

UNIVERSITY OF BUCHAREST
FACULTY OF CHEMISTRY

CATALYSIS BY OXIDES:
CONVERSION OF LIGHT ORGANIC MOLECULES

HABILITATION THESIS

Dr. Ioan-Cezar Marcu
Associate Professor

2013

ABSTRACT

In this thesis I present my most relevant research work I performed as a main author from 2002 until these days in the field of Catalysis by Oxides by grouping it on a thematic basis. Consequently, each chapter in *Section A* presents a research direction which corresponds to several papers. I tried to avoid technical details in the text and illustrate the main ideas using results and their discussion. It is worth noting that the results presented here were mainly obtained in the Laboratory of Chemical Technology and Catalysis from the University of Bucharest but also in laboratories abroad where I worked or we are collaborating with.

Chapter I presents the most relevant of my results on the subject of the oxidative dehydrogenation (ODH) of light alkanes following two main directions: i) enhancing the ODH selectivity of highly active catalysts and ii) developing new effective catalysts for ODH of light alkanes. Thus, we have shown that the ODH reaction of *n*-butane over highly active and selective TiP_2O_7 catalysts can be further improved by addition of CO_2 in the feed and that phosphating ceria produces an increase in ODH selectivity mainly at the expense of total oxidation products. We studied new rare earth and transition metal-containing mixed-oxides obtained from layered double hydroxides (LDH) precursors as ODH catalysts. We have shown first that the use of the LDH-derived Mg-containing mixed oxides as catalysts in the ODH reaction favored the desorption of alkenes, and, consequently, improved the ODH selectivity. Among them the Co-containing system was the most active and selective for propane ODH. In this case we have shown that the well-dispersed cobalt species with tetrahedral coordination played a main role in the ODH reaction of propane into propene, the highest propene yields being obtained with the catalysts containing 7.5-9 at % Co with respect to cations.

Chapter II is dedicated to the study of total oxidation of short-chain alkanes over different novel oxide-based catalysts with the aim of finding highly active catalysts for volatile organic compounds (VOCs) destruction, capable to replace the precious metal catalysts presently used. Thus, we have studied Pb and Ba titanates, LDH-derived transition metal-containing mixed oxides and Ni and Co ferrosinels. The most active and stable catalyst in the total oxidation of methane was the LDH-derived Cu-containing system. In this case we have shown that the active sites were the highly reducible copper species, their optimum dispersion being observed for the

catalyst containing ~ 12 at % Cu with respect to cations. We have also shown for the first time that Co ferrite was highly active and stable in the total oxidation of propane as a VOC model.

Chapter III is focussed on the study of oxidation catalysts by electrical conductivity measurements, a powerful technique for catalysts characterization that can provide information on the nature of surface oxidizing species, of structure defects and of the oxidic phase involved in the catalytic reaction which allows us to explain the catalytic behavior of the catalysts studied and to propose a reaction mechanism. Thus, we studied by electrical conductivity measurements ceria and phosphated ceria, catalysts for isobutane ODH, Pb and Ba titanates, catalysts for methane total oxidation, and vanadium antimonate and mixed vanadium and iron antimonate, catalysts for propane ammoxidation, the relationship existing between their redox and catalytic properties being evidenced and their catalytic behavior explained.

Chapter IV is devoted to the study of catalytic processes involving the acid-base properties of the catalyst, such as conversion of ethanol into higher added value products over LDH-derived mixed oxides, cyanoethylation of methanol over transition-metal containing Mg-Al hydrotalcites and their corresponding mixed oxides and esterification of *n*-butanol with acetic acid over alumina-supported molybdena and vanadia catalysts. Thus, we have shown that the Pd-containing LDH-derived mixed oxide was active for ethanol conversion into *n*-butanol while the Cu-based catalyst oriented the transformation towards *n*-butanol or 1,1-diethoxyethane depending on the reaction conditions and on the copper content. In the cyanoethylation reaction of methanol MgAlO system showed the best catalytic performances which diminished after introduction of the transition metal cations, the equilibrium between basic and acid sites being a key factor. Finally, we have shown that molybdena supported on γ -alumina acts as an efficient stable solid acid catalyst for the esterification of acetic acid with *n*-butanol, while vanadia supported on γ -alumina loose its activity because of the leaching of the active component.

In *Section B* a plan for my research and academic career development is emphasized, different research topics in the field of Catalysis by Oxides that I intend to tackle in the future being described and justified based on a literature survey.

REZUMAT

În această teză sunt prezentate cele mai relevante rezultate ale activității mele de cercetare efectuată în calitate de autor principal în domeniul Cataliză pe Oxizi din 2002 până în prezent, grupate pe baze tematice. Astfel, fiecare capitol din *Secțiunea A* prezintă o direcție de cercetare careia îi corespund mai multe publicații. Am încercat să evit detaliile tehnice în text și să ilustrez ideile principale cu rezultate și discuția acestora. De notat ca rezultatele prezentate aici au fost obținute în principal în Laboratorul de Chimie Tehnologică și Cataliză al Universității din București dar și în alte laboratoare în care am lucrat sau cu care colaborăm.

