu lungimi medii similare C(sp²)-C(sp²) de aproximativ 1.43 Å. Cu toate acestea, o diferență semnificativă apare în lungimea legăturii C(sp³)-C(sp³) care se constrânge de la 1.73 Å la 1.56 Å pentru modelul cu divacanțe. Acest comportament este însoțit de o stabilizare suplimentară de -0.3 eV ca rezultat al unei multiplicități de spin triplet față de configurația de singlet.

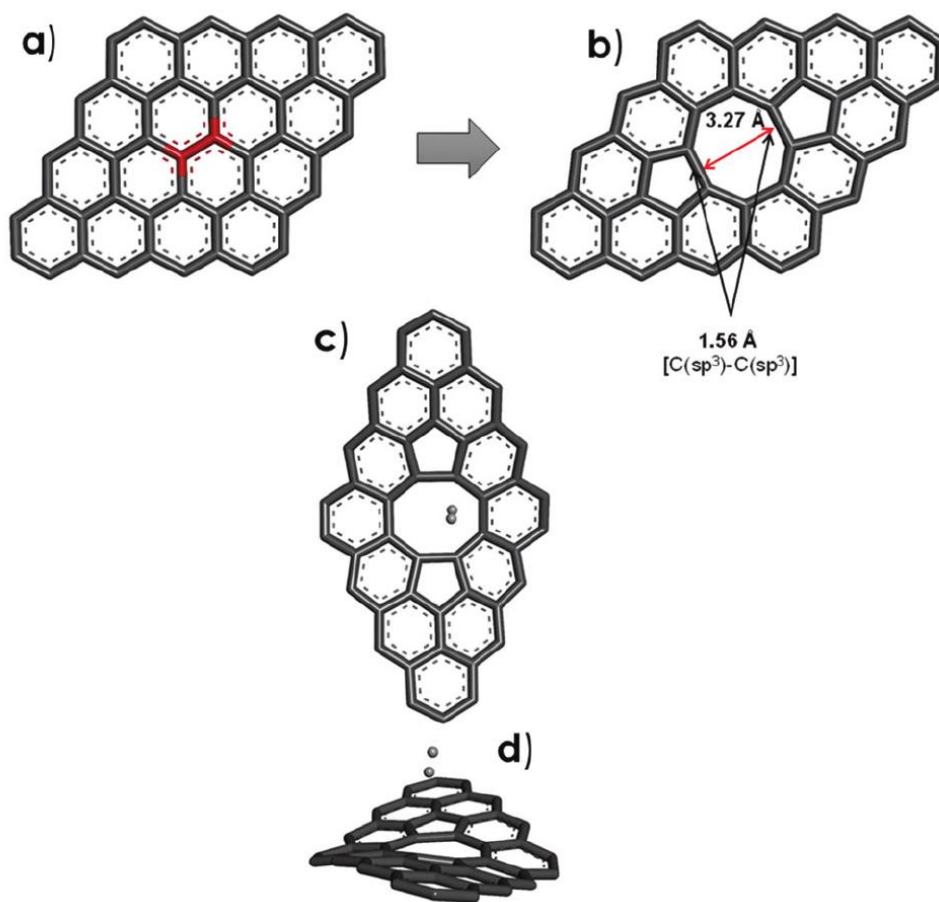


Figura 2. (a și b) – Formarea de divacanțe într-un model de grafenă 4×4 prin eliminarea atomilor indicați cu roșu. Modelul rezultat pentru grafena divacantă a fost optimizat folosind protocolul PBE0/6-31G(d). (c și d) – Vedere de sus și din lateral a poziției H₂ după optimizare considerând același protocol. În toate cazurile atomii de hidrogen periferici au fost omiși.

O caracteristică importantă care rezultă din optimizarea geometriei pentru modelul grafenei cu divacanțe este aceea că lărgimea unui inel de 5 devine 3.27 Å, ceea ce indică o valoare mai mare decât în cazul modelului de grafenă cu monovacante. Creșterea aceasta de dimensiune poate avea un rol important în activarea H₂. Datele de literatură recente legate de perechile acid–bază Lewis consideră centrii opuși la o distanță scurtă, proporțională cu lungimea legăturii H₂, dar suficient de lungă pentru a evita compensarea centrilor acizi și bazici [34, 35]. Coroborând cu aceste date studiul de față sugerează necesitatea unei distanțe limitate pentru care molecula de H₂ poate fi activată. Aceste rezultate confirmă necesitatea generării unor goluri cu dimensiuni optime pentru a produce o activare eficientă a H₂.

Rezultatul calculelor DFT pentru modelele de grafenă monovacante sau divacante a indicat faptul că există o restructurare considerabilă a atomilor de carbon din jurul vacanțelor și că această rearanjare afectează în mod special interacția cu H₂. Monovacantele par să interacționeze mai puternic cu H₂ ca urmare a unei concordanțe mai bune dintre distanțele dintre defectele generate și

dimensiunea molecului de H_2 . Acest comportament poate conduce la formarea de legături C–H care pot bloca centrii activi. Determinările efectuate prin spectroscopie DRIFT nu au furnizat nici un argument în favoarea formării acestor legături C–H. Pentru cazul divacanțelor, chiar dacă interacția acestora cu moleculele de H_2 este mai slabă datorită dimensiunilor mai mari ale defectelor și faptului că nu cauzează o creștere a lungimii legăturii de H_2 . Chemosorbția pe divacanțe poate avea ca efect polarizarea atomilor de H care poate conduce la o oarecare preactivare a H_2 față de hidrogenarea legăturilor C=C. Cu toate acestea, energia mică de adsorbție și polarizarea generată par a fi prea slabe pentru a provoca această activare. Prin urmare, sunt necesare dovezi suplimentare privind natura centrilor activi necesari activării H_2 . Implicarea unor heteroatomi în acest proces nu este exclusă. Combinarea calculelor DFT și a schimbului izotopic H/D raportată anterior a demonstrat că activarea H_2 poate avea loc pe vacanțele create de atomii de carbon, energia de activare depinzând de modul în care H_2 se apropie de centrul activ și de împiedicarea sterică pentru alocarea legăturilor C–H [36].

În cazul în care domină proprietățile acide ale unui material de tip grafen–oxid aceste materiale pot cataliza reacții cu transfer de hidrogen [37].

Pentru catalizatorii preparați prin tratarea probei RGO în plasmă cu hidrogen au fost generate două tipuri de centrii activi, fapt confirmat prin XPS, DRIFT, chemosorbție de H_2 și H_2 –TPD. Acestea corespund unei combinații de vacanțe, care sunt responsabile pentru reacțiile de hidrogenare, și de grupări funcționale precum OH și COOH, care se formează printr-un proces de disproporționare și sunt responsabile pentru comportamentul acid. Calculele DFT realizate în acest studiu a oferit un suport teoretic acestor studii de caracterizare. Pe baza acestora, activitatea de hidrogenare poate fi atribuită vacanțelor, în timp ce izomerizarea este atribuită centrilor acizi.

În acest capitol este prezentat efectul benefic al iradierii în plasmă cu hidrogen asupra activității catalizatorului de hidrogenare. Acesta este confirmat prin conversiile în hidrogenarea ciclohexenei în fază lichidă promovată de diferite probe de grafenă. Rezultatele au indicat faptul că probele de grafenă tratate conduc la hidrogenarea ciclohexenei la ciclohexan ca produs unic și își modifică activitatea catalitică odată cu puterea și durata tratamentului de expunere în plasmă.

Utilizarea substratului 1-octenă permite o mai bună înțelegere a efectului modificărilor produse asupra oxidului de grafenă modificat prin expunere în plasmă cu hidrogen. Este relevantă astfel, privind selectivitatea reacției, formarea izomerului de catenă 2-metil-1-heptenă.

Variația selectivității în timp pentru reacția 1-octenei în prezența grafenelor investigate în acest studiu arată că proba RGO conduce la obținerea preponderentă de octan și de 2-octenă. Modificarea funcționalității grafenei prin generarea suplimentară de grupări funcționale OH cu aciditate redusă

prin iradiere în plasmă, orientează izomerizarea de catenă spre 2-metil-1-heptenă, compus care se regăsește și în cazul celorlalți catalizatori testați. Este bine cunoscut faptul că formarea acestui produs necesită un catalizator bifuncțional incluzând o funcție acidă, proces catalizat de catalizatorii care conțin nanoparticule de metale nobile, suportate pe un solid acid.

Capitol 5

Studiile prezentate în acest capitol au urmărit investigarea efectului acidității suportului mezoporos SBA-15 în reacția de hidroizomerizare a heptanului. Aciditatea SBA-15 a fost controlată prin introducerea de B și respectiv Al, în rapoarte Al/Si, B/Si și (Al:0.5–B:0.5)/Si de 1/10. Studii anterioare au indicat o creștere semnificativă a acidității Al-SBA-15 comparativ cu suportul inițial SBA-15 sau cu B-SBA-15 [38].

Suporturile au fost sintetizate conform unei proceduri similare cu cea prezentată în capitolul 2, în acest caz utilizându-se isopropoxid de aluminiu și/sau HBO_3 (M:Si = 1:10) ca sursă de Al și/sau de B.

Testele catalitice au fost realizate într-o autoclavă căptușită cu teflon de 16 mL de la Hell în condiții de amestecare continuă (800 rpm), folosind 10 mg catalizator (0.5% Pt/Al-SBA-15, 0.5% Pt/B-Al-SBA-15 și 0.5% Pt/B-SBA-15) și 4 mL heptan. Reacțiile au fost efectuate la diferite temperaturi (200, 250 și 300 °C), sub o presiune de 30 bar de H_2 și timpi de reacție în intervalul 3–24 h. Înainte de presurizare, autoclava a fost purjată de câteva ori cu H_2 .

Prođușii de reacție au fost analizați cu ajutorul unui cromatograf GC–MS (Thermo Electron Trace GC Ultra/Trace DSQ) echipat cu o coloană de separare nepolară (TG-5SilMS, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm) având He ca gaz purtător. Profilul de temperatură a pornit de la 60 °C unde a staționat 2 minute, apoi cu o pantă de încălzire de 5 °C/min până la 170 °C, unde a staționat 5 minute. Spectrele de masă au fost înregistrate pentru ionii pozitivi în modul de scanare completă în domeniul $m/z = 50\text{--}300$.

