

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI
INGINERIA MEDIULUI

**STUDIUL INTERACȚIUNII SUPORT-
CATALIZATOR ÎN SISTEME
OXIDICE MULTICOMPONENTE**

Conducător științific:
Prof. dr. ing. ILIE JULEAN

651. 499
369 D.

Doctorand:
Ing. POPA ALEXANDRU

2004

CUPRINS

INTRODUCERE	1
--------------------------	---

PARTEA I

STUDIUL DE LITERATURĂ ASUPRA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE ȘI CATALITICE ALE UNOR SISTEME OXIDICE MULTICOMPONENTE DEPUSE PE SUPORT

Capitol 1

CATALIZATORI OXIDICI DEPUȘI PE SUPORT ȘI IMPORTANȚA LOR ÎN TEHNOLOGII CATALITICE	4
---	---

1.1 Principalele tipuri de catalizatori și reacțiile catalizate de aceștia	4
1.1.1. Catalizatori oxidici utilizați în reacții redox și acido-bazice	4
1.1.2. Tipuri de suporturi utilizate pentru depunerea catalizatorilor oxidici	5
1.1.3. Catalizatori oxidici depuși pe suport	7
1.1.4. Heteropolioxometalați	10
1.2 Metode de preparare a heteropoliacizilor depuși pe suport	11
1.3 Structura și textura heteropoliacizilor de tip Keggin	14
1.3.1 Heteropoliacizi puri	14
1.3.2 Heteropoliacizi depuși pe suport	20
1.4 Aciditatea heteropoliacizilor depuși pe suport	36

Capitol 2

ACTIVITATEA ȘI SELECTIVITATEA CATALIZATORILOR OXIDICI	40
2.1 Metode de determinare a performanțelor catalizatorilor	40
2.1.1 Definierea activității și selectivității catalitice	40
2.1.2 Factorii care influențează activitatea catalitică	42
2.1.3 Determinarea activității catalitice. Clasificarea reactoarelor de laborator pentru reacții catalitice eterogene în fază gazoasă	46
2.1.3.1 Reactoare statice	49

2.1.3.2. Reactoare dinamice	50
2.2 Tipuri de reacții catalizate de heteropoliacizi. Cinetica și mecanismul reacțiilor..	58
2.2.1 Multifuncționalitatea heteropoliacizilor	58
2.2.2 Procese de oxidare	59
2.2.3 Reacții catalitice de tip acido-bazice	64
2.3 Efectul suportării asupra performanțelor catalizatorilor. Metode de determinare a efectelor de suport	76
2.3.1. Catalizatori oxidici suportați	76
2.3.2. Heteropoliacizi depuși pe suport	83

PARTEA II

STABILIREA INTERACȚIUNII SUPORT-CATALIZATOR DIN STUDIUL PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE ȘI A ACTIVITĂȚII CATALITICE

Capitol 3

PREPARAREA HETEROPOLIACIZILOR PURI ȘI DEPUȘI PE SUPORT.....	92
3.1 Prepararea heteropoliacizilor puri	92
3.2 Prepararea heteropoliacizilor depuși pe suport	95

Capitol 4

PROPRIETĂȚI FIZICO-CHIMICE ALE HETEROPOLIACIZILOR DEPUȘI PE SUPORT	
4.1 Stabilitatea termică a heteropoliacizilor depuși pe diferite suporturi	98
4.2 Structura heteropoliacizilor depuși pe suport	110
4.2.1 Studiul structurii prin difracția radiațiilor X	110
4.2.2 Determinarea structurii prin spectroscopia IR	115
4.2.3. Studiul structurii prin spectroscopia UV-Viz	137
4.2.4. Determinarea energiei benzii interzise	143
4.3 Textura catalizatorilor heteropoliacizi depuși pe suport	147
4.3.1 Textura heteropoliacizilor determinată prin metoda BET	147
4.3.2. Textura heteropoliacizilor determinată prin microscopie electronică TEM și SEM	153
4.4 Aciditatea heteropoliacizilor depuși pe diferite suporturi	161

Capitol 5

ACTIVITATEA ȘI SELECTIVITATEA CATALIZATORILOR DE TIP

HETEROPOLIACIZI DEPUȘI PE SUPORT ÎN FUNCȚIE DE INTERACȚIUNEA

SUPPORT-CATALIZATOR	168
5.1 Introducere	168
5.2 Efectul de suport la reducerea cu CO și la reoxidarea cu O ₂ a heteropoliacizilor depuși pe suport prin spectroscopia Uv-Viz (DRS)	170
5.3 Efectul de suport la reacția de conversie a etanolului determinat prin tehnica reacției în pulsuri	181
5.3.1 Determinarea gradului de reducere al catalizatorilor	182
5.3.2 Conversia etanolului	190
5.3.3 Cantitățile de produși de reacție și selectivități	195
5.3.4 Cinetica formării produșilor de reacție	201
5.3.5 Produși secundari de reacție	216
5.3.6 Mecanismul reacției de conversie al etanolului	218
CONCLUZII GENERALE	221
BIBLIOGRAFIE	233

INTRODUCERE

Complexitatea fenomenelor de cataliză eterogenă face necesar studiul detaliat al acesteia. În primul rând trebuie să se studieze mecanismul acțiunii catalitice a corpurilor solide și principiul alegerii catalizatorilor și după aceea, particularitățile proceselor catalitice, viteza lor, cum și dependența lor de temperatură, de concentrațiile reactanților și de alți factori.

Cataliza eterogenă este un fenomen în urma căruia o cantitate relativ mică de solid, numită catalizator, accelerează viteza unei reacții chimice. Efectul de accelerare a unui catalizator poate să se exercite prin crearea pentru o reacție dată a unei noi căi de reacție (de obicei în mai multe etape) caracterizată printr-o barieră de energie mai joasă sau prin eliminarea unor restricții de simetrie în cazul unor reacții concurente [1, 2]. Mecanismul reacțiilor catalitice poate fi discutat pornind de la tipul complexului intermediar format în cursul reacției dintre molecula reactantă și grupul de atomi de la suprafața solidului (catalizator) denumit și centru activ. În urma interacțiunii cu un centru activ, structura electronică a moleculei reactante se modifică printr-o rearanjare a legăturilor chimice și în final prin transformarea moleculei.

Din rațiuni practice și economice faza activă a unui catalizator este de obicei depusă pe un suport poros, cu o suprafață specifică mare și stabilitate termică ridicată. În urma depunerii prin diferite metode de preparare (impregnare, precipitare, amestecare mecanică, etc), faza activă devine fin dispersată, și cu o suprafață specifică și stabilitate termică mai mari. În general sistemul fază activă-suport se obține cu diferite grade de dispersie în funcție de condițiile de preparare. În urma depunerii, cristalitele fazei active prezintă proprietăți diferite de cristalitele substanței inițiale datorită interacțiunilor cu suportul. Prin urmare, catalizatorii suportați reprezintă o nouă clasă de catalizatori cu structură moleculară și proprietăți catalitice deosebite față de catalizatorii inițiali.

Studiul proprietăților fizico-chimice și a reactivității catalitice a clusterilor metal-oxigen-anioni, sau denumiți uzual heteropoliacizi sau heteropolioxometalați, a cunoscut un avânt deosebit în ultimii 10-15 ani. Deși aplicațiile practice ale heteropolioxometalaților sunt cunoscute de mai multă vreme, doar mai recent s-a investigat într-un mod sistematic relațiile între structura, proprietățile fizico-chimice și funcțiunile catalitice ale acestor compuși [3-13].

Motivațiile pentru care heteropolioxometalații sunt materiale potrivite, atât pentru proiectarea unor catalizatori noi de interes industrial, cât și pentru studiul de cercetare fundamentală privind cataliza eterogenă sunt următoarele [5-7]:

- Proiectarea catalizatorilor bazată pe proprietățile acide și redox ale heteropolioxometalaților. Proprietățile lor acide și redox pot fi controlate prin alegerea elementelor constituente ale polianionilor și a contracationilor;
- Heteropolioxometalații sunt potriviți pentru proiectarea la nivel molecular al catalizatorilor solizi, fiind totodată modele de clusteri pentru catalizatorii oxidici micști;
- Prezintă tipuri de reacție deosebite cum ar fi: reacții în faza pseudolichidă, reacții de tip în volum sau reacții de suprafață. Polianionii pot să formeze complecși care stabilizează intermediarii de reacție în fază pseudolichidă.

Aceste aspecte au condus la o activitate intensă de cercetare pentru aplicarea acestor compuși atât în cataliza eterogenă și omogenă cât și în multe alte domenii: medicină (chimoterapie anti-HIV), fotochimie, microtehnologii, diverse materiale (membrane, senzori de gaze, acoperiri anticorozive, electrozi selectivi). Totuși cele mai multe aplicații sunt în domeniul

catalizatorilor, astfel cca. 80-85 % din brevete și literatura legată de utilizarea acestor compuși se referă la activitatea lor catalitică [9].

Pe lângă avantajele prezentate, heteropoliacizii cei mai utilizați în reacții catalitice, adică heteropoliacizii cu structura Keggin au ca principal inconvenient stabilitatea lor termică relativ redusă, ceea ce duce la descompunerea lor în condiții de reacție la peste 300-350°C. Un număr important de studii au fost efectuate în scopul îmbunătățirii stabilității termice a heteropoliacizilor prin depunerea acestora pe diferite suporturi [14-30].

Natura HPA depuși pe suport și interacțiunea lor cu suportul a fost studiată de multe colective de cercetare, dar aceste probleme nu au fost complet rezolvate pînă în prezent. Principalele întrebări la care nu s-a răspuns încă în totalitate sunt:

- a) heteropoliacizii sunt legați chimic sau fizic de suprafața diferitelor suporturi ?
- b) dacă este o legătură chimică, structura originală a HPA rămîne nemodificată sau în urma interacțiunii apar defecte în rețeaua cristalină ?
- c) care este natura speciilor prezente la suprafața suporturilor la diferite grade de acoperire cu substanță activă ?
- d) cum influențează toate aceste fenomene proprietățile catalitice ?

Structura cristalografică a heteropoliacizilor (HPA) permite moleculelor polare de reactant să penetreze în volumul acestora și să interacționeze cu anionii sau cationii constituenți, în schimb moleculele nepolare nu pot să pătrundă prin structura secundară a edificiului cristalin. Datorită suprafeței specifice reduse a acizilor HPA ($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$), suprafața disponibilă pentru interacțiunea cu reactanții este foarte mică, ceea ce face dificilă utilizarea reactanților nepolari. În scopul creșterii cantității de heteropoliacid disponibilă pentru moleculele nepolare se practică depunerea HPA pe un suport potrivit.

Scopul acestui teze este de a studia relațiile existente între proprietățile fizico-chimice (structură, textură, aciditate) și performanțele catalitice ale unor heteropoliacizi cu structură Keggin ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ și $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$) depuși pe diferite suporturi (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , SiC) la diferite concentrații ale fazei active catalitice. Dezideratele de la care s-a pornit la alcătuirea acestui studiu au fost creșterea stabilității termice a compușilor sintetizați și îmbunătățirea activității catalitice a catalizatorilor prin depunerea pe diferite suporturi.

Pentru elucidarea măcar parțială a interacțiunilor de la interfața catalizator-suport și pentru caracterizarea fizico-chimică a compușilor obținuți s-au utilizat o serie de metode de investigație: analiza termogravimetrică, spectrometria IR, spectrometria UV-VIS (DRS), difracția de raze X, metode texturale (metoda BET, microscopie electronică) și determinări de aciditate. Pentru stabilirea unor relații între proprietățile texturale și proprietățile catalitice ale heteropoliacizii puri, respectiv depuși pe diferite suporturi și în final pentru determinarea efectului de suport, aceștia au fost testați prin metoda pulsurilor cromatografice de reactanți. Prin reacția de conversie a etanolului utilizată la testare s-a stabilit că cele mai bune performanțe catalitice se obțin pentru heteropoliacizii depuși pe suporturile de silice și TiO_2 .

Pregătirea și finalizarea acestei teze de doctorat este rezultatul îndrumărilor competente și a sprijinului primite din partea conducătorului meu științific prof. dr. ing. Ilie Julean, personalitate binecunoscută în domeniul chimiei analitice, căruia îi exprim profunda mea recunoștință și prețuire.

Mulțumiri pentru sprijin și înțelegere și recunoștința mea le adresez colegilor mei apropiați de la Institutul de Chimie Timișoara, și în special d-lui dr. ing. Viorel Sasca și d-lui prof. dr. ing. Nicolae Doca, care m-au ajutat pe tot parcursul elaborării tezei de doctorat.

Mulțumesc d-lui conf. dr. Ștefănescu Mircea de la Universitatea Politehnica din Timișoara pentru ajutorul acordat în efectuarea unor analize fizico-chimice.

Mulțumiri deosebite pentru colaboratorii externi ai colectivului nostru de cataliză eterogenă care ne-au ajutat în cercetările efectuate în ultimii ani, și anume: Prof. Niels Jaeger de la Universitatea din Bremen, prof. Radmila Neduchin și prof. Erne Kis de la Universitatea din Novi Sad și d-lui dr. Boris Pușcașu de la Institutul de Fizică din Chișinău.

Nu în ultimul rând mulțumesc familiei mele, în mod deosebit soției mele, pentru înțelegerea de care a dat dovadă și pentru încurajarea pe toată durata elaborării tezei de doctorat.

PARTEA I – a

STUDIU DE LITERATURĂ ASUPRA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE ȘI CATALITICE ALE UNOR SISTEME OXIDICE MULTICOMPONENTE DEPUSE PE SUPORT

CATALIZATORI OXIDICI DEPUȘI PE SUPORT ȘI IMPORTANȚA LOR ÎN TEHNOLOGII CATALITICE

1.1 Principalele tipuri de catalizatori oxidici și reacțiile catalizate de aceștia

1.1.1. Catalizatori oxidici utilizați în reacții redox și acido-bazice

Oxizii constituie cea mai mare clasă de materiale catalitice utilizată în industria chimică. Datorită particularității lor de a lua parte atât la schimburi de electroni cât și la schimburi de protoni sau ioni, oxizii pot fi folosiți ca și catalizatori în reacții de oxido-reducere, respectiv în reacții acido-bazice.

Catalizatorii oxidici pot fi clasificați după mai multe criterii. Unul dintre criterii este modul de utilizare în cataliză, în acest caz se disting 4 grupe de oxizi [1]:

- Oxizi ai elementelor din grupele principale utilizați în cataliza acido-bazică, sub formă de soluții solide, oxosăruri, oxoacizi, etc
- Oxizi ai metalelor tranziționale folosiți ca și catalizatori redox în reacții cu transfer de electroni;
- Oxizi simpli ai elementelor din grupele principale utilizați ca suporturi;
- Oxizi ai metalelor tranziționale folosiți ca precursori pentru prepararea diferitelor faze active (metale cu dispersie foarte mare, sulfuri, etc.).

O categorie aparte de compuși care posedă pe lângă proprietățile redox și proprietăți acido-bazice, și ca atare prezintă două funcțiuni catalitice, redox și acido-bazică sunt heteropoliacizii și sărurile lor (heteropolioxometalați) [3-11, 31].

Compușii oxidici pot fi clasificați și în funcție de structura lor, cele mai importante tipuri de catalizatori din acest punct de vedere fiind:

- Catalizatori oxidici cu structură de tip: ReO_3 , rutil, corindon, clorură de sodiu (oxizi monocompenți) [1, 32-34];
- Catalizatori cu structură perovskitică, catalizatori cu structură scheelitică, catalizatori cu structură spinelică, catalizatori de tip alumo-silicați [1, 35] catalizatori cu diverse structuri de tipul polioxoanionilor Anderson, Keggin, Dawson, etc. [1-11, 31, 36] (oxizi micști policompenți).

Catalizatorii de oxidare pot fi clasificați și în funcție de tipul legăturii metal-oxigen deoarece activitatea lor catalitică depinde atât de tăria cât și de tipul acestei legături [37]. Astfel, prima clasă de catalizatori de oxidare cuprinde oxizii metalici simpli și micști care nu conțin legături metal-oxigen cu caracter de dublă legătură: NiO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , $\text{SnO-Sb}_2\text{O}_3$. Acești catalizatori sunt activi în oxidarea CO , în schimbul izotopic homomolecular de O_2 , la oxidarea CH_3OH produc în special CO_2 , la oxidarea NH_3 dau cantități mari de N_2O .

A doua clasă de catalizatori de oxidare cuprinde oxizii metalici simpli sau micști cu legături metal-oxigen cu caracter de dublă legătură: V_2O_5 , MoO_3 și oxizii micști ai Mo cu Fe, Bi, Co, Ni și Mn. Acești catalizatori sunt puțin activi în oxidarea CO la CO_2 și în schimbul izotopic homomolecular de O_2 , dar în schimb sunt activi în reacții de oxidare a propenei, amoniacului și metanolului. Catalizatorii din prima clasă, datorită activității lor ridicate în oxidarea CO la CO_2 și

tipului de produși care rezultă la oxidarea NH_3 , CH_3OH pot fi denumiți în mod îndreptățit catalizatori de oxidare, în timp ce, catalizatorii din clasa a doua pot fi denumiți catalizatori de dehidrogenare.

O clasificare des întâlnită în literatura de specialitate se bazează pe numărul de oxizi prezenți în compoziția catalizatorilor oxidici. Din acest punct de vedere catalizatorii oxidici se împart în: catalizatori oxidici simpli, catalizatori oxidici binari, catalizatori oxidici ternari și catalizatori oxidici multicompenți.

Printre catalizatorii oxidici simpli mai frecvent utilizați pentru activitatea lor catalitică în reacții de oxidare ale unor substanțe organice se află: MoO_3 [38-40], V_2O_5 [40, 46], Cu_2O [40]. Câteva sisteme oxidice binare din care fac parte catalizatorii oxidici cu cele mai bune performanțe catalitice în reacții de oxidare sunt: $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ [47-48], $\text{P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ [40, 49], $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ [40, 50], , în care cei doi oxizi se află în diferite rapoarte. Ca exemple de sisteme oxidice ternare cu proprietăți catalitice deosebite se pot aminti: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, $\text{P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [40, 51].

Prin descompunere termică heteropoliacizii cu structură Keggin trec în oxizii corespunzători, de aceea sunt folosiți ca precursori pentru prepararea unor catalizatori oxidici multicompenți în care distribuția cationilor este uniformă la scară atomică sau nanometrică, funcție de temperatura și durata tratamentului termic [49, 51-53]. Heteropoliioxometalații pot fi considerați sisteme oxidice ternare și multicomponente dacă formula lor moleculară este scrisă ca o combinație de oxizi. Astfel, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ și $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ devin: $1/2\text{P}_2\text{O}_5\cdot 12\text{MoO}_3\cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$, respectiv $1/2\text{P}_2\text{O}_5\cdot 1/2\text{V}_2\text{O}_5\cdot 11\text{MoO}_3\cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$.

1.1.2. Tipuri de suporturi utilizate pentru depunerea catalizatorilor oxidici

Folosirea unui suport este dictată de o multitudine de factori de natură chimică, geometrică, mecanică și nu în ultimul rând economică [54-56]. Factorii chimici sunt:

- Diluarea unei faze prea active;
- Interacțiunea chimică a catalizatorului cu suportul, având efecte importante asupra activității specifice;
- Acceptarea sau donarea unor specii chimice, de exemplu prin efectul "spillover";
- Micșorarea sensibilității la otrăvire.

Dintre factorii geometrici se disting:

- Realizarea suprafeței specifice dorite;
- Optimizarea porozității;
- Optimizarea mărimii particulelor și a cristalelor;
- Adoptarea configurației favorabile de către particulele de catalizator.

Factorii de natură mecanică sunt:

- Realizarea rezistenței mecanice dorite;
- Optimizarea densității;
- Prevenirea sinterizării.

Dintre factorii economici cel mai important este reducerea costurilor în cazul unor componente active scumpe. Adeseori este posibil ca unii dintre acești factori să intre în contradicție, situație în care se impune o optimizare la care se ține seama că la selectarea unui suport contează în primul rând proprietățile fizice: porozitatea, rezistența mecanică și stabilitatea formei în condiții de reactor de reacție.

În principiu aproape orice solid poate fi folosit în rolul de suport pentru diferiți catalizatori metalici sau oxidici. Totuși în practică, clasa de compuși utilizată ca suport se restrânge la câteva materiale mai des întâlnite: diferite sortimente de silice hidratată, alumina, silico-aluminați, zeoliți, cărbune activ, bioxid de titan, etc. (Tabelul 1.1).

Tabel 1.1 Caracteristici fizico-chimice mai importante ale suporturilor

Suport	Caracter chimic	Suprafața specifică, m ² /g	Diametrul mediu al porilor, nm
SiO ₂	ac	200-800	2-5
Al ₂ O ₃ (γ)	a	150-400	20-100
Al ₂ O ₃ (α)	a	0.1-5	0.5-2
TiO ₂	a	40-80	
Cr ₂ O ₃	a	80-350	<2
MgO	b	200	~2
SiC	n	0.5-2	
SiO ₂ · Al ₂ O ₃	ac	200-700	3.5
Carbon	n	Peste 1000	0.4-0.6
Zeoliți	ac	500-700	0.4-1.0

Nota: ac – acid; a – amfoter; n – neutru; b - bazic

Silicea hidratată

Silicea hidratată este o substanță amorfă cu structură poroasă și suprafață specifică mare. Silicea este un bioxid de siliciu hidratat cu formula SiO₂.nH₂O. Valoarea lui "n" depinde de metoda de preparare și de temperatura de calcinare. După natura chimică, gelul de silice este un acid slab (pK = 9,3), care poate să absoarbă cationi la un pH mai mare decât 7. Polimerizarea acidului silicic care se desfășoară prin condensarea grupărilor silanolice (-Si-OH) pentru a forma grupări siloxanice (-Si-O-Si-) duce la formarea hidrosolului de silice. Particulele solului de silice sunt de formă aproximativ sferică și constă într-un aranjament neregulat de tetraedre SiO₄. Printr-un tratament adecvat de îmbătrânire și deshidratare solul trece în gel de silice.

Structura poroasă a silicei depinde în mare măsură de metoda de preparare și deshidratare. Dacă apa este eliminată direct, produsul obținut, xerogelul suferă întotdeauna o reducere a dimensiunilor porilor și implicit o reducere a suprafeței interne. Acest proces este ireversibil și poate fi minimalizat prin înlocuirea apei cu un alt lichid cu tensiune superficială mai redusă înainte de uscare, sau prin îndepărtarea vaporilor de apă la temperaturi peste punctul critic al apei, caz în care se obține aerogelurile de silice. Xerogelurile obișnuite au suprafețe specifice în intervalul 200-800 m²/g și diametre medii ale porilor de 2-7 nm, iar suprafața specifică a aerogelurilor se încadrează în intervalul 500-800 m²/g cu pori de 2-5 nm. Ambele tipuri de gel de silice sunt stabile până la 500°C, dar peste această temperatură poate să apară o reducere a suprafeței interne [55, 57].

Pe lângă aceste forme de silice poroasă se folosește ca suport silicea neporoasă sub formă de pulbere fin divizată obținută prin hidroliza în flacără a SiCl₄. Aceste materiale de înaltă puritate cu denumiri de genul: Aerosil sau Cabosil au suprafețe specifice în domeniul 50-400 m²/g și mărimi ale particulelor de 5-40 nm.

Alumina

Alumina a cunoscut o largă răspândire ca adsorbant, catalizator și suport al substanțelor catalitice active. În calitate de catalizator, Al_2O_3 activ se folosește în principal pentru deshidratarea alcoolilor, dar și în catalizatori complecși de tipul Al-Cr, Al-Mo sau Al-Co-Mo pentru diferite procese de transformare ale hidrocarburilor. Datorită suprafeței specifice mari și a rezistenței termice, oxidul de aluminiu este folosit ca suport pentru numeroși catalizatori oxidici și metalici.

Chimia structurală a aluminei este destul de complicată datorită existenței a numeroase faze a Al_2O_3 și efectelor diferitelor metode de preparare. Structura aluminei depinde de condițiile de precipitare (viteza, temperatura și pH-ul) în care se obțin fazele hidratate ale aluminei care sunt precursorii pentru alumina propriu-zisă [45, 57]. Pentru suporturi catalitice se folosește mai ales α -alumina (corindonul) care este forma cristalină cu structură hexagonal-compactă obținută la temperatură înaltă de peste 1200°C și γ - Al_2O_3 cu structură cubic-compactă care se formează din precursori (hidroxizi de Al) la 450°C .

Datorită caracterului amfoter al hidroxidului de aluminiu, precipitarea trebuie condusă astfel condusă ca pH-ul final să se situeze în domeniul 7-10, deoarece dincolo de aceste limite crește produsul de solubilitate. Variantele de precipitare ale hidroxizilor de Al sunt:

- Precipitarea $\text{Al}(\text{OH})_3$ din soluții acide ale sulfatului de Al cu amoniac, la $20\text{-}25^\circ\text{C}$, până la pH-ul final de 8;
- Precipitarea $\text{Al}(\text{OH})_3$ din soluții alcaline de aluminat de sodiu cu acizi până la pH-ul final de 9.3-9.5;
- Precipitarea izoelectrică a $\text{Al}(\text{OH})_3$ folosind cantități stoichiometrice de sulfat de Al și aluminat de sodiu.

Gelurile de hidroxid de Al se supun maturării la valoarea finală a pH-ului final al precipitării, prin încălzirea la 90°C sau prin tratare cu vapori de apă la 2.3-2.7 bar. Uscarea și calcinarea se efectuează astfel încât majoritatea apei să se elimine la temperaturi de până la 250°C , iar restul la temperatura finală a calcinării ($450\text{-}550^\circ\text{C}$).

Dioxidul de titan

Dioxidul de titan poate fi obținut prin hidroliza în medii apoase sau hidroliza oxidativă în flacăra a TiCl_4 . Cele două forme cristalografice ale TiO_2 , anatasul și rutilul au structură tetragonală, prima formă transformându-se în rutil la 915°C . La hidroliza în flacăra a TiCl_4 se formează în cea mai mare măsură forma anatas cu o suprafață specifică de $40\text{-}80\text{ m}^2/\text{g}$ [57, 58].

În mediu apos sau la contactul cu vapori de apă, pe suprafața anatasului sau a rutilului are loc chemosorbția grupărilor hidroxil sau adsorbția apei. În comparație cu silicea interacțiunile metal-oxigen în TiO_2 sunt mai polare, iar grupările hidroxil de la suprafața TiO_2 au un caracter ionic mai puternic decât în silice.

În general TiO_2 prezintă o activitate catalitică redusă, dar s-a observat o anumită activitate redusă pentru reacțiile de deshidratare și dehidrogenare ale alcoolilor. De asemenea prezintă o activitate catalitică relativ redusă la oxidarea unor hidrocarburi și a H_2 .

1. 1.3 Catalizatori oxidici depuși pe suport

Catalizatorii oxidici suportați se obțin prin depunerea unui compus oxidic metalic pe un alt compus oxidic numit suport. De obicei, faza activă a catalizatorilor oxidici depuși pe suport se

La prepararea prin impregnare din soluție, suprafața oxidului poate să joace rolul de solvent, contraion sau macroligand. Odată cu creșterea încărcării cu fază activă a suportului pot să apară pentru început mici “insulițe” în monostrat, iar ulterior “clusteri” tridimensionali. Faza activă nu poate fi distribuită uniform pe întreaga suprafață a cristalitelor suportului, dar depunerea se poate face selectiv pe anumite plane cristalografice (fenomenul de sensibilitate la structură a impregnării). Mai mult, proprietățile fazei active pot fi influențate în diferite moduri de diferitele plane cristalografice pe care are loc suportarea. Multitudinea de stări moleculare a fazei active pe suprafața unor suporturi se identifică cu ajutorul diferitelor tehnici de investigație: spectroscopie IR și Raman, RMN, XPS, EXAFS, TPR, microscopie electronică, etc.

Catalizatorii oxidici depuși pe suport sunt utilizați în industria de prelucrare a petrolului, industria petrochimică și în tehnologii catalitice de protecție a mediului. Principalii catalizatori oxidici suportați sunt prezentați în tabelul 1.2 [60, 61]:

Tabel 1.2 Principalii catalizatori oxidici depuși pe suport și aplicațiile lor industriale

Nr.crt.	Catalizator	Suporturi utilizate	Aplicații
1	MoO ₃	SiO ₂ , TiO ₂	hidrodesulfurizare, hidrogenitrogenare, oxidarea și amonoxidarea olefinelor
2	V ₂ O ₅	SiO ₂ , TiO ₂	oxidarea parțială a hidrocarburilor, amonoxidarea hidrocarburilor, reducerea oxizilor de azot
3	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ activată	polimerizarea olefinelor, dehidrogenarea hidrocarburilor, depoluare gaze eșapament
4	CoO	Al ₂ O ₃	hidroformilarea olefinelor, hidrogenarea olefinelor
5	NiO	Al ₂ O ₃	dehidrogenarea hidrocarburilor, izomerizarea olefinelor, reformarea catalitică a benzinelor
6	WO ₃	SiO ₂ , TiO ₂	hidrodesulfurizarea, hidrogenitrogenarea, hidrogenarea și cracarea hidrocarburilor
7	Re ₂ O ₇	Al ₂ O ₃	metateza olefinelor, reformarea catalitică a petrolului
8	Nb ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	oxidarea parțială și cracarea hidrocarburilor
9	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	polimerizarea olefinelor, epoxidarea olefinelor
10	CuO	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	depoluare gaze eșapament, hidrogenarea olefinelor

1.1.4 Heteropolioxometalați

Catalizatorii de tip heteropoliacizi și sărurile acestora au cunoscut și continuă să prezinte un interes deosebit, atât în cercetarea științifică cât și în tehnologia chimică organică. Heteropoliacizii sunt heteropolioxometalați formați din heteropolianioni a căror structură de bază sunt octaedrele metal-oxigen.

Cea mai simplă reprezentare a heteropoliacizilor este dată de formula: $[X_xM_mO_y]^{q-}$; $x < m$, unde:

- X este atomul central, numit și heteroatomul anionului, care se găsește în moleculă în proporție atomică mai mică și în stare de oxidare pozitivă. Acesta poate fi reprezentat de majoritatea elementelor din sistemul periodic;
- M este atomul adend al polianionului și prezintă o înconjurare cvasioctaedrică. Se află în stare de oxidare pozitivă și participă la formarea moleculei în proporție mai mare. Metalele care pot îndeplini acest rol sunt: Mo, W, V, Nb, Ta în stările de oxidare cele mai înalte.

O clasificare riguroasă a heteropolianionilor este greu de realizat, din cauza numărului mare de varietăți structurale și a complexității acestora. Dintre criteriile cele mai satisfăcătoare, se menționează clasificările după [31, 62]:

- raportul dintre heteroatomi și atomii adenzi, conform căruia se disting următoarele serii: 1:12; 1:11; 1:10; 1:9; 1:6; 1:4; 1:1; 1:18; 2:18; 2:17, etc.;
- înconjurarea heteroatomului primar care poate fi tetraedrică (XO_4), octaedrică (XO_6), cubică (XO_8), icosaedrică (XO_{12});
- identitatea chimică a atomilor adenzi care împarte compușii în: heteropolimolibdați, heteropoliwolframați, heteropolivanadați, etc.;
- structura electronică a heteroatomului primar după care se disting compuși cu sau fără perechi de electroni neparticipanți.

Pentru cataliză, cei mai importanți heteropolianioni sunt cei cu structură Keggin datorită proprietăților catalitice deosebite, ușurinței în preparare și stabilității termice superioare. Heteropoliacizii cu structură Keggin sunt formați din heteropolianioni de tipul $XM_{12}O_{40}^{(x-8)}$ unde X este atomul central (P^{5+} , Si^{4+} , As^{3+} , etc.), x este starea de oxidare a atomului central X (heteroatom) și M este ionul metalic sau adend (Mo^{6+} , W^{6+} , V^{5+} , etc.). Structura Keggin este compusă dintr-un tetraedru central XO_4 înconjurat de 12 octaedri MO_6 legați prin muchii și colțuri. Datorită împachetării compacte a atomilor constituenți, structura Keggin este cea mai stabilă și mai ușor de preparat dintre toate celelalte tipuri de structuri ale heteropoliacizilor. În cataliză se mai folosesc și alte tipuri de heteropolioxometalați cum ar fi: heteropolianionii cu structură Dawson $X_2M_{18}O_{62}^{(2x-16)}$, Anderson $XM_6O_{24}^{(x-12)}$, structurile Keggin și Dawson lacunare $XM_{11}O_{39}^{(x-12)}$ respectiv $X_2M_{17}O_{61}^{(2x-20)}$, etc [3, 31, 62].

Pe lângă structura lor bine definită, heteropoliacizii au proprietăți remarcabile pentru cataliză: aciditate Brønsted, posibilitatea de a cataliza reacții redox reversibile în condiții blânde, solubilitate ridicată în apă și solvenți organici oxigenați, o stabilitate destul de mare în stare solidă, etc. Aceste proprietăți conferă posibilitatea ca HPA să fie utilizați ca și catalizatori acido-bazici, redox sau bifuncționali atât în sisteme eterogene cât și în sisteme omogene [3].

Conform studiilor lui Misono [5] heteropolioxometalații sunt materiale potrivite pentru proiectarea catalizatorilor ("catalyst design"). Prin urmare, HPA pot fi folosiți pentru proiectarea moleculară a catalizatorilor, descrierea la nivel molecular a reacțiilor catalitice și modelarea "clusterilor" formați din catalizatorii oxidici micști.

De asemenea, HPA pot fi modele pentru catalizatorii oxidici depuși pe suport, deoarece pot fi considerați atât "clusteri" oxidici cu compoziție și nuclearitate controlată cât și precursori pentru o fază oxidică depusă după descompunerea termică a HPA. Pentru cunoașterea mecanismului de transformare HPA oxizi este de maximă importanță natura fazei oxidice active rezultată în urma descompunerii termice a HPA depus pe suport. Este important de știut dacă faza oxidică rezultată este formată din clusteri cu compoziție și nuclearitate similare cu ale precursorului HPA sau este constituită din oxizi rezultați din descompunerea HPA [63].

În ultimii 20 de ani, utilitatea HPA în cataliza reacțiilor acido-bazice și redox s-a demonstrat prin multitudinea de procese de transformare selectivă a substanțelor organice. Dezvoltarea unor noi sisteme catalitice și înțelegerea mecanismelor la nivel molecular a HPA în cataliză a avansat foarte mult în această perioadă. S-au făcut progrese mari în privința aplicării industriale a catalizatorilor de tip HPA. Recent au început să se aplice procese tehnologice bazate pe catalizatori HPA: oxidarea metacroleinei, hidratarea unor olefine (propenă și butene), polimerizarea tetrahidrofuranului, etc. Un domeniu nou, abordat în ultimii ani este folosirea catalizatorilor HPA pentru reacții de sinteză fină a unor produși chimici: antioxidanți, medicamente, vitamine, obținuți prin reacții în fază lichidă și la temperatură joasă [3, 64-66].

1.2 Metode de preparare a heteropoliacizilor depuși pe suport

Heteropoliacizi, și în general orice material cu proprietăți catalitice sunt depuși pe suporturi din motive practice și economice: eficiență, accesibilitate mai bună a centrilor activi, creșterea stabilității termice, prețul de cost mai redus, etc. Natura suportului și cantitatea de substanță activă depusă pot influența proprietățile catalitice ale substratului depus, favorizează apariția unor structuri particulare și pot induce interacțiuni suport - substanță activă mai mult sau mai puțin puternice [67, 68].

Depunerea polianionilor pe suport se face utilizând diferite tehnici. Cea mai utilizată metodă constă în imersarea suportului în soluția apoasă a heteropoliacidului, iar amestecul eterogen suport - soluție este amestecat la cald până la evaporarea completă a solventului. Această metodă este cunoscută sub numele de "impregnare" și se caracterizează prin utilizarea soluției în exces.

O altă variantă a metodei, mult utilizată la prepararea catalizatorilor industriali este impregnarea întregului volum al porilor, așa numita "umectare incipientă". În acest caz cantitatea de soluție se corelează cu volumul porilor printr-un test preliminar în care se determină cantitatea necesară de apă pentru umplerea porilor (atingerea punctului de umectare incipientă), iar apoi heteropoliacidul se dizolvă în cantitatea de apă echivalentă cu volumul porilor. Cantitatea de soluție a HPA astfel calculată se adaugă picătură cu picătură în masa suportului sub agitare continuă până la umplerea completă a porilor cu soluție de impregnare [68, 69].

În cazul impregnării umede cu solvent în exces este important de cunoscut comportarea în soluție a polioxoanionilor. În literatura de specialitate au apărut studii detaliate privind comportarea, în special, în soluții apoase ale polioxoanionilor pe bază de Mo și W prin intermediul tehnicilor electrochimice, spectrofotometrie de absorbție atomică, diferite tehnici spectroscopice (RMN, spectrometrie IR, UV - Vis, etc). Un rol important este dat de pH-ul soluției de impregnare, deoarece acesta influențează constantele de stabilitate aparente ale speciilor aflate în echilibru în soluție.

Fournier și alții [67] au studiat comportarea a 4 heteropoliacizi (HPMo, HPW, HSiW, HSiMo) și a sărurilor lor de tetraalchilamoniu în diferiți solvenți: CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂, DMSO, DMF, D₂O. Prin folosirea unor solvenți și contracationi potriviți se poate controla stabilitatea polianionilor în soluție. Alegerea solventului și a cationului este condiționată de solubilitatea heteropolioxocompușilor utilizați și de volatilitatea solventului. Cele mai bune rezultate în ceea ce privește dispersia unităților SiMo₁₂ pentru HSiMo depus pe silice s-a obținut în cazul utilizării solventului DMF, mult superioare catalizatorilor preparați din soluții apoase.

La punerea în contact a soluției apoase a acidul molibdofosforic (HPM) cu suportul de Al₂O₃, grupările hidroxil superficiale ale aluminei se protonează astfel că pH- ul soluțiilor crește față de valoarea inițială. Cu creșterea pH-ului HPM se depolimerizează (degradează) la PMo₁₁O₃₉⁷⁻ și eliberează protoni H⁺. Cu creșterea diluției degradarea PMo₁₂O₄₀³⁻ poate ajunge la Mo₇O₂₄⁶⁻ și PO₄³⁻ [70-72]

În schimb, la utilizarea soluțiilor etanol-apă, nu se observă o variație de pH semnificativă pe parcursul absorției, ceea ce indică stabilitatea speciei anionice PMo₁₂O₄₀³⁻. Natura speciilor anionice din soluții a fost pusă în evidență prin VV-VIZ și ³¹P RMN. Comportarea anionului PMo₁₂O₄₀³⁻ în situațiile de mai sus a fost explicată astfel: La impregnarea cu soluții apă-etanol, forțele de respingere anion-anion sunt mai mari decât în soluțiile apoase sau soluții apă - HCl. Prin urmare, interacțiunea anion-suport va fi mai mare în cazul soluției apă-etanol, conform cu valorile constantelor de adsorbție (pentru solventul apă-etanol K=1177, iar pentru apă K=606,6). În urma utilizării ca solvent de impregnare a amestecului apă-etanol, stabilitatea termică a sistemului HPM-Al₂O₃ crește până la 230°C. Spre deosebire, în cazul utilizării apei sau 0,1mol/l HCl ca solvent de impregnare, speciile adsorbite pe suport au structuri lacunare (ex. PMo₁₁O₃₉⁷⁻) și se descompun la temperaturi mai mici.

O altă metodă de preparare este impregnarea acidului H₄PMo₁₁VO₄₀ pe un suport de silice dopat în prealabil cu potasiu [73-76]. În acest caz, K⁺ este adăugat ca promotor pentru cristalizarea suportului de silice la cristobalit în urma calcinării la 850°C. Pentru obținerea unor proprietăți catalitice superioare suportul de silice trebuie să fie cristalizat sub formă de cristobalit, această fază cristalografică fiind preferabilă tridimitului care dă rezultate mai slabe.

O mare parte din ionii de K⁺ migrează la suprafața silicei și se consideră că heteropolianionii se ancorează de suprafața acesteia prin legături ionice dintre ionii K⁺ și unitățile heteropolianionice. În urma acestei interacțiuni se formează sarea cubică K₃PMo₁₂O₄₀, structură pe care se fixează faza ipotipică a heteropoliacidului H₄PMo₁₁VO₄₀. Impregnarea pe suport de silice dopat cu K⁺ duce la o reducere slabă a HPA, dar se afirmă că structura de bază se conservă.

Metoda sol-gel a fost aplicată la obținerea unor catalizatori de tip HPA incluși într-o matrice de silice prin hidroliza tetraetilortosilicatului (TEOS) pentru prima dată de Izumi și colab. [77-79]. Rețeta aplicată la preparare a fost calculată pentru obținerea unui procent de 11,1 % HPW inclus în SiO₂. Un amestec de H₃PW₁₂O₄₀ (5x10⁻⁴ moli), 1-butanol (0,2 moli) și apă (2,0 moli) a fost adăugat sub agitare la 80°C, timp de 3 ore la tetraetilortosilicat (0,2 moli). Hidrogelul obținut a fost deshidratat (uscat) în vacuum (25 Torr) la 80°C timp de 1,5 ore, iar gelul uscat a fost extras cu apă la 80°C, 3ore și uscat din nou la 60°C timp de 12h. S-au obținut 13,5 g HPW inclus în silice (1,44 g HPW = 11,1%) care s-a uscat în vid, la 150°C, timp de 3 ore înainte de utilizarea în reacții catalitice. Materialul obținut este microporos având o suprafață specifică de 554m²/g și o mărime medie a porilor de 0,55nm. Acest tip nou de catalizator prezintă o serie de avantaje pentru reacțiile în faza lichidă deoarece este insolubil, ușor de separat și mai stabil termic decât catalizatorii tip rășină (ex. Amberlyst -15). Pentru unele reacții de esterificare, hidratarea izobutenei sau alchilarea fenolului s-au obținut activități superioare zeolitului H-ZSM-5 [15].

O serie de patru heteropoliacizi (HPMo, HSiMo, HPW și HSiW) au fost incluși în matrici de silice prin aceeași metodă sol-gel [80]. Rețeta de preparare a fost puțin schimbată, s-a utilizat etanol în loc de butanol, iar durata preparării a crescut de la 3 la 5 ore. Catalizatorii au fost testați în diferite reacții în fază lichidă: hidroliza esterilor, alchilări Friedel-Crafts, sinteza metil-terțbutil eterului, etc. Prin includerea în matrici de silice, stabilitatea termică a HPA crește spectaculos până la temperaturi de 700°C. Comparativ cu aceeași HPA depuși prin impregnare pe SiO₂, catalizatori obținuți prin includerea în matrici de silice prezintă activități catalitice specifice mai mari pentru toate reacțiile amintite mai sus.

Săruri de cesiu de tipul Cs_xH_{3-x}PMo₁₂O₄₀ și Cs_yH_{5-y}PMo₁₀V₂O₄₀ au fost incluse în matrici de silice prin hidroliza TEOS și utilizate la cataliza reacției de oxidare selectivă a alcoolului benzilic la benzaldehidă [81]. Metoda de obținere a fost aceeași raportată de Izumi, la care s-au adus mici modificări în raportul reactanților introduși. Procentele de substanță activă/silice au variat între 4% și 26%. Pe parcursul preparării, aciditatea necesară hidrolizei TEOS este furnizată de către sărurile HPA. Sarea Cs_{1,5}H_{1,5}PMo₁₂O₄₀/SiO₂ prezintă o suprafață specifică mare 595m²/g, iar microporii au un diametru mediu de 60nm.

1.3 Structura și textura heteropoliacizilor de tip Keggin

1.3.1 Heteropoliacizi puri

Dintre multitudinea de structuri de izopolianioni și heteropolianioni, structura Keggin a focalizat atenția cea mai importantă a cercetătorilor datorită proprietăților superficiale și catalitice deosebite.

Heteropoliacizii cu structură Keggin în stare solidă sunt cristale ionice formate din polianioni de dimensiuni mari (structura primară) (figura 1.1, a), dar și din cationi, apă de cristalizare și alte molecule (structura secundară, figura 1.1, b). Pe lângă aceste 2 tipuri de structuri se menționează o structură care se referă la ansamblul solidului și anume structura terțiară care înglobează: dimensiunile particulelor, forma și dimensiunea porilor, suprafața specifică, uniformitatea compoziției [7, 66].

Structura a fost propusă și demonstrată prima dată de Keggin prin metoda difracției cu radiații X în 1933, iar în anii '70 s-au publicat o serie de studii de difracție cu RX pe monocristal pentru HPA cu diferite grade de hidratare și săruri diferite ale acestora [82-87].

Anionul Keggin are posibilitatea să formeze 5 izomeri, dar numai 4 sunt cunoscuți și anume: α , β , γ și ϵ . Izomerul α este cel mai stabil și de aceea este cel mai adesea studiat în reacții catalitice. În urma reducerii în soluție izomerul α are tendința să treacă în izomerul β , o formă mai stabilă a polianionului redus [31, 36].

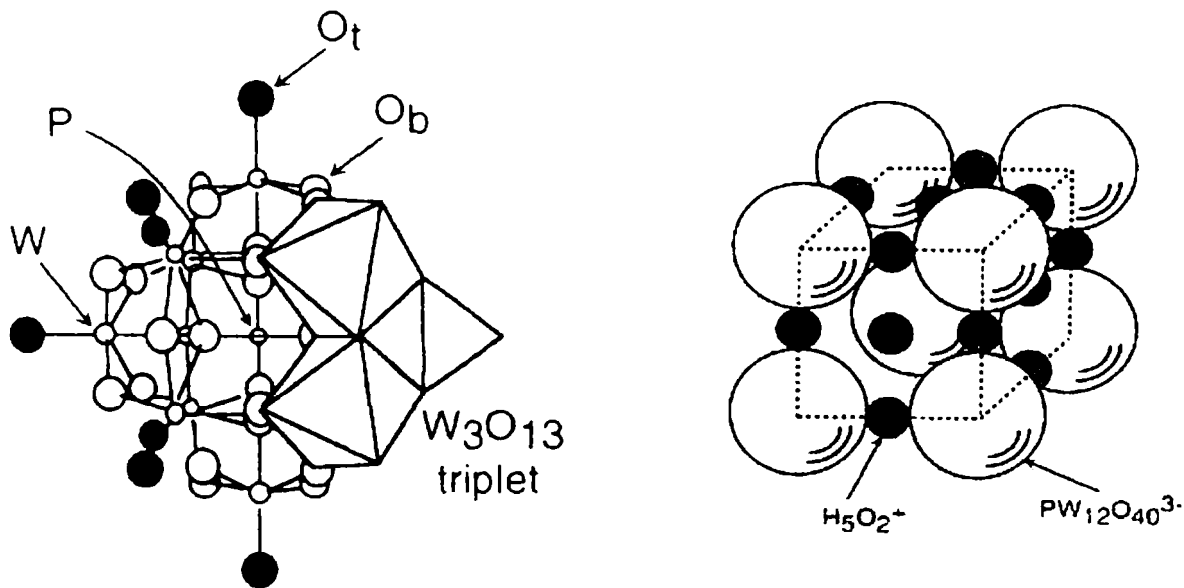


Figura 1.1. Structura primară a polianionului Keggin $PW_{12}O_{40}^{3-}$ (a) și structura secundară a $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ (b).

Structura Keggin a anionului $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ are un atom central X (heteroatom) legat de patru atomi de oxigen care formează împreună un tetraedru central XO_4 . Acest tetraedru XO_4 este înconjurat de 12 octaedre MO_6 având în centru un atom metalic (atom adend) legat de 6 atomi de oxigen. Octaedrele MO_6 se leagă între ele și cu tetraedrul central XO_4 prin atomi de oxigen. Cele 12 octaedre sunt distribuite în 4 grupări a câte trei octaedre legate prin muchii, așa numite triade M_3O_{13} . Triadele sunt legate între ele și cu tetraedrul central prin vârfuri (fig. 1.2 și 1.3). Cel mai

adesea în procesele catalitice heteroatomul X poate fi P^{5+} , Si^{4+} , As^{3+} , iar atomii adenzi M pot fi ioni metalici Mo^{6+} , W^{6+} , V^{5+} , etc.

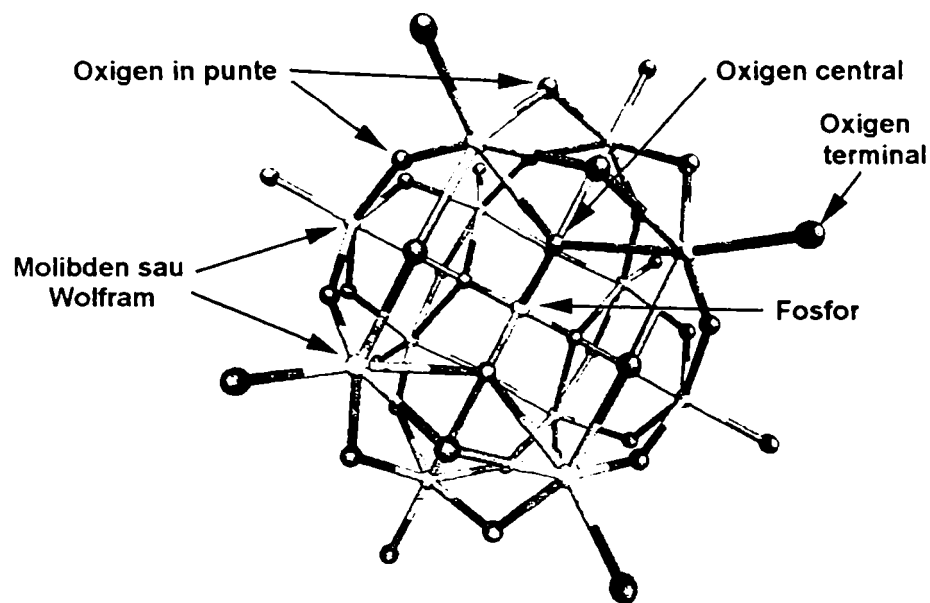


Figura 1.2 Reprezentarea dispunerii spațiale a atomilor și a legăturilor dintre ei în structura unității Keggin (UK)

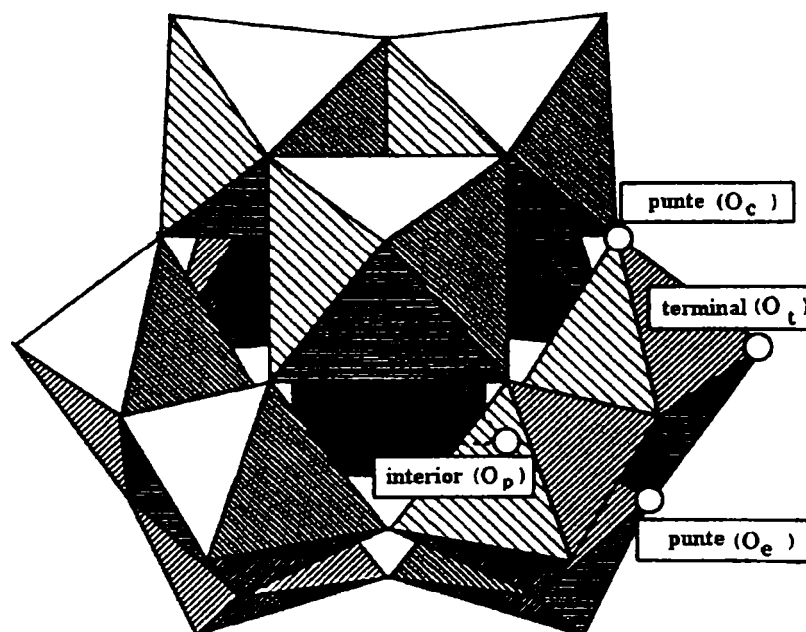


Figura 1.3 Reprezentarea dispunerii octaedrelor MO_6 și a tetraedrului XO_4 (înnegrit) în structura unității Keggin (UK)

Structura Keggin normală este izomerul α care prezintă o simetrie T_d . Mărimea octaedrelor MO_6 și distanțele dintre atomii de oxigen permit ca triadele M_3O_{13} să poată fi rotite cu 60° . Prin rotirea unei triade cu 60° se obține izomerul β de simetrie mai joasă C_{3v} .

Heteropoliacizii 12-molibdofosforic $H_3PMo_{12}O_{40}$ (HPM) și 1-vanado-11-molibdofosforic $H_4PMo_{11}VO_{40}$ (HPVM) sunt cei mai adesea utilizați în diferite procese catalitice. Anionul Keggin ai acestor heteropoliacizi prezintă 4 tipuri de ioni de oxigen coordinați diferit, cu o variație largă a lungimii legăturii Mo-O. Aceștia sunt: 4 ioni de oxigen interiori (O_p sau O_i) care leagă atomul central P cu triadele Mo_3O_{13} înconjurătoare, 12 ioni de oxigen terminali (O_t) și 24 ioni de oxigen în poziții punte, care se împart în 12 ioni de oxigen din interiorul triadelor de octaedre (O_e) și 12 ioni de oxigen (O_c) care leagă triadele între ele prin colțuri (figura 1.2).

Din analiza structurală cu radiații X pe monocristal s-a evidențiat că HPVM prezintă o structură Keggin "inversă", în urma substituirii unui Mo^{6+} cu V^{5+} , ceea ce provoacă o rearanjare a structurii primare. În unitatea Keggin cu structura inversă tetraedrele de PO_4 se orientează statistic în două poziții ale căror baze determină un cub înconjurat de octaedre MoO_6 , formându-se un cuboctaedru alungit [88].

În unitatea Keggin normală a HPM, distanțele Mo-Mo ale octaedrilor legați prin muchii din cadrul unei triade sunt de 3.42 Å, iar distanțele Mo-Mo ale octaedrilor legați prin vârfuri (între triade) cresc la 3.70 Å [85]. Tetraedrul intern PO_4 de formă aproape regulată, prezintă în jurul atomului de fosfor o densitate electronică reziduală, indicând o ușoară deviere de la forma tetraedrului ideal. Distanțele P-O se încadrează în intervalul 1.530 - 1.538 Å, iar distanțele dintre atomii de oxigen ai tetraedrului $O_i - O_i$ este de 2.52 Å. Unghiurile O_i-P-O_i au valori de 109.5° foarte apropiat de unghiul tetraedral. Octaedrele MoO_6 sunt oarecum asimetrice având patru atomi de oxigen coplanari, legați în punte Mo- O_p -Mo (O_p sunt de două feluri, O_e și O_c), cu distanțele Mo-O de 1,901 - 1,905 Å. Distanțele între acești atomi de oxigen legați în punte, $O_p - O_p$, variază între 2,756 Å și 2,851 Å, definind o bază regulată a octaedrului. Acest tip de oxigen este coordinat cu doi atomi de molibden. O legătură mai lungă Mo-O (2,43-2.44 Å) interconectează octaedrele prin O_i cu atomul central de P. În acest caz, atomul de oxigen O_i este coordinat cu trei atomi de Mo și cu atomul de P. Oxigenul terminal O_t se coordonează doar cu un atom de Mo printr-o legătură mai scurtă Mo-O având distanța de 1,679 Å. Media celor două legături Mo-O cu oxigenul din vârfuri este apropiată de a lungimii legăturilor Mo-O coplanare, iar atomul central de Mo este amplasat la 0,043 nm deasupra poziției ideale. Diferențele între lungimea legăturilor evidențiază anizotropia octaedrelor MoO_6 [85, 88, 89].

Pentru transferul de oxigen în scopuri catalitice numai O_p amplasați coplanar pot fi utilizați, deoarece o pierdere temporară a unuia din acești atomi nu ar destabiliza serios întregul anion. Atomii terminali de oxigen sunt prea strâns legați de atomul central de molibden, iar atomii O_i sunt inaccesibili pentru schimb, și în plus ei sunt indispensabili pentru menținerea integrității întregii U.K.

În unitatea Keggin inversă poliedrul central de coordinare este un cub rezultat din ocuparea statistică pe două direcții de orientare ale grupării PO_4 (figura 1.4). Cele două orientări ale grupărilor PO_4 produc modificări ale legăturilor cu unitățile MoO_6 . Astfel se formează o structură în care atomul central de Mo este coordinat cu 7 atomi de oxigen, și cu o legătură Mo-O necoplanară despăcată în alte două legături. Această legătură despăcată prezintă două orientări în raport cu liganzii centrali, producând două octaedre deformate neechivalente care există în raportul 2:1.

Legătura P-O este de 1,54 Å, mai lungă decât în U.K. normală. Legăturile Mo- O_p sunt de la 1,886 Å până la 1,901 Å, puțin mai scurte decât în MoO_6 din U.K. normale, iar legăturile Mo- O_t la fel mai scurte decât în structura normală au 1,639 Å. În consecință, legăturile Mo- O_i ale unității centrale sunt alungite având lungimea de 0,2469 nm. Deviația importantă a legăturilor între poliedrul central și poliedrele înconjurătoare de la cea corespunzătoare formei de octaedru regulat, justifică descrierea structurii ca un cub central înconjurat de 12 piramide pătratice cu

muchii comune. Unghiul între piramide în interiorul unui strat este $91,8^\circ$, unghiul între piramide din straturi succesive este $139,8^\circ$, astfel că poliedrul de coordinare al anionului Keggin este un cuboctaedru alungit. Aceste diferențe geometrice, dacă se consideră un caracter covalent semnificativ al legăturilor, pot avea influențe considerabile asupra activității de transfer de oxigen.

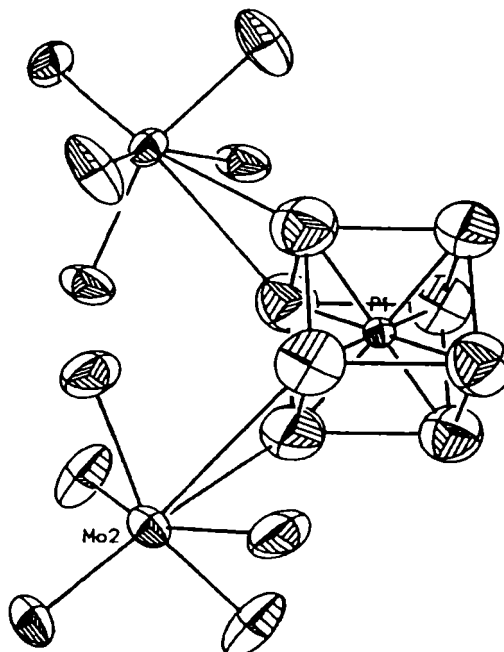


Figura 1.4 Vedere în secțiune a structurii Keggin inverse cu reprezentarea legăturilor dintre gruparea asimetrică PO_4 (cuboctaedrică) și octaedrele MoO_6

Ca o consecință a modificării lungimilor de legătură Mo-O în structura Keggin inversă este forma alungită a polianionilor față de forma aproape sferică în structura Keggin normală. Mediile diametrelor approximate pentru o sferă sunt aproape similare pentru ambele situații, $10,31 \text{ \AA}$ în U.K. normală și $10,38 \text{ \AA}$ pentru U.K. inversă. Totuși această diferență mică produce rețele de împachetare diferite și implicit structuri secundare diferite, cu deosebiri mari între parametrii rețelei.

Din analiza RX pe monocristal a celor doi HPA nu se evidențiază un efect semnificativ al vanadiului asupra lungimii legăturilor Mo-O. Informațiile structurale furnizează informații statistice în volum fără a putea localiza exact unde se plasează atomii de V în urma substituției molibdenului în octaedrele M-O₆.

Unitățile Keggin sunt interconectate prin legături de hidrogen ale moleculelor de apă plasate între vârfurile octaedrelor prin legături Mo-O_t. Distanța între două vârfuri a două U.K. legate prin molecule de apă este de $3,206 \text{ \AA}$. Se crează astfel goluri în structură capabile să adăpostească molecule de apă suplimentare sau să se transforme în canale pentru difuzia moleculelor polare [88]. Lucrările de analiză structurală cu RX pe monocristal au fost efectuate pe cristalohidrații ai HPM și HPVM cu gradul de hidratare 30-32 H₂O [84, 85, 91], pe acidul 12-wolframofosforic (HPW) cu diferite grade de hidratare: 21 H₂O [87] și 6 H₂O [86]. În toate cazurile s-a evidențiat că probele proaspăt preparate se deshidratează foarte rapid, ceea ce face să apară adeseori confuzii asupra numărului exact de molecule de apă de cristalizare. R.Strandberg [85] susține că dintre moleculele de apă de cristalizare doar 6 au un rol structural și formează cu protonii dimeri $H_5O_2^+$ care prin legături de hidrogen leagă U.K. între ele conform figurii 1.5.

641.599
369 J

Restul moleculelelor de apă sunt amplasate în pori, și practic apa nu poate pătrunde în canalele dintre polianioni [86, 87].

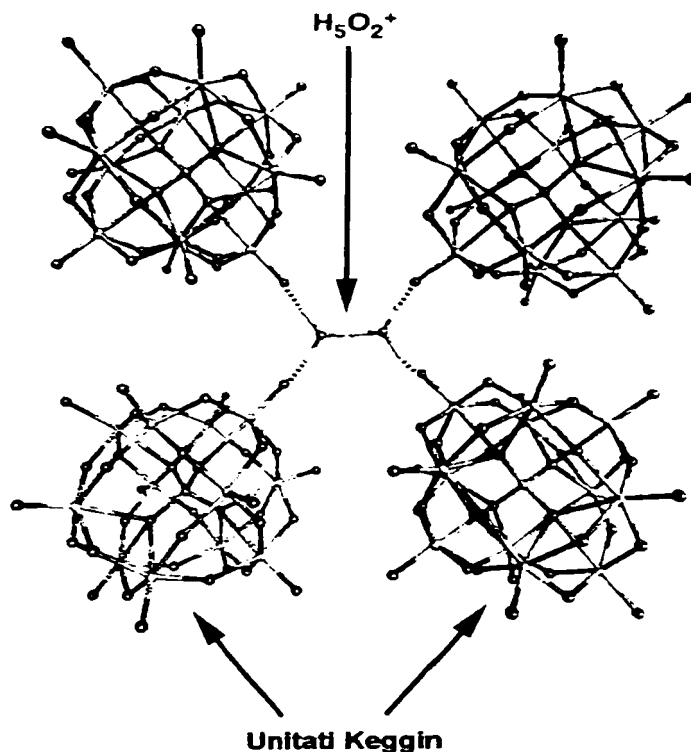


Figura 1.5 Unități Keggin interconectate prin legături de hidrogen cu dimerul $H_5O_2^+$ [90]

Natura fazelor active ale celor doi acizi HPM și HPVM a fost studiată prin analiza difractometrică “in situ” pe pulberi, în mediu de oxigen la diferite temperaturi [92]. Cristalohidrații cu 13-14 H_2O stabili la temperatura camerei trec din simetria triclinică într-un sistem cubic instabil în intervalul 60-80°C având 7-8 molecule de H_2O . Comportarea lor este foarte asemănătoare între 100 și 350°C când se produce o lărgire progresivă a liniilor de difracție și trecerea în sistemul de cristalizare tetragonal a HPA anhidri. Peste 450°C cristalizează compușii oxidici de descompunere: MoO_3 (ortorombic) și P_2O_5 și V_2O_5 ultimii doi nefiind detectați prin metoda difracției RX.

R. Schlogl și colab. [88, 91] au studiat prin aceeași metodă, dar în mediu de aer, în curent de azot și respectiv acid izobutiric, acidul HPVM $\cdot 32 H_2O$. Spectrele de difracție ale HPVM măsurate în aer furnizează adesea maxime difuze, greu de indexat, sau care indică prezența mai multor faze. Fenomenul se produce datorită procesului de deshidratare care are loc pe durata înregistrării spectrelor. În curent de azot, la 300K, HPVM $\cdot 32 H_2O$ trece imediat în HPVM $\cdot 24 H_2O$ (prima difractogramă din figura 1.6). La 330 K se observă faza HPVM $\cdot 6 H_2O$ care se formează fără să treacă prin faza HPVM $\cdot 14 H_2O$. Următoarele 3 difractograme aparțin formei anhidră care prezintă o cristalinitate slabă, dar poate fi convertită reversibil în HPVM $\cdot 24 H_2O$, prin răcire până la 300K, în mediu de aer. În difractograma finală la peste 700K se observă prezența MoO_3 .

Parametrii structurali ai heteropoliacizilor sunt determinați de apa de hidratare din rețea și nu de structura anionului Keggin propriu-zis. Din spectrele RX ale HPVM înregistrate “in situ” în condiții de reacție (amestec de acid izobutiric și oxigen) se observă 6 structuri cristaline diferite în intervalul de temperatură 25-300°C (tabel 1.3) [91]. Tranziția între fazele A1 și A2 se produce izoterm la 25°C prin scăderea presiunii parțiale a apei de la 100 la 15 mbar. Hexahidratul

B este o fază instabilă, mai puțin cristalizată decât precursorii A1 și A2. Aceste trei faze hidratate sunt inactive catalitic. Activitatea catalitică se corelează cu faza tetragonală C care este anhidrida

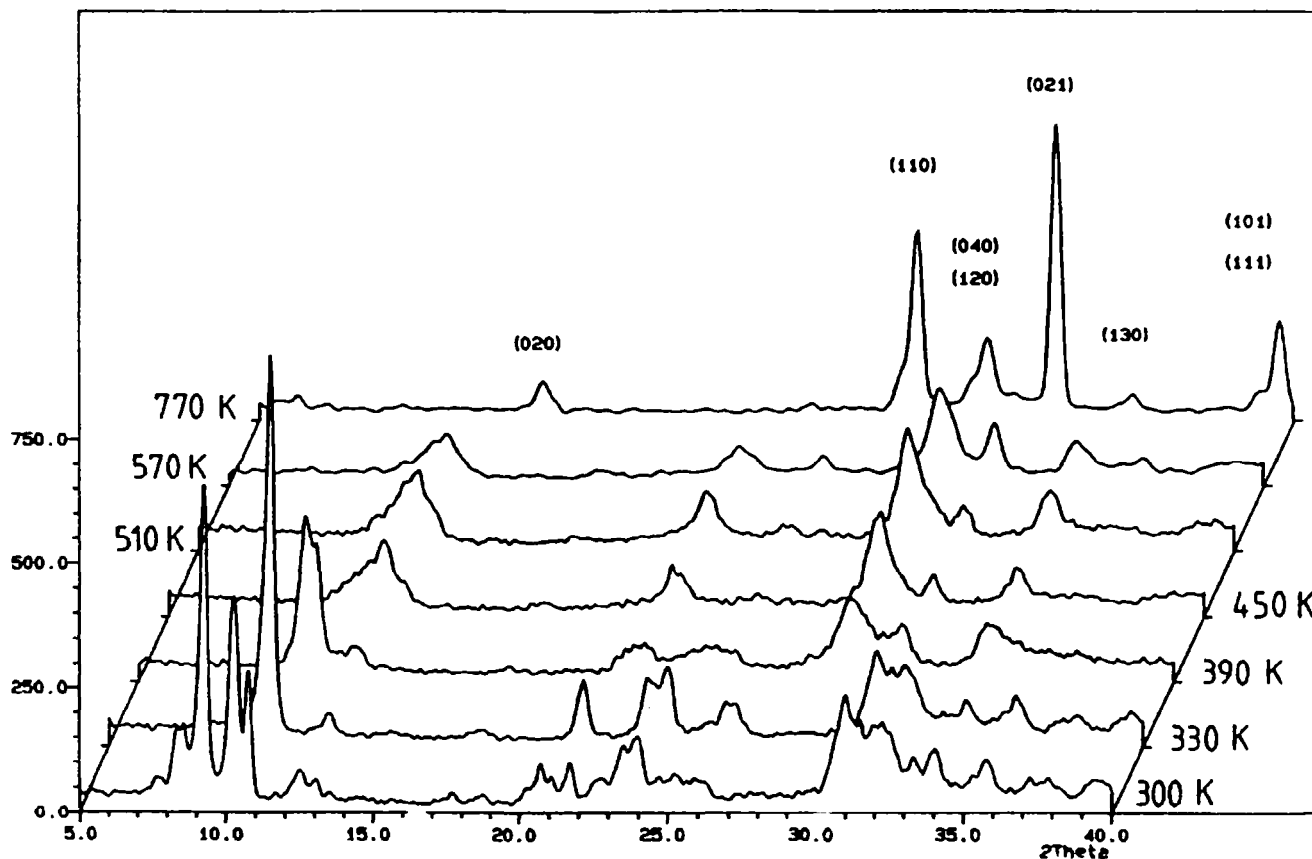


Figura 1.6 Spectrele de difracție ale HPV·32 H₂O în funcție de temperatură, în curent de azot.

Tabel 1.3 Parametri structurali ai fazelor catalitice ale HPA

Faze	A1	A2	B	C	D	E
Moli H ₂ O	32	14	6	2	0	MoO ₃
Simetria	P4/mnc	P-1	Cubic	Tetragonal	Pn3m	Pb n m
a	12.89	14.10	12.16	13.76	11.60	3.69
α	90	112.1	90	90	90	90
b	-	14.13	-	-	-	13.85
β	-	109.8	-	-	-	-
c	18.44	13.55	-	15.91	-	3.69
γ	90	60.7	-	90	-	90
T° inițială	25	25	70-80	150	250	300

Notă: Parametrii celulei elementare a, b și c sunt exprimați în Å, iar unghiurile α, β și γ în (°)

heteropoliacidului HPV și cu faza D care este sarea de vanadil a HPV. Atribuirea fazei D ca fiind sarea de vanadil a fost sugerată și de analizele RMN și RES [88, 93]. Prin creșterea în continuare a temperaturii în flux de reactanți cristalinitatea compusului scade și la 320°C începe transformarea în faza MoO₃.

1.3.2. Heteropoliacizi depuși pe suport

Heteropoliacizi depuși pe silice

Din studiile de literatură rezultă că suportul de silice hidratată $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ este cel mai des utilizat pentru obținerea unor catalizatori cu suprafață specifică mare de tip heteropoliacizi cu performanțe catalitice bune. Părerile asupra rolului acestui suport în stabilizarea structurii HPA sunt contradictorii: studii mai vechi susțin că HPA se descompune la temperaturi mai mici decât substanța activă propriu-zisă ("bulk") [17, 18, 94, 95], pe când studii mai recente arată că la grade de acoperire mici se formează unități Keggin cu defecte, care sunt stabile până la temperaturi de 550°C [14, 19, 21, 96-99]. De asemenea, din studii recente rezultă că în anumite situații produșii de descompunere termică ai unității Keggin depuși pe silice se pot reface la unități Keggin în urma unui tratament în mediu de vapori de apă.

Kasztelan și colab.[21] au studiat natura speciilor existente la suprafața catalizatorilor de acid molibdofosforic depuși pe un suport de silice. Probele au fost preparate prin metoda impregnării din soluție apoasă a unui suport de silice cu suprafața specifică mare ($740 \text{ m}^2/\text{g}$) și testate în reacția de oxidare a metanului ($T=570^\circ\text{C}$ și pres. atm.). Gradele de acoperire ale probelor după calcinare (catalizatori proaspeți) și după testare într-un reactor catalitic sunt prezentate în tabelul 1.3.

Tabel 1.3 Grade de acoperire ale probelor de HPM depuse pe SiO_2 înainte și după testarea în reacția de oxidare a metanului

Probe calcinate			Probe testate		
% gr. HPMo	$\mu\text{mol KU/g}_s$	KU/nm^2	% gr. HPMo	$\mu\text{mol KU/g}_s$	KU/nm^2
3	14	0.011	2.5	11.5	0.009
8	40.2	0.033	6.6	31.2	0.025
11	55.3	0.045	9.9	48	0.039
17	92.1	0.075	14.4	73.7	0.06
23	132	0.108	18.5	101	0.082
31	198	0.161	25.3	147	0.12
39	283	0.230	31.5	203	0.165

Spectrul Raman al HPM prezintă principalele benzi la 998 , 970 , 610 și 247 cm^{-1} corespunzătoare pentru legăturile: $\nu_s \text{ Mo-O}_t$, $\nu \text{ Mo-O}_t$, $\nu_s \text{ Mo-O}_c$ respectiv $\nu_s \text{ Mo-O}_i$ (t-legătura terminală; c - oxigen care leagă 2 atomi de Mo; i - atomi de oxigen care leagă Mo de heteroatomul de P). Probele cu un grad de acoperire mai mare de 3% HPM prezintă toate aceste benzi Raman, iar proba cu 3% HPM prezintă o singură bandă largă la $980-990 \text{ cm}^{-1}$. În aceste spectre nu se regăsesc benzile caracteristice pentru MoO_3 , molibdați sau izopolimolibdați (tabelul 1.4). Din aceste spectre rezultă că unitatea Keggin a HPM este intactă, după calcinarea la 350°C , pentru un larg interval al gradului de acoperire.

Spectrul Raman al probei 23% HPM/ SiO_2 calcinată la diferite temperaturi și durate de timp este prezentat în figura 1.7. Proba calcinată 350°C timp de 16h prezintă benzile caracteristice pentru HPM cu banda principală la 1010 cm^{-1} .

După calcinarea la 450°C timp de 16h apar benzi de intensitate redusă la 820 și 990 cm^{-1} care sunt caracteristice pentru MoO_3 . Aceste benzi cresc în intensitate pentru proba calcinată la 550°C , iar pentru temperaturi mai mari ele devin predominante. Autorii consideră că benzile de intensitate mică ale MoO_3 reflectă faptul că UK s-au descompus într-o mică

măsură, concluzie susținută și de studiile lui Wachs și colab. [100] conform căruia MoO_3 prezintă o suprafață de difuzie mult mai mare față de speciile oxomolibdaților superiori depuși pe suport.

Tabel 1.4 Benzi Raman ale unor compuși cu molibden depuși pe suport

Compusul	Suportul	Benzi Raman (cm^{-1})
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	SiO_2	1010,970,610,274
$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	SiO_2	984,967,904,625,250
MoO_3	Al_2O_3	995,820,662,380,371,341
Molibdați	Al_2O_3	945,853,320
Heptamolibdați	Al_2O_3	965,860,360

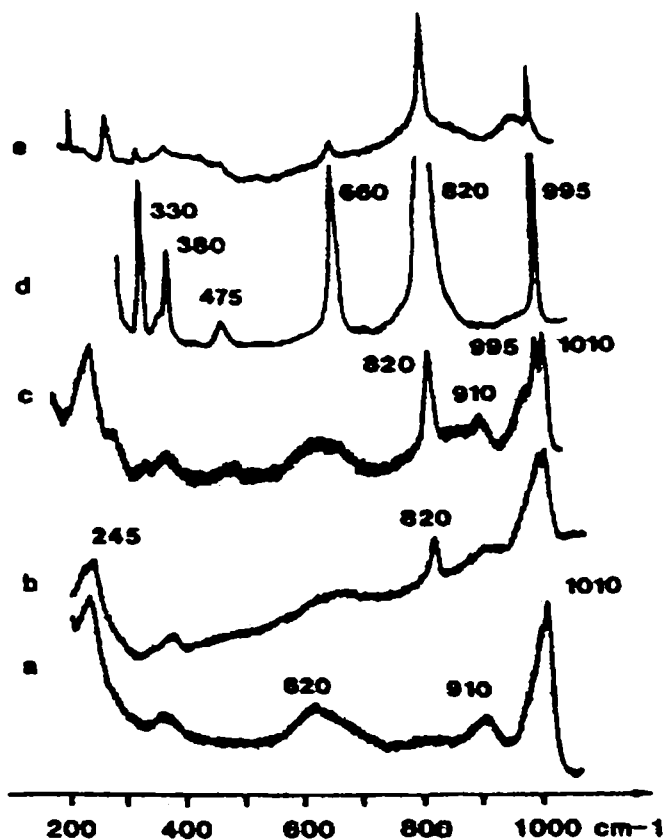


Figura 1.7 Spectre Raman ale probei 23% gr. HPMo/ SiO_2 calcinat la diferite temperaturi și perioade de timp. a) 350°C, 16h; b) 450°C, 16h; c) 550°C, 3h; d) 550°C, 90h; e) 700°C, 3h.

Spectrele Raman ale probelor 11.1%, 21.2% și 23% HPMo/ SiO_2 testate în reacția de oxidare a metanului la 570°C timp de 3h au evidențiat faptul că pentru primele două cazuri benzile caracteristice HPM sunt predominante, pe când în cazul probei de 23% apar benzile caracteristice MoO_3 alături de benzile de intensitate redusă ale HPM. Prin urmare, UK ale HPM depus pe silice la grade mici de acoperire pot să fie reconstruite în anumite condiții de tratament termic (atmosferă de vapori de apă).

Spectrele RMN ^{31}P ale catalizatorilor calcinați au evidențiat de asemenea prezența anionului Keggin depus pe silice. Toate spectrele prezintă un singur maxim mai mult sau mai puțin larg în funcție de tratamentul termic și de gradul de acoperire cu HPM. Poziția picurilor și a lățimii la jumătatea înălțimii (semilățimea) sunt prezentate în tabelul 1.5.

Probele cu grad de acoperire mai mic sau egal cu 31% HPMo prezintă un pic RMN ^{31}P caracteristic pentru acidul 12-molibdofosforic. Poziția picului se menține la -8 ppm până la 570°C iar pentru temperaturi mai mari devine -5 ppm. Dispersia speciei active HPMo pe suportul de silice a fost determinată prin spectrometrie fotoelectronică (XPS). Raportul

intensităților $\text{Mo}_{3/2}/\text{Si}_{2p}$ în funcție de gradul de acoperire cu KU prezintă trei regiuni distincte (figura 1.8).

Tabel 1.5 Parametrii maximelor RMN ^{31}P pentru catalizatorii HPMo/SiO_2 : a) 23% HPMo/SiO_2 ; b) probe calcinate la 350°C , 2h cu diferite grade de acoperire

Tratament termic	Poziția maximului (ppm)	Semilățimea (Hz)
HPMo pr.	-8	1.5
200°C , 2h	-8	1.0
350°C , 16h	-8	1.2
450°C , 16h	-8	1.1
550°C , 16h	-8	1.2
600°C , 16h	-5	1.8
730°C , 16h	-5	9.4

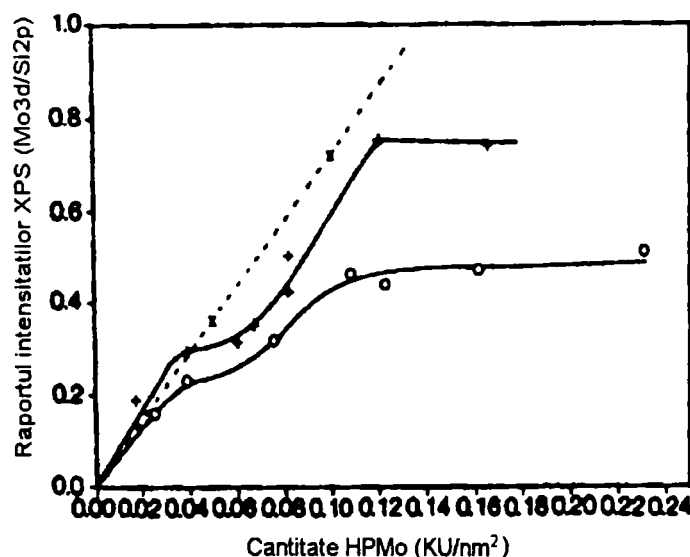


Figura 1.8 Raportul intensităților XPS $\text{Mo}_{3/2}/\text{Si}_{2p}$ în funcție de gradul de acoperire al HPMo/SiO_2 pentru catalizatorii calcinați la 350°C , 2h (0) și după testarea la 570°C , 3h (+) calculate pentru dispersia unui monostrat (---)

Prima porțiune liniară se întinde până la un grad de acoperire de $0.04 \text{ KU}/\text{nm}^2$ (10% gr. HPMo) și prezintă o pantă apropiată de panta dreptei teoretice calculate pentru dispersia unui monostrat. Această asemănare sugerează faptul că probabil KU se prezintă ca specii izolate pe suprafața suportului. Cu creșterea gradului de acoperire apare o schimbare de pantă care indică începerea formării unor agregate policristaline. De la 23% HPMo ($0.1 \text{ KU}/\text{nm}^2$) se observă un platou care indică definitivarea formării unor agregate mari policristaline.

În concluzie, la grade mici de acoperire, KU ale HPMo dispersate uniform pe suprafața suportului sunt mai stabile termic decât agregatele mari policristaline. Apare ca evidentă existența unor interacțiuni ale UK cu anumiți centri superficiali ai silicei, interacțiuni care stabilizează UK. Autorii consideră că în probele calcinate la temperaturi mai mici de 550°C , unitățile Keggin se prezintă într-o formă lacunară (cu defecte), deshidratată și nu sub forma unor produși de descompunere.

K.Bruckman și colab. [14] au caracterizat acidul $\text{H}_5[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]$ depus pe silice de tip Rhone-Poulenc XOA cu o suprafață specifică de $376 \text{ m}^2/\text{g}$. Catalizatorii au fost preparați prin impregnare cu următoarele grade de acoperire: 0.05; 0.1; 0.25; 0.5 și $1.0 \text{ KU}/\text{nm}^2$ (s-a presupus că 1 KU ocupă 144 \AA^2).

Imaginile obținute prin SEM prezintă pentru acidul propriu-zis aglomerări de cristalite neregulate cu mărimi și habitus variabile, pe când suportul de silice este compus din particule sferice bine conturate cu diametre cuprinse între $100\text{-}200 \mu\text{m}$. La suprafața particulelor sferice de SiO_2 se observă particule mai mici de formă neregulată cu o distribuție haotică, aceste

subparticule fiind cele care dau o suprafață specifică mare. Probele depuse pe suport au o morfologie a suprafeței identică cu suportul de silice. Fotografiiile SEM și spectrele de microanaliză cu raze X (EDX) nu prezintă cristalite separate ale fazei active HPVMO, fapt care demonstrează distribuția uniformă a acesteia pe suprafața suportului.

Spectrele IR cu transformată Fourier ale HPVMO/SiO₂ furnizează informații suplimentare asupra structurii în funcție de gradul de acoperire. Spectrul IR al acidului HPVMO prezintă benzile caracteristice structurii Keggin la 1061, 960, 864, 790 și 590 cm⁻¹ corespunzătoare pentru vibrațiile legăturilor de valență P-O, Mo=O_t, Mo-O_c-Mo, Mo-O_e-Mo și respectiv vibrația deformării unghiului de valență pentru P-O. Spectrele probelor depuse pe suport cu diferite grade de acoperire (figura 1.9) sunt prezentate fără scăderea spectrului SiO₂. Spectrul IR al SiO₂ pur are trei benzi principale la 1100 cm⁻¹ (f. mare și largă), 800 cm⁻¹ (medie) și 470 cm⁻¹ (mare) care se suprapun parțial cu benzile caracteristice pentru KU.

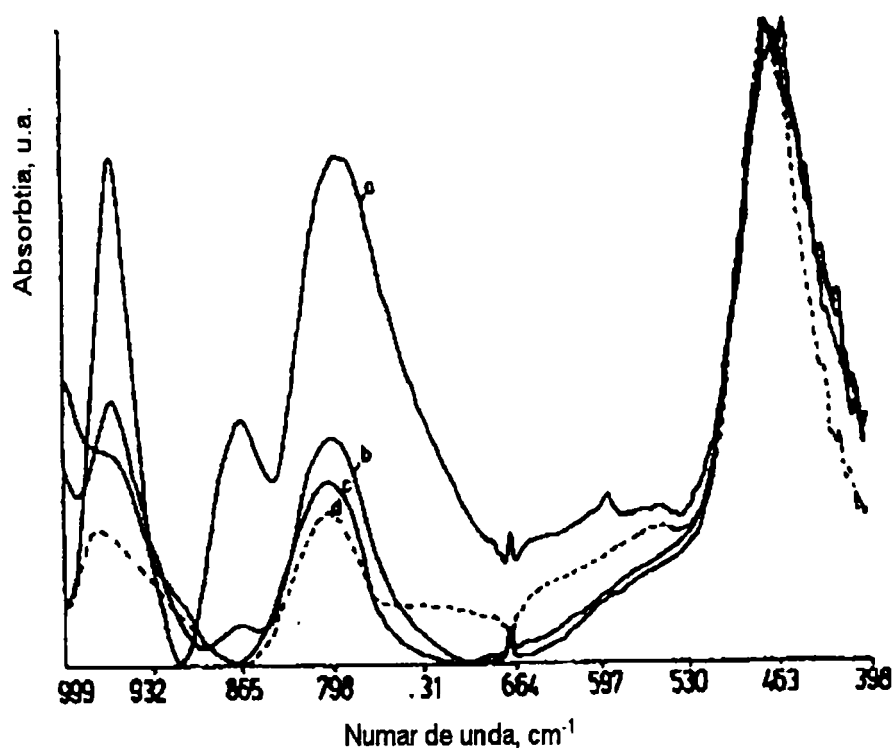


Figura 1.9 Spectrele IR ale HPVMO/SiO₂: 1) 1.0 HPVMO/SiO₂; 2) 0.25 HPVMO/SiO₂; 3) 0.1 HPVMO/SiO₂

Din analiza spectrelor IR ale probelor depuse pe suport se disting două situații diferite. La grade mari de acoperire (acoperire monostrat) spectrul IR al probelor suportate este identic cu spectrele suprapuse ale acidului pur HPVMO și al SiO₂ luate separat, fapt care demonstrează că între suport și anionii Keggin nu există o interacțiune puternică capabilă de a perturba structura celor din urmă. Monostratul de HPVMO este legat de suprafața suportului probabil prin forțe electrostatice care rezultă din protonarea grupărilor hidroxil ale silicei de către protonii cei mai acizi ai HPVMO.

Spre deosebire de situația precedentă, în spectrul IR al probei 0.1 monostrat HPVMO benzile de la 960 cm⁻¹ (ν Mo=O) și 790 cm⁻¹ (ν Mo-O_e-Mo) sunt mult reduse, iar banda de la 864 cm⁻¹ (ν Mo-O_c-Mo) dispăre în totalitate. Dispariția acestei din urmă benzi datorate oxigenului O_c care leagă grupuri de câte trei octaedre (triade) prin vîrfuri poate fi consecința clivajului acestor legături și ca urmare a descompunerii KU în triade de octaedre.

În condițiile unui grad de acoperire redus când suprafața suportului de silice este parțial ocupată de către unitățile Keggin se poate considera că UK sunt parțial "imersate" în stratul bidimensional de la suprafața suportului. Deoarece punctul de sarcină 0 (punct

izoelectric) al silicei corespunde la un $\text{pH} = 2.5$ se poate spune că stratul bidimensional hidratat al suportului crează un mediu bazic comparativ cu caracterul puternic acid al HPVM. În aceste condiții are loc hidroliza legăturilor $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ și drept consecință desfacerea anionului Keggin în triadele constituente.

O unitate Keggin conține 12 atomi de oxigen O_c care leagă triadele de octaedri MoO_6 . Fiecare triadă este legată prin 6 atomi O_c de celelalte trei triade. Se presupune că în procesul de descompunere pe suprafața de silice hidratată, unitățile Keggin se orientează astfel încât triada superioară să fie paralelă cu suprafața suportului. Se poate imagina că cele 6 legături $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ dintre cele trei triade rămase sunt hidrolizate, iar aceste trei triade se rotesc cu 135° în jurul legăturilor $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ care le leagă de triada superioară. Se formează astfel o structură plană compusă din 4 triade legate între ele prin 6 legături $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ și de suprafața silicei prin tetraedrul PO_4 sau prin atomii de oxigen din colțurile triadelor (figura 1.10).

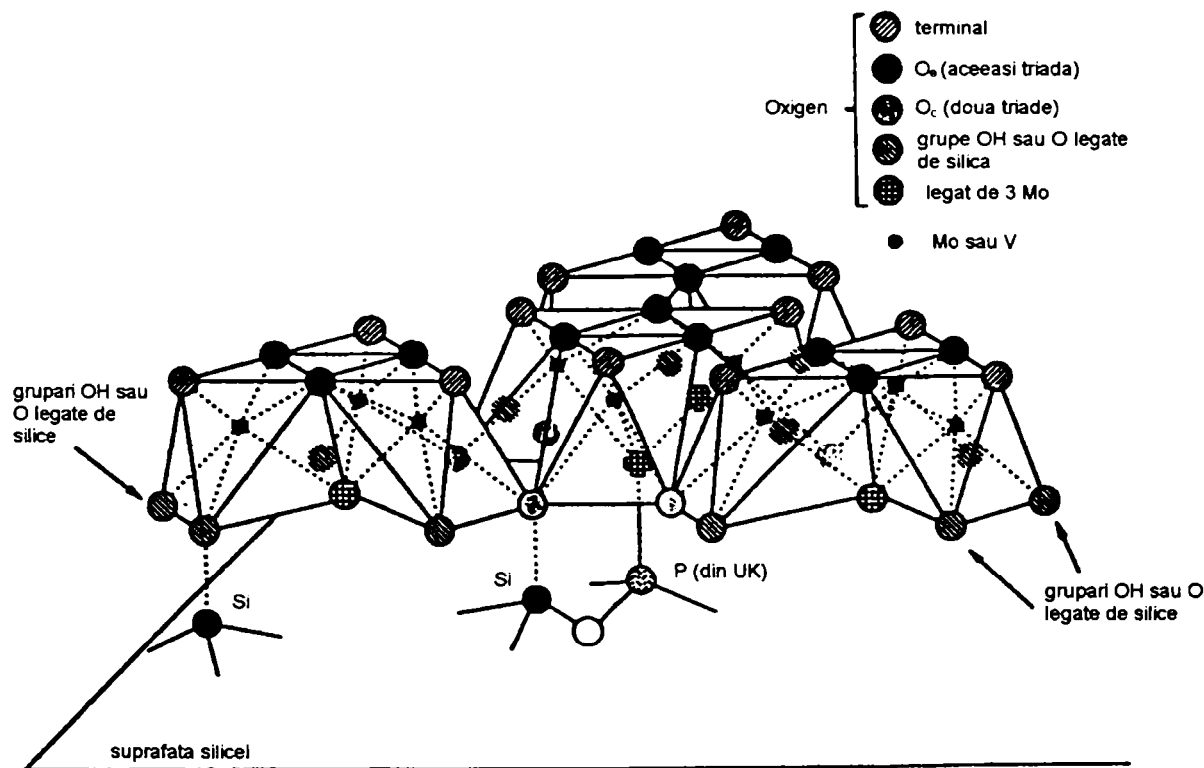


Figura 1.10 Structura plană a 4 triade de octaedri MoO_6 formați prin desfacerea unei KU

Este de așteptat ca legăturile $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ rămase vor avea caracteristici vibraționale diferite de cele ale UK. Astfel, cu toate că doar jumătate din legături sunt hidrolizate, banda de la 864 cm^{-1} dispare complet. Legăturile $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ rămase devin mai rigide datorită interacțiunii triadelor cu suprafața suportului de silice, circumstanță în care aciditatea acidului suportat dispare și sistemul suport-catalizator va prezenta doar proprietăți redox.

În spectrul IR al probei 0.25 monostrat HPVMO/SiO_2 , banda de la 864 cm^{-1} apare cu o intensitate redusă ceea ce arată că în acest caz mai există UK intacte la suprafața suportului.

Stabilitatea termică s-a determinat comparativ pentru acidul propriu-zis și respectiv proba 0.5 HPVMO/SiO_2 . Din curbele TG și DTA rezultă că HPVM pierde apa de cristalizare până la 200°C și apa de constituție în intervalul $280^\circ\text{C} - 360^\circ\text{C}$. La 404°C apare un pic exoterm pe DTA datorită cristalizării oxizilor rezultați în urma descompunerii UK.

Spre deosebire de HPVM, proba 0.5 HPVMO/SiO_2 prezintă două picuri exoterme la 400°C , respectiv 441°C , adică descompunerea termică a KU are loc în două etape distincte. Primul pic apare practic la aceeași temperatură ca și în cazul HPVM pur, pe când al doilea apare la o temperatură cu 40°C mai mare. Rezultă că o parte din HPVM depus pe silice devine

mai stabil termic, pe când restul formează probabil clusteri multistratificați la suprafața silicei și se comportă ca HPVM nedepus. Datorită proprietăților puternic hidrofile ale silicei, apa de constituție este complet eliminată la 270°C, adică la o temperatură cu 70°C mai mare decât temperatura corespunzătoare pentru HPVM.

Rezultatele obținute prin analiza termică sunt confirmate de analiza IR "in situ" a celor două probe: HPVM pur și 0.5 HPVM/SiO₂ încălzite în aer, timp de 2h, în intervalul de temperatură 200-600°C (figura 1.11, a și b).

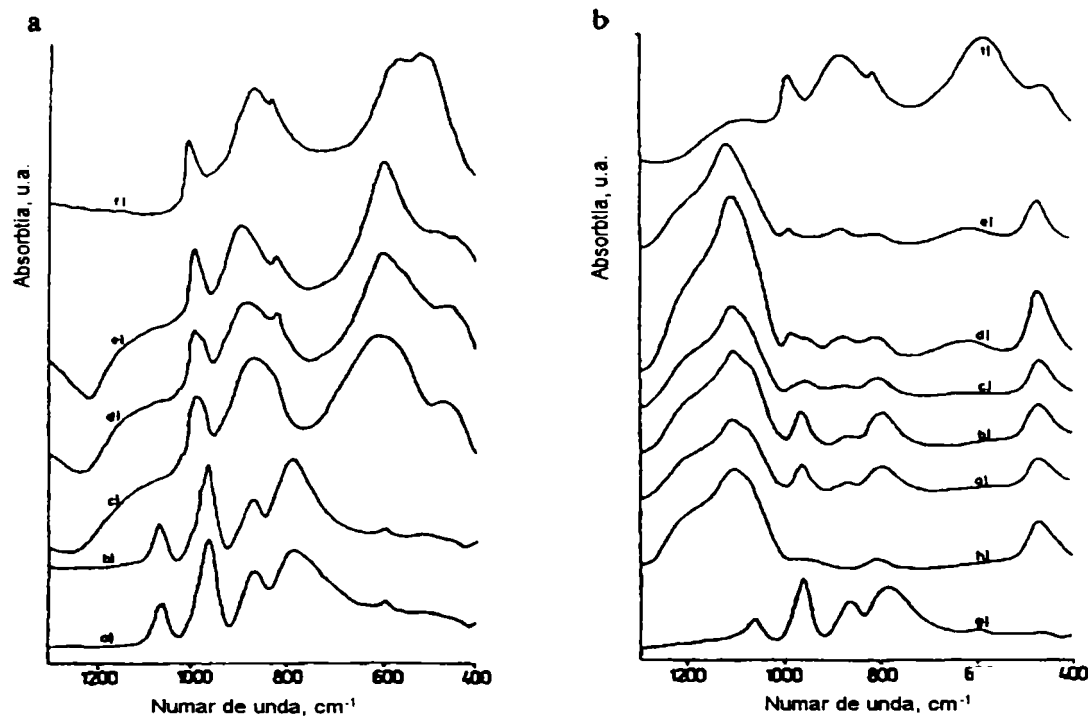


Figura 1.11 a) Spectre IR ale HPVM pur după tratamentul termic la diferite temperaturi: a) 200°C, b) 300°C, c) 400°C, d) 500°C, e) 600°C, f) MoO₃; b) Spectre IR ale HPVM depus pe suport după tratamentul termic la diferite temperaturi: a) 200°C, b) 300°C, c) 400°C, d) 500°C, e) 600°C, f) HPVM descompus, g) HPVM pur, h) SiO₂.

Spectrele IR ale probei HPVM încălzită la 200 și 300°C sunt practic identice (prezintă benzile caracteristice pentru UK) pe când în spectrul HPVM calcinat la 400°C încep să apară benzile caracteristice pentru MoO₃. După calcinarea la 500-600°C doar benzile caracteristice pentru MoO₃ mai apar în spectrul IR.

În cazul probei 0.5 HPVM/SiO₂ cele trei benzi tipice pentru vibrațiile legăturii Mo-O nu sunt afectate de tratamentul termic la 300°C și se păstrează și după calcinarea la 400°C. Totuși la această temperatură încep să apară benzile tipice pentru MoO₃. În spectrul probei calcinate la 500°C benzile MoO₃ sunt predominante dar se observă benzi de intensitate mică corespunzătoare UK. La temperatura de 600°C, spectrul IR prezintă doar benzi tipice ale MoO₃ la fel ca pentru HPVM.

Prin urmare, în modelul prezentat, stabilitatea termică mai ridicată a HPVM/SiO₂ la grade mici de acoperire comparativ cu acidul pur se datorează hidrolizei UK prin desfacerea în triade de octaedri MoO₆ legate prin legături multiple de suprafața suportului.

În scopul obținerii unei dispersii înaintate a acidului H₃PMo₁₂O₄₀ pe suprafața unui suport de silice, Tatibouet și colab. [97, 98] au folosit cationii de Mg²⁺ ca centri bazici capabili de a crea o interacțiune puternică între heteropoliacid și suprafața suportului. Magneziul a fost ales deoarece este puternic bazic și nu reacționează prea ușor cu siliciul în condițiile date. Suportul folosit a fost silice XOA 400-Rhone Poulenc cu o suprafață specifică

de 376 m²/g. Stabilitatea termică și transformările structurale ale KU s-au urmărit în paralel pe probele HPM și HMgPMo₁₂O₄₀, respectiv pe probele depuse pe silice (HPM/SiO₂, MgPM/SiO₂ și HPM/xMg·SiO₂).

Curba DTA a acidului HPM prezintă pe prima porțiune două picuri endoterme (80°C și 108°C) care corespund apei de cristalizare adică 28.5 H₂O conform curbei TG (figura 1.12).

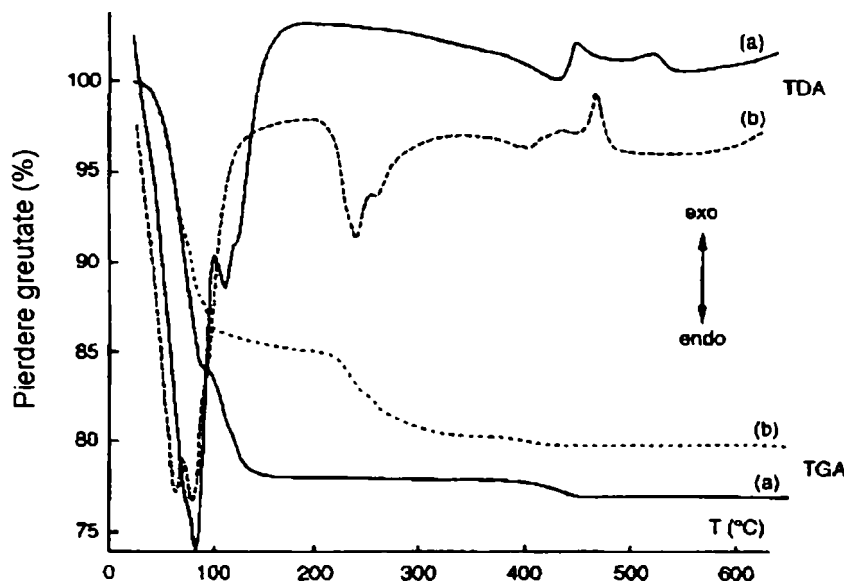


Figura 1.12 Curbe TG-DTA ale acidului HPM (a) și a sării MgPMo (b)

Apa de constituție, care se formează din protonii și oxigenul din UK (1.5 H₂O), se elimină la temperaturi de $\approx 400^\circ\text{C}$ când se observă un pic larg endoterm pe curba DTA și o pierdere corespunzătoare de greutate pe curba TG. La 439 și 508°C apar două picuri exoterme care corespund descompunerii UK respectiv cristalizării oxizilor rezultați în urma procesului de descompunere.

În spectrul RX al acidului HPM calcinat la 450°C se observă liniile corespunzătoare formei β a MoO₃ alături de o mică cantitate de α -MoO₃. Prin urmare, primul pic exoterm de pe curba DTA poate fi atribuit cristalizării compusului β -MoO₃. După calcinarea la 500°C spectrul RX prezintă doar liniile corespunzătoare formei α -MoO₃, fapt care conduce la concluzia că al doilea pic exoterm de la 508°C se datorează transformării $\beta \rightarrow \alpha$ -MoO₃.

Sarea de Mg a acidului HPM se comportă diferit din punct de vedere termic deoarece picurile corespunzătoare apei de cristalizare sunt despărțite de un interval de $\approx 150^\circ\text{C}$. Primul pic apare la 80°C și corespunde la 20 H₂O, iar al doilea apare la 240°C și corespunde la 6 H₂O. La 400°C apare un pic endoterm asociat cu pierderea apei de constituție (1/2 H₂O), urmat de două picuri exoterme la 427°C și 461°C datorate cristalizării oxizilor corespunzători.

Examinarea spectrelor RX ale probelor MgPM calcinate la diferite temperaturi confirmă comportarea diferită față de acidul HPM. În spectrul probei MgPM calcinată la 450°C, marea majoritate a liniilor de difracție corespund formei α -MoO₃, alături de câteva linii de mică intensitate datorate probabil unei forme deformate a compusului β -MoO₃. În spectrele RX ale probelor calcinate la temperaturi de peste 500°C singurul compus vizibil este α -MoO₃. În prezența magneziului se pare că stabilitatea termică a speciilor intermediare (dintre ionul Keggin hidratat și α + β -MoO₃) crește datorită absenței stării metastabile β -MoO₃. Transformarea speciilor metastabile în oxizi are loc la o temperatură superioară domeniului de stabilitate a β -MoO₃, lucru care conduce la formarea în exclusivitate a formei α -MoO₃.

Din examinarea curbelor DTA ale probelor depuse pe suport (figura 1.13) rezultă că MgPMo/SiO_2 și HPMo/1Mg-SiO_2 sunt aproape identice, adică au specii superficiale similare indiferent de metoda de preparare.

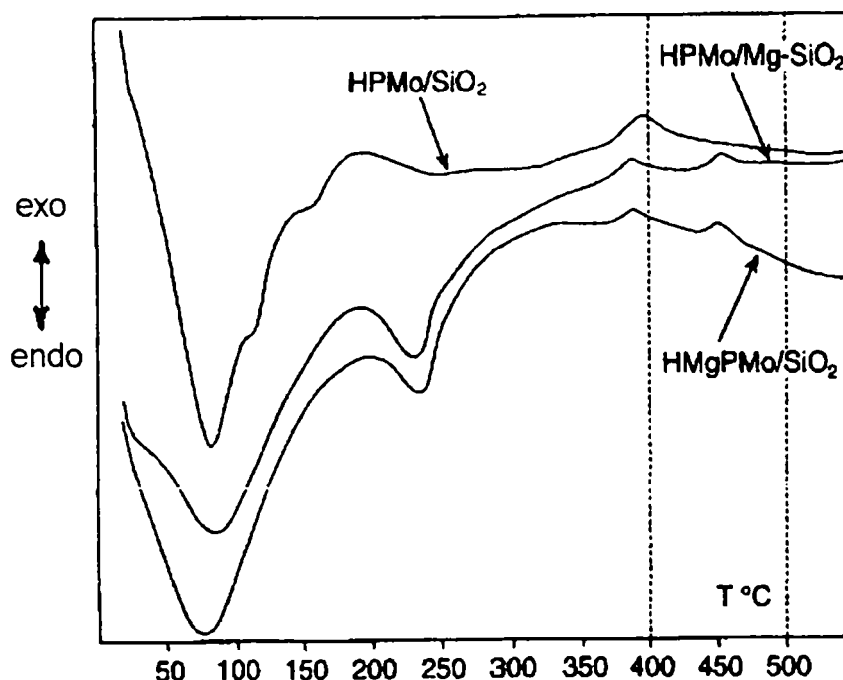


Figura 1.13 Curbele DTA ale probelor depuse pe suport la un grad de acoperire de 0.5 monostrat.

Primul pic endoterm de la 80°C se datorează sumei efectelor termice ale pierderii primei părți a apei de cristalizare plus apa desorbită de la suprafața silicei, iar al doilea pic endoterm (235°C) reprezintă pierderea celei de a doua părți a apei de cristalizare. La temperaturi superioare apar două picuri exoterme la temperaturi diferite față de probele nesuportate și anume la 385 respectiv 452°C.

Proba HPM/SiO_2 prezintă diferențe față de probele cu Mg și anume: al doilea pic endoterm de la 240°C este foarte redus, iar în regiunea de temperatură mai înaltă apare un singur pic exoterm la 395°C. Acest pic exoterm este asociat cu descompunerea unității Keggin, ceea ce arată că anionul $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ depus pe SiO_2 are o stabilitate termică mai mică decât acidul propriu-zis.

Comportarea termică a probelor depuse pe suport care conțin Mg este complet diferită de cea a probei HPM/SiO_2 . Cele două picuri exoterme (385 și 452°C) sugerează o modificare a naturii speciilor superficiale corespunzătoare pentru fiecare pic în parte.

Spectrul IR al probei HPM/1Mg-SiO_2 (0.5 monostrat) proaspete prezintă benzile principale ale UK alături de benzile silicei. După calcinarea la 400°C a probei, în spectrul IR se mai observă doar 2 benzi de mică intensitate la 978 și 962 cm^{-1} pe când benzile de la 1065 și 876 cm^{-1} dispar aproape complet. La temperaturi de peste 500°C, rămân vizibile doar benzile datorate silicei.

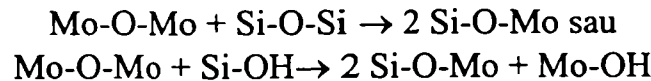
Spectrul Raman al aceleiași probe proaspete are benzi ale UK la 995 cm^{-1} ($\nu_s \text{ Mo=O}_t$), 981 cm^{-1} ($\nu_{as} \text{ Mo=O}_t$) și 248 cm^{-1} ($\nu_{as} \text{ Mo-O}_p$), în schimb proba calcinată la 400°C nu mai prezintă nici un semnal în spectrul Raman. După calcinarea la 500°C apar semnalele Raman corespunzătoare MoO_3 la 992, 820 și respectiv 666 cm^{-1} .

Din rezultatele celor două metode spectroscopice rezultă că proba HPM/1Mg-SiO_2 calcinată la 400°C nu mai prezintă semnale Raman, iar banda IR de la 876 cm^{-1} este mult redusă. Aceasta arată că UK sunt parțial descompuse, însă oxizii corespunzători nu sunt cristalizați în totalitate. De asemenea dispariția aproape completă a semnalului IR de la 876

cm⁻¹ (ν Mo-O_b-Mo) conduce la concluzia că KU se desfac în triade de octaedri MoO₆. În probele calcinate la 500°C se evidențiază doar prezența liniilor caracteristice ale α-MoO₃, adică transformarea HPC → oxizi este completă.

Din spectrele de difracție cu RX ale probelor HPM/SiO₂ și HPM/xMg-SiO₂ (grade de acoperire = 0.5 monostrat) calcinate la 400°C se observă linii ale unui amestec α și β- MoO₃ pentru primul compus, pe când proba cu Mg nu prezintă nici o linie de difracție. După calcinarea la 500°C, în proba HPMo/SiO₂ liniile corespunzătoare fazelor α și β- MoO₃ devin mai pronunțate pe când în probele cu Mg singura fază detectabilă este α- MoO₃. Această comportare arată că în prezența cationilor de Mg descompunerea UK are loc la temperaturi mai înalte și după un mecanism diferit de transformare în oxizii corespunzători.

Autorii presupun că în probele cu Mg, calcinate la 400°C, unitățile Keggin se desfac prin ruperea legăturilor Mo-O_b-Mo, speciile rezultante fiind grupuri de octaedri MoO_x izolate sau legate între ele. Exoterma de la 390°C poate fi rezultatul "grefării" acestor specii pe suprafața silicei conform următoarelor reacții posibile:



După cum s-a presupus și în lucrarea anterioară a aceluiași autori [14] speciile rezultate pot să se prezinte sub forma unui cluster oxidic plan cu aceeași nuclearitate ca și anionul Keggin (12 atomi de Mo). Acest cluster plan grefat pe silica expune aceeași structură superficială ca și anionul Keggin mai puțin protonii care conferă aciditatea Brønsted.

Ionii de Mg par să îndeplinească un dublu rol și anume:

- creează interacțiuni puternice între suport și acidul HPM prin formarea la suprafață a sării parțiale Mg_xH_{3-2x}PMo₁₂O₄₀ (0 < x < 1.5) care fixează KU;
- stabilizează clusterul oxidic rezultat în urma descompunerii termice a UK.

Lischke și colab. [17] au studiat stabilitatea termică a H₃[PMo₁₂O₄₀] și cei trei acizi molibdovanadofosforici cu 1, 2 și 3 atomi de vanadiu substituiți depuși pe un suport de SiO₂ tip Aerosil 200 (Degussa). Heteropoliacizii depuși pe suport au fost preparați prin impregnare, conținutul în fază activă fiind de 5% greutate raportat la conținutul de molibden.

Toți heteropoliacizii se transformă în compuși de tip anhidridă - în care se păstrează structura de bază a anionului - la temperaturi cuprinse între 320-380°C. Prin analiza structurală cu raze X s-a arătat că aceste anhidride se rehidratează la heteropoliacizii corespunzători, dacă sunt expuse în atmosferă umedă (umiditatea relativă 76%) timp de 18-20 h.

Acidul H₄[PVMo₁₁O₄₀] prezintă cea mai bună stabilitate termică deoarece eliminarea apei de constituție începe la 377°C (tabel 1.6), iar valoarea temperaturii la 470°C pentru picul exoterm corespunzătoare formării MoO₃ și implicit a descompunerii UK este de asemenea cea mai înaltă din seria celor patru heteropoliacizi.

Tabel 1.6 Stabilitatea termică a HPA conform semnalelor de pe curba DTA

Compusul	Temperatura de începere a eliminării apei de constituție (°C)	Temperatura primului efect exoterm (°C)
H ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀]·28.3 H ₂ O	fară semnal	415
H ₄ [PVMo ₁₁ O ₄₀]·31.2 H ₂ O	377	470
H ₅ [PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀]·31.3 H ₂ O	325	430
H ₆ [PV ₃ Mo ₉ O ₄₀]·29.3 H ₂ O	320	418

Analiza termică diferențială s-a limitat doar la studiul compușilor puri, deoarece cantitatea mică de fază activă depusă pe suport nu a condus la obținerea unor semnale clare pe curba DTA. Totuși prin analiza UV-Vis a probelor depuse pe suport s-a evidențiat faptul că stabilitatea termică este similară cu cea a heteropoliacizilor în stare pură.

Maksimovskaya și colab. [94] au studiat descompunerea termică a acidului 10-molibdo-2-vanadosilicic depus pe silica de tip Aerosil A-175 prin metoda RMN ^{29}Si și ^{51}V . Soluția apoasă inițială conține $\text{H}_6[\text{SiV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]$ și $\text{H}_5[\text{SiV}\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}]$ în cantități aproximativ egale precum și mici cantități de VO_2^+ și $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$. Cei trei heteropoliacizi au maxime ^{29}Si -RMN la aproximativ aceeași valoare $\delta = -76$ ppm. Cristalohidrații în stare solidă $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ și $\text{H}_6[\text{SiV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ prezintă de asemenea o linie izotopică (similară) la $\delta = -76$ ppm și o lățime a liniei de 250 Hz, ceea ce corespunde la simetria tetraedrului SiO_4 din HPA

Spectrul probelor calcinate la 200°C prezintă aceeași linie, pe când spectrul la 300°C are 2 linii: una corespunzătoare heteropoliacizilor la $\delta = -76$ ppm și o linie largă la $\delta = -110$ ppm care corespunde tetraedrului SiO_4 din SiO_2 . Din intensitatea liniilor rezultă că la 300°C heteropoliacidul este descompus în proporție de peste 50%. Spectrul la 400°C nu mai prezintă decât linia de -110 ppm corespunzătoare bioxidului de siliciu. Prin urmare, din datele RMN rezultă că heteropoliacidul pur începe să se descompună sub 300°C , iar în intervalul $T = 300\text{-}400^\circ\text{C}$ descompunerea este completă.

Spectrele ^{29}Si RMN ale heteropoliacizilor/ SiO_2 prezintă o linie intensă la $\delta = -110$ ppm corespunzătoare suportului de silice, pe când semnalele corespunzătoare siliciului din structura heteropoliacizilor este slab și nu permite să se observe momentul descompunerii.

Din spectrele ^{51}V RMN ale heteropoliacizilor puri și respectiv heteropoliacizilor / SiO_2 obținute în intervalul de temperatură $200\text{-}400^\circ\text{C}$ rezultă că linia corespunzătoare atomilor de vanadiu din produșii de descompunere apare la temperaturi mai mici în cazul heteropoliacizilor depuși pe SiO_2 . Autorii trag concluzia că heteropoliacizii sunt stabili pînă la $\approx 300^\circ\text{C}$, iar pentru probele depuse pe suport stabilitatea termică este mai mică cu $50\text{-}100^\circ\text{C}$.

Heteropolioxometalați depuși pe alumină și alumosilicagel

K.M.Rao și colab. [19] au studiat interacțiunea acizilor HPM și HPW cu suprafața unor suporturi de silice, alumină și alumosilicagel. Scopul studiului a fost de a elucida rolul suportului în stabilizarea structurii primare Keggin. Suporturile au avut următoarele suprafețe specifice: SiO_2 : $210 \text{ m}^2/\text{g}$; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: $200 \text{ m}^2/\text{g}$ și $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (13.5% greutate $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$): $330 \text{ m}^2/\text{g}$.

Din spectrele ^{31}P RMN ale acidului HPM depus pe cele trei suporturi se observă următoarele (tabel 1.7) : lățimea semnalului RMN al HPM/ SiO_2 este aproape identică cu HPM în stare pură, pe când semnalele corespunzătoare HPM depus pe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ respectiv alumosilicagel sunt mult mai largi. Aceste semnale RMN largi ale HPMo depuși pe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ și alumosilicagel sugerează faptul că se produce o interacțiune chimică puternică între substanța activă și suport sau chiar o descompunere a HPA. Prin urmare, în cazul suportului de SiO_2 structura primară a HPM este puțin perturbată, pe când $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ modifică sau chiar descompune parțial structura Keggin.

În cazul acidului HPW depus pe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ aceste fenomene nu se observă ceea ce arată că interacțiunea între substanța activă și suport este mai slabă, iar structura primară se menține nemodificată (tabel 1.8). În urma calcinării la 200°C se observă o lărgire a liniilor RMN, fapt care demonstrează apariția unor interacțiuni mai puternice sau chiar a unei descompuneri a unităților Keggin.

Tabel 1.7 Spectre ^{31}P RMN al acidului molibdofosforic (HPM)

Compusul	Poziția maximului RMN (ppm)	Lățimea semnalului (Hz)
HPMo	-3.7	70
14% HPMo/SiO ₂	-3.8	75
14% HPMo/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	-9.5/-12.5	1240
28% HPMo/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	-9.5/-12.5	1245
14% HPMo/ γ -Al ₂ O ₃	-9.5/-12	1365

Tabel 1.8 Spectre ^{31}P RMN al acidului wolframofosforic (HPW)

Compusul	Poziția maximului RMN (ppm)	Lățimea semnalului (Hz)
HPW	-15.3	40
HPW calc. la 200°C, 2h	-14.6	86
36% HPW/SiO ₂	-15.1	52
28% HPW/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	-7.5/-10.2	218/241
36% HPW/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	-7.6/-10.4	219/243
36% HPW/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ 200°C, 2h	-8.5/-10.4	470
18% HPW/ γ -Al ₂ O ₃	-12	262
36% HPW/ γ -Al ₂ O ₃	-12	262

În spectrele RMN ale HPM depus pe γ -Al₂O₃ și SiO₂-Al₂O₃ se observă apariția a 2 componente diferite (cu poziții diferite ale maximelor) care sunt probabil produși de descompunere ai UK. De asemenea și în cazul acidului HPW apare o suprapunere a 2 componente, asociați cu diferiți compuși de interacțiune dintre suprafața suportului și unitatea Keggin.

Studiile IR "in situ" au confirmat faptul că între suportul de silica și unitatea Keggin apare o interacțiune slabă. În figura 1.14 (A și B) sunt prezentate comparativ spectrele corespunzătoare SiO₂, 18% HPW/SiO₂ și 14% HPM/SiO₂.

Spectrul acidului HPM/SiO₂ (B) prezintă benzi suplimentare față de spectrul suportului SiO₂, benzi care sunt atribuite structurii Keggin a HPA depus pe SiO₂ (tabel 1.9).

Tabel 1.9 Date de spectrometrie IR pentru acizii HPW și HPM

Legătura	HPW (cm ⁻¹)	HPW/SiO ₂ (cm ⁻¹)	HPM (cm ⁻¹)	HPM/SiO ₂ (cm ⁻¹)
P-O	1080	*	1070	*
Me-O _{as}	985	978	965	958
Me-O _c -Me	887	910(umăr)	870	905
Me-O _e -O	807	805	790	790

* - maximul este acoperit de maximul de absorbție larg al suportului de SiO₂ la 1100 cm⁻¹

Se observă o deplasare (pentru ambii acizi suportați) a maximului de absorbție corespunzător vibrației legăturii Me-O_c-Me (O_c - oxigenul care leagă triadele între ele) cu +25 cm⁻¹ față de valoarea pentru acizii puri propriu-ziși. Acest fapt sugerează o oarecare interacțiune între suport și substanța activă depusă. Totuși autorii concluzionează că structura

primară a acizilor se menține aproape intactă în domeniul de temperatură 0-200°C în care s-au făcut determinările IR "in situ".

Heteropoliacizii depuși pe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nu pot fi studiați cu metoda IR, deoarece nu sunt transparenți pentru radiația IR în domeniul 1000-700 cm^{-1} .

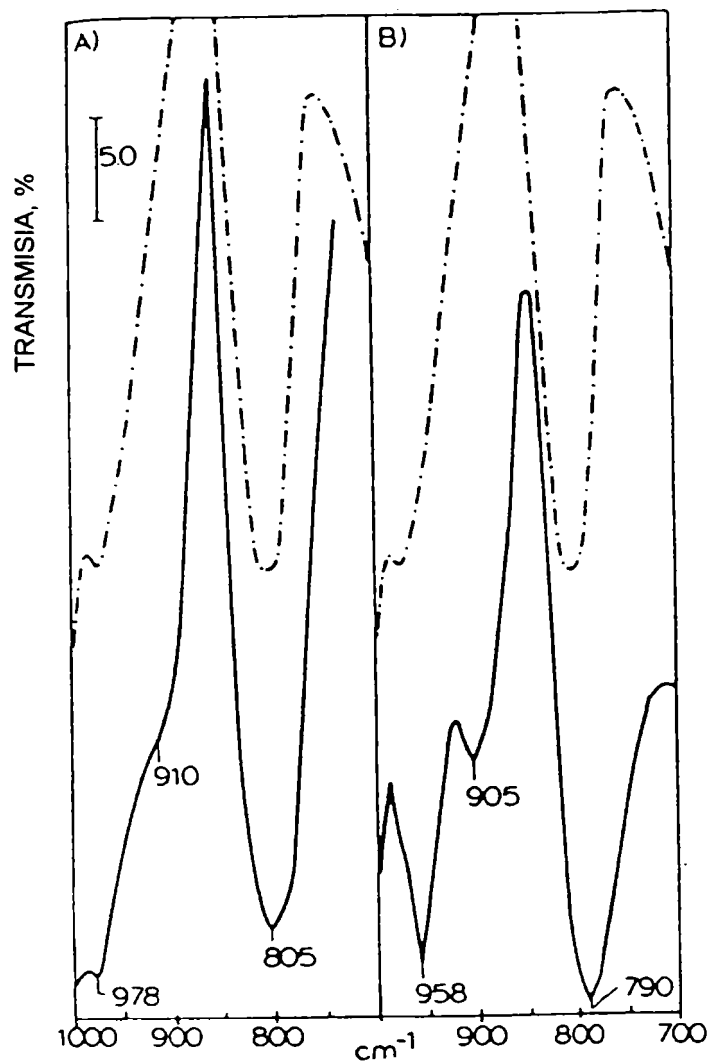


Figura 1.14 (A) Spectru IR al acidului 18% HPW/SiO₂: ---- SiO₂ pur; — HPW/SiO₂; (B) Spectru IR al acidului 14% HPMo/SiO₂: ---- SiO₂ pur; — HPMo/SiO₂;

Heteropolioxometalati depuși pe $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Black și colab. [20] au sugerat faptul că sărurile acide de potasiu a acidului 12-molibdofosforic se prezintă sub forma unor straturi superficiale epitaxiale izostructurale cu heteropoliacidul. Aceste săruri insolubile pot fi considerate în rol de suport, heteropoliacizii fiind stabiliți datorită relației de epitaxialitate dintre cei doi compuși (acid-sare). În termeni catalitici acești compuși sunt denumiți "catalizatori autosuportați" (self-supported catalysts).

