

UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
DOMENIUL FUNDAMENTAL – ȘTIINȚE INGINEREȘTI
DOMENIUL DE DOCTORAT – INGINERIE CHIMICĂ

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

DESCOMPUNEREA CATALITICĂ A AMONIAACULUI

(Catalytic Ammonia Decomposition)

Autor: LITINSCHI (BILEGAN) Mihaela

Conducător științific: Prof. univ. dr. ing. CIUPARU Dragoș Mihael

Ploiești, 2026

1. Contextul și motivația cercetării

Hidrogenul reprezintă unul dintre pilonii centrali ai tranziției energetice globale, fiind susținut de strategii europene și programe internaționale dedicate decarbonizării sistemelor energetice. Cu toate acestea, stocarea și transportul hidrogenului molecular rămân bariere tehnologice semnificative în calea implementării sale pe scară largă.

În acest context, amoniacul (NH_3) se conturează ca un vector energetic alternativ deosebit de atractiv, datorită conținutului ridicat de hidrogen (17,6% masic), infrastructurii industriale deja existente pentru producerea, transportul și stocarea sa, precum și posibilității de lichefiere relativ ușoară la presiuni moderate și temperaturi scăzute. Valorificarea eficientă a amoniacului ca purtător de hidrogen este însă condiționată de dezvoltarea unor catalizatori performanți, capabili să descompună molecula de NH_3 la conversii ridicate, în condiții de temperatură moderate, compatibile cu aplicații energetice reale (ex. pile de combustie), unde puritatea hidrogenului produs este esențială.

Teza de doctorat își propune să răspundă acestei provocări prin proiectarea, sinteza, caracterizarea și evaluarea catalitică a unor sisteme oxidice mixte pe bază de aluminiu (Al) și lantan (La), nepromovate cu metale nobile, precum și prin elaborarea unui model cinetic capabil să descrie și să explice comportamentul lor catalitic.

2. Obiectivele tezei

- Sinteza controlată, prin coprecipitare, a unor catalizatori oxidici micști pe bază de aluminiu (AlNi, AlCo, AlCe) și lantan (LaNi, LaCo, LaCe), ca alternativă la catalizatorii pe bază de metale nobile (ex. Ru), semnificativ mai costisitori.
- Caracterizarea multimodală a structurii, morfologiei, texturii și chimiei de suprafață a catalizatorilor obținuți, prin tehnici complementare: XRD, XPS, adsorbție–desorbție de azot (BET/BJH), SEM–EDX, TGA–DTG și FTIR–Py.
- Evaluarea performanței catalitice a celor șase sisteme în reacția de descompunere a amoniacului, în funcție de temperatură și de viteza spațială orară a gazului (GHSV).
- Stabilirea corelației structură–aciditate–activitate catalitică, pentru identificarea factorilor care guvernează performanța sistemelor investigate.
- Elaborarea unui model cinetic (formalism Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson) pentru catalizatorii pe bază de aluminiu, în vederea determinării parametrilor cinetici și a etapei limitative de viteză.

3. Structura tezei

Teza este structurată în cinci capitole, precedate de o introducere și urmate de bibliografie (279 de titluri) și de lista lucrărilor publicate.

Capitolul 1 – Studiu de literatură asupra producerii hidrogenului prin descompunerea amoniacului

Capitolul introductiv analizează critic literatura de specialitate privind rolul hidrogenului în tranziția energetică, limitările stocării și transportului acestuia, precum și poziționarea amoniacului ca moleculă de stocare și vector de transport al hidrogenului. Sunt trecute în revistă sistemele catalitice monometalice și bimetalice utilizate pentru descompunerea amoniacului (Ru, Fe, Co, Ni), mecanismul de reacție, termodinamica procesului, factorii operaționali (temperatură, GHSV, presiune) și tipurile de reactoare utilizate. Analiza fundamentează necesitatea dezvoltării unor catalizatori mai eficienți și mai accesibili economic decât cei pe bază de metale nobile.

