

MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
FACULTATEA DE TEHNOLOGIA PETROLULUI ȘI PETROCHIMIE

TEZĂ DE DOCTORAT

Rezumat

**SINTEZA DE ADITIVI OXIGENAȚI CATALIZATĂ DE
HETEROPOLIACIZI**

Conducător științific:

Prof. Dr. Ing. Dragoș Ciuparu

Doctorand:

Ing. Kong Song Il

Ploiești 2017

Cuvânt înainte

O dată cu finalizarea acestei etape din viața mea, îmi doresc să adresez câteva cuvinte de mulțumire celor care m-au îndrumat și mi-au acordat sprijinul pe parcursul elaborării tezei de doctorat.

În primul rând adresez, cu deosebit respect, cele mai sincere mulțumiri domnului Prof. dr. ing. Dragoș CIUPARU, în calitate de conducător științific, pentru permanenta sa îndrumare, sprijin și încurajare de-a lungul perioadei de pregătire a doctoratului și de elaborare a tezei, cât și pentru încrederea insuflată în activitatea de cercetare și în reușită.

În mod deosebit doresc să mulțumesc domnului Prof. dr. ing. Vasile MATEI, cel care m-a inițiat în acest studiu prin numeroase discuții teoretice și aplicații practice și m-a sprijinit în mod constant pe toată perioada studiilor doctorale. De asemenea, doresc să mulțumesc în mod special doamnei Prof. dr. ing. Diana CURSARU pentru dăruirea cu care m-a ajutat, pentru sfaturile utile și mai ales încrederea pe care mi-a acordat-o pe toată perioada studiilor.

Aduc mulțumiri membrilor comisiei de evaluare a tezei pentru sfaturile și sugestiile oferite.

Țin să mulțumesc doamnei Șef. lucr. dr. ing. Dănuța MATEI pentru sprijinul acordat în abordarea fiecărei etape experimentale și în redactarea tezei. Adresez mulțumiri doamnei Șef. lucr. dr. ing. Anca BORCEA pentru sprijinul acordat în efectuarea unor analize cromatografice, precum și doamnelor Șef. lucr. dr. ing. Daniela MOVILENU, Șef. lucr. dr. chim. Sonia MIHAI și domnului tehnician Răzvan pentru punerea în funcțiune a instalației pe care am utilizat-o la elaborarea studiului experimental. De asemenea, aduc mulțumiri cadrelor didactice și tehnicienilor din Departamentul de Ingineria Prelucrării Petrolului și Protecția Mediului din Facultatea Tehnologia Petrolului și Petrochimie din cadrul Universității Petrol-Gaze din Ploiești, pentru deosebita amabilitate și profesionalismul dovedit în sprijinul acordat.

Totodată, mulțumesc în mod special familiei mele, care m-a sprijinit necondiționat pe toată perioada studiilor doctorale. De asemenea, mulțumesc tuturor colegilor români și colegilor din țara mea care au fost sprijinul moral pe durata elaborării tezei de doctorat.

Drd. ing. Kong Song Il

Rezumat

Sinteza de aditivi oxigenați catalizată de heteropoliacizi

Heteropoliacizii (HPAs) au fost studiați pe scară largă drept catalizatori acizi în diverse reacții de sinteză, datorită acidității lor Bronsted foarte bună. Dezvoltarea proprietăților catalitice ale heteropoliacizilor poate fi realizată prin imobilizarea HPAs pe suporturi cu suprafața specifică mare, cum ar fi silica, zeoliții, sau materiale mezoporoase. Studiile prezentate în această teză au avut ca scop principal dezvoltarea procesului de sinteză a catalizatorilor de tipul HPA dispersați pe site moleculare mezoporoase, precum și evaluarea performanțelor catalitice ale acestora în reacția de eterificare a etanolului cu alcoolul terț-butilic (TBA).

Tema tezei de doctorat se încadrează în tematica actuală a sintetizării de noi materiale catalitice utilizate în reacția de eterificare, materiale care să prezinte o activitate ridicată și o selectivitate mare față de produsul dorit și care să-și păstreze proprietățile catalitice în timp. Astfel, în această teză s-au testat performanțele unor catalizatori acizi sintetizați, în reacția de eterificare a etanolului cu TBA cu scopul de a sintetiza etil terț-butil eter (ETBE).

Această teză este structurată pe etape, care ilustrează detalii privind sintetizarea catalizatorilor de acidul 12-tungstosforic ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, HPW) pe bază de site moleculare de tipul MCM-41 și testarea performanțelor acestora în ceea ce privește activitatea și selectivitatea lor în reacția de eterificare a etanolului cu TBA. Primul aspect abordat a fost obținerea unor materiale mezoporoase de tip MCM-41 și a catalizatorilor HPW/MCM-41 cu structură ordonată și suprafață specifică mare. Sinteza a fost realizată prin metoda iradierii cu ultrasunete într-un timp scurt, iar materialele rezultate au fost caracterizate prin metode fizico-chimice relevante. Al doilea aspect a constat din testarea performanțelor catalizatorilor sintetizați în reacția de eterificare a etanolului cu TBA pentru obținerea ETBE-ului folosit ca aditiv pentru benzină. În paralel, reacția de eterificare a etanolului cu TBA a fost realizată, pentru comparație, și pe alți catalizatori (Amberlyst-15, HPW/K-10 și HPW/Mont) în condiții de reacție similare. Al treilea aspect abordat a fost studiul cineticii procesului de sinteză a ETBE, care, în final, au condus la validarea mecanismului de reacție propus și a modelului cinetic al procesului de eterificare a etanolului cu TBA.

Materialele mezoporoase de tipul MCM-41 și catalizatori HPW/MCM-41 au fost preparați cu succes, utilizând metoda iradierii cu ultrasunete și metoda impregnării. Izotermele de adsorbție/desorbție cu azot au confirmat tipul IV de izotermă caracteristică silicelor ce au structură hexagonală bine ordonată permițând determinarea distribuției dimensiunii porilor

înainte și după impregnare. Măsurătorile de difracție de raze X (XRD) și microscopia electronică de transmisie (TEM) confirmă structura hexagonală amorfă a sitelor moleculare mezoporoase MCM-41, cât și a catalizatorilor sintetizați. Spectroscopia în infraroșu cu transformare Fourier (FT-IR) și Raman pentru catalizatorii sintetizați confirmă prezența grupelor Keggin pe suprafața catalizatorilor. Catalizatorul 30%HPW/MCM-41 a prezentat performanța cea mai bună în reacția de eterificare, obținându-se o conversie a TBA și un randament de ETBE ridicate.

S-a construit un model cinetic de reacție pe baza mecanismului Eley - Rideal și s-a verificat valabilitatea acestui model prin corelarea datelor experimentale cu ecuația de viteză obținută pe baza modelului cinetic propus. Valorile energiei aparentă de activare și factorul de frecvență pentru sinteza ETBE-ului din etanol și TBA în fază gazoasă pe catalizator HPW/MCM-41 au fost de $39,42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și $1,69 \times 10^8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, respectiv.

Această lucrare a fost sprijinită financiar de Ministerul Educației Naționale din România prin programele doctorale (No. 40784/CMJ/08.10.2012 și No 28585/CMJ/19.04. 2016).

Cuvinte cheie: MCM-41, Iradiere cu ultrasunete, Heteropoliacid, HPW/MCM-41, ETBE, TBA, Eterificarea în fază gaz

ABSTRACT

Synthesis of oxygenated additives on heteropolyacid catalysts

Heteropolyacids (HPAs) have been extensively studied for their use as acid catalysts in various syntheses due to their strong Bronsted acidity. Improvement of heteropolyacid properties can be achieved by their anchoring on supports with high specific surface area, such as silica, zeolites or mesoporous materials. Studies presented in this thesis aimed the development of a synthesis process for HPA catalysts supported on mesoporous molecular sieves and to investigate their performance in the etherification reaction of ethanol with tert-butyl alcohol (TBA).

The subject of this PhD thesis is part of the actual broader thematic of synthesis of new catalytic materials used in the etherification reactions, materials that can show higher conversion and better selectivity for the desired product, and which can preserve their catalytic performance for longer periods of time. Thus, in this PhD thesis, the performance of several synthesized catalysts was tested in the etherification reaction of ethanol with TBA to produce ethyl tert-butyl ether (ETBE).

The thesis is structured as a series of steps illustrating the synthesis of tungstophosphoric acid ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, HPW) catalysts on MCM-41 mesoporous molecular sieves and the testing of their catalytic performance in the etherification reaction. The first part presents the synthesis method and characteristics of mesoporous materials MCM-41 via ultrasonic irradiation for short time, and of the corresponding HPW/MCM-41 catalysts with ordered structure and high specific surface area. The synthesized materials were characterized by relevant techniques. The second part is dedicated to the characterization of the catalytic performance of the synthesized materials in the etherification reaction of ethanol with TBA to produce ETBE used as additive for gasoline. At the same time, their catalytic performance in the etherification reaction of ethanol with TBA was compared over different types of catalyst (Amberlyst-15, HPW/K-10 and HPW/Mont) under similar reaction conditions. The third part was dedicated to proposing a reaction mechanism and a corresponding kinetic model for the etherification of ethanol with TBA, and to investigating the kinetics of the ETBE synthesis.

Mesoporous materials of MCM-41 type and HPW/MCM-41 catalysts were successfully prepared using ultrasonic irradiation and impregnation methods. Nitrogen adsorption/desorption isotherms confirmed the type IV characteristic for the well-ordered hexagonal structure silicas and allowed determining the pore size distribution before and after

impregnation. X-ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM) measurements confirmed the amorphous hexagonal structure of the MCM-41 silica supports, and of the synthesized catalysts. Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR) and Raman spectroscopy gave evidence for the presence of HPW groups at the catalyst surface. The synthesized 30%HPW/MCM-41 catalyst proved good activity leading to high TBA conversion and ETBE yield (90% and 38,76%, respectively).

A reaction mechanism based on the Eley - Rideal model and the corresponding kinetic model were proposed, and subsequently verified for validity by fitting the experimental data with the rate equation obtained from the model. The values of the apparent energy of activation and of the frequency factor of the etherification reaction of ethanol with TBA in gas phase on the 30%HPW/MCM-41 catalyst were calculated to be $39,42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $1,69 \times 10^8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, respectively.

This work was supported by the Ministry of Education doctoral program of Romania. The author gratefully acknowledges the financial support of this work from Romanian Ministry of National Education through doctoral programs (No. 40 784 / CMJ / 08.10. 2012 and No 28585 / CMJ /19.04. 2016).

Keywords: MCM-41, Ultrasonic irradiation, Heteropolyacid, HPW/MCM-41, ETBE, TBA, Gas phase Etherification

Cuprins

	Pagina Teza	Pagina Rezumat
Cuvânt înainte.....		1
Rezumat	I	2
INTRODUCERE	1	8
CAPITOLUL 1. CERCETĂRI ANTERIOARE PRIVIND SINTEZA ETBE-ULUI.....	6	9
CAPITOLUL 2. PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA SITELOR MOLECULARE MEZOPOROASE MCM-41 PRIN METODA IRADIERII CU ULTRASUNETE.....	42	12
2.1. Prepararea sitelor moleculare mezoporoase MCM-41	43	12
2.2. Caracterizarea sitelor moleculare mezoporoase MCM-41 preparate prin metoda iradierii cu ultrasunete.....	45	13
CAPITOLUL 3. PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA CATALIZATORILOR $H_3PW_{12}O_{40}$ SUPPORTAȚI PE MCM-41.....	53	15
3.1. Prepararea catalizatorilor HPW suportați pe MCM-41	54	15
3.2. Caracterizarea fizico-chimică a catalizatorilor $H_3PW_{12}O_{40}$ suportați pe MCM-41.....	55	15
3.2.1. Izoterme de adsorbție/desorbție	55	15
3.2.2. Difracție de raze X (XRD).....	58	16
3.2.3. Investigații TEM.....	60	17
3.2.4. Analiza termogravimetrică (TG/DTG)	61	18
3.2.5. Caracterizarea prin spectroscopie Raman.....	63	18
3.2.6. Caracterizarea prin spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)	64	19
CAPITOLUL 4. PERFORMANȚELE CATALIZATORILOR HETEROPOLIACIZI ÎN SINTEZA ETBE-ULUI DIN TBA ȘI ETANOL	67	20
4.1. Teste privind performanțele catalizatorilor de HPW/MCM-41 în fază lichidă	68	20
4.1.1. Aspecte privind metoda de lucru	68	20
4.1.2. Stabilirea curbelor de calibrare pentru reactanți și produse de reacție	70	21
4.1.3. Test de eluție a heteropoliacidului	72	21
4.1.4. Estimarea performanțelor catalitice și a condițiilor de testare în fază lichidă.	74	22
4.1.4.1. Efectul încărcării catalizatorului	74	22
4.1.4.2. Efectul raportului molar de alimentare	75	23
4.1.4.3. Menținerea activității catalitice.....	76	23
4.2. Performanțele catalizatorilor HPW/MCM-41 în reacția de eterificare în fază gaz.....	77	24
4.2.1. Aspecte privind metoda de lucru	77	24
4.2.2. Evaluarea bilanțului material	79	24
4.2.3. Stabilitatea performanței catalitice	84	26
4.2.4. Influența diferiților parametri de lucru asupra performanțelor procesului	85	26
4.2.4.1. Efectul diferiților catalizatori asupra performanțelor catalitice	85	26
4.2.4.2. Efectul încărcării cu HPW pe MCM-41	88	27

4.2.4.3. Influența temperaturii de reacție asupra performanțelor procesului	89	28
4.2.4.4. Influența vitezei spațiale (WHSV).....	94	29
4.2.4.5. Efectul raportului molar EtOH/TBA în alimentare	97	31
4.2.4.6. Efectul timpului spațial.....	99	32
CAPITOL 5. STUDIUL CINETIC PENTRU SINTEZA ETBE-ULUI ÎN FAZĂ GAZOASĂ ...	102	33
5.1. Experimente cinetice pentru sinteza de ETBE din TBA și etanol	104	33
5.2. Mecanism de reacție	105	34
5.3. Modelul cinetic	107	35
CONCLUZII.....	116	37
Contribuții originale.....		41
Direcții viitoare de cercetare.....		41
BIBLIOGRAFIE.....	121	41
Lucrări publicate cu rezultate prezentate în teză.....	133	45

INTRODUCERE

În ultimii ani, mai multe studii au fost efectuate în domeniul obținerii aditivilor oxigenați pentru combustibili, precum și asupra îmbunătățirii cifrei octanice [1-3]. În general, ETBE-ul a fost sintetizat prin reacția reversibilă exotermă între izobutilenă (IB) și etanol (EtOH) [2], însă disponibilitatea IB este limitată. De departe, cel mai important substitut al IB este alcoolul terț-butilic (TBA) [4-6]. Până în prezent, dintre catalizatorii pentru sinteza eterilor s-au studiat cel mai mult rășinile schimbătoare de ioni [4,7], dar heteropoliacizii depuși pe MCM-41 nu au fost studiați încă în sinteza directă. Heteropoliacizii (HPAs) au aciditatea Bronsted foarte bună [8,9], dar prezintă două dezavantaje majore, și anume, (i) suprafața specifică foarte mică ($<10\text{m}^2\text{g}^{-1}$) în fază solidă, și (ii) solubilitatea mare în solvenți polari. Aceste probleme ar putea fi depășite prin imobilizarea HPAs pe suporturi cu suprafața specifică mare, cum ar fi silica, zeoliți sau materiale mezoporoase [10].

