



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

CATALIZATORI PE BAZĂ DE NiO PENTRU OXIDEHIDROGENAREA
ETANULUI

Doctorand:

Ivan Ștefan-Bogdan

Conducător doctorat:

Prof. Dr. Habil. Ioan-Cezar Marcu

2025

Catalizatori pe bază de NiO pentru oxidehidrogenarea etanului

Această teză de doctorat se concentrează pe dezvoltarea unor catalizatori pe bază de NiO, cu activitate și selectivitate ridicată, pentru dehidrogenarea oxidativă (DHO) a etanului la etilenă – o reacție de mare interes industrial și o alternativă promițătoare la procesul convențional de piroliză cu abur. Piroliza cu abur, metoda predominantă de producere a etilenei în prezent, consuma cantități mari de energie, necesită temperaturi de operare de peste 750 °C și generează emisii semnificative de CO₂ – până la 2 tone pentru fiecare tonă de etilenă produsă. Pe măsură ce cererea globală de etenă continuă să crească, cu producția depășind 177 de milioane de tone pe an, există o nevoie urgentă de tehnologii mai curate și mai eficiente energetic, capabile să furnizeze randamente mari de etilenă, reducând totodată impactul asupra mediului. Dehidrogenarea oxidativă reprezintă o cale mai sustenabilă, cu potențialul de a funcționa la temperaturi mult mai scăzute și de a reduce consumul de energie din cauza reacțiilor endoterme. Mai mult, prin ajustarea corectă a proprietăților catalizatorului, DHO poate atinge o selectivitate ridicată pentru etilenă, minimizând în același timp produșii secundari nedorțiți, precum CO₂ și cocsul. Dintre diferitele sisteme catalitice testate în acest scop, materialele pe bază de NiO au demonstrat un potențial ridicat datorită capacității intrinseci de activare a legăturii C–H, a abundenței, a toxicității reduse comparativ cu alți catalizatori pe bază de oxizi, precum și ușurinței de modificare prin adăugarea de dopanți. Capacitatea catalitică a NiO poate fi ajustată prin modificarea distribuției oxigenului de la suprafață, a dimensiunii cristalitelor, a acidității/bazicității, precum și a capacității de reducere, permițând oxidarea selectivă a etanului la etenă în detrimentul oxidării totale la CO₂. Totuși, provocarea esențială constă în stabilirea unor corelații clare între structură, activitate și selectivitate. Aceasta are ca scop ghidarea proiectării raționale a catalizatorilor ce combină activitate și selectivitate ridicată și stabilitate pe termen lung în condiții de reacție.

Teza este împărțită în patru capitole principale:

Capitolul 1 oferă o analiză exhaustivă a literaturii de specialitate despre tehnologiile de producere a etilenei și prezintă avantajele și limitările DHO a etanului. Rolul catalitic al NiO este discutat în detaliu, inclusiv influența tipului de specii de oxigen, efectul non-stoichiometriei și potențialul dopării de a modula chimia suprafeței. Sunt analizate date din literatură privind diverși promotori (Ce, Sn, Al, Ta, Nb, Fe, P, Ti, W, Zr, Mo, V, Li, Mg, Ga, K), evidențiindu-se tendințe generale: dopanții cu valență mare și caracter acid (Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, Sn⁴⁺, W⁶⁺) suprimă oxigenul

electrofil și îmbunătățesc selectivitatea către etilenă, în timp ce dopanții cu valență mică (Li^+ , Mg^{2+}) tind să promoveze oxidarea totală. Printre primii catalizatori testați, NiO dopat cu Nb, având un raport atomic Nb/Ni de 0.176, s-a evidențiat ca cel mai performant material pe bază de NiO pentru DHO a etanului. Sunt sintetizați principalii parametri de performanță din studiile anterioare pentru a evidenția zonele insuficient explorate ce au fost abordate în această lucrare.

Capitolul 2 descrie procedurile experimentale pentru sinteza, caracterizarea și testarea catalizatorilor. Catalizatorii pe bază de NiO au fost preparați prin două rute principale – o metodă ce implică evaporarea solventului la temperatură scăzută, și sinteza hidrotermală la pH și temperatură controlate – pentru a obține o dispersie controlată a dopanților și o chimie de suprafață adaptată. Caracterizarea completă a fost realizată folosind difracție de raze X (XRD), fizisorbție de N_2 (BET), spectroscopie Raman, spectroscopie fotoelectronică de raze X (XPS), reducere programată cu temperatură în H_2 (H_2 -TPR), microscopie electronică de scanare (SEM) împreună cu analiză de dispersie de energie a razelor X (EDX) și măsurători in situ ale conductivității electrice. Performanța catalitică a fost evaluată într-un reactor cu pat fix din cuarț, la presiune atmosferică, cu un raport molar etan/oxigen de 1, la temperaturi între 325 și 425 °C, monitorizând conversia, selectivitatea și stabilitatea. Producții de reacție au fost analizați prin cromatografie de gaze.