Catalizatorii de forma $\text{K}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 2.75, \text{și } 3$) au fost caracterizați în detaliu în stare proaspătă și după calcinarea la 400°C. După cum s-a mai amintit, acidul propriu-zis $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (notat în lucrare K_0) este foarte solubil și cristalizează cu un număr variabil de molecule de apă ($0 \leq n \leq 30$). Din spectrele de raze X ale heteropoliacidului cu diferite grade de hidratare (figura 1.15) rezultă existența mai multor faze cristaline în structura acestuia.

Proba cu gradul cel mai mic de hidratare ($n = 0.2$) se comportă aproape ca o fază amorfă. Prin urmare, probele de acid conțin multe faze diferite, chiar și material amorf în funcție de gradul de hidratare. La polul opus se află sarea neutră K_3 ($\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) care este

constituită dintr-o singură fază și prezintă o bună cristalinitate. Spectrele de difracție ale probelor cu compoziție intermediară ($0.5 \leq x \leq 2$) demonstrează existența mai multor faze cristaline. Pentru probele cu $2 \leq x \leq 3$ spectrul de difracție prezintă doar liniile corespunzătoare pentru faza K_3 .

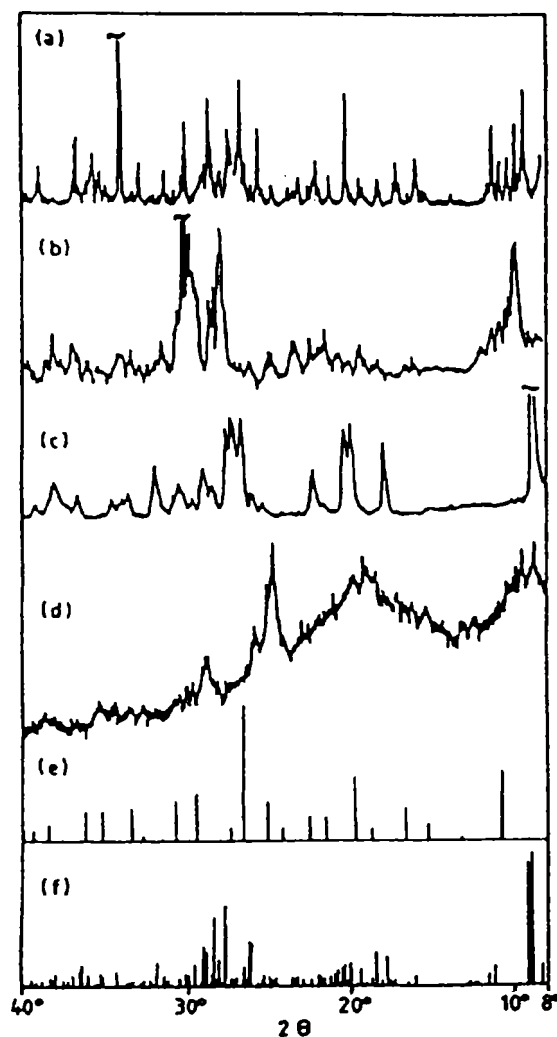


Figura 1.15 Spectre de difracție cu raze X pe pulberi pentru $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ cu diferite grade de hidratare: a) produs comercial BDH $n=24$; b) $n=30$; c) $n=8$; d) $n=0.2$; e) $n=30$ obținut din date structurale pe monocristal; f) $n=13$ (idem pct.e).

Pentru a se demonstra natura multifazală a seriei de catalizatori K_x , s-au analizat prin RMN ^{31}P catalizatorii proaspeți cu $1 \leq x \leq 3$. Cu excepția sării neutre K_3 , toate probele prezintă câte două maxime de rezonanță ceea ce confirmă natura complexă a structurilor pentru probele cu $x < 3$. Sarea neutră K_3 prezintă un singur pic ascuțit la $\sigma = -4.3$ ppm, ceea ce arată că fosforul este uniform distribuit și prezintă o singură înconjurare structurală. Probele cu $x < 3$ au spectrul RMN format din două maxime datorate fazei K_3 respectiv K_0 . Spectrul RMN ^{31}P al acidului (K_0) prezintă un maxim de rezonanță la valori diferite ale lui σ funcție de gradul de hidratare al probei (ex: acidul cu $n=30$ are maximul la $\sigma = -3.9$, pe când acidul cu $n=8$ prezintă un maxim la $\sigma = -3.6$ ppm).

Din date de analiză termogravimetrică rezultă că acidul $H_3PMo_{12}O_{40}$ (K_0) pierde apa de cristalizare pînă la $180^\circ C$, iar apa de constituție pînă la $425^\circ C$. Sarea neutră K_3 pierde apa de cristalizare pînă la $225^\circ C$ și este stabilă termic pînă la temperaturi de peste $600^\circ C$. Probele cu $x = 0.5-2.75$ se comportă ca amestecuri ale acidului propriu-zis (K_0) cu sarea neutră de K (K_3).

Catalizatorii proaspeți au fost calcinați ulterior la $400^\circ C$, în aer pe durate de timp variind între 15 min și 15h. Spectrul RMN al probei K_3 prezintă un singur pic la $\sigma = -4.3$ ppm chiar după calcinarea timp de 15 h și expunerea la vapori de apă, ceea ce demonstrează că sarea neutră de K este cea mai stabilă termic din seria K_x a catalizatorilor studiați. Spre

deosebire de sarea neutră, probele cu compoziție intermediară ($1 \leq x \leq 2.5$) prezintă modificări importante în funcție de condițiile de calcinare. Din spectrele RMN se poate observa descompunerea graduală a fazei K_0 , proces care are loc în mai multe etape înainte de obținerea în final a fazelor mixte de MoO_3 și P_2O_5 .

Prin metoda difracției cu raze X s-au identificat fazele nou formate în urma calcinării probelor de catalizatori la $400^\circ C$ timp de 5 respectiv 24h. Compusul K_3 prezintă un spectru nemodificat indiferent de perioada de calcinare. În probele cu $x \leq 2.5$ calcinate timp de 24h apar liniile corespunzătoare MoO_3 . Aceste linii de difracție scad în intensitate cu creșterea lui x , astfel că pentru $x = 2.5$ se evidențiază doar un pic redus corespunzător celei mai intense linii a MoO_3 . Pentru probele calcinate timp de 5h, maximele de difracție ale MoO_3 apar doar pentru compoziții având $x \leq 1.5$.

Morfologia suprafeței catalizatorilor calcinați la $400^\circ C$ precum și distribuția produșilor de descompunere ai fazei K_0 (acidul propriu-zis) au fost analizate prin microscopie electronică (TEM și SEM).

Probele K_3 și $K_{2.5}$ sunt compuse din cristalite de formă sferică sau hexagonală cu diametre de 1-3 μm pentru K_3 , respectiv 0.5-1 μm pentru $K_{2.5}$. Prin microanaliză cu RX și microdifracție de electroni s-au identificat mici cantități de monocristale de MoO_3 în proba $K_{2.5}$, ceea ce arată că totuși componentul K_0 suferă o descompunere parțială. În proba K_1 (bogată în faza K_0) se observă aglomerări de particule slab cristalizate care reprezintă un amestec de faze: K_3 , MoO_3 și alte faze care nu pot fi indexate rezultate în urma descompunerii K_0 .

Proba K_0 calcinată la $400^\circ C$ se prezintă sub formă de aglomerări de microcristale cu formă neregulată. După cum era de așteptat s-a identificat o mare cantitate de MoO_3 . Fotografii de microdifracție pe microcristale ale probei arată că unele forme calcinate ale K_0 realizează o fază izostructurală cu K_3 . Astfel inelele corespunzătoare reflexiilor [111] ale K_0 au echidistanța "d" identică cu cea corespunzătoare zonei [111] a compusului K_3 . Identificarea relației izostructurale evidențiază faptul că pe durata calcinării se produce o creștere epitaxială a unui strat de K_0 la suprafața cristalitelor K_3 . Această relație izostructurală între cele două faze facilitează transferul protonilor la interfața de separare, fapt care conduce la creșterea stabilității termice a stratului superficial.

Cataliza eterogenă se desfășoară la suprafața catalizatorului, iar structura suprafeței unui solid diferă foarte mult de structura în volum. Din acest motiv este important de studiat "învelișul superficial" constituit din faza K_0 aflat la suprafața sării insolubile K_3 .

Acidul HPM (K_0) are o suprafață specifică mică ($2.5 \text{ m}^2/\text{g}$) în schimb sarea neutră de K (K_3) prezintă o suprafață specifică cu un ordin de mărime mai mare ($33.0 \text{ m}^2/\text{g}$). Suprafața specifică scade rapid cu scăderea conținutului de potasiu (ex: $K_{2.5} \cong 8 \text{ m}^2/\text{g}$) ceea ce arată că K_0 blochează microporii cristalitelor K_3 și provoacă de asemenea aglomerarea acestor cristalite.

Datorită peliculei superficiale de heteropoliacid (K_0) de la suprafața cristalitelor de K_3 apare un deficit de ioni de potasiu la suprafața catalizatorului. Acest lucru s-a confirmat prin metoda ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis) aplicată catalizatorilor calcinați la $400^\circ C$. Datele din tabelul 1.10 demonstrează că pentru toate probele cu $x < 3$ se înregistrează un deficit important de ioni de potasiu la suprafață.

Existența predominantă a UK la suprafața catalizatorilor K_x s-a demonstrat și prin intermediul spectrelor de reflexie difuză în IR. În spectrul probei K_1 apar benzile caracteristice pentru UK ($1060, 970, 870$ și 790 cm^{-1}) alături de un umăr la 990 cm^{-1} caracteristic pentru vibrația dublei legături $M=O$ din compusul MoO_3 . Pentru valori ale lui $x > 1$ nu s-au identificat benzi caracteristice pentru MoO_3 . Prin alte tehnici s-a demonstrat prezența MoO_3 la compoziții de $x \leq 2.5$, dar acesta nu contribuie substanțial la compoziția suprafeței chiar la valori mici ale lui x , produsul predominant fiind unitatea Keggin nedescompusă.

Tabel 1.10 Analiza suprafeței probelor K_x

Proba	Compoziția elementară		
	K	P	Mo
K_1	0.3 ± 0.2	1.3 ± 0.5	12
K_2	0.7 ± 0.2	1.2 ± 0.5	12
$K_{2.5}$	1.6 ± 0.2	1.4 ± 0.5	12
K_3	3.0 ± 0.2	1.3 ± 0.5	12

Catalizatori de tipul $H_{3-n}[PMo_{12-n}V_nO_{40}]$ ($n=0,1,2,3$) au fost depuși de asemenea pe un suport de $K_3PMo_{12}O_{40}$ [15]. Prepararea probelor s-a făcut prin impregnarea suportului cu cantitatea de heteropoliacid necesară acoperirii cu un monostrat teoretic considerând că o unitate Keggin ocupă 144A. Catalizatorii au fost notați H_3/K_3 , H_4/K_3 , H_5/K_3 și H_6/K_3 în funcție de creșterea gradului de substituție a molibdenului cu vanadiu.

Suprafața specifică a probelor calcinate au fost următoarele: acizii propriu-ziși = 1 - 2 m^2/g , acizii depuși pe suport = 2 - 4 m^2/g și suportul $K_3PMo_{12}O_{40} = 70 m^2/g$. Utilizarea unor metode de caracterizare fizico-chimică (spectrometrie IR, microscopie electronică, analiză termică, XRD) au evidențiat o creștere a stabilității termice a HPA depuși pe suportul de sare de potasiu. Spectrele IR ale acizilor respectiv a suportului prezintă maximele de adsorbție caracteristice structurii Keggin în intervalul 700-1100 cm^{-1} . Substituția molibdenului cu atomi de vanadiu nu influențează spectrele IR decât în măsură mică, prin lărgirea benzilor caracteristice și printr-o mică deplasare spre valori mai mici ale frecvențelor caracteristice celor două legături Mo-O-Mo, odată cu creșterea conținutului în atomi de vanadiu.

Microfotografiile obținute prin SEM pentru catalizatorii calcinați H_5 , K_3 și H_5/K_3 scot în evidență diferența de habitus cristalin dintre heteropoliacizi și suportul K_3 . Astfel, sarea de potasiu K_3 este compusă din cristalite bine formate, de formă sferică sau hexagonală, pe când proba H_5 (pentru ceilalți acizi fotografiile sunt identice) este constituită din aglomerări de cristalite de formă și dimensiuni variabile. Morfologia suprafeței HPA suportat H_5/K_3 este foarte asemănătoare cu cea a suportului K_3 . Deși cantitatea de HPA depus reprezintă 25% din greutatea catalizatorului nu s-au identificat aglomerări de cristalite separate tipice fazei nesuportate, ceea ce evidențiază o depunere uniformă a substanței active pe suport.

Din analiza difractometrică cu raze X rezultă că HPA cu diferite grade de hidratare (8, 18 și 31 molecule de H_2O) prezintă mai multe faze cristaline. Structura este foarte labilă și se modifică ușor cu variația cantității de apă de cristalizare. Tendința de pierdere a apei de cristalizare și a apei de constituție în urma tratamentului termic crește cu numărul atomilor de vanadiu substituiți în KU. În schimb, suportul $K_3PMo_{12}O_{40}$ prezintă o structură stabilă caracteristică pentru sistemul cubic de cristalizare.

P.Courtine și colab. [75, 76] au folosit ca suporturi $K_3[PMo_{12}O_{40}]$ și silica dopată cu potasiu pentru depunerea $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ și $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$. În ultimul caz, potasiul adăugat ca promotor la silice face ca la 850°C să cristalizeze faza cristobalit, la suprafața silicei formându-se legături Si-O K^+ . În urma impregnării se formează straturi superficiale de $K_x H_{1-x} PMo_{12}O_{40}$ cu structură cubică la suprafața fazei cristobalit. Performanțe catalitice superioare se obțin numai dacă silicea cristalizează în faza cristobalit. În figura 1.16 se prezintă un model al legării HPV de suprafața silicei dopată cu potasiu.

Termenul de catalizatori autosuportați a fost folosit și de Essayem și colab. [101] în cazul sărurilor acide de cesiu a acidului 12-wolframofosforic. Acești compuși obținuți prin precipitare se consideră că sunt amestecuri ale acidului HPW cu săruri de cesiu în cazul $Cs_x H_{3-x}[PMo_{12}O_{40}]$ cu $0 < x < 2$, respectiv un amestec de săruri de cesiu pentru $2 < x < 3$. Calcinarea sărurilor de cesiu ale HPW la 300°C a condus la omogenizarea amestecurilor. În schimb,

Brückmann și colab. [74] susțin că prin calcinarea $H_5[PV_2Mo_{10}O_{40}]$ depus pe $K_3[PMo_{12}O_{40}]$ timp de 3h la $350^\circ C$ și 1h la $400^\circ C$ nu se ajunge la omogenizarea materialului, ci la formarea unui strat epitaxial, izostructural de acid HPW la suprafața particulelor de suport $K_3[PMo_{12}O_{40}]$.

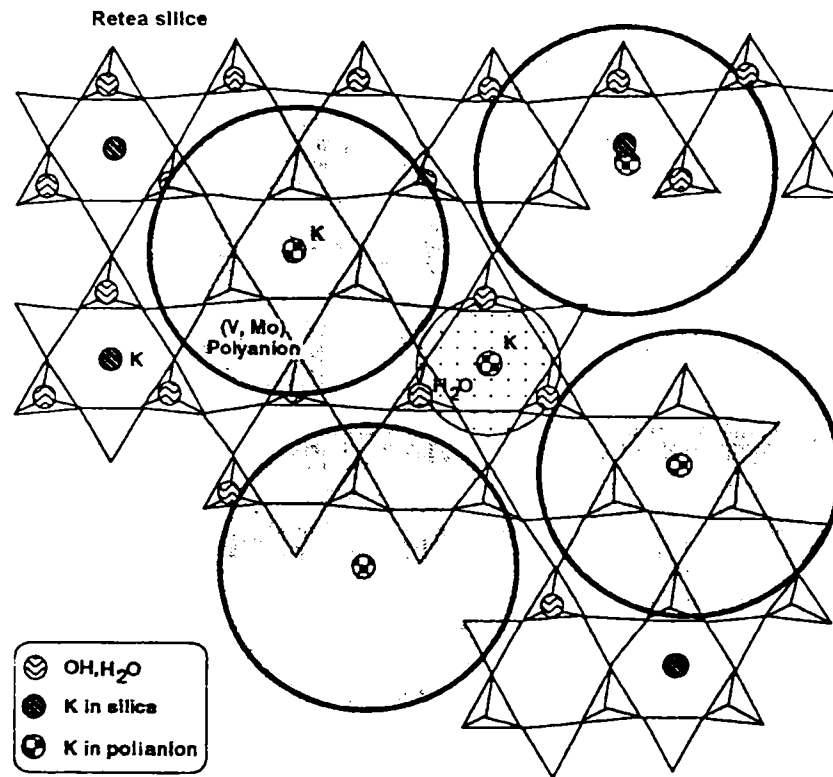


Figura 1.16 Model de ancorare al $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$ la suprafața silicei dopată cu potasiu

Berndt și colab. [102] au propus un model unificator care să explice structurile secundare ale acidului HPVM și sărurilor din seria $Cs_x H_{4-x}[PVMo_{11}O_{40}] \cdot nH_2O$. Pe baza datelor de difracție cu raze X și a datelor din literatură pentru structurile secundare ale sărurilor acide de Cs ale acidului HPVM ($Cs_x A$ unde $2 \leq x < 4$) s-au propus 4 modele posibile:

- Existența alături de sarea de Cs a unei forme nanocristaline a acidului propriu-zis nedecelabilă cu ajutorul razelor X;
- Structură de creștere epitactică cu cantități variabile de ioni de Cs. Formarea unei astfel de structuri necesită desfășurarea reacției dintre acidul rezidual cu precipitatul (sarea acidă de Cs) pe parcursul procesului de preparare;
- Existența unor cristale mixte;
- Amestec de acid propriu-zis cu sarea de Cs. Pentru interpretarea datelor de raze X se presupune creșterea epitactică a acidului la suprafața sării de Cs.

Spre deosebire de datele de difracție cu raze X din date de microscopie electronică rezultă că alături de structura triclinică a HPVM, care este majoritară apar și cristalite cu structură cubică. Selectivitatea mai ridicată a metodei HREM a pus în evidență structura neomogenă a acidului HPVM. Neomogenitatea se datorează cristalitelor care conțin cantități variabile de apă de cristalizare: cristalitele de dimensiuni sub 20 nm (cu cantități mai reduse de apă) prezintă structură cubică, pe când cristalele mai mari ($d > 20$ nm) care sunt majoritare cristalizează în sistemul triclinic.

1.4 Aciditatea heteropoliacizilor depuși pe suport

Aciditatea heteropoliacizilor (HPA) de tipul $H_{3+n}[PV_nMo_{12-n}O_{40}] \cdot x H_2O$ ($n=0-3$) puri, respectiv depuși pe un suport $K_3PMo_{12}O_{40}$ a fost studiată comparativ prin metoda desorbției termice a piridinei și spectrometrie IR [103, 104]. Desorbția piridinei în intervalul de temperatură $150^\circ C-450^\circ C$ prezintă o serie de picuri suprapuse indicând prezența unor centri acizi de tărie diferită. Termodesorbția programată (TPD) a piridinei de pe HPA calcinați la $350^\circ C$ (3h) arată că odată cu creșterea gradului de substituție a vanadiului scade aciditatea în cadrul seriei. Acest fapt pare contradictoriu dat fiind faptul că sarcina anionului Keggin crește cu numărul de atomi de V și implicit numărul de protoni constituționali (în serie de la 3 la 6). Explicația constă în faptul că protonii sunt centri acizi a căror tărie scade cu creșterea gradului de substituție a V^{5+} . Astfel piridina detectează doar o fracțiune din protonii constituționali ai seriei (12% pentru H_3 , 8% pentru H_4 , 6% pentru H_5 respectiv 5% pentru H_6).

Heteropoliacizii depuși pe K_3PM prezintă un singur maxim de desorbție TPD în intervalul de temperatură $310-320^\circ C$ spre deosebire de HPA puri care se desorb în 2-3 etape (pe H_3 piridina se desoarbe la $250^\circ C$, $360^\circ C$ respectiv $420^\circ C$). Pentru toate probele depuse se profilează centri acizi de tărie identică. Concentrația centrilor activi acizi per moli de substanță activă este de 3-4 ori mai mare în cazul HPA depuși pe suport (figura 1.17).

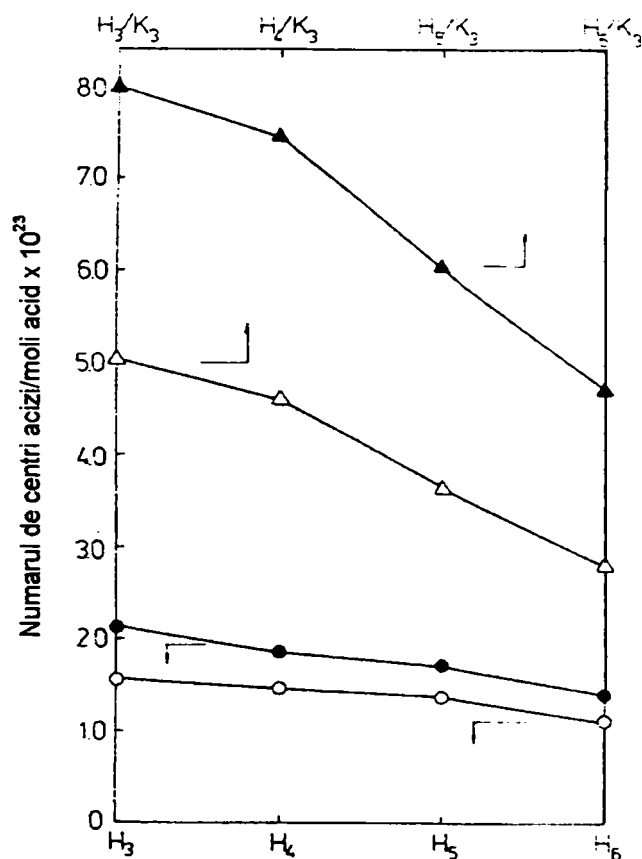


Figura 1.17 Concentrația centrilor acizi determinată prin TPD a piridinei. Acizi puri: (●) predesorbție la $150^\circ C$; (○) predesorbție la $220^\circ C$. Acizi depuși: (▲) predesorbție la $150^\circ C$; (Δ) predesorbție la $220^\circ C$

Din date cantitative TPD s-a estimat că în cazul HPA suportați, piridina adsorbită detectează următoarele fracțiuni din protonii constituționali ai seriei: 45% pentru H_3/K_3 , 32% pentru H_4/K_3 , 20% pentru H_5/K_3 respectiv 13% pentru H_6/K_3 . Așadar, interacțiunea cu suportul ajută la prezervarea funcției acide a catalizatorilor datorită formării unei faze acide hidratate a acidului. Această fază de suprafață prezintă o stabilitate termică superioară și implicit reține o cantitate mai mare de apă de cristalizare.

Paukshtis s.a [105] au studiat adsorbția piridinei pe HPA depuși pe diferite suporturi (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3) prin spectrometrie IR. În cazul HPA depuși pe silice se observă o

descreștere a acidității - măsurată prin capacitatea de a forma ioni piridiniu - cu gradul de deshidratare a probelor studiate. Astfel, proba $H_3PMo_{12}O_{40}/SiO_2$ calcinat la $50^\circ C$ adsoarbe 1.5 molecule de piridină per UK, iar aceeași probă calcinată la $350^\circ C$ adsoarbe doar 0.75 molecule de piridină, adică doar 25% din protonii de constituție contribuie la aciditatea probei.

Măsurători comparative ale acidității heteropoliacizilor HPM și HPW depuși pe un suport de silice au fost efectuate prin metoda de titrare potențiochimică cu n-butilamina [24]. Metoda permite determinarea numărului total și a distribuției centrilor acizi. Numărul centrilor activi este dat de valoarea mechival. de amină/g solid la care potențialul de electrod E devine constant (într-o reprezentare grafică $E(mV) = f(\text{mechival.amină/g solid})$), iar tăria acidă maximă este dată de potențialul de electrod E inițial. Cei doi acizi depuși prezintă centri acizi foarte puternici cu un potențial de electrod E în domeniul 600-700mV (substanțele cu un $E > 100mV$ sunt considerate ca având centri acizi foarte puternici) pe când suportul propriu-zis de silice conține centri slabi acizi ($E = -72mV - 100mV$) (figura 1.18). Caracteristicile acide ale celor doi HPA depuși pe silice sunt foarte apropiați, atât potențialul de electrod cât și numărul de mechival.amină/mmol Mo(W) sunt similare ca valori experimentale.

Aciditatea HPW depus pe cărbune activ ($S_{sp} = 1500m^2/g$) în funcție de gradul de acoperire cu substanță activă determinată prin microcalorimetrie (adsorbție de amoniac la $150^\circ C$) și conversia metanolului la dimetil eter ($T_r = 200^\circ C$) a fost studiată de A.Auroux și colab. [106]. Căldurile diferențiale de adsorbție a NH_3 în funcție de cantitatea de amoniac absorbită sunt cu 40 KJ/mol mai mici pentru proba 20HPW/C față de proba pură HPW. Scăderea valorii acidității în urma depunerii HPW pe cărbune activ este pusă pe seama unei "încapsulări" a polianionului de către cărbunele activ spre deosebire de alte lucrări anterioare care susțin existența unui transfer de protoni de la poliacid la suport [107, 108].

Reținerea polianionului în porii suportului duce la scăderea tăriei acide, datorită interacțiunilor de natură electronică dintre UK și carbon. Cu creșterea gradului de acoperire al HPA, transferul electronic dintre substanța activă și suport scade în intensitate deoarece crește numărul de unități Keggin în timp ce capacitatea electronică a suportului rămâne aceeași.

Un studiu comparativ al acidității pe trei tipuri de heteropoliacizi cu structură Keggin $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ și $H_5BW_{12}O_{40}$ depuși pe cărbune activ (carbon extraconducitiv Printex, $S_{sp} = 1100m^2/g$) prin aceeași metodă calorimetrică (adsorbție de NH_3 la $150^\circ C$) a arătat apariția unei scăderi ușoare a valorilor de aciditate, cu 20-25 KJ/mol, față de aciditatea compușilor puri, nesuportați [25]. HPA studiați prezintă o aciditate puternică, aproape toți protonii detectați având aceeași aciditate pentru un produs dat. Cantitatea de centri acizi pentru proba HPW determinată din date experimentale este de 1050 $\mu\text{moli } NH_3/g\text{HPA}$, în bună concordanță cu valoarea stoichiometrică a sării neutre de amoniu, care este 1041 $\mu\text{moli } NH_3/g\text{HPA}$. În schimb, pe HSiW se adsoarbe mai puțin amoniac decât cantitatea stoichiometrică (~ 1200 $\mu\text{moli } /g\text{HPA}$, corespunzător la 3,46 H^+ per heteropolianion), iar pe HBW cantitatea de NH_3 este mai mică adică 1100 $\mu\text{moli}/g\text{HPA}$ corespunzător la 3,15 H^+ per heteropolianion. Devierea de la cantitatea stoichiometrică de amoniac adsorbită pe cei trei HPA crește cu sarcina negativă a heteropolianionului. Acest lucru se explică prin inaccesibilitatea unor centri acizi și prin anumite considerente difuzionale.

Aciditatea acidului molibdofosforic (HPM) depus pe bioxid de titan ($S_{BET} = 70m^2/g$) s-a determinat prin spectrometrie IR, respectiv desorbția termică a NH_3 [109]. Apariția a două maxime de desorbție indică prezența unor centri acizi de tărie diferită. Aciditatea totală descrește cu creșterea temperaturii de tratament termic efectuat în intervalul $250^\circ C - 450^\circ C$, iar maximul de desorbție al amoniacului se deplasează spre temperaturi mai mici de desorbție. În cazul probei HPM/ TiO_2 tratată termic la $250^\circ C$ apare un pic de desorbție la $\sim 525^\circ C$ care indică prezența unor centri acizi puternici. Acest maxim de desorbție nu apare în cazul probelor tratate termic la temperaturi mai mari de $250^\circ C$. Maximul acestui pic este apropiat de

cel observat pentru HPM nedepus, dar este mai larg pentru probele depuse pe TiO_2 , indicând existența unei interacțiuni între HPM și suport.

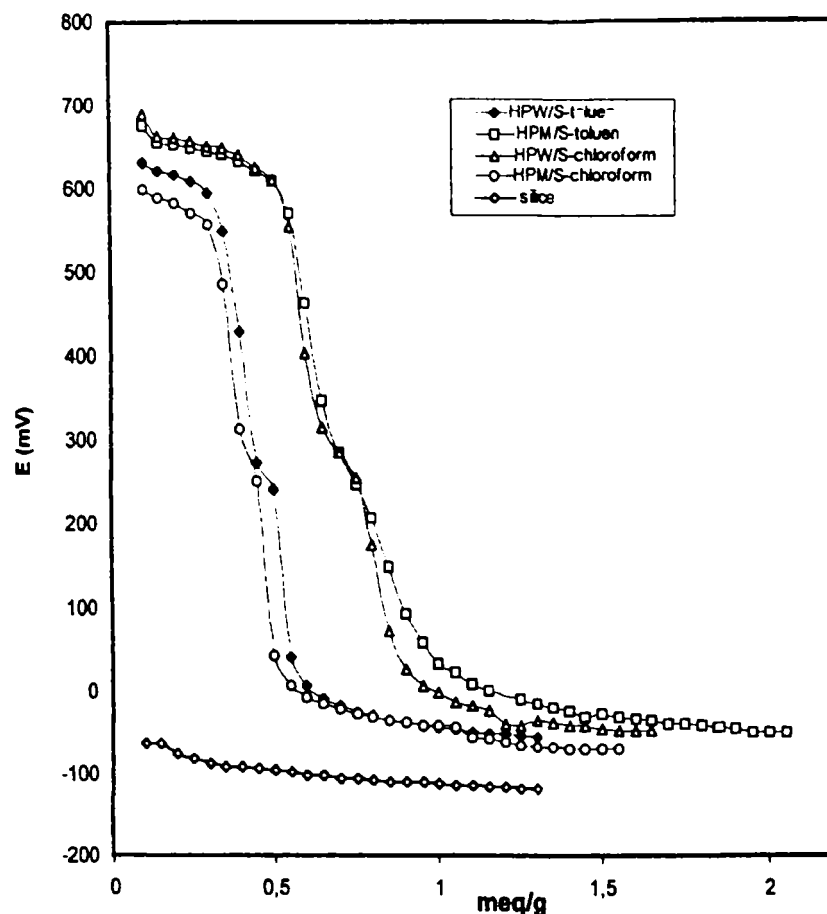


Figura 1.18 Titrarea potențimetrică pentru HPM/SiO₂ și HPW/SiO₂ spălați cu cloroform sau cu toluen.

Maximul larg de desorbție al NH_3 din intervalul temperaturilor joase poate fi atribuit centrilor acizi de tărie slabă și medie datorati prezenței protonilor constituționali precum și a centrilor acizi Lewis. Acești centri Lewis sunt atribuiți cationilor pozitivi Mo^{6+} . Maximul de desorbție de la temperatura de 525°C relevă prezența centrilor puternici acizi asociați unor protoni hidratați reținuți în volumul solidului și care dispăre cu creșterea temperaturii tratamentului termic.

Adsorbția piridinei pe acești catalizatori depuși pe TiO_2 studiată prin spectrometrie IR furnizează informații despre tipul centrilor acizi: centri acizi Brønsted (dați de banda atribuită ionului piridiniu de la 1540 cm^{-1}), respectiv centri Lewis evidențiați de banda de la 1450 cm^{-1} .

Un studiu comparativ al activității catalitice și a acidității în reacția de deshidratare a izopropanolului s-a efectuat pe catalizatori de tip $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW) propriu-ziși, nesuportați și depuși pe patru tipuri de suporturi: cărbune activ, SiO_2 , TiO_2 , și pe Al_2O_3 [26, 28]. Producții de reacție ai conversiei izopropanolului pe catalizatorii amintiți sunt: propena, acetona și diizopropileterul. Convesiile specifice ale izopropanolului per gram substanță activă au fost superioare pentru HPW depus pe suport (excepția suportul pe Al_2O_3) față de catalizatorul nedepus HPW (tabel 1.11). Rezultatele experimentale confirmă faptul că peste 150°C reacțiile catalizate de HPA depuși pe suport se desfășoară preferențial pe suprafața sau în straturile superioare ale cristalitelor.

Ordinul de mărime al acidității indus de suporturile utilizate pentru HPW este următorul: $\text{TiO}_2=\text{SiO}_2 > \text{cărbune activ} > \text{Al}_2\text{O}_3$. Aciditatea HPW/ Al_2O_3 este mai mică decât aciditatea HPW datorită interacțiunii heteropoliacidului cu alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizată are un caracter bazic cu punctul izoelectric egal cu 8,8). Prin urmare, pe lângă dispersia înaintată a substanței active pe suport, aciditatea este influențată de natura speciilor prezente în solid și a gradului de interacțiune între HPA și suport [26].

Tabel 1.11 Conversia specifică a izopropanolului pe catalizatori HPW depuși pe diferite suporturi

Catalizator	Conversie izopropanol, %	Concentratia, g W/100g	Conversia specifică, 1/mg W
HPW	40.0	70.43	0.113
HPW/SiO ₂	49.6	26.38	0.376
HPW/TiO ₂	30.4	16.13	0.377
HPW/C	25.3	27.14	0.186
HPW/Al ₂ O ₃ (tip I)	14.2	25.31	0.112
HPW/Al ₂ O ₃ (tip II)	4.3	22.31	0.038

Activitatea catalitică ($\text{mol/s} \cdot \text{g}_{\text{HPA}}$) a HPW în reacția de conversie a propanolului a fost studiată pe heteropoliacidul propriu-zis și depus pe ZrO₂, montmorilonit respectiv silice (de tip HMS - "hexagonal mesoporus silica"). Suportul de ZrO₂ a fost utilizat în două variante: ZrO₂ amorf (structură predominant microporoasă cu $S_{\text{sp}} = 234 \text{m}^2/\text{g}$) și forma monoclinică (structură mezoporoasă cu $S_{\text{sp}} = 26 \text{m}^2/\text{g}$). HPW depus pe suporturile cu structură mezoporoasă (ZrO₂, SiO₂) a prezentat activități catalitice superioare, deși suprafețele specifice sunt inferioare suporturilor cu structură microporoasă. Autorii consideră că mezoporii suporturilor utilizate au un efect pozitiv asupra HPA datorită interacțiunii mai slabe cu pereții porilor, comparativ cu suporturile predominant microporoase [29].

Un alt studiu comparativ al acidității și activității catalitice s-a efectuat pe patru tipuri de HPA cu structură Keggin de tipul $\text{H}_n[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]$; $n=3, 4$ și $\text{X} = \text{Si}, \text{P}$ respectiv $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$. Heteropoliacizii au fost incluși într-o matrice de silice prin metoda sol-gel [110]. Aciditatea s-a determinat prin termodesorbția NH₃ în intervalul de temperatură 25-575°C pe probe calcinate în prealabil la 500°C. Spectrele TPD ale HPM și HSiM incluse în matricea de silice prezintă un maxim de desorbție la 105-110°C corespunzător amoniacului adsorbit fizic și un maxim larg, mai puțin intens la aproximativ 470°C datorat NH₃ chemosorbit.

Pentru probele HPW și HSiW se observă de asemeni cele două maxime de desorbție, dar maximul corespunzător amoniacului chemosorbit se deplasează la temperaturi de aproximativ 505°C, ceea ce demonstrează o tărie acidă superioară în cazul acestor probe cu wolfram în compoziție. Compușii HPM și HSiM au comportări aproape identice la desorbția NH₃. O observație importantă se referă la faptul că deși HPM propriu-zis, nesuportat se descompune sub 400°C, în cazul HPA incluși în matrice de silice, stabilitatea termică crește spectaculos. Conform datelor DSC nu se observă picuri exoterme specifice descompunerii pînă la 700°C.

Aciditatea Brønsted și Lewis ale unor săruri acide de cesiu ale acidului HPW depuse pe silice Davisil ($555 \text{m}^2/\text{g}$) și sită moleculară mezoporoasă MCM-41 ($773 \text{m}^2/\text{g}$) s-a determinat prin adsorbția piridinei [111]. Metoda utilizată a fost spectrometria IR, iar aciditatea s-a determinat prin calcularea adsorbției integrale a benzii de la 1560cm^{-1} pentru aciditatea Brønsted, respectiv a benzii de la 1450cm^{-1} caracteristică piridinei legate de centrul acizilor Lewis. Valorile acidităților Brønsted și Lewis (m^{-3}) s-au obținut prin raportarea adsorbției integrale a piridinei la masa și suprafața BET a probelor.

Prin depunerea pe suport a două tipuri de săruri de Cs ($\text{Cs}_{1,8}\text{PW}$) respectiv $\text{Cs}_{2,8}\text{PW}$ depuse pe SiO₂ și MCM-41 se remarcă o creștere a acidității Brønsted în cazul sării cu conținut mai redus de cesiu, fapt confirmat și de rezultatele analizei RMN. În schimb, aciditatea Lewis crește semnificativ în cazul ambelor săruri comparativ cu sărurile nedepuse pe suport.

ACTIVITATEA ȘI SELECTIVITATEA CATALIZATORILOR OXIDICI

2.1 Metode de determinare a performanțelor catalizatorilor

2.1.1 Definierea activității și selectivității catalitice

Cercetări sistematice privind cataliza eterogenă au apărut abia la începutul secolului nostru (Sabatier, Ipatiev, etc.), cu toate că termenul de cataliză a fost introdus în 1836 de către Berzelius. Tot în aceeași perioadă se consemnează și primele procese catalitice transpuse la scară industrială, ca sinteza anhidridei sulfurice prin procedeul de contact, oxidarea amoniacului și sinteza amoniacului (Haber, 1910). În urma dezvoltării producției de produse sintetice, după anii '50 a crescut considerabil numărul de procese catalitice și în special al celor eterogene (de contact). Industria de sinteză organică utilizează aproape în totalitate procesele catalitice eterogene, datorită faptului că sunt cele mai avansate din punct de vedere tehnologic.

Cataliza este considerată drept o ramură a cineticii chimice, dar problemele de cataliză eterogenă fac apel și la rezultatele din fizica solidului, conferind astfel domeniului un caracter multidisciplinar.

Prin termenul de "cataliză" se înțelege fenomenul de modificare selectivă a vitezei de reacție în prezența unui catalizator (entitate separată, exterioară sistemului reactant) care participă în mod ciclic la interacții intermediare cu reactanții și se regenerează periodic după fiecare ciclu [112, 113].

În funcție de starea de agregare a reactanților, respectiv a catalizatorului deosebim cataliza omogenă și cataliza eterogenă. În primul caz, reactanții și catalizatorul constituie o singură fază, iar în al doilea caz, catalizatorul formează o fază distinctă. Reacțiile catalitice omogene au loc în amestecuri de gaze sau în soluții, iar reacțiile catalitice eterogene sunt în general mijlocite de catalizatori solizi, reactanții găsindu-se în fază gazoasă sau în soluție.

O mare parte din compușii anorganici și organici prezintă proprietăți catalitice. Catalizatorii sunt specifici, catalizatorul respectiv putând accelera numai o anumită categorie de transformări chimice, și pe de altă parte, o anumită reacție poate fi catalizată numai de anumite substanțe. Eficacitatea utilizării drept catalizator a unei substanțe este determinată de întregul ansamblu al proprietăților ei fizice și chimice.

