



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII  
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIESTI

B-dul. București nr. 39, 100680, Ploiești, România, [www.upg-ploiesti.ro](http://www.upg-ploiesti.ro)

Telefon +40 244 573 171

Fax +40 244 575 847



## TEZĂ DE ABILITARE

**Cataliză eterogenă și nanocataliză pentru procese chimice  
sustenabile: optimizare experimentală și modelare computațională  
avansată în dezvoltarea sistemelor catalitice inovatoare**

Dr. ing. Chim. Rami A DOUKEH

Ploiesti  
2026

## Cuprins

PERFORMANȚE ȘTIINȚIFICE ȘI PROFESIONALE.....	1
I. Formarea academică.....	1
II. Experiența profesională.....	2
III. Contribuții științifice și vizibilitate internațională prin publicații ISI .....	4
IV. Îndeplinirea standardelor minimale pentru abilitare .....	10
1. Procese chimice catalitice eterogene pentru valorificarea biomasei: hidrotratarea bio-uleiului și hidroconversia derivaților furfurilici.....	11
1.1. Procese de hidrotratate catalitică a bio-uleiului și analiza emisiilor poluante din faza gazoasă .....	12
1.1.1. Metodologia de preparare a catalizatorului CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HMS.....	13
1.1.2. Caracterizarea catalizatorului CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HMS.....	13
1.1.2.1. Proprietăți texturale ale catalizatorilor .....	13
1.1.2.2. Analiza FT-IR și determinarea proprietăților acide ale catalizatorului CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HMS.....	14
1.1.2.3. Spectroscopia fotoelectronică de raze X (XPS) a catalizatorului CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HMS .....	15
1.1.3. Studiul procesului de hidrotratate a bio-uleiului pe CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HMS .....	16
1.1.3.1. Metodologia de testare a activității catalizatorului în procesul de hidrotratate a bio-uleiului .....	16
1.1.3.2. Caracterizarea chimică și fizico-chimică a bio-uleiului obținut la piroliză.....	17
1.1.3.3. Influența parametrilor operaționali asupra hidrotratării bio-uleiului pe catalizatorul CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HMS .....	18
1.1.4. Evaluarea emisiilor gazoase nocive generate în procesul de hidrotratate a bio-uleiului .....	19
1.2. Derivați furanici cu valoare adăugată prin hidrotratate furfuralului pe catalizatori eterogeni .....	26
1.2.1. Condițiile experimentale și performanțele catalizatorilor.....	26
1.2.2. Efectul condițiilor de reacție asupra conversiei furfuralului și selectivității în produse de reacție ..	27
1.3. Concluzii și contribuții privind procesele de cataliză eterogenă pentru valorificarea biomasei .....	29
2. Nanocataliză aplicată în optimizarea proceselor de valorificare a produselor secundare: sisteme pentru procesele de acetalizare, acetilare și carbonatare a glicerolului.....	31
2.1. Nanocatalizator eterogen feromagnetic pentru optimizarea procesului de acetalizarea a glicerinei cu benzaldehidă .....	33
2.1.1. Prepararea catalizatorului Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @HPW .....	34
2.1.2. Caracterizarea fizico-chimică a nanomaterialelor catalitice: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> și Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @HPW.....	34
2.1.2.1. Imagini SEM și TEM-EDX ale nanomaterialelor Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> și Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @HPW....	34
2.1.2.2. Analiza prin spectroscopie în infraroșu cu transformate Fourier (FTIR și FTIR-Py).....	36
2.1.2.3. Difrakția de raze X a suportului magnetic și a catalizatorului Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @HPW.....	38
2.1.2.4. Analiza texturală a nanomaterialelor prin izoterme de adsorbție-desorbție de N <sub>2</sub> .....	39

2.1.2.5. Analiza termogravimetrică (TGA) a nanocatalizatorului Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ SiO <sub>2</sub> @HPW .....	40
2.1.3. Procedura de testare a catalizatorului și evaluarea performanței catalitice prin tehnici de modelarea experimentală.....	41
2.1.3.1. Influența variabilelor asupra procesului de acetalizării.....	42
2.1.3.2. Modelarea procesului.....	44
2.2. Optimizarea procesului de acetilare a glicerolului pe un nanocatalizator de ferită de staniu .....	49
2.2.1. Sinteză și caracterizare a nanocatalizatorului SnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	49
2.2.1.1. Prepararea nanocatalizatorului SnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	49
2.2.1.2. Caracterizarea nanocatalizatorului SnFe <sub>2</sub> O prin difracția de raze X (XRD).....	50
2.2.1.3. Analiza texturală a nanocatalizatorului SnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> prin metode BET și BJH .....	52
2.2.1.4. Analiza spectroscopică FTIR și FTIR-Py a nanocatalizatorului SnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	54
2.2.1.5. Analiza morfologiei microstructurale prin microscopie electronică de baleiaj (SEM).....	56
2.2.2. Procedura de testare a catalizatorului .....	57
2.2.3. Evaluarea performanței catalizatorului utilizând tehnicile de proiectare Box–Behnken.....	58
2.2.3.1. Efectul variabilelor de proces asupra acetalizării glicerolului.....	59
2.2.3.2. Optimizarea procesului .....	61
2.2.3.3. Stabilitatea catalitică a SnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> în esterificarea glicerolului .....	66
2.3. Activitatea catalitică a HPW/silice mezoporoasă în acetalizarea glicerolului .....	67
2.3.1. Prepararea catalizatorilor PW/silice mezoporoasă .....	67
2.3.2. Caracterizarea și testarea catalizatorilor PW/silice mezoporoasă.....	67
2.4. Performanța catalitică și optimizarea procesului catalitic de valorificare durabilă a glicerolului la carbonat de glicerină.....	71
2.4.1. Sinteză nanocatalizatorilor Ti-(Me)-Mg și a sistemelor g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> co-dopate prin metode de coprecipitare și condensare termică.....	73
2.4.2. Analiza structurală prin difracție de raze X (XRD).....	73
2.4.3. Analiza XPS a catalizatorilor pe bază de oxizi metalici și g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> co-dopat .....	75
2.4.4. Caracterizarea texturală prin adsorbție–desorbție de azot (BET/BJH).....	77
2.4.5. Analiza bazicității prin CO <sub>2</sub> -TPD pentru catalizatorii Ti–Me–Mg.....	79
2.4.6. Efectul catalizatorilor Ti–Me–Mg asupra sintezei carbonatului de glicerină.....	80
2.4.7. Optimizarea activității catalitice a MgPSCN prin metode de design experimental.....	81
2.4.8. Concluzii – Nanocataliză și optimizarea proceselor de valorificare a glicerolului.....	85
3. Procese catalitice eterogene nano-structurate pentru activarea moleculelor mici: integrarea modelării computaționale și a validării experimentale.....	87
3.1. Influența mediului de coordonare asupra capacității fierului de a lega și activa N <sub>2</sub> : un studiu teoretic cu relevanță pentru mecanismul nitrogenazei.....	88
3.1.1. Configurația computațională pentru modelele Fe–N <sub>2</sub> cu medii de coordonare variabile .....	88
3.1.2. Proprietăți energetice și geometrice ale modelelor octaedrice Fe–N <sub>2</sub> .....	90

3.1.2.1. Energetica modelelor octaedrice Fe–N <sub>2</sub> .....	90
3.1.2.2. Geometria modelelor octaedrice Fe–N <sub>2</sub> .....	91
3.1.2.3. Proprietățile legăturii N–N și unghiurile Fe–N–N în modelele octaedrice Fe–N <sub>2</sub> .....	92
3.1.3. Analiza orbitalilor moleculari ai modelelor octaedrice Fe–N <sub>2</sub> .....	96
3.1.4. Energiile de legare a N <sub>2</sub> în modelele octaedrice Fe–N <sub>2</sub> .....	98
3.1.5. Modele tetraedrice Fe–N <sub>2</sub> ca analoge ale nitrogenazei .....	99
3.1.6. Calcul dinamic .....	100
3.2. O nitrogenază fără fier? Estimarea computațională a capacității complexelor de mangan și cobalt de a lega/activa N <sub>2</sub> .....	102
3.2.1. Configurația computațională pentru complexe Mn–N <sub>2</sub> și Co–N <sub>2</sub> cu medii de coordonare controlate .....	102
3.2.2. Caracteristici energetice și structurale ale modelelor Co–N <sub>2</sub> și Mn–N <sub>2</sub> .....	103
3.2.3. Activarea legăturii N–N și interacțiunile orbitale în modelele Mn și Co .....	105
3.2.4. Descompunerea energetică și efectele ligandului: perspective din analizele ETS-NOCV și EDA-SBL .....	110
3.3. Activarea catalitică a dinitrogenului prin catalizatori organo-metalici inspirați enzimatic .....	112
3.3.1. Prepararea fotocatalizatorilor – discuție și relevanță .....	113
3.3.2. Măsurători de reducere fotocatalitică a azotului (NRR) – discuție și relevanță .....	113
3.3.3. Analiza prin difracție de raze X (XRD) a fotocatalizatorilor .....	114
3.3.4. Analiza SEM–EDS a fotocatalizatorilor .....	116
3.3.5. Analiza TGA–DTG a fotocatalizatorilor .....	119
3.3.6. Izotermele de adsorbție–desorbție N <sub>2</sub> ale fotocatalizatorilor .....	120
3.3.7. Experimente electrochimice – Pregătirea electrozilor și măsurători LSV .....	121
3.3.8. Spectre UV–Vis de reflectanță difuză (DRS) ale fotocatalizatorilor .....	124
3.3.9. Spectroscopia fotoelectronică de raze X (XPS) și rezonanța paramagnetică electronică (EPR) ....	125
3.3.10. Eficiența fotocatalitică a reacției de reducere a azotului (NRR) .....	127
3.3.11. Analize DFT ale intermediarilor Fe și Co în reducerea și oxidarea catalitică a N <sub>2</sub> .....	131
3.3.12. Concluzii generale și implicații academice .....	133
4. Viziune, inovație și excelență: sinteza unui parcurs științific strategic în cataliza eterogenă” ....	135
Bibliografie .....	138

## **Capitolul 1 - Procese catalitice eterogene pentru valorificarea biomasei: hidrotratarea bio-uleiului și hidroconversia derivaților furfurilici**

Capitolul 1 abordează una dintre cele mai actuale teme ale ingineriei chimice moderne: valorificarea biomasei prin procese catalitice eterogene, în scopul obținerii de compuși chimici și carburanți sustenabili. Într-o lume aflată în plină tranziție energetică, biomasa reprezintă singura sursă regenerabilă de carbon capabilă să înlocuiască, măcar parțial, resursele fosile. În acest context, cataliza eterogenă oferă instrumentul ideal pentru transformarea selectivă a materiilor prime biologice în produse energetice curate, prin mecanisme controlate la nivel molecular.

Cercetarea desfășurată în acest capitol explorează două direcții complementare, aflate în continuitate logică: (i) hidrotratarea bio-uleiurilor obținute prin piroliza digestatului, ca proces de upgrading destinat reducerii conținutului de oxigen și creșterii stabilității termice și energetice a produselor, și (ii) hidroconversia derivaților furfurilici, cu scopul obținerii de compuși platformă alcool furfurilic, 2-metilfuran, tetrahydrofuran utilizabili ca intermediari pentru biocombustibili și produse chimice verzi.

Această dublă abordare reflectă intenția autorului de a dezvolta un cadru catalitic unitar, bazat pe aceeași logică a corelării proprietăților acide, texturale și redox ale materialelor cu performanța catalitică, dar aplicat la sisteme diferite de materii prime regenerabile.

Studiul pleacă de la constatarea că bio-uleiul rezultat din piroliza biomasei fie vegetală, fie derivată din deșeuri agroalimentare sau digestate anaerobe este un amestec extrem de complex, conținând acizi carboxilici, cetone, alcooli, compuși fenolici și carbohidrați descompuși. Această compoziție, bogată în oxigen (30–50% în masă), conferă bio-uleiului o densitate mare, o instabilitate termică și o aciditate ridicată, făcându-l impropriu pentru utilizare directă ca și combustibil. Hidrotratarea (HDO *hydrodeoxygenation*) este, astfel, procesul cheie de valorificare, prin care oxigenul este eliminat sub formă de apă, iar compușii oxigenați sunt transformați în hidrocarburi și derivați saturați, apropiați de compoziția motorinei sau a benzinei.

În lucrare, această reacție este investigată pe o serie de catalizatori CoMo și NiMo suportati pe  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și suporturi hibride  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–HMS (silice mezoporoasă) și  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, optimizate pentru a obține un echilibru între aciditate și accesibilitate poroasă. Suporturile mezoporoase asigură o difuzie superioară a moleculelor mari din bio-ulei, în timp ce dopajul cu oxizi de niobiu reglează densitatea și forța centrelor acide de tip Lewis și Brønsted.

Rezultatele obținute prin caracterizare (BET, FTIR, TPD, XRD, XPS) indică o scădere controlată a suprafeței specifice după impregnarea metalică (de la 308 la 270 m<sup>2</sup>/g), dar o creștere a densității centrelor acide și a distribuției porilor mezoporoși activi. FTIR-ul cu piridină confirmă creșterea numărului de situri Lewis (~97 μmol/cm<sup>2</sup>) și echilibrarea raportului Lewis/Brønsted în jurul valorii 4:1, ceea ce se traduce printr-o capacitate superioară de activare a compușilor carbonilici și a alcoolilor prezenți în bio-ulei.

Testele catalitice, efectuate într-un reactor tubular cu strat fix, arată o creștere semnificativă a performanței pentru catalizatorii CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Astfel, conversia totală a fracției oxigenate a depășit 90%, conținutul de oxigen al bio-uleiului fiind redus de la 37% la 7–8%, iar densitatea produsului lichid scăzând de la 1,12 la 0,87 g/cm<sup>3</sup>. Puterea calorifică a crescut cu aproximativ 35%, confirmând transformarea substanțială a oxigenaților în hidrocarburi.

Analiza cromatografică (GC-MS) a produselor a arătat formarea predominantă a hidrocarburilor alifatică (≈ 42%), urmate de compuși ciclici și aromatici (≈ 27%) și de o fracție reziduală de compuși fenolici și acizi carboxilici (<10%). Randamentul global în produs lichid a depășit 70%, ceea ce indică eficiența ridicată a catalizatorului, stabilit și confirmat de analizele repetate pe parcursul a cinci cicluri consecutive de reacție.

Pe plan mecanistic, reacțiile de hidrotratere sunt descrise printr-o succesiune de etape: adsorbția moleculelor oxigenate pe siturile Lewis, activarea legăturilor C=O, hidrogenarea intermediarilor și eliminarea oxigenului sub formă de H<sub>2</sub>O. Prezența Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sporește densitatea acestor situri și favorizează formarea fazelor sulfidice active (CoMoS), menținând o reactivitate constantă în timp. Se demonstrează, de asemenea, că aciditatea excesivă conduce la formarea subproduselor rezinoase și la cocsificare, motiv pentru care reglarea echilibrului Lewis/Brønsted este crucială.

În paralel, studiul dedicat hidroconversiei derivaților furfurilici extinde domeniul de aplicare al sistemelor catalitice. Furfuralul și 5-hidroximetilfurfuralul (HMF), obținute din hemiceluloză și celuloză, sunt molecule cheie pentru producerea de biocombustibili de generația a doua. Catalizatorii CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HMS au demonstrat conversii de până la 95% pentru furfural, cu selectivități de peste 75% către alcool furfurilic și 2-metilfuran. Aceste rezultate, obținute la temperaturi moderate (250–300 °C) și presiuni reduse (2–4 MPa H<sub>2</sub>), confirmă posibilitatea înlocuirii catalizatorilor nobililor scumpi (Pt, Ru) cu sisteme bazate pe metale comune, bine structurate și stabilizate pe suporturi mezoporoase.

Analizele GC-MS și FTIR au confirmat traseul reacțional predominant: reducerea grupării carbonilice a furfuralului la alcool furfurilic, urmată de dehidratare și rearanjare spre 2-metilfuran. De asemenea, s-a evidențiat că sistemele dopate cu Nb sau Ti favorizează reacțiile de hidrogenare selectivă datorită creșterii densității de situri redox, care participă simultan la transferul de electroni și la activarea hidrogenului molecular.

Un element de noutate îl constituie compararea directă între catalizatorii sulfidici și cei oxizi, în scopul de a evalua fezabilitatea funcționării sistemelor nesulfurate în procesele de hidrotratare. S-a observat că, deși activitatea catalizatorilor oxizi este mai redusă la temperaturi scăzute, aceștia prezintă o stabilitate superioară în medii apoase, ceea ce îi recomandă pentru procese de bio-upgrading în condiții blânde. Această direcție de cercetare deschide calea dezvoltării de catalizatori hibridi redox acid, capabili să funcționeze eficient fără prezența sulfurii, reducând astfel impactul asupra mediului.

Coroborând datele de caracterizare și performanță, capitolul propune un set de indicatori catalitici generali: (1) corelația dintre suprafața specifică și dispersia fazelor active, (2) echilibrul între densitatea siturilor Lewis și Brønsted, (3) stabilitatea texturală la cicluri repetate și (4) selectivitatea la compuși saturați. Acești parametri constituie o bază metodologică transferabilă către alte sisteme de conversie a biomasei, asigurând o abordare sistematică pentru proiectarea catalizatorilor de nouă generație.

Prin rezultatele sale, capitolul demonstrează fezabilitatea unor „ferestre catalitice” pentru resurse regenerabile, în care performanța catalitică poate fi atinsă fără a compromite sustenabilitatea. Această lucrare oferă o viziune coerentă asupra modului în care nanostructura materialului, aciditatea controlată și morfologia poroasă pot fi combinate pentru a transforma un bio-reziduu instabil într-un produs energetic valoros.

Contribuțiile științifice ale acestui capitol sunt remarcabile: dezvoltarea de catalizatori  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  cu proprietăți optimizate, demonstrarea rolului critic al niobiului în creșterea activității catalitice și stabilității, validarea mecanismelor Langmuir–Hinshelwood pentru reacțiile de hidrotratare, precum și corelarea parametrică dintre proprietățile fizico-chimice și performanța catalitică. Prin aceste realizări, autorul contribuie la definirea unui cadru științific solid pentru valorificarea biomasei prin cataliză eterogenă, oferind un model experimental transferabil pentru viitoarele procese industriale de chimie verde.

## **Capitolul 2 - Nanocataliză pentru valorificarea produselor secundare: acetalizarea, acetilarea și carbonatarea glicerolului**

Capitolul 2 al tezei de abilitare deschide o perspectivă inovatoare asupra transformării catalitice a subproduselor provenite din industria biodieselului, având ca obiectiv principal valorificarea glicerolului un reziduu abundent, dar insuficient utilizat prin reacții catalitice controlate, capabile să genereze solvenți ecologici, aditivi industriali și precursori de polimeri verzi. Această direcție de cercetare, aflată la intersecția dintre chimia mediului, nanocataliză și ingineria proceselor, contribuie semnificativ la economia circulară, transformând o problemă de gestionare a deșeurilor într-o oportunitate științifică și tehnologică.

Lucrarea integrează trei clase fundamentale de reacții: acetalizarea, acetilarea și carbonatarea glicerolului, fiecare oferind rute distincte de valorificare a acestei materii prime. Din perspectivă mecanistică, toate aceste transformări se bazează pe activarea selectivă a grupărilor hidroxilice ale glicerolului și pe controlul acidității catalizatorului, parametru cheie în determinarea randamentelor și selectivităților.

În prima parte, autorul propune o analiză detaliată a reacției de acetalizare a glicerolului cu benzaldehidă, proces condus de catalizatori acizi solizi pe bază de heteropoliacizi suportati pe silice mezoporoasă (HMS) sau  $\text{SiO}_2$  functionalizat, în care densitatea și natura centrelor acide (Lewis și Brønsted) controlează echilibrul între formarea produsului de reacție glicerol formal și apariția produselor secundare. Caracterizarea acestor materiale prin FTIR, XRD, BET și TPD-DEA relevă o corelație directă între suprafața specifică, distribuția porilor și activitatea catalitică. Sistemele testate prezintă izoterme de tip IV, histerezis H1 și o textură mezoporoasă bine definită, ceea ce facilitează difuzia moleculelor de glicerol, în mod normal vâscoase și slab volatile.

Catalizatorii  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HPW}$  au atras o atenție specială datorită caracterului lor feromagnetic, care permite separarea ușoară din mediul reacțional și reutilizarea multiplă fără pierderea activității. După cinci cicluri consecutive, scăderea conversiei nu a depășit 5%, confirmând stabilitatea structurală a heteropoliacidului ancorat și rezistența la lixiviere. Conform analizei GC-MS, reacțiile de acetalizare ating conversii de peste 90% și selectivități de 85% spre produsul principal, subliniind eficiența acestor catalizatori pentru aplicații de tip „solvenți verzi”.

În continuare, lucrarea explorează acetilarea catalitică a glicerolului cu acid acetic, o reacție industrial relevantă, care generează mono-, di- și triacetine compuși utilizați ca plastifianți, aditivi pentru combustibili sau intermediare în sinteza chimică. Catalizatorii testați sunt

nanomateriale spinelice pe bază de  $\text{SnFe}_2\text{O}_4$ , sintetizate prin co-precipitare controlată și calcinație la  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Analizele XRD au confirmat formarea fazei pure spinelice, cu dimensiuni nanocristaline (20–35 nm), iar spectroscopia FTIR a arătat prezența vibrațiilor caracteristice legăturilor Fe–O și Sn–O, indicând o interacțiune puternică între cationii metalici.

Proprietățile acide ale acestor materiale, evaluate prin FTIR cu piridină, au demonstrat un echilibru valoros între siturile acide Lewis și Brønsted, favorabil reacțiilor de esterificare. Acest echilibru, împreună cu stabilitatea structurală ridicată, a permis obținerea unor randamente excepționale: conversia glicerolului a depășit 95%, cu selectivități spre diacetină și triacetină de 63% și respectiv 31%. Aceste rezultate, raportate în revista *ChemEngineering* (2025), validează sistemul  $\text{SnFe}_2\text{O}_4$  drept un catalizator promițător pentru procesele industriale de valorificare a glicerolului, oferind un compromis optim între activitate, selectivitate și cost.

Analiza termică (TGA-DTG) a catalizatorilor a arătat o stabilitate excelentă până la  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , fără pierderi majore de masă, confirmând rezistența materialului la condițiile reactive. În plus, testele de reciclare au demonstrat posibilitatea reutilizării catalizatorului pentru minimum șase cicluri succesive, cu o reducere a activității sub 10%, ceea ce consolidează avantajul economic al sistemului.

O secțiune importantă a capitolului este dedicată reacției de carbonatare a glicerolului, proces cu relevanță strategică pentru captarea și utilizarea  $\text{CO}_2$ . Glicerolul reacționează cu dioxidul de carbon în prezența catalizatorilor bazici sau amfoteri, rezultând glicerol carbonat (GC), un compus de mare interes în sinteza polimerilor biodegradabili și în industria electronică. Autorul propune utilizarea de catalizatori pe bază de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  dopat cu metale tranziționale (Zn, Fe, Cu) și oxizi binari ( $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO-CeO}_2$ ), care combină proprietăți bazice moderate cu stabilitate termică și chimică ridicată.

Rezultatele experimentale demonstrează conversii de 80–85% și selectivități peste 90% spre glicerol carbonat, la temperaturi de  $150\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$  și presiuni moderate de  $\text{CO}_2$  (3–5 MPa). FTIR-ul reacțional indică formarea intermediarului carbonat ciclic prin activarea grupării hidroxilice a glicerolului pe siturile bazice și inserția nucleofilică a  $\text{CO}_2$ . Activitatea catalizatorilor este corelată cu densitatea de situri bazice moderate, măsurată prin titrare cu  $\text{CO}_2$  și confirmată prin analiza de termodesorbție.

În plus, cercetarea integrează un studiu de optimizare a proceselor prin design experimental de tip Box–Behnken, în care variabilele (temperatura, raportul molar și timpul de

reacție) sunt ajustate pentru maximizarea randamentului. Modelul matematic rezultat evidențiază o dependență parabolică a conversiei de temperatură și o interacțiune sinergică între parametrii termici și molari. Această metodologie demonstrează capacitatea autorului de a utiliza instrumente moderne de modelare statistică pentru controlul proceselor catalitice complexe.

O dimensiune de originalitate o constituie caracterul multidimensional al abordării, care leagă sinteza materială de performanța reactivă, iar reacția de laborator de implicațiile industriale. Prin caracterizările multi-tehnice și prin analiza comparativă între sistemele acide și bazice, lucrarea oferă un tablou complet al reacțiilor de valorificare a glicerolului, în care natura centrelor active și morfologia nanometrică sunt factori determinanți pentru selectivitate.

Pe plan conceptual, capitolul propune ideea de „design nanocatalitic orientat funcțional”, în care arhitectura materialului este adaptată reacției țintă: catalizatori acizi pentru acetalizare și acetilare, respectiv baze pentru carbonatare. Această abordare direcționată reduce risipa de resurse, crește randamentele și contribuie la sustenabilitatea proceselor.

Prin integrarea tuturor rezultatelor, autorul formulează un cadru coerent pentru valorificarea catalitică a glicerolului în economia circulară, unde fiecare reacție acetalizare, acetilare, carbonatare este o piesă a aceluiași puzzle: transformarea completă a unei resurse secundare în produse cu valoare adăugată.

Capitolul 2 reprezintă o demonstrație de maturitate științifică și de sinteză interdisciplinară, în care chimia materialelor, analiza catalitică și ingineria proceselor sunt integrate într-o viziune comună. Prin dezvoltarea de catalizatori nanostructurați cu proprietăți reglabile și prin aplicarea principiilor de chimie verde și eficiență energetică, autorul contribuie la crearea unui nou model de cercetare aplicată, în care impactul științific și cel economic se completează reciproc. Rezultatele acestui capitol, publicate în reviste Q1–Q2 (*ChemEngineering, Catalysts, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*), confirmă recunoașterea internațională a contribuțiilor și consolidează profilul autorului ca cercetător capabil să conducă proiecte avansate în domeniul catalizei sustenabile.

### **Capitolul 3 - Activarea moleculelor mici la centre metalice: integrarea modelării computaționale (DFT, ETS-NOCV, AIMD) cu validarea experimentală pe catalizatori nano-structurați ( $\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3 / \text{NO}_2^-$ )**

Capitolul 3 al tezei de abilitare marchează punctul culminant al întregii lucrări, reunind într-o abordare unitară două dimensiuni complementare ale cercetării moderne: modelarea computațională avansată și validarea experimentală pe sisteme nanocatalitice reale. Într-o manieră interdisciplinară remarcabilă, autorul explorează mecanismele fundamentale prin care molecule mici, aparent inerte precum dinitrogenul ( $\text{N}_2$ ), dioxidul de carbon ( $\text{CO}_2$ ) și hidrogenul ( $\text{H}_2$ ) pot fi activate la temperaturi și presiuni moderate, folosind materiale inspirate din biocataliză și din structura enzimelor naturale.

Tema centrală a capitolului, activarea moleculei de  $\text{N}_2$ , are o relevanță științifică excepțională: fixarea catalitică a azotului rămâne una dintre cele mai provocatoare reacții din chimia modernă, fiind legată direct de sinteza amoniacului proces de importanță vitală pentru agricultură și industrie. În timp ce procesul Haber-Bosch, utilizat industrial de peste un secol, necesită condiții extreme (peste 400 °C și 200 bar), cercetarea de față demonstrează că printr-un design nanocatalitic rațional și printr-o înțelegere profundă a electronicii de legătură, aceste reacții pot fi reproduse în condiții blânde, apropiate de cele ambientale.

Partea teoretică a capitolului este fundamentată pe metode DFT (Density Functional Theory) combinate cu ETS-NOCV (Energy Decomposition Analysis Natural Orbital for Chemical Valence) și AIMD (Ab initio Molecular Dynamics), permițând analiza precisă a interacțiilor metal ligand și a mecanismelor de activare a moleculelor  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2$  la nivel electronic. Prin aceste metode, autorul a construit o serie de modele moleculare reprezentând complexe ale metalelor tranziționale (Fe, Mn, Co) în diverse stări de oxidare și coordonare, simulând comportamentul acestora în condiții similare cu cele din centrele active ale nitrogenazelor.

Rezultatele calculului electronic arată că speciile de Fe(0) și Fe(I) au cea mai mare capacitate de stabilizare și activare a moleculei  $\text{N}_2$ , datorită caracterului lor electron-donator pronunțat și a suprapunerii orbitale eficiente între orbitalii d ai metalului și orbitalii  $\pi^*$  ai moleculei  $\text{N}_2$ . În contrast, complexe Mn și Co prezintă o activitate mai redusă: Mn(0/I) este capabil să lege  $\text{N}_2$ , dar transferul de sarcină este incomplet, iar Co(II) tinde să favorizeze reacții de oxidare spre nitriți ( $\text{NO}_2^-$ ) în locul reducerii la  $\text{NH}_3$ . Aceste observații sunt confirmate prin analiza ETS-NOCV,

care descompune energia totală de interacțiune în componentele sale de polarizare, schimb și transfer de sarcină, demonstrând că interacția Fe–N<sub>2</sub> este dominată de o componentă de tip  $\sigma$ -donație și  $\pi$ -retrodonație, similară cu cea observată în enzima naturală nitrogenază.

Într-o manieră elegantă, autorul corelează aceste rezultate teoretice cu experimentele efective de activare catalitică desfășurate pe materiale nanostructurate: Fe<sup>0</sup>@CNTs, Fe<sup>0</sup>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Co<sup>0</sup>@CNTs și Ti–Fe–Mg oxizi. Caracterizarea acestor catalizatori prin XRD, BET, TEM, XPS și EPR confirmă prezența particulelor metalice ultrafine (3–10 nm), stabilizate pe suporturi conductive de carbon sau oxidice. Aceste materiale oferă un ansamblu ideal pentru studierea fenomenelor de activare, combinând centre metalice reduse (care furnizează electroni pentru legătura N≡N) cu suporturi cu rol de „navă electronică” (care mediază transferul de sarcină).

Rezultatele experimentale de fotoreducere a N<sub>2</sub> în condiții blânde (T = 25–40 °C, P = 1 bar, sub iradiere UV-vis) sunt remarcabile: catalizatorul Fe<sup>0</sup>@CNTs a atins un randament de ~756  $\mu\text{mol NH}_3/\text{g\_cat}\cdot\text{h}$ , în timp ce sistemul Co<sup>0</sup>@CNTs a produs predominant nitriți (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), cu o selectivitate clar diferențiată între cei doi metali. Această bifurcație selectivă, confirmată și prin modelare DFT, demonstrează că distribuția densității electronice în jurul centrului metalic determină calea preferențială de reacție — reducere totală spre NH<sub>3</sub> pentru Fe, respectiv oxidare parțială pentru Co.

Analiza XPS a arătat o predominanță a speciilor Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>0</sup> și Co<sup>2+</sup>/Co<sup>0</sup> la suprafață, iar datele EPR au evidențiat existența centrelor paramagnetice active asociate cu transferul de electroni către moleculele de azot. Morfologia observată prin TEM relevă particule sferice fine, uniform distribuite pe suprafața nanotuburilor, cu o dispersie excelentă datorată interacțiunii  $\pi$ – $\pi$  între structura suportului carbonic și metalul activ.

În paralel, autorul extinde studiul către activarea CO<sub>2</sub>, analizând modul în care oxizii mixti de tip Ti–Fe–Mg pot reduce CO<sub>2</sub> la CO și formiat, prin mecanisme fotoinduse. Aici, combinația între band gap-ul moderat al TiO<sub>2</sub> (3,1 eV) și proprietățile redox ale Fe și Mg permite un echilibru între absorbția luminii și transferul de electroni, rezultând o activitate fotochimică ridicată. Rezultatele experimentale arată randamente de 61% pentru formiat și 24% pentru CO, confirmând eficiența sistemului în condiții blânde, fără co-catalizatori nobil.

Pe plan computațional, aceste rezultate sunt raționalizate prin analiza curbelor potențialului de energie liberă ( $\Delta G$ ) obținute prin DFT pentru diferitele etape ale reducerii CO<sub>2</sub>. Bariera de activare pentru formarea intermediarului CO<sub>2</sub><sup>-</sup> adsorbit este mai scăzută cu 0,23 eV

pentru sistemele dopate cu Fe față de cele nedopate, explicând creșterea reactivității observate experimental.

Integrarea dintre modelare și experiment reprezintă unul dintre cele mai solide puncte ale capitolului. Prin suprapunerea rezultatelor teoretice și experimentale, autorul reușește să definească o „hartă” completă a activării moleculelor mici, în care fiecare componentă a sistemului metalul, suportul, morfologia, distribuția electronică are un rol clar identificabil. Această viziune unificată face posibilă nu doar explicarea rezultatelor obținute, ci și predicția performanței altor sisteme catalitice înainte de sinteză, economisind timp și resurse.

De asemenea, autorul pune accent pe dimensiunea bioinspirată a cercetării: compararea complexelor Fe–S–C cu structurile enzimei nitrogenază evidențiază similitudini izbitoare între modul de activare al N<sub>2</sub> în natură și cel obținut în aceste materiale sintetice. Analizele ETS-NOCV arată că fluxul electronic dintre metal și N<sub>2</sub> urmează un mecanism de tip back-donation  $\pi^*$ , exact ca în centrele [Fe–Mo–S] naturale. Astfel, cercetarea aduce o contribuție esențială la domeniul emergent al catalizei biomimetice, sugerând că ingineria chimică poate reproduce, și chiar depăși, eficiența proceselor biologice.

Din punct de vedere al relevanței, aceste rezultate depășesc sfera teoretică. Ele oferă o bază solidă pentru dezvoltarea de procese verzi de fixare a azotului, care ar putea înlocui parțial procesul Haber–Bosch, reducând consumul energetic global. În plus, metodologia propusă integrarea calculului DFT cu analiza experimentală este transferabilă la alte sisteme de interes industrial, precum reducerea CO<sub>2</sub> sau scindarea H<sub>2</sub>O, consolidând conceptul de „cataliză asistată computațional”.

Contribuțiile majore ale capitolului pot fi sintetizate astfel:

1. dezvoltarea unui cadru de modelare moleculară DFT/ETS-NOCV pentru studiul activării moleculelor mici;
2. demonstrarea experimentală a activării N<sub>2</sub> pe catalizatori Fe<sup>0</sup>@CNTs și Fe<sup>0</sup>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, cu randamente comparabile celor raportate în literatură internațională;
3. validarea corelației între densitatea de stare electronică a metalului și calea selectivă de reacție (NH<sub>3</sub> vs. NO<sub>2</sub><sup>-</sup>);
4. elaborarea unui model bioinspirat care reproduce funcția cofactorului FeMo natural;

5. publicarea rezultatelor în reviste internaționale Q1–Q2 (*Journal of Coordination Chemistry, Polyhedron, Applied Sciences, The Journal of Physical Chemistry C*).

În concluzie, Capitolul 3 oferă o demonstrație completă de competență interdisciplinară și viziune integratoare, reușind să unească teoria, simularea și experimentul într-un singur cadru logic. Prin abordarea sa complexă, autorul confirmă capacitatea de a conduce cercetări de vârf în domeniul catalizei și de a contribui semnificativ la dezvoltarea științifică internațională în direcția proceselor chimice sustenabile, în care moleculele simple ale naturii devin surse de energie și materie pentru viitor.

### **Concluzii și contribuții originale**

Teza de abilitare intitulată „*Cataliză eterogenă și nanocataliză pentru procese chimice sustenabile: optimizare experimentală și modelare computațională avansată în dezvoltarea sistemelor catalitice inovatoare*” reprezintă o sinteză coerentă și evolutivă a parcursului științific al autorului, configurând un demers interdisciplinar care unește ingineria chimică, chimia materialelor, știința catalizei și modelarea computațională. Fiecare capitol, în structura sa, nu este doar o etapă de cercetare, ci o treaptă de construcție conceptuală în jurul unei idei centrale: cum pot fi proiectate și optimizate sistemele catalitice astfel încât să transforme reacții energetice dificile în procese selective, eficiente și prietenoase cu mediul.

1. O primă concluzie generală se referă la unitatea metodologică a întregii lucrări. De la cataliza eterogenă clasică aplicată în hidrotratarea (HDO), până la nanocataliză și la modelarea DFT a activării moleculelor mici, cercetarea se bazează pe aceeași logică fundamentală: corelarea proprietăților fizico-chimice ale materialului cu performanța catalitică. Autorul a demonstrat că performanța unui sistem catalitic nu este rezultatul unui singur parametru — ci a unui ansamblu dinamic de factori interdependenți: textura suportului, natura centrelor acide și redox, distribuția fazelor metalice, densitatea siturilor active și mobilitatea speciilor adsorbite. Prin combinarea tehnicilor experimentale (BET, XRD, XPS, TPD, FTIR, TEM, GC-MS) cu analizele computaționale (DFT, ETS-NOCV, AIMD), lucrarea reușește să construiască o viziune multi-nivel asupra catalizei — de la atom la proces.

2. Capitolul 1 a extins logica experimentului către domeniul energiei regenerabile, demonstrând că procesele catalitice pot fi adaptate pentru conversia biomasei în fracții energetice

curate. Hidrotratarea bio-uleiurilor obținute prin piroliza digestatului și hidroconversia derivaților furfurilici au arătat că sistemele CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pot înlocui cu succes catalizatorii nobilici scumpi, asigurând conversii ridicate (90–95%) și selectivități controlabile. Lucrarea a adus dovezi experimentale asupra relației directe dintre structura poroasă, forța centrelor acide și stabilitatea catalizatorului, confirmând că performanța maximă se obține nu la aciditate extremă, ci la un echilibru fin Lewis/Brønsted. Această cercetare oferă o bază metodologică pentru proiectarea viitoarelor sisteme catalitice pentru biocombustibili de generația a doua, fiind deja preluată și citată în literatură internațională.

3. Capitolul 2 a marcat trecerea de la macro- la nano-ingineria catalizatorilor, introducând conceptul de nanocataliză funcțională în procesele de valorificare a glicerolului, coprodusul dominant al industriei biodieselului. Prin reacțiile de acetalizare, acetilare și carbonatare, glicerolul a fost transformat în solvenți ecologici (glicerol formal, triacetină, glicerol carbonat), folosind catalizatori magnetici, oxizi bifuncționali și heteropoliacizi suportati. Un rezultat notabil îl constituie utilizarea sistemului SnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ca nanocatalizator de înaltă performanță, care a atins conversii >95% și selectivități ridicate spre diacetină/triacetină, fiind caracterizat printr-un echilibru optim între aciditate hard/soft. Totodată, implementarea metodologiei Box–Behnken DoE a permis optimizarea multivariațională a parametrilor de reacție, demonstrând maturitatea autorului în integrarea metodelor statistice cu analiza fizico-chimică. Publicarea rezultatelor în reviste Q2 (*ChemEngineering, Catalysts, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*) confirmă recunoașterea internațională a contribuțiilor sale și relevanța pentru domeniul catalizei verzi.

4. Capitolul 3, nucleul conceptual al tezei, îmbină teoria și experimentul într-o sinteză remarcabilă. Modelarea DFT/ETS-NOCV/AIMD a permis analiza profundă a interacțiunilor dintre centrele metalice (Fe, Mn, Co) și moleculele N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>. Rezultatele au arătat că speciile Fe(0)/Fe(I) sunt cele mai eficiente pentru activarea N<sub>2</sub>, datorită transferului optim de sarcină și a unei retrodonații  $\pi^*$  pronunțate. Aceste predicții teoretice au fost confirmate prin experimente de fotoreducere a N<sub>2</sub> pe catalizatori Fe<sup>0</sup>@CNTs și Fe<sup>0</sup>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, care au atins performanțe record (~756  $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ ). Corelarea dintre distribuția electronică a metalului și calea selectivă de reacție (NH<sub>3</sub> vs. NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) a fost dovedită atât computațional, cât și experimental, iar analogia cu cofactorul enzimatic FeMo a consolidat dimensiunea bioinspirată a cercetării. Acest demers

interdisciplinar confirmă potențialul de cataliză biomimetică ca direcție strategică pentru sinteza amoniacului la condiții blânde și pentru procesele foto(electro)catalitice sustenabile.

### **Contribuții originale**

1. Elaborarea unui model cinetic bifuncțional Langmuir–Hinshelwood, capabil să descrie reacțiile competitive de hidrogenare/dehidrogenare.
2. Proiectarea unor catalizatori feromagnetici pe bază de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HPW}$ , reutilizabili și eficienți pentru acetalizarea glicerolului.
3. Demonstrarea activării catalitice a moleculei de  $\text{N}_2$  pe nanomateriale  $\text{Fe}^0@\text{CNTs}$  și  $\text{Fe}^0@g\text{-C}_3\text{N}_4$  la condiții moderate, cu randamente ridicate în  $\text{NH}_3$ .
4. Integrarea metodelor DFT/ETS-NOCV cu validarea experimentală, creând un model complet de analiză multi-nivel a catalizei.
5. Aplicarea conceptului de chimie verde prin conversia biomasei și a produselor secundare în compuși cu valoare adăugată.
6. Publicarea a 37 de articole ISI, dintre care 16 ca prim autor și 9 ca autor corespondent, cu un factor de impact cumulat de peste 58 și peste 250 de citări în baza SCOPUS.

În ansamblu, teza de abilitare demonstrează nu doar o acumulare de rezultate științifice, ci o viziune integratoare și matură asupra catalizei moderne. Autorul a reușit să transforme conceptele fundamentale de cataliză eterogenă într-un cadru universal aplicabil, care pornește de la rafinarea clasică și ajunge până la activarea biomimetică a moleculelor mici. Această lucrare definește un profil științific complet: cercetător capabil să proiecteze, să optimizeze, să modeleze și să valideze procese complexe, în armonie cu principiile dezvoltării durabile și cu nevoile reale ale industriei chimice contemporane.

Prin contribuțiile sale, autorul își confirmă deplin competențele științifice și profesionale pentru îndrumarea cercetării doctorale în domeniul ingineriei chimice și pentru consolidarea unei școli românești moderne de cataliză și nanocataliză aplicată în procese chimice sustenabile.



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII  
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIESTI

B-dul. București nr. 39, 100680, Ploiești, România, [www.upg-ploiesti.ro](http://www.upg-ploiesti.ro)

Telefon +40 244 573 171

Fax +40 244 575 847



## SUMMARY HABILITATION THESIS

Heterogeneous and Nanocatalysis for Sustainable Chemical Processes:  
Experimental Optimization and Advanced Computational Modeling in  
the Development of Innovative Catalytic Systems

Dr. Eng. Chem. Rami A DOUKEH

Ploiesti  
2026

## **Chapter 1. Heterogeneous Catalytic Processes for Biomass Valorization: Hydrotreating of Bio-Oils and Hydroconversion of Furfural Derivatives**

Chapter 1 addresses one of the most current and dynamic topics in modern chemical engineering – the valorization of biomass through heterogeneous catalytic processes, aiming to obtain sustainable chemical compounds and clean fuels. In a world undergoing an active energy transition, biomass remains the only renewable source of carbon capable of partially replacing fossil resources. Within this context, heterogeneous catalysis provides the ideal tool for the selective transformation of biological raw materials into clean energy products through mechanisms controlled at the molecular level.

The research presented in this chapter explores two complementary and logically connected directions: (i) the hydrotreating of bio-oils obtained by pyrolysis of digestate, as an upgrading process intended to reduce oxygen content and enhance the thermal and energy stability of the products; and (ii) the hydroconversion of furfural derivatives, with the goal of producing platform molecules such as furfuryl alcohol, 2-methylfuran, and tetrahydrofuran, which are valuable intermediates for biofuels and green chemicals.

This dual approach reflects the author's intention to develop a unified catalytic framework based on the same logic of correlating the acidic, textural, and redox properties of materials with their catalytic performance – but applied to different systems derived from renewable feedstocks.

The study begins with the observation that bio-oil obtained from biomass pyrolysis – whether of plant origin or derived from agro-food waste or anaerobic digestate – is an extremely complex mixture containing carboxylic acids, ketones, alcohols, phenolic compounds, and decomposed carbohydrates. This composition, rich in oxygen (30–50% by mass), gives the bio-oil high density, thermal instability, and strong acidity, making it unsuitable for direct use as fuel. Hydrotreating (HDO – hydrodeoxygenation) thus becomes the key valorization process, in which oxygen is removed as water and oxygenated compounds are transformed into hydrocarbons and saturated derivatives resembling diesel or gasoline fractions.

In this work, the reaction was investigated using a series of CoMo and NiMo catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and hybrid supports  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–HMS (mesoporous silica) and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, optimized to achieve a balance between acidity and pore accessibility. Mesoporous supports ensure superior diffusion for the large molecules present in bio-oil, while niobium oxide doping regulates the density and strength of Lewis and Brønsted acid sites.

Characterization results (BET, FTIR, TPD, XRD, XPS) indicated a controlled decrease in specific surface area after metal impregnation (from 308 to 270 m<sup>2</sup>/g), but an increase in the density of acid centers and in the distribution of active mesopores. Pyridine-adsorbed FTIR confirmed the increase in the number of Lewis sites (~97 μmol/cm<sup>2</sup>) and the balancing of the Lewis/Brønsted ratio around 4:1, resulting in a superior capacity to activate carbonyl and alcoholic compounds present in bio-oil.

Catalytic tests performed in a fixed-bed tubular reactor revealed a significant improvement in performance for CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. The total conversion of the oxygenated fraction exceeded 90%, reducing the oxygen content of the bio-oil from 37% to 7–8%, while the density of the liquid product decreased from 1.12 to 0.87 g/cm<sup>3</sup>. The heating value increased by approximately 35%, confirming the substantial transformation of oxygenates into hydrocarbons.

Gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS) analysis of the products revealed the predominant formation of aliphatic hydrocarbons (≈ 42%), followed by cyclic and aromatic compounds (≈ 27%), and a residual fraction of phenolics and carboxylic acids (< 10%). The overall yield in liquid products exceeded 70%, indicating high catalytic efficiency, confirmed by reproducible performance over five consecutive reaction cycles.

From a mechanistic standpoint, hydrotreating reactions proceed through successive stages: adsorption of oxygenated molecules on Lewis sites, activation of C=O bonds, hydrogenation of intermediates, and elimination of oxygen as H<sub>2</sub>O. The presence of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> increases the density of such sites and promotes the formation of active sulfide phases (CoMoS), maintaining constant reactivity over time. The study also demonstrates that excessive acidity leads to the formation of resinous by-products and coking, making the adjustment of the Lewis/Brønsted balance crucial.

In parallel, the study dedicated to the hydroconversion of furfural derivatives extends the application domain of catalytic systems. Furfural and 5-hydroxymethylfurfural (HMF), obtained from hemicellulose and cellulose, are key molecules for producing second-generation biofuels. CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HMS catalysts achieved conversions up to 95% for furfural, with selectivities above 75% toward furfuryl alcohol and 2-methylfuran. These results, obtained at moderate temperatures (250–300 °C) and low hydrogen pressures (2–4 MPa), confirm the possibility of

replacing expensive noble-metal catalysts (Pt, Ru) with well-structured, stabilized systems based on common transition metals supported on mesoporous materials.

GC-MS and FTIR analyses confirmed the main reaction pathway: reduction of the carbonyl group in furfural to furfuryl alcohol, followed by dehydration and rearrangement to 2-methylfuran. It was also observed that Nb- or Ti-doped systems promote selective hydrogenation reactions due to the increased density of redox sites that simultaneously facilitate electron transfer and molecular hydrogen activation.

A novel aspect of the study lies in the direct comparison between sulfided and oxide catalysts to evaluate the feasibility of non-sulfided systems in hydrotreating processes. Although oxide catalysts exhibit lower activity at low temperatures, they display superior stability in aqueous environments, making them suitable for bio-upgrading processes under mild conditions. This research direction paves the way for developing hybrid redox–acid catalysts capable of operating efficiently without sulfur, thereby reducing environmental impact.

By correlating the characterization and performance data, the chapter proposes a set of general catalytic indicators:

1. the correlation between specific surface area and active-phase dispersion,
2. the balance between the density of Lewis and Brønsted sites,
3. the textural stability over repeated cycles, and
4. selectivity toward saturated compounds.

These parameters form a methodological basis transferable to other biomass conversion systems, ensuring a systematic approach to designing next-generation catalysts.

Through its results, this chapter demonstrates the feasibility of establishing “catalytic windows” for renewable resources, wherein high catalytic performance can be achieved without compromising sustainability. The study provides a coherent vision of how nanostructure, controlled acidity, and pore morphology can be combined to transform an unstable bio-residue into a valuable energy product.

The scientific contributions of this chapter are significant: the development of optimized CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts; demonstration of niobium’s critical role in enhancing catalytic activity and stability; validation of Langmuir–Hinshelwood mechanisms for hydrotreating reactions; and parametric correlation between physicochemical properties and catalytic performance.

Through these achievements, the author contributes to defining a solid scientific framework for biomass valorization via heterogeneous catalysis, offering an experimental model transferable to future industrial green-chemistry processes.

## **Chapter 2. Nanocatalysis for the Valorization of Secondary Products: Glycerol Acetalization, Acetylation, and Carbonation**

Chapter 2 of the habilitation thesis opens an innovative perspective on the catalytic transformation of secondary products originating from the biodiesel industry, with the main objective of valorizing glycerol, an abundant but underutilized by-product, through controlled catalytic reactions capable of generating eco-friendly solvents, industrial additives, and precursors for green polymers. This research direction, situated at the intersection of environmental chemistry, nanocatalysis, and process engineering, contributes significantly to the principles of the circular economy, transforming a waste management challenge into a scientific and technological opportunity.

The work integrates three fundamental classes of reactions: acetalization, acetylation, and carbonation of glycerol, each providing distinct routes for valorizing this renewable resource. From a mechanistic standpoint, all these transformations are based on the selective activation of the hydroxyl groups of glycerol and on the controlled acidity of the catalyst, a key parameter in determining yields and selectivities.

In the first part, the author provides a detailed analysis of the acetalization of glycerol with benzaldehyde, a reaction catalyzed by solid acid catalysts based on heteropolyacids supported on mesoporous silica (HMS) or functionalized SiO<sub>2</sub>. The density and nature of acid sites (Lewis and Brønsted) govern the balance between the formation of the desired product, *glycerol formal*, and the generation of side products. Characterization of these materials by FTIR, XRD, BET, and TPD-DEA revealed a direct correlation between specific surface area, pore distribution, and catalytic activity. The tested systems exhibited type IV isotherms with H1 hysteresis and a well-defined mesoporous texture, facilitating the diffusion of viscous, low-volatility glycerol molecules within the catalytic network.

Particularly noteworthy are Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@HPW catalysts, which, due to their ferromagnetic nature, can be easily separated from the reaction medium and reused multiple times without loss of activity. After five consecutive reaction cycles, the decrease in conversion did not

exceed 5%, confirming both the structural stability of the anchored heteropolyacid and its resistance to leaching. According to GC-MS analyses, acetalization reactions achieved conversions above 90% and selectivities around 85% toward the main product, underlining the efficiency of these catalysts for “green solvent” applications.

The next section explores the catalytic acetylation of glycerol with acetic acid, an industrially relevant reaction that generates mono-, di-, and triacetins compounds used as plasticizers, fuel additives, and intermediates in fine chemical synthesis. The tested catalysts are spinel-type nanomaterials based on  $\text{SnFe}_2\text{O}_4$ , synthesized through controlled co-precipitation followed by calcination at 600 °C. XRD analyses confirmed the formation of a pure spinel phase with nanocrystalline sizes ranging between 20 and 35 nm, while FTIR spectroscopy showed the characteristic vibrations of Fe–O and Sn–O bonds, indicating a strong interaction between the metal cations.

The acidic properties of these materials, evaluated by pyridine-adsorbed FTIR, demonstrated a well-balanced distribution between Lewis and Brønsted acid sites, favoring esterification reactions. This balance, coupled with the high structural stability, allowed the achievement of exceptional catalytic yields: glycerol conversion exceeded 95%, with selectivities of 63% toward diacetin and 31% toward triacetin. These results, published in *ChemEngineering* (2025), validate  $\text{SnFe}_2\text{O}_4$  as a promising nanocatalyst for industrial glycerol valorization processes, offering an optimal compromise between activity, selectivity, and cost.

Thermogravimetric analysis (TGA-DTG) of the catalysts confirmed their excellent stability up to 700 °C, with no significant mass loss, indicating the material’s robustness under reaction conditions. Recycling tests further demonstrated the possibility of reusing the catalyst for at least six successive cycles, with activity loss below 10%, consolidating the economic advantage of the system.

A major section of the chapter focuses on the carbonation of glycerol, a process of strategic relevance for  $\text{CO}_2$  capture and utilization. In this reaction, glycerol reacts with carbon dioxide in the presence of basic or amphoteric catalysts to form glycerol carbonate (GC) a compound of great interest for the synthesis of biodegradable polymers and in the electronics industry. The author proposes the use of g- $\text{C}_3\text{N}_4$ -based catalysts doped with transition metals (Zn, Fe, Cu) and binary oxides ( $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO-CeO}_2$ ), which combine moderate basicity with high thermal and chemical stability.

Experimental results demonstrated conversions of 80–85% and selectivities exceeding 90% toward glycerol carbonate at temperatures of 150–180 °C and moderate CO<sub>2</sub> pressures (3–5 MPa). Reaction FTIR spectra indicated the formation of a cyclic carbonate intermediate through activation of the hydroxyl group on basic sites and nucleophilic insertion of CO<sub>2</sub>. The catalytic activity correlated directly with the density of moderate basic sites, determined by CO<sub>2</sub> titration and confirmed by temperature-programmed desorption (CO<sub>2</sub>-TPD).

In addition, the research integrates a process optimization study using a Box–Behnken design of experiments (DoE), where variables such as temperature, molar ratio, and reaction time were systematically adjusted to maximize yield. The resulting mathematical model revealed a parabolic dependence of conversion on temperature and a synergistic interaction between thermal and molar parameters. This methodology demonstrates the author’s ability to employ advanced statistical modeling tools for the precise control of complex catalytic processes.

One of the most original aspects of the chapter lies in its multidimensional approach, linking material synthesis to reactive performance, and laboratory-scale reactions to potential industrial implications. Through multi-technique characterizations and comparative analysis between acidic and basic systems, the study provides a comprehensive picture of glycerol valorization reactions, highlighting how the nature of active sites and nanometric morphology determine selectivity.

From a conceptual standpoint, the chapter proposes the idea of “functionally oriented nanocatalyst design,” in which the material architecture is specifically tailored to the target reaction acidic catalysts for acetalization and acetylation, and basic catalysts for carbonation. This targeted design approach reduces resource waste, enhances yields, and contributes to the sustainability of chemical processes.

By integrating all results, the author formulates a coherent framework for catalytic glycerol valorization within the circular economy, where each reaction acetalization, acetylation, and carbonation becomes a piece of the same puzzle: the complete transformation of a secondary resource into high-value products.

Chapter 3 stands as a demonstration of scientific maturity and interdisciplinary synthesis, wherein materials chemistry, catalytic analysis, and process engineering converge within a unified vision. By developing nanostructured catalysts with tunable properties and applying the principles of green chemistry and energy efficiency, the author contributes to the establishment of a new

model of applied research, where scientific innovation and industrial relevance coexist harmoniously.

The results of this chapter, published in Q1–Q2 journals (*ChemEngineering, Catalysts, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*), confirm international recognition of these contributions and strengthen the author's profile as a researcher capable of leading advanced projects in the field of sustainable catalysis.

### **Chapter 3. Activation of Small Molecules on Metal Centers: Integrating Computational Modeling (DFT, ETS-NOCV, AIMD) with Experimental Validation on Nanostructured Catalysts ( $\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3 / \text{NO}_2^-$ )**

Chapter 3 of the habilitation thesis marks the culmination of the entire scientific endeavor, bringing together in a unified approach two complementary dimensions of modern research: advanced computational modeling and experimental validation on real nanocatalytic systems. Through an exemplary interdisciplinary vision, the author explores the fundamental mechanisms by which small, seemingly inert molecules such as dinitrogen ( $\text{N}_2$ ), carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), and hydrogen ( $\text{H}_2$ ) can be activated under mild temperature and pressure conditions using materials inspired by biocatalysis and the architecture of natural enzyme systems.

The central theme of this chapter activation of the nitrogen molecule ( $\text{N}_2$ ) holds exceptional scientific relevance, as catalytic nitrogen fixation remains one of the most challenging and essential reactions in modern chemistry. It is directly related to ammonia synthesis, a process of vital importance for agriculture and the chemical industry. While the Haber–Bosch process, employed industrially for over a century, requires extreme conditions (above 400 °C and 200 bar), the present research demonstrates that, through rational nanocatalyst design and a profound understanding of electronic structure, such reactions can be replicated under significantly milder, near-ambient conditions.

The theoretical component of the chapter is grounded in Density Functional Theory (DFT) calculations combined with Energy Decomposition Analysis – Natural Orbital for Chemical Valence (ETS-NOCV) and Ab initio Molecular Dynamics (AIMD). This methodological framework enables precise analysis of metal–ligand interactions and the electronic mechanisms governing the activation of  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{H}_2$ . Using these tools, the author constructed a series of molecular models representing transition metal complexes (Fe, Mn, Co) in various oxidation and

coordination states, simulating their behavior under conditions similar to those found in the active sites of nitrogenase enzymes.

Electronic structure calculations revealed that Fe(0) and Fe(I) species possess the highest capability for stabilizing and activating N<sub>2</sub>, owing to their strong electron-donating character and efficient orbital overlap between the metal d orbitals and the  $\pi^*$  orbitals of N<sub>2</sub>. In contrast, Mn and Co complexes exhibit lower activity: Mn(0/I) species can bind N<sub>2</sub> but show incomplete charge transfer, while Co(II) species tend to favor oxidation pathways toward nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) rather than reduction to NH<sub>3</sub>. These observations were confirmed through ETS-NOCV analysis, which decomposes total interaction energy into polarization, exchange, and charge-transfer components, demonstrating that the Fe–N<sub>2</sub> interaction is dominated by  $\sigma$ -donation and  $\pi$ -backdonation contributions analogous to the bonding mechanism found in natural nitrogenase cofactors.

In an elegant manner, the author correlates these theoretical results with experimental catalytic activation tests performed on nanostructured materials such as Fe<sup>0</sup>@CNTs, Fe<sup>0</sup>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Co<sup>0</sup>@CNTs, and Ti–Fe–Mg oxides. Characterization via XRD, BET, TEM, XPS, and EPR confirmed the presence of ultrafine metallic nanoparticles (3–10 nm) stabilized on conductive carbonaceous or oxide supports. These hybrid materials provide an ideal platform for studying activation phenomena, combining reduced metallic centers responsible for donating electrons to weaken the N≡N bond with supports acting as “electronic shuttles” that mediate charge transfer between the metal and the adsorbed molecule.

Experimental results for photoreduction of N<sub>2</sub> under mild conditions (T = 25–40 °C, P = 1 bar, UV–vis irradiation) were remarkable: the Fe<sup>0</sup>@CNTs catalyst achieved a yield of approximately 756  $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ , while the Co<sup>0</sup>@CNTs system produced predominantly nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), showing clearly differentiated selectivity between the two metals. This bifurcated selectivity, also supported by DFT modeling, demonstrates that the electron density distribution around the metallic center dictates the preferred reaction pathway total reduction to NH<sub>3</sub> in the case of Fe, and partial oxidation toward NO<sub>2</sub><sup>-</sup> for Co.

XPS analysis revealed a surface predominance of Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>0</sup> and Co<sup>2+</sup>/Co<sup>0</sup> species, while EPR data evidenced the presence of paramagnetic active centers associated with electron transfer to nitrogen molecules. TEM imaging showed finely dispersed spherical nanoparticles uniformly distributed along the nanotube surfaces, with excellent dispersion attributed to  $\pi$ – $\pi$  interactions between the carbon support and the active metal particles.

In parallel, the author extended the investigation to CO<sub>2</sub> activation, analyzing how mixed oxides such as Ti–Fe–Mg can reduce CO<sub>2</sub> to CO and formate through photoinduced mechanisms. The combination of the moderate bandgap of TiO<sub>2</sub> (3.1 eV) and the redox properties of Fe and Mg provides a balance between light absorption and electron transfer, resulting in high photocatalytic activity. Experimental data revealed formate yields of 61% and CO yields of 24%, confirming the efficiency of this system under mild conditions without the need for noble-metal cocatalysts.

On the computational side, these findings were rationalized using free energy ( $\Delta G$ ) profiles derived from DFT for the different stages of CO<sub>2</sub> reduction. The activation barrier for forming the CO<sub>2</sub><sup>-</sup> intermediate was found to be 0.23 eV lower for Fe-doped systems than for undoped ones, explaining the experimentally observed increase in reactivity.

The integration of computational modeling with experimental validation represents one of the strongest aspects of this chapter. By superimposing theoretical predictions with experimental data, the author succeeded in constructing a comprehensive “map” of small-molecule activation, where each system component the metal center, the support, morphology, and electronic distribution plays a clearly defined role. This unified vision not only explains the obtained results but also allows predictive design of other catalytic systems before synthesis, thereby saving time and resources.

The author also highlights the bioinspired dimension of this research. The comparison between synthetic Fe–S–C complexes and the natural FeMo–S nitrogenase cofactors reveals striking similarities in the mode of N<sub>2</sub> activation. ETS-NOCV analyses indicate that the electronic flow between Fe and N<sub>2</sub> follows a  $\pi^*$ -backdonation mechanism identical to that occurring in biological systems. Hence, this research contributes significantly to the emerging field of biomimetic catalysis, showing that chemical engineering can emulate and potentially surpass the efficiency of natural enzymatic processes.

In terms of significance, these results transcend the theoretical framework, offering a solid foundation for developing green nitrogen-fixation processes that could partially replace the traditional Haber–Bosch process, thereby reducing global energy consumption. Moreover, the proposed methodology integrating DFT calculations with experimental validation is transferable to other industrially relevant systems, such as CO<sub>2</sub> reduction or water splitting, reinforcing the concept of “computationally assisted catalysis.”

The major contributions of this chapter can be summarized as follows:

Development of a DFT/ETS-NOCV molecular modeling framework for studying small-molecule activation mechanisms.

Experimental demonstration of N<sub>2</sub> activation on Fe<sup>0</sup>@CNTs and Fe<sup>0</sup>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts, achieving yields comparable to those reported internationally.

Validation of the correlation between metal electronic density of states and the selective reaction pathway (NH<sub>3</sub> vs. NO<sub>2</sub><sup>-</sup>).

Elaboration of a bioinspired model reproducing the function of the natural FeMo cofactor.

Publication of results in high-impact Q1–Q2 international journals (*Journal of Coordination Chemistry, Polyhedron, Applied Sciences, The Journal of Physical Chemistry C*).

In conclusion, Chapter 3 provides a complete demonstration of interdisciplinary competence and integrative scientific vision, successfully merging theory, simulation, and experiment into a coherent framework. Through this comprehensive approach, the author confirms the capacity to lead cutting-edge research in catalysis and to contribute substantially to international scientific progress in sustainable chemical processes, where the simplest molecules of nature become sources of both energy and matter for the technologies of the future.

## **General Conclusions and Original Contributions**

The habilitation thesis entitled “Heterogeneous Catalysis and Nanocatalysis for Sustainable Chemical Processes: Experimental Optimization and Advanced Computational Modeling in the Development of Innovative Catalytic Systems” represents a coherent and evolutionary synthesis of the author’s scientific trajectory. It establishes an interdisciplinary research framework that unites chemical engineering, materials chemistry, catalysis science, and computational modeling into a single vision. Each chapter in this structure is not merely a distinct research stage but a conceptual step built around a central idea: how catalytic systems can be designed and optimized to transform energetically demanding reactions into selective, efficient, and environmentally friendly processes.

1. A first general conclusion refers to the methodological coherence that links all parts of the thesis. From classical heterogeneous catalysis applied to Hydrotreating (HDO), to nanocatalysis and DFT modeling of small-molecule activation, the research follows the same guiding principle correlating the physicochemical properties of the material with its catalytic performance.

The author demonstrated that catalyst performance is not governed by a single factor but by a dynamic ensemble of interdependent parameters: the texture of the support, the nature of acid and redox centers, the distribution of metallic phases, the density of active sites, and the mobility of adsorbed species. By combining experimental techniques (BET, XRD, XPS, TPD, FTIR, TEM, GC-MS) with computational tools (DFT, ETS-NOCV, AIMD), the thesis constructs a multi-scale understanding of catalysis from atomic-level electronic interactions to macroscopic process performance.

2. Chapter 1 extended the experimental logic toward renewable energy research, demonstrating that catalytic processes can be adapted for biomass conversion into clean energy fractions. The hydrotreating of bio-oils derived from digestate pyrolysis and the hydroconversion of furfural derivatives proved that  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  systems can effectively replace expensive noble-metal catalysts, ensuring conversions of 90–95% and tunable selectivities.

Experimental evidence revealed a direct relationship between porous structure, acid-site strength, and catalyst stability, confirming that optimal performance is achieved not under extreme acidity but through a delicate Lewis/Brønsted balance. This research provides a solid methodological foundation for designing next-generation catalysts for second-generation biofuel production and has already been cited in international literature as a reference model for bio-upgrading processes.

3. Chapter 2 marked the transition from macro- to nano-engineering of catalysts, introducing the concept of functional nanocatalysis for the valorization of glycerol, the main by-product of the biodiesel industry.

Through acetalization, acetylation, and carbonation reactions, glycerol was transformed into valuable green products such as glycerol formal, triacetin, and glycerol carbonate using magnetic catalysts, bifunctional oxides, and supported heteropolyacids.

A particularly noteworthy achievement was the utilization of  $\text{SnFe}_2\text{O}_4$  spinel-type nanocatalysts, which achieved >95% conversion and high selectivity toward diacetin/triacetin. The system displayed an ideal balance between hard and soft acidity, structural robustness, and excellent recyclability.

The implementation of the Box–Behnken design of experiments (DoE) enabled multivariable optimization of reaction parameters, demonstrating the author's expertise in integrating statistical modeling with physicochemical analysis.

The results, published in Q2 journals (*ChemEngineering, Catalysts, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*), highlight the international relevance of this work and its contribution to green catalysis and circular economy principles.

4. Chapter 3 constitutes the conceptual core of the thesis, uniting theoretical and experimental perspectives in a truly integrative synthesis. Through DFT/ETS-NOCV/AIMD modeling, the author performed an in-depth analysis of the interaction between metallic centers (Fe, Mn, Co) and small molecules (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>).

Results revealed that Fe(0)/Fe(I) species are the most efficient in activating N<sub>2</sub> due to their optimal charge-transfer and strong  $\pi^*$ -backdonation capabilities. These theoretical predictions were experimentally confirmed by N<sub>2</sub> photoreduction experiments on Fe<sup>0</sup>@CNTs and Fe<sup>0</sup>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts, achieving record performance (~756  $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ ).

A clear correlation was established between the electronic density of the metal and the selective reaction pathway (NH<sub>3</sub> vs. NO<sub>2</sub><sup>-</sup>). Furthermore, the analogy between Fe–S–C synthetic complexes and the natural FeMo cofactor of nitrogenase enzymes highlights the bioinspired dimension of this research.

This interdisciplinary approach positions biomimetic catalysis as a strategic direction for low-energy ammonia synthesis and for future photo(electro)catalytic applications in sustainable chemistry.

### **Original Contributions**

1. Formulation of a bifunctional Langmuir–Hinshelwood kinetic model capable of describing competitive hydrogenation/dehydrogenation reactions.
2. Design of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@HPW catalysts, reusable and efficient for glycerol acetalization under green conditions.
3. Demonstration of catalytic N<sub>2</sub> activation on Fe<sup>0</sup>@CNTs and Fe<sup>0</sup>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanomaterials under mild conditions, achieving high NH<sub>3</sub> yields.

Integration of DFT/ETS-NOCV computational methods with experimental validation, creating a comprehensive multi-level analytical model for catalysis.

Application of green chemistry principles through the conversion of biomass and industrial by-products into high-value compounds.

Publication of 37 ISI-indexed articles, including 16 as first author and 9 as corresponding author, with a cumulative impact factor exceeding 58 and over 250 citations (SCOPUS database).

Overall, the habilitation thesis demonstrates not merely an accumulation of scientific results but a mature, integrative vision of modern catalysis. The author successfully transformed the fundamental principles of heterogeneous catalysis into a universally applicable framework that spans from classical fuel refining to biomimetic activation of small molecules.

This work defines a comprehensive scientific profile that of a researcher capable of designing, optimizing, modeling, and validating complex catalytic systems in full alignment with the principles of sustainable development and the evolving needs of the chemical industry.

Through the originality, coherence, and scientific depth of these contributions, the author fully confirms his scientific and professional competence to supervise doctoral research in the field of chemical engineering and to strengthen a modern Romanian school of catalysis and nanocatalysis dedicated to sustainable chemical processes.