În intervalul de timp și temperatură investigat, suporturile Al-SBA-15, Al-B-SBA-15 și B-SBA-15 nu au prezentat activitate catalitică pentru izomerizare. În schimb Al-SBA-15 și Al-B-SBA-15 au prezentat activitate față de cracare, dar în procent mic (sub 5%). Acest comportament este în conformitate cu studii anterioare privind proprietățile acide ale suportului Al-SBA-15 [39].

Variația conversiei în funcție de timp și de temperatură a heptanului pe catalizatorii studiați arată că adăugarea de Pt a conferit activitate acestei reacții, chiar și pentru un suport slab acid precum B-

SBA-15. Valorile comparative ale conversiilor au urmat aceeași ordine cu cea a tăriei și concentrației centrilor acizi.

Indiferent de temperatură sau de timpul de reacție, catalizatorul Pt/Al-B-SBA-15 a prezentat o conversie superioară catalizatorului Pt/Al-SBA-15. Responsabilă pentru acest comportament este aciditatea superioară [40]. Depunerea de Pt pe suportul Al-SBA-15 s-a realizat cu o diminuare a concentrației centrilor acizi tari comparativ cu Pt/Al-B-SBA-15. Activitatea Pt/B-SBA-15 reflectă aciditatea acestuia. În consecință, conversia acestui catalizator în această reacție a fost de două ori mai mică decât cea a catalizatorilor Pt/Al-B-SBA-15 și respectiv Pt/Al-SBA-15.

Toți catalizatorii Pt/SBA-15 investigați au furnizat o selectivitate ridicată pentru compușii de izomerizare, metil-hexanii fiind produșii principali. Au fost obținuți și dimetil-pentani, dar într-o măsură mai mică. Așa cum era de așteptat, selectivitatea pentru dimetil-pentani a crescut direct proporțional cu temperatura și timpul de reacție. Pentru catalizatorii Pt/Al-B-SBA-15 și Pt/Al-SBA-15, selectivitățile în izomeri au generat valori maxime, circa 30%, la 300 °C după 24 h, în timp ce, pentru catalizatorul Pt/B-SBA-15, maximul selectivității pentru dimetil-pentani a fost de aproximativ 10%. Aceste rezultate sunt în concordanță cu diferențele în aciditatea acestor catalizatori.

Procesul de izomerizare a fost însoțit de cracarea heptanului la molecule C1–C4. Activitatea catalizatorilor în această direcție a fost destul de slabă. Pe catalizatorii Pt/Al-SBA-15 și Pt/B-Al-SBA-15 s-au obținut produși de cracare cu randamente scăzute, de circa 6%, în timp ce pentru catalizatorul Pt/B-SBA-15, randamentele au fost mai mici de 2%.

Aceste reacții au fost însoțite și de formarea de cocs. Cantitatea de cocs determinată din analiza termogravimetrică a catalizatorilor după 24 h de reacție a fost mai mică de 5% din masa catalizatorilor. Adăția de B, deși a avut drept efect o creștere a activității a condus la un conținut aproximativ similar de cocs (adică aproximativ 5% pentru Pt/Al-SBA-15, comparativ cu 4% pentru Pt/B-Al-SBA-15). Catalizatorul (Pt/B-SBA-15) cu activitatea cea mai redusă a produs și conținutul cel mai mic de cocs (sub 1%).

Concluzii generale

Valorificarea primară a petrolului implică un proces de distilare din care rezultă trei fracții: petrol ușor, fracții grele de petrol și bitum. Dintre acestea petrolul ușor (convențional) este utilizat ca sursă principală în industria petrochimică. Diminuarea acestei resurse însă a condus în ultimele decenii la un interes pentru valorificarea celorlalte două fracții. În acest timp în contextul economic actual, cererea pentru produse petroliere de înaltă calitate precum distilatele intermediare (diesel, ulei) este

în creștere, în timp ce necesarul în produse grele (păcura și produse reziduale) este în scădere. Prin urmare, maximizarea randamentului în produse ușoare prin valorificarea fracțiilor grele de petrol este în atenția momentană a rafinăriilor.

Luând în considerare această stare curentă, tehnologia rafinării petrolului trebuie să evite formarea cocsului, colmatarea și dezactivarea rapidă a catalizatorului, adică factorii care au ca efect scăderea eficienței acestor procese. În același timp, aceste tehnologii trebuie orientate spre o cracare selectivă și procese de adiție de hidrogen precum hidrocracarea, hidrogenarea sau hidroizomerizarea.

Având în vedere aceste considerente, această teză și-a propus drept obiective:

- i) labilizarea moleculelor aromatice policiclice constituate ale fracțiilor grele de petrol și fragmentarea acestora în cicloalcani cu masă moleculară mai mică;
- ii) depunerea de Pt pe suporturi mezoporoase Al-SBA-15 și Al-MCM-41 cu obținerea unor catalizatori bifuncționali cu dispersii diferite ale particulelor de Pt. Pentru Pt-Al-SBA-15 dispersia Pt a fost mai redusă decât pentru Pt-Al-MCM-41. Ambii catalizatori au prezentat aciditate Lewis relativ puternică, aceasta fiind asociată cu prezența speciilor de Al extra rețelare. Pentru a evalua acești catalizatori, drept molecule probă s-a utilizat antracenu și o serie de aducți sintetizați prin cuplare Diels–Alder. Textura mezoporoasă a catalizatorilor a permis hidrogenarea antracenu și hidrogenoliza/hidrogenarea aducților. În concordanță cu dimensiunea particulelor de Pt, catalizatorul Pt-Al-SBA-15 a condus la o hidrogenare superioară a antracenu și aducților Diels–Alder. Aciditatea Lewis puternică a catalizatorilor a permis de asemenea esterificarea produsului de reacție secundar, anhidrida succinică, cu metanol sau etanol și fragmentarea produsului prin hidrocracare/deciclizare. Rezultatele obținute s-au corelat cu calculele termodinamice, fapt care confirmă că cuplarea Diels–Alder conduce la aducți mai stabili din punct de vedere energetic, în care aromaticitatea extinsă devine limitată.
- iii) sintetiza de materiale de carbon 3D microporoase folosind zeoliți beta (*BEA) și faujasit (FAU) drept agenți de templare. Astfel, straturi de carbon monostrat curbate din materialele sintetizate, β -carbon și Y-carbon, au fost structurate spațial conducând la configurații 3D stabile, asemănătoare sistemului de canale din structura cristalină obișnuită a zeoliților, dar cu o suprafață specifică comparabilă cu cea teoretică a grafenei. Suprafața curbată a structurii 3D de tip grafenă, cu porozitate accesibilă prin sistemul canalelor și prezența atomilor de carbon nesaturați de pe margini, împreună cu o concentrație scăzută de grupări funcționale cu oxigen facilitează hidrogenarea legăturilor multiple carbon–carbon și rearanjamente intramoleculare pentru relocarea selectivă a

dublei legături, ramificarea catenelor liniare și izomerizarea stereoselectivă. Cercetările prezentate au evidențiat proprietăți specifice ale catalizatorilor de tip carbon monostrat. Aceste materiale se pot constitui într-o clasă nouă de catalizatori, caracterizată prin suprafață specifică și stabilitate termică ridicată. Comportamentul catalitic al materialelor β -carbon și Y-carbon a fost evaluat în transformarea unei serii de alchene (1-hexenă, 1-octenă, 1-decenă), cicloalchene (ciclohexenă) și alchine (1-hexină, 1-fenil-1-hexină) în reacția de hidrogenare. Prin aceste reacții 1-hexena a fost hidrogenată în mod selectiv la hexan, fără a se obține alți produși de oligomerizare sau izomerizare. Hidrogenarea 1-hexinei a urmat aceiași cale rezultând în 1-hexenă și hexan, 1-hexena fiind produsul principal. Hidrogenarea ciclohexenei a decurs selectiv la ciclohexan cu o viteză de reacție de patru ori mai mare decât viteza de hidrogenare a compușilor liniari 1-hexenă sau 1-hexină în reacțiile cu 1-octenă și 1-decenă formarea n-alcanului a fost însoțită de rearanjamente intramoleculare inclusiv relocarea dublei legături și ramificarea catenei liniare. Izomeria de catenă a condus, în ambele cazuri, la obținerea de 2-metil-1-alchenă în mod selectiv, fără formarea altor molecule ramificate. Izomerizarea dublei legături a decurs cu obținerea selectivă a alchenelor liniare 2-enă (pentru 1-octenă și 1-decenă) și 4-enă (pentru 1-decenă). Hidrogenarea 1-fenil-1-hexinei a fost efectuată pentru a verifica capacitatea materialelor β -carbon și Y-carbon de a induce un stereocontrol într-o reacție catalitică. Rezultatele au fost pozitive, evidențiind diastereoizomerii (E)-1-fenil-1hexenă și (Z)-1-fenil-1hexenă, în rapoarte diferite.

iv) controlul modificării/îmbunătățirii activității catalitice a oxidului de grafenă redus (RGO) prin tratamentul acestuia în plasmă cu hidrogen. Prin acest tratament s-a urmărit un control/mod de activare rațional al defectelor în monostratul de grafenă; performanțele catalitice ale materialelor rezultate au fost studiate în reacția de hidrogenare a alchenelor.

Date de literatură au sugerat faptul că tratamentul în plasmă cu hidrogen reprezintă o cale eficientă pentru producerea vacanțelor în straturile de grafenă. Scopul acestui studiu a fost de a investiga dacă generarea acestor vacanțe poate influența (crește) activitatea catalitică a grafenei drept catalizator fără metal în reacția de hidrogenare, această reacție fiind de mare importanță din punct de vedere industrial. Datele obținute din caracterizarea acestor materiale sunt în acord cu un model prin care expunerea în plasmă generează defecte în structura grafenei. Studiile de chemosorbție ale hidrogenului au confirmat o capacitate crescută a grafenei tratate. Aceste rezultate s-au corelat cu o activitate de hidrogenare mai ridicată. În plus, prezența funcționalităților cu oxigen a indus o activitate tipică catalizatorilor bifuncționali (metal/acid) în reacția de hidrogenare a 1-octenei. Din această reacție au rezultat atât produsul de hidrogenare cât și produși de izomerizare. Calculele teoretice considerând modele monovacante și divacante au indicat diferențe în interacția H_2 cu grafena.

Rezultatele obținute au confirmat posibilitatea proiectării de centii activi pe grafene printr-un tratament nechimic, precum tratamentul în plasmă. În plus, tratamentul în plasmă cu hidrogen oferă o variantă sustenabilă de modificare a grafenelor. În experimentele realizate, consumul energetic maxim a fost de 2 W ceea ce este minor față de energia consumată în procesele chimice curente. Acest consum corespunde unei temperaturi de 3.78 °C pentru întreaga durată a experimentelor, ceea ce este complet nesemnificativ. În condiții convenționale, modificări chimice neselective ale grafenelor se pot realiza numai la temperaturi mai mari de 500 °C. Efectul acestor modificări a fost confirmat în hidrogenarea ciclohexenei în fază lichidă promovată de probe de grafenă expuse în plasmă la puteri și timpi diferiți.

Relațiile cu 1-octenă au permis o mai bună înțelegere a efectului modificărilor produse asupra oxidului de grafenă modificat prin expunere în plasmă cu hidrogen. Este relevantă astfel, privind selectivitatea reacției, formarea izomerului de catenă 2-metil-1-heptenă. Variația selectivității în timp pentru reacția 1-octenei a demonstrat că oxidul de grafenă conduce la obținerea preponderentă de octan și de 2-octenă. Modificarea funcționalității grafenei prin generarea suplimentară de grupări funcționale OH cu aciditate redusă prin iradiere în plasmă, orientează izomerizarea de catenă spre 2-metil-1-heptenă. Este bine cunoscut faptul că formarea acestui produs necesită un catalizator bifuncțional incluzând o funcție acidă și o funcție asociată unor particule metalice.

v) urmărirea efectului acidității suportului mezoporos SBA-15 în reacția de hidroizomerizare a heptanului. Controlul acidității SBA-15 s-a realizat prin introducerea de B și respectiv Al. Înlocuirea parțială sau totală a Al cu B în structura suportului SBA-15 a avut drept efect o creștere ușoară a suprafeței specifice, fără alte efecte evidente asupra volumului și a dimensiunii porilor. Depunerea ulterioară de Pt pe aceste suporturi a determinat o scădere a suprafeței specifice, aceasta fiind mai evidentă pentru B-SBA-15 și Al-B-SBA-15. Acest comportament se putea asocia și cu o dispersie mai ridicată a particulelor de Pt pe suprafața suportului Al-SBA-15, dar și cu efectul condițiilor acide din timpul procesului de impregnare a Pt, urmată de calcinare la 350 °C timp de 12 h.

Depunerea de Pt nu a produs o deteriorare a suportului, așa cum a fost demonstrat atât prin măsurători de XRD cât și prin TEM. Depunerea de Pt a condus, însă, la o modificare a distribuției tăriei acide și a acidității totale a catalizatorului, compoziția suportului având o influență importantă în acest sens. Al și B au exercitat o influență sinergetică. În acest proces, concentrația cea mai ridicată de centrii acizi a fost măsurată pentru catalizatorul Pt/Al-B-SBA-15 care a prezentat, de asemenea, o concentrație mai mare de centrii acizi tari. Catalizatorul Pt/B-SBA-15 a prezentat o concentrație scăzută atât de centrii acizi cât și de centrii acizi puternici (de aporoape cinci ori).

Aceste rezultate au demonstrat faptul că ancorarea Pt pe aceste suporturi a avut loc prin interacția directă a H_2PtCl_6 cu centrul acizic puternic al suportului.

În intervalul investigat de timp și temperatură, suporturile Al-SBA-15, Al-B-SBA-15 și B-SBA-15 nu au prezentat activitate catalitică pentru reacția de izomerizare. Adăugarea de Pt a indus o activitate necesară acestei reacții chiar și pentru un suport slab acid precum B-SBA-15. Catalizatorul Pt/Al-B-SBA-15 a prezentat cea mai ridicată conversie în această serie de catalizatori. În schimb, activitatea catalizatorului Pt/B-SBA-15 a fost de două ori mai mică decât a catalizatorilor conținând Al. Toți catalizatorii investigați Pt/SBA-15 au prezentat selectivitate ridicată pentru compușii de izomerizare metil-hexani. Au fost obținuți și dimetil-pentani, dar într-o concentrație scăzută. Procesul de izomerizare a fost însoțit și de cracarea heptanului la molecule C1–C4, dar într-o măsură destul de mică (randomamente mai mici de 5% după 24 h).

În concluzie au fost îndeplinite toate obiectivele tezei.

Originalitate și perspective

Originalitatea cercetărilor efectuate în această teză, în concordanță cu obiectivele propuse, a scos în evidență o serie de elemente de noutate care cresc valoarea științifică a studiilor efectuate. Contribuțiile originale ale tezei sunt următoarele: (i) labilizarea moleculelor aromatice policiclice care se găsesc în fracțiile grele de petrol și fragmentarea acestor molecule în molecule cu masă moleculară mică printr-o cuplare Diels–Alder. Drept molecule probă s-a utilizat antracenu și derivați substituiți ai acestuia, iar catalizatorii testați au fost Pt/Al-SBA15 și Pt/Al-MCM-41. Textura mezoporoasă a acestora a permis hidrogenarea antracenu și hidrogenoliza /hidrogenarea aducțiilor. Rezultatele obținute au corespuns calculelor termodinamice, ceea ce indică faptul că, cuplarea Diels–Alder conduce la aducții mai stabili din punct de vedere energetic, în care aromaticitatea extinsă devine limitată; (ii) sinteză unor materiale de carbon 3D microporoase folosind zeoliți beta (*BEA) și faujasit (FAU) drept agenți de templare. Evaluarea lor s-a realizat prin comparație cu structura și proprietățile catalitice ale unor grafene convenționale și materialele grafenice multistrat. Materialele sintetizate, β -carbon și Y-carbon, au fost caracterizate, iar funcționalitatea acestora a fost studiată într-o serie de hidrotransformări catalitice ale alchenelor, alchinelor și cicloalchenelor; (iii) modificarea/îmbunătățirea activității catalitice a oxidului de grafenă redus (RGO) prin modificarea acestuia prin tratament în plasmă cu hidrogen activat. Prin acest tratament s-a realizat un control/mod de activare rațional al defectelor în monostratul de grafenă, iar performanța catalitică a materialelor rezultate a fost studiată în reacția de hidrogenare a alchenelor; (iv) efectului acidității suportului mezoporos SBA-15 în reacția de hidroizomerizare a heptanului. Controlul acidității SBA-15 s-a realizat prin introducerea de B și respectiv Al. Studii

anterioare au indicat o creștere semnificativă a acidității Al-SBA-15 comparativ cu suportul inițial (SBA-15 sau B-SBA-15).

Datele obținute în această teză conțin elemente de referință pentru studii viitoare precum evidențierea și cercetarea proprietăților specifice ale catalizatorilor de tip carbon monostrat. Aceste materiale pot fi considerate o clasă nouă de catalizatori, caracterizată prin suprafață specifică și stabilitate termică ridicată, cu aplicabilitate foarte largă în cataliză. Un alt element de referință care necesită studii suplimentare îl reprezintă tratamentul în plasmă cu hidrogen ca fiind o cale eficientă pentru producerea vacanțelor în straturile de grafenă. Calculele teoretice considerând modele monovacante și divacante au indicat diferențe în interacția H_2 cu grafena. Pentru o înțelegere și o corelare mai bună cu rezultatele experimentale, aceste calcule reclamă în continuare o raționalizare suplimentară, structura exactă a centrilor de hidrogenare rămânând în continuare incomplet demonstrată.

Bibliografie selectivă

- [1] A review on the oil-soluble dispersed catalyst for slurry-phase hydrocracking of heavy oil M. T. Nguyen, N. T. Nguyen, J. Cho, C. Park, S. Park, J. Jung, C. W. Lee, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 43, (2016) 1–12;
- [2] A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua M. S. Rana, V. Samano, J. Ancheyta, J. A. I. Dia, Fuel 86, 2007, 1216–1231;
- [3] J. Ancheyta, M. S. Rana, Future technology in heavy oil processing, Petroleum Engineering–Downstream, 2015;
- [4] Petroleum refining industry in China W. D. Walls, Energy Policy 38, 2010, 2110–2115;
- [5] Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial J. Ancheyta, M. S. Rana, E. Furimsky, Catalysis Today 109, 2005, 3–15;
- [6] In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: A review K. Guo , H. Li, Z. Yu, Fuel 185, 2016, 886–902;
- [7] J. G. Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum, Hydrotreating and Desulfurization, Taylor and Francis Group, New York, 2007, 604–633;
- [8] Fischer–Tropsch product as a co-feed for refinery hydrocracking unit P. Šimacek, D. Kubicka, M. Pospíšil, V. Rubaš, L. Hora, G. Šebrov, Fuel 105, 2013, 432–439;
- [9] Hydrocracking of Heavy Oil by Means of In Situ Prepared Ultradispersed Nickel Nanocatalyst

- S. Alkhaldi, M. M. Husein, *Energy Fuels* 28, 2014, 643–649;
- [10] Hydrocracking of petroleum vacuum residue with activated carbon and metal additives in a supercritical m-xylene solvent T. T. Viet, J. H. Lee, F. Ma, G. R. Kim, I. S. Ahn, C. H. Lee, *Fuel* 103, 2013, 553–561;
- [11] Metal-Free Heterogeneous Catalysis for Sustainable Chemistry D. S. Su, J. Zhang, B. Frank, A. Thomas, X. Wang, J. Paraknowitsch, R. Schlögl, *ChemSusChem* 3, 2010, 169 –180;
- [12] Carbon-based functional nanomaterials: Preparation, properties and applications Z. Li, L. Wang, Y. Li, Y. Feng, W. Feng, *Composites Science and Technology* 179, 2019, 10–40;
- [13] Otto Diels und Wolfgang Ernst Thiele: Zur Kenntnis der Dien-Synthesen, XXX. Mitteil.: Über das Chlorid der Acetylen-dicarbonsäure O. Diels, W. E. Thiele, *Chemische Berichte* 71B, 1938, 1173–1178;
- [14] Surface chemistry and biological pathogenicity of silicates: an X-ray photoelectron spectroscopic study S. Seal, S. Krezoski, T. L. Barr, D. H. Petering, J. Klinowski, P. H. Evans, *Proceedings of the Royal Society of London Series B* 263, 1996, 943–951;
- [15] Hydrogenation of Condensed Aromatic Compounds over Mesoporous Bifunctional Catalysts Following a Diels–Alder Adduct Pathway P. T. Huyen, M. Krivec, M. Kočever, I. C. Bucur, C. Rizescu, V. I. Parvulescu, *ChemCatChem* 8, 2016, 1146 – 1156;
- [16] Reaction of Hexane, Cyclohexane, and Methylcyclopentane over Gallium-, Indium-, and Thallium-Promoted Sulfated Zirconia Catalysts V. Pârvulescu, S. Coman, V. I. Parvulescu, P. Grange, G. Poncelet, *Journal of Catalysis* 180, 1998, 66–84;
- [17] Graphenes in the absence of metals as carbocatalysts for selective acetylene hydrogenation and alkene hydrogenation A. Primo, F. Neatu, M. Florea, V. I. Parvulescu, H. Garcia, *Nature Communications* 5, 2014, 5291–5300;
- [18] Graphene oxide as metal-free catalyst for hypochlorite oxidation of primary amines to nitriles A. Primo, M. Puche, O. D. Pavel, B. Cojocaru, A. Tirsoaga, V. I. Parvulescu, H. García, *Chemical Communications* 52, 2016, 1839–1842;
- [19] Chemisorption studies on supported platinum H. L. Gruber, *The Journal of Physical Chemistry* 66, 1962, 48–54;
- [20] Collective stabilization of hydrogen chemisorption on graphenic surfaces D. Stojkovic, P. Zhang, P. E. Lammert, V. H. Crespi, *Physical Review B* 68, 2003, 195406–195412;

- [21] Enhanced Hydrogen Storage Capacity of High Surface Area Zeolite-like Carbon Materials Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, *Journal of the American Chemical Society* 129, 2007, 1673–1679;
- [22] Graphenes as Metal-free Catalysts with Engineered Active Sites A. Primo, V. I. Parvulescu, H. Garcia, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 8, 2017, 264–278;
- [23] Adsorption and diffusion of atomic hydrogen on a curved surface of microporous carbon: A theoretical study M. Kayanuma, U. Nagashima, H. Nishihara, T. Kyotani, H. Ogawa, *Chemical Physics Letters* 495, 2010, 251–255;
- [24] Carbocatalysis: The State of “Metal-Free” Catalysis C. K. Chua, M. Pumera, *Chemistry–A European Journal* 21, 2015, 12550–12562;
- [25] Facile large-scale synthesis of three-dimensional graphene-like ordered microporous carbon via ethylene carbonization in CaX zeolite template K. Kim, Y. Kwon, T. Lee, S.J. Cho, R. Ryoo, *Carbon* 118, 2017, 517–523.
- [26] Preparation of Graphitic Oxide W. S. Hummers, R. E. Offeman, *Journal of the American Chemical Society* 80(6), 1958, 1339–1339;
- [27] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009;
- [28] Energetics of atomic scale structure changes in graphene S. T. Skowron, I. V. Lebedeva, A. M. Popov, E. Bichoutskaia, *Chemical Society Reviews* 44, 2015, 3143–3176;
- [29] Graphene from Alginate Pyrolysis as a Metal-Free Catalyst for Hydrogenation of Nitro Compounds M. M. Trandafir, M. Florea, F. Neatu, A. Primo, V. I. Parvulescu, H. Garcia, *ChemSusChem* 9(13), 2016, 1565–1569;
- [30] Graphenes in the absence of metals as carbocatalysts for selective acetylene hydrogenation and alkene hydrogenation A. Primo, F. Neatu, M. Florea, V. Parvulescu, H. Garcia, *Nature Communications* 5, 2014, 5291;

- [31] Skeletal Isomerization of Hexane over Pt/H-Beta Zeolites: Is the Classical Mechanism Correct? H. Y. Chu, M. P. Rosynek, J. H. S. Lunsford, *Journal of Catalysis* 178(1), 1998, 352–362;
- [32] Skeletal Isomerization of Hydrocarbons over Zirconium Oxide Promoted by Platinum and Sulfate Ion K. Ebitani, J. Konishi, H. Hattori, *Journal of Catalysis* 130(1), 1991, 257–267;
- [33] Structure and reactivity of carbon multivacancies in graphene M. Oubal, S. Picaud, M. T. Rayez, J. C. Rayez, *International Journal of Computational and Theoretical Chemistry* 990, 2012, 159–166;
- [34] Hydrogen and Amine Activation by a Frustrated Lewis Pair of a Bulky N-Heterocyclic Carbene and B(C₆F₅)₃ P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angewandte Chemie* 47(39), 2008, 7433–7437;
- [35] Computational Organic Chemistry: Bridging Theory and Experiment in Establishing the Mechanisms of Chemical Reactions G. J. Cheng, X. H. Zhang, L. W. Chung, L. P. Xu, Y. D. Wu, *Journal of the American Chemical Society* 137(5), 2015, 1706–1725;
- [36] Isotopic H/D exchange on graphenes. A combined experimental and theoretical study G. Sastre, A. Forneli, V. Almasan, V. I. Parvulescu, H. Garcia, *Applied Catalysis A* 547, 2017, 52–59;
- [37] Graphene oxide as a catalyst for the diastereoselective transfer hydrogenation in the synthesis of prostaglandin derivatives S. M. Coman, I. Podolean, M. Tudorache, B. Cojocaru, V. I. Parvulescu, M. Puche, H. Garcia, *Chemical Communications* 53(74), 2017, 10271–10274.
- [38] Direct synthesis of mesoporous M-SBA-15 (M = Al, Fe, B, Cr) and application to 1-hexene oligomerization R. van Grieken, J. M. Escola, J. Moreno, R. Rodríguez, *Chemical Engineering Journal* 155, 2009, 442–450;
- [39] Synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15 materials with varying Si/Al ratios G. M. Kumaran, S. Garg, K. Soni, M. Kumar, J. K. Gupta, L. D. Sharma, K. S. Rama Rao, G. Murali Dhar, *Microporous Mesoporous Materials* 114, 2008, 103–109;
- [40] Beta-MCM-41 micro-mesoporous catalysts in the hydroisomerization of n-heptane: Definition of an indexed isomerization factor as a performance descriptor L. Gao, Z. Shi, U. J. Etima, P. Wu, D. Han, W. Xing, S. Mintova, P. Bai, Z. Yan, *Microporous Mesoporous Materials* 277, 2019, 17–28.