În procesele catalitice deosebit de importantă este proprietatea catalizatorului denumită "activitatea catalitică", ce reprezintă capacitatea catalizatorului de a modifica viteza de reacție. Activitatea catalitică caracterizează în ce măsură o substanță dată, sau un amestec de substanțe poate să îndeplinească rolul de catalizator într-o reacție chimică oarecare. Ca măsură a activității catalitice se folosește variația vitezei de reacție, în urma introducerii în sistemul studiat a unui catalizator:

$$v_k - v_0 (1-\gamma) \quad (2.1)$$

unde: v_k - viteza de reacție în prezența catalizatorului, adică a reacției care decurge pe o cale nouă, deschisă prin interacțiunea cu catalizatorul, $\text{mol/cm}^3 \cdot \text{s}$; v_0 - viteza de reacție fără catalizator; γ - fracție din volumul sistemului care este ocupată de catalizator și care nu este accesibilă reactanților.

Determinarea activității catalitice cu ajutorul relației anterioare necesită două precizări și anume: a) condițiile în care se măsoară viteza de reacție pentru a corespunde vitezei reale care caracterizează activitatea, și b) unitatea de măsură a masei catalitice la care se raportează viteza de reacție studiată, pentru calculul activității catalitice. Ținând cont de aceste precizări, o definiție mai completă a activității catalitice este următoarea: activitatea catalitică = viteza unei reacții catalizate în condiții bine determinate, raportată la:

- unitatea de masă a catalizatorului: (mol/h·g)
- unitatea de suprafață a catalizatorului: (mol/h·m²) [113].

Pentru procesele industriale se obișnuiește să se raporteze viteza de reacție la unitatea de volum a stratului de catalizator.

În practica uzuală activitatea catalitică se exprimă prin conversia sau gradul de transformare al reactantului. De obicei conversia se exprimă procentual,

$$c = \frac{n_t}{n_i} \cdot 100 \quad (2.2)$$

unde n_i este numărul de moli ai reactantului introdus, iar n_t este numărul de moli de reactant transformați în reactor ($n_t = n_i - n_f$, unde n_f este numărul de moli de reactant la ieșirea din reactor).

Se mai utilizează termenul de "activitate catalitică specifică" definit prin numărul de molecule transformate în unitatea de timp pe centru activ (în cazul catalizei eterogene), sau pe grupare activă (în cazul catalizei omogene). Această activitate denumită "număr de ciclu" (turnover number) este generală pentru cele două tipuri de cataliză și ușurează compararea rezultatelor obținute în diferite studii privind cinetica aceleiași reacții catalitice.

O altă caracteristică importantă a procesului catalitic este selectivitatea catalizatorului, mărime reprezentată de raportul dintre viteza de obținere a produsului final și activitatea totală a catalizatorului (viteza de reacție a substanței inițiale).

De obicei selectivitatea este definită ca procentul de reactant consumat, care trece în produsul dorit:

$$S = \frac{n_u}{n_t} \cdot 100 = \frac{n_u}{n_i - n_f} \cdot 100 \quad (2.3)$$

unde: n_u este numărul de moli din produsul dorit, n_t este numărul de moli de reactant transformați în produși de reacție.

Atât activitatea cât și selectivitatea unui catalizator depind de condițiile de desfășurare a reacției (temperatură, concentrația reactanților, fenomene de transfer) și de aceea reprezintă o caracteristică de bază a întregului proces catalitic, nu numai a catalizatorului propriu-zis. Determinarea activității și selectivității catalizatorului se recomandă să se facă în absența influenței perturbatoare a proceselor de transfer de masă și de căldură, de la această regulă fac excepție numai reacțiile care se desfășoară în condiții industriale, în domeniul de difuziune exterioară (ex: oxidarea amoniacului). Frânarea datorită difuziunii exterioare se evită prin mărirea vitezei de curgere a fluidului, iar în cazul frânării datorită difuziunii interioare, prin folosirea unor granule mai mici de catalizator [2].

În cazul unui proces catalitic, în care au loc fenomene de difuzie, constanta de viteză depinde și de coeficienții de difuzie externă și ai difuziei interne prin pori. Activitatea totală pentru un proces chimic poate fi o funcție complexă cu mai mulți parametri ai regimului tehnologic și ai proprietăților fizice a catalizatorului.

$$A = f(c_{cat}, c_{act}, c_r, c_p, c_B, t, P, S_{sp}, d, r, w, M_r, M_p) \quad (2.4)$$

unde : C_{cat} , C_{act} , C_r , C_p , C_B - concentrația catalizatorului, activatorului, reactanților, produșilor de reacție și a substanțelor însoțitoare; t - temperatura; P - presiunea; S_{sp} - suprafața specifică a catalizatorului; d - diametrul mediu al granulei; r - raza porilor; M_r , M_p - masele molare ale reactanților respectiv produșilor de reacție; w - viteza liniară a fluxului reactant.

În cazuri practice o mare parte din variabilele independente cuprinse în relație, rămân nemodificate sau se modifică foarte puțin fără a influența activitatea totală. Totuși fiecare variabilă independentă poate să influențeze activitatea unui catalizator, în cazul unor modificări drastice ale condițiilor de lucru.

Catalizatorii nu pot deplasa echilibrul chimic, ci doar mări viteza de atingere a echilibrului în reacții posibile termodinamic. Dacă se ajunge la echilibru, catalizatorii măresc de același număr de ori constantele cinetice corespunzătoare reacțiilor directă și inversă. De aceea, de exemplu, catalizatorii pentru dehidrogenare accelerează și hidrogenarea. Pentru eficiența acțiunii catalitice, se recomandă ca reacțiile chimice să fie conduse în condiții îndepărtate față de cele corespunzătoare echilibrului chimic.

Pentru a mări suprafața activă și rezistența mecanică a catalizatorilor, aceștia se depun pe substanțe inerte cu un grad înalt de dispersie (silice, alumină, carborund, alumo-silice, cărbune activ, etc) numite suporturi. De cele mai multe ori între suport și catalizator apar interacțiuni, care conduc la modificarea activității totale.

Molecula organică poate reacționa cu oxigenul pe mai multe căi posibile termodinamic, conducând la o multitudine de produși diferiți. Catalizatorii oxidici pot accelera doar una din aceste căi de reacție, de cele mai multe ori nu cea mai convenabilă din punct de vedere termodinamic. Această selectivitate de acțiune a catalizatorilor într-o anumită direcție este cea mai importantă trăsătură a acestora, făcând posibilă formarea unor produși valoroși care în lipsa catalizatorului nu se formează, datorită desfășurării mai rapide a altor căi de reacție. Mici modificări în compoziția unui catalizator oxidic, sau utilizarea altei metode de preparare pot modifica drastic proprietățile catalitice, astfel încât direcțiile reacției se modifică complet, conducând la produși noi cu o mai mare selectivitate.

Alegerea catalizatorilor permite să se pună în evidență catalizatorul sau o serie de catalizatori, care posedă o activitate și selectivitate bune sau satisfăcătoare față de procesul studiat. Obținerea unor date experimentale reproductibile se realizează prin menținerea catalizatorului într-un anumit regim, până la atingerea unei activități constante. Această regulă nu este însă aplicabilă la studiul catalizatorilor a căror activitate scade repede, de exemplu catalizatorii folosiți în procesele de cracare [114].

2.1.2 Factorii care influențează activitatea catalitică

Procese de transfer - In cele mai multe cazuri, viteza de reacție depinde nu numai de viteza de transformare chimică propriu-zisă, ci și de viteza proceselor de transfer de masă și de căldură, apărute ca urmare a gradientului de concentrație și de temperatură din volumul de reacție.

Catalizatorii industriali se prezintă sub formă de granule, cu suprafață internă foarte dezvoltată (sute de m^2 /granula de catalizator), de aceea reacția chimică se desfășoară cu precădere în interiorul granulelor. Substanțele reactante se transferă din amestecul de reacție înspre suprafața exterioară a granulelor (difuzia din volum către suprafața externă) și în continuare în porii granulelor (difuzia internă în pori), iar produșii de reacție parcurg etapele de difuzie în sens invers. Dacă în cursul reacției apare un efect termic, atunci se generează un flux de căldură

îndreptat din centrul granulei de catalizator către fluidul din volum, în cazul reacțiilor exoterme, sau în sens invers în cazul reacțiilor endoterme.

Intotdeauna sunt adevărate inegalitățile:

$$c_{\text{gaz}} > c_s > c_c \quad ; \quad c_{\text{gaz}} < c_s < c_c \quad ; \quad (2.5)$$

unde:

c_{gaz} - concentrația substanței reactante în volumul amestecului de reacție;

c_s - concentrația substanței reactante la suprafața exterioară a granulei (concentrația superficială)

c_c - concentrația substanței reactante în centrul granulei de catalizator;

c_{gaz}, c_s, c_c - concentrațiile produsului de reacție în aceleași locuri ale sistemului reactant.

Pentru caracterizarea activității catalitice, se recomandă ca măsurătorile de viteză să se facă în condițiile în care procesele de transfer nu au o influență sesizabilă asupra procesului. De aceea este necesară o etapă intermediară de testare a activității catalitice și anume scara micropilot care face o trecere de la condițiile de laborator la aplicarea industrială [112, 115].

Alegerea condițiilor de reacție în care gradientii de concentrație și de temperatură să fie neglijabili este principala dificultate a măsurătorilor de cinetică. Viteza de reacție (mol/h) raportată la un reactant A este:

$$v = -\frac{dN_A}{dt} = kf([A]_s) \quad (2.6)$$

unde: N_A - numărul de moli A; $[A]_s$ - concentrația lui A la suprafața granulei.

Un fluid în mișcare care vine în contact cu suprafața granulelor unui catalizator formează un sistem în care transferul de masă și termic au loc prin două mecanisme, și anume, prin convecție și prin difuzie moleculară. Transferul de masă prin convecție se realizează între centrul curentului de gaz și o distanță mică δ , de la suprafața catalizatorului, regiune în care contribuția difuziei moleculare este neglijabilă. În interiorul stratului limită de difuzie δ , se consideră că fluidul este imobil (strat stagnant) și că transferul de masă și termic se realizează numai prin difuzie moleculară. În stratul limită de difuzie apar gradientii de concentrație și temperatură; grosimea δ depinde de viteza de curgere a fluidului și de dimensiunile granulelor de catalizator. Fluxul difuzional ϕ_D către suprafața granulelor, prin stratul stagnant este dat de prima lege a lui Fick:

$$\Phi_D = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.7)$$

unde: x - coordonata normală la suprafață; c - concentrația; D - coeficient de difuzie.

Integrând ecuația 1.2 pentru $c = [A]_s$ la $x = 0$ și $c = [A]_f$ la $x = \delta$, ($[A]_s$ și $[A]_f$ fiind concentrațiile superficiale și de volum ale reactantului A) se obține:

$$\Phi_A = -\frac{D}{\delta} ([A]_f - [A]_s) \quad (2.8)$$

Raportul D/δ se numește coeficient de transfer de masă sau constantă cinetică a difuziei. Fluxul difuzional ϕ_A este asociat cu un flux termic ϕ_T redat de ecuația:

$$\Phi_T = -\lambda \frac{T_s - T_f}{\delta} \quad (2.9)$$

unde: λ - conductivitatea termică;

T_s - temperatura la suprafața granulei;

T_f - temperatura în volum a fluidului;

Reprezentarea grafică a fluxului difuzional respectiv termic este înfățișată în figura 2.1.

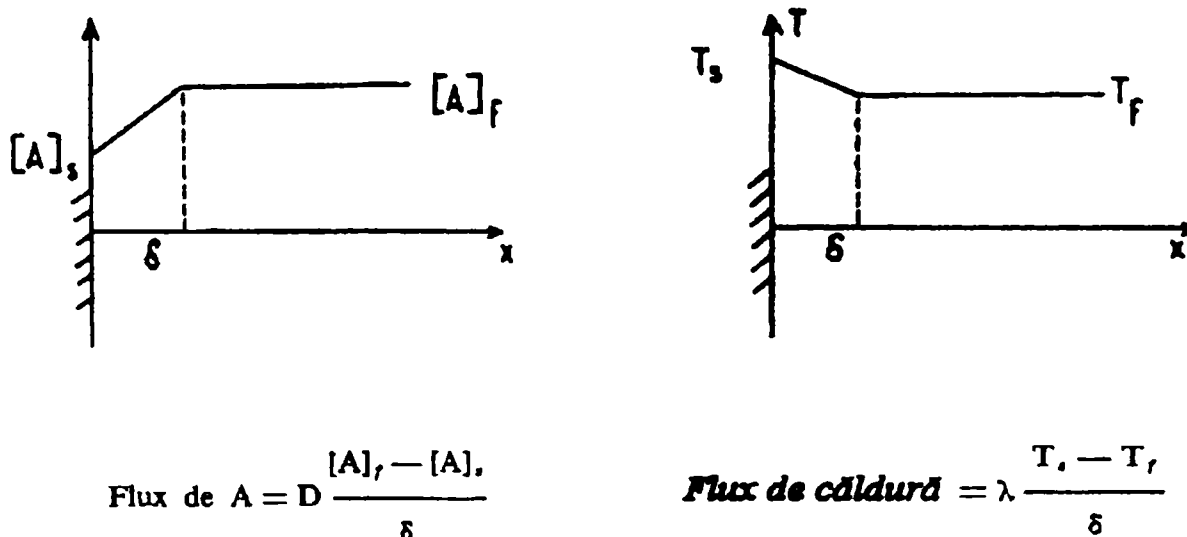


Figura 2.1. Gradienții de concentrație și de temperatură în vecinătatea suprafeței catalizatorului

O fracție importantă din suprafața catalizatorilor poroși revine suprafeței porilor sau suprafeței interne, accesibilă moleculelor reactante. În cazul unei reacții exoterme, apariția unui gradient de concentrație în interiorul granulei duce la scăderea vitezei de reacție, în schimb apariția unui gradient de temperatură determină creșterea vitezei de reacție, întrucât în interiorul granulei temperatura se menține mai ridicată decât la suprafața sa externă. Pentru reacțiile endoterme atât creșterea gradientilor de concentrație cât și a celor de temperatură determină scăderea vitezei de reacție, în pori, față de viteza de reacție la suprafața externă.

Se poate arăta că în cazul unei granule cristaline, la gradientul de concentrație normal (la peretele granulei) se adaugă un gradient axial, astfel că centrul granulei nu este încălzit de fluxul de reactant, rămânând neutilizat (figura 2.2).

Se poate defini un factor de eficacitate ϵ reprezentat de raportul dintre viteza de reacție observată și viteza de reacție care nu este limitată de difuzie. Factorul ϵ crește cu scăderea diametrului granulelor și cu creșterea razei medii a porilor. În final se pot deduce câteva criterii practice care să permită demonstrarea unor limitări cauzate de difuzie:

- pentru difuzia externă, viteza de reacție aparentă crește cu viteza de curgere a fluidului;
- în cazul difuziei interne, viteza de reacție aparentă crește când granulele de catalizator sunt mărunțite (deci când scade diametrul lor mediu).

La limită, aceste două procese permit atingerea condițiilor ideale, când efectele de transfer nu mai au loc [113].

Cantitatea de catalizator - După cum s-a mai arătat, pentru calcularea activității catalitice, variația vitezei de reacție trebuie raportată la cantitatea de catalizator.

La studiul catalizatorilor solizi, activitatea catalitică se exprimă prin raportul dintre variația vitezei de reacție și unitatea de suprafață a catalizatorului:

$$a = \frac{v}{s} \quad (2.10)$$

unde: s - suprafața unității de volum;

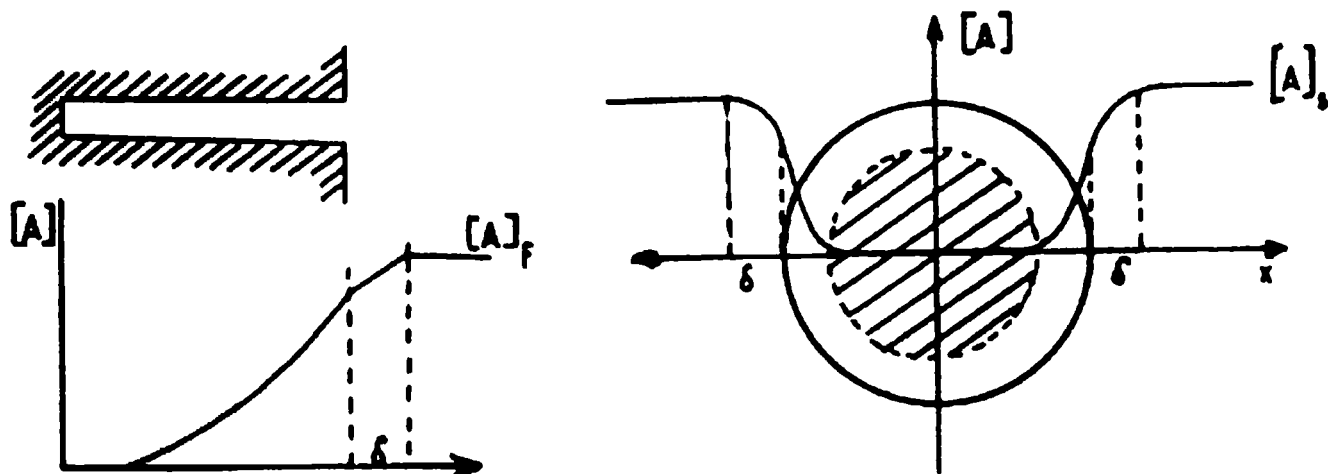


Figura 2.2 Gradientul de concentrație în granula de catalizator

Catalizatorii solizi conțin în general mai multe faze, care prezintă suprafețe specifice diferite și implicit activitatea lor catalitică este diferită. În cazul catalizatorilor complecși se poate determina suprafața specifică a fiecărui component folosind chemosorbția specifică, în timp ce pentru catalizatorii metalici depuși pe un suport inert, este indicat, ca viteza de reacție să se raporteze doar la unitatea de suprafață a componentului activ. Partea activă a suprafeței este dificil de separat, de aceea se preferă determinarea unei activități catalitice medii raportată la întreaga suprafață a catalizatorului.

Compoziția amestecului de reacție și temperatura - Activitatea catalitică determinată prin relațiile 1.6 și 1.7 depinde de compoziția amestecului de reacție și de temperatură. Funcția care exprimă această dependență este destul de complexă, pentru că poate să fie influențată de concentrația substanțelor reactante, a produșilor de reacție sau chiar de componentele amestecului de reacție care nu participă la transformarea chimică.

Activitatea catalitică depinde de temperatură prin intermediul constantei de viteză:

$$a = k(T)f(c_i) \quad (2.11)$$

și se prezintă sub forma relației lui Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (2.12)$$

Se încearcă să se definească activitatea catalitică cu ajutorul unor constante ce nu depind de compoziția amestecului de reacție și de temperatură. Astfel de constante sunt energia de activare E și factorul preexponențial A în ecuația 2.12. Această metodă de caracterizare a activității catalitice este limitată la grupe restrânse de catalizatori și la reacțiile pentru care ecuațiile cinetice sunt identice.

În principiu, activitatea catalizatorilor nu poate fi exprimată independent de compoziția amestecului de reacție. De fapt dependențele cinetice sunt în mare măsură determinate de proprietățile catalizatorului, care la rândul lui este influențat de variația compoziției mediului de reacție. De aceea, se poate vorbi de activitatea catalitică caracteristică pentru întregul sistem, care include atât catalizatorul cât și amestecul de reacție. O formă globală de exprimare a activității catalitice, care să permită aprecierea cantitativă a proprietăților catalizatorilor, trebuie să ia în considerare numărul de moli de substanță care reacționează în unitatea de timp la un mol de catalizator (în cazul catalizei omogene), sau la unitatea de suprafață a catalizatorului (în cazul

catalizatorilor solizi), la o anumită compoziție a amestecului de reacție și o anumită temperatură [2, 112].

Selectivitatea - După cum s-a specificat, activitatea catalitică se definește ca fiind viteza de transformare a substanței inițiale. În multe cazuri această apreciere este insuficientă, întrucât transformarea catalitică poate decurge pe mai multe căi: paralel (I), succesiv (II) sau mixt (III).

Pentru caracterizarea unui catalizator, în afară de activitatea globală, este necesară determinarea selectivității, având în vedere formarea diverșilor produși de reacție. Selectivitatea, în ce privește o anumită direcție de transformare este egală cu viteza de acumulare a produsului corespunzător, raportată la viteza totală de transformare a substanței reactante în toate direcțiile:

$$S = \frac{dg_p}{\frac{v_p}{v_A}(-dg_A)} \quad (2.13)$$

unde: g_p - cantitatea de produs; g_A - cantitatea de substanță inițială; v_p/v_A - raportul coeficienților stoichiometrici;

La fel ca și activitatea catalitică, selectivitatea depinde de compoziția amestecului de reacție și de temperatură. La o anumită compoziție a amestecului de reacție îi corespunde o selectivitate diferențială, dar adesea se folosește selectivitatea integrală, egală cu raportul dintre cantitatea totală a produsului format, corespunzătoare gradului de transformare final și cantitatea teoretică (a produsului care interesează):

$$S_{INT} = \frac{\int_0^x \frac{dn_p}{dx} dx}{\frac{v_p}{v_A} n_{A0}(x - x_0)} \quad (2.14)$$

unde:

$$x = \frac{n_{A0} - n_{A1}}{n_{A0}} \quad \text{este gradul de transformare al substanței inițiale;}$$

n_{A0} - nr. de moli ai substanței inițiale A;

n_{A1} - nr. de moli A în cazul gradului de transformare x ;

n_p - nr. de moli de produs corespunzător gradului de transformare x .

Selectivitatea integrală este utilă pentru caracterizarea întregului proces catalitic, mărimea acesteia depinzând de compoziția inițială a amestecului de reacție, de temperatură și de gradul final al transformării. Selectivitatea diferențială măsurată într-un interval larg de compoziții al amestecului de reacție, poate fi folosită pentru calculul selectivității integrale și poate fi considerată ca principala caracteristică a acțiunii selective a catalizatorilor [116].

2.1.3 Determinarea activității catalitice. Clasificarea reactoarelor de laborator pentru reacții catalitice eterogene în fază gazoasă

Metodele de determinare a activității catalitice pot fi clasificate în mai multe grupe, dintre care unele se suprapun reciproc. Un prim criteriu îl constituie modul de funcționare al reactorului, continuu sau discontinuu în funcție de care distingem metoda dinamică (reactoare cu funcționare continuă) și metoda statică (reactoare cu funcționare discontinuă). Metodele dinamice pot folosi la rândul lor, aparatură cu flux continuu și cu recirculație. Toate metodele cinetice se împart în

integrale și diferențiale în funcție de valoarea gradului de conversie care se realizează la trecerea reactanților prin sistem.

Metoda statică este mai puțin folosită pentru studiul proceselor în fază gazoasă, în schimb este larg răspândită în cazul reacțiilor în fază lichidă sau în sistem bifazic gaz-lichid (în special a proceselor care au loc la presiune înaltă).

Metoda dinamică utilizează reactoare cu flux continuu, în care introducerea materiei prime și evacuarea produșilor de reacție se face fără întreruperi, în mod continuu. În funcție de regimul de curgere al fluidului de alimentare, reactoarele continue se pot subîmpărți în reactoare tubulare cu curgere laminară și reactoare cu amestecare perfectă, în care prin agitare, se asigură omogenizarea masei de reacție. La studierea cineticii de reacție, o problemă importantă este alegerea parametrilor care urmează să fie urmăriți pe durata procesului: presiunea, temperatura, concentrația.

Cel mai utilizat parametru pentru controlul desfășurării reacțiilor este concentrația reactanților și a produșilor de reacție. Această metodă de control este rapidă și relativ simplă datorită metodelor moderne de analiză fizico-chimice în special a cromatografiei în fază gazoasă și în fază mixtă gaz-lichid. Metodele experimentale de studiu cinetic al proceselor catalitice eterogene se realizează în sisteme termostatate, cu reglare automată a reactanților și a presiunii.

Un alt criteriu de clasificare a metodelor cinetice de studiu îl constituie valoarea gradului de conversie α care se realizează la trecerea reactanților prin sistem. Metoda diferențială folosește reactoare care transformă în produși o fracțiune mai mică de 6 % din reactanți ($\alpha < 0,06$). În acest caz, viteza de reacție are practic aceeași viteză în orice element de volum și poate fi calculată direct din datele experimentale. Prin metoda integrală se determină cantitatea de substanță care a intrat în reacție într-o anumită perioadă de timp, sau într-o anumită porțiune a reactorului. În reactoarele integrale se realizează un grad de conversie în care $\alpha \gg 0,06$. Valorile obținute reprezintă o integrală a vitezei de reacție în timp, sau de-a lungul stratului de catalizator.

Reactoarele integrale și cele diferențiale continue sunt de fapt reactoare cu deplasare totală (curgere laminară) și respectiv cu amestecare perfectă. În reactorul continuu cu amestecare perfectă (fără gradient), concentrațiile reactanților și temperaturile sunt peste tot identice și constante în timp, iar viteza de formare a oricărei substanțe este egală cu diferența dintre concentrația reală și cea inițială a substanței respective împărțită prin timpul de contact. În reactorul integral cu flux continuu (tub umplut cu catalizator) procesul se complică din cauza unor fenomene de neomogenitate termică a stratului și amestecării longitudinale a fluxului de fluid. Prin urmare pentru studiul detaliat al cineticii chimice a proceselor catalitice eterogene sunt recomandate reactoarele diferențiale

În schimb, reactoarele integrale continue, prin condițiile de lucru sunt asemănătoare cu aparatele industriale și sunt comode pentru asimilarea proceselor industriale la scară mică. Stadiul de instalație de laborator cu un reactor cu flux continuu este obligatoriu în elaborarea proceselor catalitice eterogene industriale

Pe lângă criteriile de clasificare enumerate mai sus, se utilizează adeseori și alte criterii, după cum rezultă din tabelul 2.1 [55].

Apariția gradientilor de temperatură și concentrație face ca viteza globală a procesului catalitic să fie condiționată nu numai de viteza reacției chimice, ci și de cea a proceselor de transfer de masă și căldură. Astfel interpretarea rezultatelor experimentale se complică pentru că viteza de reacție nu are aceeași valoare în diferite zone din reactor. În schimb, în reactoarele fără gradient utilizate în laboratoarele de cercetare, acest inconvenient este înlăturat.

În funcție de starea de mișcare sau de repaus a catalizatorului se disting două tipuri de reactoare. În reactoarele cu strat fix, catalizatorul sub formă de pastile sau granule se află în repaus pe un suport, fiind scaldat de fluidul reactant introdus prin partea superioară. În reactorul cu strat fluidizat, alimentarea cu reactanți se face prin partea inferioară, iar catalizatorul pulverulent este suspendat în curentul de fluid.

Tabel 2.1. Clasificarea reactoarelor catalitice.

Nr. crt.	Criteriul clasificării	Denumirea reactorului
1	Alimentarea cu reactanți	discontinuu(static) - continuu(dinamic)
2	Regimul de curgere al fluidului	cu amestecare perfectă - cu curgere laminară
3	Valoarea gradului de conversie	integrale($\alpha > 0.06$) - diferențiale($\alpha < 0.06$)
4	Gradientul de temperatură și concentrație	cu gradient - fără gradient
5	Variația parametrilor în timp	cu regim tranzitoriu - cu regim staționar
6	Starea de mișcare sau de repaus a catalizatorilor	cu strat fix - cu strat fluidizat
7	Presiunea și volumul masei de reacție	izobar($p = \text{const.}$) - izocor($V = \text{const.}$)
8	Schimbul de căldură	cu transfer de căldură - adiabatic
9	Distribuția timpului de staționare	cu distribuție unică - cu distribuție exponențială
10	Domeniul de utilizare	industriale - de laborator

Datorită proceselor exoterme, unele sisteme necesită un control riguros al temperaturii, întrucât supraîncălzirii reactorului poate modifica activitatea și selectivitatea catalizatorului. Reactoarele cu schimb de căldură sunt prevăzute fie cu pereți dubli, fie cu tuburi sub formă de spirală, prin care circulă agentul de termostatare. Fluidul de răcire poate fi constituit din săruri topite (ex: amestec 53% KNO_3 +40% Na_2NO_2 +7% NaNO_3), substanțe organice stabile (difenileter), vapori de apă,etc.

Din punct de vedere al timpului de staționare în zona de reacție a unui element de volum din fluidul reactant se disting două tipuri de reactoare Dacă timpul de staționare în reactor este aceeași pentru oricare element de volum, avem cazul reactorului ideal cu distribuție unică, care se mai denuște reactor cu deplasare totală. Această condiție este îndeplinită de reactoarele tubulare, dinamice, cu regim laminar de curgere, în care fluidul avansează fără amestecare, asemenea unui piston într-un cilindru. În reactorul cu distribuție exponențială, datorită amestecării diferitelor elemente de volum din fluid se caracterizează prin valori diferite ale timpului de staționare, la limită, posibilitatea de rămânere în reactor a fluidului scade exponențial.

Criteriile de clasificare ale reactoarelor prezintă unele inconveniente legate de faptul că între diferitele tipuri de reactoare nu există o deosebire netă. De exemplu, reactorul cu amestecare perfectă este în același timp un reactor fără gradienti și care poate fi asimilat cu un reactor diferențial când se urmărește evaluarea vitezei de reacție. Contrar acestor inconveniente, criteriile de clasificare sunt utile pentru compararea particularităților constructive și a regimului de funcționare a reactoarelor [117].

Reactoarele de laborator sunt utilizate pentru studiul cinetic al proceselor chimice și determinarea activității catalizatorilor în condiții bine determinate. Testarea catalizatorilor în reactoare de laborator se face în vederea obținerii unor rezultate, care urmează a fi valorificate în următoarele scopuri:

- alegerea preliminară a catalizatorilor cu activitate, selectivitate și durată de viață convenabilă procesului studiat;
- stabilirea regimului optim de desfășurare a reacției;
- trecerea de la aparatura de laborator la aparatura pilot și la cea industrială.

În general, regimul optim de desfășurare a reacției în condiții de laborator este diferit de cel corespunzător reactorului industrial, în consecință, cercetarea de laborator trebuie să fie completată cu rezultatele obținute pe un reactor având caracteristici apropiate de cele ale instalației industriale [118-121].

2.1.3.1 Reactoare statice

În cazul metodei statice, procesul se derulează în condiții nestaționare. Reactorul se alimentează la începutul experimentului, iar în decursul funcționării nu schimbă masă cu mediul înconjurător. Dacă lipsesc fenomenele de difuzie și temperatura se menține constantă se poate scrie:

$$\partial c_i / \partial l = 0 \quad ; \quad \partial T / \partial l = 0 \quad ; \quad \partial T / \partial \tau = 0 \quad ; \quad (2.15)$$

unde: c_i - concentrația componentelor din amestecul de reacție; T - temperatura; τ - timpul; l - coordonatele spațiale ale amestecului de reacție;

Compoziția amestecului de reacție se modifică în timp, iar această variație caracterizează viteza de reacție. Dacă volumul amestecului de reacție V se menține constant, atunci:

$$v = - \frac{dn_i}{V d\tau} = - \frac{d(c_i V)}{V d\tau} = - \frac{dc_i}{d\tau} \quad (2.16)$$

Activitatea catalitică în cazul reacțiilor de cataliză eterogenă este:

$$a = - \frac{dc}{d\tau} \frac{1}{s} = \frac{c_0 dx}{s d\tau} \quad (2.17)$$

unde: c_0 - concentrația inițială a reactantului; x = gradul de transformare; n_0 - numărul inițial de moli; n - numărul de moli la timpul τ ; c - concentrația la timpul τ ; s - suprafața unității de volum;

Reactoare statice fără amestecare

Reactoarele de acest tip care lucrează cu amestec de reacție gazos și cu catalizator solid sunt utilizate într-un număr mic de cazuri, datorită existenței unor deosebiri importante între condițiile de desfășurare a procesului în reactorul static de laborator și în instalația industrială. Totuși, aceste reactoare sunt utilizate în studii fundamentale asupra unor catalizatori depuși sub formă de peliculă prin metoda evaporării în vid, dar și a unor catalizatori granulați.

Urmărirea reacției poate fi făcută prin măsurarea compoziției amestecului de reacție sau prin înregistrarea altui parametru fizico-chimic (presiune, volum) proporțional cu cantitatea de reactant transformată. Pentru reacțiile cu modificări de volum sau cu formare de produși care condensează ușor, viteza de reacție este comod de determinat prin urmărirea variației de presiune în sistem. Adeseori, pentru determinarea vitezei de reacție se utilizează variația altor parametri fizico-chimici: termoconductibilitate, coeficientul de refracție, coeficienții de absorbție, etc.

Compoziția amestecului de reacție poate fi determinată direct prin spectrometrie de masă sau cromatografie prin prelevarea unor mici cantități de gaze din instalația de laborator [112, 122].

Reactoare statice cu amestecare

Reactoarele discontinue, fără amestecare prezintă dezavantajul apariției unor gradienti de concentrație. Din această cauză, la presiuni mari reacția se desfășoară în domeniul difuziei externe, etapa lentă fiind reprezentată de transferul moleculelor reactante către suprafața catalizatorului. Acest dezavantaj se înlătură prin utilizarea unui sistem de agitare al fazei gazoase [123].

În raport cu sistemele deschise, metodele statice permit un control mai bun al purității reactanților, folosiți în cantități mai mici și cu posibilități mai simple pentru analiza compușilor gazoși. Alte avantaje ale metodei statice sunt :

- eliminarea unor produși cu efect inhibitor prin introducerea unei trape de colectare.
- posibilitatea de a înlocui manometrul de măsurare al presiunii cu un spectrometru de masă care permite măsurarea continuă a compoziției sau a presiunilor parțiale ale amestecului reactant [124].

Principalul neajuns al metodelor statice este dat de caracterul nestaționar. Variația continuă a compoziției amestecului gazos pe măsura înaintării reacției poate să conducă la modificarea compoziției și a proprietăților catalizatorului. Datorită acestor modificări, viteza de reacție măsurată nu va corespunde compoziției staționare a catalizatorului în raport cu amestecul de reacție, ceea ce constituie o sursă de eroare pentru studiul activității catalitice.

În general se poate spune că starea staționară nu se atinge nici într-un moment în sistemele statice, ceea ce este și mai nefavorabil în cazul când catalizatorul utilizat prezintă o perioadă lungă de ajungere la un regim constant.

2.1.3.2. Reactoare dinamice

În metodele de cercetare dinamice, amestecul de reacție trece permanent, cu viteză constantă prin reactor. La durate mai mari ale experimentelor, în fiecare secțiune a reactorului se stabilește o compoziție staționară a amestecului de reacție și a catalizatorului.

$$\partial c_i / \partial \tau = 0 ; \partial T / \partial \tau = 0 \quad (2.18)$$

Compoziția amestecului de reacție variază de-a lungul reactorului în urma desfășurării reacției și a agitării longitudinale. În general, măsurarea activității catalitice trebuie realizată în unul din cele două cazuri extreme în care se poate găsi amestecul compușilor reactanți de-a lungul reactorului: deplasarea totală sau amestecarea perfectă. În cazurile intermediare, interpretarea datelor experimentale este mai dificilă [112, 125].

A. Regimul hidrodinamic de deplasare totală - se caracterizează prin constanța concentrațiilor în secțiuni perpendiculare pe direcția fluxului de reacție, datorită absenței unei agitări longitudinale de-a lungul reactorului. Concentrația substanțelor reactante variază de-a lungul reactorului numai datorită desfășurării reacției.

Viteza de reacție la o distanță "l", măsurată de la intrarea în reactor este $-dn/dV$ (figura 2.3). Introducem gradul de transformare al substanței reactante în secțiunea respectivă a reactorului, adică $x = (n_0 - n)/n_0$, de unde rezultă:

$$n = n_0(1-x) = V_0 c_0(1-x) \quad (2.19)$$

unde : n_0 - numărul de moli ai substanței reactante care intră în reacție în unitatea de timp; n - idem, pentru secțiunea l; F - suprafața reactorului în secțiune; V - volumul catalizatorului; V_0 -

volumul total al amestecului de reacție care intră în reactor/unitatea de timp; c_0 - concentrația inițială a substanței reactante;

Viteza de reacție în secțiunea "l" va fi:

$$-\frac{dn}{dV} = \frac{d[V_0 c_0 (1-x)]}{dV} = V_0 c_0 \frac{dx}{dV} = c_0 \frac{dx}{d\tau'} \quad (2.20)$$

unde: $\tau' = V/V_0$ este o variabilă cu dimensiuni de timp denumită timp de contact. Pentru a caracteriza volumul amestecului de reacție care trece prin unitatea de volum a catalizatorului se folosește inversul timpului de contact $1/\tau' = V_0/V$, numită viteză volumară [ore^{-1}].

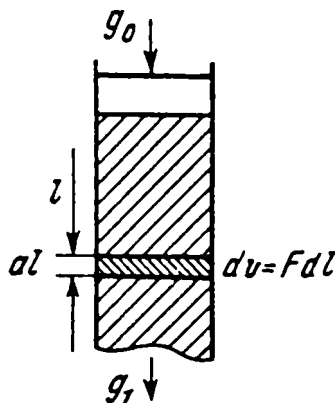


Figura 2.3 Schema zonei de reacție a reactorului cu deplasare totală

Pentru respectarea regimului de deplasare totală este necesar ca intensitatea transferului substanțelor reactante prin fluxul amestecului de reacție să depășească intensitatea agitării longitudinale, $I_R \gg I_{agit.}$ Pentru caracterizarea cantitativă introducem coeficientul efectiv de difuzie longitudinală D_{ef} . Intensitatea transferului prin fluxul de reacție este:

$$I_R = uc \quad (2.21)$$

unde u = viteza liniară a amestecului de reacție în reactor. Intensitatea agitării longitudinale este :

$$I_{agit.} = D_{ef} dc/dl \quad (2.22)$$

Analiza amestecului de reacție înainte și după stratul de catalizator permite să se determine variația gradului de transformare x în volumul catalizatorului V , pe durata timpului de contact τ' la o temperatură constantă în stratul de catalizator. Pentru determinarea activității catalitice, viteza de reacție nu trebuie să fie influențată de fenomenele de transfer de substanță și căldură la suprafața catalizatorului.

O influență importantă asupra vitezei de reacție pot avea și procesele de difuzie ale fluidelor în interiorul porilor granulelor de catalizator. Influența difuziei interne asupra vitezei de reacție se determină experimental pentru diferite dimensiuni ale granulelor. Măruntirea granulelor se face în scopul obținerii unor dimensiuni pentru care activitatea catalitică este optimă.

Pentru o măsurare corectă a activității catalitice o condiție necesară este menținerea constantă a temperaturii în întregul volum de reacție. Transferul de căldură într-un volum de reacție umplut cu catalizator granular se face în trei moduri:

- conductibilitate termică prin convecție (λ_K)
- conductibilitate termică a materialului de umplutură (λ_T)
- radiația între granulele de catalizator (λ_{rad})

Prin urmare, coeficientul efectiv de conductibilitate termică a volumului de reacție este $\lambda_{ef} = \lambda_K + \lambda_T + \lambda_{rad}$. Valoarea cea mai însemnată o prezintă λ_K care la presiune atmosferică are valoarea de $(0,5-1) \cdot 10^{-3} \text{ J/cm}\cdot\text{s}\cdot\text{k}$, iar λ_{rad} atinge o valoare apropiată când $T = 600\text{K}$.

Principalul avantaj al metodei dinamice este posibilitatea de a determina activitatea unui catalizator în condiții staționare. Dezavantajele sunt legate de imposibilitatea măsurării directe a vitezei de reacție și dificultatea realizării unui regim de deplasare totală. În cazul utilizării catalizatorilor granulari poate să apară așa numitul "efect de perete", care constă în creșterea vitezei fluxului reactant în vecinătatea pereților reactorului, datorită creșterii secțiunii libere a stratului granular al catalizatorului. Acest efect se reduce prin creșterea raportului dintre diametrul reactorului și dimensiunea granulelor.