Capitolul I prezintă cele mai relevante dintre rezultatele mele pe tema dehidrogenării oxidative (DHO) a alcanilor inferiori urmărind două direcții principale: i) îmbunătățirea selectivității pentru DHO a catalizatorilor foarte activi și ii) obținerea de noi catalizatori eficienți pentru DHO a alcanilor inferiori. Astfel, am arătat că DHO a *n*-butanului pe catalizatorii foarte activi și selectivi TiP_2O_7 poate fi încă ameliorată prin adăugarea de CO_2 în amestecul reactant precum și faptul că fosfatarea dioxidului de ceriu are ca rezultat o creștere a selectivității pentru DHO în principal pe seama produșilor de oxidare totală. Am studiat drept catalizatori pentru DHO noi oxizi micști cu lantanoide și metale tranziționale obținuți din precursori hidroxizi dubli lamelari (HDL). Am arătat în primul rând că utilizarea oxizilor micști cu Mg obținuți din precursori HDL drept catalizatori în DHO favorizează desorbția alchenelor și, în consecință, crește selectivitatea pentru DHO. Printre aceștia sistemul cu Co s-a dovedit a fi cel mai activ și selectiv pentru DHO a propanului. În acest caz am arătat că speciile de Co înalt dispersate cu coordinare tetraedrică joacă un rol important în DHO a propanului în propenă, cele mai bune randamente pentru propenă fiind obținute cu catalizatorii ce conțin 7.5-9 at % Co față de cationi.

Capitolul II este dedicat studiului oxidării totale a alcanilor inferiori în prezența unor noi catalizatori pe bază de oxizi metalici cu scopul de a găsi catalizatori cu activitate ridicată în distrugerea compușilor organici volatili (COV) capabili să înlocuiască catalizatorii de metale nobile utilizați în prezent. Astfel, am studiat titanați de Pb și Ba, oxizi micști ce conțin cationi de metale tranziționale obținuți din precursori HDL și ferite spinelice de Ni și Co. Cel mai activ și stabil catalizator în oxidarea totală a metanului s-a dovedit a fi sistemul pe bază de Cu obținut din precursori HDL. În acest caz am arătat că centrii activi sunt speciile de cupru înalt reductibile, dispersia optimă a acestora fiind observată pentru catalizatorul cu ~ 12 at % Cu față de cationi.

Am arătat, de asemenea, pentru prima dată că ferita de Co este foarte activă și stabilă în oxidarea totală a propanului ca model de COV.

Capitolul III este centrat pe studiul catalizatorilor de oxidare prin măsurători de conductivitate electrică, o tehnică excelentă de caracterizare a catalizatorilor care poate da informații despre natura speciilor oxidante superficiale, a structurii defectelor și a fazei oxidice implicate în reacția catalitică, permițându-ne astfel explicarea comportamentului catalitic al catalizatorilor studiați și elaborarea unui mecanism de reacție. Astfel, am studiat prin măsurători de conductivitate electrică dioxidul de ceriu pur și fosfatat, catalizatori pentru DHO a izobutanului, titații de Pb și Ba, catalizatori pentru oxidarea totală a metanului precum și antimoniatul de vanadiu și antimoniatul mixt de vanadiu și fier, catalizatori pentru amonoxidarea propanului, fiind evidențiată relația existentă între proprietățile lor redox și catalitice și explicat comportamentul lor catalitic.

Capitolul IV este consacrat studiului unor procese catalitice care implică proprietățile acido-bazice ale catalizatorilor, cum ar fi conversia etanolului în produși cu valoare adăugată ridicată pe catalizatori oxizi micști derivați din HDL, cianoetilarea metanolului pe catalizatori HDL cu Mg, Al și metale tranzitionale și oxizii micști corespunzători precum și esterificarea *n*-butanolului cu acid acetic pe catalizatori de oxid de molibden și oxid de vanadiu suportați pe alumina. Astfel, am arătat că oxidul mixt cu Pd derivat din HDL este activ pentru conversia etanolului în *n*-butanol în timp ce catalizatorul pe bază de Cu orientează transformarea fie către *n*-butanol sau 1,1-dietoxietan în funcție de condițiile de reacție și de conținutul de Cu. În reacția de cianoetilare a metanolului, cele mai bune performanțe catalitice le-a avut sistemul MgAlO acestea diminuându-se în urma introducerii de cationi de metale tranzitionale în oxidul mixt, echilibrul dintre centrii acizi și bazici fiind un factor cheie. În sfârșit, am arătat că oxidul de molibden suportat pe γ -alumină este un catalizator solid acid eficient și stabil pentru esterificarea acidului acetic cu *n*-butanol, în timp ce oxidul de vanadiu suportat pe γ -alumină își pierde activitatea ca urmare a pierderii componentei active.

În *Secțiunea B* este prezentat un plan de dezvoltare al carierei mele academice și de cercetare, fiind descrise și justificate pe baza unui examen al datelor de literatură diferite subiecte de cercetare din domeniul Cataliză pe Oxizi pe care intenționez să le abordez în viitor.