Listă lucrări

Publicații:

1. P. T. Huyen, M. Krivec, M. Kojčevar, I. C. Bucur, **C. Rizescu**, V. I. Parvulescu, Hydrogenation of Condensed Aromatic Compounds over Mesoporous Bifunctional Catalysts Following a Diels–Alder Adduct Pathway, *ChemCatChem*, 2016, 8, 1146 – 1156 (I.F.= 4.803)
2. P. Sazama, J. Pastvova, **C. Rizescu**, A. Tirsoaga, V. I. Parvulescu, H. Garcia, L. Kobera, J. Seidel, J. Rathousky, P. Klein, I. Jirka, J. Moravkova, V. Blechta, Catalytic Properties of 3D Graphene-Like Microporous Carbons Synthesized in a Zeolite Template, *ACS Catal.*, 2018, 8 (3), 1779–1789 (I.F.= 10.614)
3. A. Primo, A. Franconetti, M. Magureanu, N. B. Mandache, C. Bucur, **C. Rizescu**, B. Cojocaru, V. I. Parvulescu, H. Garcia, Engineering active sites on reduced graphene oxide by hydrogen plasma irradiation: Mimicking bifunctional metal/supported catalysts in hydrogenation reactions, *Green Chem.*, 2018, Accepted Manuscript (I.F.= 9.125)
4. **C. Rizescu**, B. Cojocaru, N.T. Thanh Hien, P.T. Huyen, V.I. Parvulescu, Synergistic B-Al interaction in SBA-15 affording an enhanced activity for the hydro-isomerization of heptane over PteBeAl-SBA-15 catalysts, *Microporous and Mesoporous Materials* 281 (2019) 142–147 (I.F. = 3.64)
5. M. Magureanu, N.B. Mandache, F. Gherendi, **C. Rizescu**, B. Cojocaru, A. Primo, H. Garcia, V.I. Parvulescu, Improvement of catalytic activity of graphene oxide by plasma treatment, *Catalysis Today* 366 (2021) 2–9 (I.F. = 5.825)
6. M. Magureanu, N.B. Mandache, **C. Rizescu**, C. Bucur, B. Cojocaru, I. C. Man, A. Primo, V. I. Parvulescu, H. Garcia, Engineering hydrogenation active sites on graphene oxide and N-doped graphene by plasma treatment, *Applied Catalysis B: Environmental* 287 (2021) 119962 (I.F. = 16.683)

Participare la conferințe:

- **C. Rizescu**, P. T. Huyen, M. Kočevár, V. I. Parvulescu, Diels-Alder coupling facilitating the hydrocracking of heavy fractions, RomCat Conference 2016, The 11th International Symposium of the Romanian Catalysis Society, Timisoara, Romania, 6-8 June 2016
- **C. Rizescu**, P. T. Huyen, V. I. Parvulescu, Hydrogenation of condensed aromatic compounds over mesoporous bifunctional catalysts following a Diels-Alder adduct pathway, EFCATS School on Catalysis, Liblice Castle – June 25-29 2018, Czech Republic
- P. Sazama, J. Pastvová, **C. Rizescu**, A. Tîrsoaga, V.I. Pârvulescu, H. Garcia, L. Kobera, J. Seidel, J. Rathovsky, P. Klein, I. Jirka, J. Morarkova, Catalytic Properties of 3D Graphene-like Microporous Carbons Synthesized in a Zeolite Template, Pre-symposium of ZMPC2018, "International Symposium on Advanced Zeolite Science & Technology", August 3, 2018, Tokyo, Japan
- **C. Rizescu**, B. Cojocaru, N.T. Thanh Hien, P.T. Huyen, V.I. Parvulescu, Synergistic B-Al interaction in SBA-15 affording an enhanced activity for the hydroisomerization of heptane over Pt-B-Al-SBA-15 catalysts, RomCat Conference 2019, The 12th International Symposium of the Romanian Catalysis Society, Bucharest, Romania, 5-7 June 2019
- A. Primo, A. Franconetti, H. Garcia, M. Magureanu, N. Mandache, C. Bucur, **C. Rizescu**, B. Cojocaru, V.I. Parvulescu, Engineering active sites by hydrogen plasma irradiation: Mimicking bifunctional metal/supported catalysts in hydrogenation reactions, 14th EUROPACAT, Germany, August 18-23, 2019