B. Regimul hidrodinamic de amestecare perfectă [126, 127] - În acest caz, compoziția amestecului de reacție este practic aceeași în întregul volum al reactorului și este egală cu compoziția amestecului de produși care iese din reactor. În reactoarele moderne cu amestecare perfectă pe lângă condițiile staționare mai sunt îndeplinite condițiile:

$$\partial c_i / \partial l = 0 ; \partial T / \partial l = 0 \quad (2.23)$$

pe baza cărora aceste reactoare se mai numesc "fără gradient". Condițiile unei amestecări perfecte se realizează printr-o recirculație forțată a amestecului de reacție, utilizând pompe electromagnetice cu piston, palete sau cu membrană. Amestecul de reacție circulă pe un traseu în care sunt incluși: reactorul, rezistența de încălzire, pompa de recirculație și rotametrul (figura 2.4).

Intensitatea recirculației V_{rec} depășește de mai multe ori volumul V al amestecului de reacție proaspăt intrat în reactor, ceea ce conduce la o variație mică Δx a gradului de transformare la trecerea prin reactor a amestecului reactant. În întreg reactorul, temperatura și concentrațiile reactanților sunt identice și se denumesc concentrații și temperaturi active.

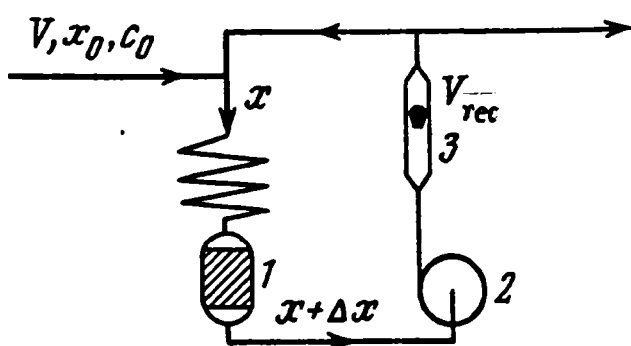


Figura 2.4 Schema de principiu a instalației în flux continuu pentru un reactor cu amestecare perfectă: 1-reactor; 2 - pompa de recirculație; 3 - rotametrul.

Viteza de reacție se calculează din micșorarea cantității de substanțe inițiale sau a produșilor din circuitul de recirculație, comparativ cu amestecul de intrare în reactor. Pentru o reacție simplă cu un grad de transformare al reactanților x_0 în amestecul inițial, iar în cel recirculat egal cu x , viteza de reacție

$$v = \frac{c_0 V_0 (x - x_0)}{V} = \frac{c_0 (x - x_0)}{\tau'} \quad (2.24)$$

corespunde compoziției la ieșirea din sistem. Activitatea catalitică pentru reacțiile catalitice eterogene se calculează după expresia:

$$a = \frac{c_0}{s} \frac{x - x_0}{\tau'} \quad (2.25)$$

După cum rezultă din expresia 2.24, în acest caz viteza de reacție poate să fie calculată în mod direct. Prin utilizarea mai multor timpi de contact τ și prin variația compoziției amestecului inițial se poate măsura viteza de reacție pentru diferite compoziții ale amestecului de reacție.

Studiul activității catalitice în condiții apropiate de amestecarea perfectă prezintă o serie de avantaje. Astfel în reactor se menține o temperatură constantă, chiar și pentru reacțiile cu un efect termic ridicat, datorită recirculației intense a amestecului de reacție și a gradului mic de transformare în stratul de catalizator. Viteza liniară ridicată a amestecului de reacție duce la înlăturarea efectelor de difuzie externă, dar difuzia internă poate fi înlăturată doar prin micșorarea dimensiunilor catalizatorului.

După cum s-a mai amintit, clasificarea reactoarelor dinamice se face după mai multe criterii, care de multe ori se suprapun între ele. Principalele tipuri de reactoare care vor fi descrise sunt cele în strat fix: reactoare integrale, diferențiale și în impuls cromatografic de reactanți.

Reactoare integrale

Pentru studiul reacțiilor în fază gazoasă se utilizează reactoare integrale, care sunt aparate continue sub formă de tuburi din sticlă sau metal (oțel inoxidabil, din Ni sau din Al) introduse în cuptoare tubulare. În laborator se utilizează cuptoare electrice tubulare cu tuburi interioare de porțelan neglazurat și cu spire electrice înfășurate în exteriorul acestora. Aceste cuptoare nu asigură o distribuție uniformă a temperaturilor și de aceea este avantajos să se folosească reactoare tubulare prevăzute cu o baie cu agent termic lichid, de exemplu topitură de azotat-azotit sau difenil-oxid.

O rezolvare simplă și eficientă pentru obținerea unui câmp de temperatură riguros izoterm este utilizarea reactoarelor de dimensiuni mici, cu diametre de 10-15 mm. Un astfel de reactor este alcătuit dintr-un tub 1 (figura 2.5) introdus într-un cuptor tubular 2. În partea inferioară, tubul este prevăzut cu un suport sub formă de sită sau placă perforată pe care se așează stratul de umplutură din material inert. Deasupra acestui strat de umplutură se află catalizatorul 5 sub formă de pastile, granule sau chiar pulbere. În continuare se așterne un nou strat de material inert, cu rol de a preîncălzi amestecul de reacție. Temperatura se controlează cu un termocuplu a cărui sudură 8 este plasată în centrul stratului de catalizator. Reactorul se montează vertical, iar reactanții se introduc în flux continuu prin partea superioară 10 și se elimină prin partea inferioară 11.

Menținerea unei valori precise a temperaturii este un aspect important al experiențelor cinetice. Dezvoltarea mijloacelor de automatizare oferă în prezent numeroase soluții pentru reglarea temperaturii. Alte aspecte importante ale experiențelor cinetice în regim dinamic sunt stabilizarea debitului, presiunii și compoziției fluidului reactant.

Pentru eliminarea efectelor de difuzie externă la studiul cineticii izoterme în reactoare integrale, diametrul granulelor de catalizator se alege în intervalul $1/5 - 1/8$ din diametrul tubului, iar lungimea stratului de catalizator și viteza de curgere a fluidului sunt alese în așa fel încât să fie exclusă influența amestecării longitudinale (criteriul $Pe > 600$).

Reactoare diferențiale

Reactoarele diferențiale sau fără gradient lucrează după principiul gradelor de transformare mici, dar după construcție și tehnica experimentării nu diferă de reactoarele integrale. De aceea în tratatele de specialitate sunt descrise mai în detaliu numai reactoarele cu recirculație sau cele cu amestecare internă cu flux continuu. Avantajul acestor două tipuri de

reactoare constă în faptul că pot lucra la grade de conversie ceva mai mari, iar produșii de reacție fiind în cantități mai apreciabile pot fi analizați cu metode fizico-chimice uzuale.

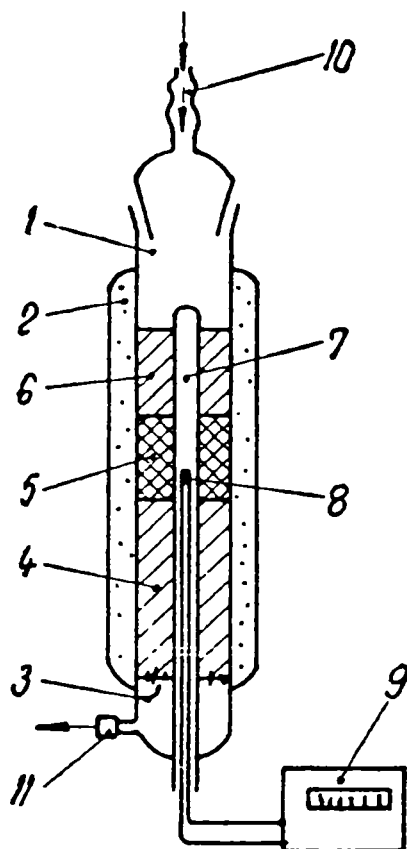


Figura 2.5 Reactor tubular cu flux continuu
1 - tub; 2 - cuptor; 3 - sită; 4 și 6 - material inert; 5 - strat de catalizator; 7 - teaca termocuplului; 8 - sudura termocuplului; 9 - potențiomtru; 10,11 - intrarea și ieșirea fluxului gazos

Studiul cinetic al reacțiilor catalitice eterogene în absența gradientilor de concentrație prin utilizarea reactoarelor cu flux continuu și recirculare a fost aplicat de Temkin și colaboratori [128].

În afară de reactoarele cu recirculație, ca reactoare fără gradient sunt utilizate reactoarele cu circulație internă sau cu agitator magnetic rotativ. În reactorul cu amestecare internă tip Korneiciuk (figura 2.6), amestecarea forțată a amestecului de reacție se efectuează cu ajutorul unui piston plasat în interiorul reactorului. Circulația gazelor prin stratul de catalizator într-un singur sens se asigură datorită unei supape montate în corpul pistonului și a unei de-a doua supape în partea îngustă a tubului reactorului. Viteza de circulație a gazului depinde de înălțimea la care se ridică pistonul și de frecvența de comutare a bobinei electromagnetice [129].

Avantajele reactoarelor cu amestecare internă constă în rapiditatea cu care intră în regim staționar, asigurând o distribuție constantă și stabilă a concentrației gazelor reactante precum și studiul cinetic al reacțiilor catalitice în prezența vaporilor de apă sau a unor substanțe puțin volatile. Un alt model de reactor fără gradient este reactorul cu agitator magnetic rotativ, format dintr-un corp de sticlă în care se găsește agitatorul construit dintr-un tub, de asemenea din sticlă (figura 2.7).

Avantajele acestui tip de reactor constau în deservirea lui simplă precum și în ușurința de a obține starea staționară. Printre dezavantaje se menționează spațiul de reacție relativ mare, ceea ce îngreuiază calculul reacțiilor cu mărire de volum sau al reacțiilor paralele.

Pentru obținerea unei omogenizări mai bune a câmpului de concentrații în interiorul reactorului, Carberry a propus o soluție interesantă, care constă în plasarea catalizatorului în nacele perforate fixate pe agitatorul rotativ, în interiorul camerei de reacție [130].

Dintre avantajele utilizării de reactoare diferențiale se pot enumera:

- prin cuplarea cu un dispozitiv de înregistrare se poate verifica dacă s-a ajuns la starea staționară, sau dacă catalizatorul s-a dezactivat pe parcursul funcționării;

- permite de asemenea să se controleze absența efectelor difuzionale, prin măsurarea vitezei de reacție prin debite crescătoare până la obținerea unui palier, precum și efectul transferului de căldură.

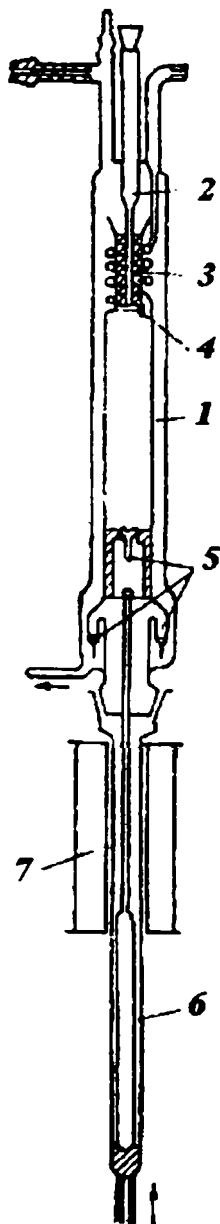


Figura 2.6 Reactor fără gradient cu circulație interioară

1 - corpul reactorului; 2 - mantaua termocuplului; 3 - catalizator; 4 - serpentină pentru luarea probelor; 5 - supape; 6 - piston; 7 - bobină de inducție.

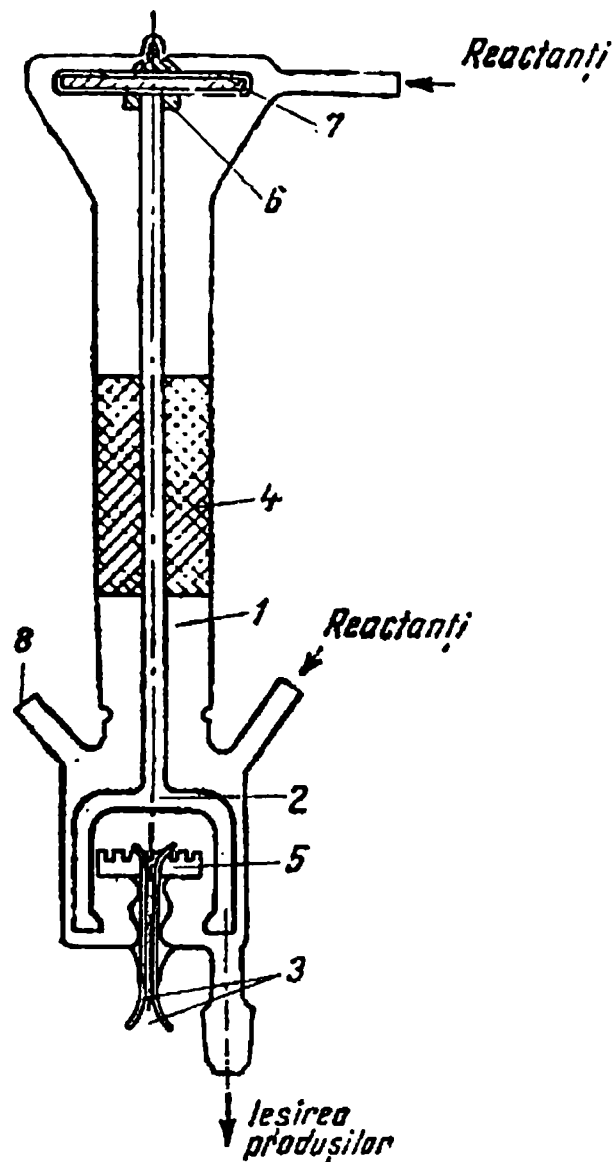


Figura 2.7 Reactor cu agitator magnetic rotativ

1 - corpul reactorului; 2 - agitator; 3 - termocupluri; 4 - lagăr din fluoroplast; 5 - suport pentru catalizator; 6 - suport din fluoroplast; 7 - tijă de oțel; 8 - racord de rezervă.

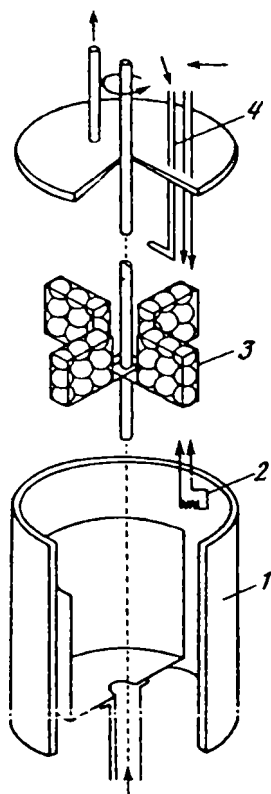


Figura 2.8 Schema reactorului Carberry
1- termostat; 2 – rezistență de încălzire; 3 – catalizator; 4 - termocuplu

Microreactoare cu impuls

Metodele cu impuls s-au utilizat inițial pentru determinarea rapidă a unor proprietăți catalitice, iar ulterior pentru studiul cineticii de reacție în condiții de lucru nestaționare a catalizatorilor. Deci metoda permite ca într-un timp scurt să se aprecieze activitatea relativă și selectivitatea unui număr mare de catalizatori, la diferite temperaturi, cu o mică cantitate de reactanți și la timpi de contact foarte mici [131].

Instalația propriu-zisă este formată dintr-un microreactor legat la o coloană cromatografică (figura 2.9). În tubul de reacție se introduc aproximativ 5 cm^3 de catalizator așezat pe o sită suport și aproximativ 5 cm^3 de material inert dispus la partea superioară în scopul preîncălzirii reactanților. Prin sistemul reactor-coloană cromatografică circulă, cu viteză constantă, un gaz purtător care poate să fie un gaz inert sau unul dintre reactanți. La intrarea în reactor se introduce un volum mic de reactant, de ordinul microlitrilor. Sistemul de introducere a probei trebuie să asigure o bună reproductibilitate în ce privește volumul reactantului și profilul concentrației acestuia în gazul purtător. Microreactorul este construit din sticlă, cuarț sau oțel inoxidabil și este încălzit electric.

După separarea pe coloana cromatografică, produșii de reacție ajung în coloana detectorului. În general sunt utilizate detectoare cromatografice bazate pe conductibilitatea termică a gazelor (catarometru), dar când este necesară o mai mare sensibilitate sunt folosite detectoare cu ionizare în flacără FID sau cu captură de electroni ECD. Dacă produșii de reacție se desorb lent de pe catalizator, iar concentrația acestora în gazul purtător este prea mică pentru a putea fi determinată cantitativ, sunt răciți în într-o trapă cu azot lichid.

Studiul proceselor chimice în microreactor decurge la fel ca în cazul reactoarelor dinamice cu flux continuu, prin măsurarea gradului de conversie al unuia dintre reactanți, în funcție de debitul, viteza spațială sau timpul de contact al fluxului de alimentare. La interpretarea datelor experimentale se ține seama de măsura în care reactanții se transformă în produși de reacție ceea ce depinde de timpul de staționare în zona de reacție. În general, timpul de reacție se

asimilează cu timpul spațial al gazului purtător (volumul zonei de reacție raportat la debitul volumetric al gazului), fapt acceptat numai dacă adsorbția reactanților pe suprafața catalizatorului este slabă și reversibilă. Astfel, chemosorbția ireversibilă a unor componente și "coxarea" catalizatorului complică interpretarea rezultatelor și de aceea în asemenea cazuri se impune o analiză completă a amestecului de reacție și întocmirea bilanțului de materiale. O asemenea comportare se observă la oxidarea unor hidrocarburi (ex: 2,3- dimetil butan) pe oxid de crom deșus pe alumină, la temperaturi sub 300°C. În acest caz se formează un strat superficial de cocs, constituit din hidrocarburi C₅ și C₆ chemosorbite ireversibil. Prin ridicarea temperaturii la 500-600°C, suprafața catalizatorului se eliberează datorită oxidării la CO₂ și apă.

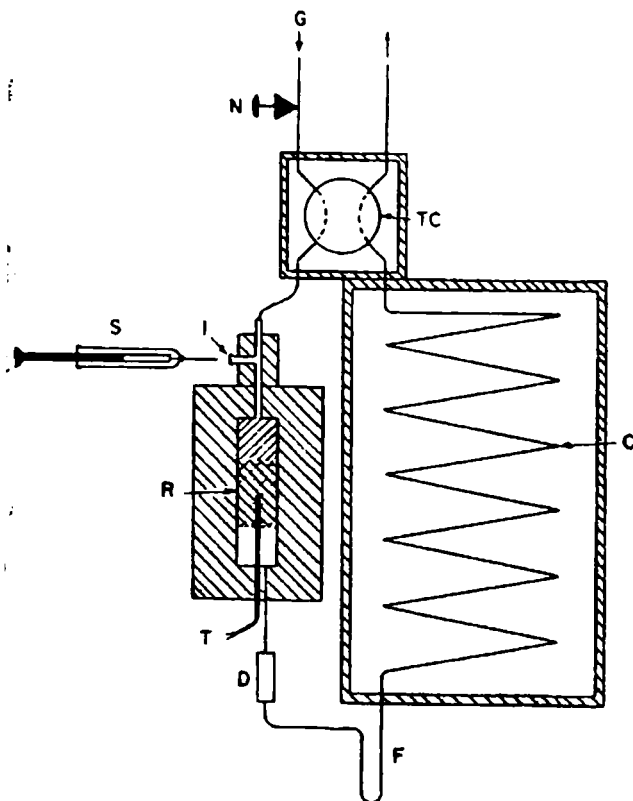


Figura 2.9 Microreactor catalitic cu impuls
C - coloana cromatografică; G - gaz purtător;
I - sept pentru introducerea probelor; N -
ventil; R - reactor; S - microsiringă; T -
termocuplu; TC - detector; D - uscător; F -
trapă de răcire.

Pe lângă problemele legate de exploatarea microreactorului mai pot să apară limitări și în privința separării produșilor de reacție pe coloana cromatografică. Obținerea unei analize detaliate a unui amestec de compuși cu un spectru larg de temperaturi de fierbere pe o singură coloană este aproape imposibil de realizat. De aceea în asemenea cazuri se folosesc mai multe coloane cu umpluturi și lungimi diferite în funcție de timpii de retenție ai compușilor studiați.

În ciuda acestor dificultăți, microreactorul cu impuls prezintă o serie de avantaje unice pentru studiul reacțiilor catalitice [132]:

- această metodă permite obținerea datelor cinetice în regim nestaționar, înainte ca procesele de la suprafața catalizatorului să ajungă în starea de echilibru și anume: analiza produșilor de reacție și în același timp selectivitatea catalizatorului studiat;
- se pot trage concluzii interesante privind ordinul de reacție, nu numai după variația gradului de transformare în funcție de timpul de contact, ci și după forma curbei de variație a cantității de produși de reacție în funcție de numărul de pulsuri;
- prin folosirea unei cantități mici de reactant se evită modificarea temperaturii în stratul de catalizator, chiar pentru reacții cu un efect exo sau endotermic important;
- prin introducerea succesivă în impuls a reactanților se poate urmări evoluția activității catalizatorului până la atingerea stării staționare.

2.2 Tipuri de reacții catalizate de heteropoliacizi. Cinetica și mecanismul reacțiilor

2.2.1 Multifuncționalitatea heteropoliacizilor

Un aspect interesant al compușilor de tip heteropoliacizi este natura lor multifuncțională, fiind utilizați atât în cataliza eterogenă cât și în cataliza omogenă la reacții acido-bazice și reacții redox. Proprietățile acide și redox ale acestor solide pot fi modificate și controlate prin selecția elementelor constituente ale anionilor. În urma modificării unor elemente conținute de anionul heteropoliacid se schimbă și proprietățile catalitice cu toate că structura de bază se păstrează, cu excepția unor mici modificări ale lungimilor de legătură. Proprietățile izostructurale ale heteropoliacizilor crează posibilitatea folosirii acestora în studii de inginerie moleculară și studii de cataliză teoretică.

La înțelegerea naturii acestor variații în proprietățile catalitice au contribuit unele studii teoretice asupra heteropoliacizilor. Din calcule semiempirice Huckel, a rezultat că sarcina negativă a oxigenului terminal al anionului este mai mare pentru molibden (ca atom metallic periferic) decât pentru wolfram [133-138]. În absența apei se consideră că interacțiunea dintre proton și atomii de oxigen terminali este de natură coulombiană. Prin urmare, în heteropoliacizii pe bază de molibden, protonul este mai strâns legat decât în cei pe bază de wolfram, ceea ce face ca în ultimul caz protonul să fie mai mobil și implicit mai acid. Aceste previziuni teoretice se confirmă pentru reacția de conversie a metanolului. Dacă reacția este catalizată de HPW produșii de reacție sunt hidrocarburi, în schimb HPM conduce la produși de oxidare.

De asemenea, calcule semiempirice Huckel au arătat că atomii de oxigen terminali ai anionului sunt mai strâns legați în cazul heteropoliacizilor cu molibden, ceea ce conduce la concluzia că heteropoliacizii cu molibden sunt mai eficienți decât heteropoliacizii cu wolfram în cataliza proceselor de oxidare. Toate aceste predicții teoretice au fost confirmate de rezultatele experimentale.

Catalizatorii HPA sunt studiați de multe colective de cercetare din întreaga lume datorită aplicațiilor potențiale în cataliza eterogenă și omogenă. Aplicații industriale în cataliza eterogenă a reacțiilor de oxidare sunt mai puține; astfel a fost introdus în Japonia procesul de oxidare a metacroleinei pe heteropoliacizi, iar în Germania există o fabrică pilot (compania Röhm) pentru oxidarea acidului izobutiric. În Franța există un consorțiu de industrii și universități care studiază aplicațiile catalitice ale HPA solizi mai ales pentru reacții de oxidare.

Conform Misono [65] reacțiile catalitice eterogene pe compuși de tip HPA se clasifică în trei grupe: reacții de suprafață (superficiale), reacții în volum (tip I sau în fază pseudo-lichidă) și reacții în volum (tip II) (figura 2.10).

Reacțiile superficiale aparțin catalizei eterogene obișnuite care se desfășoară pe suprafețe bidimensionale ale unor catalizatori solizi. În acest caz un rol important îl prezintă aciditatea superficială și proprietățile redox ale suprafeței. Acestui tip îi aparțin reacții ale moleculelor nepolare: izomerizarea butenelor, oxidarea CO_2 , aldehidei și metacroleinei.

În reacțiile în volum (tip I), activitatea catalitică se corelează cu aciditatea masei de catalizator, deoarece catalizatorii absorb reactanții și prin urmare reacțiile se desfășoară în volumul catalizatorului. Absorbția și desorbția are loc prin substituirea apei de constituție sau prin alungirea interdistanțelor atomice din polianion (nu este un proces de difuzie în micropori). Așadar HPA se comportă uneori ca o soluție concentrată, stare care a fost denumită "fază pseudolichidă" [139-142]. Reacțiile de acest tip sunt: conversia metanolului, deshidratarea etanolului și a 2-propanol etc.

Reacțiile în volum de tipul II se desfășoară astfel: protonii și electronii migrează rapid în volumul solidului făcând ca întregul volum să participe în ciclul redox, cu toate că oxidarea moleculelor reactante poate să aibă loc și pe suprafața catalizatorului. De exemplu la reducerea cu hidrogen a $H_3PW_{12}O_{40}$ formarea apei din protonii și oxigenul heteropolianionului are loc în întregul volum. De exemplu, reacții de acest tip sunt: oxidarea H_2 , oxidohidrogenarea acidului izobutiric și ciclohexenei.

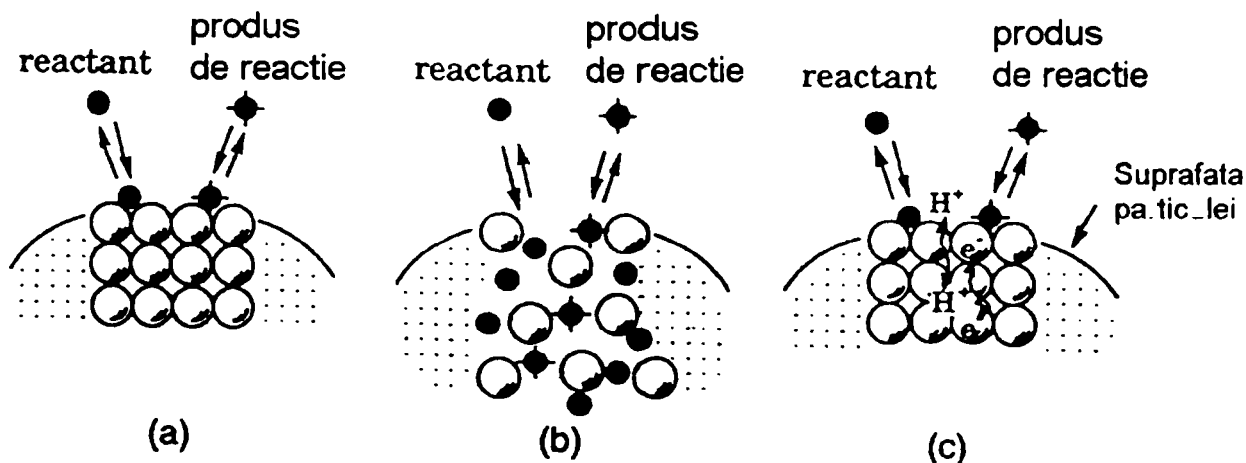


Figura 2.10 Cele 3 tipuri de cataliză eterogenă pentru catalizatorii de tip heteropoliacizi: a) reacții de suprafață; b) reacții în volum tip I; c) reacții în volum tip II [35].

Principalele reacții de oxidare, respectiv reacții acido-bazice studiate pe catalizatori de tip heteropoliacizi sunt prezentate în tabelul 2.2.

Tabel 2.2 Reacții redox și acido-bazice catalizate de heteropoliacizi

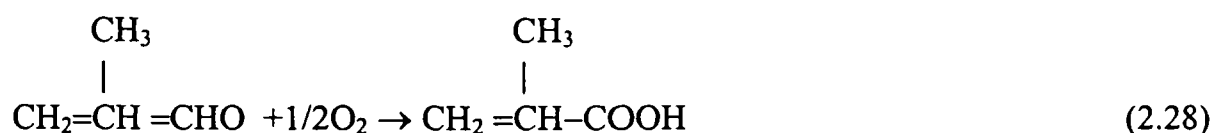
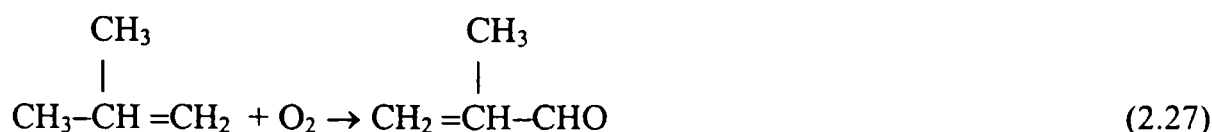
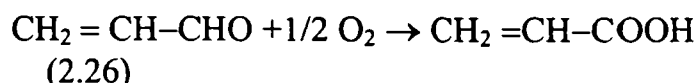
Nr. crt.	Reactant	Produsi de reacție principali	Tipul reacției
1	Acid izobutiric	Acid metacrilic	redox
2	Metacroleina	Acid metacrilic	redox
3	Acroleina	Acid acrilic	redox
4	Butan	Anhidrida maleica, Acid acetic	redox
5	Butadiena	Furan	redox
6	Metan	Metanol, Formaldehida	redox
7	Izobutiraldehida	Metacroleina, Ac.metacrilic și izobutiric	redox
8	Metanol	Formaldehida, dimetileter eter	Acido-bazică +redox
9	Etanol	Acetaldehidă, etena, eter etilic	Acido-bazică +redox

2.2.2 Procese de oxidare

Cea mai mare atenție a fost acordată de către cercetători reacțiilor de oxidare a metacroleinei și de oxidohidrogenare a IBA, dar în ultima vreme au apărut tot mai multe studii referitoare la oxidarea parțială a metanului.

Oxidarea acroleinei și metacroleinei la acid acrilic respectiv acid metacrilic

Unul dintre cei mai importanți polimeri este polimetilmetacrilatul a cărui monomer, metilmetacrilatul, a fost produs pînă acum din acetoncianhidrină. O nouă cale de obținere a acestui produs este metoda de oxidare în două trepte a izobutenei la acid metacrilic, metodă mult mai economică și mai puțin poluantă decît cea utilizată în trecut. Oxidarea acroleinei la acid acrilic, respectiv oxidarea metacroleinei la acid metacrilic are loc conform următoarelor ecuații:



Ecuția 2.27 reprezintă oxidarea izobutenei la metacroleină, iar ecuația 2.28 este oxidarea metacroleinei la acid metacrilic. Metilmetacrilatul se obține prin reacția acidului metacrilic cu metanol.

Heteropoliacizii și sărurile lor sunt folosiți pentru oxidarea metacroleinei la acid metacrilic. În aplicațiile industriale selectivitatea în acid metacrilic poate să atingă 80-85% la o conversie de 70-90% a metacroleinei în intervalul de temperatură de 540-620K. Activitatea și selectivitatea acestei reacții sunt determinate de cîțiva factori principali:

1) Compoziția heteropolianionului. Un catalizator mult utilizat este HPM care prezintă o activitate catalitică bună și o selectivitate relativ ridicată. Introducerea vanadiului pentavalent în locul molibdenului hexavalent modifică aciditatea și proprietățile redox și prin urmare crește activitatea catalizatorilor. Cea mai bună selectivitate o prezintă catalizatorul $\text{H}_{3+m}\text{PMo}_{12-m}\text{V}_m\text{O}_{40}$ unde $m=1$.

2) Suprafața specifică Molibdovanadofosfații sunt solide cristaline cu suprafață specifică mică, dar care poate fi mărită prin depunerea pe diferite suporturi. Prin această mărire a suprafeței se obțin catalizatori mai activi și mai selectivi pentru acidul metacrilic.

3) Cationii (contracationi) Heteropoliacizii au performanțe catalitice mai bune cînd o parte din protoni sunt înlocuiți cu K, Cs, Cu, etc. În cazul sării de cesiu $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ cele mai bune rezultate la oxidarea metacroleinei se obțin pentru $x = 2$. Un alt avantaj important rezultat în urma introducerii cationilor alcalini este creșterea stabilității termice a catalizatorilor heteropoliacizi [64].

Perotta și alții [143] au studiat oxidarea metacroleinei pe catalizatori oxidici micști Mo-P la care a adăugat diferiți cationi alcalini. Cele mai bune rezultate s-au obținut pe catalizatori cu rubidiu, datorită activității catalitice ridicate a molibdofosfatului de rubidiu față de sărurile de potasiu și amoniu. La 375°C, conversia metacroleinei este 85%, iar selectivitatea în acid metacrilic este 70%. Conversia acroleinei și metacroleinei pe catalizatori de tip $\text{H}_3\text{PW}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}$ crește cu valoarea raportului Mo/W [144]. Reducerea cu hidrogen a acidului 12-molibdofosforic conduce la reducerea a 2 atomi de Mo^{6+} la Mo^{5+} și încorporarea în HPA a doi protoni ceea ce conduce la compusul $\text{H}_5\text{PMo}_2^{\text{V}}\text{Mo}_{10}^{\text{VI}}\text{O}_{40}$. La temperaturi mai înalte se poate ajunge la $\text{H}_3\text{PMo}_2^{\text{V}}\text{Mo}_{10}^{\text{VI}}\text{O}_{39}$ și apă.

Goodenough și colab.[20, 73, 145, 146] au studiat mecanismul oxidării acroleinei pe catalizatori de tip $K_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ajungînd la următoarele concluzii:

- 1) Catalizatorii $K_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ sunt amestecuri multifazale de sare de potasiu și acid HPMo;
- 2) Activitatea catalizatorilor calcinați la $400^\circ C$ scade cu creșterea lui x , în schimb selectivitatea în acid acrilic atinge un maxim pentru $x = 2.5$. La conversii mari, selectivitatea scade pentru toți catalizatorii testați datorită oxidării totale a speciilor chemosorbite;
- 3) Cea mai înaltă selectivitate pentru $x = 2.5$ se datorează prezenței la suprafața particulelor de $K_3PMo_{12}O_{40}$ a unui strat izostructural epitaxial de acid HPM nedescompus și care furnizează aciditatea Brönsted;
- 4) La valori mici ale lui x , selectivitatea scade datorită creșterii concentrației în produși de descompunere ai acidului HPM care este instabil termic la $400^\circ C$;
- 5) Din spectre IR cu transformată Fourier rezultă că în procesul de oxidare sunt implicați atomii de oxigen care leagă între ele triadele compuse din octaedrii Mo-O-Mo mai degrabă decît oxigenul terminal.

Mecanismul oxidării metacroleinei a fost studiat în detaliu de Misono și colab. [147]. Cinetica reacției de oxidare este exprimată de următoarea relație:

$$v_r = k \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2=CH=CHO \end{array} \right]^{0.1-1} \cdot [O_2]^{0-0.2} \cdot [H_2O]^0 \quad (2.29)$$

Dacă se oprește introducerea oxigenului în fluxul de reactanți activitatea scade foarte mult, dar selectivitatea în acid metacrilic se păstrează constantă. Cantitatea de oxigen încorporată în produși după stoparea furnizării O_2 atinge în jur de doi atomi de oxigen/anion. Apare evident faptul că atomii de oxigen din rețeaua anionului Keggin sunt implicați în procesul de reacție. De asemenea, cum s-a mai arătat, prezența apei este benefică atît pentru activitatea cît și pentru selectivitatea procesului de reacție. Mecanismul de reacție propus a fost următorul:



Pentru prima etapă un rol important au proprietățile acide ale HPA, dar viteza de reacție nu depinde de aciditatea catalizatorilor. Etapa determinantă de viteză este dehidrogenarea intermediarilor de tip diol sau ester și nu etapa de reoxidare a catalizatorului. Aceste concluzii au fost confirmate de oxidarea metacroleinei pe HPA într-un reactor în puls cromatografic. Misono [147,148] a demonstrat diferența de comportare a metacroleinei respectiv IBA la reducerea $H_3PMo_{12}O_{40}$ în puls cromatografic. Testarea în microreactorul cu impuls s-a făcut la $300^\circ C$ prin introducerea de pulsuri succesive de MA respectiv IBA. S-a reprezentat grafic gradul de reducere a HPA în întregul volum în funcție de gradul de conversie al celor doi reactanți (figura 2.11).

Se remarcă descreșterea rapidă a gradului de conversie pentru metacroleină și scăderea mai lentă a conversiei acidului izobutiric. În primul caz, al oxidării metacroleinei, agenții redox sunt ionii de oxigen care migrează foarte încet din volumul catalizatorului, astfel că reducerea HPMo este posibilă numai la suprafață sau în apropierea acesteia și implicit conversia MA scade foarte rapid. Acest tip de reacție este de tip suprafață așa numit "surface-type". În cazul reacției de dehidrogenare a IBA, agenții redox sunt protonii și e^- , astfel că participarea întregului volum al catalizatorului la procesul de reducere face ca gradul de reducere a HPA pe sau în apropierea suprafeței să fie mai lent. Prin urmare, conversia IBA scade gradual, iar tipul de reacție este așa numitul "bulk-type II".

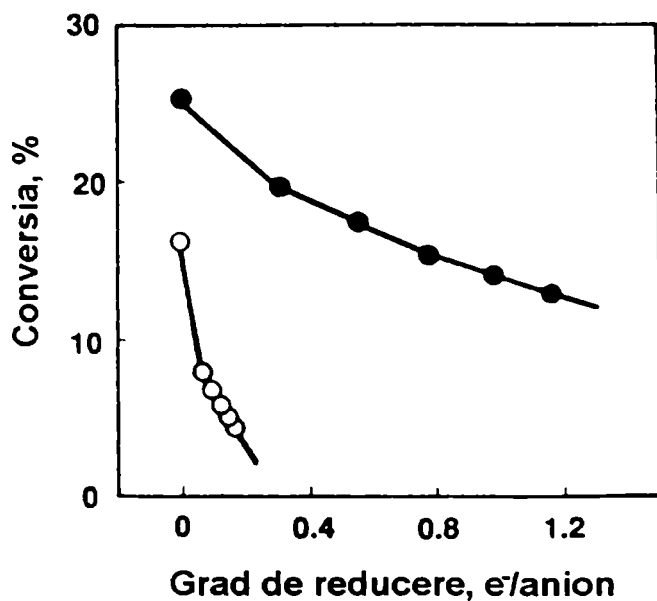


Figura 2.11 Reducerea HPMo la pulsuri succesive de IBA și MA la 300°C; o - metacroleina; • - IBA

Diferențe de comportare se întâlnesc și în cazul oxidării catalitice a H₂ respectiv CO a mai multor probe de Na₂PMo₁₂O₄₀ cu aceeași compoziție, dar cu suprafețe specifice diferite [148]. Viteza de reacție în cazurile când este implicat hidrogenul este independentă de suprafața specifică, pe când vitezele de reacție pentru CO sunt proporționale cu suprafața specifică. Se poate spune că oxidarea CO este o reacție de tip superficial, iar oxidarea hidrogenului este de tip reacție în volum.

Oxidarea izobutiraldehidei

Procesul de oxidare al izobutiraldehidei pe catalizatori HPA a fost mai puțin studiat în literatura de specialitate. Müller și Hoffman [149] care au utilizat un catalizator de tip H₅Mo₁₀V₂PO₄₀ la conversia IBAL au arătat că reacția catalitică eterogenă a IBAL la metacroleină poate fi caracterizată de un mecanism Eley-Rideal. S-a sugerat că ordinul de reacție este 1 atât pentru IBAL cât și pentru concentrația oxigenului din rețeaua solidului. Concentrația oxigenului în faza solidă nu depinde de temperatură, adică oxigenul din faza solidă este prezent ca oxigen de rețea. În ceea ce privește acetona s-a ajuns la concluzia că adsorbția reversibilă a acesteia poate fi descrisă de izoterma Langmuir.

Machek și colab. [150] au studiat oxidarea IBAL pe catalizatori oxidici Mo-V cu un raport Mo-V=4.7:1 depuși pe un suport de silice (Aerosil-Degussa), într-un reactor integral la o temperatură de reacție de 240°C. Conversia IBAL crește cu conținutul de oxigen din amestecul de reacție și cu timpul de contact. Principalii produși de reacție sunt: metacroleina, acetona și acizii metacrilic și izobutiric. Oxidarea pe catalizatori Mo-V se desfășoară după un mecanism redox în care etapa determinantă de viteză este reoxidarea catalizatorului de către oxigenul molecular.

Selectivitatea în metacroleină crește cu adăugarea H₂O în fluxul de reactanți pe când selectivitatea în acetonă scade în mod treptat. Vaporii de apă cresc numărul de centri activi Brönsted care accelerează desorbția acizilor și a aldehydelor formate în urma procesului de reacție. Reducerea cantității de acetonă cu creșterea adaosului de H₂O se poate explica prin blocarea centrilor activi responsabili de ruperea catenei de carbon a moleculei de IBAL.

Oxidehidrogenarea acidului izobutiric (IBA)

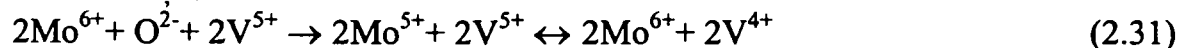
Printre primele lucrări care au tratat în detaliu oxidehidrogenarea în fază de vapori a acidului izobutiric au fost cele ale lui Akimoto și colab. [151-153] care au utilizat acidul 12-molibdofosforic și sărurile metalelor alcaline și alcalino-pământoase ale acestuia. Conversia IBA și cantitățile de acid metacrilic (MAA), propenă și CO_x cresc o dată cu înlocuirea protonului H⁺ cu cationii metalici.

În cazul 12-heteropolimolibdaților activitatea oxidativă a Mo^{6+} este asociată cu electronegativitatea și proprietățile acido-bazice ale atomilor metalici, și anume activitatea oxidativă a Mo^{6+} crește cu creșterea electronegativității cationilor. În procesul de oxidare, atomii Mo^{6+} se reduc la Mo^{5+} . Reoxidarea atomilor Mo^{5+} crește semnificativ cu descreșterea electronegativității cationilor și a heteroatomilor, adică energia de activare pentru reoxidarea Mo^{5+} este mai mică, când componenții catalizatorului (cationi și heteroatomi) sunt mai puțin electronegativi. Oxidarea catalitică a IBA este pusă pe seama exclusivă a oxigenului de rețea.

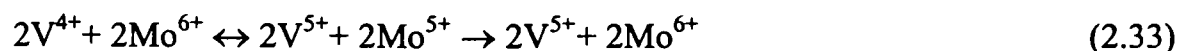
Autorii propun o schemă de reacție în care oxidehidrogenarea IBA are loc după un mecanism homolitic (fig. 2.12). Un centru acid Brønsted poate descompune o moleculă de IBA adsorbit, la propenă, CO_x și apă. De asemenea, IBA adsorbit poate fi dehidrogenat de către oxigenul de rețea și formează un intermediar, care printr-o dehidrogenare ulterioară conduce la formarea MAA. Când oxigenul de rețea de la suprafața solidului interacționează cu atomul de carbon C^* al intermediarului se formează acetona.

Intr-o altă lucrare [153] Akimoto și colab. au studiat proprietățile heteropoliacizilor cu anioni care conțin 2 atomi metalici adenzi și anume acidul molibdo-vanado-fosforic ($\text{H}_{3+n}[\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}]$ unde $n = 0, 1, 2$ și 3) și acidul molibdo-wolframofosforic ($\text{H}_3[\text{PMo}_{12-n}\text{W}_n\text{O}_{40}]$ unde $n = 0, 1, 2, \dots, 6$ și 12). Înlocuirea atomilor de molibden cu atomii de wolfram în HPA reduce proprietățile oxidative ale solidelor, datorită faptului că legătura W-O este mai puternică decât legătura Mo-O. De asemenea, atomii de W influențează tăria legăturii Mo-O.

Efectul atomilor de vanadiu la reducerea respectiv reoxidarea acizilor molibdovanadofosforici este înțeles ca jucând rolul de rezervor de electroni. Astfel, descreșterea gradului de reducere al $\text{H}_{3+n}[\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}]$ cu creșterea lui "n", în ciuda descreșterii potențialului redox al acizilor nu dovedește ipoteza că oxigenul de rețea legat de atomul de vanadiu sau vanadiul însuși ($\text{V}=\text{O}$ sau $\text{V}-\text{O}-\text{V}$) ar fi reduși de către IBA sau CO. Prin urmare, oxigenul de rețea care este redus de către IBA sau CO este oxigenul legat de atomii de molibden ($\text{Mo}^{6+}=\text{O}$ sau $\text{Mo}^{6+}-\text{O}-\text{Mo}^{6+}$). Gradul de reducere al HPVM de către IBA sau CO atinge un maxim pentru $\text{H}_4[\text{PMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}]$. Se consideră că acest rezultat neașteptat este cauzat de faptul că atomii de V^{5+} acționează ca un rezervor de electroni conform următoarelor ecuații:



În etapa de reoxidare, excesul de electroni al V^{4+} este furnizat oxigenului pentru a regenera ionul O^{2-} :



Proprietățile redox ale acizilor molibdovanadofosforici sunt în mod evident influențate de proprietățile redox ale ionului V^{5+} .

Studiile cinetice și de mecanism de reacție pe catalizatori de tip $\text{H}_{3+x}[\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}]$ unde $x=1-3$, au fost efectuate de către Emig și colab.[154-156]. Mecanismul de reacție acceptat pentru oxidehidrogenarea IBA este de tip homolitic propus pentru prima dată de Akimoto și colab.[151-153]. Interpretarea acestui mecanism a fost făcută conform ipotezelor emise de Misono [65] în legătură cu tipurile de reacții care se desfășoară la suprafața sau în volumul solidelor HPA.

Acidul izobutiric adsorbit formează un produs intermediar în urma dehidrogenării IBA de către oxigenul de rețea. Dehidrogenarea ulterioară a produsului intermediar duce la formarea MAA. Protonii și electronii extrași migrează ușor în volumul catalizatorului unde are loc formarea apei împreună cu oxigenul de rețea. Deci la formarea MAA nu se consumă oxigen din rețea în mod direct, dar oxigenul de rețea este necesar pentru formarea apei.

Această reacție este de tip reacție în volum. Intregul volum al solidului ia parte la reacție, chiar dacă moleculele reactante (IBA) sunt transformate în MAA la suprafața catalizatorului.

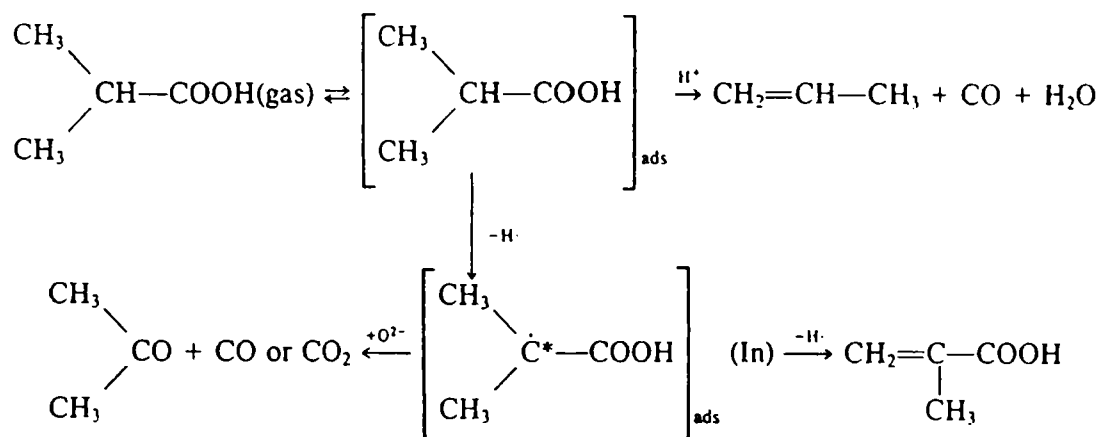


Fig. 2.12 Schema de reacție propusă pentru conversia IBA

Activitatea catalitică a HPA a fost pusă în legătură cu îndepărtarea apei de hidratare, proces compus dintr-o serie de reacții în fază solidă, în finalul căruia se formează MoO_3 [51]. Formarea acetonei din IBA reclamă atomi de oxigen superficiali, adică un mecanism de tip reacție de suprafață. Formarea MAA duce la extragerea protonilor și electronilor din catalizator.

Studiul oxidehidrogenării IBA pe catalizatorul $\text{H}_4[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]$ s-a făcut prin separarea procesului în cele două etape: reducerea și respectiv reoxidarea catalizatorului, în scopul creșterii selectivității în MAA [91, 156]. Din datele experimentale obținute în primele 20-30 minute ale timpului de reacție se observă o creștere a selectivității în MAA pentru procesul în două etape, în comparație cu procesul convențional. Conversia IBA și selectivitatea în MAA și acetone pentru procesul în două etape scad însă cu înaintarea reacției, datorită pierderii oxigenului de rețea din HPA. În schimb, selectivitatea în propenă crește datorită, pe de o parte creșterii presiunii parțiale a IBA și pe de altă parte datorită protonilor H^+ rezultați în urma formării MAA (etapa a II este mai lentă decât etapa I) care au rol de centri acizi Brönsted.

Din studiul cinetic pentru oxidehidrogenarea IBA în 2 etape rezultă că formarea MAA și acetonei este descrisă de modelul Mars-van-Krevelen, iar formarea propenei este descrisă de o funcție putere. Procesul de reoxidare poate fi descris în analogie cu modelul Mars-van-Krevelen dar ordinele de reacție trebuie să fie variabile pentru a rezulta erori cât mai mici.

Valoarea estimată pentru raportul dintre numărul de moli de oxigen de rețea și masa catalizatorului $N_{\text{tot}}/m_{\text{cat}}$ conduce la concluzia că din fiecare unitate Keggin pot fi extrași 1.06 atomi de oxigen, ceea ce este în concordanță cu datele experimentale conform cărora reducerea catalizatorului este de aproximativ $2e^-$ /unitate Keggin.

2.2.3 Reacții catalitice de tip acido-bazice

Heteropoliacizii și în special acidul 12-wolframofosforic (HPW) sunt acizi puternici cu proprietăți catalitice favorabile pentru reacții de tip acido-bazice. Activitatea catalitică a heteropoliacizilor în stare solidă prezintă următoarea ordine:



care este în concordanță cu tăria heteropoliacizilor în soluție. Activitatea HPW este mult mai mare decât a acizilor solizi tipici (ex.: alumosilicagel), pe când activitatea HPM este comparabilă cu cea a zeolitelor de tip Y și a alumosilicagelului.

În general, activitatea catalitică foarte bună a heteropoliacizilor este pusă în legătură cu aciditatea acestora și cu mobilitatea mare a protonilor. De asemenea, natura fazei pseudolichide a heteropoliacizilor este importantă pentru reacții organici polari deoarece toți protonii din volumul solidului pot participa la actul catalitic [64, 65].

Conversia metanolului pe heteropoliacizi pe bază de W

Reacția de conversie a CH_3OH la hidrocarburi este un proces studiat în special pe zeoliți din familia ZSM-5. Alături de zeoliți au început să fie utilizați și alți catalizatori cu proprietăți acido-bazice, în speță heteropolioxometalați [157]. În cazul acestor catalizatori, selectivitatea este puternic influențată de natura metalului adend (W, Mo, Si, B).

Catalizatorii cei mai selectivi sunt cei pe bază de wolfram, dar heteropoliacizii cu molibden sunt de asemenea activi pentru acest proces. Interesant de remarcat este faptul că natura heteroatomului central are o influență mult mai mică asupra proprietăților catalitice pentru conversia metanolului. Intervalul de temperatură optim pentru conversia metanolului pe acidul 12-wolframofosforic este $325\text{-}400^\circ\text{C}$. La temperaturi mai joase se formează hidrocarburi superioare, pe când la temperaturi mai mari se formează în principal metan.

În cazul unor timpi de contact reduși principalul produs de reacție este dimetil-eterul (DME), iar conversia metanolului este de peste 80%. Cu creșterea timpului de reacție, cantitatea de DME scade, în timp ce cantitatea de hidrocarburi crește foarte mult.

În intervalul de temperatură $350\text{-}450^\circ\text{C}$, heteropoliacidul $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ trece în forma sa anhidră fără a se descompune. Highfield și Moffat [158] au arătat că metanolul nu poate dislocui apa de cristalizare din rețeaua HPW. În consecință temperatura de reacție trebuie să fie suficient de înaltă ca protonii din volumul HPA să nu fie împiedicați de către apa de cristalizare, să participe la reacție. Condițiile de calcinare și tratamentele preliminare aplicate catalizatorilor influențează de asemenea proprietățile catalitice ale procesului de conversie a metanolului. Temperatura optimă pentru tratamentul preliminar este 350°C iar gazele inerte utilizate sunt heliul sau hidrogenul. Tratamentul în aer nu este recomandat deoarece se produce oxidarea anionului și îndepărtarea protonilor din rețeaua HPA.

Sărurile heteropoliacizilor sunt active catalitic pentru reacția de conversie a metanolului la hidrocarburi. Următoarele săruri ale acidului 12-wolframofosforic au fost studiate în reacția de conversie a CH_3OH : B, Na, Mg, Al, Ca, Ni, Cu, Zn și Zr [159]. Cu excepția sării de Na, conversia metanolului se apropie de 100% la 250°C pentru celelalte săruri. Pe sărurile mai puternic acide (Zn, Mg, Al, Zr și B) se produc cantități mai mari de hidrocarburi.

Cantitățile cele mai însemnate de hidrocarburi sunt cele de tip C_4 care cresc pe măsură ce aciditatea sărurilor crește, ex: $\text{Al} > \text{Zn} > \text{B}$. Cu alte cuvinte, cantitatea de C_4 va crește cu descreșterea sarcinii pe atomii de oxigen din structura HPA (aciditatea Brønsted este invers proporțională cu sarcina atomilor de O din heteropoliacid).

Sărurile heteropoliacizilor conțin aproape întotdeauna protoni reziduali datorită cărora acești compuși prezintă o aciditate Brønsted. Aciditatea dată de protonii reziduali depinde de natura cationilor introduși.

Stabilitatea termică a sărurilor HPA este superioară acizilor din care provin, astfel sarea de amoniu a HPW are un interval de stabilitate între $300\text{-}500^\circ\text{C}$ [160]. Suprafața specifică a sării de amoniu a HPW este $150\text{ m}^2/\text{g}$ deci mult mai mare decât a acidului HPW. Adsorbția hidrocarburilor pe HPW respectiv $(\text{NH}_4)\text{PW}$ diferă foarte mult: propena și butena se adsorb ireversibil pe sarea de amoniu pe când adsorbția acestora pe HPW este parțial reversibilă.

Sarea de amoniu a HPW este un catalizator mai eficient decât HPW pentru conversia metanolului la hidrocarburi. Cantitatea totală de hidrocarburi C₁-C₅ este 76,9% în cazul sării de amoniu, respectiv 32,4% în cazul utilizării HPW, la o temperatură de reacție de 350°C. Principalii produși de reacție obținuți pe catalizatorul HPW sunt olefinele iar pe sarea de amoniu sunt parafinele (în special butan) deși se formează și o mică cantitate (2-2,8%) de etilenă.

Conversia metanolului pe heteropoliacizi pe bază de Mo

Oxidarea metanolului este o reacție potrivită pentru studiul funcțiunilor acidă respectiv redox a heteropoliacizilor. După cum s-a amintit, conversia metanolului pe acidul 12-wolframofosforic conduce la obținerea de hidrocarburi, pe când principalii produși de reacție pe HPM sunt produși de oxidare.

Reacția de oxidare a metanolului poate conduce la obținerea unei game variate de produși funcție de catalizatorul utilizat, temperatura de reacție, gradul de conversie și presiunea parțială a reactanților. Principalii produși de reacție amintiți în literatură [161] sunt: formaldehida, CH₂O, dimetil-eterul CH₃OCH₃, formiat de metil HCOOCH₃, metilal (CH₃O)₂CH₂ și oxizii de carbon.

Conform schemei din figura 2.13 oxidarea metanolului se desfășoară prin două tipuri principale de reacție: reacții de oxidare (cu aport de oxigen molecular sau furnizat de rețeaua catalizatorului), respectiv reacții de dehidratare (fără oxigen molecular). Cu excepția dimetil-eterului care se formează printr-un mecanism de deshidratare bimolecular, toți ceilalți produși de reacție rezultă în urma a cel puțin unei etape de oxidare. Prin urmare, selectivitatea în dimetil-eter (reacție de deshidratare) conferă caracterul acid al catalizatorului în cadrul general al comportării oxidare-dehidratare a catalizatorului utilizat.

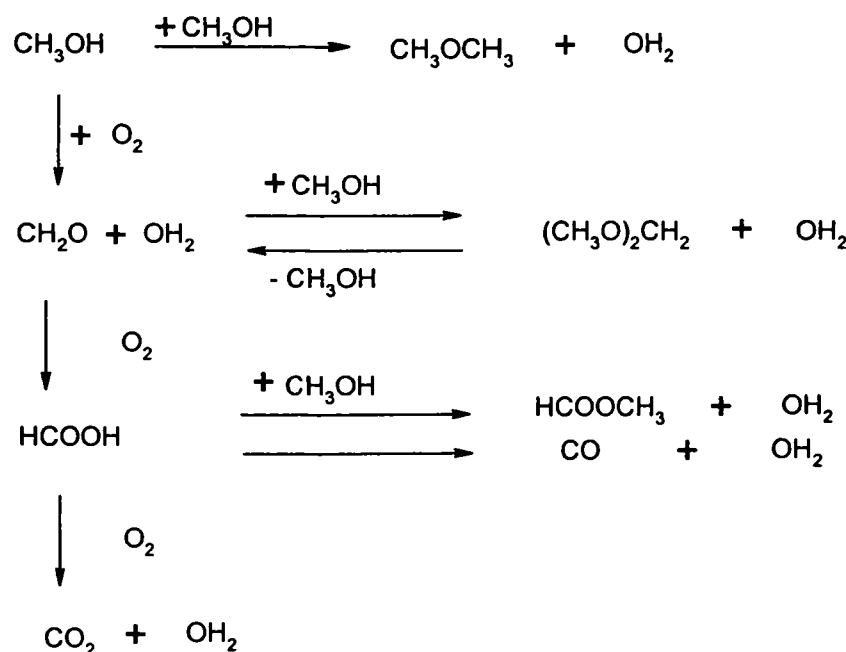


Figura 2.13 Tipuri de reacții la oxidarea metanolului

Din reprezentarea unei diagrame a produșilor de reacție în funcție de caracterul acido-bazic al centrilor activi se disting trei zone:

- formarea dimetil-eterului necesită caracter puternic acid
- oxizi de carbon necesită caracter puternic bazic
- produși de oxidare blândă necesită caracter bifuncțional acido-bazic.

Structura Keggin este în general stabilă pentru experimente catalitice derulate în intervalul 230-250°C. Descompunerea termică a compușilor duce la pierderea acidității Brönsted și la formarea oxizilor componenți. Prin intermediul reacției de oxidare a metanolului se pot caracteriza modificările structurale care au loc la descompunerea termică. Astfel, după descompunerea heteropoliacizilor, formarea dimetil-eterului se întrerupe în beneficiul produșilor redox care se formează pe centrii oxidativi de la suprafața oxizilor nou formați [95].

Din datele de spectrometrie IR rezultă că până la 300°C spectrul acidului molibdosilicic $H_4SiMo_{12}O_{40}$ rămâne neschimbat, iar comportarea catalitică este în principal de natură acidă (cea mai mare selectivitate o prezintă dimetil-eterul) [95]. După descompunerea structurii Keggin selectivitatea în dimetil-eter scade foarte mult, pe când ceilalți produși de reacție sunt mai puțin afectați (selectivitatea $(CH_3)_2O$ este 72% la 250°C și scade la 14% la 320°C). Principalul produs de oxidare al metanolului este $CH_2=O$ a cărei selectivitate crește de la 12% (250°C) la 60% (320°C). Această evoluție este pusă pe seama pierderii acidității Brönsted a centrilor acizi ai $H_4SiMo_{12}O_{40}$ o dată cu descompunerea și trecerea în MoO_3 și SiO_2 , lucru care accentuează încă o dată rolul protonilor în reacțiile de deshidratare

Rolul protonilor a fost pus în evidență și pe o serie de catalizatori de tip $H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O_{40}$ [162]. Viteza reacției de oxidare a CH_3OH depinde de numărul de protoni ai unității Keggin. Prin creșterea numărului de atomi de V care substituie Mo se obține o creștere a activității catalitice totale prin creșterea numărului de centrii acizi Brönsted și o creștere a selectivității în produși.

O comportare asemănătoare s-a observat la acidul molibdosilicic depus pe silice pentru grade de acoperire sub 0.6x monostrat teoretic. Pentru grade de acoperire mici (~ 0.1 monostrat) activitatea catalitică totală și selectivitatea în dimetil-eter scad foarte rapid. Această comportare se poate explica prin atragerea puternică a protonilor Keggin de către grupările hidroxil HO^- ale silicei cu formare de specii OH_2^+ . Prin urmare, până la 0.2 monostrat protonii sunt parțial reținuți de grupările OH_2^+ , astfel scăzând posibilitatea protonării metanolului și implicit a formării produșilor intermediari ai dimetil-eterului respectiv ai produșilor de oxidehidrogenare ($CH_2=O$ și $(CH_3O)_2CH_2$). La grade de acoperire mari, acidul molibdosilicic este depus pe suprafața suportului sub formă de agregate multistratificate, ceea ce face ca doar protonii HPA care vin în contact cu silicea să interacționeze cu grupările OH ale acesteia. Ceilalți protoni sunt disponibili pentru reacție (ca și în cazul HPA nesuportat) și conduc în principal la formarea dimetil-eterului.

Mecanismul procesului de conversie al CH_3OH propus pe seama calculul cuantochimice (metoda MNDO semiempirică) de către Serwicka și colab. este prezentat în figura 2.14 [104]. Pe baza interacțiunilor HOMO-LUMO, mecanismul molecular de interacțiune al CH_3OH cu anionul Keggin a fost detaliat prin mai multe etape. Primele trei etape sunt comune atât pentru reacția acidă cât și pentru reacția de tip redox.

Prima etapă constă în atacul electrofilic al unui proton din unitatea Keggin la oxigenul metanolic a cărui orbital 2p contribuie cu 70% la HOMO al metanolului (config.I).Complexul intermediar format în etapa II este metanolul protonat $CH_3OH_2^+$ cu legătura C-O alungită și cu o sarcină pozitivă mărită la atomul de carbon. Etapa a III-a constă în atacul nucleofilic al unei perechi de electroni neparticipanți ai unui atom de oxigen în punte din UK la atomul de carbon din complexul $CH_3OH_2^+$ având ca rezultat ruperea legăturii C-O și formarea grupării metoxil și a unei molecule de apă.

Obținerea formalhidei din gruparea metoxil necesită extragerea unui proton și reducerea catalizatorului cu 2 electroni. Atacul electronilor neparticipanți ai unui oxigen în punte O_b la gruparea metoxil slăbește legătura C-H și conduce la extragerea protonului de către O_b (config. IV). Transferul a 2 e^- la catalizator se produce prin sistemul π carbon-oxigen

și reprezintă etapa de reducere propriu-zisă a solidului (config. V). Electronii reducători introduși în heteropolianion ocupă LUMO ai acestuia (LUMO este de antilegătură față de legătura Mo-O_b) ceea ce duce la slăbirea respectiv ruperea legăturii cu desorbția finală a CH₂=O.

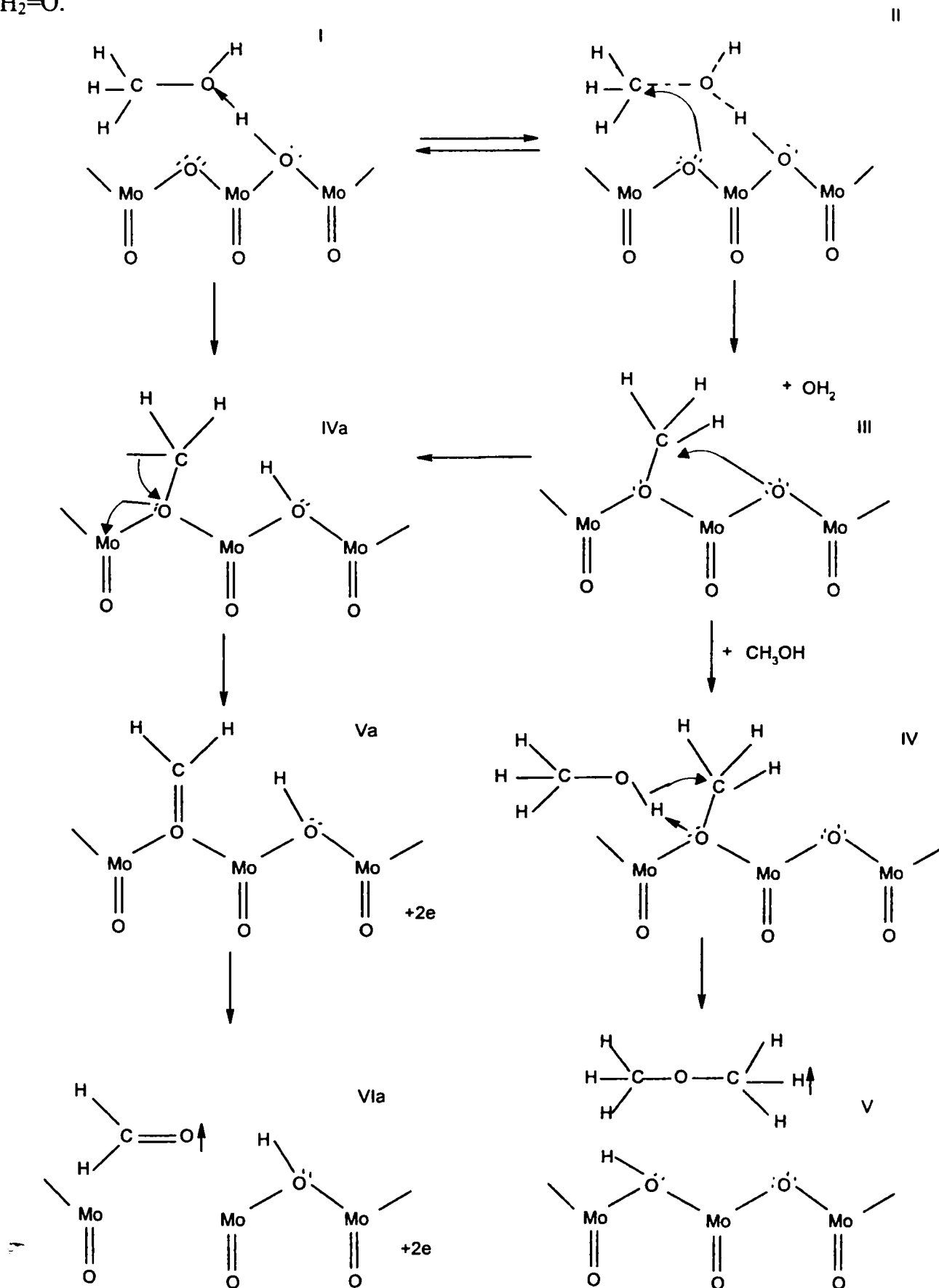


Figura 2.14 Mecanismul reacției de oxidare catalitică a metanolului pe heteropoliacizi cu structura Keggin

Reacțiile I-Va se desfășoară pe centrul acizi ai catalizatorului și duc la formarea dimetileterului (DME). Reacția dintre gruparea metoxil (interm. III) și o moleculă de metanol necesită ruperea unei legături C-O a unuia dintre reactanți. Autorii sugerează că ruperea legăturii C-O din gruparea metoxil se produce datorită caracterului de antilegătură LUMO al grupării metoxil față de legătura C-O, pe când LUMO al metanolului nu prezintă un asemenea caracter de antilegătură. Hibridizarea sp^3 a oxigenilor în punte duce la o orientare înspre exterior a grupului metil și a electronilor neparticipanți care interacționează cu cea mai apropiată moleculă de CH_3OH .

Prin urmare, o rută posibilă pentru formarea DME este atacul nucleofilic al oxigenului din gruparea metoxil la hidrogenul metanolic, respectiv atacul oxigenului metanolic la carbonul metoxil conform configurațiilor IVa și Va. Dimetileterul se poate forma și prin reacția a două grupări metoxil vecine, cu îndepărtarea unui oxigen în punte din rețeaua Keggin. Acest proces de formare DME este posibil la temperaturi mai înalte [163, 164].

Conversia etanolului pe heteropoliacizi pe bază de Mo

În general se consideră că reacția de conversie a etanolului este o reacție catalitică acidă cu formare de eter etilic și etenă pe centri activi acizi (deshidratare) dar și o reacție redox cu formare de acetaldehidă pe centri activi redox (dehidrogenare) [165, 166]. Se consideră că diferența de reactivitate a alcoolilor depinde de măsura în care moleculele acestora pot să penetreze în volumul catalizatorilor. În general cea mai mare conversie o prezintă metanolul deoarece în special la presiuni parțiale mari moleculele de CH_3OH pătrund mai ușor în volumul catalizatorului decât alcoolul.

A. Bielanski și alți [165] au studiat conversia etanolului pe catalizatori de tip $H_{3+x}[PMo_{12-x}V_xO_{40}]$ unde ($x = 0-3$) într-un microreactor în puls cromatografic la $240^\circ C$. La această temperatură heteropoliacizii anhidri (H_3 , H_4 și H_5) sunt stabili termic, pe când H_6 încep să se descompună. Producții de reacție detectate au fost: eter etilic, etenă, acetaldehidă, alcool nereacționat și în unele cazuri acid acetic (în urme). În toate cazurile, suma produșilor de reacție plus alcoolul nereacționat este mai mică decât cantitatea de alcool introdusă în reactor, lucru care demonstrează că alcoolul este parțial absorbit (ireversibil) de către catalizatori utilizați. Cantitatea de alcool absorbită ireversibil scade în seria H_3-H_6 , și anume după 22 pulsuri numărul de molecule C_2H_5OH per UK sunt: 0,337; 0,302; 0,288; respectiv 0,241. Capacitatea de adsorbție a acestei serii de catalizatori este mult mai mică decât pentru $H_3PW_{12}O_{40}$ (la temperatura camerei este de 6,2 molecule per UK).

Principalul produs de reacție este eterul etilic care se formează pe centrul acizi Brönsted. Cantitatea de eter crește cu numărul de pulsuri până la atingerea unui maxim, după care se menține la un nivel constant. Ceilalți produși de reacție sunt: etena care se produce tot pe centrul Brönsted și acetaldehida care se formează pe centrul activi redox. Spre deosebire de $H_3PW_{12}O_{40}$ (unde nu se observă formarea acetaldehidei) în molibdovanadofosfați prezența centrilor redox se datorează unei mai bune reductibilități a acestor compuși.

Pentru caracterizarea activității catalitice a solidelor s-au luat în considerare ultimele 5 pulsuri. În seria H_3-H_5 activitatea catalitică totală descrește, lucru neașteptat deoarece cu creșterea concentrației în vanadiu crește numărul protonilor și aciditatea Brönsted, și implicit ar trebui să crească și activitatea reacțiilor de tip acido-bazic. Din datele prezentate de autori rezultă că selectivitatea în eter se menține constantă în seria H_3-H_5 (eterul se formează la suprafața cristalitelor de heteropoliacid) ceea ce indică faptul că suprafețele specifice și concentrația superficială a centrilor acizi sunt similare. Descreșterea activității totale este pusă pe seama descreșterii cantității de etenă și acetaldehidă. Etena se formează pe centrul acizi din

volumul catalizatorului, scăderea cantității acesteia fiind rezultatul penetrării limitate a moleculelor de alcool în volumul catalizatorului odată cu creșterea tăriei legăturilor dintre UK ale acizilor anhidri în seria H₃-H₅. O comportare similară prezintă și acetaldehida, ceea ce demonstrează că aceasta se formează de asemenea în volumul solidului,

Mc Monagle și Moffat [67] au studiat comportarea catalitică a sărurilor de amoniu și alchil amoniu ale acizilor 12-wolframo și 12-molibdofosforic în reacțiile de conversie ale metanolului și etanolului.

Principali produși de reacție ai etanolului pe săruri de amoniu și tetrametilamoniu ai HPM sunt: etilena, etanul și acetaldehida. Cantitățile produșilor de reacție variază semnificativ în funcție de condițiile de pretratament ale catalizatorului. În general, se preferă activare în hidrogen la temperaturi 350°C, caz în care produsul de reacție principal este etilena. Tratamentul preliminar în flux de aer a catalizatorului conduce la scăderea cantității de etilenă și etan dar la o creștere însemnată în acetaldehidă (produs de dehidrogenare).

Selectivitatea în etan crește cu concentrația reactantului (etanolului) și cu scăderea timpului de contact. Prezența etanolului este necaracteristică pentru o reacție de deshidratare/dehidrogenare a etanolului, lucru care poate fi explicat prin mecanismul hidrogenării secundare a etilenei formate în primul stadiu. Astfel, etilena (provenită din deshidratare) și hidrogenul (de la dehidrogenarea la acetaldehidă) sunt disponibili din reacțiile primare.

Pentru sarea de amoniu NH₄PMo temperatura de reacție are efecte importante asupra selectivității în produși de reacție: la temperaturi de 250°C principalul produs este acetaldehida. Cu creșterea temperaturii de reacție selectivitatea în acetaldehidă scade iar selectivitatea în etilenă crește foarte mult, lucru valabil și pentru conversia totală a etanolului care crește cu temperatura de activare.

Deshidratarea alcoolilor (metanol, etanol, 1-propanol și 1-butanol) s-au studiat pe săruri ale acidului 12-wolframofosforic (CaPW, BaPW, SrPW și MgPW) de către Saito s.a [167, 168]. Temperaturile de testare într-un reactor cu flux continuu au fost: 225, 240 și 250°C. În cazul etanolului, principalii produși de reacție obținuți pe CaPW sunt etilena și eterul. Activitatea catalitică totală crește cu înaintarea reacției atingând o stare staționară după aproximativ 3h, fără ca raportul selectivităților etilenă/eter să se schimbe semnificativ (figura 2.15). Sarea de Sr prezintă o comportare asemănătoare, pe când sărurile de Mg și Ba ating starea de staționaritate aproape instantaneu.

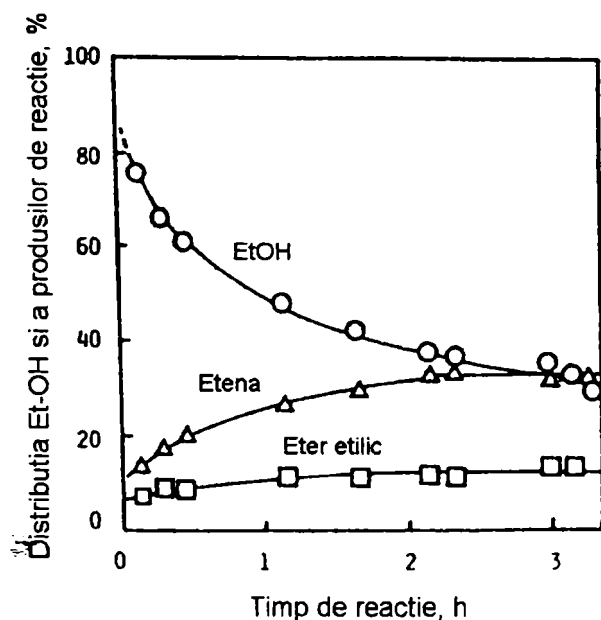


Figura 2.15 Variația produșilor de reacție la deshidratarea etanolului pe sarea de calciu a HPW în funcție de durata reacției la 250°C

Conversia etanolului pentru cele patru săruri prezintă următoarea ordine a selectivității: Ba>Ca>Sr>Mg. Din reprezentarea vitezei de reacție pentru etenă și eter în

funcție de concentrația etanolului rezultă că viteza de formare a eterului este de ordinul doi, iar a etilenei de ordinul 0 (față de presiunea parțială a EtOH).

Reactivitatea relativă a alcoolilor tratați crește în ordinea butanol > propanol > etanol > metanol la presiuni parțiale mici. La presiuni parțiale mari ordinea reactivității se inversează, fapt care este pus în legătură cu existența fazei pseudo-lichide a catalizatorilor.

În figura 2.16 se prezintă desfășurarea reacției de deshidratare a Et-OH, dacă după atingerea stării staționare se întrerupe fluxul de etanol spre reactor în cazul catalizatorului BaPW. Întreruperea debitului de Et-OH produce o cădere bruscă a cantității de eter și o scădere graduală a producerii etenei. Explicația constă în existența a două tipuri de molecule de Et-OH : un tip de Et-OH chemosorbit, legat chimic de un centru acid și respectiv un Et-OH adsorbit fizic. Ambele tipuri de Et-OH contribuie la formarea eterului, iar etena se formează doar din etanolul chemosorbit. Modelul de reacție propus presupune că pe măsură ce Et-OH chemosorbit se transformă în produși de reacție acesta este completat de etanolul adsorbit fizic care se comportă ca un "rezervor". După ce toată cantitatea de etanol adsorbit fizic s-a consumat în urma reacției sau prin desorbție, rămâne Et-OH chemosorbit din care se formează etena încă 20-25 minute după întreruperea furnizării etanolului. În acest caz viteza reacției de formare a etenei este de ordinul 1 în raport cu etanolul chemosorbit, iar viteza reacției de formare a eterului etilic este de ordinul 1 atât pentru Et-OH chemosorbit cât și pentru cel adsorbit fizic, adică per total de ordinul 2.

Gradul de absorbție crește pentru alcoolii în ordinea MeOH>EtOH>PrOH>BuOH și este funcție de polaritate și volumul moleculei. Metanolul este cel mai ușor absorbit în rețeaua solidului, iar numărul de centrii disponibili pentru deshidratarea metanolului este mai mare decât pentru BuOH, lucru valabil în special la presiuni parțiale mari. Din curbele dependenței vitezei de dehidratare a alcoolilor în funcție de concentrația alcoolilor rezultă că pentru propanol și butanol se cuplează două efecte: pe prima regiune a curbei la presiune mică este o dependență de tip Langmuir, iar la presiuni mari este de tip parabolă. Dependența de tip parabolă se întâlnește des la absorbția substanțelor polare pe heteropoliacizi.

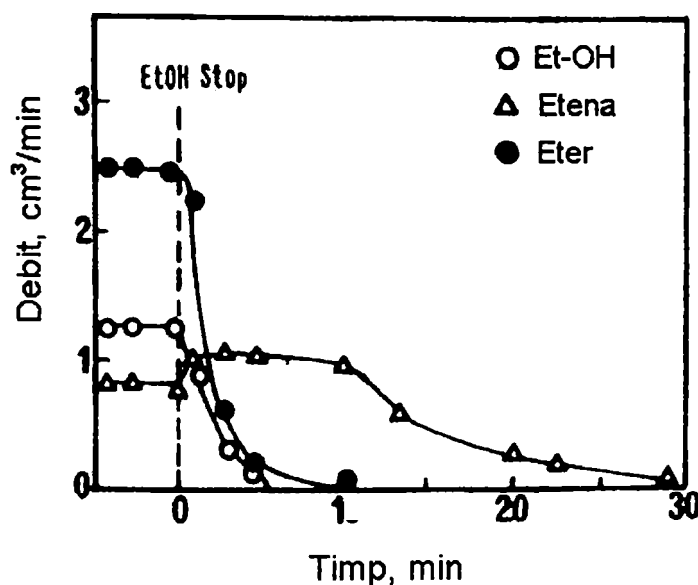


Figura 2.16 Evoluția cantităților de produși de reacție după oprirea fluxului de Et-OH pentru catalizatorul BaPW

Din aceste considerente rezultă că la presiuni parțial mici, reacția catalitică este de suprafață, iar la presiuni mari devine importantă așa zisa cataliză în "fază pseudo-lichidă".