În urma descoperirii materialelor mezoporoase ordonate la începutul anilor 1990 [10, 11], sitele moleculare de tip MCM-41 au atras un interes considerabil. Recent, iradierea cu ultrasunete a fost introdusă pentru sinteza unui material cu proprietăți neobișnuite [12-14]. Pentru a reduce timpul de sinteză cu beneficii economice, utilizarea iradierii cu ultrasunete este acum un subiect de interes crescut pentru prepararea diverselor nanomateriale [15]. Prin urmare, obiectivul principal al tezei este acela de a prepara suporturi de silice mezoporoase ordonate de tip MCM-41 prin metoda iradierii cu ultrasunete și utilizarea acestora la obținerea de catalizatori de tip acid tungstofosforic ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, HPW) folosind metoda impregnării. Al doilea obiectiv al tezei este acela de a analiza proprietățile texturale și de a testa performanțele catalitice ale catalizatorilor preparați pentru sinteza ETBE-ului din etanol și TBA. Al treilea obiectiv al tezei este acela de a investiga cinetica reacției în scopul obținerii de informații privind reactivitatea TBA cu etanol pe catalizatori de HPW/MCM-41.

Teză este structurată în cinci capitole după cum urmează:

Capitolul 1 prezintă modul de reducere a timpului de sinteză pentru silicele mezoporoase MCM-41, precum și caracterizarea heteropoliacizilor. De asemenea, prezintă cercetările anterioare despre sinteza ETBE-ului din TBA și etanol.

Capitolul 2 cuprinde procedura de preparare a silicelor mezoporoase de tip MCM-41 prin metoda iradierii cu ultrasunete și prezintă rezultatele obținute în urma caracterizării lor.

Capitolul 3 prezintă metoda de preparare a catalizatorilor HPW suportați pe MCM-41 prin metoda impregnării și rezultatele obținute în urma caracterizării lor utilizând metode ca:

izotermele de adsorbție/desorbție, difracția de raze X (XRD), TEM, analiza termogravimetrică (TGA), spectroscopia Ramam și spectroscopia FT-IR.

Capitolul 4 prezintă rezultatele obținute la testarea performanțelor catalizatorilor pentru sinteza ETBE-ului în fază lichidă și în fază gazoasă.

Capitolul 5 prezintă rezultatele obținute din studii cinetice privind eterificarea TBA cu etanolul folosind catalizatori HPW/MCM-41.

CAPITOLUL 1

CERCETĂRI ANTERIOARE PRIVIND SINTEZA ETBE-ULUI

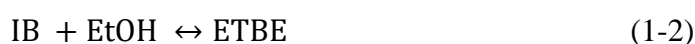
ETBE-ul prezintă o cifră octanică mai mare, un punct de fierbere mai ridicat, un punct de aprindere mai mic, o presiune a vaporilor Reid de amestecare inferioară și un conținutul de oxigen suficient de ridicat [4,16]. Tabelul 1-1 compară proprietățile MTBE-ului și ETBE-ului.

Tabelul 1-1. Proprietățile ETBE-ului și MTBE-ului [4,17]

<i>Proprietăți caracteristice</i>	<i>ETBE</i>	<i>MTBE</i>
<i>Cifra octanică</i>	<i>112</i>	<i>109</i>
<i>Punct de fierbere, °C</i>	<i>69-70</i>	<i>55,2</i>
<i>Punct de aprindere, °C</i>	<i>-19</i>	<i>-10</i>
<i>Presiune de vapori Reid, kPa</i>	<i>27,56</i>	<i>55</i>
<i>Conținut de oxigen, %</i>	<i>15,7</i>	<i>18,2</i>
<i>Solubilitatea în apă, mg/L</i>	<i>23,7</i>	<i>42</i>

În industrie, sinteza ETBE-ului este realizată prin utilizarea IB în fază lichidă și a etanolului ca reactanți și este catalizată, de obicei, de rășini macroporoase de acid sulfonic la o temperatură sub 80°C în condiții de presiune de 0,6 MPa [18-20].

Există două modalități de a produce ETBE-ului din TBA; acestea pot fi clasificate în metode indirecte și directe [5,21]. În metoda indirectă, sunt utilizate două etape pentru producerea de ETBE, așa cum se arată în ecuațiile (1-1) și (1-2). TBA este deshidratat la IB în prima reacție, iar IB produs reacționează suplimentar cu etanolul, pentru a produce ETBE în a doua reacție.



Cu toate acestea, în metoda directă, este implicată o singură etapă, așa cum se arată în ecuația (1-3); TBA reacționează direct cu etanol, folosind un catalizator acid pentru a produce ETBE.



În funcție de mediul de reacție, mecanismul de reacție catalizat de rășinile schimbătoare de ioni, puternic acide ar putea fi descris în diverse feluri pornind de la cataliza omogenă până la cea eterogenă. De fapt, modelele cinetice eterogene, cum ar fi Langmuir-Hinselwood (LH) sau Rideal-Eley (RE) se potrivesc cu datele experimentale mai bine decât în abordarea omogenă. În numeroase studii, au fost propuse modele de viteză de tip Langmuir-Hinsherwood care implică adsorbția alcoolilor (metanol sau etanol) și izoolefinelor pe centri acizi $-\text{SO}_3\text{H}$ din cataliza acidă [22-25]. Cu toate acestea, în alte studii, au fost considerate mecanisme de tip Rideal-Eley care implică molecule de alcool adsorbite și izoolefine ale fazei fluide [26-28]. Catalizatorii folosiți de acești cercetatori au fost: Amberlyst-15 (A-15), Amberlyst-35 (A-35), zeolit (ZSM-5). Rezultatele au arătat că A-15 a fost un catalizator excelent pentru producția de ETBE și ceva mai bun decât A-35. Pentru comparație, rășinile schimbătoare de ioni, cum ar fi Purolite CT-124, CT-145H, Purolite CT-151, CT-175, CT-275, A-15 și A-35, au fost selectate. În contrast, catalizatorii zeolitici, cum ar fi catalizatorul H-mordenit și H-ZSM-5, au fost folosiți în reacția în fază gazoasă dintre IB și etanolul la presiune atmosferică [29,30].

Iradieră cu ultrasunete a fost introdusă pentru sinteza unui material mezoporos cu proprietăți neobișnuite [12,14]. Principalul avantaj al tehnicii sonochimice pentru sinteza materialelor mezoporoase este reducerea semnificativă a timpului de preparare de la 48-72 h la câteva ore și creșterea stabilității termice a materialelor obținute pe această rută.

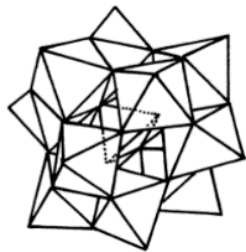


Fig. 1-2. Structura primară-Keggin [32].

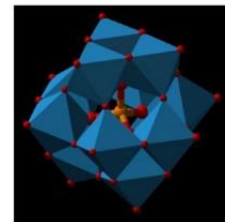


Fig. 1-3. Structura de tipul Keggin [31].

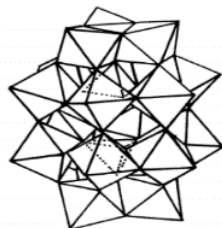


Fig. 1-4. Structura primara Wells-Dawson a HPAs [33].

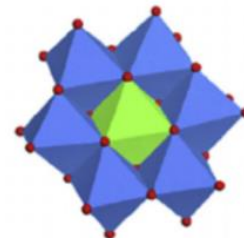


Fig. 1-5. Structura Anderson [33].

Heteropoliacizii au arătat o activitate catalitică mai bună decât catalizatorii acizi solizi [31]. Acestea sunt materiale condensate care constau în oxiacizi anorganici de P, W, Mo, V, etc. În structura lor, heteropoliacizi (HPAs) conțin un element, cum ar fi Si, P sau As (heteroatom); metale ca W, Mo, V (atom de adaos); oxigen și atomii de hidrogen. Există mai multe tipuri de compuși heteropoliacizi.

HPAs de tipul Keggin au formula generală $X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$ ($M/X=12$). Acesta este tipul cel mai cunoscut de component-heteropoliacid. Structura primară pentru heteropoliacidul de tip Keggin este prezentată în **Fig. 1-2 și Fig. 1-3**. HPAs de tip Wells-Dawson au formula generală $X^{2n+}M_{18}O_{62}^{(2n-16)-}$ (X este P^{5+} , S^{6+} , As^{5+} ; M poate fi W^{6+} sau Mo^{6+} , iar $M/X=9$). Structura primară de tipul Wells-Dawson este reprezentată în **Fig. 1-4**. HPAs de tipul Anderson au formula generală, $XM_6O_{24}^{n-}$ (X este Mn^{4+} , Ni^{4+} , Pt^{4+} , Te^{6+} ; M poate fi Mo^{6+} , W^{6+} , iar $M/X=6$). Aceștia au o structură planară prezentată în **Fig. 1-5**.



Fig. 1-6. Clasificarea materialelor poroase conform IUPAC [35].

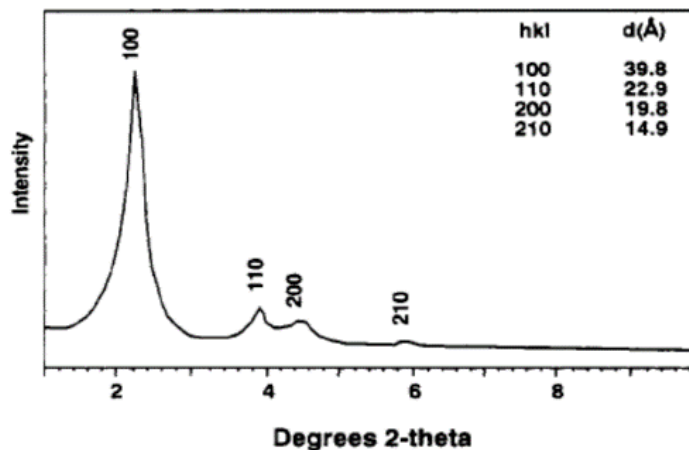


Fig. 1-8. Spectru DRX pentru MCM-41 [36].

Materialele poroase au fost clasificate de către IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry) în 3 clase: microporoase (cu dimensiuni ale porilor mai mici de 2 nm), mezoporoase (cu dimensiuni ale porilor în domeniul 2-50 nm) și materiale macroporoase (dimensiuni ale porilor mai mari de 50 nm) (**Fig. 1-6**). Materialele mezoporoase inclusiv

MCM-41 sunt destul de atractive deoarece acestea au suprafețe specifice mari, diametre ale porilor mai mari comparativ cu zeoliți, și structuri cristaline regulate. (Fig. 1-8). Pentru a scurta timpul de sinteză cu beneficii economice, utilizarea iradierii cu ultrasunete (metoda sonochimică) este acum un subiect de interes crescut pentru prepararea diverselor nanomateriale [34].

CAPITOLUL 2

PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA SITELOR MOLECULARE MEZOPOROASE MCM-41 PRIN METODA IRADIERII CU ULTRASUNETE

2.1. Prepararea sitelor moleculare mezoporoase MCM-41

Sitele moleculare mezoporoase MCM-41 au fost sintetizate parcurgând etapele descrise în literatura de specialitate [37,38] care sunt prezentate schematic în Fig. 2-1.

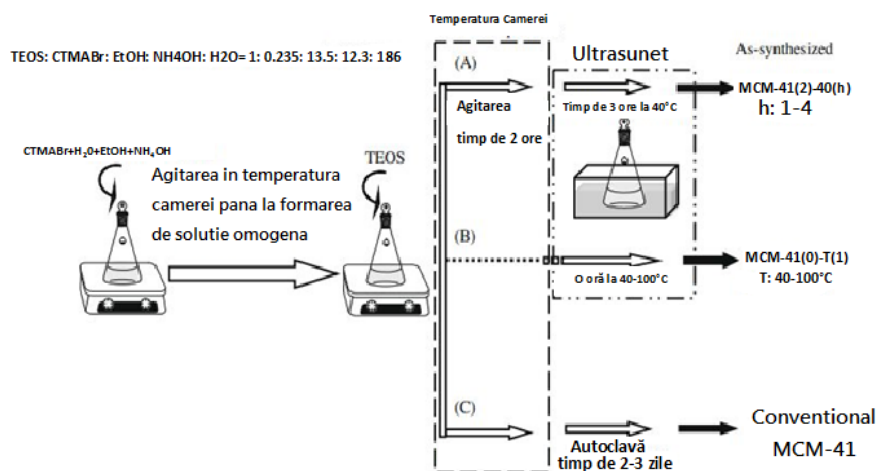


Fig. 2-1. Rezumatul procedurilor de sinteză pentru MCM-41 [38].

Într-o sinteză tipică, 1,555 g bromură de cetil trimetil amoniu (CTMABr) s-a dizolvat într-un amestec de 12 ml amoniac și 50 g apă distilată sub agitare la temperatura camerei pentru a obține o soluție omogenă. După dizolvarea completă, s-au adăugat 12 ml de etanol în soluția de mai sus. Ulterior, s-au adăugat în soluție 3,111 g tetraetilortosilicat (TEOS), picătură cu picătură, sub agitare viguroasă. Soluția rezultată a fost supusă sonicării pentru intervale de timp între 15 și 60 minute folosind generatorul de ultrasunete din Fig. 2-2 (Sonicator HD 2200, Bandeline, MS 72, Germania), echipat cu convertor-traductor și oscilator de titan (conic) de 13 mm în diametru, care funcționează la 20 kHz, cu putere maximă de 200W. Generatorul

ultrasonic reglează automat nivelul de putere. Compoziția molară a amestecului de reacție a fost 1TEOS: 0,285CTMABr:13,5EtOH:12,3NH₄OH:186H₂O. Precipitatul rezultat a fost filtrat, spălat cu apa distilată până la pH = 7, uscat în etuvă la 105°C peste noapte. După ce se scoate de la etuvă se lasă la temperatura camerei pentru răcire, apoi se mojarază foarte fin, se pune într-o celulă de calcinare cu o grosime a stratului de silice de cel mult 1 cm și se calcinează pentru îndepărtarea matriței organice. Celula se montează la sistemul de calcinare și se efectuează tratamentul termic cu trecerea prin celulă a unui flux ascendent de Ar timp de 6 ore, încălzind de la temperatura camerei până la temperatura de 550°C la o viteză de încălzire de 5°C/ min.

2.2. Caracterizarea sitelor moleculare mezoporoase MCM-41 preparate prin metoda iradierii cu ultrasunete

Difractogramele de raze X la unghiuri mici, înregistrate pentru suporturile de MCM-41 preparate la diferiți timpi de iradiere cu ultrasunete sunt prezentate în **Fig. 2-3**.

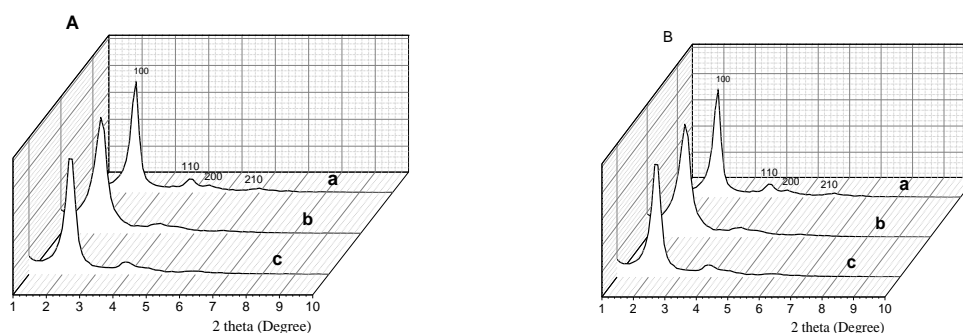


Fig. 2-3. Difractogramele de raze X la unghiuri mici pentru suporturile preparate la diferiți timpi ale iradierii cu ultrasunete: a-30min, b-45 min și c-60 min.(A: înainte de calcinare); a-30min, b-40 min, c-60 min (B: după calcinare).

După cum se observă în **Fig. 2-3**, cu excepția probei (iradiere cu ultrasunete, 15min) (aici nu sunt prezentate), se poate constata că difractogramele înregistrate conțin picurile de difracție corespunzătoare planurilor (100), (110), (200) și (210), care sunt în concordanță cu structurile mezoporoase hexagonale [10,11]. Rezultatele obținute au arătat că formarea silicelor mezoporoase ordonate analoge cu silicele hexagonale MCM-41 poate fi realizată într-un timp minim de 30 minute în condiții bazice cu ajutorul iradierii cu ultrasunete. În **Fig. 2-4** este prezentat spectru FT-IR pentru silica pură MCM-41 (30), observat în domeniul 400-4000 cm⁻¹. Spectrele colectate prezintă picurile corespunzătoare silicei mezoporoase pure MCM-41 în jur de 458, 808, 961 și 1080 cm⁻¹ [39]. Așa cum se observă în **Fig. 2-4**, picul larg între 1000 și 1300 cm⁻¹ este atribuit vibrației de alungire (stretching) simetrică și asimetrică a legăturilor Si-O-Si. Prezența caracteristicii spectrale pentru MCM-41 la 1080 cm⁻¹ indică prezența structurii ordonate a MCM-41. Izotermele de adsorbție/desorbție cu azot pentru MCM-41 pur sunt

prezentate în Fig. 2-5.

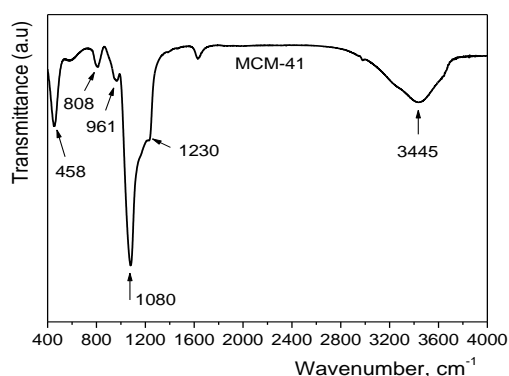


Fig. 2-4. Spectrul FT-IR pentru MCM-41.

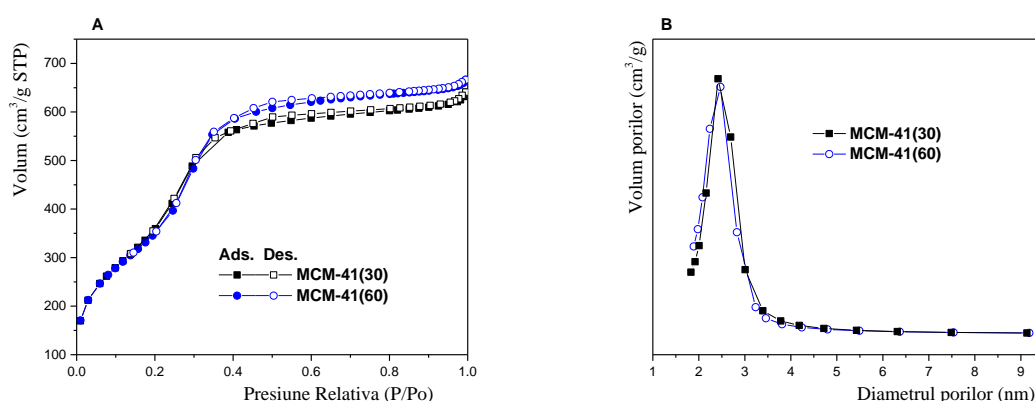


Fig. 2-5. Izotermele de adsorbție/desorbție pentru silicele MCM-41 calcinate (A) și distribuția dimensiunii porilor acestora (B).

Toate izotermele de adsorbție/desorbție cu azot sunt de tipul IV în funcție de clasificarea IUPAC cu o curbă de histerezis caracteristică sitelor mezoporoase [10, 11].

Tabelul 2-1. Proprietățile texturale pentru MCM-41.

Material	d_{100}^a (nm)	a_0^b (nm)	S_{BET}^c (m ² g ⁻¹)	V_p^d (cm ³ g ⁻¹)	D_p^e (nm)	δ^f (nm)
MCM-41(30)	3,53	4,08	1435	0,914	2,41	1,67
MCM-41(60)	3,27	3,78	1538	1,030	2,45	1,33

După cum se observă în tabelul 2-1, suprafețele specifice BET și volumele porilor pentru MCM-41 (30) și MCM-41 (60) sunt de 1435 și 1538 m²g⁻¹ și respectiv 0,91 și 1,03 cm³g⁻¹. Suprafețele specifice observate sunt mai mari față de cele pentru silicele mezoporoase convenționale MCM-41. Grosimea peretelui porilor MCM-41 (30) este mai mare decât cea a MCM-41 (60). Acest lucru este destul de promițător, deoarece materiale de calitate înaltă de tip MCM-41 pot fi sintetizate printr-un procedeu similar, precum și într-un timp mai scurt decât

prin metoda convențională. Proprietățile structurale corespunzătoare probelor obținute sunt prezentate în tabelul 2-1. Imaginile TEM ale MCM-41 (30) obținute prin metoda iradierii cu ultrasunete sunt prezentate în **Fig.2-7**.

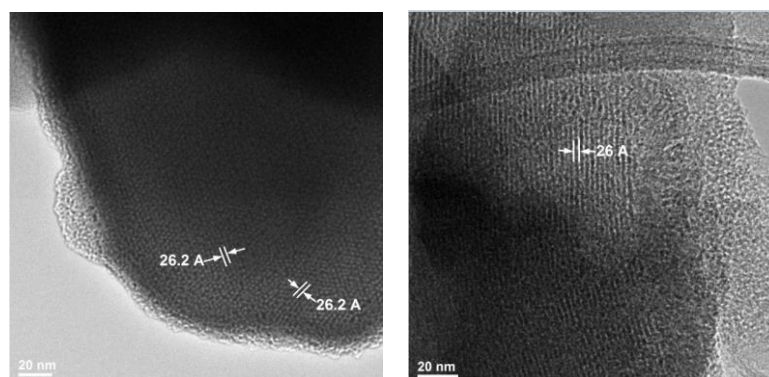


Fig. 2-7. Imaginile TEM ale MCM-41(30) obținut prin metoda iradierii cu ultrasunete

Imaginile TEM fac vizibilă structura mezoporoasă hexagonală, confirmând direct rezultatele de difracție și adsorbție a azotului. De asemenea, diametrul porilor este de 2,62 nm, această valoare este puțin mai mare decât 2,41 nm înregistrată de DRX, însă diferența este probabil datorată matricei de artefacte TEM. Grosimea medie a peretelor porilor a fost estimată de TEM și s-a constatat că este de aproximativ 1,5-1,6 nm. Rezultatele ale TEM au fost în bună concordanță cu cele de DRX și valorile măsurate prin adsorbție fizică.

CAPITOLUL 3

PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA CATALIZATORILOR

$H_3PW_{12}O_{40}$ SUPORTAȚI PE MCM-41

3.1. Prepararea catalizatorilor HPW suportați pe MCM-41

Metoda de preparare a catalizatorilor suportați pe silice mezoporoase prin metoda impregnării, constă în umplerea porilor materialelor de tip MCM-41 cu soluții ale precursorilor componentelor active. Utilizând silicele mezoporoase de tip MCM-41, K-10 și montmorillonit drept suporturi, catalizatorii HPW cu conținut variabil de componente active catalitice au fost preparați prin metoda impregnării umede [40-42].

3.2. Caracterizarea fizico-chimică a catalizatorilor $H_3PW_{12}O_{40}$ suportați pe MCM-41

3.2.1. Izoterme de adsorbție/desorbție

Izotermele de adsorbție/desorbție a azotului pentru MCM-41 și HPW/MCM-41 sunt

prezentate în **Fig. 3-1**. Așa cum se observă în **Fig. 3-1**, curbele pentru probele HPW/MCM-41 prezintă histerizis redus, chiar dacă forma izotermelor păstrează caracteristicile tipului IV în clasificarea IUPAC. Datele de suprafață specifică, dimensiunea porilor și volumul porilor pentru materiale mezoporoase MCM-41 și HPW/MCM-41 sunt prezentate în tabelul 3-1.

Suprafața specifică BET și volumul porilor pentru HPW/MCM-41 scade de la 1435 la 460 m^2/g , respectiv de la 0,914 la 0,208 cm^3/g , cu creșterea cantității de HPW încărcată pe catalizator de la 0 la 30% gr. Distribuția dimensiunii porilor este însă centrată în jurul valorii de 2,3 nm, cu diametre ale porilor de 2,19-2,41 nm, mai mari pentru încărcare mai mică de HPW. Reducerea volumului porilor și a suprafeței după încărcare este, cel mai probabil, datorată faptului depunerii HPW în interiorul porilor, bine dispersat pe suprafața suportului mezoporos ordonat, în bună concordanță cu rezultatele XRD discutate mai jos.

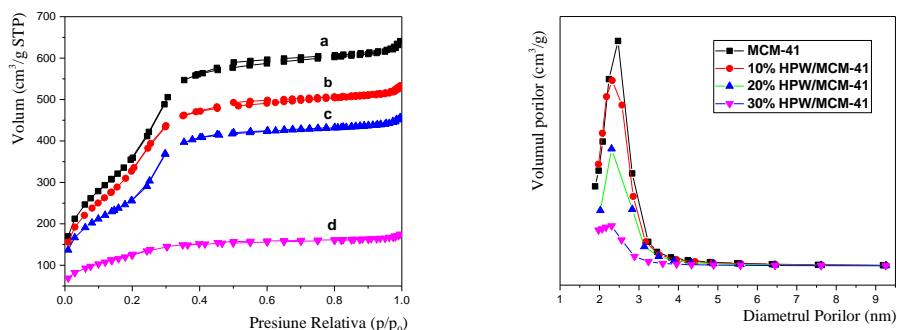


Fig. 3-1. Izotermele de adsorbție/desorbție și distribuția dimensiunii porilor pentru catalizatori: (a) MCM-41, (b) 10% HPW/MCM-41, (c) 20% HPW/MCM-41, și (d) 30% HPW/MCM-41.

3.2.2. Difracție de raze X (XRD)

Difractogramele de raze X la unghiuri mici, înregistrate pentru MCM-41 și catalizatorii HPW/MCM-41 preparați utilizând diferite cantități de heteropoliacid sunt prezentate în **Fig. 3-3**.

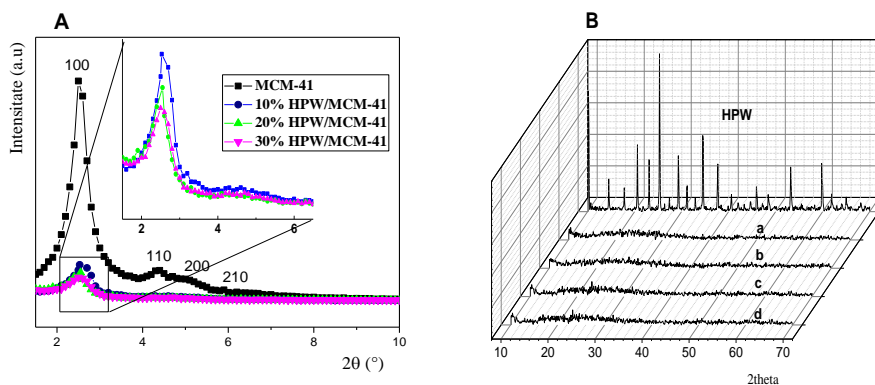


Fig. 3-3. (A) Difractogramele de raze X pentru MCM-41 [unghiuri mici (2θ : 1-10°)], (B) Bulk HPW și unghiuri mari (2θ : 10-70°): (a) Si-MCM-41, (b) 10% HPW/MCM-41, (c) 20% HPW/MCM-41, (d) 30% HPW/MCM-41.

Așa cum se observă în **Fig. 3-3**, rezultatele DRX au relevat faptul că structura mezoporoasă a MCM-41 este intactă și după incorporarea HPW (**Fig. 3-3(A)**), confirmând rezultatele măsurătorilor de adsorbție. Intensitatea picurilor corespunzătoare planului (100) scade progresiv pe măsură ce încărcarea cu HPW crește, indicând o restrângere a gradului de ordonare a sitei moleculare mezoporoase, probabil cauzată de umplerea unora dintre porii cu diametre mai mici, astfel că creșterea încărcării cu HPW duce la picuri principale mai largi și mai puțin intense.

Datele structurale și texturale, cum sunt: distanțele interplanare (d_{100}), parametrul rețelei cristaline a_0 , dimensiunea porilor și valoarea grosimii peretelui porilor, δ , corespunzătoare încărcării cu HPW sunt prezentate în tabelul 3-1. Așa cum se observă în tabelul 3-1, acești parametri arată că impregnarea de HPW a cauzat modificări semnificative valorile ale d_{100} , a_0 și δ , indicând faptul că HPW interacționează cu suprafața MCM-41.

Tabelul 3-1. Proprietățile texturale pentru catalizatorii HPW/MCM-41.

Catalizatori	S_{BET}^a (m ² g ⁻¹)	V_p^b (cm ³ g ⁻¹)	D_p^c (nm)	d_{100}^d (nm)	a_0^e (nm)	δ^f (nm)
MCM-41(30)	1435	0,914	2,41	3,53	4,08	1,67
10%HPW/MCM-41	1352	0,843	2,36	3,49	4,03	1,67
20%HPW/MCM-4	875	0,610	2,31	3,46	3,99	1,68
30%HPW/MCM-41	460	0,208	2,19	3,53	4,08	1,89

Valorile δ ale solidelor sunt de 1,67 nm pentru MCM-41 și între 1,67 și 1,89 nm pentru catalizatorii HPW/MCM-41, care sunt în concordanța cu HPW localizați pe suprafața interioară a porilor ducând la o scădere a diametrului porilor și o grosime a peretelui porilor crescută, ceea ce sugerează și o rezistență mecanică bună. De asemenea, această interpretare este în concordanță cu scăderea semnificativă a suprafeței BET și a volumului porilor odată cu creșterea încărcării de HPW de la 0 la 30% gr. (tabelul 3-1).

3.2.3. Investigații TEM

Imaginile TEM ale MCM-41 (30) și 30%HPW/MCM-41 obținute prin metoda de impregnare sunt prezentate în **Fig.3-4**. După impregnare, imagine TEM confirmă absența colapsului structural al MCM-41 în timpul impregnării, iar în catalizatorul al 30%HPW/MCM-41, structura interioară este bine conservată: canele originale ale MCM-41 pot fi observate în imaginea (b) din **Fig. 3-4**. De asemenea, acest lucru susține ideea că HPW este bine dispersat. În plus, diametrul porilor este de 2,17 nm, această valoare este foarte puțin mai mică decât 2,19 nm înregistrată de DRX. Distanța dintre mezopori este estimată a fi în concordanță cu valoare

determinată de difracție de raze X și valorile măsurate prin adsorbție fizică.

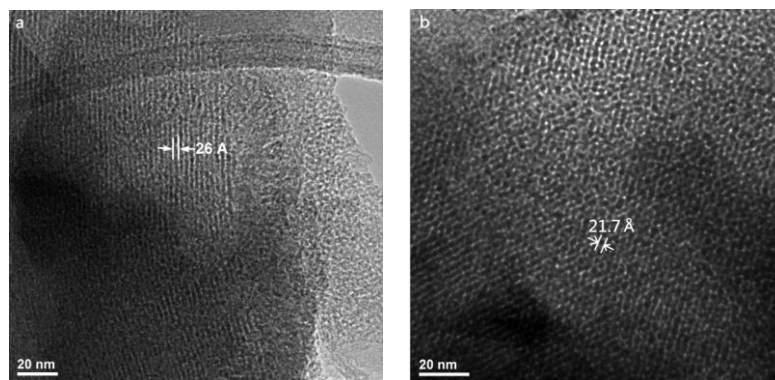


Fig. 3-4. Imaginile TEM ale MCM-41(30) (a) și 30%HPW/MCM-41 (b).

3.2.4. Analiza termogravimetrică (TG/DTG)

Rezultatele obținute pentru HPW pur și catalizatorii HPW suportați pe MCM-41 sunt arătate în **Fig 3-5**. TGA pentru HPW/MCM-41 prezintă o pierdere în greutatea inițială de 2,5% la temperaturi cuprinse între 90-150°C observate pentru HPW în intervalul de temperatură similar. De notat este faptul că o pierdere de masă detectată în intervalul de temperatură corespunzător desorbției apei de cristalizare (de exemplu, 180-250°C) este greu sesizabilă și mult mai mică decât cea așteptată pentru o probă cu încărcare de 30% gr.heteropoliacid. O a doua pierdere de masă, de 1,5% gr. a fost observată la temperaturi mai mari decât 220°C, ceea ce corespunde pierderii apei de cristalizare a ionului Keggin. Aceste rezultate sunt în concordanță cu cele raportate anterior [43,44].

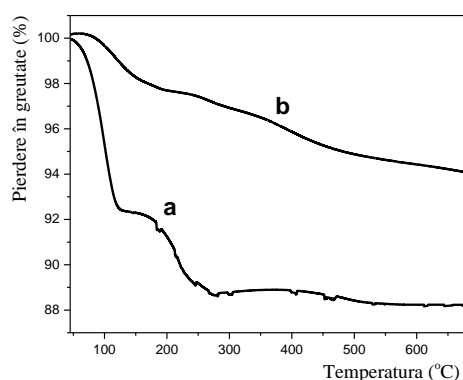


Fig. 3-5. Analiza TGA/DTG pentru acidul tungstophosphoric (HPW) (a) și 30% HPW/MCM-41 (b).

3.2.5. Caracterizarea prin spectroscopie Raman

Spectrele Raman pentru HPW și 30%HPW/ MCM-41 sunt prezentate în **Fig. 3-6**. Spectrele Raman pentru HPW pur prezintă benzi la 1004, 991, 901, 518 și 215 cm^{-1} , atribuite vibrațiilor simetrice și asimetrice ale oxigenului terminal ν_s (W-O_d), ν_{as} (W-O_d), ale oxigenului combinat aflat în colțul structurii ν_{as} (W-O_b-W), a oxigenului combinat aflat pe muchie ν_s (W-

O_c-W), și ale oxigenului în tetraedrul central ν_s (P-O_a) [45, 46]. În cazul catalizatorului încorporat, HPW/MCM-41 prezintă o bandă semnificativă mutată la frecvențe mai mici în spectru, care arată că mediul în care se găsește unitatea Keggin este similar cu cel al HPW, ceea ce confirmă menținerea structurii Keggin chiar și după impregnarea pe suportul MCM-41.

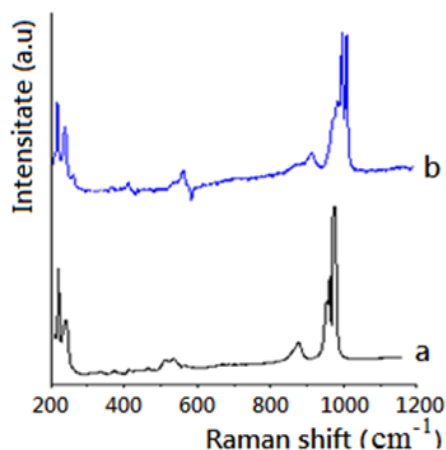


Fig. 3-6. Spectrele Raman HPW(a) și 30%HPW/MCM-41(b)

3.2.6. Caracterizarea prin spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)

Spectrele FT-IR pentru MCM-41, HPW și HPW/MCM-41 sunt prezentate în **Fig.3-7**.

Așa cum se observă în **Fig. 3-7**, spectrele structurii Keggin a HPW pur arată patru benzi în jur de 1080 cm⁻¹ (P-O), 982 cm⁻¹ (W=O), 889 cm⁻¹, 800 (W-O-W) cm⁻¹ și o bandă slabă la 524 cm⁻¹ (W-O-P) [41, 47]. Nici una dintre benzile HPW n-a fost observată pentru încărcarea de 10% HPW cu excepția unei benzi intense în jur de 800 cm⁻¹.

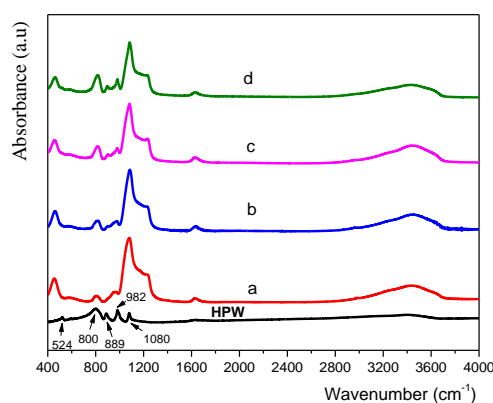


Fig. 3-7. Spectrele FT-IR pentru HPW și HPW/MCM-41: (a) Si-MCM-41, (b) 10% HPW/MCM-41, (c) 20% HPW/MCM-41, (d) 30% HPW/MCM-41.

Pentru încărcări de 20% și 30% HPW, s-au observat două benzi în jur de 982 cm⁻¹ și 889 cm⁻¹ atribuite la structurii Keggin a HPW. Pe de altă parte, în regiunea 3800 – 3000 cm⁻¹ a spectrelor FT-IR ale MCM-41 și ale catalizatorilor HPW/MCM-41 prezentată în **Fig. 3-7** se

poate observa că intensitatea benzii largi caracteristică grupelor hidroxil de suprafață asociate prin legături de hidrogen scade odată cu creșterea încărcării HPW, probabil datorită acoperirii suprafeței prin dispersia HPW pe suprafața MCM-41 și interacției HPW cu grupele hidroxil de suprafață ale MCM-41 conform schemei descrise în **Fig. 3-9**.

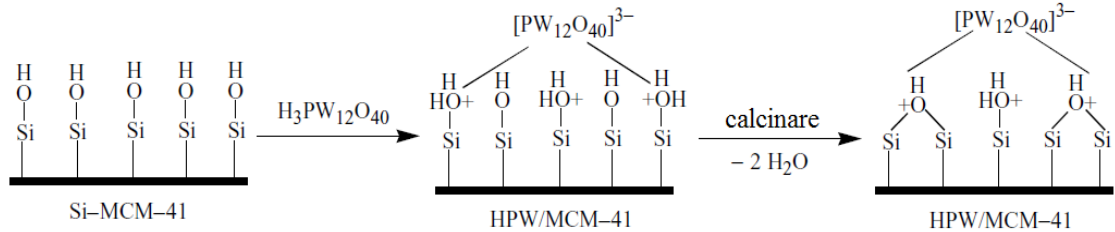


Fig. 3-9. Interacțiunea dintre HPW și MCM-41[44]

CAPITOLUL 4

PERFORMANȚELE CATALIZATORILOR HETEROPOLIACIZI ÎN SINTEZA ETBE-ULUI DIN TBA ȘI ETANOL

4.1. Teste privind performanțele catalizatorilor de HPW/MCM-41 în fază lichidă

4.1.1. Aspecte privind metoda de lucru

Temperatura de reacție a fost controlată cu ajutorul unui aparat prevăzut cu încălzire. Pentru fiecare experiment, reactanții sub diferite raporturi molare dorite de etanol și TBA au fost introduși în reactor și au fost agitați continuu și încălziți până la temperatura dorită de reacție. Amestecarea reactanților s-a realizat cu un agitator magnetic la o turație de aproximativ 600 rot/min, iar toate testele au fost efectuate la temperatura de 80°C, timp de 4 ore. Când amestecul de reactanți a ajuns la temperatura de reacție, catalizatorul (0,5 g) a fost adăugat în reactor și ulterior s-au colectat probe.

TBA în eter și selectivitatea ETBE au fost calculate cu următoarele relații și se bazează pe analiză cromatografică. Volumul probelor prelevate a fost de aproximativ 1,0 cm³ într-un interval regulat până la atingerea echilibrului. Fiecare probă a fost analizată pentru a determina concentrația componentului individual.

$$\text{Conversia (\%)} = \frac{\text{Conc. molară inițială de TBA} - \text{Conc. molară finală de TBA}}{\text{Conc. inițială de TBA}} \times 100 \quad (4-1)$$

$$\text{Selectivitatea (\%)} = \frac{\text{Conc. molară de ETBE format}}{\text{Conc. molară inițială de TBA} - \text{Conc. molară finală de TBA}} \times 100 \quad (4-2)$$

4.1.2. Stabilirea curbelor de calibrare pentru reactanți și produse de reacție

Pentru a determina concentrația compușilor (reactanții și produse) s-a folosit metoda standardului intern. Curbele de calibrare cu ajutorul cărora s-au determinat concentrațiile sunt cele din figurile 4-2, 4-3, 4-4. S-a utilizat alcoolul izopropilic ca standard intern.

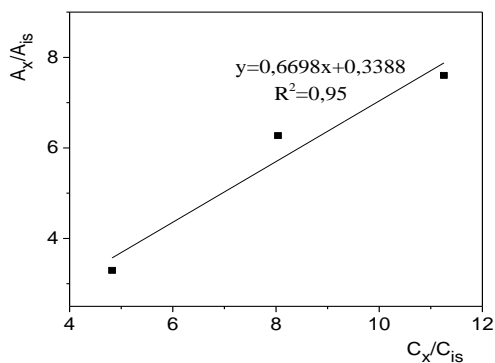


Fig. 4-2. Curba de calibrare pentru EtOH.

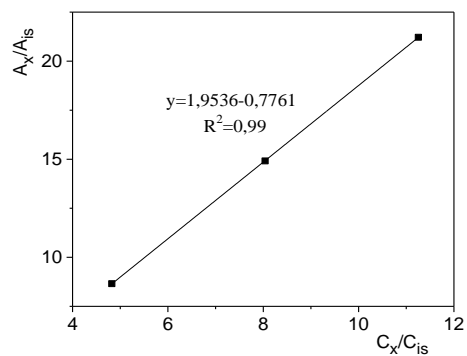


Fig. 4-3. Curba de calibrare pentru TBA.

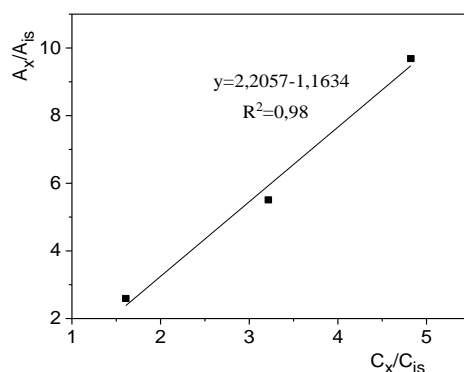


Fig. 4-4. Curba de calibrare pentru ETBE.

4.1.3. Test de eluție a heteropoliacidului

Eluția (dizolvarea) speciilor active ale catalizatorului, depuse pe suport prin impregnare, în condițiile experimentale fac catalizatorul inutilizabil într-o nouă șarjă și contaminează produșii de reacție cu heteropoliacid. Prin urmare, este necesar să se asigure stabilitatea catalizatorului în mediul de reacție (alcooli, eter și apă) la temperaturile de reacție. Prezența HPW-ului poate fi determinată cantitativ prin testul de culoare albastră specific heteropoliacizilor, care se observă atunci când HPA reacționează cu acidul ascorbic [49]. În cazul în care avem mediu de apă, s-a observat o culoare albastru, dar în cazul alcoolului, culoarea albastră nu a fost observată, indicând faptul că nu a existat nici o eluție. Deoarece nu a apărut culoarea albastră în mediul etanolului, s-a realizat analiza concentrației de W din probele de catalizator înainte și după reacție prin fluorescență de raze X (XRF) pentru a verifica eluația catalizatorului. După cum se vede în Fig. 4-5, s-a observat o scădere a concentrației de

W din catalizator odată cu creșterea timpului de agitare a catalizatorului în soluția de etanol.

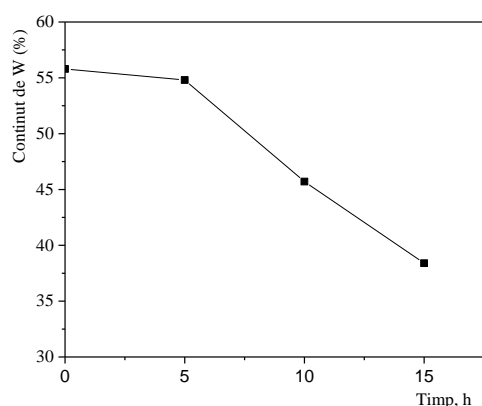


Fig. 4-5. Variația conținutului de W în catalizator în timpul reacției.

Acest lucru este o indicație clară că HPW/MCM-41 este dizolvat de mediul de reacție. Este de remarcat totuși că după agitarea pentru primele 5 ore scăderea concentrației de W este una redusă, acesta fiind probabil motivul pentru care metoda cu acid ascorbic nu a decelat această eluție, concentrație din soluție fiind probabil sub limita de detecție a metodei.

4.1.4. Estimarea performanțelor catalitice și a condițiilor de testare în fază lichidă.

4.1.4.1. Efectul încărcării catalizatorului

Așa cum se vede în **Fig. 4-6**, s-a observat că conversia TBA crește odată cu creșterea încărcării HPW.

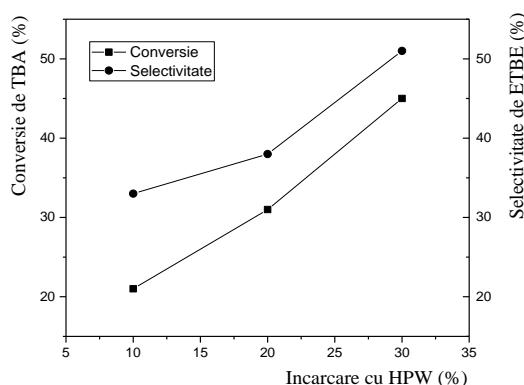


Fig. 4-6. Efectul încărcării cu HPW asupra conversiei TBA și selectivității în ETBE.

Catalizator, 0,5 g; Raportul molar, etanol/TBA, 2:1; Timpul de reacție, 4h; Temperatura de reacție=80 °C.

Rezultatele au arătat că performanța catalitică a catalizatorului 30% HPW/MCM-41 este mai bună decât cea a 10 și 20% HPW/MCM-41 în ceea ce privește conversia TBA-ului (45%) și selectivitatea ETBE-ului (51%) (**Fig. 4-6**). Astfel, catalizatorul cu 30% HPW a fost considerat cel mai bun. Performanțele mai bune sunt probabil datorate unei valori a acidității

totale mai mari la încărcare ca HPW mai mare.