Capitolul 2 – Prepararea și caracterizarea catalizatorilor pe bază de aluminiu (Al) și lantan (La)

Constituie nucleul experimental al lucrării. Sunt descrise metoda de sinteză prin coprecipitare controlată (pH 10–11, ~60 °C, raport molar metal principal:metal secundar de 1:1, uscare la 200 °C, calcinare la 600 °C) și instalația experimentală de testare catalitică (reactor tubular cu pat fix, GC-TCD pentru determinarea conversiei). Catalizatorii au fost caracterizați prin difracție de raze X (XRD), spectroscopie de fotoelectroni (XPS), adsorbție-desorbție de azot (BET/BJH), microscopie electronică SEM-EDX, analiză termogravimetrică (TGA-DTG) și spectroscopie FTIR cu piridină adsorbită (FTIR-Py), pentru determinarea naturii și tăriei siturilor acide.

Capitolul 3 – Performanța catalitică a catalizatorilor pe bază de aluminiu și lantan și studiul cinetic al descompunerii amoniacului pe catalizatori Al

Prezintă evaluarea comparativă a activității catalitice a celor șase sisteme, corelată cu proprietățile structurale și de suprafață stabilite în Capitolul 2. Sunt analizate influența temperaturii și a GHSV asupra conversiei amoniacului, corelația structură-aciditate-activitate, precum și modelarea cinetică (LHHW) realizată pentru catalizatorii pe bază de aluminiu.

Capitolul 4 – Concluzii

Sintetizează principalele rezultate obținute și evidențiază catalizatorul AlNi drept sistemul optim identificat în cadrul studiului.

Capitolul 5 – Lista articolelor publicate din teză

Include cele două articole publicate în reviste cotate ISI, care valorifică rezultatele cercetării doctorale.

4. Metodologie experimentală

Catalizatorii oxidici micști pe bază de aluminiu (AlNi, AlCo, AlCe) și lantan (LaNi, LaCo, LaCe) au fost sintetizați prin coprecipitare din soluții apoase ale precursorilor metalici (azotați și acetat), utilizând hidroxid de amoniu ca agent de precipitare, la pH 10–11 și temperatură de 60 °C. Solidele obținute au fost spălate, uscate la 200 °C timp de 6 h și calcinate la 600 °C timp de 4 h, pentru formarea fazelor oxidice active.

Evaluarea catalitică a fost realizată într-un reactor tubular vertical cu pat fix, încărcat cu 2,5 g catalizator, la presiune atmosferică, în domeniul de temperatură 350–500 °C și la valori GHSV de 50, 102 și 170 h⁻¹. Conversia amoniacului a fost determinată prin cromatografie de gaze cu detector de conductivitate termică (GC-TCD).