Capitolul 3 prezintă un studiu sistematic asupra efectului dopării cu Mg, Al, Mn și Fe asupra proprietăților structurale, de suprafață și catalitice ale oxizilor micști NiNbO în dehidrogenarea oxidativă a etanului. Toți catalizatorii au fost preparați prin metoda evaporării solventului, cu un raport Nb/Ni constant de 0,176 și $(\text{Ni}+\text{Nb})/\text{M} = 9$ pentru sistemele dopate. Analiza XRD a evidențiat doar faza NiO, sugerând că Nb și dopanții au fost încorporați în rețea sau bine dispersați. Măsurătorile BET au arătat că probele dopate cu Mg și Mn au avut cele mai mari suprafețe specifice, în timp ce XPS a evidențiat modificări induse de dopanți în stările de suprafață ale Ni și Nb. SEM-EDX a confirmat o distribuție uniformă a elementelor în toate probele. Cationii M au influențat semnificativ proprietățile redox, semiconductive și catalitice ale NiNbO în DHO a etanului. NiNbO fără dopaj a avut cel mai bun echilibru între activitate și selectivitate, în timp ce catalizatorii modificați cu Mn și Fe au favorizat fie activitatea mai ridicată la temperaturi joase, fie selectivitatea mai mare către etilenă. Al-NiNbO a prezentat cea mai lentă dezactivare, însă niciun catalizator nu a fost complet stabil la 400 °C. Dezactivarea a fost corelată cu scăderea conductivității de tip p și a capacității redox în condiții de reacție. În ansamblu, studiul a demonstrat

că tipul de dopant poate regla echilibrul dintre activitate și selectivitate prin modificarea disponibilității speciilor de oxigen și a reductibilității oxidului.

Capitolul 4 examinează efectul dopanților cu valență ridicată Sn, Ti, Sb și Ta asupra catalizatorilor NiNbO, cu accent pe stabilitatea și performanța sistemelor ce conțin Ta în oxidehidrogenarea etanului. Toți catalizatorii au fost sintetizați prin metoda hidrotermală, cu excepția Ti-NiNbO, care a fost preparat prin metoda evaporării solventului. Catalizatorul ce conține Ta a fost de asemenea preparat la pH 8, cu compozițiile (NiNb)_{0.9}Ta_{0.1}O și (NiNb)_{0.95}Ta_{0.05}O, notate Ta-NiNbO-8 și respectiv Ta(5)-NiNbO-8. Analiza XRD a arătat că, deși probele modificate cu Sb, Ti și Ta au prezentat doar reflexii de NiO, catalizatorul modificat cu Sn conține și SnO₂ cristalin. Sistemele modificate cu Ta și preparate la pH 8 au prezentat și linii de difracție neidentificate. XPS a evidențiat că doparea cu M a deplasat semnalul specific Ni²⁺ către energii de legătură mai mari, catalizatorii cu Ta prezentând cea mai mare deplasare și o suprafață dominată de Ni³⁺, probabil datorită interacțiunii cu speciile Nb⁵⁺. Măsurătorile conductivității electrice sub diferite atmosfere au arătat că sistemele catalitice ce conțin Ta au prezentat cel mai mare grad de reducere în condiții de reacție, indicând o densitate mai scăzută a speciilor O⁻ active, dar mai puțin selective, ceea ce explică selectivitatea catalitică îmbunătățită. Testele catalitice au arătat că Ta(5)-NiNbO-8 a dat cele mai bune rezultate, menținând o conversie relativ stabilă a etanului și selectivitatea DHO până la 20 de ore în flux, după care a început o dezactivare lentă. Aceasta este atribuită reducerii densității de situri active datorită îmbogățirii suprafeței în Nb, scăderii raportului Ni³⁺/Ni²⁺ de la suprafață și creșterii cristalitelor de NiO, concomitent cu reducerea capacității redox a catalizatorului. Deși încorporarea Ta a îmbunătățit stabilitatea comparativ cu NiNbO nedopat, recăpătarea performanței inițiale după dezactivare nu a fost posibilă.

Concluziile generale sunt prezentate la finalul tezei de doctorat.