4.1.4.2. Efectul raportului molar de alimentare

Se observă din **Fig. 4-7** creșterea conversiei TBA-ului odată cu creșterea raportului molar etanol/TBA până la un maxim corespunzător raportului molar de 2:1, după care conversia pare să rămână constantă. Odată cu creșterea în continuare a raportului molar, nu se observă nicio creștere semnificativă a conversiei. Acest fenomen poate fi explicat prin faptul că concentrația de TBA scade pe măsura ce crește raportul molar de etanol/TBA, și viteza reacției secundare (1-1), probabil va scade. De aceea, pentru a obține o selectivitate mai mare pentru ETBE, se recomandă un raport molar mai mare.

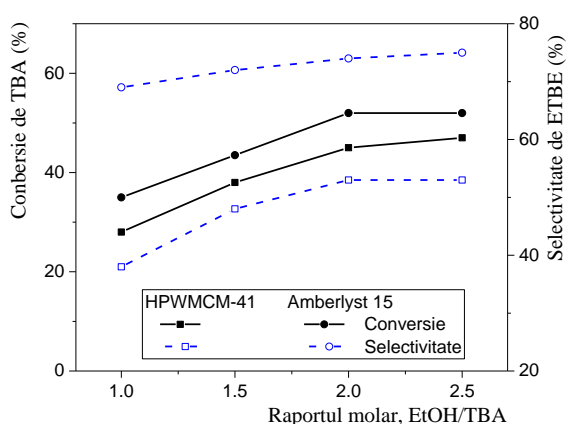


Fig. 4-7. Efectul raportului molar de alimentare asupra conversiei TBA și selectivității ETBE.

Condiții de test: 80°C, 0.5g catalizator, timp de reacție 4h.

4.1.4.3. Menținerea activității catalitice

Catalizatorul a fost recirculat pentru a testa caracterul catalitic, precum și stabilitatea.

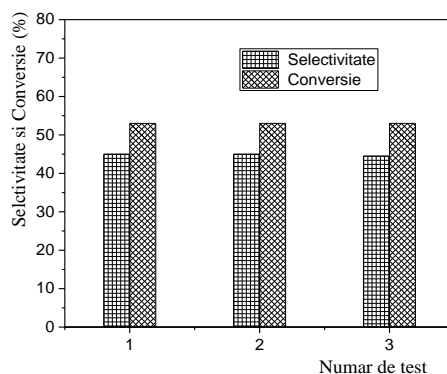


Fig. 4-8. Regenerarea catalizatorului 30% HPW/MCM-41. Catalizator, 0,5 g; Etanol/TBA= 2:1; Timpul de reacție=4h; T=80°C.

După ce s-a terminat reacția, catalizatorul a fost separat din amestecul de reacție prin filtrare, urmată de spălare cu apă distilată și apoi uscare la 105°C.

Deși nu a fost observată o schimbare evidentă a conversiei TBA-ului utilizând catalizator reutilizat până la trei cicluri (**Fig. 4-8**), detectarea scăderii concentrației de W pe catalizator s-a considerat o vulnerabilitate importantă a catalizatorului la operarea sintezei ETBE-ului în fază lichidă și s-a decis testarea performanțelor lui în reacția de eterificare desfășurată în fază gaz.

4.2. Performanțele catalizatorilor HPW/MCM-41 în reacția de eterificare în fază gaz

4.2.1. Aspecte privind metoda de lucru

Sinteza ETBE-ului din TBA și etanol s-a realizat cu ajutorul aparatului experimental arătat în **Fig. 4-9**.

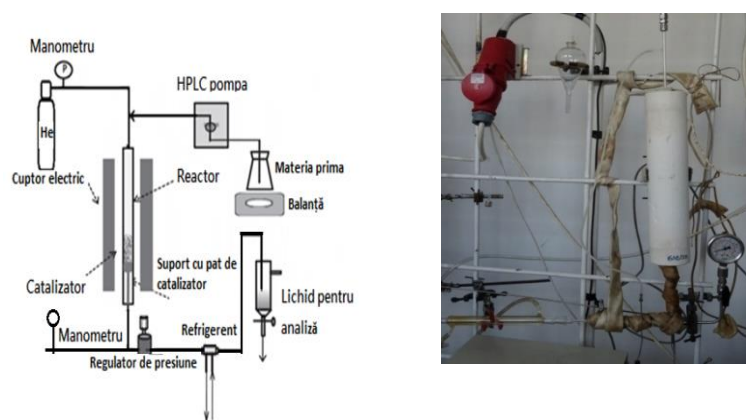


Fig. 4-9. Instalația experimentală pentru sinteza ETBE în fază gaz [50].

Viteza volumară selectată (WHSV) în fiecare test a fost determinată prin ecuația definită mai jos:

$$WHSV(h^{-1}) = \frac{\text{Debitul masic de materii prime}(g/h)}{\text{Masa de catalizator utilizată}(g)} \quad (4-4)$$

Randamentul în ETBE, conversia TBA și selectivitatea produsului sunt definite după cum urmează:

$$\text{Randament} (\%) = \frac{\text{Moli formați de ETBE}}{\text{Moli furnizați de TBA}} \times 100 \quad (4-5)$$

$$\text{Conversie} (\%) = \frac{\text{Moli furnizați de TBA} - \text{Moli finali de TBA}}{\text{Moli de TBA furnizați}} \times 100 \quad (4-6)$$

$$\text{Selectivitate} (\%) = \frac{\text{Moli formați de ETBE}}{\text{Moli furnizați de TBA} - \text{Moli finali de TBA}} \times 100 \quad (4-7)$$

4.2.2. Evaluarea bilanțului material

După cum s-a observat în **Fig. 4-10**, sistemele de reacție permit colectarea numai pentru produsele de reacție lichide, deoarece produsele gaze se eliberează în sistemul de ventilare,

prin urmare, bilanțul material a fost realizat pe baza a două ipoteze: (i) singurul produs care părăsește sistemul sub formă de gaz este izobutena formată ca produs secundar din deshidratarea TBA; și (ii) nu există nici o acumulare a reactanților sau a produselor de reacție în sistemul de reacție, adică toate materialele care intră în sistemul de reacție trebuie să fie colectate în vasul de colectare a produselor de reacție sau eliberate prin ventilare. Analiza GC a produselor de reacție lichide furnizează numai informații privind raportul dintre diferitele componente organice din produsul total de reacție, deoarece apa nu poate fi identificată prin FID. De exemplu, dacă luăm în considerare raportul dintre ariile picurilor de ETBE și TBA obținute în urma analizei produsului final de reacție, se poate scrie:

$$N_{TBA}^f = \frac{N_{TBA}^0 - N_{iB}^f}{1 + \frac{A_{ETBE}}{A_{TBA}}};$$

$$N_{ETBE}^f = N_{TBA}^0 - N_{TBA}^f - N_{iB}^f; \quad (4-14)$$

$$N_{EtOH}^f = N_{EtOH}^0 - N_{ETBE}^f;$$

$$N_{H_2O}^f = N_{ETBE}^f + N_{iB}^f;$$

Valorile calculate pot fi acum comparate cu cele experimentale și erorile pot fi evaluate. În toate experimentele noastre, urmând procedura descrisă mai sus, au rezultat erori de bilanț material care au variat între ± 0.12 și 14.85% , considerate în limite acceptabile. Valorile calculate din ecuațiile de bilanț material se prezintă în tabelul 4-1.

Tabelul 4-1. Evaluarea sintezei ETBE din TBA și etanol potrivit bilanțului de materiale.

	N_{TBA}^0	N_{EtOH}^0	N_{TBA}^f	N_{EtOH}^f	N_{ETBE}^f	N_{iB}^f	$N_{H_2O}^f$	M_{SUM}^0 , g	$M_{Pro}^{f,m\acute{a}s}$, g	$M_{Pro}^{f,cal}$, g	Ero are, %
1	0,0190	0,1482	0,0072	0,1488	0,0061	0,006	0,012	8,23	7,72	8,22	0,12
2	0,0232	0,1816	0,0107	0,1807	0,0090	0,004	0,013	10,09	10,01	10,25	1,59
3	0,0204	0,1637	0,0047	0,1623	0,0061	0,010	0,016	9,05	7,79	8,72	3,65
4	0,0243	0,1950	0,0086	0,1880	0,0087	0,007	0,016	10,78	9,48	10,46	2,97
5	0,0504	0,1041	0,0185	0,0998	0,0106	0,0213	0,0319	8,53	7,56	7,62	10,67
6	0,0504	0,1041	0,0272	0,1005	0,0106	0,0125	0,0232	8,53	8,16	8,14	4,57
7	0,0295	0,1354	0,0121	0,1431	0,0080	0,0094	0,0174	8,42	8,14	8,61	2,26
8	0,0295	0,1354	0,0185	0,1559	0,0092	0,0019	0,0111	8,42	8,87	9,67	14,85
9	0,0280	0,1600	0,0071	0,1450	0,0081	0,0128	0,0209	9,44	8,22	8,40	11,02
10	0,0280	0,1600	0,0126	0,1349	0,0074	0,0080	0,0154	9,44	8,22	8,17	13,45
11	0,0274	0,1570	0,0076	0,1514	0,0087	0,0112	0,0199	9,27	8,81	8,77	5,39

4.2.3. Stabilitatea performanței catalitice

Rezultatele obținute sunt prezentate în **Fig. 4-12**. Catalizator HPW/MCM-41 prezintă stabilitate bună într-un timp de reacție lung, conversia TBA 70%, iar selectivitatea ETBE 40% pe parcursul întregului curs al experimentelor, timp de până la 16 h în flux. Aceste rezultate indică faptul că procedura noastră experimentală este sigură, iar probele cumulative colectate după reacție timp de câteva zeci de minute sunt reprezentative pentru proces, fără modificări majore în conversie și selectivitate. După cum se vede în **Fig. 4-10**, erorile de măsurare sunt în limitele de $\pm 1\%$ pentru conversie și de $\pm 3\%$ pentru selectivitate, valori care sunt considerate foarte bune, luând în considerare procedura de stabilire a bilanțului de material.

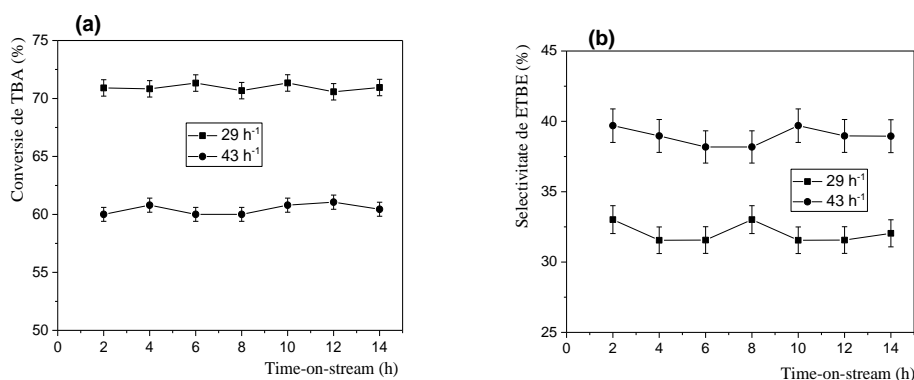


Fig.4-12. Stabilitatea de catalizator HPW/MCM-41 pentru sinteza ETBE-ului în fază gaz: a; conversie, b; selectivitate (condițiile experimentale: 1 atm, raportul molar=2,0, temperatura de reacție=110°C).

4.2.4. Influența diferiților parametri de lucru asupra performanțelor procesului

4.2.4.1. Efectul diferiților catalizatori asupra performanțelor catalitice

Din **Fig. 4-13 (S)** se poate observa clar că, odată cu creșterea temperaturii de reacție, crește conversia TBA-ului, indiferent de tipul catalizatorului utilizat. Mai ales, Amberlyst-15 prezintă conversia mai mare comparativ cu cea a catalizatorilor investigați.

Rezultatele eterificării etanolului cu TBA în prezența catalizatorilor de tip heteropoliacid suportați pe suporturi diferite arată pentru catalizatorul 30%HPW/MCM-41, dintre cei observați, cea mai bună activitate, iar catalizator 30%HPW/Mont cea mai mică activitate. În cazul catalizatorului 30%HPW/MCM-41, conversia TBA-ului a ajuns aproape de cea a Amberlyst-15, 80%, la temperatura de 130°C. De asemenea, Amberlyst-15 și 30%HPW/MCM-41 au condus la obținerea conversiei maxime, dar ei au arătat selectivitatea mai joasă decât catalizatorii 30%HPW/K-10 și 30%HPW/Mont (**Fig. 4-14**). Catalizatorii 30%HPW/K-10 și 30%HPW/Mont sunt considerați nesatisfăcători din punct de vedere al randamentului (**Fig. 4-15**). Ținând cont de randamentul ETBE-ului și conversia TBA-ului,

activitatea tuturor catalizatorilor testați prezintă următoarea ordine: Amberlyst-15 > 30%HPW/MCM-41 > 30%HPW/K-10 > 30%HPW/Mont.

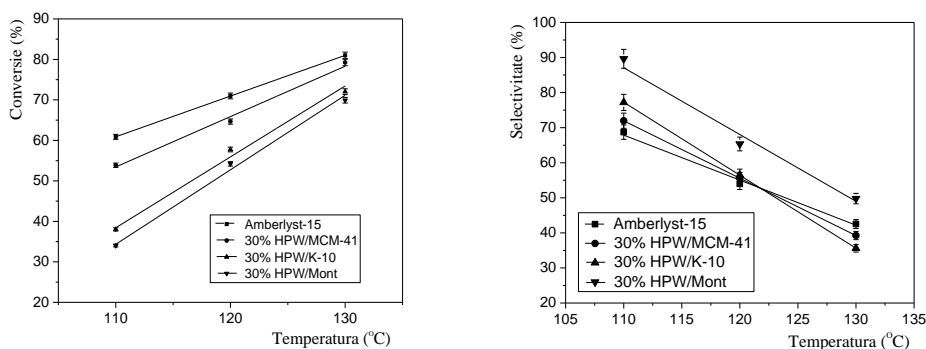


Fig. 4-13 (S) și 4-14 (D). Conversia a TBA-ului și selectivitatea a ETBE-ului în funcție de temperatura de reacție în prezența catalizatorilor diverși. Raportul molar etanol/TBA= 8,0; Presiune=1 atm; WHSV=42h⁻¹.

Ținând cont de rezultatele de mai sus, catalizatorul 30%HPW/MCM-41 a fost selectat pentru a fi mai departe studiat în ceea ce privește efectul altor variabile ale procesului asupra performanțelor sale.

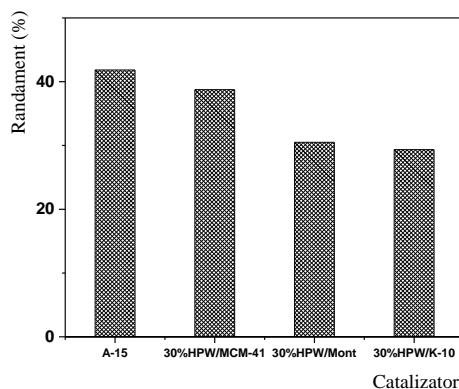


Fig. 4-15. Variația randamentului ETBE pe diferiți catalizatori. Condițiile de reacție: temperatura de reacție, 110°C; etanol/TBA=8,0; presiune=1 atm; WHSV=42h⁻¹.

