



**Facultatea de Inginerie  
Chimică și Biotehnologii**

**UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ BUCUREȘTI  
Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii  
Doctorat**

**Aplicarea ultrasunetelor  
și microundelor în sinteza catalizatorilor,  
desfășurarea proceselor catalitice și extracția de  
principii active**

**Application of ultrasound and microwaves in the catalyst's synthesis,  
catalytic processes development and extraction of active principles**

**REZUMAT al Tezei  
SUMMARY of the doctoral thesis**

**Conducător:**  
Prof. dr.ing. Ioan Călinescu

**Doctorand:**  
Ing. Ciprian-Gabriel Chisega-Negrilă

**București, 2022**

# CUPRINS al Tezei

ABREVIERI	6
A. Partea de studii de literatură	11
I. Bioblocuri de construcție și intermediari cheie derivați din biomasă	12
II. n-Butanolul – un nou bloc de construcție derivat din biomasă	32
III. Reformarea uscată/umedă a metanului cu bioxid de carbon	46
IV. Microundele	105
V. Rădăcina de Lemn dulce – <i>Glycyrrhiza glabra</i> – Valorificarea compușilor activi prin extracție	129
B. Partea experimentală	136
VI. Conversia n-Butanolului la Butiraldehidă – Screening al catalizatorilor de cupru – Efectul metodei de sinteză a catalizatorilor asupra dehidrogenării n-Butanolului	137
VII. Activitatea catalitică a unor catalizatori de nichel testați pentru producerea de gaz de sinteză în reacția de reformare uscată și umedă a hidrocarburilor: metan și gaz petrolier lichefiat cu bioxid de carbon	166
VIII. Experimente de extracție în cascadă a deșeurilor de Lemn dulce – <i>Glycyrrhiza glabra</i> – pentru intensificarea procesului prin tratamente severe cu ultrasunete și microunde	217
ANEXA I	225
Concluzii	241
Perspective	242
Contribuții originale	243
Diseminarea rezultatelor	247
Bibliografie	248

# REZUMAT

## Capitol I.

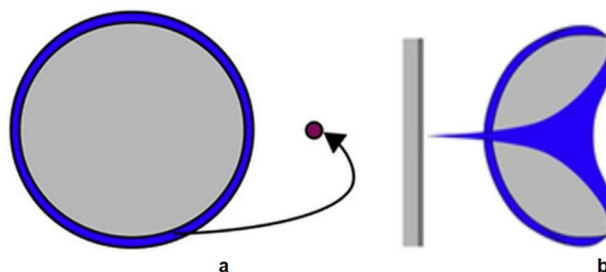
### Conversia n-butanolului la butiraldehidă – Screening al catalizatorilor de cupru - Efectul metodei de sinteză a catalizatorului asupra dehidrogenării butanolului

#### OBIECTIVE

- O1. Evidențierea efectului acidității suportului asupra activității catalitice a catalizatorului pentru o gamă largă de catalizatori de Cupru;
- O2. Determinarea efectului aplicării ultrasunetelor în metoda de obținere a catalizatorului prin impregnare

#### 1.1. Introducere

În contextul actual în care chimia organică își adună forțele pentru o nouă ofensivă, cataliza trece printr-o perioadă de revitalizare în scopul de a produce catalizatori noi cu performanțe îmbunătățite. Catalizatorii pe suport obținuți prin metode convenționale de tip impregnare umedă [1, 2] încep să fie înlocuiți de către catalizatori pe suport preparați prin tehnici neconvenționale, inovative [3, 4] care implică ultrasunete [5-8] și/sau microunde [9]. Aceștia din urmă au potențialul de a oferi conversii și selectivități în produși utili superioare celor oferite de catalizatorii obținuți prin metode convenționale. Catalizatorii convenționali diferă de cei preparați neconvențional prin faptul că în faza de contactare dintre metal și lichid se aplică ultrasunete. Catalizatorii preparați în prezența ultrasunetelor aplicate în faza de contact au potențialul de a oferi conversii și selectivități în produșii utili, care sunt mai mari decât cele obținute pentru catalizatorii obținuți prin metode convenționale. Tehnica cu ultrasunete este folosită într-o serie largă de reacții și procese chimice [10], și este acum recunoscută ca o ramură nouă a chimiei, denumită sonochimie [11-14]. Efectul ultrasunetelor este datorat bulelor cavitaționale generate prin sonicarea unui lichid. În principiu, sunt două tipuri de bule cavitaționale colapsante – simetrice și asimetrice. Colapsul unei bule simetrice ca cea din **Fig. 1.1.a** generează temperaturi și presiuni locale ridicate [15], în timp ce bula asimetrică colapsează ca în **Fig. 1.1.b** [16] generând jeturi de lichid de mare viteză către suprafața solidului (în cazul nostru materialul suport pentru catalizator [17]).



**Fig. 1.1.** Colapsul unei bule cavitaționale (a) simetrică și (b) asimetrică

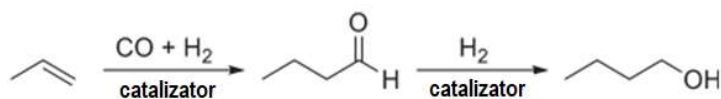
În cazul preparării catalizatorilor pe suport, în mod evident interesează bulele colapsante asimetrice, jeturile generate având viteză destul de mare (aprox. 500 km/h) forțând lichidul să intre în toți porii și crevasele suportului catalizatorului [14], astfel având loc o foarte bună impregnare a acestuia.

n-Butanolul, un produs uzual al industriei chimice, este o moleculă cu un potențial de transformare remarcabil. Poate fi obținut și din resurse regenerabile prin fermentație, făcându-l mult mai tentant ca

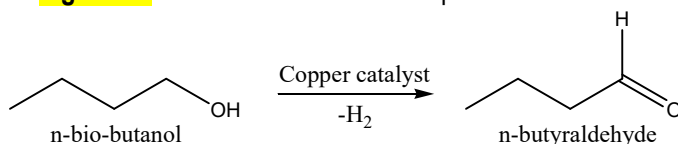
moleculă verde pentru industria chimică. Acest capitol se concentrează pe conversia n-butanolului la butanal, una dintre cele mai utile transformări, pe catalizatori de Cu. În etapa de screening au fost utilizați diverși suporturi pentru a genera catalizatori ieftini și inovativi: TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Celite22, MnO<sub>2</sub> și SiO<sub>2</sub>. Producții principale de reacție au fost monitorizate prin cromatografie de gaze pentru a determina cea mai bună conversie și selectivitate în produsul caracteristic: butanalul.

Butanalul (butiraldehida) poate fi utilizat ca un intermediar pentru a produce o gamă largă de substanțe chimice ca de exemplu: polivinil butiral, metil-amil cetonă, acid butiric, 2-etil-hexanol sau trimetilol propan. Poate fi utilizat ca un compus important în: parfumerie, arome, antioxidanți, farmaceutice, acceleratori pentru polimerizarea cauciucului, substanțe utilizate în agricultură sau auxiliare pentru textile [18, 19]. Pe lângă prepararea ușoară prin hidroformilarea propenei, există un interes de a-l produce din n-butanol obținut pe calea naturală, fermentativă, datorită calității produsilor finali, ceruți în special în industria cosmetică unde produsele obținute pe cale naturală sunt foarte bine primite [20].

Momentan, butanalul (butiraldehida) este obținut convențional printr-un proces industrial foarte cunoscut ce implică conversia propenei printr-o reacție de hidroformilare, desfășurată pe catalizatori de tip rodiiu-fosfină (Fig. 1.2.a) [21-23]. Butanalul poate fi de asemenea obținut prin dehidrogenarea catalitică a n-butanolului (Fig. 1.2.b). n-Butanolul poate fi disponibil printr-o cale sintetică sau din resurse naturale [24], de obicei prin fermentație, punându-l astfel în situația de a fi o sursă regenerabilă pentru obținerea butanalului.



**Fig. 1.2.a.** Producerea n-butanolului prin metoda OXO



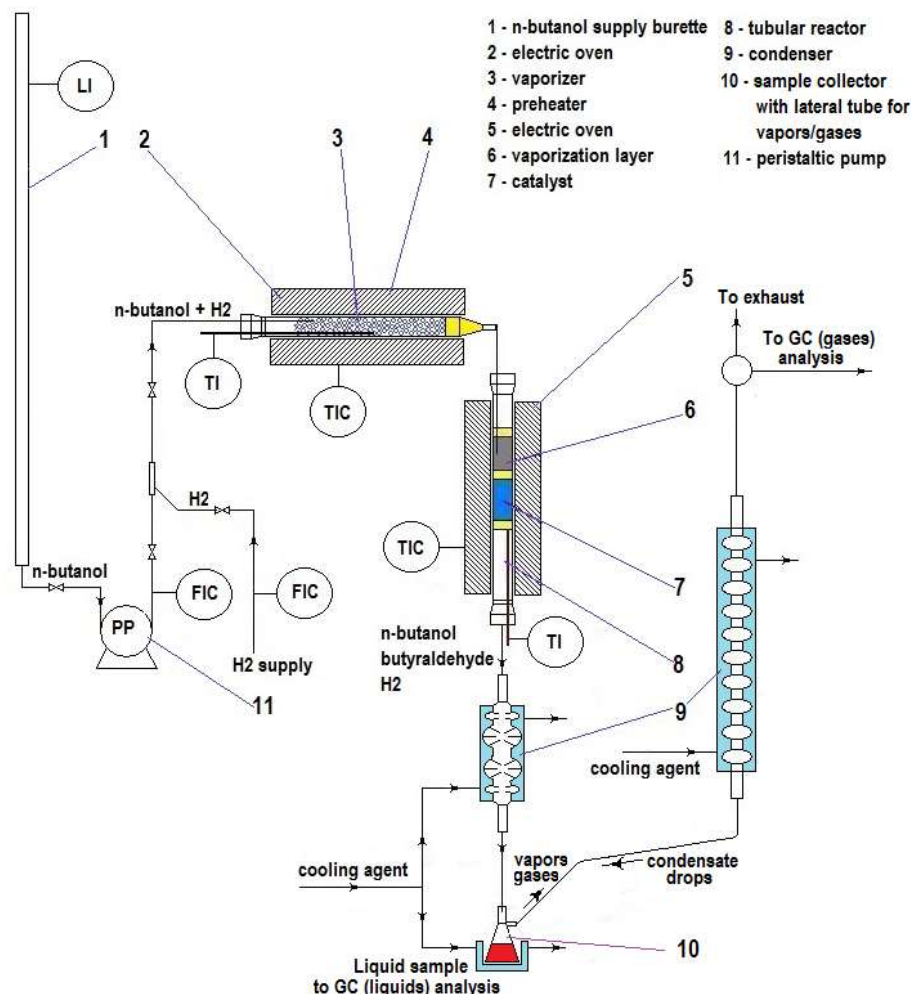
**Fig. 1.2.b.** Dehidrogenarea catalitică a bio-n-butanolului la butanal în prezența catalizatorilor de cupru

În continuare se prezintă influența suportului (TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Celite22, MnO<sub>2</sub> și SiO<sub>2</sub>) și influența metodei de preparare asupra activității catalitice a catalizatorilor de cupru utilizați pentru dehidrogenarea n-butanolului la butanal. Dintre acești catalizatori pe suport au fost aleși trei catalizatori care au performanțele cele mai bune, care au fost analizați în detaliu și pentru care se raportează comparația performanțelor (selectivitate și grad de conversie).

## 1.2. Instalația experimentală și modul de lucru

Catalizatorii preparați au fost testați. Reacțiile de testare au fost desfășurate în instalația de laborator (Fig. 1.3.) într-un curent descendent de vapori într-un reactor catalitic încărcat cu catalizatorul de testat. Catalizatorul a fost protejat cu un curent de hidrogen la presiune atmosferică; hidrogenul joacă și rol de gaz purtător pentru vaporii de reactant. Reactorul a fost umplut cu catalizator amestecat cu un solid inert (pulbere de sticlă 100 – 300 μm) într-un raport masic 1:1 și aranjat între două straturi de vată de sticlă într-un reactor tubular din sticlă (ø 10 x 170 mm). Înălțimile stratului de vaporizare și a celui de catalizator au fost menținute constante la 70 mm și respectiv 30 mm pentru toate formulările de catalizator testate. Reactorul a fost montat înăuntrul unui cuptor tubular vertical (2) și catalizatorul a fost activat mai întâi timp de 2 h, la

400 °C, într-un curent de hidrogen, cu debitul de 10 cm<sup>3</sup>/min și o viteză orară spațială în fază gazoasă de 160 s<sup>-1</sup>. Temperatura în reactor a fost menținută constantă cu un regulator PID (proporțional-integral-derivativ) cu o precizie de ± 3°C. Debitul de hidrogen a fost menținut constant cu un regulator de debit masic.



**Fig. 1.3.** Instalația de laborator pentru testarea catalizatorilor de Cu pe suport (L – level/nivel, T – temperatură, F – flow/debit, I – indicare, C – control, PP – pompă peristaltică, GC – gaz cromatograf)

n-Butanolul a fost introdus în reactor cu ajutorul unei pompe peristaltice (11) la un debit constant de 0.1 g/min, lichidul trecând printr-un amestecător gaz-lichid de concepție proprie în care se introduce hidrogenul. Amestecul n-butanol/hidrogen intră apoi într-un preîncălzitor (3), umplut cu bile de sticlă, ce acționează ca vaporizator. Temperatura preîncălzitorului este menținută constantă pe tot parcursul experimentului la  $325 \pm 3$  °C. Produșii de reacție sunt condensați în două condensatoare gaz-lichid răcite cu un amestec etilen glicol – apă cu temperatura de -20°C. Un recipient cu tub lateral pentru gaze/vapori (10) a fost plasat între cele două condensatoare (9). Ceea ce rămâne în fază de vapori după primul condensator intră într-un al doilea condensator în care se condensează o fază lichidă suplimentară și este colectată în același colector de probe (10). Lichidul condensat este colectat și cântărit la intervale de 30 de minute și este apoi utilizat pentru determinarea conversiei totale a n-butanolului și a selectivităților în produși. Din gazele necondensabile se ia probă la fiecare 30 de minute după cel de-al doilea condensator și analizate într-un gaz cromatograf special configurat pentru analiza compușilor în fază gazoasă (Buck Scientific 910).

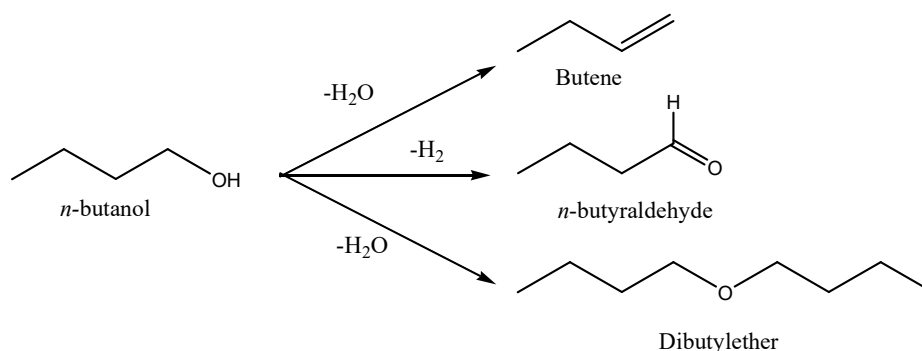
Pentru cuantificarea produşilor de reacţie se folosesc două cromatografe de gaze offline, unul pentru analiza produşilor lichizi (HP 6890 echipat cu FID, calibrare internă cu alcool iso-amilic utilizat ca standard intern) și celălalt utilizat pentru analiza compușilor necondensabili (Buck Scientific 910 echipat cu FID și TCD, calibrat pentru butenă).

### 1.3. Testarea catalizatorilor

Faza gazoasă și faza lichidă din reacția catalitică a n-butanolului a fost trecută printr-un tren de condensare, colectată și analizată. Principalii compuși detectați în faza lichidă au fost: butanolul, n-dibutil-eterul și butanolul nereacționat (1,1 dibutoxi-butanul, n-butil-butanoatul, 2-etil-hexanolul și 2,4,6 tripropil-1,3,5 trioxanul fiind detectate în cantități foarte mici prin GC-MS). În faza gazoasă, principalii compuși detectați au fost butenele și hidrogenul.

Principalele căi pe care evoluează procesul, în condițiile noastre, sunt descrise în **Fig. 1.4.**:

- Deshidratare cu producere de butenă,
- Dehidrogenare cu producere de butanal,
- Deshidratare care implică două molecule de n-butanol cu producere de n-dibutil-eter.



**Fig. 1.4.** Căi pe care evoluează procesul de conversie catalitică a n-butanolului cu principalii produși analizați

Catalizatorii prezentați în **Tabelul 1.1.** au fost testați în reacția heterogenă în fază gaz/solid de dehidrogenare a n-butanolului la butanal la trei temperaturi de lucru (300 °C, 325 °C și 350 °C, corespunzătoare unor viteze orare spațiale în fază gazoasă de 0.621, 0.648 și respectiv 0.675 s<sup>-1</sup> cu un timp de rezidență în fluxul de gaze/vapori de 1 h pentru fiecare temperatură de lucru).

Următorii parametri au fost definiți și monitorizați pe parcursul activităților experimentale, **ecuațiile 1.1 și 1.2.**:

$$\text{Conv} = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \cdot 100 \quad \text{Ecuția 1.1.}$$

$$\text{Sel}_1 = \frac{M_{W1}}{M_{W2}} \cdot \frac{m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad \text{Sel}_2 = \frac{M_{W1}}{M_{W3}} \cdot \frac{m_4}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad \text{Ecuția 1.2.}$$

în care:

Conv – conversia totală a n-butanolului,

Sel<sub>1</sub> – selectivitatea în n-butanal (produs principal),

Sel<sub>2</sub> – selectivitatea în n-dibutil-eter (produs secundar),

Sel<sub>3</sub> – selectivitatea în butenă, Sel<sub>3</sub> = 100 – (Sel<sub>1</sub> + Sel<sub>2</sub>) (produs secundar),

$m_1$  – masa de n-butanol nereacționat,  
 $m_2$  – masa de n-butanol introdus în sistem,  
 $m_3$  – masa de butanal obținut,  
 $m_4$  – masa de n-dibutil eter obținut,  
 $M_{w1}$  – masa moleculară a n-butanolului,  
 $M_{w2}$  – masa moleculară a butanalului  
 $M_{w3}$  – masa moleculară a n-dibutil-eterului

#### 1.4. Prepararea catalizatorilor

Cantitatea de precursor pentru catalizator (acetat de cupru sau azotat de cupru) a fost calculată pentru a obține catalizatorii doriți cu o încărcare de 10% cupru. În anumite cazuri au fost preparați și catalizatori cu o încărcare de 5% cupru (experimentul M5) sau cu o încărcare de 20% cupru (experimentele M6 și S9), așa cum se arată în Tabelul 1. Au fost obținute două tipuri de catalizatori prin metoda de impregnare umedă cu exces de soluție: convențional și ultrasonic. În cazul preparării convenționale precursorul și suportul au fost introduse în apă distilată și agitate mecanic la temperatura camerei (2 h, 400 rpm), urmată de evaporarea lentă a apei într-un evaporator rotativ, sub vacuum (12 h, 90 rpm, 40 °C cu creșterea progresivă a temperaturii până la 80 °C în ultimele 4 h), uscarea în etuvă (12 h, 110 °C) și calcinarea catalizatorului (4h, 300 °C sau 350 °C). În cazul preparării ultrasonice precursorul și materialul utilizat ca suport pentru catalizator au fost introduse în mediul lichid (apă:amoniac 10:1, 2-propanol:apă 4:1 sau glicerol:apă 2:1). A fost adăugat un reactiv de reducere și apoi proba a fost iradiată ultrasonic la temperatura camerei. Pentru fiecare reactiv de reducere utilizat timpul de sonicare a fost diferit. Temperatura din vasul de preparare a fost menținută prin răcire externă cu o baie de gheață. Restul etapelor de preparare sunt la fel ca la prepararea convențională. Au fost utilizați patru reactivi de reducere pentru prepararea ultrasonică a catalizatorilor:

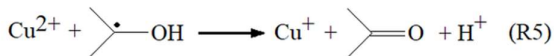
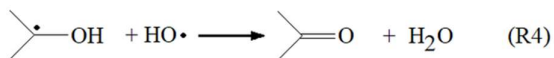
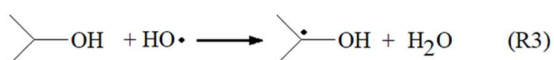
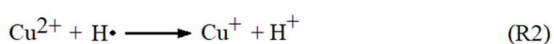
a) *acid ascorbic*, iradiere ultrasonică cu un procesor UP50H de la Dr. Hielscher (15 minute - continuu, 50% amplitudine; 3 h – puls: 5 s – ON, 1 s – OFF, 50% amplitudine);

b) *2-propanol*, iradiere ultrasonică cu un procesor VCX750 de la Sonics Vibracell (15 minute - continuu, 30% amplitudine; 6 h – puls: 5 sec ON, 2 sec OFF, 30% amplitudine);

c) *soluție 2-propanol:amoniac*, utilizând procesorul VCX750 de la Sonics Vibracell (15 minute - continuu, 30% amplitudine; 3 h – puls: 5 sec ON, 2 sec OFF, 30% amplitudine); și

d) *soluție glicerol:apă*, utilizând procesorul VCX750 de la Sonics Vibracell (15 minute - continuu, 30% amplitudine; 3 h – puls: 2 sec ON, 2 sec OFF, 30% amplitudine).

Un mecanism posibil pentru interacțiunile care se petrec în prezența iradierii ultrasonice a soluției 2-propanol:apă 4:1 este descrisă prin reacțiile următoare (R1 – R5):



Reducerea  $\text{Cu}^{2+}$  la  $\text{Cu}^+$  (în concordanță cu datele XRD) se realizează de către speciile radicalice produse prin descompunerea apei în prezența ultrasunetelor (R1) care produce  $\text{H}\cdot$  și  $\text{OH}\cdot$ . Amândouă

speciile au potențiale capabile să transforme ionii de Cu din soluție ( $E^0_{H\cdot} = -2.4$  V și  $E^0_{OH\cdot} = +1.9$  V) [25]. Doar atomul de H $\cdot$  este benefic pentru procesul de reducere a Cu<sup>2+</sup> (R2). Celălalt radical produs prin descompunerea apei, HO $\cdot$ , are caracter oxidant iar reoxidarea Cu<sup>+</sup> este evitată prin adăugarea de alcool izo-propilic care să îl consume (R3-R4). Reacția (R5) contribuie deasemenea la reducerea Cu<sup>2+</sup> ca etapă în transformarea alcoolului izo-propilic în acetona [25].

Temperatura din vasul de preparare a fost temperatura camerei.

În toate cazurile, înainte de testarea activității catalitice, catalizatorii au fost reduși într-un curent de hidrogen, la 400 °C la forma metalică în aceeași instalație utilizată pentru experimentări, cu un debit de 10 cm<sup>3</sup>/min și GHSV (gas hourly space velocity) de 0.160 s<sup>-1</sup>. Catalizatorii preparați astfel după procedurile descrise mai sus sunt prezentați în **Tabelul 1.1**.

**Tabel 1.1.** Catalizatori preparați și testați în reacția în fază heterogenă gaz/solid de transformare a n-butanolului în butanal

Catalizator	Cod experiment	Suport	Precursor	Încărcare metalică	Mod preparare	Solvent		
Cu/TiO <sub>2</sub>	T1	TiO <sub>2</sub>	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	10%	conventional	H <sub>2</sub> O distilată		
Cu/CeO <sub>2</sub>	Ce1	CeO <sub>2</sub>						
Cu/ZrO <sub>2</sub>	Z1	ZrO <sub>2</sub>						
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>					
	A3R		Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					
Cu/SiO <sub>2</sub>	C2R	Celite22	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>					
	C3		Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					
Cu/MnO <sub>2</sub>	M2R	MnO <sub>2</sub>	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>					
	M2R1		Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					
	M4						5%	
	M5			20%				
	M6							
M7								
Cu/SiO <sub>2</sub>	S3R	SiO <sub>2</sub>	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	10%	US – NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O distilată + NH <sub>3</sub>		
	S3R1							
	S3R2		Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					
	S5							
	S6		Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>				US	2-propanol: H <sub>2</sub> O 4:1
	S7							
	S8							
	S9							

US - impregnare în prezența ultrasunetelor.

### 1.5. Determinarea prin titrare a conținutului global de cupru al catalizatorilor



Concentrația de cupru a catalizatorilor a fost testat printr-o metodă cu deviații minime de la valorile propuse.

0.5 g catalizator a fost reacționat cu o soluție apoasă 50% de acid acetic. După dezintegrarea catalizatorului cu acid acetic, pH-ul soluției ce conține acetat de cupru a fost verificat cu hârtie de pH. Soluția ce conține cationul a fost mai apoi titrată cu o soluție 0.01M de tiosulfat de sodiu în prezența iodurii de potasiu și acidului sulfuric (0.1 N) până ce culoarea a devenit galben pai. După acest prim pas s-a adăugat tiocianură de potasiu (0.1 mol/L) și amidon și titrarea a continuat până la incolor [16].

Rezultatele au fost determinate cu ajutorul curbei de calibrare descrisă în **ecuația 1.3.**

$$V_{Na_2S_2O_3} = 944.39024x + 0.3439 \quad \text{Ecuția 1.3.}$$

În care,

x – cantitatea de  $Cu^{2+}$  prezent în soluție, mol/L;

$V_{Na_2S_2O_3}$  – volum soluție  $Na_2S_2O_3$  (0.01 M), utilizat pentru titrare;

944.39024 – panta dreptei descrise în ecuația 1;

0.3439 – interceptia axei  $V_{Na_2S_2O_3}$ .

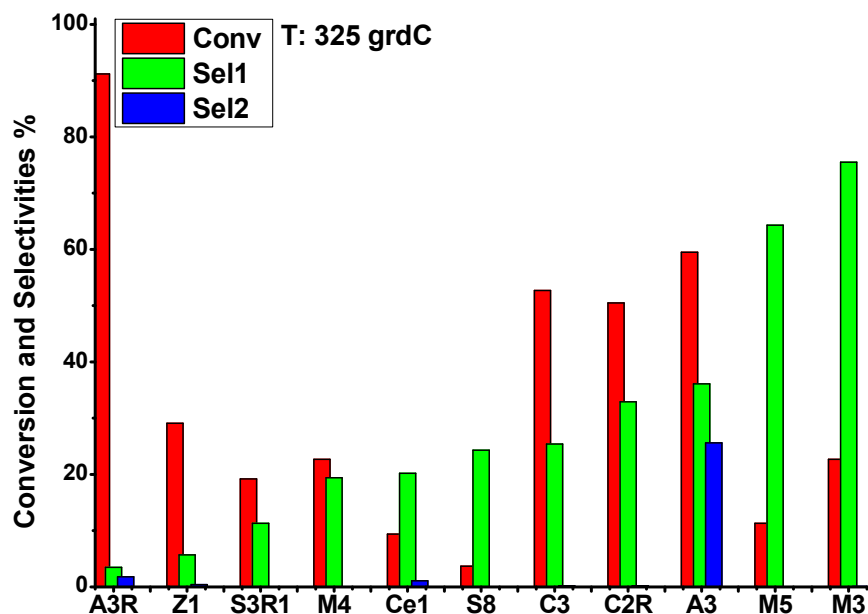
## REZULTATE ȘI DISCUȚIE

### ***1.6. Activitate catalitică pentru toți catalizatorii testați pe parcursul screening-ului***

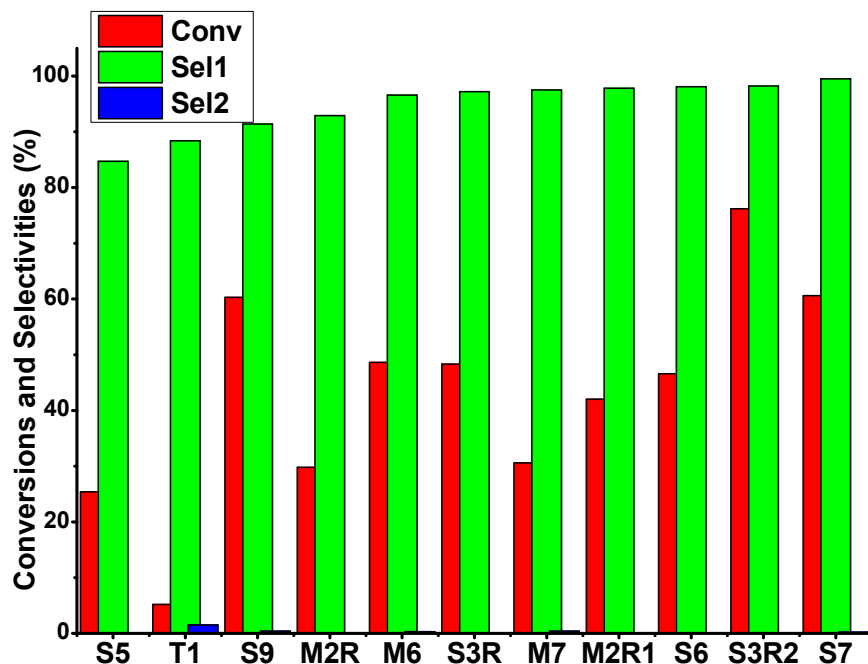
Catalizatorii prezentați în **Tabelul 1.1.** au fost testați în reacția heterogenă în fază gaz/solid de dehidrogenare a n-butanolului la butanal la trei temperaturi de lucru (300 °C, 325 °C și 350 °C, corespunzătoare unor viteze orare spațiale în fază gazoasă de 0.621, 0.648 și respectiv 0.675 s<sup>-1</sup> cu un timp de rezidență în fluxul de gaze/vapori de 1 h pentru fiecare temperatură de lucru).

#### ***1.6.1. Rezultate ale screening-ului de catalizatori***

Catalizatorii din **Tabelul 1.1.**, au fost testați în instalația de laborator (**Fig. 1.3.**) utilizând următorii parametri: temperatură 300 °C, 325 °C și 350 °C, corespunzătoare unor viteze orare spațiale în fază gazoasă de 0.621, 0.648 și respectiv 0.675 s<sup>-1</sup> cu un timp de rezidență în fluxul de gaze/vapori de 1 h pentru fiecare temperatură de lucru, debit n-butanol 0.1 g/min și debit de hidrogen de 10 cm<sup>3</sup>/min. Rezultatele au fost sintetizate în **Fig. 1.5.** și **1.6.**, axa Ox fiind codul experimentului iar axa Oy având reprezentați parametri Conv, Sel1, Sel2 descriși în **ecuațiile 1.1 și 1.2.**



**Fig. 1.5.** Rezultatele screening-ului de catalizatori prezentați în Tabelul 1.1. la temperatura de 325 °C (catalizatori cu selectivitate mică în butanal)



**Fig. 1.6.** Rezultatele screening-ului de catalizatori prezentați în Tabelul 1 la temperatura de 325 °C (catalizatori cu selectivitate mare în butanal)

După această primă trecere în revistă se observă foarte clar: catalizatorii selectați în Fig. 1.6. sunt cei mai promițători atât din punct de vedere al conversiei totale cât și din cel al selectivității în butanal (o excepție fiind catalizatorul T1: conversie mică, selectivitate ridicată).

Analiza datelor prezentate în Fig. 1.5. și 1.6. arată următoarele aspecte:

- catalizatorii de tip Cu/SiO<sub>2</sub> (experimentele S5, S9, S3R, S6 și S3R2 din Fig. 1.6.) dovedesc o selectivitate foarte bună în butanal (peste 90%), cu foarte mici cantități din compuși nedorți;
- catalizatorii depuși pe suport Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (experimentele A3 și A3R din Fig. 1.5.) au cea mai mare conversie a n-butanolului, dar o foarte mică selectivitate în butanal (sub 40%). Totuși, trebuie evidențiat un caz special,

experimentul A3R, în care selectivitatea în butenă este de aproximativ 95% pentru o conversie a n-butanolului de 91.2%, pentru un catalizator preparat din precursor  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Aceasta nu este o reacție dorită, dar ar putea fi o metodă potențială eficientă de a produce butenă din n-butanol verde, dacă acesta este produsul dorit;

c) catalizatorii de tip  $\text{Cu}/\text{MnO}_2$  (experimentele M5, M3, M2R, M6, M7 și M2R1) au selectivități destul de bune în butanal (mai mult de 60%), dar au conversii mici ale n-butanolului;

d) pentru catalizatorii de tip  $\text{Cu}/\text{MnO}_2$  încărcarea cu metal a suportului influențează activitatea catalitică care crește odată cu procentul de metal depus: 5%, 10% and 20% (comparație între experimentele M5, M3 și M6). Este clar că odată cu conversia crește și selectivitatea, amândouă datorită conținutului de Cu cât și a creșterii temperaturii în intervalul studiat: 300 – 350°C;

e) pentru catalizatorii obținuți în prezența US (experimentele S6, S7 și S9) selectivitățile în butanal sunt cumva mai mari decât cele obținute pentru catalizatorul obținut convențional (experiment S3R2). În toate cazurile luate în considerare, pe lângă butanal, sunt și alți produși prezenți în urme. Reducerea  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  în prezența  $\text{NH}_3$  și US (experimentul S6) nu conduce la rezultate mai bune decât cele obținute în prezența catalizatorilor preparați doar în prezența US.

f) activitatea catalitică a catalizatorilor preparați din precursor  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  este semnificativ mai mică decât în cazul catalizatorilor preparați din precursor  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (experimentul S5 comparat cu S3R);

Pentru că au avut rezultatele cele mai bune de activitate catalitică și selectivitate în butanal catalizatorii **S3R2** – preparare convențională și catalizatorii **S7** și **S9** – preparare ultrasonică sunt investigați și caracterizați în detaliu, în continuare, utilizând tehnici de tip: XRD – Difracție de raze X, EDX – Spectroscopie dispersivă de energie, izoterme de adsorbție-desorbție a azotului, TGA/DTG – Analiză termogravimetrică, TPD-Piridină – Desorbție termică a piridinei, FTIR – Spectre infraroșu cu transformată Fourier și SEM – Microscopie de scanare cu electroni.

De asemenea, pentru comoditatea operării cu aceștia se trece la o nouă codificare mai potrivită scopului declarat de a explica rezultatele de activitate catalitică, selectivitatea în butanal și selectivitățile în produși secundari: **S3R2 = CONV**; **S7 = US10**; **S9 = US20**.

Astfel, reprezentarea tabelară a acestor trei catalizatori, împreună cu noua codificare se regăsește în **Tabelul 1.2**.

**Tabel 1.2.** Catalizatorii selectați pentru investigații ulterioare/caracterizare

Catalizator	Cod Exp.	Suport	Precursor	Încărcare metalică, %masic	Mod preparare	Solvent
Cu/SiO <sub>2</sub>	CONV	SiO <sub>2</sub>	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	10%	Conventional	2-propanol: H <sub>2</sub> O 4:1
	US10				US	
	US20					

US - ultrasunete

### 1.7. Determinarea încărcării cu Cu a catalizatorilor selectați

Încărcarea cu Cu a catalizatorilor selectați: CONV, US10 și US20 a fost determinată prin două metode:

- (a) titrarea Cu prin analiză chimică clasică;
- (b) analize EDX.

Rezultatele determinării conținutului de Cu al catalizatorilor sunt prezentate în **Tabelul 1.3**.

**Tabel 1.3.** Determinarea conținutului de Cu al catalizatorilor selectați

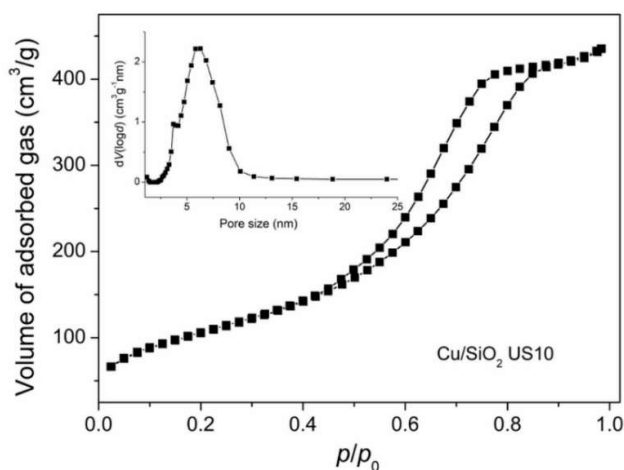
Catalizator	Cod Exp.	Mod preparare	Conținut Cu metoda (a) (%masic)	Conținut Cu EDX (b) (%) *
Cu/SiO <sub>2</sub>	CONV	conv.	7.91	10.9 ± 0.62
	US10	US	7.84	8.7 ± 0.41
	US20		15.99	12.9 ± 0.76

\* Valori mediate a cinci măsurători în diferite puncte

Diferența între conținutul de Cu determinat prin EDX și titrare poate fi explicată în cazul catalizatorilor cu aceeași încărcare cu Cu (aproximativ 8% pentru CONV și US10) printr-o distribuție mai uniformă a Cu în porii suportului de silice obținută prin impregnarea US. În cazul catalizatorului US20, distribuția Cu pe suprafață este neregulată, iar diferențele sunt de asemenea semnificative.

### 1.8. Determinarea parametrilor texturali ai catalizatorilor

Izotermele de adsorbție-desorbție ale N<sub>2</sub> pentru cei trei catalizatori au fost înregistrate cu ajutorul azotului lichid.



**Fig. 1.7.** Izoterma de adsorbție-desorbție a N<sub>2</sub> pentru catalizatorul US10. În insert curba corespunzătoare distribuției mărimii porilor

Izotermele de adsorbție-desorbție ale N<sub>2</sub> pentru catalizatorii CONV și US20 sunt aproape identice cu cea pentru catalizatorul US10 care este arătată în **Fig. 1.7**. Forma acestor izoterme este de tipul IV(a) după IUPAC, cu histerezis de tip H2 datorat condensării capilare a azotului. Parametri texturali, aria

suprafeții specific determinate prin metoda BET,  $S_{BET}$ , dimensiunea medie a diametrului porilor calculate prin BJH din ramura de desorbție a izotermei,  $d_{BJH}$ , volumul total de pori măsurați la presiunea relativă de 0.99,  $V_{tp}$ , și volumul mezoporilor cu un diametru mai mic de 10 nm,  $V_p$  sunt prezentate în **Tabelul 1.4**.

**Tabel 1.4.** Parametri texturali determinați pentru izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului pentru catalizatorii selectați.

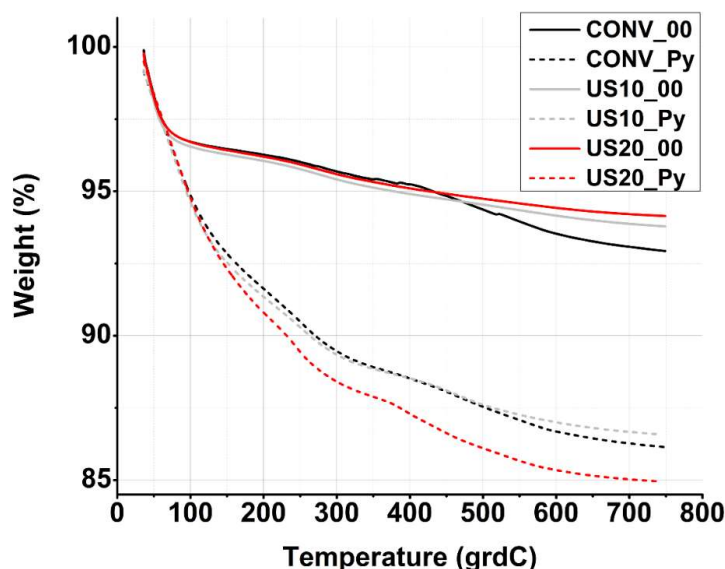
Catalizator	Cod Exp.	Metodă preparare	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$d_{BJH}$ (nm)	$V_{tp}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g) ( $d < 10$ nm)	Pori blocați $V_{pT}$ (%)
SiO <sub>2</sub> (suport)			447	5.83	0.80		0
Cu/SiO <sub>2</sub>	CONV	conv.	348	5.82	0.78	0.68	2.5
	US10	US	381	5.82	0.71	0.67	11.25
	US20		325	5.81	0.61	0.57	23.75

$V_{pT}$  – procent de pori blocați

Diametrul porilor pentru suport și pentru cei trei catalizatori este aproape identic și confirmă observațiile din izotermele de adsorbție, dar volumul total al porilor scade în următoarea ordine: suport, CONV, US10, US20. Reducerea  $S_{BET}$  în ordinea descrisă mai înainte sugerează că cristalitele de cupru blochează sau sunt prezente în porii suportului.

### 1.9. TGA/DTG și TPD – desorbția piridinei

Cei trei catalizatori, atât în forma simplă (00), cât și pentru catalizatorii pe ai căror centri acizi a fost adsorbită piridină (Py) au fost analizați prin TGA iar graficele sunt prezentate în **Fig. 1.8**.



**Fig. 1.8.** TGA pentru catalizatori în forma simplă (00) și cei expuși la piridină (Py)

Pierderea în greutate pentru catalizatorii (00), din **Fig. 1.8**, este relativ mică și se situează în intervalul 5.85 – 7.06% la 750°C. Pentru catalizatorii (Py) din aceeași figură, pierderea în greutate este în intervalul 13.42 – 15.05% la aceeași temperatură de 750 °C.

Această pierdere mică în greutate poate fi explicată prin următoarele: (a) imediat după preparare catalizatorii au fost calcinați la 350 °C timp de 4 h și (b) reduși la 400 °C timp de 2 h într-un curent de hidrogen cu debitul de 10 cm<sup>3</sup>/min..

Mai mult, din datele TGA prezentate în Fig. 1.8., au fost evaluate proprietățile acido-bazice. Aceste proprietăți acido-bazice au fost caracterizate prin TPD-Py, descrisă anterior în literatură [26, 27]. Prin această tehnică pierderea de greutate datorată desorbției piridinei de pe situsurile acide este determinată ca o funcție de aciditatea totală a suprafeței prin utilizarea ecuației 1.4 [28]:

$$\Psi = \frac{N_{Py} N_A}{m_{CAT} S_{BET}} \quad \text{Ecuația 1.4}$$

În care:

$\Psi$  – aciditatea catalizatorului (site-uri/m<sup>2</sup><sub>CAT</sub>);

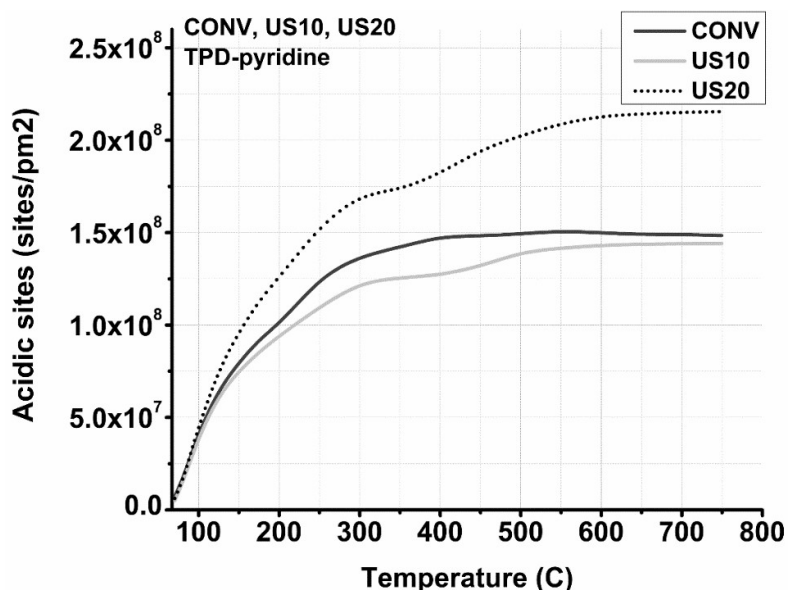
$N_{Py}$  – piridină desorbită de pe catalizator ca o diferență între curba TGA pentru catalizatorul (00) și curba TGA pentru catalizatorul Py (moli);

$N_A$  – numărul lui Avogadro (site-uri/mol);

$m_{CAT}$  – masa probei de catalizator (g);

$S_{BET}$  – aria specifică a suprafeței determinată prin metoda BET (m<sup>2</sup>/g).

Datele obținute din TPD-Py sunt reprezentate în Fig. 1.9.



**Fig. 1.9.** TPD - Pyridină – Număr de site-uri acide total și tăria acestor site-uri acide pentru catalizatorii CONV, US10 and US20 ca o funcție de temperatură de desorbție a piridinei (site-uri/picometru<sup>2</sup>)

Așa cum se poate observa din Fig. 1.9., numărul total de site-uri acide pentru cei trei catalizatori selectați crește în următoarea ordine: US10, CONV, US20. Este de asemenea posibil să se împartă site-urile acide în funcție de temperatura la care se desoarbe piridina absorbită pe acestea.

Astfel, pentru temperaturi sub 200 °C, avem site-uri slab acide, între 200 – 400 °C sunt site-uri mediu acide, iar pentru temperaturi de desorbție ale piridinei de peste 400 °C sunt considerate ca site-uri puternic-acide [29]. Site-urile slab acide sunt aproximativ egale ca și concentrație pentru catalizatorii

studiați, dar cea mai mare diferențiere se observă pentru site-urile mediu-acide și cele puternic acide. Cea mai mare concentrație de site-uri puternic acide se observă în cazul catalizatorului US20.

### 1.10. FTIR

Datele din Fig. 1.10. reprezintă spectrele FTIR pentru Py adsorbită pe centri activi acizi ai catalizatorilor CONV, US10 and US20 în intervalul 400 – 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

Din spectrele FTIR pentru piridina adsorbită pe centri acizi ai catalizatorilor, reprezentate în Fig. 1.10., se poate detecta separarea site-urilor acide în Lewis și Brönsted [29].

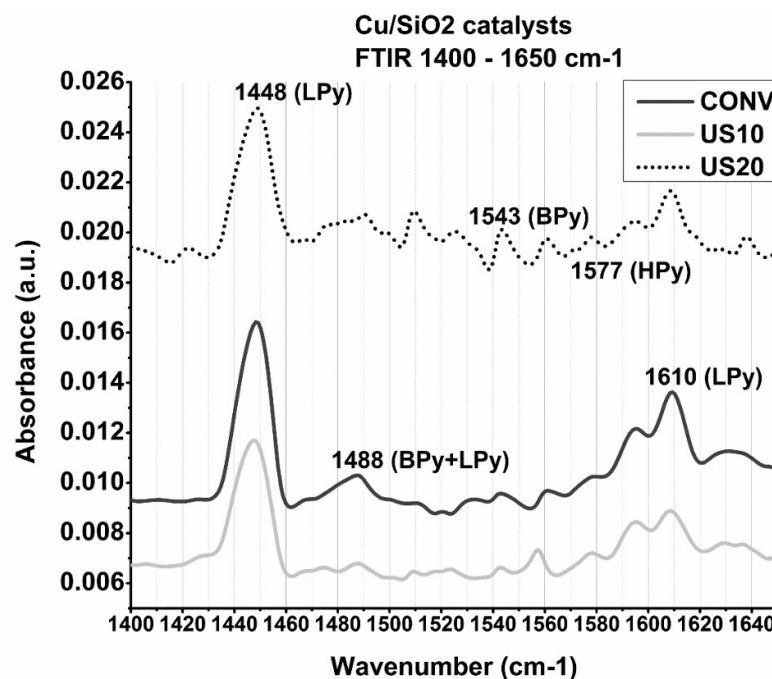


Fig. 1.10. Spectrele FTIR pentru piridina adsorbită pe catalizatorii Cu/SiO<sub>2</sub>: CONV, US10 și US20 în intervalul 1400 – 1650  $\text{cm}^{-1}$

Spectrul FTIR al piridinei adsorbită chimic pe SiO<sub>2</sub> este foarte simplu: doar două benzi puternice la 1446  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{19b}$ ) și 1596  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{8a}$ ) [30].

Printre benzile citate anterior, benzile picurilor caracteristice pentru site-urile acide Lewis și Brönsted apar în spectrele din Fig. 17 la următoarele lungimi de undă: [29, 31]:

- 1448  $\text{cm}^{-1}$  –  $\nu_{19b}$  – atribuit site-urilor acide Lewis ale SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>-L-Py) [30], pentru care cea mai mare arie este cea din cazul CONV iar cea mai mică apare în cazul US10;
- 1488  $\text{cm}^{-1}$  –  $\nu_{19a}$  – caracteristică piridinei adsorbită pe site-urile acide Lewis (L-Py) împreună cu site-urile acide Brönsted (B-Py), ordinea crescătoare a ariilor picurilor fiind: US10, CONV, US20 ;
- 1543  $\text{cm}^{-1}$ , aria picului fiind proporțională cu concentrația site-urilor acide Brönsted (B-Py) cu valori crescătoare în ordinea US10, CONV și US20. Aceste site-uri acide Brönsted pot fi de tipul: -O-Si-O-H<sup>+</sup> dar pot fi de asemenea protoni generați prin reducerea Cu<sup>+</sup> și Cu<sup>2+</sup> în mediu de hidrogen conform următoarelor reacții:  $2\text{Cu}^+ + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cu}^0 + 2\text{H}^+$  și  $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + 2\text{H}^+$ . Pe parcursul pretratamentului probelor care conțin Cu în vid înainte de sorbția piridinei măsurată prin FTIR și făcând presupunerea că există umiditate cel puțin în urme, se poate desfășura și următoarea reacție  $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$  [32];

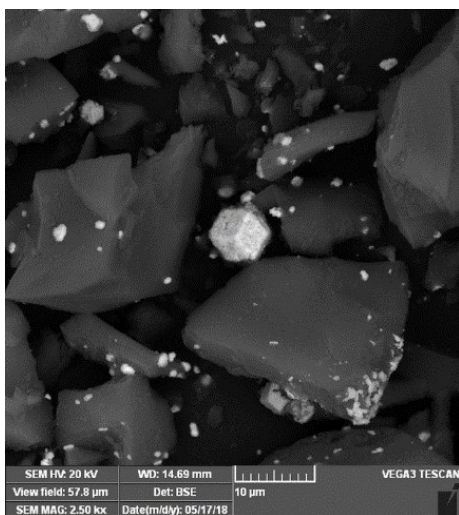
- (d)  $1577\text{ cm}^{-1}$  –  $\nu_{8b}$  - considerată specifică pentru site-urile acide H-Py pentru care cea mai mare arie a picului o are US20 (ar putea fi protoni generați prin reducerea ionilor de cupru în atmosferă de hidrogen);
- (e)  $1595\text{ cm}^{-1}$  –  $\nu_{8a}$  – moleculele de piridină sunt coordonate de site-urile Lewis ale  $\text{SiO}_2$  ( $\text{SiO}_2\text{-L-Py}$ ) [30, 33];
- (f)  $1610\text{ cm}^{-1}$  – bandă caracteristică pentru piridina legată de site-urile acide Lewis pentru care cea mai mică arie o are US10 iar cea mai mare arie aparține CONV.

De asemenea, vibrațiile menționate la punctele (a), (b), (d) și (e) sunt vibrații de tip ring-breathing ( $\nu_{\text{CCN}}$ ) ale piridinei [27] absorbită ireversibil.

### 1.11. Analiza SEM

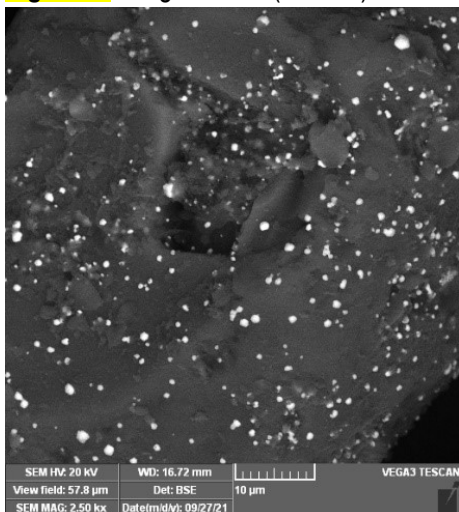
Analiza SEM a reliefat forma particulelor metalice, cum sunt acestea agregate și distribuția acestora pe suprafața suportului.

Cu/SiO<sub>2</sub>  
conv.



**Fig. 1.11.** Imagine SEM (2.50 kx) - CONV

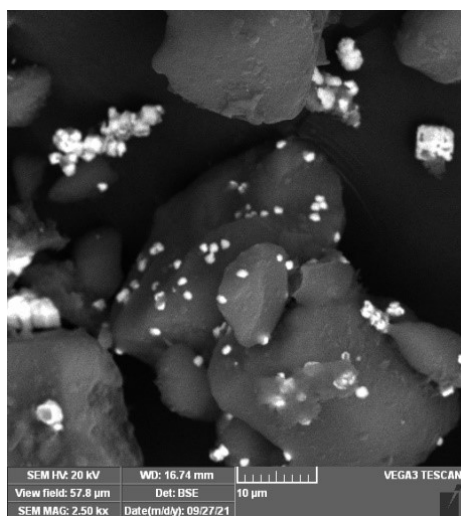
Cu/SiO<sub>2</sub>  
10% - US



**Fig. 1.12.** Imagine SEM (2.50 kx) – US10



Cu/SiO<sub>2</sub>  
20% - US



**Fig. 1.13.** Imagine SEM (2.50 kx) – US20

**Tabel 1.5.** Analiza particulei de Cu pe suprafața suportului

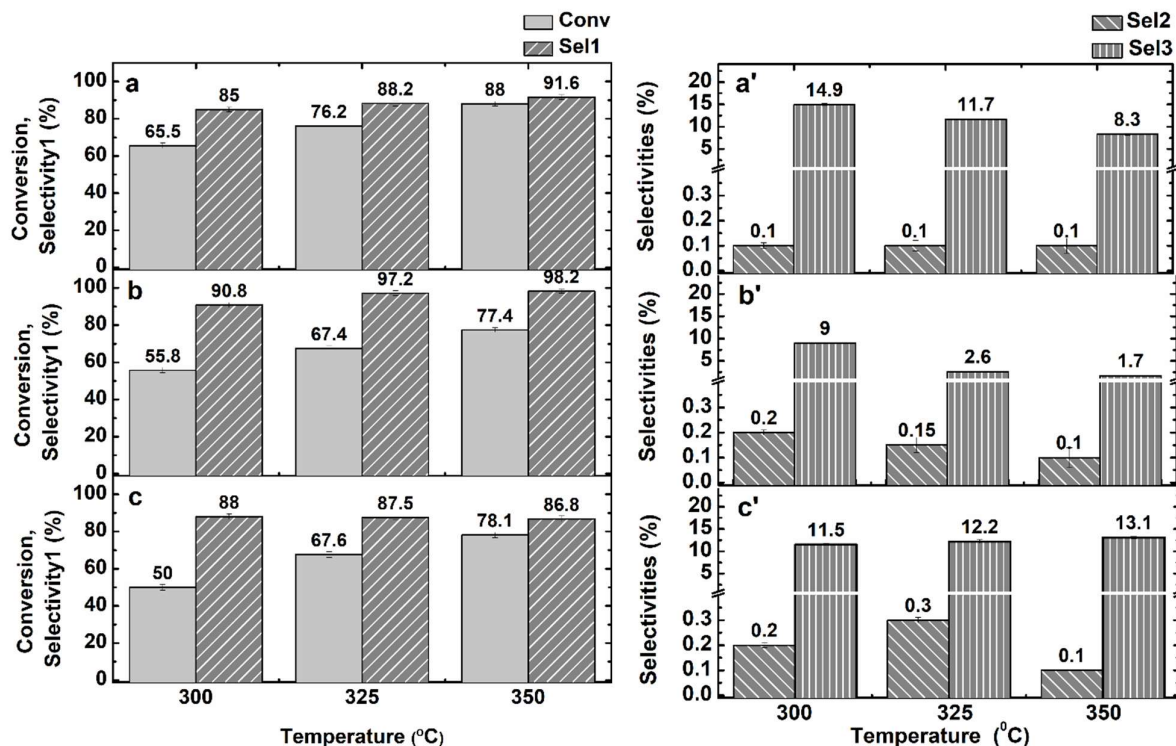
Catalizator	Mărimea particulei (SEM), µm			Mărimea cristalitei (XRD), nm
	min	Max	mean	
CONV	0.61	2.54	1.15±0.52	41
US10	0.44	1.16	0.88±0.20	44
US20	1.05	1.89	1.48±0.28	47

**Tabelul 1.5.** arată atât dimensiunea cristalitelor (obținute din analiza XRD [34-36]) și dimensiunea particulelor metalice (determinate utilizând analiza SEM). Mărimea cristalitelor în catalizatori cu aceeași încărcare cu Cu (%masic) este mai mare pentru US10 comparată cu CONV datorită unei impregnări mai uniforme în prezența US. Această impregnare mai uniformă ar putea produce cristalite mai mari în etapele de uscare și calcinare ale catalizatorilor. Pe de altă parte, mărimea particulei metalice (SEM) pentru US10 este un pic mai mică în cazul CONV datorită impregnării mai uniforme a suportului în cazul preparării asistate de US. Explicația se justifică prin faptul că US produc o impregnare mai profundă a suportului (inclusiv în interiorul porilor – în **Tabel 1.4.** (parametri structurali) volumul porilor blocați crește în ordinea CONV < US10).

În **Fig. 1.11. – 1.13.** sunt câteva imagini reprezentative ale particulelor de Cu pentru cei trei catalizatori selectați. **Fig. 1.11.**, corespunzătoare catalizatorului CONV arată că unele particule de Cu prezente pe suprafața catalizatorului sunt asamblate într-un fel de agregate cubice cu dimensiunea de 4-5 µm. Aceste agregate pot fi formate pe parcursul procedurii de preparare dar și în timpul procedurii de reducere a ionilor de cupru la cupru metalic [32]. Chiar dacă încărcarea cu Cu de pe stratul extern al catalizatorului CONV este mai mare decât în cazul catalizatorului US10 datorită aglomerărilor de cupru, procentul de centri acizi ai SiO<sub>2</sub> (pe care decurg reacțiile de deshidratare intermoleculară și intramoleculară) [37] are o valoare mai mare în comparație cu centri metalici ai Cu (care promovează reacția de dehidrogenare) [38]. Pe de altă parte, catalizatorul US10 are o mai bună acoperire a suprafeței suportului de către particulele de Cu (**Fig. 1.12.**) ce au o dimensiune mult mai uniformă. Pe baza investigațiilor SEM pentru catalizatorul US20 se poate observa că suprafața acestui catalizator prezintă aglomerări mari de particule de Cu (**Fig. 1.13.**), care acoperă suprafața suportului într-o distribuție neuniformă. Discuția referitoare la apariția agregatelor mari de particule de Cu este asemănătoare cu cea pentru catalizatorul CONV.

### 1.12. Activitate catalitică pentru catalizatorii selecțai (CONV, US10 și US20) – reluare la un nivel mai avansat

Activitatea catalitică a catalizatorilor selecțai: CONV (impregnare convențională), US10 și US20 (impregnare în prezența US) a fost determinată în instalația descrisă deja în Fig. 1.3. Conversia n-butanolului (Conv) și selectivitatea în butanal (Sel1), n-di-butil-eter (Sel2) și butenă (Sel3) au fost calculate ca media a trei determinări diferite și reprezentate în Fig. 1.14. pentru fiecare catalizator.



**Fig. 1.14.** Influența metodei de preparare asupra activității catalitice a catalizatorului: (A) impregnare convențională (exp. CONV), (B) impregnare US, Cu10% (exp. US10), (C) impregnare US, Cu20% (exp. US20)

Analiza activității catalitice din datele din Fig. 1.14.a arată că în prezența catalizatorului preparat convențional, conversia butanolului (Conv) are cea mai mare valoare dintre toate valorile obținute pentru catalizatorii selecțai. Conversia butanolului crește cu temperatura (Conv: de la 66.5% la 300 °C spre 88% la 350 °C) așa cum crește și selectivitatea în butanal (Sel1: de la 85% la 300 °C spre 91.6% la 350 °C). Selectivitatea în butenă (Sel3) din Fig.1.14.a' scade cu temperatura de la 14.9% la 300 °C spre 8.3% la 350 °C. Selectivitatea în n-dibutil-eter (Sel2) din Fig. 1.14.a' este constantă la 0.1%. Aceste fapte analizate împreună cu SEM (Fig. 1.11.) și BJH (Tabelul 1.4. – parametri texturali) explică într-un mod satisfăcător activitatea catalitică a acestui catalizator.

Pentru catalizatorii preparați în prezența ultrasunetelor (Fig. 1.14.b și 1.14.c) [6, 39], conversia butanolului este puțin mai mică decât cea obținută pentru catalizatorul obținut convențional, însă selectivitatea în butanal crește, mai ales pentru catalizatorul cu un conținut de Cu de doar 10%. În prezența catalizatorilor US10 și US20, se obțin și cantități foarte mici de dibutil-eter.

Ca o comparație între catalizatorii preparați în prezența ultrasunetelor, US10 și US20, cele mai favorabile valori ale selectivității în butanal sunt înregistrate pentru catalizatorul US10. Aceasta ar putea fi

explicată printr-o mai bună distribuție a particulelor metalice pe suport așa cum se poate constata din analiza SEM (**Fig. 1.12.**).

Cele mai bune rezultate în termeni de selectivitate în butanal, 98.2% la 350 °C, și selectivitate în butene, 1.7% la 350 °C, au fost obținute pentru catalizatorul US10 (**Fig. 1.14.b/b'**) care are cea mai bună acoperire a suprafeței catalizatorului de către cristalitele de Cu (**Fig. 1.12.**) care au cea mai uniformă dimensiune.

Reacțiile de deshidratare se petrec de obicei pe site-urile acide Brönsted (B-Py și H-Py din **Fig. 1.10. - FTIR**). Deshidratarea la butenă se petrece pe site-urile Brönsted puternic acide, în timp ce deshidratarea la dibutil-eter are loc pe site-urile Brönsted slab-acide [37].

Datele TPD-Piridină din **Fig. 1.9. (aciditate)** descriu aciditatea totală de suprafață  $\Psi$  = aciditatea Lewis (L) + aciditatea Brönsted (B) a catalizatorilor și împărțirea acestor situri acide în slabe, medii și puternic acide. Datele FTIR oferă și mai multe date despre siturile acide Brönsted. Aria picurilor de la 1543  $\text{cm}^{-1}$  (B-Py), 1488  $\text{cm}^{-1}$  (B-Py + L-Py) și 1577  $\text{cm}^{-1}$  (H-Py) din **Fig. 1.10.** oferă informații care permit ordonarea catalizatorilor în funcție de numărul lor de site-uri acide Brönsted. Luând în considerare datele anterioare cei trei catalizatori pot fi ordonați în funcție de site-urile Brönsted cu tărie slab-acidă astfel: US10  $\leq$  CONV  $<$  US20. Astfel, selectivitatea în dibutil-eter (Sel2) din **Fig. 1.14.a', b' și c'** este explicată.

Pe de altă parte tăria site-urilor puternic acide, din **Fig. 1.9. (aciditate)**, a catalizatorilor crește în această ordine: US10  $<$  CONV  $\ll$  US20. La această declarație se adaugă datele din **Fig. 1.10.** care descriu numărul de site-uri acide Brönsted, care pentru forma B-Py (1543  $\text{cm}^{-1}$ ) cresc în acest fel: US10  $<$  CONV  $<$  US20 iar pentru forma H-Py în această ordine: US10  $\leq$  CONV  $<$  US20. La o primă analiză a celor trei parametri amintiți anterior, este clar că US10 are cel mai mic număr de situri puternic acide Brönsted ceea ce se potrivește cu selectivitatea în butenă (Sel3) din **Fig. 1.14.b'**. Discuția rămâne deschisă pentru a explica valorile Sel3 pentru catalizatorii CONV și US20. Totuși,  $\Psi = L + B$ , și L, numărul de site-uri acide Lewis, crește de la US20 la CONV (**Fig. 1.10.**, picuri la: 1448  $\text{cm}^{-1}$ , 1596  $\text{cm}^{-1}$  și 1610  $\text{cm}^{-1}$ ). Astfel, se poate concluziona că de fapt cantitatea de site-uri Brönsted puternic acide pentru cei doi catalizatori nu diferă prea mult. Însă datele din **Fig. 1.10.** (1543  $\text{cm}^{-1}$  și 1577  $\text{cm}^{-1}$ ) impun ca numărul de site-uri Brönsted puternic acide să fie puțin mai mare în cazul US20. Aceasta explică de ce valorile selectivității în butenă din **Fig. 1.14.a' și c'** nu sunt foarte diferite și de ce Sel3 pentru US20 are totuși valori mai mari decât cele pentru CONV.

Centri metalici ai cuprului promovează reacția de dehidrogenare [38, 40]. Considerând datele declarate în paragrafele anterioare, sunt mulți parametri care influențează selectivitatea în butanal a celor trei catalizatori supuși analizelor aprofundate: (a) încărcarea cu cupru a suprafeței suportului ( $\text{Cu}_{\text{EDX}}$ : US10  $\leq$  CONV  $<$  US20), (b) mărimea particulelor observate pe suprafața suportului, determinată statistic prin SEM, US10  $<$  CONV  $<$  US20 (**Tabel 1.5.**) și, (c) uniformitatea cu care cuprul este distribuit pe suprafața suportului (uniformitatea cuprului,  $U_{\text{Cu}}$ ). O acoperire mai uniformă a suprafeței suportului de către faza activă expune difuziei moleculelor de n-butanol a suprafața mai mică a purtătorului,  $\text{SiO}_2$ . Aceasta are ca efect descreșterea acidității totale a catalizatorului. Ca urmare, reacția de dehidrogenare devine predominantă.

Imaginile SEM ale catalizatorului CONV din **Fig. 1.11.** indică prezența unor particule metalice grupate în agregate cubice cu o dimensiune aproximativă de 4-5  $\mu\text{m}$ . De asemenea, imaginile SEM ale suprafeței catalizatorului US20 din **Fig. 1.13.** dovedesc existența unor agregate mari de particule metalice care sunt distribuite neuniform pe suprafața suportului. Din imaginea SEM din **Fig. 1.12.** și din celelalte imagini SEM se poate observa că US10 este singurul catalizator pe a cărui suprafață există o distribuție uniformă a particulelor metalice de dimensiuni similare. Mai mult, deși încărcarea cu metal (determinată prin EDX) de pe suprafața catalizatorului CONV este mai mare decât cea detectată în cazul catalizatorului

US10, existența aglomerărilor metalice de pe suprafața CONV face ca procentul de site-uri acide Brønsted să fie mai mare decât cel de site-uri active metalice. În plus, determinarea globală a cuprului pentru catalizatorul US20 produce o valoare aproape dublă ca mărime față de cea pentru catalizatorii CONV și US10 (care au valori aproximativ egale ale cantității totale de cupru depus – **Tabel 1.3.** (concentrații Cu), aprox. 7.9% în comparație cu 15.99% pentru US20). Acest lucru analizat concomitent cu concentrația de cupru de pe suprafața suportului (măsurată EDX) și împreună cu procentul de pori blocați ( $V_{PT}$ , **Tabel 1.4.** – parametri texturali), demonstrează că: (a) o cantitate mai mică de cupru este înglobată în interiorul porilor siliceei (care astfel devin inactivi) pentru US10; și (b) o cantitate semnificativă de cupru este blocată în porii catalizatorului US20. Așadar, datele menționate mai sus cuantifică uniformitatea Cu,  $U_{Cu}$ , menționată la punctul (c) această  $U_{Cu}$  crescând în această ordine: CONV < US20 < US10.

Media ponderată a parametrilor (a) - (c) judecată împreună cu selectivitatea în produși secundari are ca rezultat că selectivitatea în butanal pentru cei trei catalizatori crește după cum urmează: US20 < CONV < US10 ordine care este în concordanță cu datele reprezentate în **Fig. 1.14.**

Activitatea catalitică depinde de parametri ca: (a) concentrația cuprului de pe suprafața suportului, (b) uniformitatea distribuirii cuprului,  $U_{Cu}$ , definită mai sus, care influențează raportul dintre site-urile acide ale suportului și siturile active ale metalului.

Numărul site-urilor acide Brønsted, descrește în această ordine: US20 > CONV > US10. Astfel, există o scădere a intensității cu care se desfășoară reacțiile secundare. Ca rezultat, valorile selectivităților în produșii secundari scad de asemenea. Activitatea catalitică a US10 scade ușor în comparație cu cea a CONV deoarece conținutul de Cu depus pe suprafața catalizatorului scade de la 10.9% la 8.7% (EDX, **Tabelul 1.3.** - EDX). Aciditatea totală de suprafață crește și implicit crește și aciditatea Brønsted de la catalizatorul US10 la US20. Așadar, și intensitatea cu care se desfășoară reacțiile secundare exprimată prin selectivitatea în produșii secundari crește de asemenea. Activitatea catalitică a US20 descrește datorită ariei specifice a suprafeței mai mici ( $S_{BET}$ , **Tabel 1.4.**) și a volumului mai mare de pori blocați existent în cazul catalizatorului US20 ( $V_{PT}$ , **Tabel 1.4.**, 11.25% pentru US10 și 23.75% pentru US20).

Așadar, activitatea catalitică a celor trei catalizatori evoluează astfel: CONV > US10 ≈ US20, ceea ce explică într-o manieră satisfăcătoare datele experimentale pentru conversia n-butanolului și selectivitățile în produși secundari din **Fig. 1.14. ACAT.**

Au fost preparate două tipuri de catalizatori Cu/SiO<sub>2</sub> prin metoda de impregnare umedă: convențional și în prezența ultrasunetelor. Catalizatorii au fost testați în procesul de dehidrogenare al n-butanolului la butanal. Comparația directă între proprietățile fizico-chimice și performanța catalitică au condus la concluzia că selectivitatea ridicată în butanal poate fi legată de o: (a) mai mare uniformitate a acoperirii suprafeței suportului de către faza activă, (b) dimensiune mai uniformă a nanoparticulelor de Cu observată în cazul catalizatorului US10 și (c) aciditate mai mică a catalizatorului. Astfel, datele experimentale anterioare demonstrează că prepararea asistată de ultrasunete poate fi mai eficientă și că este o metodă mai ieftină de obținere a unor catalizatori foarte performanți.

## Capitol II.

**Activitatea catalitică a unor catalizatori de nichel testați pentru producerea de gaz de sinteză în reacția de reformare: uscată și umedă a hidrocarburilor: metan și gaz petrolier lichefiat cu bioxid de carbon**

### OBIECTIVE

- O3. Prepararea prin coprecipitare sau precipitare secvențială a unor catalizatori de nichel pe suport de alumină;
- O4. Determinarea stabilității în timp a catalizatorilor preparați prin teste de duranță în reacția de reformare uscată a CH<sub>4</sub> cu CO<sub>2</sub>.
- O5. Intensificarea activității catalitice prin utilizarea microundelor

#### **II.1. Introducere**

Reformarea uscată și umedă (cu abur) a metanului cu bioxid de carbon este o metodă utilă în lupta împotriva problemelor de mediu ce ne amenință planeta. Reformarea umedă a metanului cu bioxid de carbon este un proces asemănător celui de reformare uscată, doar că la cei doi reactanți consacrați se adaugă și abur supraîncălzit. Suita de reacții de reacții pentru reformarea uscată a metanului cu bioxid de carbon se mărește așadar cu reacțiile apei cu speciile active derivate ale metanului, bioxidului de carbon, carbonului și monoxidului de carbon [41-43].

Creșterea emisiilor de bioxid de carbon cauzată în principal de instalațiile mari de ardere (IMA), de fabricile de ciment și de utilizarea pe scară largă a mijloacelor de transport este deja o problemă considerată majoră de către o mare parte a comunității științifice europene și mondiale [44-49].

De asemenea, emisiile de metan generate de descompunerea clatraților de metan datorită încălzirii globale, reținute până acum de regolitul din tundră, dar și numărul foarte mare de animale utilizate ca bioprocesatori de hrană (ce emit biogaz [50, 51] ca urmare a proceselor de digestie), cauzează probleme datorită faptului că metanul are un potențial de creștere a efectului de seră de aproximativ 21 de ori mai mare decât al bioxidului de carbon [52]. Totuși, biogazul și gazul de groapă de gunoi poate fi purificate pentru a produce biometan, care devine astfel un combustibil valoros în contextul REPowerEU și al Planului de Acțiune pentru Biometan al Comisiei Europene.

Metodele de captare a bioxidului de carbon direct de la sursă (până acum doar de la fabricile de ciment) și utilizarea gazului natural bogat în metan (a se lua în considerare aici și noile perimetre de exploatare a gazelor naturale de pe platforma continentală a Mării Negre: Ana și Doina care au livrat de curând gaze naturale în Sistemul Național de Transport) dar și a biogazului/gazului de groapă de gunoi/biometanului [53] produs ca un produs secundar al instalațiilor care reduc încărcarea organică a unor efluenți industriali sunt impuse de legislația europeană de mediu și câștigă din ce în ce mai mult teren în ultima perioadă.

Prin utilizarea bioxidului de carbon și a metanului în procese de tip DRM (reformarea uscată a CH<sub>4</sub> cu CO<sub>2</sub>) [54-70] sau CSDRM (Reformarea uscată și umedă, cu abur, a CH<sub>4</sub> cu CO<sub>2</sub>) [41-43, 71-78] se obține un amestec de monoxid de carbon și hidrogen.

Pentru acest amestec CO + H<sub>2</sub> (după rearanjarea după caz a raportului molar) sunt câteva utilizări la care ne referim datorită potențialului foarte ridicat de implementare la scară mare:

- sinteza metanolului [48];
- producerea de hidrogen [79, 80];
- producerea de aldehide și alcooli prin procedeul OXO [22, 23];

- gaz de sinteză pentru procesul Fischer-Tropsch urmat de dezvoltări în combustibili, produse de mare tonaj și materiale plastice [77, 81];
- producerea de electricitate prin utilizarea pilelor de combustie cu carbonați topiți sau oxizi solizi: MCFC CONTEX și FC DISTRICT – NEW  $\mu$ -CHP – două proiecte europene în care autorul a participat ca specialist;
- producerea dimetil eterului, un combustibil alternativ Diesel cu cifra cetanică (CC 55) mai mare ca cea a motorinei (CC 51);
- sinteza n-butanolului [82-86] (obținut prin fermentarea gazelor de ardere – extrase din evacuarea instalațiilor mari de ardere și îmbogățite cu hidrogen și monoxid de carbon, apoi utilizat pe post de combustibil alternativ [87-89] și convertit în produse de mare tonaj și materiale plastice [90].

Acestea fiind datele în prezent, sunt doar câteva procese industriale care aplică DRM sau CSDRM: CALCOR [91], SPARG (Haldor Topsøe) [92], Tri-reforming și Linde Gas problema principală a acestor procese fiind catalizatorii care trebuie să fie rezistenți la cocsare.

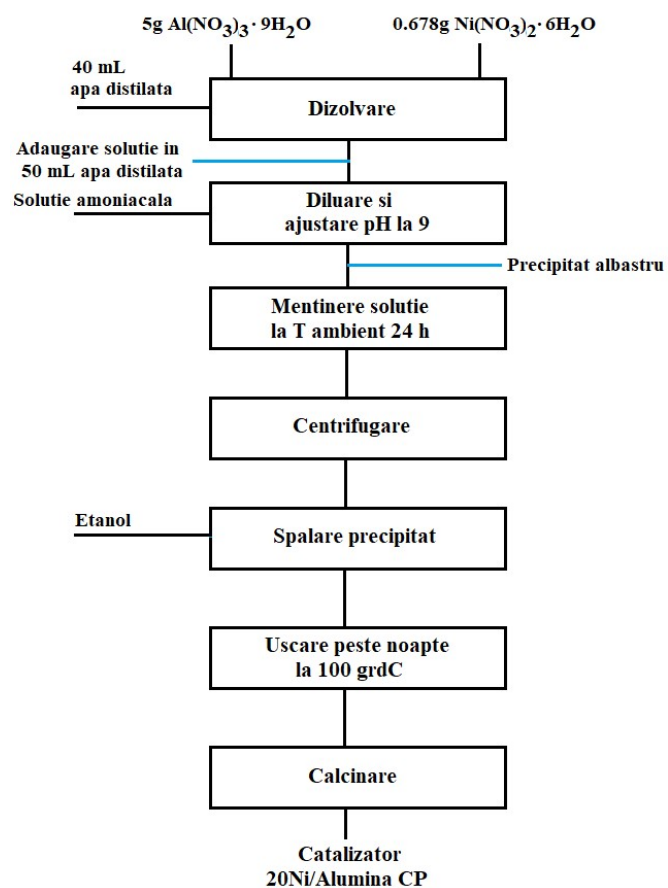
Acest capitol prezintă rezultatele testării în laborator a unor catalizatori de nichel în procese DRM/CSDRM.

## II.2. Preparare catalizatori

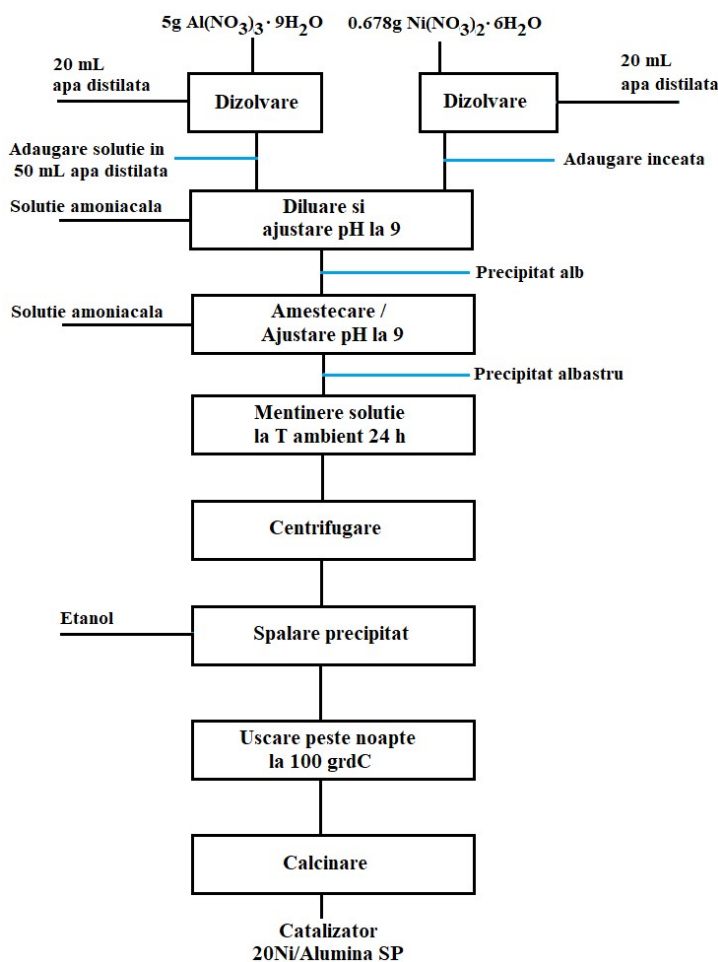
Au fost preparați 3 catalizatori de nichel mezoporoși pe un suport mezoporos de alumina prin coprecipitare (CP), **Fig. 2.1.(a)** și precipitare secvențială (SP), **Fig. 2.1.(b)** printr-o metodă descrisă de un grup de cercetare din Coreea de Sud [78]. Metalul a fost dozat astfel încât procentul de nichel să fie de 20%. Inițial activitatea catalitică a catalizatorilor a fost testată pentru producerea de hidrogen prin reformarea cu abur a gazului natural lichefiat, dar am decis să le testăm activitatea catalitică în procesul de reformare uscată a  $\text{CH}_4$  cu  $\text{CO}_2$ . Catalizatorii au fost codificați ca 20Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CP, 20Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SP și 20Ni3Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SP, așa cum se prezintă în **Tabelul 1.1.**:

**Tabel 1.1.** – Descrierea catalizatorilor și codificare

Descrierea catalizatorului	Încărcare metalică (%)	Metoda de preparare	Codificare
Support	Ni – 0%, Ce – 0%	precipitare	S
20Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CP	Ni – 20%	coprecipitare	CP
20Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SP	Ni – 20%	Precipitare secvențială	SP
20Ni3Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SP	Ni – 20%, Ce – 3%		3CeSP



(a) Schema flux de preparare a catalizatorului 20Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CP



(b) Schema flux de preparare a catalizatorului 20Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SP

**Fig. 2.1.** Metodele de preparare a catalizatorilor 20Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CP (coprecipitare) și SP (precipitare secvențială)

Programul de temperatură utilizat pentru calcinarea catalizatorilor: nivel 1 – 600 min, 100 °C, rampă 1 – 0.625 °C/min, până la 250 °C, nivel 2 – 60 min, 250 °C, rampă 2 – 0.833 °C/min, până la 450 °C, nivel 3, 60 min, 450 °C, rampă 3 – 1.042 °C/min până la 700 °C, nivel 4 – 300 min, 700 °C.

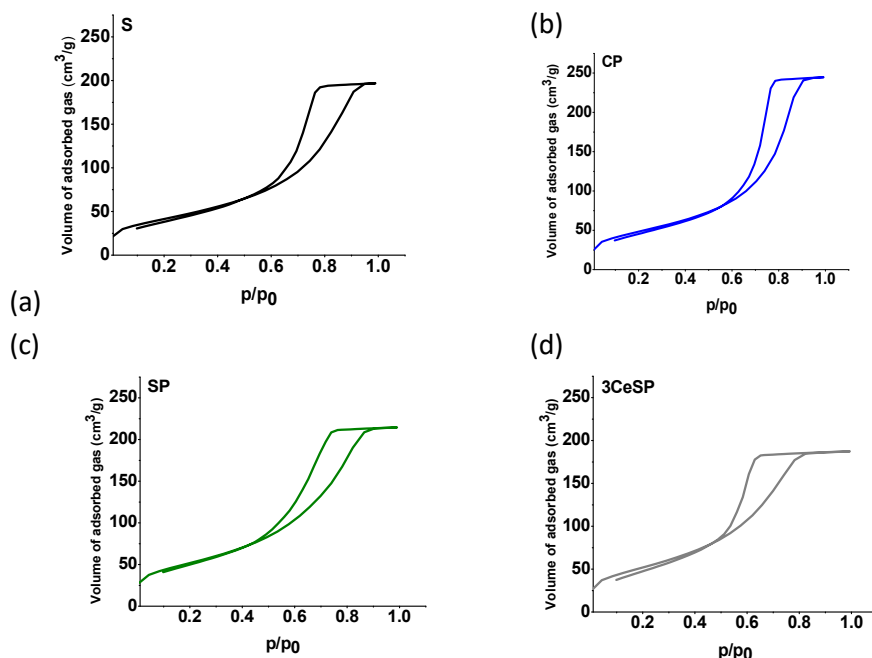
## CARACTERIZARE CATALIZATORI

Catalizatorii preparați în cadrul activităților aferente acestui capitol II, descriși în **Tabelul 2.1.**, au fost caracterizați prin următoarele determinări: parametri texturali, XRD, FTIR, EDX și testarea activității catalitice.

### II.3. Parametrii texturali ai catalizatorilor

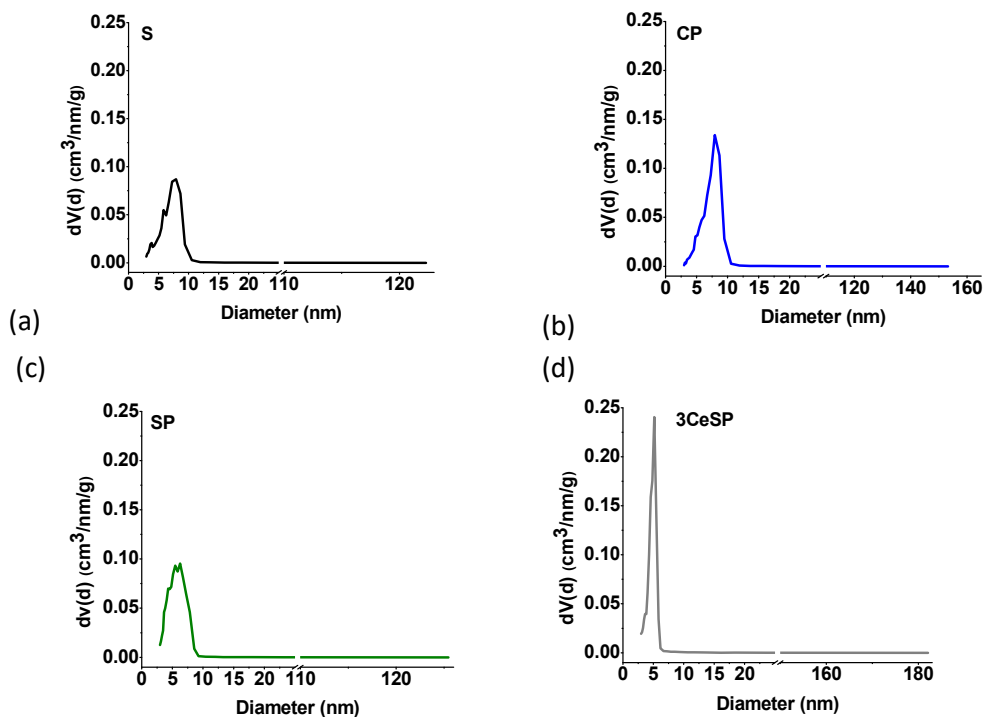
Pentru înregistrarea izotermelor de absorbție-desorbție N<sub>2</sub> pentru cei trei catalizatori a fost utilizat azot lichid. **Fig. 2.2.** prezintă aceste izoterme iar **Fig. 2.3.** arată curbele corespondente pentru diametrul mediu al porilor, calculate prin BJH din partea de desorbție a izotermelor.





**Fig. 2.2.** Izoterme de adsorbție-desorbție N<sub>2</sub> cu forme de histerezis de tip IV(a) H1 conform IUPAC (cauzate de condensarea azotului în cadrul capilarelor): (a) suport – alumină mezoporoasă, (b) CP (coprecipitare), (c) SP (precipitare secvențială), și (d) 3CeSP (precipitare secvențială) [93, 94].

Platoul final de saturație al izotermelor diferă în cele patru grafice de mai sus. Cel mai mare nivel (pe axa verticală) se observă în cazul CP urmat de SP: CP > SP > S > 3CeSP ceea ce se corelează cu lungimea platoului (pe axa orizontală) care descrește în această ordine: 3CeSP > SP > S > CP (vezi **Tabel 2.2.** de mai jos).



**Fig. 2.3.** Curbe de distribuție de mărime a porilor

Pentru determinarea ariei specifice a suprafeței,  $S_{BET}$ , s-a utilizat metoda Brunauer-Emmett-Teller, iar diametrul mediu al porilor,  $d_{BJH}$ , a fost calculat prin metoda Barrett-Joyner-Halenda din partea de desorbție a izotermei. Acești parametri împreună cu volumul total al porilor măsurat până la presiunea relativă de 0.99, sunt descriși în **Tabelul 2.2**.

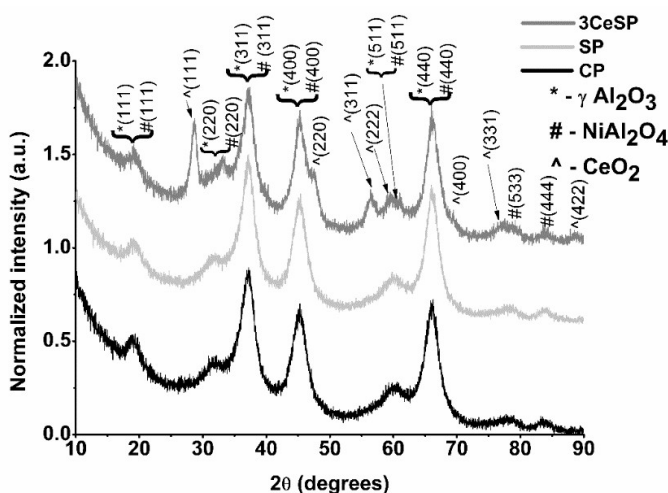
**Tabel 2.2.** Parametri texturali ai suportului și catalizatorilor

Catalizator	Aria suprafeței, $S_{BET}$ , m <sup>2</sup> /g	Volum pori, $V_{tp}$ , cm <sup>3</sup> /g	Diametru mediu al porilor, $d_{BJH}$ , nm
S	191.449	0.321	7.902
CP	223.074	0.400	7.941
SP	256.670	0.355	6.258
3CeSP	264.557	0.317	5.146

$S_{BET}$  descreește după cum urmează: 3CeSP > SP > CP > S, dar volumul porilor descreește într-o ordine diferită: CP > SP > S > 3SP. De asemenea,  $d_{BJH}$  descreește de la S la 3SP: CP > S > SP > 3SP. Toate aceste date sugerează că o parte din cristalitele de Ni sunt prezente în interiorul porilor suportului.

#### II.4. XRD

Catalizatorii fin măcinați au fost analizați prin metoda de difracție a razelor X. datele obținute prin analiza XRD sunt reprezentate în **Fig. 2.4**. (CP – jos, SP – mijloc, și 3CeSP - sus).



**Fig. 2.4.** Diagrame XRD pentru cei trei catalizatori studiați

O primă observație care rezultă din interpretarea celor trei grafice din **Fig. 2.4** este că difractogramele XRD pentru catalizatorii CP și SP sunt aproape identice, chiar dacă metoda de preparare diferă.

Așa cum se poate vedea, compușii detectați sunt: (a)  $\gamma$ - $Al_2O_3$  (marcat cu \*) JCPDS 00-010-0425 ( $[2\theta^\circ]$  - [hkl]: 19.4 – 111, 31.9 – 220, 37.2 – 311, 45.6 – 400, 66.9 – 440) [95]; (b) spinel  $NiAl_2O_4$  (marcat cu #) JCPDS 78-1601 ( $[2\theta^\circ]$  - [hkl]: 19.6 – 111, 31.7 – 220, 37.5 – 311, 45.3 – 400, 60.2 – 511, 66.1 – 440) [96] și (c)  $CeO_2$  (marcat cu ^) JCPDS 34-0394 ( $[2\theta^\circ]$  - [hkl]: 28.5 - 111, 33.09 – 200, 47.5 – 220, 56.26 – 311, 58.9 - 222) [97].

Structura spinelului  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  constă din speciile metalice de nichel dispersate pe suportul de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [96]. Detectarea acestui spinel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) în difractogramele XRD de mai sus este dovada unei interacțiuni puternice dintre metal și suport, ceea ce implică o rezistență superioară la sinterizare și cocsare pentru catalizatorii studiați [98]. De asemenea, faptul că  $\text{Al}_2\text{O}_3$  este în forma gamma este de apreciat. Astfel, aceasta tolerează pe suprafața sa cantități mari de carburi de carbon complet dehidrogenate, speciile  $\text{C}_\alpha$  reactive, ceea ce se poate traduce în conversii ridicate ale  $\text{CO}_2$  [99, 100].  $\text{CeO}_2$  are un rol interesant: facilitează (cel puțin teoretic) accesul la speciile mobile de oxigen din matricea cristalină a catalizatorului, astfel accelerând reacțiile de oxidare de pe suprafață [101].

Mărimea cristalitului pentru toate speciile prezente în compoziția catalizatorului au fost calculate din datele XRD. Pentru aceste calcule a fost utilizată ecuația Scherrer [34-36] iar rezultatele calculelor sunt prezentate în **Tabelul 2.3**.

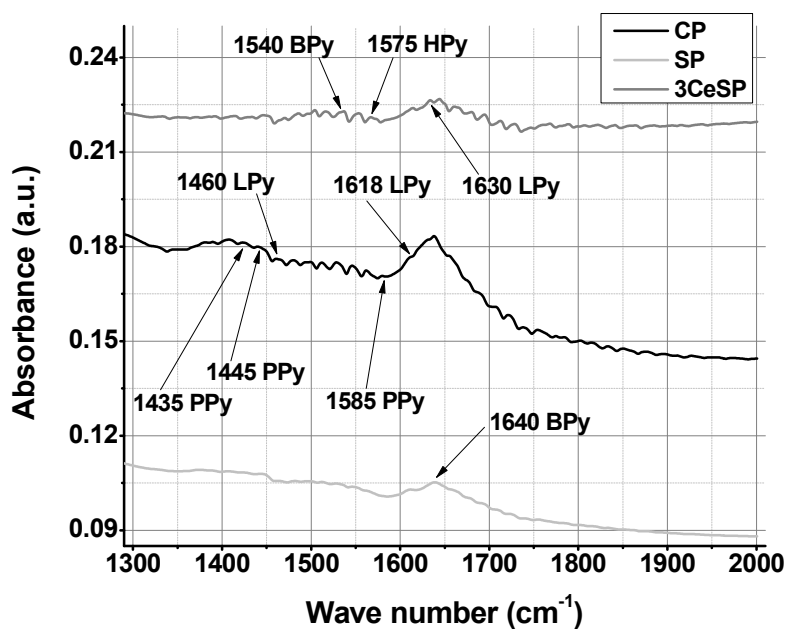
**Tabelul 2.3.** Mărimea cristalitului determinat din datele XRD

Catalizator	Mărime cristalit, nm		
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 37.2	$\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , 45.3	$\text{CeO}_2$ , 56.3
CP	3.1	3.6	-
SP	2.9	3.0	-
3CeSP	3.1	3.6	3.6

După cum se poate observa din **Tabelul 2.3**, valorile mărimii cristalitului sunt aproximativ egale (în intervalul 2.9 – 3.6 nm), cu o mică diferență observată în cazul lui SP.

#### II.4. FTIR

Din spectrele FTIR ale Piridinei (Py) adsorbită pe centrii acizi ai catalizatorilor, reprezentate în **Fig. 5**, se poate detecta segregarea site-urilor acide Lewis și Brönsted.

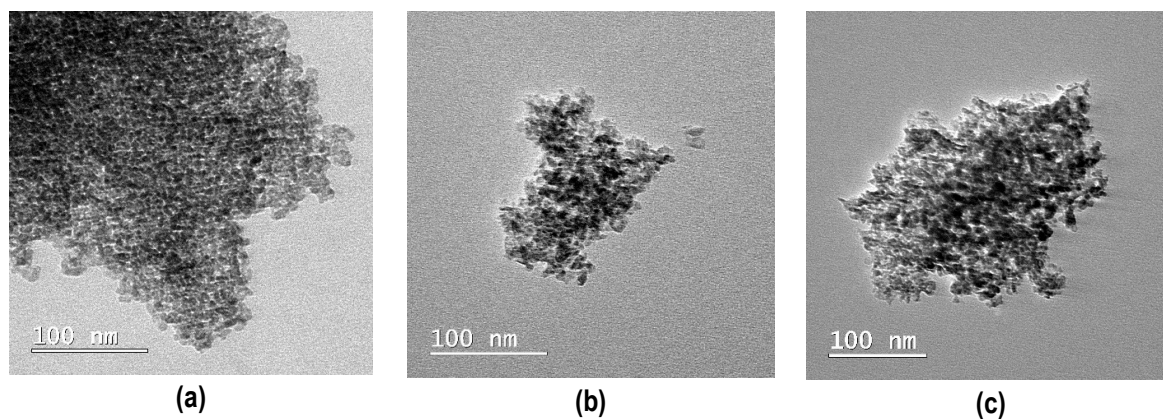


**Fig. 2.5.** Spectre FTIR pentru piridina adsorbită pe catalizatorii  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : CP (mijloc), SP (jos) and 3CeSP (sus) în intervalul 1300 – 2000  $\text{cm}^{-1}$  (P – fiziosorbit, Py – piridină, B – Brönsted, L - Lewis)

Benzile pentru vârfurile caracteristice pentru site-urile acide Lewis și Brönsted care apar în spectrele FTIR ale piridinei adsorbite pe cei 3 catalizatori din **Fig. 2.5**, pot fi observate la următoarele lungimi de undă [30, 31]: (a) **1435** și **1445**  $\text{cm}^{-1}$  (benzi duble) -  $\nu_{19b}$  – atribuite piridinei fiziosorbite (PPy); (b) **1460**  $\text{cm}^{-1}$  -  $\nu_{19b}$  – caracteristică pentru piridina adsorbită pe site-urile acide Lewis (LPy); (c) **1540**  $\text{cm}^{-1}$  -  $\nu_{19b}$  - aria picului fiind proporțională cu concentrația site-urilor acide Brönsted (BPy); (d) **1575**  $\text{cm}^{-1}$  -  $\nu_{8b}$  – considerată specifică pentru site-urile acide Brönsted de tip HPy; (e) **1585**  $\text{cm}^{-1}$  -  $\nu_{8a}$  – molecule Py fiziosorbite pe site-urile acide ale catalizatorului (PPy); (f) **1618** și **1630**  $\text{cm}^{-1}$  -  $\nu_{8a}$  – caracteristice pentru piridina (Py) adsorbită pe două tipuri de site-uri acide Lewis (LPy); (g) **1640**  $\text{cm}^{-1}$  -  $\nu_{8a}$  – aria picului este proporțională cu concentrația site-urilor acide Brönsted (BPy). Aceste site-uri acide Brönsted ar putea fi de tipul: -O-Al-O-H<sup>+</sup> dar pot fi și protoni generați prin reducerea ionilor de Ni în mediu de hidrogen.

#### II.4. TEM

Imaginile TEM ale catalizatorilor studiați sunt reprezentate în **Fig. 2.6**.



**Fig. 2.6.** Imagini TEM pentru catalizatorii CP (a), SP (b), 3CeSP (c)

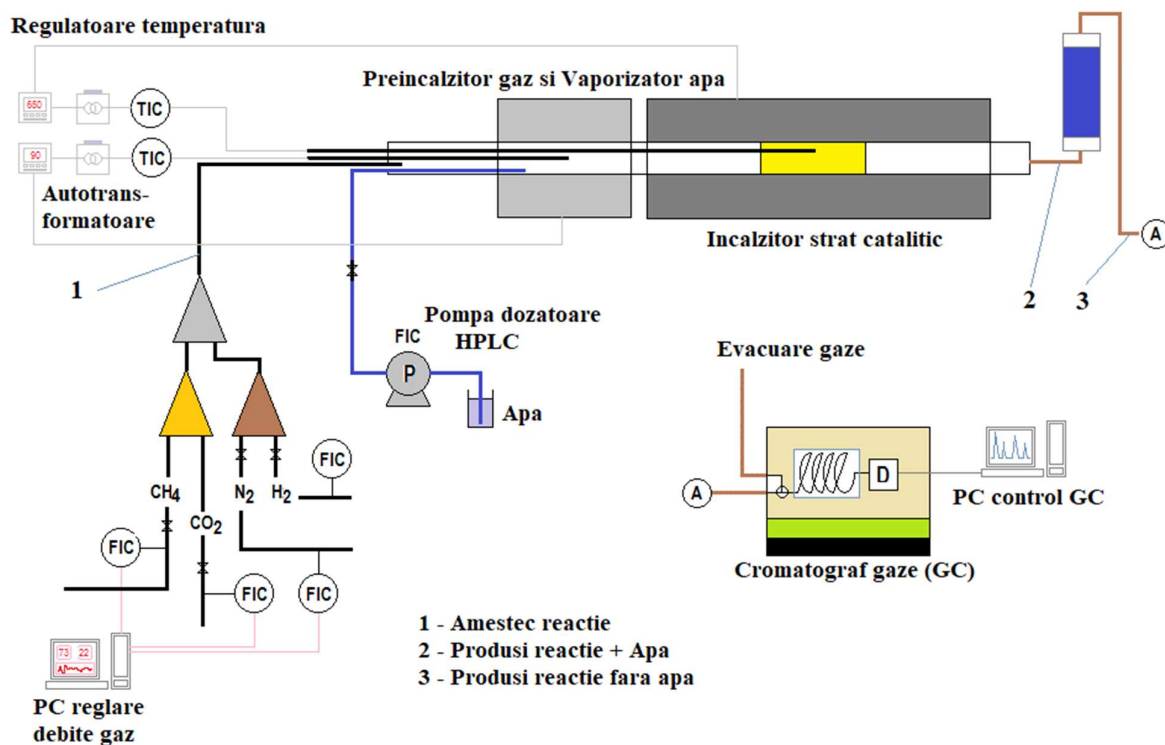
O analiză a imaginilor din **Fig. 2.6.(a-c)**, arată o bună distribuție a nichelului sau nichelului+ceriului pe suport. Totuși, metalul este distribuit mult mai uniform în masa catalizatorului în cazul catalizatorului CP, obținut prin coprecipitare și reprezentat în (a). Nu același afirmație poate fi făcută în cazul catalizatorilor SP (b) și 3CeSP (c), obținuți prin precipitare secvențială. În cazul acestor doi catalizatori, o mare parte din metal/e este/sunt distribuită/e pe suprafața suportului.

#### II.5. Instalația experimentală și mod de lucru

##### II.5.1. Încălzire convențională

Instalația experimentală constă din două cuptoare tubulare amplasate în serie, cu un reactor de cuarț la interior, așa cum se descrie în **Fig. 2.7**. Primul cuptor are rolul de preîncălzitor de gaz (temperatură fixată la 375 °C) și vaporizator de apă (atunci când este necesar). Al doilea cuptor este cel care încălzește stratul catalitic (temperatură variabilă până la 850 °C). Gazele sunt măsurate și reglate cu ajutorul unor controlere de gaz Sierra SMART TRAK 50, amestecate într-un amestecător dinamic de concepție proprie și introduse în reactorul de cuarț în care este introdus stratul catalitic. Acesta constă dintr-un amestec de catalizator (0.5 g, măcinat până la o mărime a particulei de 315 – 500  $\mu\text{m}$ ) și vată minerală pisată (tot 0.5 g). Producții de reacție care părăsesc reactorul sunt deshidratați și apa este colectată într-o trapă cu gheață (**Fig. 2.9**) și merg spre gaz cromatograf pentru analiză (**Fig. 2.10**). Rezultatele cromatografiei de gaze sunt calculate

și exprimate sub forma conversiilor reactanților și ca randamentul de transformare al reactanților în produsul util, CO.



**Fig. 2.7.** Instalația experimentală

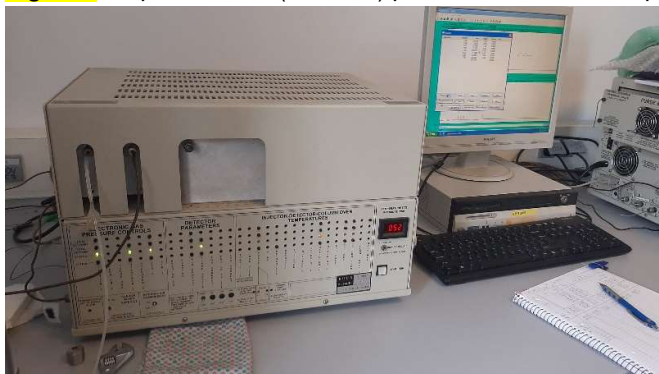
În **Fig. 2.8. – 2.10.** sunt date câteva detalii ale instalației experimentale.



**Fig. 2.8.** Piesa de introducere a amestecului de reactanți și a apei în reactor — stânga - piesa T-Y cu 3 intrări (sus: furtun apă, mijloc: sonda temperatură, jos: intrare amestec reactanți/ hidrogen - regenerare) și o ieșire – dreapta – vedere de ansamblu în instalație a piesei T-Y (prinsă în clema roșie se observă bula de sticlă ce asigură coloană de apă ce nu permite amestecului de reactanți să părăsească tubul de reacție pe traseul de injectare a apei)



**Fig. 2.9.** Trapă de răcire (3 – 4 °C) pentru condensarea vaporilor de apă care părăsesc reactorul



**Fig. 2.10.** Gaz-cromatograf (stânga) împreună cu calculatorul care îl comandă (dreapta)

### II.5.2. Încălzire cu MW (microunde)

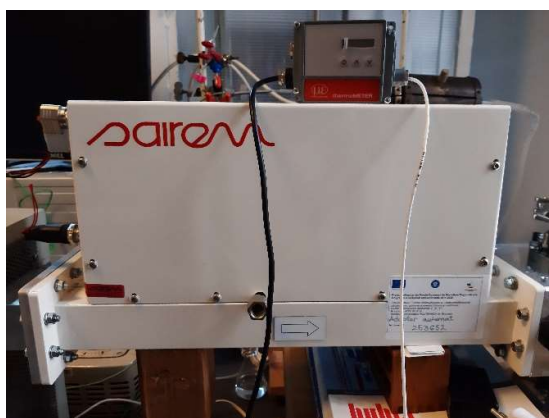
Pentru încălzirea catalizatorilor în câmp de MW, cuptoarele tubulare descrise mai sus au fost înlocuite cu echipamentul descris în figura următoare **Fig. 2.11.**, restul rămânând neschimbat:



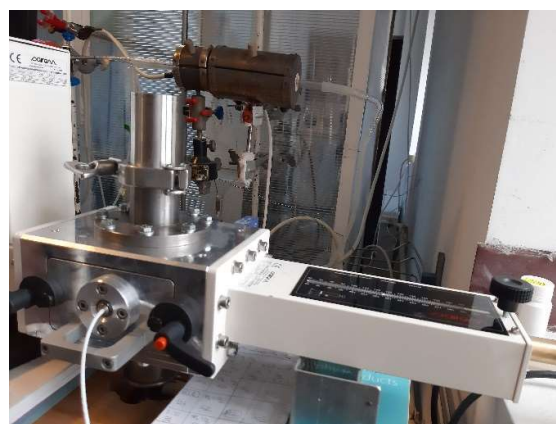
(a)



(b)



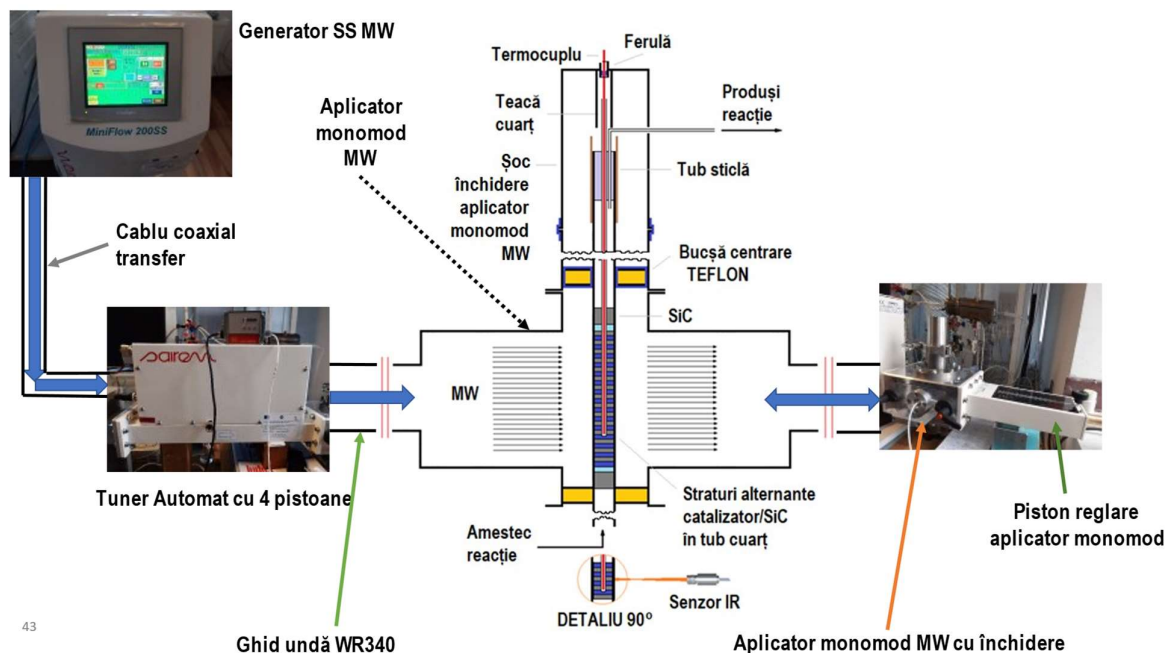
(c)



(d)



(e)



(f)

**Fig. 2.11.** (a) Generator de microunde de tip magnetron de tip concepție proprie UPB sau (b) Generator de microunde de tip solid-state (Sairem, MiniFlow 200SS) conectat (via ghid de undă WR340) la (c) un tuner automat cu 4 pistoane conectat de asemenea (tot via ghid de undă WR340) la (d) cavitatea monomod

(metal nevopsit) și sistemul cu piston pentru ajustarea lungimii de undă și acordarea aplicatorului de microunde.

Instalația este un aplicator de microunde de tip monomod, **Fig. 2.11.(f)**, în care microundele sunt furnizate de un generator de tip solid state. Stratul de catalizator (format dintr-un amestec cât mai omogen de catalizator: 1 g, măcinat fin și SiC: 4 g, măcinat grosier, mărimea particulei 1-2 mm) este dispus într-un reactor din tub de cuarț cu diametrul de 10 mm. Catalizatorul a fost uniform amestecat cu SiC care asigură absorbția energiei de microunde. Pentru măsurarea temperaturii, inițial, s-a folosit un senzor Infraroșu ale cărui măsurători nu au fost întotdeauna elocvente.

Atunci când s-a introdus un termocuplu metalic în reactor configurația aplicatorului a trebuit să fie adaptată pentru a evita emisia de energie de microunde de către teaca metalică a termocuplului care poate acționa ca o antenă (de microunde). Pentru adaptarea instalației s-a folosit un analizor vectorial de rețea de tip LibreVNA care permite măsurarea cu acuratețe a puterii de Microunde reflectate. Pentru menținerea adaptării optime în timpul experimentelor instalația conține și un tuner automat cu 4 pistoane.

În **Fig. 2.11.(c)** și **(d)** se poate observa sistemul de măsurare IR a temperaturii de tip Micro-Epsilon, CTM-3SF75H1-C3. De asemenea, în **Fig. 2.11.(d)**, introdus în cavitatea de microunde se poate vedea senzorul IR, iar în partea din spate a imaginii apar cele două cuptoare electrice tubulare utilizate în cadrul instalației cu încălzire convențională. În **Fig. 2.11.(e)** este reprezentat exteriorul sistemului de măsurare cu termocuplu și modul în care acesta este legat la masa echipamentului, în timp ce **Fig. 2.11.(f)** este prezentată o vedere de ansamblu a instalației.

### **II.6. Parametri de control ai procesului DRM**

Următorii parametri au fost definiți conform **ecuației 2.1 și 2.2** și monitorizați pe parcursul activităților experimentale:

$$X_{CH_4} = \frac{n_{i,CH_4} - n_{f,CH_4}}{n_{i,CH_4}} \cdot 100 \quad X_{CO} = \frac{n_{i,CO_2} - n_{f,CO_2}}{n_{i,CO_2}} \cdot 100 \quad \text{Ecuația 2.1}$$

$$\eta_{CO_2 \rightarrow CO} = \frac{n_{CO}}{n_{i,CO_2}} \quad \eta_T = \frac{n_{CO}}{n_{i,CO_2} + n_{i,CH_4}} \quad \text{Ecuația 2.2}$$

în care:

$X_{CH_4}$  – conversia metanului,

$X_{CO_2}$  – conversia bioxidului de carbon,

$\eta_{CO_2 \rightarrow CO}$  – randamentul de transformare al bioxidului de carbon în monoxid de carbon,

$\eta_T$  – randamentul total de transformare al reactanților în monoxid de carbon,

$n_i, CH_4$  – numărul inițial de moli de metan introdus în reactor,

$n_f, CH_4$  – numărul de moli final de metan detectați după reactor,

$n_i, CO_2$  – numărul inițial de moli de bioxid de carbon introdus în reactor,

$n_f, CO_2$  – numărul de moli final de bioxid de carbon detectați după reactor,

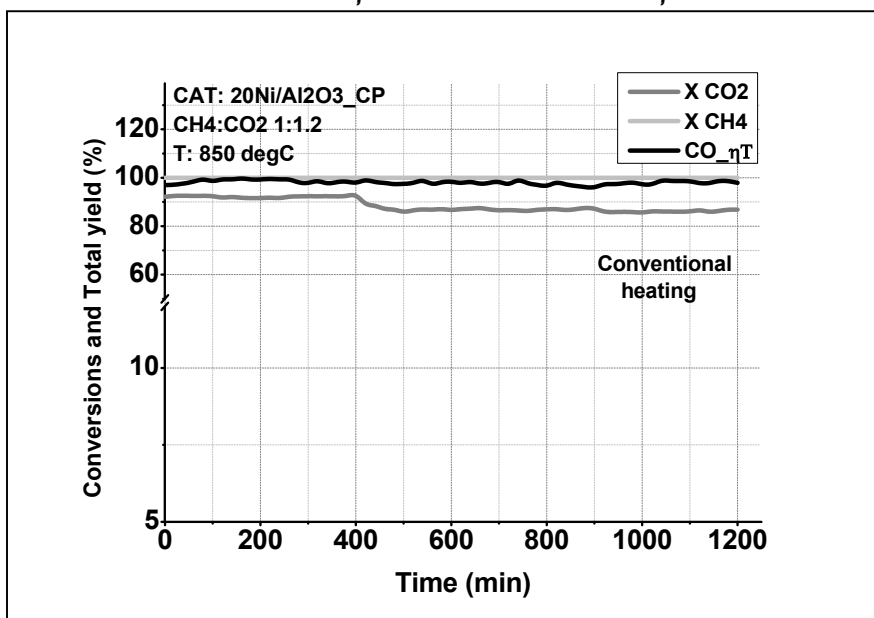
$n_{CO}$  – numărul de moli de monoxid de carbon detectați după reactor.



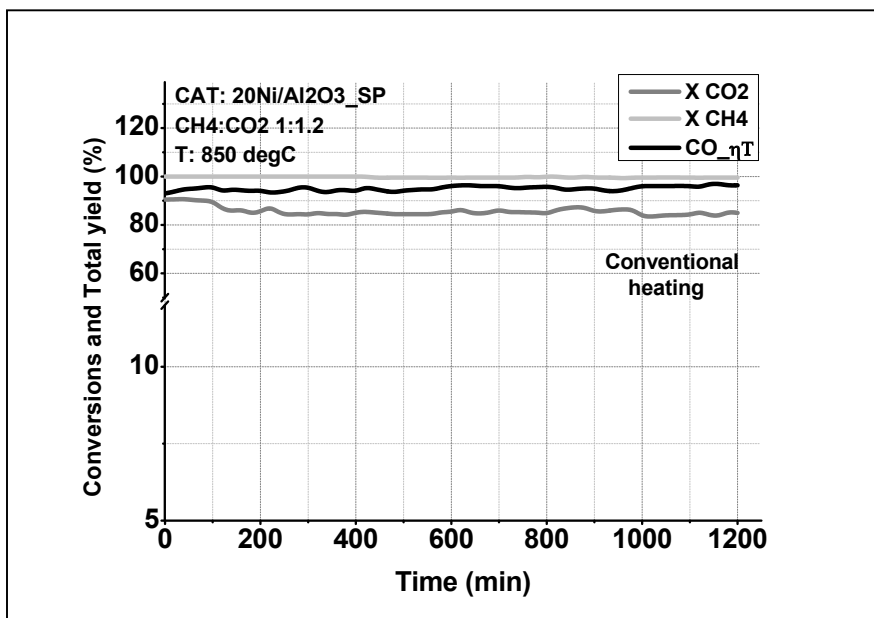
## II.7. TESTE DE ANDURANȚĂ ALE CATALIZATORILOR – ÎNCĂLZIRE CONVENȚIONALĂ ȘI CU MICROUNDUNE

Activitatea catalitică a catalizatorilor preparați: CP (coprecipitare), SP și 3CeSP (precipitare secvențială) a fost determinată în instalația/ile de laborator descrise anterior. Căldura necesară desfășurării procesului DRM a fost oferită în două moduri: încălzire convențională și încălzire cu microunde. Conversiile bioxidului de carbon ( $X_{CO_2}$ ), metanului ( $X_{CH_4}$ ), și randamentul total de transformare al reactanților în monoxid de carbon ( $\eta_T$ ) au fost calculate și reprezentate ca o funcție de timp în Fig. 2.12. și 2.13. pentru fiecare catalizator.

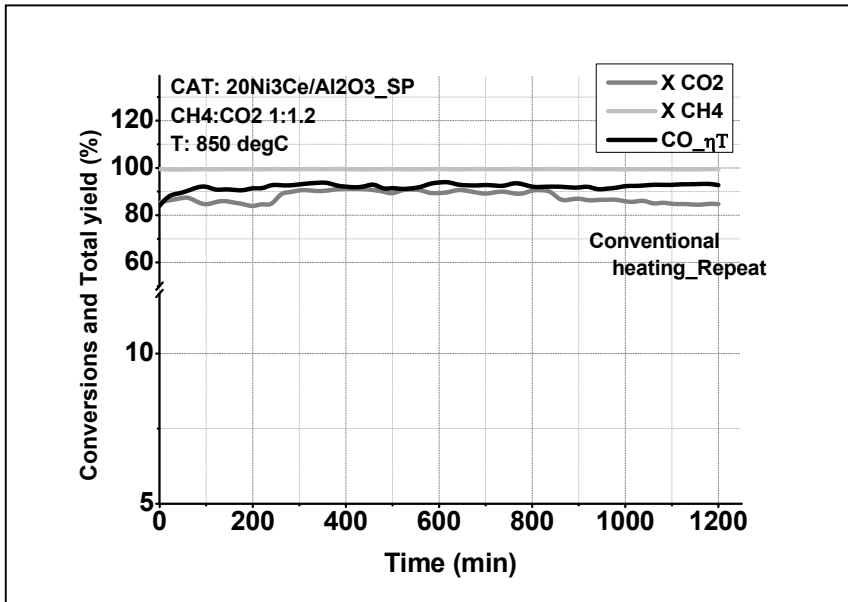
### II.7.1. Încălzire convențională – teste de anduranță ale catalizatorilor (1200 minute)



(a)



(b)



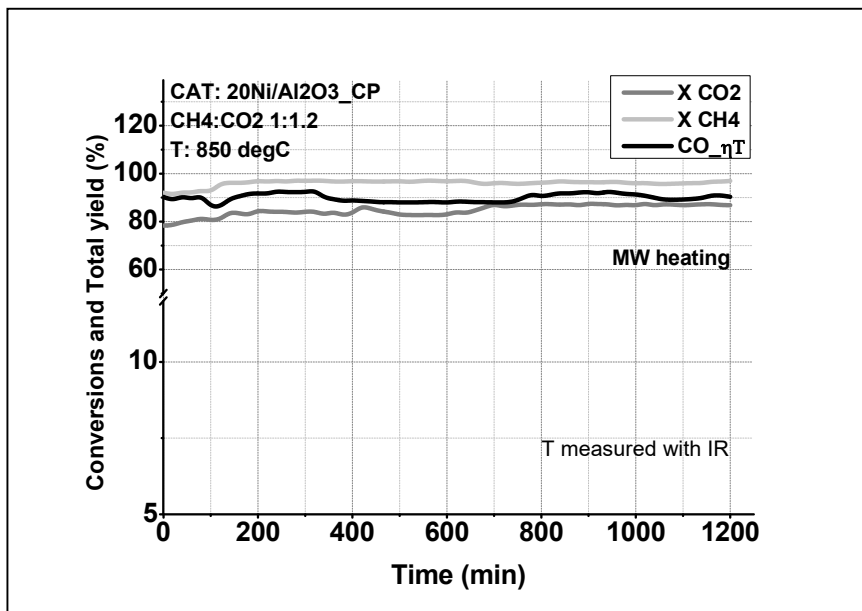
(c)

**Fig. 2.12.** Conversia bioxidului de carbon, conversia metanului și randamentul total de transformare a reactanților în monoxid de carbon pentru cei trei catalizatori testați cu încălzire convențională

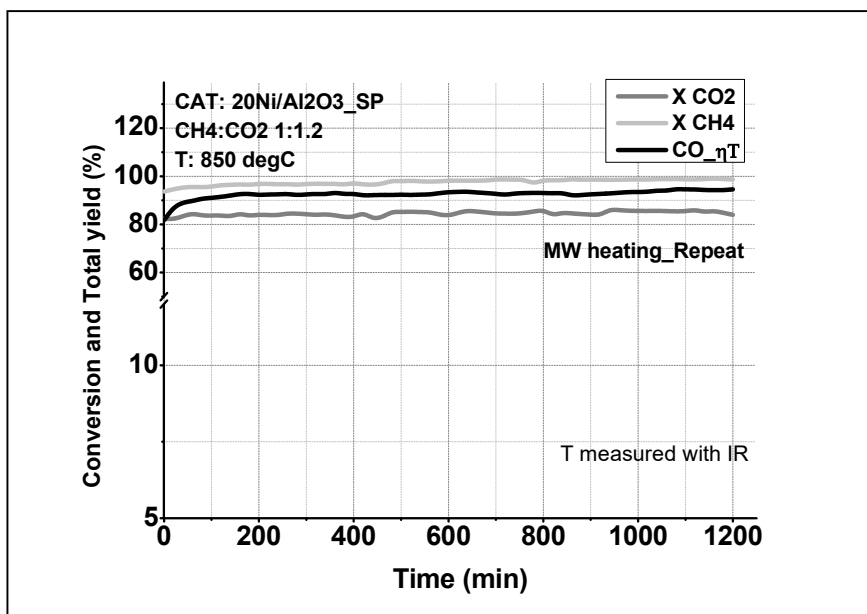
După cum se observă din cele 3 diagrame din **Fig. 2.12.** cele mai bune performanțe aparțin catalizatorului obținut prin coprecipitare.

### II.7.2. Încălzire cu microunde - teste de duranță al catalizatorilor (1200 minute)

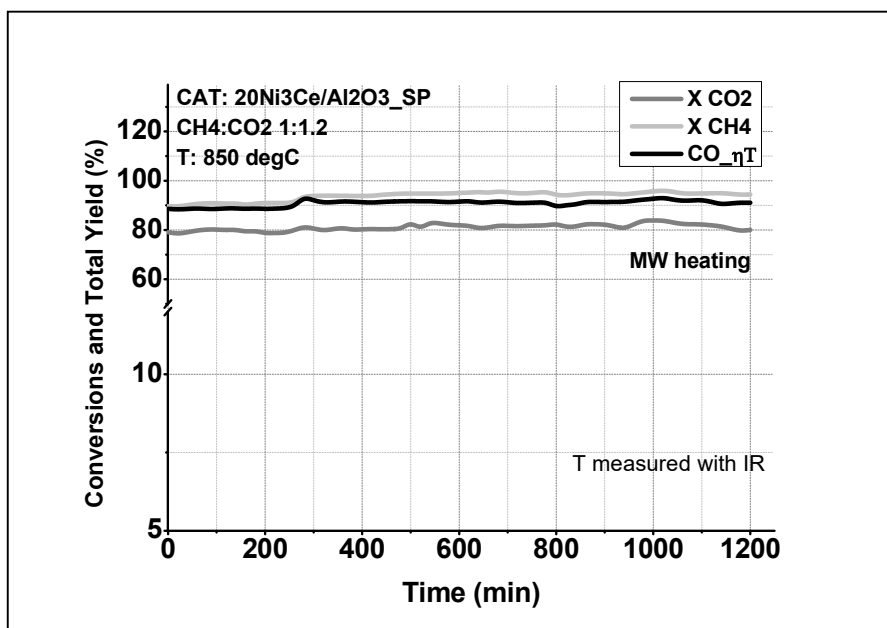
În cadrul celor 3 experimente descrise în continuare măsurarea temperaturii a fost făcută cu un senzor cu infraroșu.



(a)



(b)



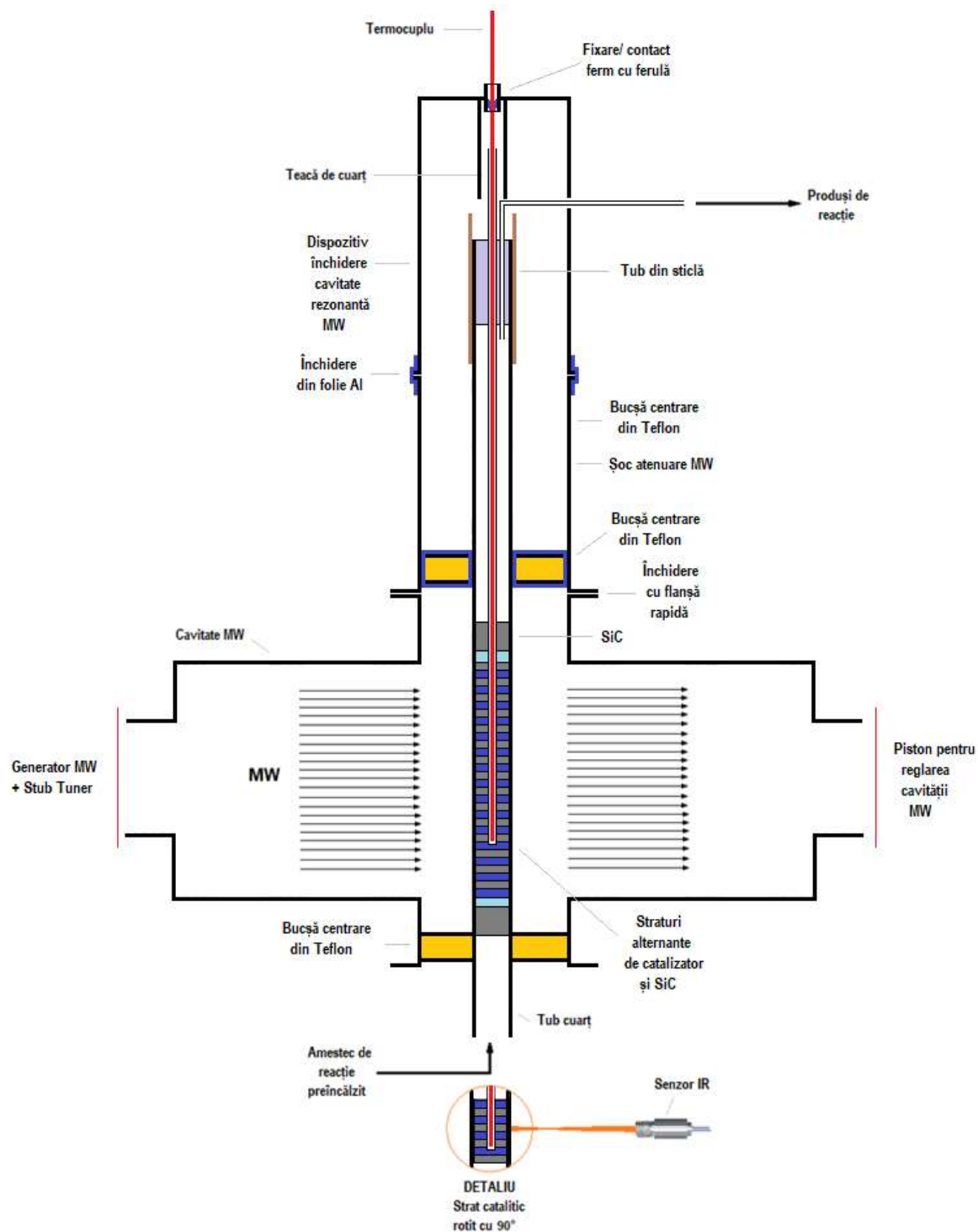
(c)

**Fig. 2.13.** – Conversia bioxidului de carbon, conversia metanului și randamentul total de transformare a reactanților în monoxid de carbon pentru cei trei catalizatori testați cu încălzire cu microunde

În cele 3 diagrame din **Fig. 2.13.** se prezintă testele de duranță pentru cei 3 catalizatori, încălzirea fiind furnizată de către un câmp de MW furnizat de un echipament de tip magnetron reprezentat în **Fig. 2.11.(a)**. Pentru măsurarea temperaturii s-a folosit un senzor infraroșu ale cărui măsurători **nu au fost întotdeauna elocvente.**

Așadar, s-a luat hotărârea de a se măsura temperatura stratului catalitic (cu încălzirea furnizată de microunde) cu un termocuplu metalic. Au fost încercate mai multe geometrii ale aplicatorului de MW

monomod până când a fost obținută cea mai bună variantă de geometrie. Varianta constructivă funcțională este cea din **Fig. 2.14**.

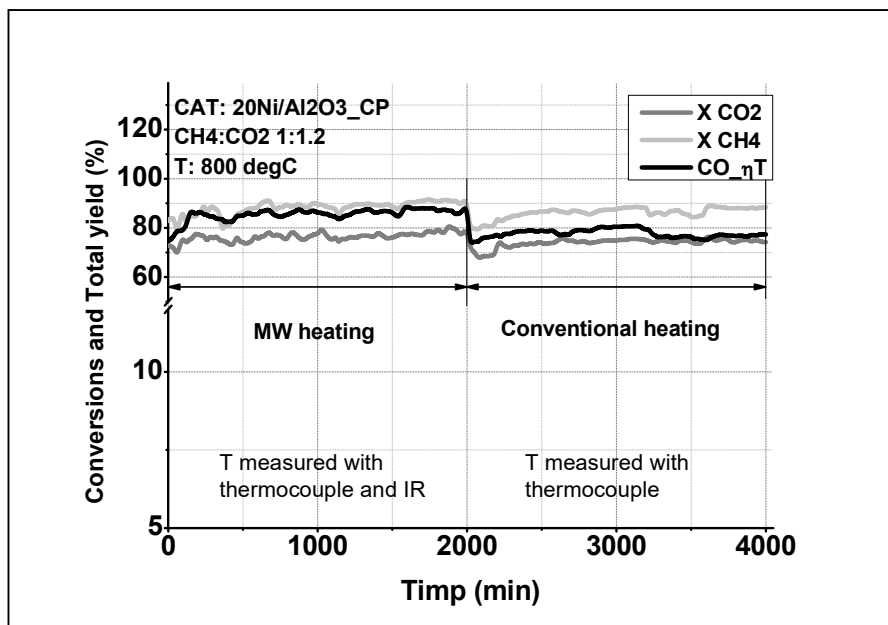


**Fig. 2.14.** Varianta constructivă cu o bușă de centrare îmbrăcată în folie de Al și izolație cu tub de sticlă în partea superioară a reactorului

S-a efectuat un test de duranță al catalizatorului  $20\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CP}$  în proces DRM în care în primele 2000 de minute catalizatorul a fost încălzit în câmp de microunde furnizat de un generator de

microunde de tip solid-state Sairem reprezentat în Fig. 2.11.(b) și (f), iar în următoarele 2000 de minute catalizatorul a fost încălzit convențional cu ajutorul cuptoarelor electrice tubulare reprezentate în Fig. 2.7., 2.8. și 2.11.(d). De precizat că între cele două etape catalizatorul nu a fost regenerat și că cea de a doua etapă a început la aproximativ 1 oră de la încheierea primei etape.

Rezultatele testului de duranță sunt reprezentate în diagrama combinată din Fig. 2.15.



**Fig. 2.15.**– Test de duranță pentru catalizatorul 20Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CP pe parcursul a 4000 minute (puțin peste 66 ore), la temperatura de 800 °C

La analiza rezultatelor din Fig. 2.15. se observă că valorile parametrilor de control ai procesului de reformare uscată a CH<sub>4</sub> cu CO<sub>2</sub> sunt vizibil mai mari atunci când catalizatorul a fost încălzit în câmp de microunde în comparație cu valorile obținute atunci când catalizatorul a fost încălzit convențional. Acest lucru ar putea fi explicat cu ajutorul teoriei Hot Spot [102].

Dacă în diagrama din Fig. 2.12.a, la 850 °C, încălzire convențională, catalizatorul pierde din activitate, în încălzirea cu microunde, la 800 °C, Fig. 2.15., această tendință de scădere nu mai este vizibilă.

Ca o recapitulare a rezultatelor obținute în timpul testelor de duranță pentru cei 3 catalizatori de Nichel pe suport de Alumină preparați (20Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CP-coprecipitare, 20Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SP-precipitare secvențială și 20Ni3Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SP-precipitare secvențială), din datele experimentale s-a ajuns la următoarele afirmații:

- catalizatorul obținut prin coprecipitare: 20Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CP are cea mai bună activitate catalitică și stabilitate în timp la încălzirea convențională, temperatura de 850 °C și raport molar CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> 1:1.2.
- activitatea catalitică tot pentru catalizatorul 20Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CP este mai mare la încălzirea în câmp de microunde în comparație cu încălzirea convențională, ceea ce se poate explica prin teoria Hot-SPOT.

## Capitol III.

### Experimente de extracție în cascadă a deșeurilor de rădăcina de Lemn Dulce – *Glycyrrhiza Glabra* pentru intensificarea procesului prin tratamente severe cu US și MW

#### OBIECTIVE

O6. Valorificarea deșeurilor tehnologice de Lemn dulce (rădăcină) – *Glycyrrhiza glabra* – cu ajutorul extracției asistate de ultrasunete și microunde;

O7. Hidroliza enzimatică a deșeurilor lignocelulozice tratate cu ultrasunete și microunde într-o soluție de NaOH 0.5 N.

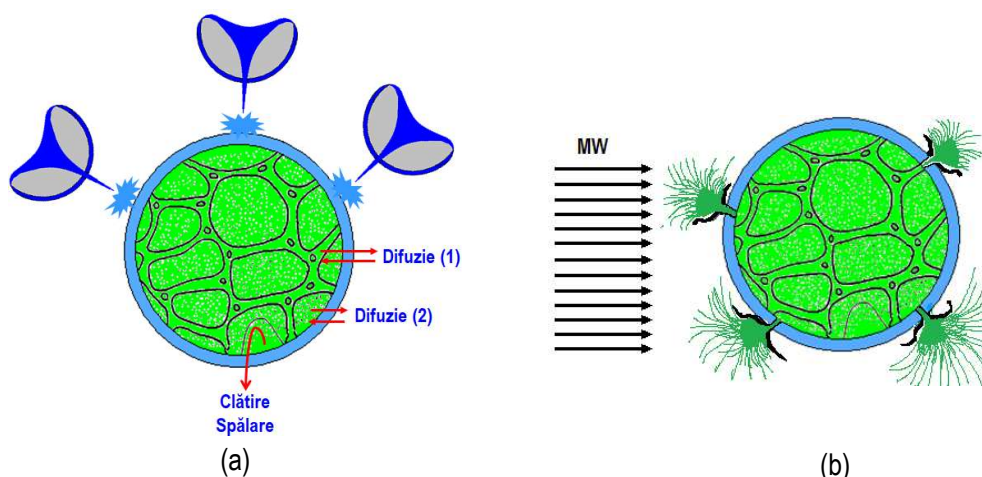
#### III.1. Introducere

Biomasa lignocelulozică este cea mai abundentă resursă regenerabilă la nivel mondial. Structura lignocelulozei cuprinde celuloză, hemiceluloză și lignină, fiecare dintre aceste fracții fiind o resursă valoroasă de biomateriale [103, 104].

Biomasa se referă la partea biodegradabilă a produselor, deșeurilor și reziduurilor din agricultură, silvicultură și industriile conexe, precum și deșeurile solide industriale și municipale. Biomasa lignocelulozică cuprinde orice material organic regenerabil de la plante terestre (culturi energetice – culturi convenționale alimentare și culturi energetice nealimentare, precum și produse forestiere). Tot ca biomasă se clasifică și resursele acvatice (alge, iarbă marină) precum și deșeurile organice și reziduurile din agricultură, piscicultură, silvicultură, deșeuri solide municipale și alte tipuri de deșeuri [105]. Extracția industrială a principiilor naturale din plante medicinale are ca rezultat un deșeu lignocelulozic care nu este adecvat pentru hrana animalelor. În prezent, nu există o gestionare adecvată a deșeurilor din astfel de plante; acestea sunt arse, îngropate sau folosite pentru a obține biogaz [51, 52, 106].

Prelucrarea termochimică (ex. piroliză, gazeificare, torrefacție, etc.) este o alternativă pentru conversia unor astfel de deșeuri de biomasă lignocelulozică în combustibili, bioblocuri de construcție și intermediari cheie etc. [107-117].

Odată cu creșterea prețurilor la energie (și pe fondul crizei gazului natural din 2022) și eforturile de reducere a emisiilor de CO<sub>2</sub> [44, 50], este necesar, pentru o durabilitate economică, găsirea de noi tehnologii și noi strategii de procesare care să reducă consumul de energie și să maximizeze valorificarea materiilor prime. Metodele convenționale, utilizate pentru extragerea compușilor valoroși din materiale vegetale, necesită consumuri relativ mari de solvenți și energie, timpi lungi de extracție sau temperaturi ridicate, care ar putea duce la degradarea compușilor doriți. În plus, în ceea ce privește impactul negativ al solventului organic asupra mediului, pentru recuperarea compușilor valoroși este necesar să se utilizeze solvenți naturali, precum apa [118]. În ultimii ani, printre altele, au fost dezvoltate procese de extracție eficiente, cum ar fi extracțiile asistate de US (ultrasunete) [119, 120] și MW (microunde) [16, 121-123]. Fenomenul de cavitație poate produce afectarea țesutului celular conducând la creșterea ratei de transfer de masă [16], așa cum se arată în **Fig. 3.1.a**. Având în vedere materialul vegetal și solventul de extracție, în timpul tratamentului cu MW, materialul vegetal poate fi încălzit selectiv. Astfel, presiunea osmotică creată în interiorul particulei vegetale generează ruperea peretelui celular și, în plus, produce o eliberare mai ușoară a compușilor bioactivi [9, 121, 124, 125], după cum este reprezentat în **Fig. 3.1.b**.



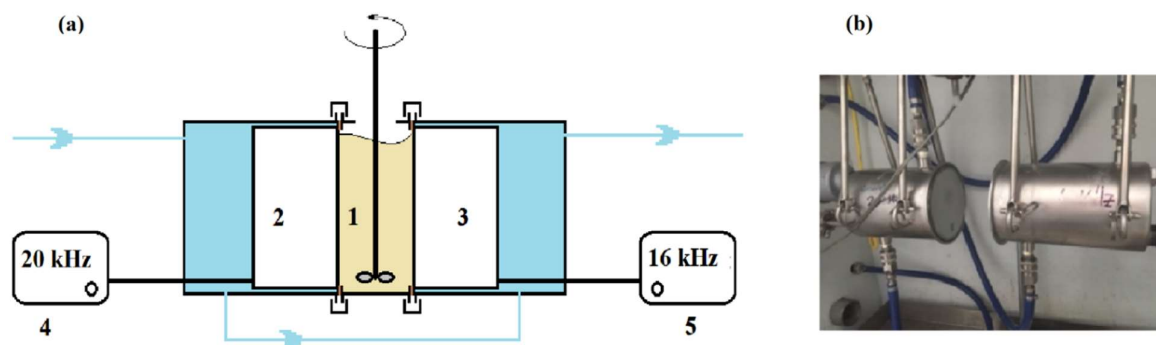
**Fig. 3.1.** – Ilustrarea grafică a fenomenelor care apar la extracția asistată de ultrasunete [16] (a) și microunde (b)

Pe lângă compușii bioactivi descriși în Teză (Capitol V) [126-130], deșeurile de *Glycyrrhizae radix* conțin lignoceluloză care poate fi transformată în pentoze și hexoze sau alți compuși valoroși, după îndepărtarea ligninei. O pretratare alcalină asistată de ultrasunete sau microunde a biomasei lignocelulozice, pentru îndepărtarea ligninei, poate mări randamentul în monozaharide obținut după hidroliza enzimatică a materialului vegetal [125].

În acest capitol se prezintă activitățile pentru punerea la punct a unei strategii de valorificare a deșeurilor lignocelulozice rezultate după extracția industrială în mediu apos a principiilor active [126]. Prima etapă din această strategie este extracția compușilor bioactivi care încă au mai rămas în deșeuri, folosind tratamente severe cu US și MW. A doua etapă constă în supunerea acestor deșeuri la pretratamente severe cu US și MW pentru a se obține un material adecvat pentru hidroliza enzimatică a celulozei și hemicelulozei la hexoze și pentoze.

### III.2. Echipamente și proceduri de tratare cu ultrasunete

Tratarea severă cu ultrasunete a materiilor prime a fost efectuată într-un reactor cu dublă frecvență (Fig. 3.2.) echipat cu un reactor în șarje de 600 mL și un sistem de agitare. Frecvențele de ultrasunete au fost de 16 și 20 kHz, iar puterea maximă a celor două generatoare a fost de aproximativ 600 W.

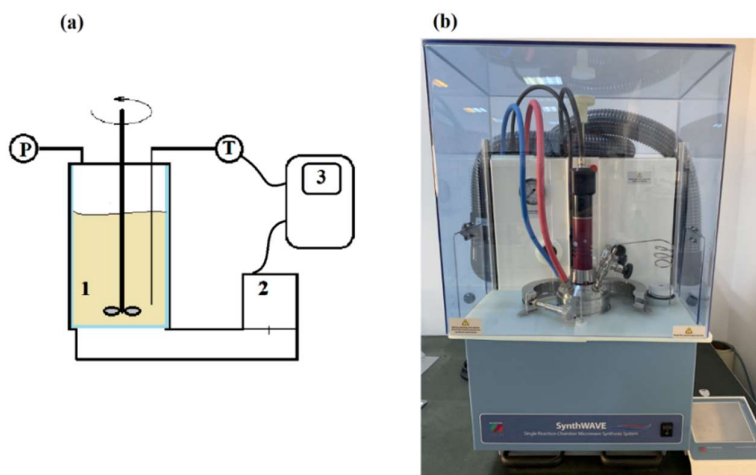


**Fig. 3.2.** - Schema (a) și imaginea (b) a echipamentului reactorului cu dublă frecvență (DFR) pentru tratamentul sever cu ultrasunete (1 – reactor de tip șarjă fixat cu flanșe sanitare de către cele două transducere US, echipat cu sistem de agitare; 2, 3 – transducere US de frecvențe diferite, răcite cu apă; 4,5 – sisteme de control al puterii de ultrasunete)

Pentru *Glycyrrhizae radix*, tratamentul cu ultrasunete a fost efectuat la un raport de 10:1 (V:m) dintre solvent și materialul vegetal. Extracția a fost efectuată la o temperatură de 25 °C timp de 5 și 15 minute, folosind o putere US de 600 W pentru fiecare transducer. Deoarece cele 2 transducere sunt răcite în timpul funcționării cu apă, creșterea temperaturii este de maxim 2-5 °C.

### III.3. Echipamente și proceduri de tratare cu microunde

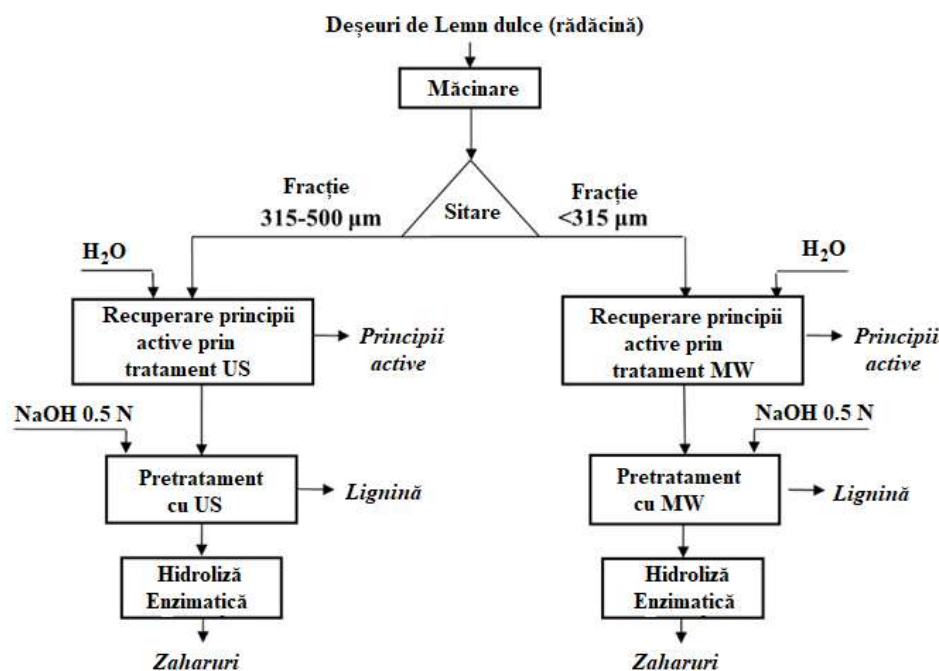
Tratarea severă cu microunde a materiilor prime a fost efectuată cu ajutorul echipamentului Synthwave (Fig. 3.3). Acest aparat permite obținerea unor parametri severi: temperaturi și presiuni de până la 300 °C și, respectiv, 200 atm. Presurizarea cu argon menține proba în fază de lichid. Echipamentul permite, de asemenea, utilizarea unui reactor cu un volum de maxim 900 mL.



**Fig. 3.3.** - Schema (a) și imaginea (b) a echipamentului Synthwave (Milestone, Italia) pentru tratarea severă cu microunde (1 – reactor sub presiune echipat cu sistem de agitare, sisteme de control al temperaturii și presiunii; 2 – generator microunde (2.45 GHz) – microundele ajung în reactor prin ghid de undă; 3 – sistem de reglare a puterii de microunde funcție de temperatura din reactor)

Tratamentul cu microunde s-a derulat la diferite temperaturi: 110, 120 și 150 °C și la presiuni de 6 - 10 atm (mai mare decât presiunea vaporilor apei la temperatura de reacție). Experimentele au fost efectuate pentru un raport solvent (apă sau soluție NaOH 0.5 N) : material vegetal 10:1 (V:m). Timpul de extracție utilizat: 30 și 60 min, cronometrat din momentul în care amestecul a ajuns la temperatura de lucru. Puterea necesară echipamentului de încălzire cu microunde pentru a menține o temperatură constantă a fost în intervalul de 150 – 200 W, 200 - 300 W și 375 - 425 W, respectiv la temperaturi de 110, 120 și, respectiv, 150 °C. După tratamentele cu ultrasunete și microunde, probele au fost lăsate la decantat 1 oră înainte de filtrarea la vid. Filtratul se analizează pentru determinarea conținutului de lignină solubilă sau de principii active. Înainte de hidroliza enzimatică, materialul solid este spălat cu apă distilată până la pH neutru și uscat la 50 °C timp de 8-16 ore într-o etuvă. Schema flux pentru tratamentul cu ultrasunete și microunde este reprezentată, în Fig. 3.4.





**Fig. 8.4.** – Schema flux pentru valorificarea deșeurilor lignocelulozice industriale folosind tratamente cu ultrasunete și microunde.

#### III.4. Delignifierea deșeurilor

Lignina din deșeurile lignocelulozice se extrage pentru a îmbogăți în celuloză deșeurile pentru a se preta la hidroliza enzimatică cu obținerea de zaharuri. Tratamentul folosind ultrasunete sau microunde s-a efectuat folosind o soluție apoasă de NaOH 0.5 N.

#### III.5. Procedura de hidroliză enzimatică

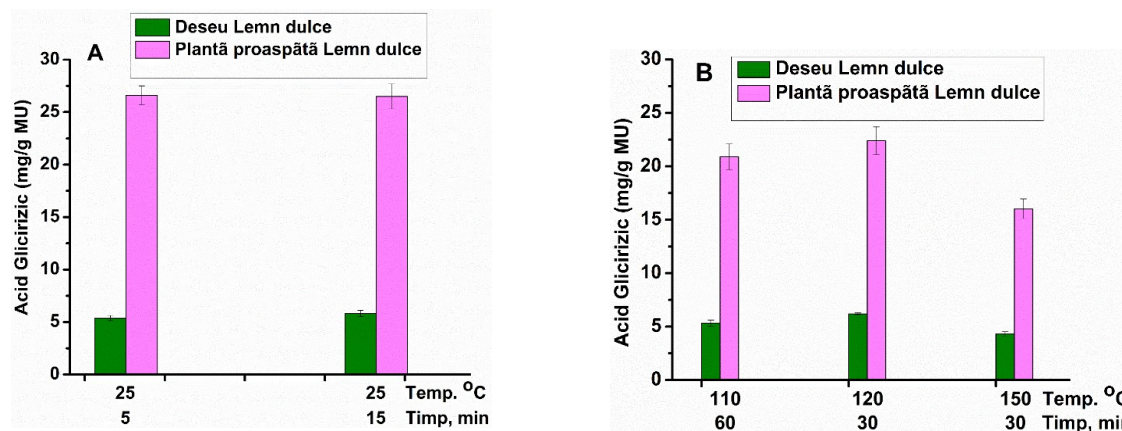
Hidroliza enzimatică necesită o valoare a pH-ului de 5. Materialul lignocelulozic delignificat este amestecat cu soluția tampon de acid citric și fosfat de sodiu dihidrat pentru a menține un pH constant. Experimentele s-au desfășurat în vase Erlenmeyer cu un raport (V:m) soluție tampon : material vegetal 25:1. Se adaugă în vas enzimă Celluclast 1.5L, 0.7 mL/g de substrat (doza de enzime a fost aleasă pe baza testelor preliminare efectuate în cadrul proiectului ULTRAMINT). Amestecul se agită la 120 rotații/minut timp de 48 de ore folosind un agitator cu piston la temperatura de 50 °C. În timpul reacției, probele se prelevează la intervale de timp de 24, 48 și 72 ore, în flacoane separate, și scufundate rapid în apă la temperatura de 100 °C pentru a dezactiva enzima. Amestecurile de reacție se centrifughează la 3500 rotații/minut timp de 10 minute, iar supernatanții se analizează pentru determinarea concentrației de zaharide.

### REZULTATE ȘI DISCUȚII

#### III.6. Extracțiile de principii active din materialele lignocelulozice prin tratament cu ultrasunete sau microunde

Primul pas al acestui capitol a fost verificarea eficienței extracțiilor cu ultrasunete și microunde ale principiilor active din reziduu tehnologic: acidul glicirizic din rădăcina de *Glycyrrhiza glabra*. Rezultatele sunt prezentate în **Fig. 3.5.**

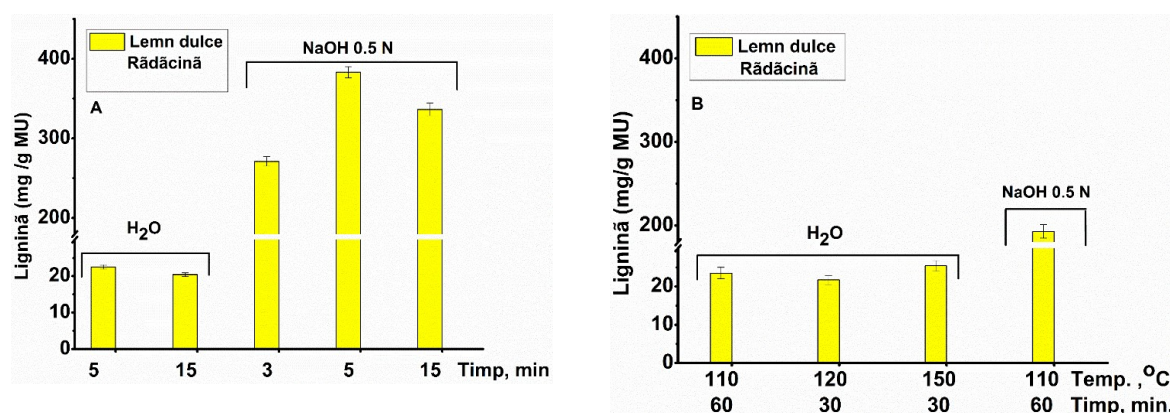
Conform Farmacopeii Române, conținutul total de acid glicirizic din rădăcina de *Glycyrrhiza glabra* neextrasă este de 33.82 mg /g MU. Experimentele efectuate folosind ultrasunete sau microunde pentru extracția din deșeuri au arătat că ar putea fi extrase până la 6.5 mg/g MU de acid glicirizic, ceea ce înseamnă că compusul vizat este încă prezent în deșeul industrial și poate fi valorificat. Cea mai mare concentrație de acid glicirizic din deșeurile de rădăcină de *Glycyrrhiza glabra* se obține prin tratament cu microunde, 30 de minute, 120 °C (Fig. 3.5.b.). Cu toate acestea, o valoare similară se obține prin tratament cu ultrasunete la doar 25 °C, 15 min (Fig. 3.5.a.).



**Fig. 3.5.** – Conținut de principii active din extractele din deșeurile lignocelulozice de rădăcină de *Glycyrrhiza glabra* (a) ultrasunete și (b) microunde

### III.7. Delignifierea și hidroliza enzimatică a *Glycyrrhizae radix*

O altă strategie pentru valorificarea deșeurilor lignocelulozice (care au fost deja extrase convențional pentru a extrage principiile active) este delignifierea urmată de hidroliza enzimatică a celulozei pentru a obține zaharuri. Eficiența pretratării cu ultrasunete sau microunde este monitorizată de cantitatea de lignină îndepărtată și, în al doilea rând, de concentrațiile zaharidelor rezultate în urma hidrolizei enzimatică. Eficiența delignifierii este prezentată în Fig. 3.6.



**Fig. 3.6.** - Concentrația de lignină solubilă din extractele vegetale obținute din deșeurile tehnologice tratate cu (a) ultrasunete și (b) microunde

Analizând datele din Fig. 3.6., se poate observa că cel mai bun solvent pentru delignifiere este soluția de NaOH 0.5 N, pentru toate tratamentele cu ultrasunete (Fig. 3.6.a) și microunde (Fig. 3.6.b). Concentrația solubilă de lignină după tratamentul cu ultrasunete în soluție de NaOH a fost de aproximativ 17 ori mai mare decât după tratamentul ultrasunete cu solvent apă.

Având în vedere timpul de tratament cu ultrasunete, cele mai bune rezultate au fost obținute la iradierea cu ultrasunete timp de 5 min (Fig. 3.6.a).

Tratamentul cu microunde în soluție de NaOH duce la o concentrație de lignină solubilă de aproximativ 8 ori mai mare decât cea efectuată în apă (Fig. 3.6.b).

Rezultatele hidrolizei enzimatică a deșeurilor lignocelulozice delignificate sunt prezentate în Fig. 3.7. Deși delignifierea deșeurilor de *Glycyrrhizae radix* prin tratarea cu microunde este mai mică în comparație cu cea cu ultrasunete (Fig. 3.6.), aceasta conduce la rezultate satisfăcătoare pentru hidroliza enzimatică (se obține o concentrație de zaharide cu doar 5% mai mică pentru un timp de hidroliză enzimatică de 72 h).

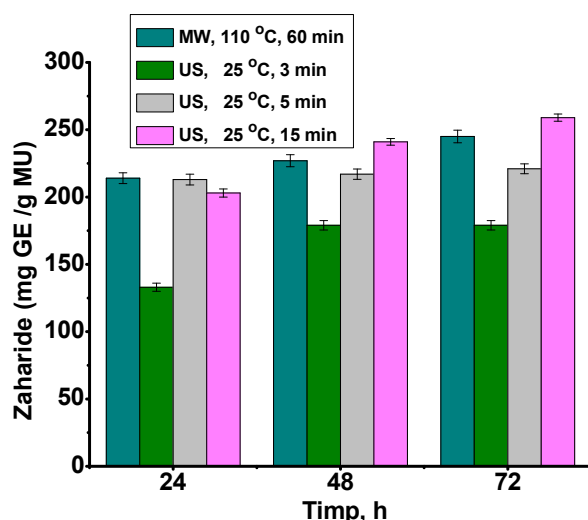


Fig. 3.7. - Concentrația zaharidelor după hidroliza enzimatică a deșeurilor lignocelulozice de *Glycyrrhizae radix* tratate cu ultrasunete și microunde într-o soluție de NaOH de 0.5 N

### Conșiderații energetice

În Tabelul 3.1. este prezentat consumul de energie al ambelor tipuri de echipamente utilizate pentru tratarea deșeurilor din plante medicinale. Se poate observa că acestea sunt comparabile. Dacă utilizarea unor astfel de instalații este luată în considerare la scară pilot sau industrială, atunci reactoarele în serie pot fi utilizate pentru tratarea cu MW și, datorită timpului de ședere mai scurt, reactoare continue pentru cea cu US. Pentru astfel de instalații, consumul de energie poate fi semnificativ mai mic decât cel obținut la scară de laborator.

Tabelul 3.1. Consumul de energie pentru fiecare echipament utilizat pentru valorificarea deșeurilor din plante medicinale

Echipament	Energie electrică consumată (kW)*	Timp (min)	Consum de energie (kWh)
US	1.2	5	0.1
		15	0.3
MW	0.35	30	0.175
		60	0.35

\* Măsurată printr-un wattmetru

# CONCLUZII

- Ultrasunetele aplicate în etapa de preparare a catalizatorilor de  $\text{Cu/SiO}_2$  au condus la:
  - o mai mare uniformitate a depunerii Cu pe suprafața suportului în cazul catalizatorului US10 în comparație cu catalizatorul preparat convențional;
  - o selectivitate mai mare în produs util (butiraldehidă), 98.2%, în cazul catalizatorului US10 în comparație cu catalizatorul preparat convențional, 91.6%;
  - o selectivitate mai mică în produși secundari (butenă, 1.7%, și dibutil-eter) în cazul catalizatorului US10 în comparație cu catalizatorul preparat convențional (selectivitate în butenă, 8.3%).
- S-a obținut un catalizator de  $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$  (preparat din precursor azotat de Cu) cu o selectivitate foarte bună în butenă, 95%, la o conversie a n-butanolului de 91.2%.
- Rezultatele de activitate catalitică pentru catalizatorii de tip  $20\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  sunt foarte încurajatoare. Testele de duranță ale catalizatorilor de nichel pe suport de alumina efectuate cu încălzire în mediu de microunde (800 °C) produc parametrii de control ai procesului mai buni decât cei pentru încălzirea convențională (850 °C).
- Testele de duranță pe parcursul a 4000 minute (2000 minute încălzire în mediu de MW și 2000 de minute încălzire convențională) justifică obținerea unui catalizator performant,  $20\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  – CP (obținut prin coprecipitare), pentru procesul de reformare uscată a  $\text{CH}_4$  cu  $\text{CO}_2$ . Dacă catalizatorul încălzit convențional la 850 °C pierde din activitate, în încălzirea cu microunde, la 800 °C, această tendință de scădere nu mai este vizibilă.
- Deșeurile de Lemn dulce (rădăcină) încă mai conțin principii active recuperabile, prin tratamente cu US și MW, după extracția convențională inițială:
  - 6.2 mg/gMU acid glicirizic (18% din conținutul inițial de 33.82 mg/gMU).
- Pretratamentul cu US sau MW a fost foarte eficient pentru îndepărtarea ligninei, ceea ce a dat posibilitatea conversiei biomasei lignocelulozice (considerată până acum deșeu de HOFIGAL SA) spre zaharide cu obținerea a:
  - 250 mg/gMU zaharide din deșeurile de rădăcină de Lemn dulce.
- Consumul de energie electrică este similar pentru cele 2 tratamente:
  - US – 0.1 kWh/5 min și 0.3 kWh/15 min;
  - MW – 0.175 kWh/30 min și 0.35 kWh/60 min.

# PERSPECTIVE

- **Continuarea cercetărilor în ceea ce privește Reformarea uscată a CH<sub>4</sub> cu CO<sub>2</sub> pentru alți catalizatori**

Reformarea uscată a CH<sub>4</sub> cu CO<sub>2</sub> este un proces complex în care catalizatorul are un rol decisiv. Am testat până acum 5 catalizatori cu încălzirea furnizată în mod convențional (cuptor electric tubular): 10Ni/ZSM-5, 10Ni/SBA-15, 20Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CP, 20Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SP și 20Ni<sub>3</sub>Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SP. Cu încălzirea furnizată de energia unui câmp de microunde a fost testat doar un singur catalizator: 20Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CP.

De aceea consider oportună continuarea experimentărilor prin testarea unor alți catalizatori prin teste de durabilitate mixte: încălzire cu microunde, urmată de încălzire convențională pentru catalizatorii preparați prin precipitare secvențială 20Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SP, 20Ni<sub>3</sub>Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SP respectiv utilizarea și a altor promotori pe lângă Ceriu, ca de exemplu: Lantan, Ytriu sau Ruteniu.

- **Identificarea posibilităților de ridicare la scară a reactorului catalitic pentru Reformarea uscată a CH<sub>4</sub> cu CO<sub>2</sub> asistată de microunde**

Pentru ca o tehnologie să ajungă să fie aplicată la nivel industrial este nevoie ca aceasta să atingă diferite niveluri de maturitate pe parcursul fazei de cercetare-dezvoltare și implementare. Consider că la nivel de laborator s-ar putea duce cercetarea spre ridicarea la o scară mai mare decât cea la care am lucrat deja: lucru cu reactoare de cuarț de diametre mai mari, cu cantități mai mari de catalizator și implicit cu debite mai mari de reactanți. De asemenea consider o provocare surmontarea dificultăților legate de încălzirea unei cantități mai mari de catalizator în câmp de microunde: identificarea unor posibilități de control îmbunătățit a puterii de microunde furnizate pentru generatoare de microunde de puteri mai mari: magnetron sau solid-state și adaptarea configurației aplicatoarelor de microunde de tip monomod.

Mi-aș dori să pot parcurge și încheia nivelul TRL4 (tehnologie validată la nivel de laborator).

- **Publicarea datelor experimentale obținute pe parcursul studierii procesului de reformarea uscată a CH<sub>4</sub> cu CO<sub>2</sub>**

Articolul este într-un stadiu destul de avansat de redactare (90%):

**Chisega-Negrilă C-G**, Banu I, Trifan A, Vasilievici G, Trică B, Fierăscu R, Vînătoru M, Călinescu I, Catalytic activity of some nickel catalysts tested for production of synthesis gas by methane reforming with carbon dioxide. Conventional and microwave heating

# CONTRIBUȚII ORIGINALE

## I. Conversia n-bio-butanolului la butiraldehidă

- Punerea la punct a unei metode de obținere a catalizatorilor de tip Cu/SiO<sub>2</sub> în care impregnarea suportului cu acetatul de cupru are loc în prezența ultrasunetelor.
- Sinteza în prezența ultrasunetelor (și testarea în reacția de dehidrogenare în fază gazoasă a n-bio-butanolului cu obținere de butiraldehidă) a unui catalizator care a avut selectivitate în butiraldehidă mai mare (98.2% la 350 °C) decât cea a catalizatorului similar dar preparat convențional (91.6% la 350 °C).
- Găsirea parametrilor experimentali pentru obținerea: (a) unei depuneri foarte uniforme a cuprului pe suprafața suportului, SiO<sub>2</sub>, (b) unor dimensiuni într-un interval foarte îngust pentru mărimea particulelor de cupru depuse și (c) unei acidități mai mici, în cazul catalizatorului preparat în prezența ultrasunetelor.
- Punerea la punct la unei metode de determinare clasică (masică, prin titrare) a conținutului de cupru global al catalizatorilor obținuți.
- Găsirea parametrilor experimentali optimi pentru reacția de dehidrogenare a n-bio-butanolului la biobutiraldehidă: (a) debite de n-butanol și hidrogen, (b) temperaturi pentru vaporizatorul de n-bio-butanol și reactor.
- Concepția și realizarea din sticlă a unui sistem de răcire cu agent frigorific a întregului tren de condensare a produșilor de reacție, pentru a putea măsura volumul total al fracției condensabile din produșii de reacție: butiraldehidă, n-butanol, dibutil eter și butenă.
- Punerea la punct a unei metode de analiză gaz cromatografică a produșilor de reacție: (a) lichizi – GC-FID și (b) necondensabili – GC-FID+TCD. (FID – detector cu ionizare în flacără, TCD – detector de conductivitate termică).
- Metoda de segregare a site-urilor acide de pe suprafața suportului, SiO<sub>2</sub>, în site-uri acide Lewis și Brønsted și apoi segregarea acestora în site-uri Brønsted slab acide și puternic acide. Metoda utilizează analize termogravimetrice de desorbție a piridinei adsorbite pe site-urile acide ale suportului, urmată de înregistrarea și interpretarea spectrelor infraroșu cu transformată Fourier pentru piridina fixată tot pe aceste site-uri acide.
- Proiectarea și realizarea din sticlă a unui amestecător gaz-lichid pentru amestecarea în flux a hidrogenului cu n-butanol.
- Explicarea cu ajutorul analizelor de tip: (a) difracție de raze X (XRD), (b) spectroscopie dispersivă de energie (EDX), (c) izoterme de adsorbție-desorbție a azotului, (d) analize termogravimetrice simple și cu derivatizare (TGA-DTG), (e) termodesorbție a piridinei de pe site-uri acide, (f) spectre infraroșu cu

transformată Fourier pentru piridina fixată pe site-urile acide ale catalizatorilor, (g) microscopie de scanare cu electroni a: selectivității în dibutil-eter, butenă și butiraldehidă și a activității catalitice pentru catalizatorii caracterizați în detaliu.

- Deși nu a făcut obiectul acestei teze (dar foarte promițătoare pentru chimizarea viitoare a n-bio-butanolului), obținerea unui catalizator de  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (preparat din precursor azotat de Cu) cu o selectivitate foarte mare în butenă (95%) la o conversie ridicată a n-butanolului (91.2%).

## **II. Producerea de gaz de sinteză prin procesul de reformare uscată a metanului cu bioxid de carbon**

- Prepararea unor catalizatori de nichel depus pe suport de alumină, cu dimensiuni de nanoparticulă foarte mică, 2.9 – 3.6 nm și cu o foarte bună distribuție a metalului pe suport. Acești catalizatori au dovedit la testarea în procesul de reformare a metanului cu bioxid de carbon rezultate foarte bune exprimate prin conversia metanului, conversia bioxidului de carbon și randamentul de transformare al reactanților în monoxid de carbon.
- Simularea procesului de reformare uscată a metanului cu bioxid de carbon pentru condițiile specifice de rapoarte molare între reactanți la care am lucrat.
- Punerea la punct a unei metode de analiză gaz cromatografică a produșilor de reacție gazoși cu ajutorul unui gaz cromatograf special pentru analiza de gaze – GC-FID+TCD. (FID – detector cu ionizare în flacără, TCD – detector de conductivitate termică).
- Proiectarea și realizarea din sticlă a unei piese T-Y pentru introducerea amestecului de reactanți în reactor (dar și a apei și termocuplului).
- Punerea la punct a unei proceduri de regenerare a catalizatorilor uzați, care au fost utilizați în procesul de reformare uscată a metanului cu bioxid de carbon.
- Metoda de segregare a site-urilor acide de pe suprafața suportului,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , în site-uri acide Lewis și Brønsted. Metoda utilizează adsorbția piridinei pe site-urile acide ale suportului, urmată de înregistrarea și interpretarea spectrelor infraroșu cu transformată Fourier pentru piridina fixată tot pe aceste site-uri acide.
- Explicarea parțială cu ajutorul analizelor de tip: (a) difracție de raze X (XRD), (b) spectroscopie dispersivă de energie (EDX), (c) izoterme de adsorbție-desorbție a azotului, (d) spectre infraroșu cu transformată Fourier pentru piridina fixată pe site-urile acide ale catalizatorilor, (e) microscopie de transmisie cu electroni a parametrilor de control ai procesului.
- Efectuarea de teste de duranță pentru cei trei catalizatori preparați în procesul de reformare uscată a metanului cu bioxid de carbon cu încălzire furnizată convențional (electric) cu durată de 1200 minute, la temperatura de 850 °C, în care s-au obținut rezultate notabile (minime): valori ale conversiei metanului de peste 95% (valoare maximă, 100%), valori ale conversiei bioxidului de carbon de peste 85%

(valoare maximă, 93.2%) și randamente de transformare a reactanților în monoxid de carbon de peste 80% (valoare maximă, 98%).

- Asamblarea unui aplicator de microunde de tip monomod adaptat cerințelor de testare a catalizatorilor pentru reformarea uscată a metanului cu bioxid de carbon cu încălzire furnizată de un câmp de microunde și măsurarea temperaturii cu un senzor infraroșu.
- Asamblarea unui aplicator de microunde de tip monomod adaptat cerințelor de testare a catalizatorilor pentru reformarea uscată a metanului cu bioxid de carbon cu încălzire furnizată de un câmp de microunde și măsurarea temperaturii cu un termocuplu metalic și cu senzor infraroșu. Pentru adaptarea configurației aplicatorului pentru a evita emisia energiei de microunde de către teaca metalică a termocuplului (care acționează ca o antenă de microunde) s-a folosit un analizor vectorial de rețea de tip LibreVNA.
- Efectuarea unui test de duranță extins pentru catalizatorul preparat prin coprecipitare în procesul de reformare uscată a metanului cu bioxid de carbon cu încălzire furnizată de un câmp de microunde timp de 2000 de minute și apoi continuare cu încălzire furnizată convențional (electric) tot cu durata de 2000 minute.
- Demonstrarea faptului că activitatea catalitică a catalizatorului preparat prin coprecipitare, testat atât cu încălzire convențională (temperatură constantă la 800 °C), cât și cu încălzire în câmp de microunde este mai mare la încălzirea în câmp de microunde.
- Demonstrarea, prin teste de duranță cu durată mare de timp (cu încălzire convențională și cu încălzire în câmp de microunde), că s-a obținut un catalizator performant pentru catalizarea procesului de reformare uscată a metanului cu bioxid de carbon.

### **III. Extracția principiilor active recuperabile din deșeuri tehnologice de Lemn dulce rămase după extracția convențională**

- Utilizarea unui deșeu tehnologic de rădăcină de Lemn dulce – *Glycyrrhizae radix* - rămas după extracția convențională în mediu apos la un partener industrial pentru recuperarea încă unei fracții de principii active, obținere de lignină și producere de zaharuri.
- Utilizarea echipamentului Reactor cu dublă frecvență (DFR) pentru tratamentul cu ultrasunete și a echipamentului Synthwave pentru tratamentul cu microunde al deșeurii tehnologice de Lemn dulce.
- Punerea la punct a unei strategii de valorificare și a unor metode de: (a) extragere a acidului glicirizic, (b) delignifiere și (c) hidroliză enzimatică pentru un deșeu tehnologic de Lemn dulce obținut după extracția convențională în fază apoasă.
- Efectuarea unui studiu de degradare al acidului glicirizic pe parcursul tratamentelor cu ultrasunete și microunde.



# DISEMINARE REZULTATE

## ARTICOLE PUBLICATE

1. **Chisega-Negrilă C-G**, Diacon A, Călinescu I, Vînătoru M (2019), Conversion of n-butanol to n-butyraldehyde – screening of copper catalysts, U.P.B. Sci. Bull., series B 81(2) \_ [CiteScore 2021 – 0.8](#)
2. Staicu V, Luntraru C, Călinescu I, **Chisega-Negrilă C-G**, Vînătoru M, Neagu M, Gavrilă A, Popa I (2021), Ultrasonic or microwave cascade treatment of medicinal plant waste, Sustainability, 13, 12849 \_ [IF 3.889](#)
3. **Chisega-Negrilă C-G**, Diacon A, Călinescu I, Vînătoru M, Berger D., Matei C, Vasilievici G (2022), On the ultrasound-assisted preparation of Cu/SiO<sub>2</sub> system as a selective catalyst for the conversion of biobutanol to butanal, Chemical Papers 76 (3) 1443-1455 \_ [IF 2.097](#)

## PARTICIPĂRI LA CONFERINȚE

1. Chisega-Negrilă C-G, Călinescu I, Diacon A, Trifan A (2017), Supported nanocatalysts and their testing in organic synthesis to obtain bioproducts, 20th RICCCE, Poiana Brașov, September 6-9
2. Chisega-Negrilă A-M, Chisega-Negrilă C-G (2018), Building motivation by involving students in lab-related tasks through software and automatizations, 14th ELSE, București, April 19-20

# BIBLIOGRAFIE

1. Campanati, M., G. Fornasari, and A. Vaccari, *Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts*. Catalysis Today, 2003. **77**(4): p. 299-314.
2. Perego, C. and P. Villa, *Catalyst preparation methods*. Catalysis Today, 1997. **34**: p. 281-305.
3. Chaturvedi, S., N.D. Pragnesh, and N.K. Shah, *Applications of nano-catalyst in new era*. Journal of Saudi Chemical Society, 2012. **16**(3): p. 307-325.
4. Munnik, P., P.E. de Jongh, and K.P. de Jong, *Recent developments in the synthesis of supported catalysts*. Chem Rev, 2015. **115**(14): p. 6687-718.
5. Bang, J.H. and K.S. Suslick, *Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials*. Adv Mater, 2010. **22**(10): p. 1039-59.
6. Dias, H.V.R., B.I. Kharisov, and O.V. Kharissova, *Study of High-Power Ultrasound-Assisted Processes Using Copper-Containing Precursors in Aqueous Media*. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 2016. **46**(11): p. 1605-1612.
7. Suslick, K.S., et al., *Sonochemical synthesis of nanostructured catalysts*. Materials Science and Engineering 1995. **A204**: p. 186-192.
8. Saez, V. and T.J. Mason, *Sonoelectrochemical synthesis of nanoparticles*. Molecules, 2009. **14**(10): p. 4284-99.
9. Leonelli, C. and T.J. Mason, *Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2010. **49**(9): p. 885-900.
10. Mason, T., *Advances in Sonochemistry, Volume 3*. 1993.
11. Mason, T.J., *Industrial sonochemistry: Potential and practicality*. Ultrasonics, 1992. **30**: p. 192-196.
12. Mason, T.J., *Advances in sonochemistry*. 1996: Elsevier Science.
13. Mason, T.J., *Ultrasound in synthetic organic chemistry*. Chemical Society Reviews, 1997. **26**: p. 443-451.
14. Mason, T.J., *Sonochemistry: current uses and future prospects in the chemical and processing industries*. Philosophical Transactions of the Royal Society A Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1999. **357**(1751): p. 355-369.
15. Cherepanov, P.V., M. Ashokkumar, and D.V. Andreeva, *Ultrasound assisted formation of Al-Ni electrocatalyst for hydrogen evolution*. Ultrasonics Sonochemistry, 2014. **23**: p. 142-147.
16. Saleh, I.A., et al., *A possible general mechanism for ultrasound-assisted extraction (UAE) suggested from the results of UAE of chlorogenic acid from Cynara scolymus L. (artichoke) leaves*. Ultrasonics Sonochemistry, 2016. **31**: p. 330-336.
17. Mitchell, T.M. and F.G. Hammit, *Asymmetric Cavitation Bubble Collapse*. Journal of Fluids Engineering, 1973. **95**(1): p. 29-37.
18. Klein, S.J., *Butyraldehyde A2 - Wexler, Philip*, in *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*. 2014, Academic Press: Oxford. p. 595-596.
19. Luttrell, W.E. and J.W. Tyler, *Butyraldehyde*. Journal of Chemical Health and Safety, 2011. **18**(2): p. 25-26.
20. Liu, K., et al., *Continuous syngas fermentation for the production of ethanol, n-propanol and n-butanol*. Bioresour Technol, 2014. **151**: p. 69-77.
21. Mascal, M., *Chemicals from biobutanol: technologies and markets*. Biofuels, Bioprod. Bioref. , 2012: p. 11.
22. Shutt, J. and J. Brinen, *Converting propylene in an oxygenate-contaminated propylene stream to non-polymerization derivative products*. 2005, Google Patents.
23. Matthias Beller, B.C., Carl D. Frohning, Christian W. Kohlpaintner, *Progress in hydroformylation and carbonylation*. Journal of Molecular Catalysis A:, 1995. **104**: p. 17-85.
24. Ndaba, B., I. Chiyanzu, and S. Marx, *n-Butanol derived from biochemical and chemical routes: A review*. Biotechnol Rep (Amst), 2015. **8**: p. 1-9.
25. Calinescu, I., et al., *Nanoparticles synthesis by electron beam radiolysis*. Central European Journal of Chemistry, 2014. **12**(7): p. 774-781.
26. Halawy, S.A., *Unpromoted and K<sub>2</sub>O-Promoted Cobalt Molybdate as Catalysts for the Decomposition of Acetic Acid*. Chemical Monthly, 2003. **134**: p. 371-380.
27. Mekhemer, G.A., et al., *Qualitative and Quantitative Assessments of Acid and Base Sites Exposed on Polycrystalline MgO Surfaces: Thermogravimetric, Calorimetric, and in-Situ FTIR Spectroscopic Study Combination*. Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(35): p. 13379-13386
28. Osman, A.I., et al., *Effect of precursor on the performance of alumina for the dehydration of methanol to dimethyl ether*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **127**: p. 307-315.
29. Lomate, S., A. Sultana, and T. Fujitani, *Effect of SiO<sub>2</sub> support properties on the performance of Cu-SiO<sub>2</sub> catalysts for the hydrogenation of levulinic acid to gamma valerolactone using formic acid as hydrogen source*. Catalysis Science & Technology, 2017.
30. Zaki, M., et al., *In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001. **190**: p. 261-274.

31. Wong, K.N. and S.D. Colson, *The FT-IR Spectra of Pyridine and Pyridine-d<sub>5</sub>*. Journal of Molecular Spectroscopy, 1984. **104**(1): p. 129-151.
32. Kuterasiński, Ł., et al., *Reduction and Oxidation of Cu Species in Cu-Faujasites Studied by IR Spectroscopy*. Molecules, 2020. **25**(4765).
33. Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure II*. 1962, New York, 1962: Van Nostrand.
34. Scherrer, P., *Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse 1918 1918: p. 98-100.
35. Langford, J.I. and A. Wilson, *Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size*. J. Appl. Crystallogr., 1978. **11**(2): p. 102-113.
36. Cherepanov, P.V., I. Melnyk, and D.V. Andreeva, *Effect of high intensity ultrasound on Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>Ni crystallite size in binary AlNi (50 wt% of Ni) alloy*. Ultrasonics Sonochemistry, 2015. **23**: p. 26-30.
37. Gabriëls, D., et al., *Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization*. Catalysis Science & Technology, 2015. **5**: p. 27.
38. Keuler, J.N., L. Lorenzen, and S. Miachon, *The dehydrogenation of 2-butanol over copper-based catalysts: optimising catalyst composition and determining kinetic parameters*. Applied Catalysis A: General, 2001. **218**: p. 171-180.
39. Wongpisutpaisan, N., et al., *Sonochemical Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles*. Energy Procedia, 2011. **9**: p. 404-409.
40. Gawande, M.B., et al., *Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis*. Chem Rev, 2016. **116**(6): p. 3722-811.
41. Dan, M., M. Mihet, and M.D. Lazar, *Hydrogen and/or syngas production by combined steam and dry reforming of methane on nickel catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019.
42. Jabbour, K., *Tuning combined steam and dry reforming of methane for "metgas" production: A thermodynamic approach and state-of-the-art catalysts*. Journal of Energy Chemistry, 2020. **48**: p. 54-91.
43. Rezaei, E. and S. Dzuryk, *Techno-economic comparison of reverse water gas shift reaction to steam and dry methane reforming reactions for syngas production*. Chemical Engineering Research and Design, 2019. **144**: p. 354-369.
44. Metz, B., et al., *IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]*. Cambridge.
45. Cuéllar-Franca, R.M. and A. Azapagic, *Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts*. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2015. **9**: p. 82-102.
46. Tophan, S., et al., *Carbon Dioxide*, in Ullmann, F., Gerhartz, W. Yamamoto, Y.S., Campbell, F.T., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2014, Wiley-VCH, . 2014.
47. Kirk, R.E., et al., *Carbon Dioxide in Kirk- Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley & Sons, New York. 1985.
48. Olah, G.A., *Beyond oil and gas: the methanol economy*. Angew Chem Int Ed Engl, 2005. **44**(18): p. 2636-9.
49. Creutz, C. and E. Fujita, *Carbon Dioxide as Feedstock in National Research Council 2001. Carbon Management: Implications for R & D in the Chemical Sciences and Technology (A Workshop Report to the Chemical Sciences Roundtable)*. Washington, DC: The National Academies Press. 2001.
50. Fan, M.-S., A.Z. Abdullah, and S. Bhatia, *Utilization of greenhouse gases through carbon dioxide reforming of methane over Ni-Co/MgO-ZrO<sub>2</sub>: Preparation, characterization and activity studies*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **100**(1-2): p. 365-377.
51. Yentekakis, I.V. and G. Goula, *Biogas Management: Advanced utilization for production of renewable energy and added-value chemicals*. Frontiers in Environmental Science, 2017. **5**:7.
52. Papadopoulou, C., H. Matralis, and X. Verykios, *Utilization of Biogas as a Renewable Carbon Source: Dry Reforming of Methane*. In: Gucci L., Erdöhelyi A. (eds) *Catalysis for Alternative Energy Generation*. Springer, New York, NY. 2012.
53. Dominguez, A., et al., *Biogas to Syngas by Microwave-Assisted Dry Reforming in the presence of char*. Energy & Fuels 2007 2007. **21**: p. 2066-2071.
54. Hassan Amin, M., *A Mini-Review on CO<sub>2</sub> Reforming of Methane*. Progress in Petrochemical Science, 2018. **2**(2).
55. Huang, J., et al., *Characterization and Catalytic Activity of CeO<sub>2</sub>-Ni/Mo/SBA-15 Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane*. Chinese Journal of Catalysis, 2012. **33**(4-6): p. 637-644.
56. Huang, J., et al., *Carbon dioxide reforming of methane over Ni/Mo/SBA-15-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Its characterization and catalytic performance*. Journal of Natural Gas Chemistry, 2011. **20**(5): p. 465-470.
57. Huang, T., et al., *Methane reforming reaction with carbon dioxide over SBA-15 supported Ni-Mo bimetallic catalysts*. Fuel Processing Technology, 2011. **92**(10): p. 1868-1875.
58. Jang, W.-J., et al., *H<sub>2</sub> and CO production over a stable Ni-MgO-CeO<sub>2</sub> catalyst from CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(11): p. 4508-4512.
59. Jang, W.-J., et al., *A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties*. Catalysis Today, 2019. **324**: p. 15-26.
60. Jeong, H., et al., *Effect of promoters in the methane reforming with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/HY catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **246**(1-2): p. 43-48.

61. Jin, L., et al., *CO<sub>2</sub> reforming of methane on Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by dielectric barrier discharge hydrogen plasma*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(11): p. 5756-5763.
62. Lavoie, J.M., *Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation*. Front Chem, 2014. **2**: p. 81.
63. Liu, D., et al., *Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-MCM-41 catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2009. **358**(2): p. 110-118.
64. Mondal, K., et al., *Dry reforming of methane to syngas: a potential alternative process for value added chemicals-a techno-economic perspective*. Environ Sci Pollut Res Int, 2016. **23**(22): p. 22267-22273.
65. Niu, J., et al., *Methane dry (CO<sub>2</sub>) reforming to syngas (H<sub>2</sub>/CO) in catalytic process: From experimental study and DFT calculations*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020.
66. Ranjekar, A.M. and G.D. Yadav, *Dry reforming of methane for syngas production: A review and assessment of catalyst development and efficacy*. Journal of the Indian Chemical Society, 2021. **98**(1).
67. Shah, Y.T. and T.H. Gardner, *Dry Reforming of Hydrocarbon Feedstocks*. Catalysis Reviews, 2014. **56**(4): p. 476-536.
68. Singh, R., S.K. Mohapatra, and S.K. Mahla, *Dry reforming of methane using various catalysts in the process: review*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2020. **10**: p. 567-587.
69. Usman, M., W.M.A. Wan Daud, and H.F. Abbas, *Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **45**: p. 710-744.
70. Zhu, J., et al., *Synthesis gas production from CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni-Ce/SiO<sub>2</sub> catalyst: The effect of calcination ambience*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(1): p. 117-126.
71. Al-Nakoua, M.A. and M.H. El-Naas, *Combined steam and dry reforming of methane in narrow channel reactors*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(9): p. 7538-7544.
72. Gao, N., et al., *Syngas production via combined dry and steam reforming of methane over Ni-Ce/ZSM-5 catalyst*. Fuel, 2020. **273**(117702).
73. Huang, B., et al., *Effect of MgO promoter on Ni-based SBA-15 catalysts for combined steam and CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>*. Journal of Natural Gas Chemistry 2008. **17**: p. 225-231.
74. Wysocka, I., et al., *Effect of small quantities of potassium promoter and steam on the catalytic properties of nickel catalysts in dry/combined methane reforming*. International Journal of Hydrogen Energy, 2021. **46**(5): p. 3847-3864.
75. Froment, G.F., *Production of synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub> reforming of natural gas*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2000. **163** (2000) p. 10.
76. Gangadharan, P., K.C. Kanchi, and H.H. Lou, *Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane*. Chemical Engineering Research and Design, 2012. **90**: p. 1956-1968.
77. Luyben, W.L., *Control of parallel dry methane and steam methane reforming processes for Fischer-Tropsch syngas*. Journal of Process Control, 2016. **39**: p. 77-87.
78. Seo, J.G., M.H. Youn, and I.K. Song, *Effect of preparation method of mesoporous Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on their catalytic activity for hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG)*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(13): p. 5409-5416.
79. Cormos, C.-C., *Evaluation of energy integration aspects for IGCC-based hydrogen and electricity co-production with carbon capture and storage*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(14): p. 7485-7497.
80. Arbag, H., et al., *Activity and stability enhancement of Ni-MCM-41 catalysts by Rh incorporation for hydrogen from dry reforming of methane*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(6): p. 2296-2304.
81. Steynberg, A.P. and H.G. Nel, *Clean coal conversion options using Fischer-Tropsch technology*. Fuel, 2004. **83**(6): p. 765-770.
82. Bankar, S.B., et al., *Biobutanol: the outlook of an academic and industrialist*. RSC Advances, 2013. **3**(47): p. 24734.
83. Durre, P., *Fermentative production of butanol-the academic perspective*. Curr Opin Biotechnol, 2011. **22**(3): p. 331-6.
84. Green, E.M., *Fermentative production of butanol—the industrial perspective*. Curr Opin Biotechnol, 2011. **22**(3): p. 337-43.
85. Kumar, M. and K. Gayen, *Developments in biobutanol production: New insights*. Applied Energy, 2011. **88**(6): p. 1999-2012.
86. Nanda, S., et al., *Fermentative production of butanol: Perspectives on synthetic biology*. N Biotechnol, 2017. **37**(Pt B): p. 210-221.
87. Albonetti, S., et al., *Chemicals and fuels from bio-based building blocks*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co (2016), 2016. I.
88. Dürre, P., *Biobutanol: An attractive biofuel*. Biotechnol. J., 2007. **2**: p. 10.
89. Trindade, W.R.d.S. and R.G.d. Santos, *Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **69**: p. 642-651.
90. E4tech, RE-CORD, and WUR, *“From the Sugar Platform to biofuels and biochemicals”. Final report for the European Commission - contract No. ENER/C2/423-2012/SI2.673791*. 2015.
91. Teuner, S.C., P. Neumann, and F. von Linde, *The Calcor Standard and Calcor Economy Processes*. Oil Gas European Magazine, 2001. **3**.
92. van Diepen, A.E., et al., *Contribution of catalysis towards the reduction of atmospheric air pollution-CO<sub>2</sub>-CFCs-N<sub>2</sub>O-O<sub>3</sub>, chapter 11 in book - Janssen, F.J.J.G., van Santen, R.A., Catalytic Science Series, Environmental Catalysis, volume 1, OZONE, page: 219-256, Imperial College Press, ISBN: 978-1-86094-125-2, 978-1-84816-061-3*. 1999. **10.1142/p106**.

93. Thommes, M., et al., *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, 2015. **87**(9-10).
94. McNaught, A.D. and A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology - IUPAC Recommendations, Gold Book*. Second Edition ed. 2021.
95. Rahmanpour, O., A. Shariati, and M.R. Khosravi-Nikou, *New Method for Synthesis Nano Size  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst for Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether*. International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2012. **3**(2).
96. Song, K.H., et al., *Effect of the Ni/Al Ratio on the Performance of  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  Spinel-Based Catalysts for Supercritical Methylcyclohexane Catalytic Cracking*. Catalysts, 2021. **11**(3)(323).
97. Chelliah, M., J.B.B. Rayappan, and U.M. Krishnan, *Synthesis and Characterization of Cerium Oxide Nanoparticles by Hydroxide Mediated Approach*. Journal of Applied Sciences, 2012. **12**(16): p. 1734-1737.
98. Zhou, L., et al., *Effect of  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  formation on  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  stability during dry reforming of methane*. ChemCatChem, 2015. **7**: p. 2508-2516.
99. Al-Mubaddel, F.S., et al., *Optimizing acido-basic profile of support in Ni supported  $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst for dry reforming of methane*. International Journal of Hydrogen Energy, 2021. **46**(27): p. 14225-14235.
100. Junke, X.U., et al., *Characterization and analysis of carbon deposited during the dry reforming of methane over  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts*. Chinese Journal of Catalysis, 2009. **11**: p. 1076-1084.
101. Chein, R.Y. and W.Y. Fung, *Syngas production via dry reforming of methane over  $\text{CeO}_2$  modified  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**: p. 14303-14315.
102. Fitzgerald, M.E., V. Griffing, and J. Sullivan, *Chemical Effects of Ultrasonics—“Hot Spot” Chemistry*. The Journal of Chemical Physics, 1956. **25**(5): p. 926.
103. Mathews, S.L., J. Pawlak, and A.M. Grunden, *Bacterial biodegradation and bioconversion of industrial lignocellulosic streams*. Applied Microbiology and Biotechnology, 2015. **99**(7): p. 2939-54.
104. Klass, D., *Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals*. 1998: Academic Press (Elsevier).
105. European Commission, a., *Biomass - Green energy for Europe*. 2005: Luxembourg.
106. Fardad, K., et al., *Biodegradation of Medicinal Plants Waste in an Anaerobic Digestion Reactor for Biogas Production*. Computers, Materials & Continua, 2018. **55**(3): p. 381-392.
107. Fernandez, A., et al., *Kinetic analysis and thermodynamics properties of air/steam gasification of agricultural waste*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020. **8**(4): p. 103829.
108. *Sustainable and optimal use of biomass for energy in the EU beyond 2020*. 2017, European Commission: Wien.
109. Avelino Corma, S.I., and Alexandra Veltz, *Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals*. Chem. Rev., 2007. **107**: p. 2411-2502.
110. Bidy, M., C. Scarlata, and C. Kinchin, *Technical Report NREL/TP-5100-65509 - Chemicals from Biomass: A Market Assessment of Bioproducts with Near-Term Potential* 2016, NREL.
111. Climent, M.J., A. Corma, and S. Iborra, *Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels*. Green Chemistry, 2014. **16**(2): p. 516.
112. Fiorentino, G., M. Ripa, and S. Ulgiati, *Chemicals from biomass: technological versus environmental feasibility. A review*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2017. **11**(1): p. 195-214.
113. Hamelinck, C., et al., *Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential*. Energy, 2004. **29**(11): p. 1743-1771.
114. Kim, S.M., et al., *Conversion of biomass-derived butanal into gasoline-range branched hydrocarbon over Pd-supported catalysts*. Catalysis Communications, 2011. **16**(1): p. 108-113.
115. SAVAGE, N., *The ideal biofuel: A biomass-based fuel needs to be cheap and energy dense. Gasoline sets a high standard*. Nature, 2011. **Vol. 474**: p. S9-S11.
116. Shanks, B.H. and P.L. Keeling, *Bioprivileged molecules: creating value from biomass*. Green Chem., 2017. **19**(14): p. 3177-3185.
117. Werpy, T. and G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I—Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*. U.S. Department of Energy -Biomass, 2004: p. 1-76.
118. Zhang, Q.W., L.G. Lin, and W.C. Ye, *Techniques for extraction and isolation of natural products: a comprehensive review*. Chinese Medicine, 2018. **13**: p. 1-26.
119. do C. de Sousa, C.B., et al., *Greener ultrasound-assisted extraction of bioactive phenolic compounds in *Croton heliotropiifolius* Kunth leaves*. Microchemical Journal, 2020. **159**: p. 105525.
120. Gasmalla, M.A., R. Yang, and X. Hua, *Extraction of rebaudioside-A by sonication from *Stevia rebaudiana* Bertoni leaf and decolorization of the extract by polymers*. J Food Sci Technol, 2015. **52**(9): p. 5946-53.
121. Jaitak, V., B. Bikram Singh, and V.K. Kaul, *An efficient microwave-assisted extraction process of stevioside and rebaudioside-A from *Stevia rebaudiana* (Bertoni)*. Phytochem Anal, 2009. **20**(3): p. 240-5.
122. Mason, T. and M. Vinatoru, *The Extraction of Natural Products using Ultrasound or Microwaves*. Vol. 15. 2011. 237-247.
123. Pinela, J., et al., *Optimization of microwave-assisted extraction of hydrophilic and lipophilic antioxidants from a surplus tomato crop by response surface methodology*. Food and Bioproducts Processing, 2016. **98**: p. 283-298.
124. Prielcel, P. and J.A. Lopez-Sanchez, *Advantages and Limitations of Microwave Reactors: From Chemical Synthesis to the Catalytic Valorization of Biobased Chemicals*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. **7**(1): p. 3-21.

125. Sombatpraiwan, S., et al., *Optimization of microwave-assisted alkali pretreatment of cassava rhizome for enhanced enzymatic hydrolysis glucose yield*. *Food and Energy Security*, 2019. **8**(4): p. 1-15.
126. Staicu, V., Luntraru, C. , Calinescu, I., Chisega-Negrila, C.-G., Vinatoru, M., Neagu, M., Gavrilă, A.I., Popa, I., *Ultrasonic or Microwave Cascade Treatment of Medicinal Plant Waste*. *Sustainability*, 2021. **13**(12849).
127. Schoepke, T., *Glycyrrhiza*, in *Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis*, Hagers, Editor., Springer: Berlin, Heidelberg.
128. Meier, B., Meier-Liebi, M., *Salix*, in *Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis*, Hagers, Editor., Springer: Berlin, Heidelberg.
129. Cygan, F.-C., Frohne, D., Hötzel, C., Nagell, A., Pfänder, H.J., Willuhn, G., Buff, W., , *Liquiritiae radix - Licorice*, in *Teedrogeen. Ein Handbuch für die Praxis auf wissenschaftlicher Grundlage*, M. von Wichtl, Editor. 1984: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Birkenwaldstrasse 44, D-70191 Stuttgart, Germany. p. 301-304.
130. Cygan, F.-C., Frohne, D., Hötzel, C., Nagell, A., Pfänder, H.J., Willuhn, G., Buff, W., , *Salicis cortex - Willow bark*, in *Teedrogeen. Ein Handbuch für die Praxis auf wissenschaftlicher Grundlage*, M. von Wichtl, Editor., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Birkenwaldstrasse 44,: D-70191 Stuttgart, Germany. p. 437-439.