5. Rezultate principale

- Analiza XRD a confirmat formarea unor structuri de tip spinel (NiAl₂O₄, CoAl₂O₄) pentru catalizatorii pe bază de Al și a unor sisteme multifazice mai complexe (perovskit LaCoO₃, oxizi micști La–Ni, soluții solide La–Ce) pentru cei pe bază de La.
- Analiza texturală (BET) arată că toți catalizatorii sunt materiale mezoporoase (izoterme de tip IV); AlNi prezintă cea mai mare suprafață specifică ($\approx 255,73 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) și cel mai mare volum de pori ($\approx 0,708 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), semnificativ superioare celor ale sistemelor pe bază de La (LaNi $\approx 31,11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; LaCe $\approx 7,21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).
- Analiza FTIR-Py evidențiază predominanța acidității de tip Lewis; AlNi prezintă cea mai ridicată aciditate totală ($\approx 9,205 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), cu un raport echilibrat Lewis/Brønsted ($\approx 3,30$), în timp ce catalizatorii pe bază de La au aciditate totală semnificativ mai redusă.
- Activitatea catalitică urmează ordinea AlNi > AlCo > AlCe, respectiv LaNi > LaCo > LaCe. La 500 °C și GHSV = 50 h⁻¹, conversiile amoniacului sunt: 89,34% (AlNi), 75,91% (AlCo), 62,91% (AlCe); catalizatorii pe bază de La ating conversii mai reduse (LaNi $\approx 48\%$, LaCo $\approx 25\%$, LaCe $\approx 13\%$).
- Creșterea GHSV reduce conversia (pentru AlNi, de la 89,34% la 70,90% la 500 °C, la creșterea GHSV de la 50 la 170 h⁻¹), confirmând rolul timpului de contact și caracterul endoterm al reacției.
- Modelarea cinetică (LHHW) pentru catalizatorii pe bază de Al indică energii de activare în intervalul 56,92–70,97 kJ·mol⁻¹, AlNi prezentând cea mai mare viteză intrinsecă de reacție, datorită factorului preexponențial superior.
- Mecanistic, adsorbția amoniacului are loc pe centrul acizic Lewis, iar scindarea legăturilor N–H este facilitată de centrul Brønsted adiacent, etapa de activare inițială fiind limitativă de viteză.

6. Concluzii și contribuții originale

Rezultatele obținute demonstrează că performanța catalitică în reacția de descompunere a amoniacului este determinată de o interacțiune complexă între structura cristalină (spinel vs. perovskit), proprietățile electronice de suprafață, natura și tăria centrilor acizi, caracteristicile texturale și parametrii cinetici ai sistemului.

Catalizatorul AlNi se evidențiază drept sistemul optim dintre cele șase investigate, oferind cel mai bun echilibru între suprafață specifică ridicată, mezoporozitate accesibilă și distribuție favorabilă a centrilor acizi, recomandându-se ca un candidat promițător pentru producerea hidrogenului prin descompunerea amoniacului, în absența metalelor nobile. Catalizatorul LaNi reprezintă, la rândul său, cea mai performantă opțiune din seria pe bază de lantan, deși limitările sale structurale și texturale reduc eficiența globală comparativ cu sistemele pe bază de aluminiu.

Contribuția originală a tezei constă în: (i) dezvoltarea unei serii sistematice de șase catalizatori oxidici micști pe bază de Al și La, sintetizați printr-o metodă de coprecipitare reproductibilă; (ii) stabilirea unei corelații integrate structură–aciditate–activitate catalitică, susținută de un ansamblu multimodal de tehnici de caracterizare; și (iii) elaborarea unui model cinetic de tip LHHW pentru descrierea cantitativă a procesului de descompunere a amoniacului pe catalizatori fără metale nobile.

7. Valorificarea rezultatelor

Rezultatele cercetării doctorale au fost valorificate prin două articole publicate în reviste cotate ISI:

- Litinschi (Bilegan), M.; Doukeh, R.; Banu, I.; György, R.; Vlaicu, A.; Vasilievici, G.; Moga, S.G.; Pandeale, A.M.; Moazeen, L.; Ciuparu, D.M. „Evaluation of La-Based Mixed Oxide Catalysts in Catalytic Ammonia Decomposition”, Eng 2026, 7(4), 172 (Q2, IF 2,4).
- Litinschi (Bilegan), M.; Doukeh, R.; György, R.; Banu, I.; Vlaicu, A.; Vasilievici, G.; Moga, S.G.; Pandeale, A.M.; Ciuparu, D.M. „Structure–Acidity–Activity Correlation in Ammonia Decomposition over Al-Based Mixed-Oxide Catalysts: A Combined Surface and Kinetic Study”, Catalysts 2026, 16(5), 405 (Q2, IF 4).

Cuvinte-cheie

descompunerea catalitică a amoniacului; hidrogen; catalizatori oxidici micști; aluminiu; lantan; coprecipitare; aciditate de suprafață; cinetică Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson.