

Rezumat teză de doctorat

Cercetări privind hidrogenoliza catalitică a esterilor acizilor grași

Scopul lucrării a fost evaluarea unor catalizatori bimetalici la scară micropilot pe suport γ -Al₂O₃-ZSM-5 în procesul de hidrogenoliză al unui amestec de esteri metilici ai acizilor grași (FAME), aceștia fiind o sursă de combustibili regenerabili.

Au fost definite 3 obiective:

Obiectivul I: Sintetizarea esterilor metilici ai acizilor grași prin transesterificarea uleiului de palmier, utilizați ca materie primă în studiul procesului de hidrogenoliză.

Obiectivul II: Sinteza și caracterizarea suportului catalitic γ -Al₂O₃-ZSM-5 și a sistemelor catalitice bimetalice bazate pe metale tranziționale (W, Cu, Nb).

Obiectivul III: Studiul performanței sistemelor catalitice bimetalice în procesul de hidrogenoliză a esterilor metilici ai acizilor grași.

Studiul influenței parametrilor de operare: temperatură, presiune și viteza volumară, efectul acestora asupra performanțelor catalizatorilor.

Sinteza esterilor metilici ai acizilor grași a fost realizată prin transesterificarea uleiului de palmier cu metanol în cataliză omogenă pe catalizatorul hidroxid de sodiu. Reacția de transesterificare a uleiului de palmier s-a realizat cu un raport molar alcool metilic /ulei de 1,2/1 și o concentrație de 1 % catalizator NaOH în sistem discontinuu pe o instalație formată dintr-un reactor din sticlă, de capacitate 1 litru, prevăzut cu sistem de agitare mecanic, sistem de termostatare încălzire-răcire și cu condensator de reflux. Esterii metilici ai acizilor grași produși în urma reacției au fost analizați utilizând un cromatograf de gaz cuplat cu spectrometru de masă GC-MS/MS TRIPLE QUAD (Agilent 7890 A) cu coloană capilară DB-WAX (30 mL, 0,25 mm diametru intern, grosimea filmului 0,25 μ m) și heliu ca gaz purtător cu un debit de 1 mL/min. Compoziția esterilor metilici ai acizilor grași a fost următoarea: miristat de metil (1,51% masă), palmitat de metil (35,72% masă), stearat de metil (6,68% masă), oleat de metil (41,82% masă), linoleat de metil (13,6% masă) și icosaonat de metil (0,66% masă).

Pentru studiul procesului de hidrogenoliză au fost sintetizați trei catalizatori pe baza de metale tranziționale depuse pe suport un suportul catalitic γ -Al₂O₃-ZSM-5:

- CuPd/ γ -Al₂O₃-ZnZSM-5;
- NbPd/ γ -Al₂O₃-ZnZSM-5;
- WPd/ γ -Al₂O₃-ZnZSM-5.

În prima fază a fost sintetizat suportul γ -Al₂O₃-ZSM-5 în două etape. În prima etapă a fost preparat zeolitul ZSM5 modificat cu Zn în prezența agentului de templare hexametilena diamină. Produsul obținut a fost centrifugat și spălat cu apă distilată până a atins un pH de 7 apoi a fost uscat la 120° C timp de 12 ore și calcinat la 550° C timp de 10 ore. Zeolitul obținut a fost modificat în a doua etapă în forma acida prin tratare cu azotat de amoniu și granulat prin malaxare și extrudare în prezența de γ -Al₂O₃.

Sinteza catalizatorilor de hidrogenoliză s-a realizat prin depunerea metalelor active catalitice pe suport prin impregnarea umedă; s-a utilizat metoda umplerii porilor cu precursorii acestora. Metoda impregnării umede presupune utilizarea unei cantități de soluție de precursor egală cu volumul porilor rezultând cantități mici de materiale reziduale. Precursorii aflați în soluție apoasă au fost depuși pe suportul solid poros, obținut anterior. S-au utilizat ca precursori săruri ale metalelor active catalitice dizolvate în apă, deoarece majoritatea precursorilor au solubilitate ridicată în apă. Catalizatorii obținuți au fost uscați timp de 6 ore la 120 ° C și calcinați într-un cuptor cu mufe, unde temperatura a fost programată să varieze de la temperatura camerei la 450° C cu o rată de încălzire de 10° C · min⁻¹ și apoi menținut timp de 2 ore în flux de aer. Înainte de testele experimentale, catalizatorii au fost reduși în flux de hidrogen, la 250° C și presiune de 5 bari timp de 2 ore; apoi, temperatura a fost crescută la 450 ° C iar activarea a continuat timp de 8 ore.

Performanța catalizatorilor (WPd/ γ -Al₂O₃-ZSM-5, CuPd/ γ -Al₂O₃-ZSM-5 și NbPd/ γ -Al₂O₃-ZSM-5) în procesul de hidrogenoliză a esterilor metilici ai acizilor grași obținuți prin transesterificarea uleiului palmitic cu metanol a fost evaluată prin caracterizarea din punct de vedere structural și al proprietăților chimice:

- caracteristicile texturale: volumul de pori, suprafața specifică-BET și diametrul mediu al porilor.
- spectrul FTIR al adsorbției piridinei: identificarea concentrației de centri acizi Lewis, Bronsted
- determinarea mărimii și structurii cristaline ale catalizatorilor prin difracția de raze X (XRD)
- analiza termogravimetrică TGA-DTG: determinarea comportamentului termic al catalizatorului în condițiile specifice de reacție și identificarea modificărilor structurale care pot afecta performanța sa catalitică

- identificarea compoziției elementale a catalizatorilor prin microscopie electronică de baleiaj cu scanare de raze X (SEM-EDX).

Caracteristicile texturale, asociate cu porii catalizatorilor s-au determinat prin adsorbția și desorbția fizică a azotului, prin determinarea momentului când suprafața de analizat se acoperă cu un monostrat de molecule de gaz. Pentru caracterizarea texturală a suporturilor catalitici și a catalizatorilor s-au făcut măsurători de adsorbție a azotului la temperatura de -196°C folosind aparatul NOVA 2200 e-Quantachrome. Înainte de efectuarea măsurătorilor de adsorbție, probe din suportul catalitic și din catalizatori/suport au fost degazate în curent de azot sub vid, timp de 3 ore la 300°C respectiv 250°C .

Din izotermele de adsorbție/desorbție înregistrate în domeniul de presiuni relative p/p_0 de 0,005-1,0 au fost evaluați parametri fizici ai texturii poroase, astfel: suprafața specifică a fost determinată din partea liniară a izotermei de adsorbție aplicând ecuația Brunauer-Emmett-Teller (BET); volumul total al porilor a fost estimat din volumul de azot adsorbit la o valoare a presiunii relative apropiată de valoarea ($p/p_0 \sim 0.99$); distribuția mărimii porilor și volumului porilor a fost determinată din zona de desorbție a izotermei folosind metoda Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Caracterizarea microporizării: Suprafața și volumul microporilor au fost estimate din curbele “t-plot” care reprezintă volumul de gaz adsorbit în funcție de grosimea statistică “t” a filmului adsorbit. Suprafața externă este o estimare a suprafeței porilor având dimensiuni în domeniul mezo/macro. Catalizatorii Cu-Pd/ γ -Al₂O₃-ZSM5, Nb-Pd/ γ -Al₂O₃-ZSM5 și W-Pd/ γ -Al₂O₃-ZSM5 au de asemenea o izotermă de adsorbție de tip IV și prezintă bucle de histerezis de tip H₂ cu buclă specifică materialelor mezoporoase și pori tip călimară. Banda de distribuție este îngustă (3-10 nm) concentrată în jurul valorii de de 3,7 nm, cu 3,79 nm pentru catalizatorul CuPd/ γ -Al₂O₃-ZSM5 și 3,65 nm pentru NbPd/ γ -Al₂O₃-ZSM5 respectiv WPd/ γ -Al₂O₃-ZSM5. Impregnarea metalelor pe suport a dus la scăderea suprafeței specifice pentru toți catalizatorii sintetizați de la 193,384 m²/g pentru γ -Al₂O₃-ZSM5 la 189,65 m²/g pentru CuPd/ γ -Al₂O₃-ZSM5 , 184,685 m²/g pentru NbPd/ γ -Al₂O₃-ZSM5 respectiv 185,708 pentru WPd/ γ -Al₂O₃-ZSM5. De asemenea a dus la scăderea volumului porilor de la 0,309 cm³/g pentru suportul γ -Al₂O₃-ZSM5 la 0,284 cm³/g pentru CuPd/ γ -Al₂O₃-ZSM5, 0,275 cm³/g pentru NbPd/ γ -Al₂O₃-ZSM5 și 0,283 cm³/g pentru WPd/ γ -Al₂O₃-ZSM5.

Pentru determinarea acidității catalizatorilor a fost utilizată analiza spectroscopie în infraroșu cu transformantă Fourier a piridinei (FTIR-Py). Spectrele infraroșu au prezentat trei benzi de absorbție la 1540, 1488 și 1450 cm⁻¹. Banda de la 1445 cm⁻¹ este atribuită piridinei legate adsorbită coordonator pe situsurile acide Lewis, în timp ce adsorbția ionilor de piridiniu

pe situsurile acide Brønsted este atribuită vârfului de absorbție la 1550 cm^{-1} . Picul în jurul valorii de 1488 cm^{-1} se datorează vibrațiilor suprapuse ale piridinei adsorbite atât pe locurile acide Lewis, cât și pe cele Brønsted. Densitatea și concentrația centrilor acizi a fost calculată prin metoda lui Emeis și Zhang. S-a observat creșterea acidității totale odată cu impregnarea pe suport a metalelor active catalitic. Concentrația totală de centrii acizi urmează ordinea $\text{CuPd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5} > \text{WPd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5} > \text{NbPd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5} > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$. De asemenea raportul C_L/C_B este de (4,6), (2,12), (1,92) și (1,49) pentru $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$, $\text{CuPd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$, $\text{NbPd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$ respectiv $\text{WPd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$. Centrii acizi Lewis sunt dominanți pe suportul catalitic și cresc semnificativ pe catalizatori impregnați. Concentrația de centrii acizi Brønsted crește semnificativ odată cu impregnarea cu metale a suportului, raportul C_L/C_B scăzând semnificativ. Acești factori, respectiv concentrația totală de centrii acizi și raportul C_L/C_B influențează într-un mod semnificativ activitatea catalitică a celor 3 catalizatori.

Caracterizarea catalizatorilor prin difracție de raze X s-a realizat cu ajutorul unui aparat Shimadzu 6000 XRD, cu un monocromator de grafit pentru generarea radiației $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154\text{ nm}$). Măsurătorile XRD au fost efectuate la temperatura camerei, puterea sursei a fost setată la o tensiune de 30 kV și o intensitate a curentului electric de 30 mA, cu o viteză de scanare de $2\theta/^\circ/\text{min}$. Pentru identificarea calitativă a fazelor cristaline a fost utilizată biblioteca de referință PDF2. Difractogramele suportului și ale catalizatorilor prezintă picuri caracteristice localizate între $2\theta \sim 7\text{-}9^\circ$ și $23\text{-}24^\circ$ specifice $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM5}$ și zeolitului ZSM5.

Analiza TGA-DTG a fost utilizată pentru a investiga comportamentul termic al suportului și al catalizatorilor. Această tehnică combină măsurătorile de pierdere în masă (TGA) cu cele de analiză diferențială termică (DTG) pentru a obține informații detaliate despre transformările de fază și reacțiile care au loc în catalizatori. Pierdere inițială în greutate observată în intervalul $50^\circ\text{C} - 155^\circ\text{C}$ corespunde desorbției moleculelor de apă (aprox. 3,62% din masă). Se observă pe curba derivatei termogravimetrice (DTG) mai multe picuri de pierdere de masă. La temperaturi mai ridicate, între aproximativ 200°C și 450°C , pierdere în greutate (3,45%) se poate atribui descompunerii nitraților captivi în porii înguști ai suportului și al catalizatorilor. Pierdere mai lentă în greutate (2,38%) după 450°C indică un proces prelungit de pierdere graduală a grupelor hidroxilice din structura cristalină a catalizatorilor cu structură metal/alumină/zeolit. În funcție de profilul TGA/DTG a fost aleasă temperatura de 450°C pentru calcinarea catalizatorilor.

Analiza SEM a fost utilizată pentru a obține informații cu rezoluție spațială despre conținutul și distribuția metalelor pe suportul de γ -alumină.

Programul experimental de studiu al hidrogenolizei esterilor acizilor grași s-a realizat într-o instalație dotată cu un reactor continuu tubular, cu strat fix de catalizator. Activarea catalizatorilor s-a realizat prin reducere în curent de hidrogen, în instalația de testare a catalizatorului, la temperatura de 450°C și presiune de 60 bari pe o durată de 8 ore.

Probele de lichid generate în urma experimentelor, au fost analizate cu un aparat GC/MS 7000 Triple Quad MS (Agilent Technologies) echipat cu o coloană capilară de tipul HP-FFAP (lungime 30 mL, 0,25 mm diametrul interior, 0,25 μm grosimea filmului) având heliul ca gaz purtător cu un debit de 1 ml/min. Identificarea pe componenți a materiei prime și a produșilor de reacție s-a făcut utilizând biblioteca NIST-MS. La studiul hidrogenolizei esterilor metilici ai acizilor grași prin analiza GC-MS au fost identificați ca produși de reacție clase diferite de compuși în faza lichidă precum hidrocarburi n-alifatică, hidrocarburi izo-alifatică, hidrocarburi cicloalifatică și hidrocarburi aromatice. Nu au fost identificați compuși organici oxigenați în fază lichidă prelevată.

Randamentele în diverși produși de reacție au fost definite pe baza mecanismelor de reacție propuse în datele de literatură [33-40]:

- Randamentul în hidrocarburi normal alifatică:

$$\eta_{C_{n\text{-alifatică}}}, \% = (\text{suma moli hidrocarburi liniare } C_{n\text{-alifatică}} / \text{suma moli componenți}) \times 100;$$

- Randamentul în hidrocarburi izo alifatică:

$$\eta_{C_{i\text{-alifatică}}}, \% = (\text{suma moli } C_{i\text{-alifatică}} / \text{suma moli componenți}) \times 100;$$

- Randamentul în hidrocarburi cicloalifatică:

$$\eta_{C_{\text{ciclo-alifatică}}}, \% = (\text{suma moli } C_{\text{ciclo-alifatică}} / \text{suma moli componenți}) \times 100;$$

- Randamentul în hidrocarburi aromatice:

$$\eta_{C_{\text{aromatică}}}, \% = (\text{suma moli } C_{\text{aromatică}} / \text{suma moli componenți}) \times 100.$$

Evaluarea performanțelor catalizatorilor bifuncționali Cu-Pd/γ-Al₂O₃-ZSM5, Nb-Pd/γ-Al₂O₃-ZSM5 și W-Pd/γ-Al₂O₃-ZSM5 în procesul de hidrogenoliză a esterilor metilici ai acizilor grași s-a efectuat în diferite condiții experimentale. S-a urmărit gradul de conversie și randamentele în produși de reacție din faza lichidă precum hidrocarburi normal alifatică, hidrocarburi izo-alifatică, hidrocarburi cicloalifatică și hidrocarburi aromatice. Temperatura de reacție au fost variată pe intervalele de 300°C, 325°C, 350°C și 380°C, presiunea a fost variată la 20, 30, 40 până la 60 de bari iar viteza volumară a fost stabilită la 0,5 h⁻¹ cu un raport molar hidrogen materie primă de 50 la 1.

Procesul de hidrogenoliză a esterilor metilici ai acizilor grași pe catalizatorii bifuncționali CuPd/ γ -Al₂O₃-ZnZSM5, WPd/ γ -Al₂O₃-ZnZSM5 și NbPd/ γ -Al₂O₃-ZnZSM5 a decurs cu formarea unor clase diferite de compuși în faza lichidă. Datele experimentale au arătat că procesul de hidrogenoliză a esterilor metilici ai acizilor grași a avut loc cu obținerea de hidrocarburi n-alifactice, izo-alifactice, cicloalifactice și aromatice. Complexitatea procesului de hidrogenoliză este dată de faptul că hidrocarburile n-alifactice, izo-alifactice, cicloalifactice și aromatice sunt intermediari și produși de reacție.

Evaluarea performanțelor celor trei catalizatori în procesul de deoxigenare a esterilor metilici ai acizilor grași s-a efectuat la valori relativ blânde ale parametrilor temperaturi de 300 - 380°C, presiuni de 20 - 60 bar și LHSV de 0,5 h⁻¹.

Cinetica procesului a fost exprimată în raport cu grupuri de compuși chimici numiți în literatura pseudo-componenți, iar în raport cu compușii heteroatomici din amestec, cinetica procesului va fi de ordinul n în raport cu concentrația totală a compușilor heteroatomici, în care n depinde de numeroși factori, cum ar fi, de exemplu, concentrația, și tipul heteroatomilor, proprietățile catalizatorului, tipul alimentării, condițiile de operare și caracteristicile sistemului experimental.

Pentru procesul de hidrodeoxigenare (HDO) a amestecului de tip biodiesel (MP), s-a considerat un model cinetic simplificat, în care pseudocomponentii au fost reprezentați de alcani cu lanț lung (LCA), alcani cu moleculă mică (SCA), izo-alcani (Iso), hidrocarburi ciclice (Ciclo) și compuși aromatici (Arom).

Pentru dezvoltarea modelului matematic al reactorului s-a ținut cont de următoarele ipoteze:

- curgere unidimensională de tip deplasare totală ;
- reacția chimică are loc doar în faza lichidă;
- hidrogenul este în mare exces, motiv pentru care concentrația acestuia în faza lichidă rămâne practic constantă și în consecință nu intervine în expresiile de viteză (3) ;
- expresiile de viteză sunt de tip produse de puteri, ordinul parțial de reacție fiind prezent doar pentru concentrația MP;
- datorită duratei de operare, dezactivarea catalizatorului este neglijabilă ;
- gradientul extern de concentrație la nivelul granulei de catalizator neglijabil ;
- Datorită caracteristicilor constructive ale sistemului de experimentare și a concentrației scăzute a MP în alimentare, procesul are loc în regim izoterm.

Rezolvarea ecuațiilor de bilanț s-a realizat utilizând o procedură de calcul scrisă în macro limbajul MATLAB® bazată pe funcția de integrare a ecuațiilor diferențiale ordinare ode23s.

Estimarea parametrilor s-a realizat folosind o metodă clasică de tip cele mai mici pătrate implementată într-o procedură de calcul scrisă în macro limbajul MATLAB, bazată pe funcția de estimare lsqcurvefit.

Concluziile care s-au desprins în urma cercetărilor realizate sunt prezentate mai jos:

- Catalizatorul de WPd/ γ - Al₂O₃-ZnZSM5 a prezentat o activitate mai ridicată decât catalizatorii de tip NbPd/ γ - Al₂O₃-ZnZSM5 și CuPd/ γ -Al₂O₃-ZnZSM5 deși concentrația centrilor acizi de tip Bronsted și concentrația totală a centrilor acizi a fost mai mică decât la CuPd/ γ -Al₂O₃-ZnZSM5. Probabil această comportare se datorează creșterii "in situ" a concentrației centrilor acizi de tip Bronsted pe catalizatorul de WPd/ γ - Al₂O₃-ZnZSM5, prin reacția centrilor Lewis cu apă formată în timpul procesului de hidrogenoliză și absorbită în pori la valori mai mari ale presiunii.
- Procesul de hidroxigenare-hidrocracare a esterilor metilici ai acizilor grași pe catalizatorii de tip WPd/ γ - Al₂O₃-ZnZSM5, NbPd/ γ - Al₂O₃-ZnZSM5 și CuPd/ γ -Al₂O₃-ZnZSM5 a decurs cu formarea unor clase diferite de compuși în fază lichidă precum hidrocarburi n-alifatică, hidrocarburi izo-alifatică, hidrocarburi cicloalifatică și arene. Nu au fost identificați compuși organici oxigenați în fază lichidă prelevată.
- Randamentul în hidrocarburi n-alifatică a avut valori relativ ridicate (de până la 95%) pe domeniul de temperaturi și presiuni studiat iar randamentul în hidrocarburi izo-alifatică, intermediari în procesul de obținere a hidrocarburilor cicloalifatică, a avut valori mai scăzute față de randamentul în hidrocarburi n-alifatică.
- Creșterea presiunii la peste 30-40 bar defavorizează reacțiile de izomerizare prin diminuarea eliminărilor B la carbocationii intermediari de reacție, astfel încât consumul de hidrocarburi n-alifatică se diminuează.
- Randamentul în hidrocarburi izo-alifatică, intermediari în procesul de obținere a hidrocarburilor cicloalifatică, a avut valori mai scăzute față de randamentul în hidrocarburi n-alifatică.
- Grupa carboxil poate activa o eventuală grupare alchenică vicinală (*filodienă activată*), favorizând apariția reacțiilor Diels-Alder la valori relativ mai scăzute ale temperaturii.
- Valoarea mai scăzută a randamentului maxim în hidrocarburi izo-alifatică pe catalizatorul WPd/ γ - Al₂O₃-ZnZSM5 (26,1%) față de ceilalți doi catalizatori (aprox. 35% pentru catalizatorii NbPd/ γ - Al₂O₃-ZnZSM5 și CuPd/ γ - Al₂O₃-ZnZSM5) se

datoreaza probabil unei distributii mai optime a tarii centrilor acizi tip Bronsted pe catalizatorul NbPd/ γ -Al₂O₃-ZnZSM5.

- Apa formata prin procesul de deoxigenare a materiei prime (esteri metilici ai acizilor grasi) reactioneaza cu acizii Lewis de tip WO₃ favorizand formarea centrilor acizi Bronsted la concentratii mai mari dar de tarie mai mica, centrul a caror activitate catalitica in reactiile de izomerizare este mai scazuta. Acizii Lewis de tip Nb₂O₅ nu reactioneaza cu apa formata in procesul de deoxigenare si astfel prezenta acestei ape nu influenteaza concentratia si taria centrilor acizi Bronsted si implicit procesul de izomerizare pentru acest catalizator.
- Cresterea temperaturii a favorizat cresterea randamentului in hidrocarburi cicloalifatiche la valori de pana la 30% la temperatura de 380 °C.
- Tendinta de diminuare a cresterii randamentului in arene la valori ale temperaturii de 350-380°C se datoreaza exotermicitatii reactiei de dehidrogenare a intermediarilor de tip alchil-ciclohexadiene obtinuti prin reactii de cicloaditie Diels-Alder 4+2 la arene, reactii defavorizate de cresterea temperaturii.
- Randamentul in hidrocarburi n-C18 s-a situat pe tot domeniul de temperaturi studiat, la aprox. jumătate fata de randamentul in hidrocarburi n-C17, ceea ce demonstreaza ca deoxigenarea decurge in proportie de aprox. 33% prin hidrogenarea legaturii carboxilice iar in proportie de aprox. 67% prin decarboxilare.
- De asemenea, randamentul in hidrocarburi n-C18 tinde sa se apropie de randamentul in hidrocarburi n-C17 la valori ale presiunii mai mari de 60 bar, ceea ce demonstreaza ca la presiuni mari este defavorizat procesul de hidredeoxigenare prin decarboxilare.
- Compozitia mai complexa a produsului de hidrogenoliza a esterilor metilici ai acizilor grași fata de cea a biodieselului, respectiv prezenta de structuri ramificate, ciclizate si aromatice, imbunatateste comportarea la rece a combustibilului fosil.

Contribuții originale ale tezei de doctorat sunt prezentate mai jos:

I. Prepararea catalizatorilor de hidrogenoliză

- Elaborarea unei metode de obținere a catalizatorilor de tip bifuncțional în care centrul acizi au fost introdusi fie in faza de preparare a suportului catalitic, fie atat in faza de preparare a suportului catalitic cat si prin impregnarea suportului catalitic;
- Selectarea la sinteza catalizatorilor a unor oxizi metalici a caror aciditate nu se modifica in prezenta apei rezultate din procesul de hidrogenoliza si isi pastreaza constanta

activitatea catalitica in timpul procesului de hidrogenoliza a compusilor oxigenati (ex. Nb₂O₅);

- Utilizarea in aceiasi reteta catalitica a unor metale cu o comportare diferita in timpul procesului de hidrogenoliza (Pd si Cu): Pd prezinta o activitate ridicata in procese de aditie de hidrogen in timp ce Cu este mai activ in procesele de hidrogenoliza a legaturii C-O sau de aditie a hidrogenului la legatura carbonilica.
- Utilizarea in aceiasi reteta catalitica a unui metal cu o activitate ridicata in procese de hidrogenare-dehidrogenare a legaturilor olefinice (Pd) si a unui metal al carui oxid prezinta o aciditate Lewis puternica (W sau Nb).
- Imbunatatirea aciditatii catalizatorilor prin combinarea aciditatii unui zeolit care prezinta o aciditate predominant Bronsted (Zn-ZSM5 forma H) cu un oxid metalic care prezinta o aciditate predominant Lewis.
- Selectarea unor metode caracterizare a catalizatorilor preparati care sa evidentieze comportarea acestora in procesul de hidrogenoliza a esterilor metilici ai acizilor grași din uleiul de palmier:
 - caracteristicile texturale: volumul de pori, suprafata specifică-BET și diametrul mediu al porilor.
 - spectrul FTIR al adsorbției piridinei: identificarea concentrației de centri acizi Lewis, Bronsted
 - determinarea mărimii și structurii cristaline ale catalizatorilor prin difracția de raze X (XRD)
 - analiza termogravimetrică TGA-DTG: detrmnarea comportamentului termic al catalizatorului în condițiile specifice de reacție și identificarea modificărilor structurale care pot afecta performanța sa catalitică
 - identificarea compoziției elementale a catalizatorilor prin microscopie electronică de baleiaj cu scanare de raze X (SEM-EDX).

II. Determinarea performanțelor catalizatorilor în procesul de hidrogenoliza a esterilor metilici ai acizilor grași

- Utilizarea unei materii prime de interes aplicativ, respectiv esterii metilici ai acizilor grași din ulei de palmier.
- Corelarea compozitiei produsilor de reactie cu reactivitatea intermediarilor de reactie in procese termice (ex. reactiile de cicloaditie, reactiile de decarboxilare) si

termocatalitice (ex. reacțiile de eliminare B, reacțiile de aditie a hidrogenului la legatura dubla).

- Procesul de hidroxigenare-hidrocacare a esterilor metilici ai acizilor grași pe catalizatorul de tip CuPd/ γ -Al₂O₃-ZnZSM5 a fost studiat in intervalul de temperatură de 300 °C - 380 °C, la presiunea de 20 - 60 bar și viteză volumară 0,5 h⁻¹ ; produsii de reactie identificati au fost hidrocarburile n-alifatic, izo-alifatic, cicloalifatic și aromatic. Catalizatorul a prezentat performante ridicate, astfel conversia esterilor metilici ai acizilor grași pe catalizatorul CuPd/ γ -Al₂O₃-ZnZSM5 a avut valori de pana la 99,99% la temperatura de 380°C.
- Catalizatorul de tip NbPd/ γ -Al₂O₃-ZnZSM5 a prezentat o activitate ridicată pe domeniul de temperaturi studiat, conversia esterilor metilici ai acizilor grași avand valori de aproape 100% la 380°C. Absenta hidrocarburilor n- si i-C8 în produsul de reacție evidentiaza reactivitatea ridicată a catalizatorului în reacția de izomerizare-ciclizare astfel incat ciclizarea are loc instantaneu imediat după formare.
- Catalizatorul de tip WPd/ γ -Al₂O₃-ZnZSM5 a prezentat o activitate ridicată, activitate datorată unei concentrații mai mari a centrilor acizi de tip Lewis (cu peste 92%) si Bronsted (cu aproape 50%). Astfel, pe domeniul de temperaturi studiat, conversia esterilor metilici ai acizilor grași a prezentat valori de peste 87%.
- Valorile randamentului in n-C18 s-a situat pe tot domeniul de temperaturi studiat la aprox. jumătate fata de randamentul in n-C17, ceea ce demonstrează ca deoxigenarea decurge in proporție de aprox. 33% prin hidrogenarea legăturii carboxilice iar in proporție de aprox. 67% prin decarboxilare.