4.2.4.2. Efectul încărcării cu HPW pe MCM-41

Rezultatele obținute sunt prezentate **Fig. 4-16**. După cum se observă, ca și în cazul eterificării în fază lichidă, odată cu creșterea încărcării cu HPW, atât conversia TBA cât și randamentul de ETBA cresc. Pentru încărcare de 30% randamentul și conversia (38,76% și, respectiv, 53,86%) sunt mai mari decât în cazul încărcării cu 10% și 20%. Se observă activitate mai mare a catalizatorului 30%HPW/MCM-41, probabil datorată unei suprafețe mai mari a HPW pe suportul MCM-41 la această încărcare. Așadar, acest comportament este datorat cel mai probabil, numărului crescut de centri acizi Brønsted pe unitatea de suprafață la o încărcare mai mare cu HPW, deși suprafața totală a catalizatorului este mai mică. Deoarece mecanismul

de reacție implică formarea intermediarilor de tip carbocation terț-butilic, urmată de atacul nucleofil al moleculelor de etanol [7], este de așteptat ca creșterea acidității suprafeței să favorizeze creșterea conversiei TBA. Aceste rezultate sunt în concordanță cu datele experimentale obținute anterior [35].

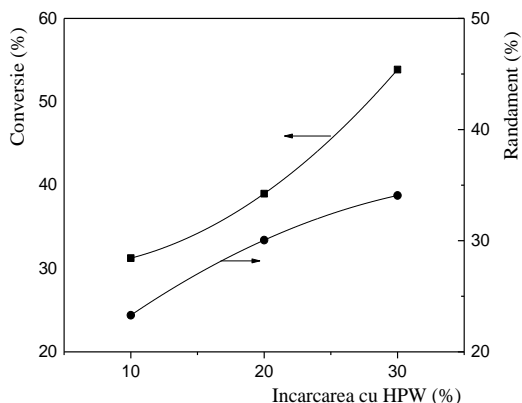


Fig. 4-16. Efectul încărcării cu HPW pe MCM-41 asupra performanțelor catalitice. Condiții de reacție: raportul molar de etanol/TBA=8:1; temperatura de reacție, 110°C, presiune, 1atm; WHSV, 42h⁻¹.

4.2.4.3. Influența temperaturii de reacție asupra performanțelor procesului

După cum se poate observa în **Fig. 4-17** și **4-18**, conversia TBA a crescut odată cu creșterea temperaturii de reacție, însă selectivitatea în ETBE a scăzut atunci când temperatura de reacție a crescut. Dintre toate temperaturile testate, cea mai mare conversie a TBA s-a observat la temperatura de 130°C, iar cea mai bună selectivitate în ETBE, la 110°C (~90% și, respectiv, 71,97% la raport molar etanol/TBA de 8,0 în **Fig. 4-17 (a)**, **4-17 (b)**).

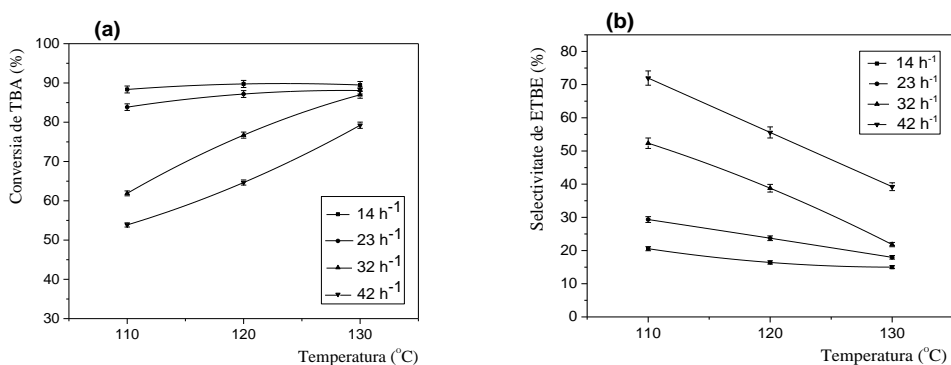


Fig. 4-17. Efectul temperaturii de reacție asupra conversiei TBA (a) și selectivității ETBE (b).

Condiții de reacție: EtOH/TBA=8,0 ; Cat.=0.5g ; P = 1atm.

De asemenea, în cazul raportului molar etanol/TBA de 2,0, s-a observat conversia cea mai bună la temperatura de 150°C, iar selectivitatea în ETBE cea mai ridicată tot la 110°C (84,81%, respectiv 27,55% în **Fig. 4-18 (a)** și **Fig. 4-18 (b)**). Conversiile de echilibru evaluate în prezența unor rapoarte molare diferite (2,0, 8,0) folosind relația constantei de echilibru propusă de Ozbay și Oktar [21], sunt de asemenea arătate în tabelul 4-2.

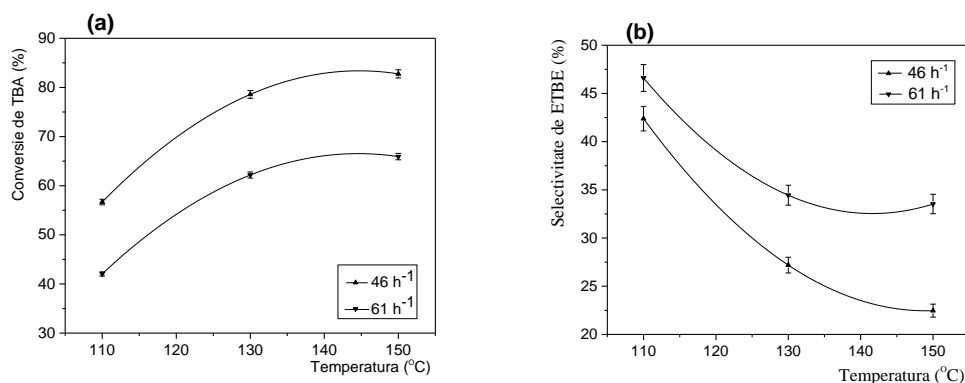


Fig. 4-18. Efect temperaturii de reacție asupra conversiei TBA (a) și selectivității ETBE (b).

Condiții de reacție: EtOH/TBA=2.0 ; Cat.=0.5g ; P= 1atm.

Tabelul 4-2. Comparația între conversiile experimentale obținute la rapoarte molare diferite de etanol/TBA cu conversia de echilibru

Etanol/TBA \ T/K	2,0 (Timpul spațial=1,04 g·min·cm ⁻³)		8,0 (Timpul spațial =3,3 g·min·cm ⁻³)	
	Conversie de TBA (experimental, %)	Conversie de echilibru a TBA (%)	Conversie de TBA (experimental, %)	Conversie de echilibru a TBA (%)
383	56,67	84,7	88,34	96,7
393	-	84,8	89,75	96,9
403	78,58	84,6	89,48	96,7
423	82,76	84,4	-	96,6

În experimentul nostru s-a observat că valorile conversiei TBA (78,54% și 82,76%) obținute la timpul spațial de 1,04 min·g·cm⁻³ și temperaturi de 130°C și 150°C, pentru etanol/TBA=2,0, nu au ajuns până la conversia de echilibru prezisă (84%). Pentru etanol/TBA=8,0, conversia de asemenea nu au ajuns până la conversia de echilibru prezisă (96%), în toate cazurile, probabil din cauza timpilor spațiali foarte reduși cu care am realizat experimentele noastre.

Activitatea catalitică a catalizatorului 30%HPW/MCM-41 nu este cu mult mai mică decât cea a Amberlyst-15, în schimb acest catalizator poate funcționa pentru sinteza ETBE-ului din TBA și etanol la temperaturi mai mari de 393K, din moment ce rezultatele experimentale s-au obținut în aceleași condiții de test, cu excepția tipului de catalizator folosit.

4.2.4.4. Influența vitezei spațiale (WHSV)

Rezultatele sunt prezentate în **Fig. 4-22** din care este evident că creșterea WHSV de la 14 la 42 h⁻¹, duce la scăderea conversiei TBA de la 88,34 la 53,86% la 110°C, temperatura la care observăm cel mai semnificativ efect. Datorită creșterii vitezei amestecului de gaze prin stratul de catalizator, timpul de contact gaz-catalizator scade, astfel că timpul mai scurt de rezidență (sau WHSV mai mare) duce la o conversie mai mică. Catalizatorul 30%HPW/MCM-41 a realizat o selectivitate a ETBE-ului de cca. 72% la WHSV de 42 h⁻¹ (**Fig. 4-22** (b)).

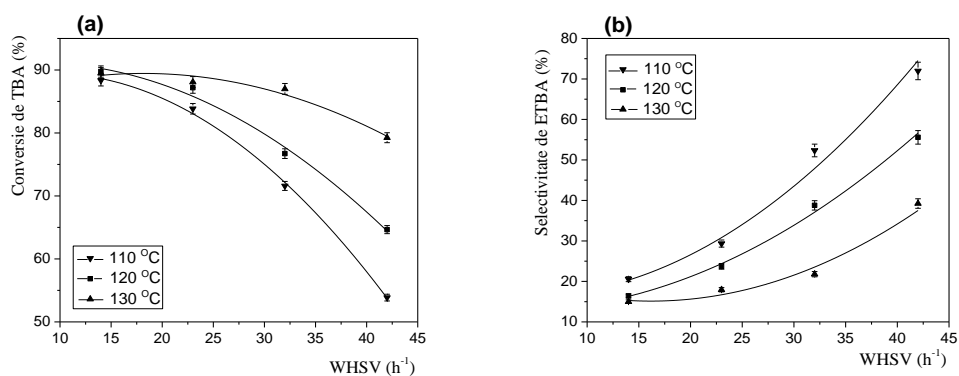


Fig. 4-22. Efectul vitezei spațiale (WHSV) asupra conversiei TBA (a) și selectivității ETBA (b).

Spre deosebire de conversia TBA, la 110 °C selectivitatea ETBE-ului și randamentul ETBE-ului cresc de la 20,56 la 71,97% și, respectiv de la 18,17 la 38,76%, odată cu creșterea WHSV de 14 la 42 h⁻¹ (**Fig. 4-23**), pentru că WHSV mai mare duce la o conversie mai mică, iar reacția nu ajunge la echilibru [51].

Din aceste rezultate experimentale, putem constata că viteza de formare a ETBE-ului este mai mare decât cea a IB, care este produs secundar, iar creșterea WHSV scade viteza aparentă de formare a IB, așa că selectivitatea în ETBE este mai mare decât cea a IB, după cum se poate observa în **Fig. 4-24**.

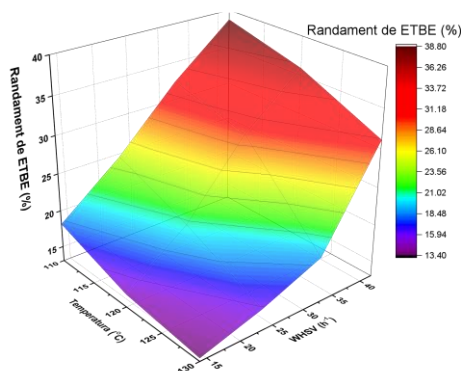


Fig.4-23. Efectul vitezei spațiale (WHSV) și a temperaturii de reacție asupra randamentului ETBE-ului. Condiții de reacție: raport molar etanol/TBA de 8:1; presiune de 1atm; temperatura de reacție între 110 și 130 °C.

Aceste rezultate sugerează că astfel de catalizatori de tip heteropoliacid depuși pe MCM-41, sunt promițători pentru sinteza ETBE-ului din etanol și TBA, iar temperatura de reacție și WHSV au o influență majoră asupra conversiei TBA și selectivității ETBE-ului. Pe baza randamentului produsului și a condițiilor experimentale, a rezultatelor generale ale acestui studiu se pot explica în continuare avantajele potențiale ale HPW/MCM-41 drept catalizator acid pentru sinteza ETBE-ului în fază gaz.

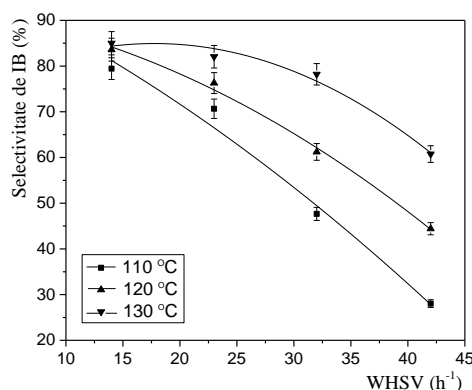


Fig.4-24. Efectul vitezei spațiale (WHSV) asupra selectivității IB la diferite temperaturi.

4.2.4.5. Efectul raportului molar EtOH/TBA în alimentare

Influența raportului molar etanol/TBA asupra conversiei TBA-ului și selectivității ETBE-ului a fost investigată la temperatura de 110 °C și 130 °C, 1 atm și WHSV 38h⁻¹ și 42h⁻¹ folosind diferite rapoarte molare etanol/TBA de la 1:1 până la 10:1. Rezultatele obținute sunt prezentate în **Fig. 4-25**. După cum se poate observa în **Fig. 4-25**, creșterea raportului molar etanol/TBA de la 1:1 la 10:1 a condus la o scădere clară a conversiei TBA și la creșterea semnificativă a selectivității ETBE-ului la ambele temperaturi studiate.

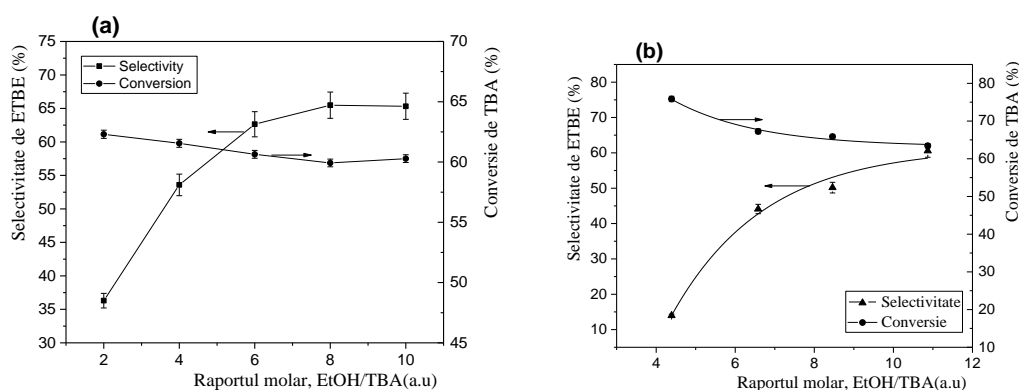


Fig. 4-25. Efectul raportului molar de etanol/TBA asupra performanțelor catalitice. Condiția de reacție: (a): T=110°C, WHSV=38h⁻¹, (b): T=130°C, WHSV=42h⁻¹.

Cu toate acestea, pe măsură ce raportul molar crește peste valoarea de 8:1, scăderea conversiei TBA este mai puțin intensă, precum și creșterea selectivității ETBE-ului.

Selectivitatea ETBE-ului crește atunci când presiunea parțială a TBA scade, ceea ce sugerează că la o acoperire mai scăzută a suprafeței cu carbocationi terț-butilici viteza de reacție a intermediarului carbocation terț-butilic cu molecule de etanol este mai puțin afectată de concentrația mai redusă a speciilor de suprafață decât viteza de desorbție a izobutenei. Într-adevăr, variația randamentului ETBE-ului cu creșterea raportului molar etanol/TBA prezentată în **Fig. 4-26** arată că randamentul ETBE-ului continuă să crească, deși presiunea parțială a TBA

scade.

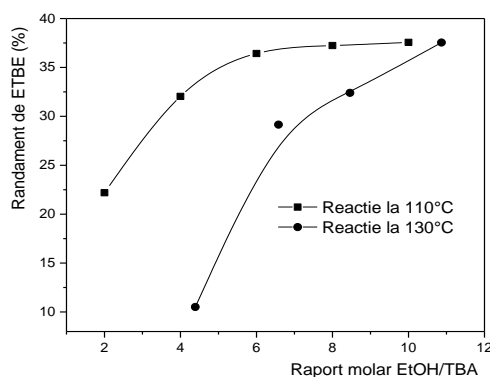


Fig. 4-26. Variația randamentului de ETBE cu raportul molar EtOH/TBA în alimentare.

Acest comportament sugerează că viteza de formarea a ETBE este mai puțin influențată de presiunea parțială a TBA, iar creșterea presiunii parțiale a etanolului este dominantă în raport cu viteza de formare a ETBE-ului. Pe baza acestor rezultate propunem ipoteza că desorbția izobutenei se desfășoară după un mecanism care implică mai multe specii de carbocation la suprafață și/sau cooperarea mai multor centri de la suprafața catalizatorului, astfel încât este favorizată de o acoperire mare a suprafeței cu carbocationi terț-butilic. Pe măsură ce presiunea parțială TBA scade, acoperirea suprafeței cu carbocation terț-butilic probabil scade, afectând puternic viteza de formare a izobutenei, și lăsând mai multe specii de carbocation terț-butilic de suprafață disponibile pentru reacția de eterificare. Această ipoteză este în concordanță cu un mecanism de reacție de Eley-Rideal pentru reacția de eterificare pe catalizatorii de HPW/MCM-41.

4.2.4.6. Efectul timpului spațial

Efectul timpului spațial asupra conversiei TBA și selectivității în ETBE a fost studiat la diferite temperaturi, de la 110°C până la 130°C, iar rezultatele sunt redate în **Fig. 4-26**.

După cum se poate observa în **Fig. 4-27**, conversia TBA crește cvasiliniar pe măsura ce crește timpul spațial pînă la valori de aproximativ 70000 g.s.mol⁻¹ la temperatura de 110°C, datorită timpului de contact mai lung al reactanților cu suprafața catalizatorului, indicând absența oricăror limitări ale proceselor de transfer de masă în aceste condiții.

Spre deosebire de conversia TBA, selectivitatea ETBE a scăzut odată cu creșterea timpului spațial, așa cum se constată din **Fig. 4-27**. Din aceste rezultate experimentale, putem să aflăm că viteza de formare a ETBE-ului este mai mică decât cea a IB, care este produs secundar, pe măsura ce crește timpul spațial (**Fig. 4-27, 4-28**).

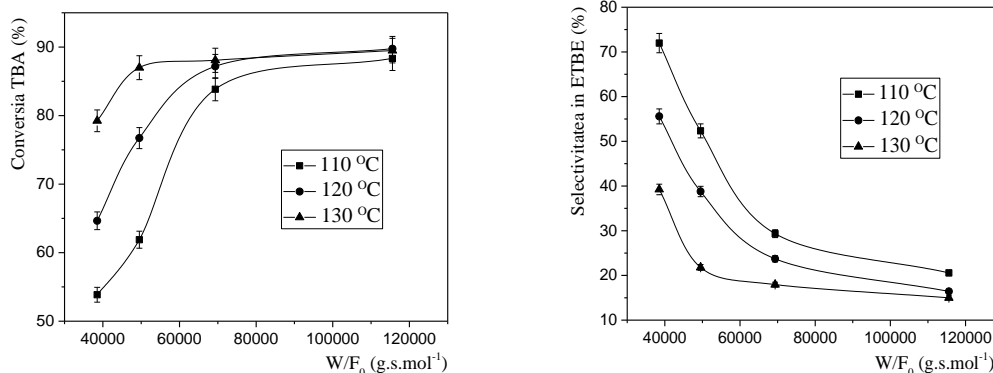


Fig. 4-26 (S) și Fig. 4-27 (D). Efectul timpului spațial asupra conversiei TBA selectivității în ETBE la temperaturi diferite.

CAPITOL 5

STUDIUL CINETIC PENTRU SINTEZA ETBE-ULUI ÎN FAZĂ GAZOASĂ

5.1. Experimente cinetice pentru sinteza de ETBE din TBA și etanol

Viteza reacției de formarea a ETBE-ului, a fost calculată folosind ecuația:

$$r = \frac{FX}{m} \quad (5-1)$$

unde F (mol h⁻¹) este debitul molar de TBA în alimentare, m (g) este masa de catalizator, și X este conversia TBA la ETBE.

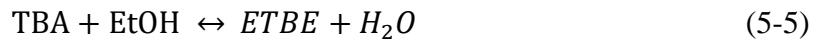
Dacă se admite o expresie empirică a vitezei de reacție pentru eterificare de forma $r = k p_{EtOH}^m p_{TBA}^n$, viteza formării ETBE-ului pe catalizatorul HPW/MCM-41, r , poate fi reprezentată în graficele logaritmice în funcție de presiunile parțiale ale etanolului, p_{EtOH} , și ale TBA, p_{TBA} , ca în **Fig. 5-1**.

După cum se poate observa în **Fig. 5-1**, viteza reacției de formare a ETBE-ului variază liniar cu presiunile parțiale ale etanolului și alcoolului terț-butilic, cu diferența că creșterea presiunii parțiale a etanolului produce o scădere a vitezei de reacție, în timp ce creșterea presiunii parțiale a TBA induce o creștere a vitezei reacției de formare a ETBE-ului. Aceste evoluții sugerează ordin aparent de reacție pozitiv în raport cu TBA, și negativ în raport cu etanolul. Valorile ordinelor aparente de reacție calculate din datele experimentale reprezentate grafic în **Fig. 5-1** sunt $-3,8$ în raport cu etanolul și $+0,95$ în raport cu TBA. După cum s-a observat deja în Capitolul 4 (a se vedea secțiunea **4.2.4.5**, efectul raportului molar de alimentare), această comportare cinetică confirmă că excesul de etanol împiedică adsorbția

ultima etapă, produsul de reacție adsorbit este desorbit ca ETBE în fază gaz cu refacerea centrului acid la suprafață. Se consideră că reacția de suprafață este etapa limitativă de viteză pentru acest mecanism de reacție.

5.3. Modelul cinetic

Se consideră că la formarea ETBE-ului au loc competitiv reacțiile de formare reversibilă a ETBE-ului din etanol și TBA și deshidratare, ireversibilă, a TBA la IB:



În cazul modelului de tip LH, toți reactanții se adsorb:

$$r_{ETBE} = \frac{k_1 K_{TBA} p_{TBA} K_{EtOH} p_{EtOH}}{(1 + K_{EtOH} p_{EtOH})^2} \quad (5-7)$$

și

$$r_{TBA} = \frac{k_1 K_{TBA} p_{TBA} K_{EtOH} p_{EtOH}}{(1 + K_{EtOH} p_{EtOH})^2} + \frac{k_2 K_{TBA} p_{TBA}}{1 + K_{EtOH} p_{EtOH}} \quad (5-8)$$

În cazul modelului de tip ER, se consideră reacția dintre alcoolul adsorbit și alcoolul furnizat în fază gazoasă.

Viteza de reacție pentru modelul E-R poate fi scrisă ca:

$$-r_1 = k_1 \theta_A p_B \quad (5-9)$$

$$-r_2 = k_2 \theta_A \quad (5-10)$$

Dacă adsorbția reactantului A (TBA) urmează ecuația izotermei de adsorbție a lui Langmuir;

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} \quad (5-11)$$

unde K_A este constanta de echilibru a adsorbției pentru A, iar θ_A este fracția de suprafață ocupată de moleculele de A adsorbite.

Din relațiile (5-9) și (5-10), se obține

$$-r_A = -r_1 + r_2 = k_1 \theta_A p_B + k_2 \theta_A = (k_1 p_B + k_2) \theta_A \quad (5-12)$$

$$-r_A = \frac{(k_1 p_B + k_2) K_A p_A}{(1 + K_A p_A)} \quad (5-13)$$

Însă, $p_{B_0} \gg p_{A_0}$, concentrația inițială, și dacă $K_A p_A \ll 1$, atunci ecuația (5-13) de mai sus devine:

$$-r_A = (k_1 p_B + k_2) K_A p_A \quad (5-14)$$

$$-r_A = k' p_A \quad (5-15)$$

unde pseudoconstanta globală pentru reacția A (k') este de:

$$k' = (k_1 p_{B_0} + k_2) K_A \quad (5-16)$$

Viteza de reacție a fiecărei component i la timpul zero în flux este calculată considerând etapele de reacție diferite în care acest component este implicat:

$$r_i = \frac{dF_i}{dW} = \frac{dX_i}{d\left(\frac{W}{F_{i0}}\right)} = \sum_{j=1}^J (v_i)_j r_j \quad (5-17)$$

$$F_i = F_{i0}(1 - X_i)$$

Din relațiile (5-15) și (5-17) rezultă:

$$\frac{dX_A}{d\left(\frac{W}{F_{A0}}\right)} = k' p_A \quad (5-16)$$

$$p_A = p_{A0}(1 - X_A) \quad (5-17)$$

Integrând ecuația (5-16) pentru reactorul continuu tubular, se obține:

$$-\ln(1 - X_A) = k' p_{A0} \frac{W}{F_{A0}} \quad (5-18)$$

Cu datele experimentale obținute se poate utiliza regresia liniară cu scopul verificării ecuației de viteză. Astfel, au fost realizate graficele $-\ln(1-X_A)$ în funcție de W/F_{A0} la temperaturi diferite prezentate în **Fig. 5-2** și a fost verificată expresia cinetică (5-18).

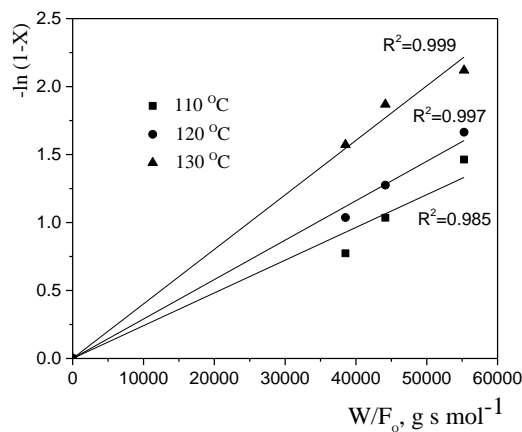


Fig. 5-2. Grafic pentru pseudo-ordin-întâi pentru sinteza ETBE-ului (etanol/TBA, 8:1).

După cum se observă din **Fig. 5-2**, apar corelații bune la temperaturile experimentale alese, cu excepția temperaturii de 130°C, probabil deoarece viteza de reacție este foarte rapidă și reacția nu mai rămâne reacție de pseudo-ordin întâi, și, așa cum s-a observat în Capitolul 4, la aceste temperaturi pot să apară și limitări de transfer de masă pentru timpi spațiali mai mari de 50000 g s mol⁻¹. Deoarece apar schimbări substanțiale în concentrația de etanol peste temperatura de 130°C din cauza vitezei de reacție mult mai mari, primul termen în ecuația (5-24) ($k_1 K_A p_A p_B$) devine dominant și viteza urmează o cinetică de ordin superior în care presiunea parțială a etanolului devine importantă.

Valorile constantelor de reacție au fost calculate (din **Fig. 5-2**) la diferite temperaturi de la 110°C până la 130°C și apoi prelucrate conform relației Arrhenius pentru a estima factorul de

frecvență și energia aparentă de activare (**Fig. 5-3**).

Expresia obținută pentru constanta de viteză k_1 este arătată în ecuația (5-19)

$$k' = \exp(3,849 - 4741,66/T) \quad (5-19)$$

Valorile factorului de frecvență și energia aparentă de activare ale reacției (5-19) sunt de $1,69 \times 10^8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ și $39,42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectiv.

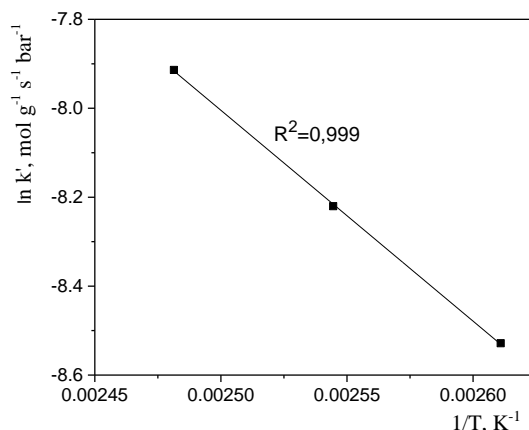


Fig. 5-3. Reprezentarea grafică a relației Arrhenius pentru eterificarea TBA-lui cu etanol pe catalizator 30% HPW/MCM-41.

CONCLUZII

1. Sitele moleculare mezoporoase MCM-41 au fost sintetizate succes prin metoda iradierii cu ultrasunete.

- Compoziția molară a amestecului de reacție a fost 1TEOS: 0,285CTMABr: 13,5EtOH: 12,3NH₄OH: 186H₂O. Formarea de silice mezoporoase ordonate analoge cu silice hexagonale MCM-41 poate fi realizată într-un timp minim de 30 minute la temperatura camerei în condiții bazice cu ajutorul iradierii cu ultrasunete.
- Spectrele XRD, Spectrele FT-IR și TEM prezintă caracteristici ale structurilor ordonate hexagonale ale MCM-41 și confirmă că în experimentale noastre este obținută silica pură MCM-41 cu grad ridicat de ordonare structurală.
- Izotermele de adsorbție/desorbție pentru MCM-41 sunt de tipul IV în clasificarea IUPAC, cu buclă de histerizis caracteristică sitelor moleculare mezoporoase. Suprafețele specifice BET și volumele porilor pentru MCM-41 (30) și MCM-41 (60) sunt de 1435 și 1538 m²g⁻¹, respectiv 0,91 și 1,03 cm³g⁻¹, fiind mai mari decât cele ale silicelor mezoporoase MCM-41 sintetizate prin metoda convențională. S-a observat că dimensiunile

porilor pentru MCM-41 (30) și MCM-41 (60) sunt de 2,41 și 2,45 nm, iar grosimea pereților porilor (1,67 nm) și stabilitatea termică pentru MCM-41(30) sunt mai mari decât cele ale MCM-41(60).

2. Catalizatori HPW/MCM-41 au fost obținute în urma procesului de prepararea a MCM-41 cu diferite încărcări de HPW printr-o metodă simplă și eficientă de impregnare.

- Structura mezoporoasă a MCM-41 este menținută după impregnarea HPW. Suprafețele specifice BET și volumele porilor scad semnificativ, de la 1436 la 460 m²g⁻¹ și de la 0,914 la 0,208 cm³g⁻¹, respectiv, odată cu creșterea încărcării de HPW de la 0 la 30% gr. De asemenea, grosimii peretelor este între 1,67 și 1,89 nm pentru HPW/MCM-41, în concordanța cu localizate HPW pe suprafața interioară a porilor, ceea ce duce la o scădere diametrului și creșterea grosimii peretelui porilor.
- Rezultatele obținute din XRD și TEM arată că structura mezoporoasă a MCM-41 este intactă chiar și după incorporarea de HPW. FT-IR și Raman arată că HPW este menținut structure Kegging chiar după impregnarea pe MCM-41 și formarea catalizatorilor HPW/MCM-41 se poate datora acoperii dispersate HPW pe suprafața MCM-41 sau interacțiunii HPW cu grupe hidroxil de suprafață ale MCM-41.

3. S-a investigat performanța catalizatorului HPW/MCM-41 pentru sinteza ETBE din TBA și etanol în faza lichidă.

- În cazul în care HPW/MCM-41 este în mediul de apă, s-a observat o culoare albastru, dar în cazul acoolului culoarea albastră nu a fost observată, indicând faptul că nu a existat nici o eluție, dar scăderea a W din catalizator s-a dovedit prin analiza FRX.
- Influența încărcării cu HPW în fază lichidă a arătat că performanța catalitică a 30%HPW/MCM-41 este mai bună decât pentru cele de 10 și 20% HPW/MCM-41 în ceea ce privește conversia TBA și selectivitate ETBE. În plus, s-a observat că conversia TBA crește odată cu creșterea raportului molar de etanol/TBA și ajunge la un maxim atunci când raportul molar este de 2:1. Odată cu creșterea în continuare a raportului molar, nu se observă nici o creștere semnificativă de conversie.

4. S-a investigat performanța catalizatorului HPW/MCM-41 pentru sinteza ETBE din TBA și etanol în faze lichidă și gazoasă.

- La testele de eluție s-a observat că HPW este dizolvat ușor în apă și mai lent în mediu de alcool etilic și TBA.
- Influența încărcării cu HPW în fază lichidă a arătat că performanța catalitică a

30%HPW/MCM-41 este mai bună decât pentru cele cu 10 și 20% HPW/MCM-41 în ceea ce privește conversia TBA și selectivitatea ETBE-ului. În plus, s-a observat creșterea conversiei TBA odată cu creșterea raportului molar etanol/TBA și atingerea unui maxim atunci când raportul molar este de 2:1. Odată cu creșterea în continuare a raportului molar, nu se observă o creștere semnificativă de conversie.

- Testele performanțelor catalizatorilor HPW/MCM-41 s-au desfășurat și în fază gaz la 1 atm și în diferite condiții experimentale.
- S-a testat efectul încărcării cu HPW asupra activității catalitice. Atât conversia TBA, cât și randamentul ETBE cresc cu creșterea încărcării de HPW. Pentru încărcare de 30%, randamentul și conversia sunt cele mai mari în reacția efectuată la temperatura de 110 °C.
- Catalizatorul HPW/MCM-41 prezintă stabilitate bună la expunerea la fluxul de reactanți pe timp lung, obținându-se o conversie a TBA de 70% și selectivitate de ETBE de 40% pe parcursul întregului curs al experimentelor timp de până la 14 h.
- Rezultatele eterificării etanolului cu TBA în prezența catalizatorilor heteropoliacid suportați pe diferite suporturi arată că, dintre catalizatorii testați, 30%HPW/MCM-41 are cea mai bună activitate, iar catalizatorul 30%HPW/Mont are cea mai slabă activitate. Ținând cont de randamentul de ETBE și conversia TBA, performanțele catalizatorilor testați pot fi ordonate astfel: Amberlyst-15>30%HPW/MCM-41>30%HPW/K-10>30%HPW/Mont.
- Conversia TBA a crescut odată cu creșterea temperaturii de reacție, dar selectivitatea a scăzut atunci când temperatura de reacție a crescut. Dintre toate temperaturile testate, cea mai mare conversie a TBA și selectivitate a ETBE-ului s-au observat la temperaturile de 130°C și 110°C (fiind de circa 90% și 71,97% la raportul molar etanol/TBA de 8,0). De asemenea, în cazul raportului molar de etanol/TBA de 2,0, valorile maxime ale conversiei și selectivității s-au observat la temperatura de 150°C și 110°C, fiind 84,81% și, respectiv, 27,55%.
- S-a testat efectul raportului molar etanol/TBA asupra conversiei TBA și selectivității ETBE-ului. S-a observat scăderea conversiei TBA și creșterea selectivității ETBE-ului cu creșterea raportului molar etanol/TBA. Totodată s-a observat un efect estompat al creșterii raportului molar asupra conversiei TBA și selectivității ETBE-ului la valori mai mari de 8:1.
- Creșterea WHSV de la 14 la 42h⁻¹ determină scăderea conversiei TBA de la 88,34 la 53,86% la 110°C, comportamentul fiind același și la 120 și 130°C. Catalizatorul 30%HPW/MCM-41 a atins selectivitatea ETBE-ului de cca. 71,97% și randamentul ETBE de 38,76% la WHSV = 42h⁻¹ în condițiile cele mai favorabile.

- S-a testat efectul timpului spațial asupra conversiei TBA și selectivității în ETBE la diferite temperaturi pentru stabilirea regimului de lucru al catalizatorului fără limitării de transport, constatându-se că la valori ale timpului spațial sub 60000 g.s.mol⁻¹ reacția este controlată cinetic.
- S-a constatat că timpul optim spațial pentru sinteza ETBE-ului în condițiile temperaturilor experimentale, de la 110°C până la 130°C, la raportul molar de 8:1, este de 38527 g·s·mol⁻¹.
- **S-a investigat cinetica sintezei ETBE din etanol și TBA folosind catalizator de tip HPW/MCM-41.**
- S-a propus mecanismul Eley-Rideal pentru eterificarea TBA cu etanol pe catalizator HPW/MCM-41 conform datelor experimentale.
- Mecanismul propus (schema 1) pentru eterificare decurge în mai multe etape. În prima etapă se formează terț-butil carbocationul care se adsorbe pe centri activi prin interacțiunea dintre terț-butanol și centrul acizi ai catalizatorului. Specia dominantă la suprafață este terț-butil carbocationul, care poate reacționa cu etanolul din faza gaz rezultând produsul ETBE adsorbit sau poate fi desorbit ca izobutenă, cu regenerarea centrului acid la suprafață.
- S-a elaborat modelul cinetic analitic al reacției bazat pe mecanismul Eley-Rideal, și s-a verificat validitatea acestuia prin corelarea ecuației de viteză obținute cu datele experimentale. Din analiza datelor se constată că eterificarea TBA cu etanol are loc conform mecanismului de tip Eley-Rideal.
- S-a observat o bună concordanță a datelor experimentale cu modelul pentru toate temperaturile experimentale studiate, o corelație mai slabă fiind observată la temperaturi de 130°C și mai mari, probabil din cauza vitezei de reacție foarte mari și prezenței unor limitării de transfer de masă.
- Valorile calculate din date experimentale pentru factorului de frecvență și energia aparentă de activare ale reacției sunt de $1,69 \times 10^8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, respectiv 39,42 kJ·mol⁻¹.
- Expresia obținută pentru constanta de viteză k_1 este arătată în ecuația:

$$k' = \exp(3,849 - 4741,66/T)$$

Contribuții originale

1. Sinteza într-un timp scurt, cel puțin 30 min, și caracterizarea unor silice mezoporoase ordonate de tip MCM-41 pe bază de metoda iradierii cu ultrasunete.
2. Sinteza și caracterizarea unui sistem catalitic de H_3PWO_{40} , pe trei suporturi (MCM-41, K-10 și Montmorillonite), cu performanțe bune în reacția de eterificare.
3. Studiul sistematic al procesului de sinteză a ETBE-ului din TBA și etanol, în regim continuu, în prezența catalizatorilor sintetizați: influența temperaturii, raportului molar de EtOH/TBA, vitezei volumare, a încărcării cu HPW și a timpului spațial, asupra conversiei TBA, selectivității ETBE și randamentelor în produși de reacție. Mai ales, sinteza directă prin catalizator HPW/MCM-41 nu a fost raportată de alți cercetători în literatura de specialitate.
4. Prezența heteropoliacidului pe catalizator HPW/MCM-41 îmbunătățește activitatea în procesul de eterificarea a TBA-ului cu etanol, dar favorizează și reacția secundară de deshidratare a TBA.
5. Determinarea parametrilor cinetici la eterificarea a TBA-ului cu etanol folosind catalizator HPW/MCM-41.

Direcții viitoare de cercetare

Rezultatele obținute în cadrul tezei de doctorat au arătat că HPW/MCM-41 oferă o activitate și selectivitate catalitică bună pentru sinteză ETBE din TBA și etanol la temperaturi joase. Aceste rezultate, coroborate cu date din literatura de specialitate care evidențiază performanțe catalitice bune pentru catalizatorii de tip HPW/MCM-41 sunt argumente solide pentru orientarea studiilor de cercetare viitoare în formularea unor sisteme catalitice cu HPW ancorat mai puternic pe suportați mezoporoși și testarea lor în reacția de eterificare a etanolului cu TBA în fază lichidă astfel încât catalizatorul să rămână imobilizat pe suportul solid.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Domingues, L., Pinheiro, Carla I.C., Oliveira, Nuno M.C., *Computers and Chemical Engineering* 64 (2014) 81–94.
- [2] Vlasenko, N.V., Kochkin, Yu.N., Filippov, A.P., Serebriy, T.G., Strizhak, P.E., *Catalysis Communications* 12 (2011) 1142–1145.
- [3] Górski, K., Sen, A.K., Lotko, W., Swat, M., *Fuel* 103 (2013) 1138–1143.
- [4] Umar, M., Patel, D., Saha, B., *Chemical Engineering Science*, 64 (2009) 4424–32.
- [5] Assabumrungrat, S., Kiatkittipong, W., Sevitoon, N., Praserttham, P., Goto, S., *International Journal of Chemical Kinetics*, 34 (2002) 292–299.
- [6] Yang, B., Wang, H., *Journal of Chemical and Engineering Data* 2002, 47, 1324–1329.
- [7] Umar, M., Saleemi, AR., Qaiser, S., *Catalysis Communications* 9 (2008) 721–727.
- [8] Zhu, Z., Yang, W., *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 17025–17031.
- [9] Zhu, K., Hu, J., She, X., Liu, J., Nie, Z., Wang, Y., Peden, C.H.F., Kwak, J.H., *Journal of American Chemical Society* 2009, 131 (28), 9715–9721.
- [10] Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S., *Nature* 359 (1992) 710–712.
- [11] Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge C.T., *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834–10843.
- [12] Bang, J.H., Suslick, K.S., *Adv. Mater.* 22 (2010) 1039–1059.
- [13] Li, H., Han, C., *Chem. Mater.* 20 (2008) 6053–6059.
- [14] Wen, P., Tie, W., Wang, L., Lee, M.H., Li, X.D., *Mater. Chem. Phys.* 117 (2009)1–3.
- [15] Gedanken, A., *Current Science* 85 (2003) 1720.
- [16] Streicher, C., Asselineau, L., Forestiere, A., *Pure and Applied Chemistry* 67 (1995) 985–92.
- [17] Westphal, GA., Krahl, J., Brüning, T., Hallier, E, Bünger J, *Toxicology* 268 (2010) 198–203.
- [18] Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Kochkin, Y.N., Vlasenko, N.V., Tsyba, M.M., *Carbon* 48 (2010) 706–713.
- [19] Prior, J.M.V., Loureiro, J.M., *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 873–879.
- [20] Segovia, J.J., Villamanan, R.M., MartAn, M.C., Chamorro, C.R., Villamanan, M.A., *Energy* 35 (2010) 759–763.
- [21] Ozbay, N., Oktar, N., *Journal of Chemical and Engineering Data* 54 (2009) 3208–3214.

- [22] Subramaniam, C., Bhatia, S., *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 65 (1987) 613-620.
- [23] Ali, A., Bhatia, S., *The Chemical Engineering journal* 44 (1990) 97-106.
- [24] Zhang, T., Datta, R., *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 730.
- [25] Linnekoski, J.A., Krause, A.O.I., Struckmann, L.K., *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 310-316.
- [26] Al-Jarallah, A.M., Siddiqui, M.A.B., Lee, A.K.K., *Can. J. Chem. Eng.* 66 (1988) 802-806.
- [27] Parra, D., Tejero, J., Cunill, F., Iborra, M., Izquierdo, F., *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 4563-4578.
- [28] Rihko, L.K., Krause, A.O.I., *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1172-1180.
- [29] Alcántara, R., Alcántara, E., Canoira, L., Franco, M.J., Martin, I., Navarro, A., *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 69 (2000) 239-246.
- [30] Larsen, G., Lotero, E., Marquez, M., Silva, H., *Journal of Catalysis* 1995, 157, 645–655.
- [31] Wikipedia the Free Encyclopedia, http://www.wikipedia.org/Main_Page, <http://en.wikipedia.org/wiki/Heteropolyacid>, Last Access Date: July 2009.
- [32] Kourasi, M., Wills, R.G.A., Shah, A.A., Walsh, F.C., *Electrochimica Acta* 127 (2014) 454-466.
- [33] P. Nikulshin, et al., Hydroprocessing catalysts based on transition metal sulfides prepared from Anderson and dimeric Co₂Mo₁₀-heteropolyanions. A review, *Comptes Rendus Chimie* (2015), <https://www.researchgate.net/deref/http%3A%2F%2Fdx.doi.org%2F10.1016%2Fj.crc-i.2015.10.006>.
- [34] Xiong, H.M., Shchukin, D.G., Möhwald, H., Xu, Y., Xia, Y.Y., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48 (2009) 2727.
- [35] Meynen, V., Cool, P., Vansant, E.F., *Microporous and Mesoporous Materials* 125 (2009) 170–223.
- [36] Cunill, F., Vila, M., Izquierdo, J.F., Iborra, M., Tejero, J., *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 564
- [37] Kong, S.I., Matei, D., Cursaru, D., Matei, V., Ciuparu, D., *Rev. Chim.(Bucharest)*, 68 (2017), no 1, p. 101-107.
- [38] Arudra, P., Hao, Y.W., Chun, C.T., *Microporous and Mesoporous Materials* 131 (2010) 385–392.
- [39] Nie, G., Zou, J., Feng, R., Zhang, X., Wang, L., *Catalysis Today* 234 (2014) 271–277.
- [40] Khder, Abd El R.S., Hassan, H.M.A., Samy El-Shell, M., *Applied Catalysis A: General* 411-412 (2012) 77-86.

- [41] Karthikeyan, G., Pandurangan, A., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 311 (2009) 36–45.
- [42] Liu, A., Liu, B., Wang, Y., Ren, R., Zhang, Z., *Fuel* 117 (2014) 68-73.
- [43] Kamalakar, G., Komura, K., Kubota, Y., Sugi, Y., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 (2006) 981.
- [44] Brahmkhatri, V., Patel, A., *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 13693–13702.
- [45] Rocchiccioli-Deltcheff, C., Fournier, M., Frank, R., Thouvenot, R., *Inorg. Chem.* 22 (1983) 207.
- [46] Bridgeman, A.J., *Chemical Physics* 287 (2003) 55-69.
- [47] Xia, Q.-H., Hidajat, K., Kawi, S., *Journal of Catalysis* 205 (2002) 318–331.
- [48] Xia, Q.-H., Hidajat, K., Kawi, S., *Journal of Catalysis* 209 (2002) 433–444.
- [49] Yadav, G.D., Bokade, V.V., *Appl. Catal. A.* 147 (1996) 299.
- [50] Kong, S.I., Borcea, A., Matei, V., Ciuparu, D., *Rev. Chim. (Bucharest)*, 68 (2017) (în curs de apariție).
- [51] Shang, M., Noel, T., Wang, Q., Hessel, V., *Chemical Engineering Technology* 36 (2013) 1001–1009.

Lucrări publicate cu rezultate prezentate în teză

1. **Song Il Kong**, Danuța MATEI, Diana CURSARU, Vasile MATEI, Dragoș CIUPARU, “Characterization and stability of heteropolyacid catalysts supported on MCM-41 materials synthesized by ultrasonic irradiation”, Revista de Chimie (Bucharest), 2017, 68, no.1, p.101-107.
2. **Song Il Kong**, Anca BORCEA, Vasile MATEI, Dragoș CIUPARU, “ Assessing the potential of 12-tungstophosphoric acid supported on MCM-41 as catalyst for the gas phase etherification of alcohols”, Revista de Chimie (Bucharest), 2017, 68, , (în curs de apariție).
3. **Song Il Kong**, Danuța MATEI, Diana CURSARU, Vasile MATEI, Dragoș CIUPARU, “H₃PW₁₂O₄₀ catalyst supported on MCM-41 for the synthesis of ETBE”, The 2nd International Colloquium Energy and Environmental Protection, Petroleum-gas Univesity of Ploiesti, ROMANIA, 2016, 11.