Absorbția alcoolilor crește în prezența apei, ceea ce explică creșterea activității aparente a conversiei alcoolilor cu înaintarea în timp a reacției. Din punct de vedere matematic cataliza în faza pseudo-lichidă prezintă o analogie cu cataliza pe particule poroase. Modulul Thiele Φ_s se poate scrie:

$$\Phi_s = (R^2/D) r_{abs} (1/C_s) \quad (2.35)$$

unde: r_{abs} - viteza de reacție observată pe unitate de volum de catalizator (implică și efectul de difuzie); R- raza particulei; D- difuzia efectivă; C_s - concentrația reactantului la interfața cu faza solidă (sau faza pseudo-lichidă)

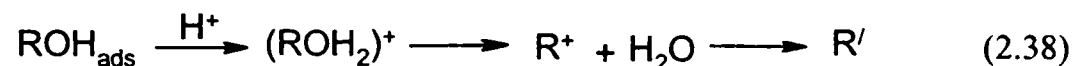
Raportul $R^2/D=830$, $r_{abs}=4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \text{ s}$ și $C_s=3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ iar valoarea rezultată $\Phi_s=1,2$. Factorul efectiv de difuzie rezultat este 0.9, valoare care indică faptul că reacția este controlată cinetic, dar totuși difuzia este prezentă. Se consideră că procesul de difuzie influențează viteza de reacție globală, în acest caz, apa care se produce în timpul reacției reduce rezistența transferului de masă și implicit crește viteza de reacție.

Creșterea activității catalitice în timp se poate pune și pe seama faptului că apa produsă în timpul reacției ia parte la formarea centrilor acizi Brönsted (mai activi decât centrii Lewis pentru reacțiile de deshidratare).

Este unanim acceptat că procesul de deshidratare a alcoolilor se desfășoară pe direcții de reacție paralele pentru a forma eter și etilenă.



Formarea eterului are loc după un mecanism bimolecular care implică alcoolul activat chimic respectiv alcoolul adsorbit fizic, iar formarea olefinei se desfășoară după un mecanism unimolecular conform schemei următoare:

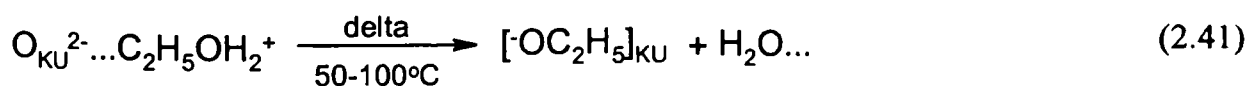
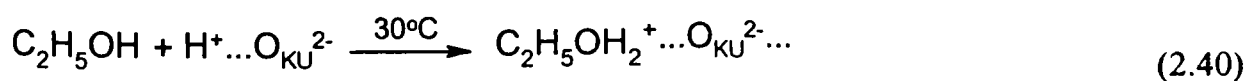


Prin urmare, formarea eterului este proporțională cu cantitatea de alcool adsorbit fizic care prezintă o dependență de ordinul doi față de presiunea parțială a etanolului. Formarea etilenei este proporțională cu cantitatea de ROH_2 care este independentă de presiunea fazei gazoase dar este legată de proprietățile puternic acide ale catalizatorului HPA.

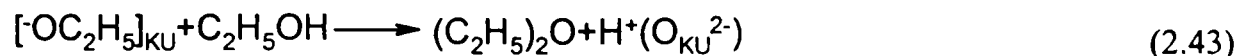
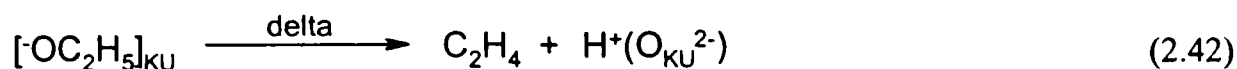
Acest mecanism se confirmă din studiul deshidratării EtOH pe sarea de bariu a HPW. [168]. Interacțiunea etanolului cu acidul HPW s-a studiat și prin spectroscopia PAS-FTIR [169] în domeniul de temperatură 25-150°C. După curățirea suprafeței la 350°C și expunerea solidului în mediul de etanol timp de câteva ore la 30°C se adsorb aproximativ 6 molecule de EtOH per unitate Keggin. Dacă curățirea suprafeței se efectuează la 30°C, se adsorb doar 4 molecule de EtOH per unitate Keggin sau 1.3 per H^+ . Modificările în spectrul PAS-FTIR în urma operațiilor de curățire a suprafeței, absorbției Et-OH (exces) și apoi evacuare (vacuum) sunt similare cu cele corespunzătoare metanolului.

Prin analogie cu CH_3OH , se remarcă formarea unui complex intramolecular $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ care rămâne absorbit ireversibil pe suprafața catalizatorului (chiar după evacuare la 150°C, 2h), pe când backgroundul spectrului PAS este atribuit interacțiunilor intermoleculare de tipul $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ \dots \text{OC}_2\text{H}_5$. Bilanțul de materiale arată că o cantitate semnificativă de etanol rămâne absorbită pe catalizator ($\sim 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{KU}$).

În mod evident, descompunerea etanolului începe cu protonarea acestuia urmată de deshidratare (prin ruperea legăturii C-O) și etilarea concomitentă a solidului conform ecuațiilor.



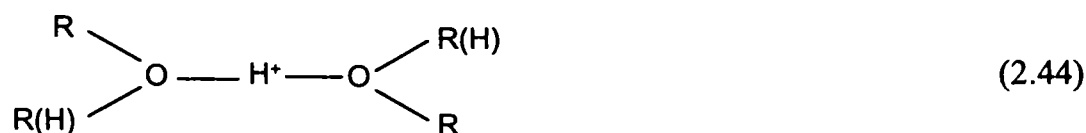
Procesul este similar cu cel descris pentru metanol [104, 163, 164] și sugerează că alchilarea catalizatorului este o etapă intermediară importantă în deshidratarea alcoolilor. Următoarele etape ale ciclului catalitic cuprind una sau amândouă dintre următoarele reacții:



În acest caz, producerea olefinei este favorizată datorită desfășurării mai facile a reacției (mecanism unimolecular), dar și îndepărtării mai eficiente a celei mai mari părți din etanolul adsorbit fizic sau chemosorbit prin evacuare, înainte de generarea intermediarului alcoxid.

Activitatea catalitică și selectivitatea pot fi dirijate printr-un control judicios al tăriei centrilor acizi. Astfel, formarea olefinei este favorizată de prezența centrilor acizi slabi, pe când centrii acizi puternici facilitează formarea intermediarilor alchil, care conduc ulterior la creșterea catenei la C₃, C₄ prin reacția ulterioară cu olefina. Dezactivarea catalizatorului ca urmare a carbonatării poate fi controlată prin limitarea numărului de centri puternic acizi (prin schimbători de ioni sau otrăvire selectivă).

Formele în care este absorbit Et-OH pe HPW, structura și transformările termice ale acestora au fost studiate prin spectrometria IR [170]. Spectrul IR al H₃[PW₁₂O₄₀] · nC₂H₅OH prezintă o bandă largă la 1630 cm⁻¹ în cazul absorbției a 9 molecule de Et-OH. Această bandă se deplasează la 1527 cm⁻¹ când molecule scade la 6 Et-OH per anion Keggin. Se consideră că banda de la 1527 cm⁻¹ este caracteristică pentru speciile dimer protonate.



unde R = C₂H₅

Prezența speciilor dimer protonate a fost confirmată de studii RMN. Picurile de la δ=16.6 ppm (CH₃) și 65.7 ppm (CH₂) sunt atribuite monomerului protonat C₂H₅OH₂⁺, iar semnalele de la δ=14.3 ppm și 82.1 ppm se datorează grupării etoxil C₂H₅O⁻. Speciile dimer protonate [(C₂H₅OH)₂H⁺] au fost detectate la δ=17.2 ppm respectiv 61.9 ppm pentru HPW·6C₂H₅OH.

În urma încălzirii la 150°C rămân doar picurile caracteristice speciilor etoxil C₂H₅O⁻. Pe baza datelor IR, Moffat și colab. [169] susțin formarea grupării izopropil în cursul desorbției termice a Et-OH de pe HPW. Această afirmație este infirmată de către K.Y.Lee și colab. [170] deoarece este puțin probabilă formarea grupării izopropil ca specie singulară deoarece este un compus de descompunere-polimerizare a etanolului. Pe baza datelor anterioare, autorii au propus o schemă a desorbției termice a Et-OH absorbit pe H₃[PW₁₂O₄₀] (figura 2.17).

Misono și colab. au studiat deshidratarea etanolului pe diferiți heteropolicompuși în corelație cu proprietatea de "fază pseudolichidă" a acestora [171]. Autorii au observat o dependență neobișnuită între presiunea reactantului (etanol) și viteza de reacție și selectivitatea reacției de deshidratare a etanolului pe catalizatori H₃[PW₁₂O₄₀] · nH₂O (S_{spec.}=5 m²/g), respectiv Cs_{2.5}H_{0.5}[PW₁₂O₄₀] · nH₂O (S_{spec.}=114 m²/g). Această dependență s-a explicat

pe baza formării acestei faze pseudolichide, fază în care cantitatea de etanol absorbit se modifică în funcție de presiunea Et-OH.

În cazul acidului $H_3[PW_{12}O_{40}]$, vitezele de formare ale eterului și etilenei prezintă următoarea dependență față de presiunea Et-OH: la început vitezele de reacție cresc cu presiunea etanolului (ordin de 0.5-0.8), iar după atingerea unui maxim (pentru eter acest maxim se atinge la presiuni mai mari decât pentru etilenă), vitezele scad foarte mult cu creșterea presiunii. Această dependență de presiune este diferită față de alte solide cu caracter acido-bazic ($SiO_2-Al_2O_3$, Al_2O_3), iar activitatea catalitică a HPW este de 100 de ori mai mare decât în cazul $SiO_2-Al_2O_3$.

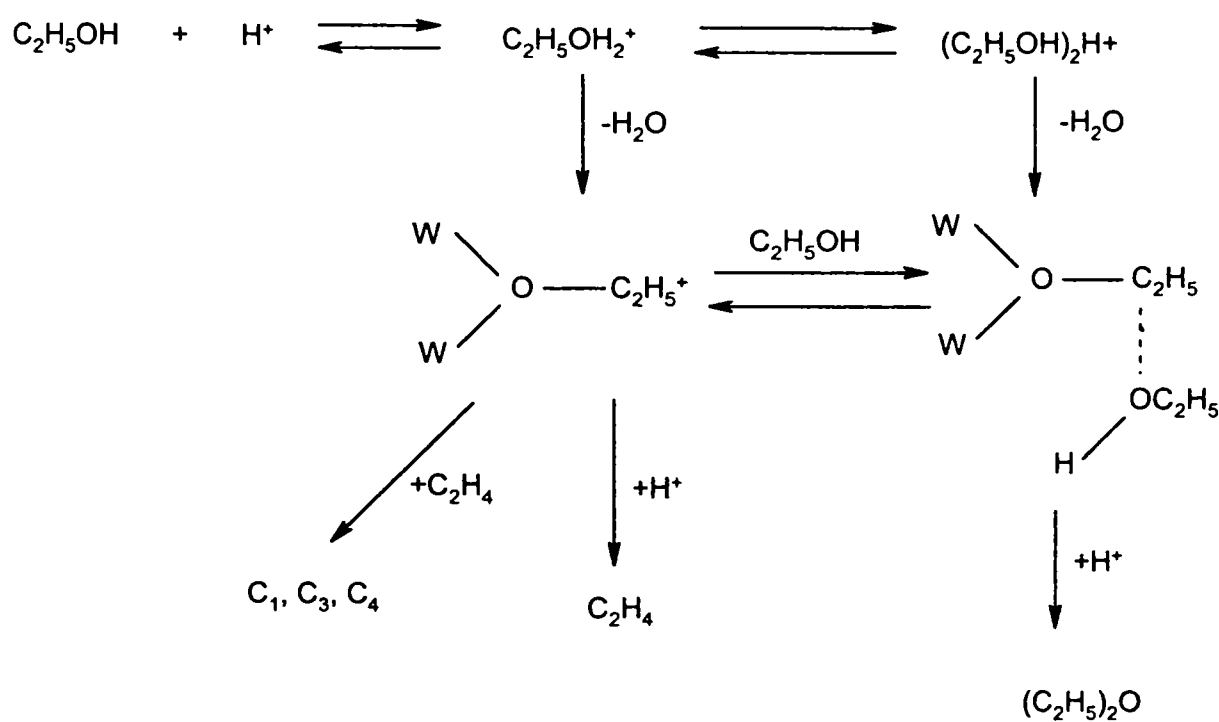


Figura 2.17 Schema reacției de desorbție termice a Et-OH absorbit pe $H_3[PW_{12}O_{40}]$

Evoluția cantității de etanol absorbit în condiții de reacție arată că cu creșterea presiunii parțiale a Et-OH de la 0.4 la 60 Kpa, numărul moleculelor de alcool absorbit per anion Keggin crește de asemenea de la 0.4 la 8 molecule/anion. Aceste cantități corespund la de 4 pînă la 80 ori o acoperire monostrat (sau de 20-400 de ori suprafața polianionilor) ceea ce demonstrează că majoritatea moleculelor Et-OH sunt absorbite în volumul catalizatorului.

Cantitatea de etanol absorbit variază corespunzător cu modificările vitezelor de reacție ale eterului și etilenei. Deoarece etena se formează dintr-o moleculă de Et-OH, iar eterul din 2 molecule Et-OH, etena se va forma preferențial la rapoarte mici etanol:protoni în fază pseudolichidă, iar formarea eterului va fi favorizată de rapoarte mai mari.

Schlogl și colab. au studiat conversia etanolului și a metanolului pe catalizatorii $H_4[PMo_{11}VO_{40}] \cdot nH_2O$ (HPVM) respectiv $Cs_2H_2[PMo_{11}VO_{40}] \cdot nH_2O$ în corelație cu proprietățile redox (cicluri reducere-reoxidare) ale acestora investigate în paralel și prin metoda DRS UV-VIS [172]. În prima etapă de reducere a catalizatorilor are loc conversia Et-OH în absența oxigenului molecular (doar oxigen de rețea). Principalii produși de reacție sunt: etena, dietileterul și acetaldehida. Conversia etanolului pe cei doi compuși este mai mare decât în cazul conversiei metanolului, în schimb în reacția Et-OH se observă o dezactivare mai pronunțată (reactivitate mai mică a Et-OH față de metanol).

Selectivitatea în etenă este în jur de 70% pentru ambii catalizatori la începutul procesului. Pe catalizatorul HPVM selectivitatea în etenă scade după aproximativ 50 min la 60-62 % și se menține apoi constantă timp de 3h. Selectivitatea în acetaldehidă pe HPA se menține constantă (~20%) pe toată durata procesului, în timp ce selectivitatea pe CsPA crește după 50 min de la 20% cât era inițial la aproximativ 40%. Selectivitatea în dietileter se menține constantă (~15%) pentru ambii catalizatori pe toată durata procesului.

În etapa de reoxidare selectivitatea etenei pe HPA descrește ($S_{t=0} \sim 45\%$ la $S_{t=3h} \sim 38\%$) pe când selectivitatea în acetaldehidă (oxidare selectivă) crește cu durata procesului (de la 45 la 50% după 3h). Selectivitatea în dietileter se menține aproximativ constantă (~10%) pe toată durata procesului de reoxidare în cazul ambilor catalizatori.

Datele testelor catalitice au fost corelate cu măsurătorile spectroscopiei UV-VIS (DRS) "in situ" ale alcoolilor etilic și metilic în cursul procesului de reducere a celor doi catalizatori. Astfel la începutul procesului de reducere, conversia etanolului scade în cazul ambilor catalizatori, iar în paralel intensitatea benzii IVCT (inter-valence-charge-transfer) de la 660 cm^{-1} (HPA) și respectiv 690 cm^{-1} (CsPA) precum și valoarea E_g^* (energia aparentă a benzii interzise) cresc ca urmare a creșterii gradului de reducere a solidelor.

Benzile IVCT cresc în intensitate și prezintă o lărgire pronunțată, fapt care relevă că solidul este în stare redusă pe durata procesului catalitic. Deplasarea benzilor LMCT (ligand-metal charge transfer) spre frecvențe mai mici în urma procesului de reducere denotă o posibilă deformare (alterare) geometrică a anionilor Keggin. Spectrele UV-VIS pe durata procesului de reoxidare prezintă o descreștere a benzilor ICVT pe măsura înaintării reacției (reoxidare) fără a atinge nivelul inițial al intensității benzilor. Prin urmare, procesul de reducere-reoxidare nu este complet reversibil pentru cei doi catalizatori utilizați.

Reactivitatea sărurilor acide de cesiu ale acidului molibdovanadofosforic precum și rolul cationului Cs^+ au fost investigate în reacția de oxidare a etanolului [173]. Sărurile de tipul $\text{Cs}_n\text{H}_{4-n}[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]$ cu $0 \leq n \leq 4$ au fost preparate prin precipitare din HPVM și cantități stoichiometrice de Cs_2CO_3 .

Cantitatea produșilor de reacție (etena, eterul etilic și acetaldehida) este dependentă de conținutul de cesiu al sărurilor respective. Astfel, pentru Cs_n cu $n < 3$ conversia Et-OH atinge valoarea cea mai mare (60%) la $n=2.5$ ca apoi să scadă la 40% pentru $n=3$. Selectivitățile în etenă și eter etilic cresc între $n=2$ și $n=3$, pe când selectivitatea în acetaldehidă scade ceea ce demonstrează că în acest interval predomină cataliza acidă comparativ cu oxidarea catalitică. În schimb la $n > 3$ selectivitatea în acetaldehidă crește spectaculos atingând 100% la $n > 3.5$ și la o conversie de 38% a Et-OH. În intervalul $n=2.5-3$ selectivitățile sunt: $S_{\text{etena}}=60\%$, $S_{\text{eter}}=20\%$ și $S_{\text{acetaldehida}}=25\%$. De asemenea, în acest interval aciditatea suprafeței este mult mai mare decât pentru compușii cu $n < 2.5$, ceea ce confirmă că în acest interval predomină cataliza acidă.

Oxidarea alcoolilor primari la aldehide este în general catalizată de către catalizatori bazici, chiar dacă mecanismul sau rolul centrilor activi bazici este încă controversat. Astfel, nu este clar dacă pe un centru bazic se generează un ion alcoxid (prin extragerea unui H^+ din gruparea OH a alcoolului) sau extragerea H^+ are loc dintr-un ion alcoxid format anterior. Există opinii care afirmă necesitatea centrilor activi acizi chiar și pentru hidrogenarea alcoolilor. Bazicitatea suprafeței sărurilor de Cs a fost examinată prin adsorbția CO_2 . Cantitatea de CO_2 adsorbit crește de la $\sim 350 \mu\text{mol CO}_2$ pentru $n=3$ la $\sim 450 \mu\text{mol CO}_2$ pentru $n=3.25$, adică speciile de Cs formate la suprafață sunt mai bazice dacă $n > 3$. Selectivitatea ridicată în produși de oxidare (acetaldehida) a etanolului pe sărurile acide de Cs ale HPVM cu $n > 3$ a fost atribuită bazicității superficiale a speciilor de cesiu. Autorii susțin că acesta este primul studiu care prezintă aplicațiile catalitice ale heteropolicompușilor bazici [173].

2.3 Efectul suportării asupra performanțelor catalizatorilor. Metode de determinare a efectelor de suport.

2.3.1. Catalizatori oxidici suportați

În urma depunerii pe un suport structura moleculară a fazelor oxidice active depuse se modifică față de structura oxidului propriu-zis. Proprietățile diferite ale fazelor active depuse conferă proprietăți catalitice superioare catalizatorilor oxidici suportați față de catalizatorii nesuportați. Prin urmare, catalizatorii oxidici suportați reprezintă o nouă clasă de catalizatori cu structură moleculară și proprietăți catalitice deosebite față de catalizatorii propriu-zisi [174].

Multitudinea de stări moleculare a fazei active pe suprafața unor suporturi se identifică cu ajutorul diferitelor tehnici de investigație: spectroscopie IR și Raman, RMN, XPS, EXAFS, TPR, microscopie electronică, etc.

Catalizatorii oxidici depuși pe suport sunt utilizați în industria de prelucrare a petrolului, industria petrochimică și în tehnologii catalitice de protecție a mediului [175].

Oxidul de vanadiu depus pe diferite suporturi

Dintre catalizatorii oxidici depuși pe diferite suporturi se evidențiază V_2O_5 , care a devenit un sistem model datorită multitudinii de studii de literatură axate pe caracterizarea moleculară a centrilor activi redox de la suprafața oxidului de vanadiu.

Centrii activi redox din monostratul de V_2O_5 depus pe un suport pot fi reduși și reoxidați în mod alternativ pe durata ciclului catalitic. Diferitele structuri ale V_2O_5 pot fi reduse la V^{3+} sau V^{4+} și apoi reoxidate la V^{5+} [176].

Proprietățile catalitice ale oxidului de vanadiu depus pe suport depind de următorii factori:

- gradul de acoperire al stratului de oxid V_2O_5 depus;
- tipul suportului oxidic;
- diferite adaosuri (modificatori);
- tipul reacției catalizate.

Gradul de acoperire Din analiza Raman "in situ" rezultă că V_2O_5 depus pe suport prezintă două specii diferite de oxid de vanadiu: centrii redox care prezintă o dezordine avansată, respectiv, centrii redox cu o dezordine moderată. Influența acestor tipuri de centri activi este foarte importantă pentru reacțiile catalitice. Influența gradului de acoperire a V_2O_5 depus pe bioxid de titan a fost studiată pentru reacția de oxidare a metanolului [177]. Pentru a obține selectivitate mare în formaldehidă (98%) și pentru a limita transferul de masă și căldură, reacția a fost dirijată spre conversii reduse ale metanolului (< 10%). Activitatea catalitică a reacției de oxidare a CH_3-OH prezintă o variație liniară cu creșterea concentrației de V_2O_5 la suprafața catalizatorului, ceea ce arată că la procesul de oxidare participă ambele tipuri de centri redox ai V_2O_5 (figura 2.18). Reacția se desfășoară cu viteze comparabile pe cele două tipuri de centri activi.

O reacție catalitică importantă este reducerea selectivă a NO_x cu amoniac pe catalizatori V_2O_5 depuși pe suport. Spre deosebire de reacția de oxidare a CH_3-OH , activitatea catalitică a reacției de reducere a NO_x nu variază liniar cu gradul de acoperire al suprafeței cu V_2O_5 . Astfel, activitatea catalitică crește exponențial cu gradul de acoperire pînă la obținerea unui monostrat de V_2O_5 la suprafața suportului, ceea ce sugerează că cele două tipuri de centri activi redox ai V_2O_5 participă cu viteze diferite la procesul de reducere. Această reacție se

desfășoară preferențial pe centrii redox cu o dezordine moderată, datorită afinității moleculei bazice de NH_3 pentru protonii asociați acestor tipuri de centri activi.

Un proces care se aplică la scară industrială pe catalizatori $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ este oxidarea o-xilenului la anhidrida ftalică [178]. În cazul unui grad de acoperire mic a V_2O_5 , pentru a atinge o conversie de 60% este necesar ca reacția să se desfășoare la temperaturi mari. În această reacție de oxidare, o acoperire completă monostrat este esențială deoarece pe TiO_2 se produce o oxidare totală a o-xilenului la CO_2 și H_2O . La grade de acoperire mai mari decât cele corespunzătoare pentru un monostrat ($\text{V}_2\text{O}_5 > 2\%$ gr.) apar cristalite V_2O_5 , care sunt mult mai puțin active decât centrii redox din monostratul de V_2O_5 și implicit activitatea și selectivitatea catalizatorilor scade foarte mult.

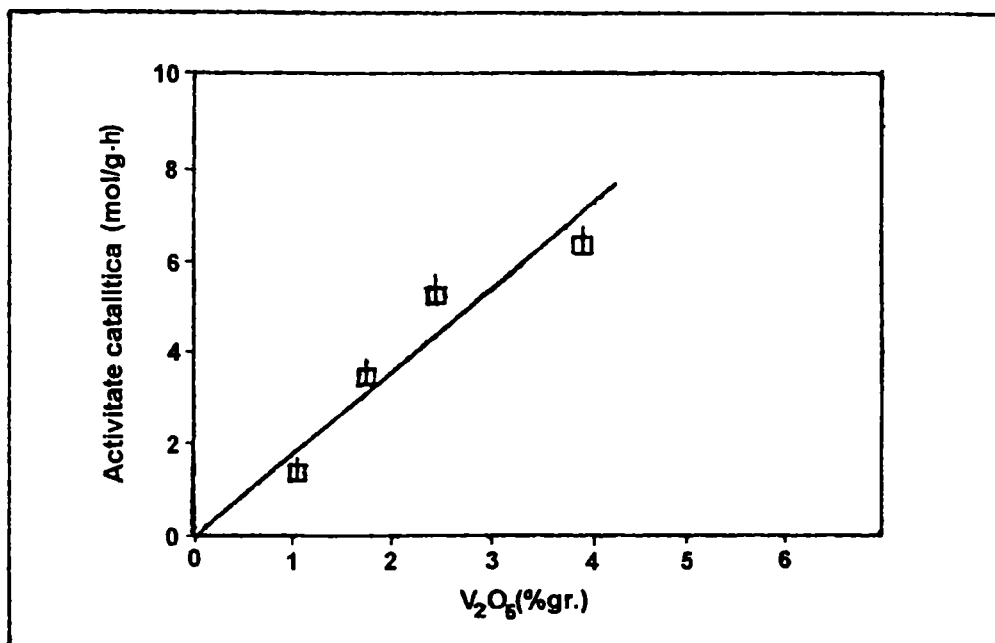


Figura 2.18 Activitatea $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ în funcție de gradul de acoperire al V_2O_5 pentru reacția de oxidare a $\text{CH}_3\text{-OH}$.

Suportul oxidic Proprietățile catalitice ale stratului de V_2O_5 depus sunt puternic influențate de natura suportului oxidic utilizat. De exemplu, pentru oxidarea o-xilenului se preferă depunerea V_2O_5 pe bioxid de titan. Deo și colab. [177] au studiat reactivitatea a 1% V_2O_5 depus pe diferite suporturi în reacția de oxidare a metanolului. Suporturile utilizate au fost: SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 și Nb_2O_5 care sunt inactivi pentru reacția propriu-zisă și Al_2O_3 care datorită centrilor acizi Lewis transformă $\text{CH}_3\text{-OH}$ în dimetileter. Cu excepția catalizatorului V_2O_5 depus pe alumina, toți ceilalți catalizatori suportați sunt selectivi pentru formaldehidă ca produs de oxidare parțială. Așadar, centrii redox cu o dezordine avansată ai V_2O_5 sunt selectivi pentru formaldehidă la conversii mici (< 10%) ale metanolului.

În figura 2.19 se reprezintă reactivitatea catalizatorilor depuși pe diferite suporturi prin intermediul "turnover number". Se observă că pentru aceeași concentrație a V_2O_5 , datorită tipului de suport utilizat, "turnover number" poate să varieze cu 3 ordine de mărime. Catalizatorul $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ este cel mai puțin activ și anume cu un ordin de mărime mai mic decât V_2O_5 cristalin. Catalizatorii V_2O_5 depuși pe TiO_2 , ZrO_2 și Nb_2O_5 prezintă o activitate mai mare cu 3 ordine de mărime decât $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$.

Reactivitatea speciilor oxidice superficiale ale V_2O_5 este puternic influențată de tipul suportului utilizat, ceea ce sugerează că legăturile V-O-suport - și nu legăturile terminale $\text{V}=\text{O}$ sunt asociate cu centrii activi implicați în reacția de oxidare parțială a metanolului. Influența suportului oxidic asupra reactivității V_2O_5 este legată de gradul de reductibilitate al

catalizatorilor V_2O_5 depuși pe un suport, prin gradul de reductibilitate intrinsec al suporturilor oxidice pure. În figura 2.20 se reprezintă dependența “turnover number” de temperatura de reducere pentru o serie de oxizi de vanadiu depuși pe diferite suporturi. Dependența liniară confirmă că pe parcursul reacției de oxidare a metanolului pe o serie de oxizi de vanadiu depuși pe suport, etapa de reducere este cea mai lentă.

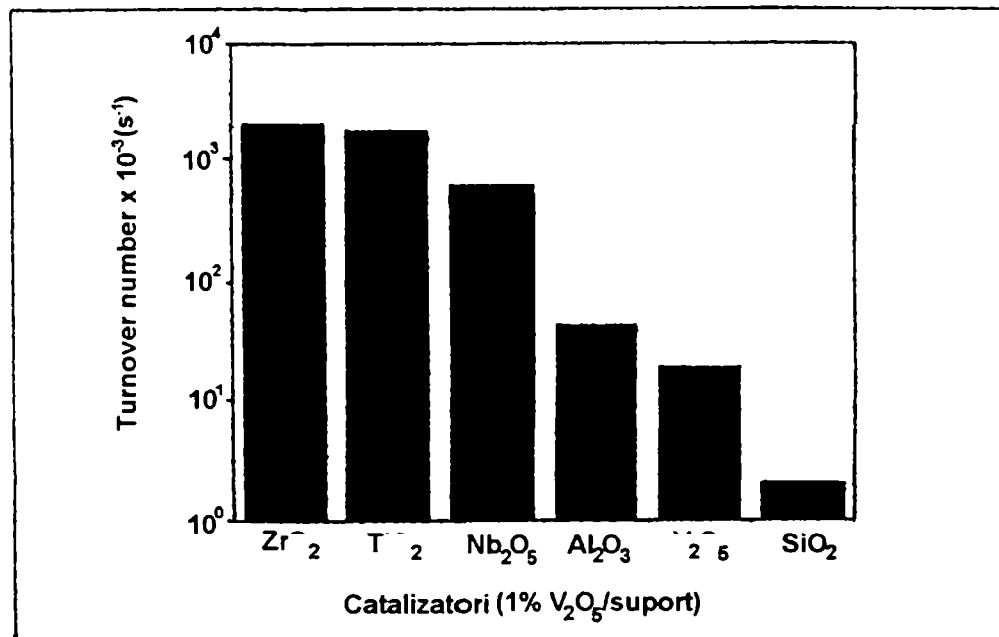


Figura 2.19 “Turnover number” al catalizatorilor V_2O_5 pentru diferite suporturi în reacția de oxidare a CH_3OH .

Așadar, suporturile oxidice care se reduc ușor (TiO_2 , ZrO_2 și Nb_2O_5) pot crește efectul reducător al ciclului redox al reacțiilor de oxidare parțială, pe când suporturile greu reductibile (SiO_2 , Al_2O_3) nu influențează în mod evident reactivitatea catalizatorilor. Vacanțele create de către atomii de oxigen la suprafața catalizatorilor V_2O_5 depuși pe suporturi ușor reductibile, în procesul redox vor facilita migrarea oxigenului din rețeaua suportului oxidic spre centrii superficiali ai oxidului de vanadiu, ceea ce va conduce la creșterea vitezei de reoxidare a catalizatorilor.

În cazul catalizatorilor MoO_3 suportați se observă o comportare asemănătoare cu V_2O_5 depus pe suport, dar parametrul “turnover number” este cu un ordin de mărime mai mic în primul caz. Această diferență între activitatea celor doi catalizatori arată că proprietățile reducătoare ale catalizatorilor oxidici suportați depind atât de speciile oxidice superficiale cât și de suportul oxidic. Deci în cazul catalizatorilor suportați care prezintă centrii activi redox se poate spune că există o interacțiune între oxidul depus și suportul aferent substanței active. Această interacțiune este un rezultat al reductibilității suportului oxidic.

Din studii de cinetică rezultă că etapa determinantă de viteză pentru reacția de oxidare a metanolului pe catalizatori V_2O_5 depuși pe suport este reducerea catalizatorilor. Energiile de activare pentru oxidarea CH_3OH pe V_2O_5 depus pe diferite suporturi sunt 17-20 Kcal/mol pentru toți catalizatorii utilizați. Energiile de activare apropiate ca valoare sugerează că reacția de oxidare a CH_3OH este controlată de aceeași etapă determinantă de viteză, iar mărimea energiei de activare este caracteristică pentru ruperea legăturii C-H a intermediarilor superficiali metoxil (CH_3O_{ads}) [163]. Este evident că parametrul “turnover number” depinde de proprietățile speciilor superficiale ale V_2O_5 , deoarece pentru catalizatorii V_2O_5 depuși pe diferite suporturi, etapa determinantă de viteză este aceeași și anume reducerea catalizatorilor.

Activitatea speciilor superficiale ale V_2O_5 depus pe diferite suporturi (“turnover number”) variază atât cu numărul centrilor activi cât și cu activitatea specifică pe un anumit centru activ. Din date de analiză TPR a catalizatorilor V_2O_5 depuși pe suporturi diferite rezultă că sistemele cu ZrO_2 și TiO_2 se reduc la cele mai mici temperaturi, V_2O_5 depus pe Al_2O_3 se reduce la temperaturi ceva mai mici, iar V_2O_5 depus pe SiO_2 se reduce la temperatura cea mai înaltă [179]. Aceste date arată că la o temperatură dată, pe suporturile de TiO_2 și ZrO_2 sunt activi mai mulți centri redox ai V_2O_5 decât pe suporturile de Al_2O_3 și SiO_2 și deci originea efectului de suport este urmare a numărului diferit de centri activi pe suporturi diferite.

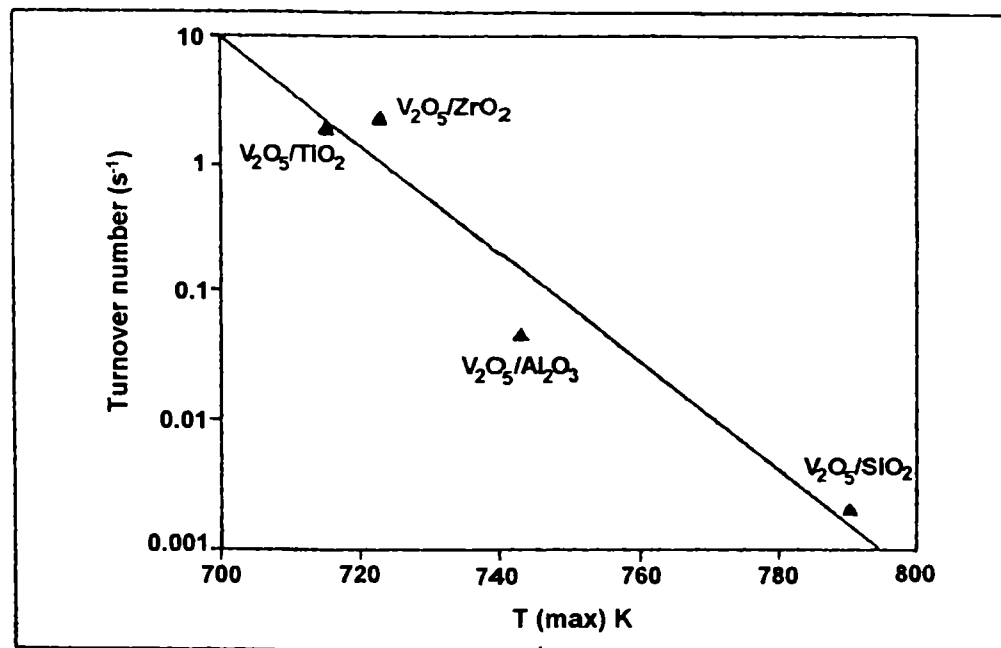


Figura 2.20 “Turnover number” al catalizatorilor V_2O_5 în funcție de temperatura de reducere și tipul suportului pentru reacția de oxidare a CH_3OH .

În concluzie, efectul de suport asupra activității catalitice (“turnover number”) a catalizatorilor de V_2O_5 suportați se datorează în primul rând variației numărului de centri activi ai acestor catalizatori depuși pe diferite suporturi.

Structura cristalografică a suportului oxidic Proprietățile catalitice ale V_2O_5 suportat sunt influențate și de modificările structurale ale suportului oxidic. Cele mai multe studii s-au concentrat asupra sistemului V_2O_5 depus pe TiO_2 , datorită celor două forme cristalografice ale TiO_2 : anatas și rutil. Conform cu lucrarea [180] proprietățile speciale ale oxidului de vanadiu depus pe anatas rezultă din similitudinile structurale ale V_2O_5 cristalin și TiO_2 (anatas) pe când V_2O_5 depus pe rutil este un catalizator de oxidare inferior datorită diferențelor structurale între cei doi compuși.

Influența structurii cristalografice a suportului oxidic asupra proprietăților straturilor superficiale ale V_2O_5 a fost investigată prin studii de ^{51}V RMN [181] și testați în reacția de oxidare a CH_3OH . S-au folosit o serie de suporturi cu titan obținute prin diferite metode de preparare: piroliza în stare de vapori a clorurii de titan, hidroliza clorurii de titan, hidroliza unor alcoxizi de titan și hidroliza sulfatului de titan. La grade de acoperire mari, V_2O_5 suportat prezintă în principal o coordonare octaedrică pentru toate suporturile oxidice. Totuși s-au sesizat mici diferențe între diferitele suporturi cu titan datorită unor impurități care stabilizează speciile coordonate tetraedric ale oxidului de vanadiu, dar în general se poate spune că speciile oxidului de vanadiu sunt aceleași atât pe suport de anatas cât și pe suport de rutil. Reacția de oxidare a CH_3OH s-a efectuat pe catalizatori 1% V_2O_5 depuși pe anatas, respectiv rutil. Proprietățile catalitice (“turnover number” și selectivitatea) au fost identice

pentru ambele tipuri de suporturi, ceea ce este normal dat fiind faptul ca reactivitatea monostratului de V_2O_5 este funcție de gradul de reductibilitate al suportului oxidic, iar modificările TiO_2 (anatas și rutil) prezintă caracteristici reducătoare similare. În concluzie, modificările anatas și rutil ale TiO_2 au structuri moleculare identice ale V_2O_5 deșu la suprafața acestora, iar ambele sisteme V_2O_5/TiO_2 prezintă aceleași proprietăți catalitice.

Adaosuri Reducerea selectivă a NO_x cu amoniac are loc de preferință pe centrul redox cu dezordine moderată al V_2O_5 suportat. Adaosul unor cantități de Nb_2O_5 la catalizatorul V_2O_5/TiO_2 va influența în mod favorabil această reacție datorită transformării unor mici porțiuni din speciile oxidice ale V_2O_5 cu dezordine avansată în specii oxidice cu dezordine moderată [177].

În cazul reducerii selective a NO_x cu amoniac, adaosul de K_2O la catalizatorul V_2O_5/TiO_2 poate conduce la dezactivarea catalizatorilor datorită neutralizării selective a centrilor activi cu dezordine moderată. În schimb, adaosul unor cantități mici de alcalii în cazul oxidării parțiale a o-xilenului la anhidrida ftalică scade activitatea catalitică, dar crește selectivitatea. Creșterea activității catalizatorului se datorează îndepărtării centrilor acizi ai suprafeței V_2O_5/TiO_2 de către oxidul alcalin, centri care pot conduce la oxidarea completă, neselectivă a o-xilenului.

Catalizatorii V_2O_5 deșu pe suport au proprietăți catalitice deosebite în special pentru reacțiile de oxidare selectivă. Oxidul de vanadiu deșu pe TiO_2 este unul din cei mai buni catalizatori pentru reducerea cu amoniac a NO_x din emisiile poluante. De asemenea V_2O_5/TiO_2 este unul din cei mai activi catalizatori de oxidare, cu un ordin de mărime mai activ decît MoO_3 deșu pe TiO_2 .

Oxidul de molibden MoO_3 deșu pe diferite suporturi oxidice

Împreună cu oxidul V_2O_5 deșu pe suport, oxidul de molibden suportat este printre cei mai utilizați catalizatori de oxidare selectivă. Desikan și colab. [182] au studiat reacția de oxidare a propenei la acroleină prin comparație pe catalizatori MoO_3 nesuportați și o serie de probe MoO_3/SiO_2 cu concentrații variabile ale substanței active (0.3-9% MoO_3). Reacția de oxidare a fost studiată la temperaturi între 350-500°C. Activitatea catalitică a fost prezentată prin parametrul "turnover number" obținut prin chemosorbția oxigenului pe centrul activ al molibdenului. Conversia propenei variază între 10% la 350°C și 50% la 500°C. La temperaturi mai joase (350°C) produsul predominant este acroleina, iar la temperaturi mari alături de acroleină se produc propionaldehida și acetaldehida.

Suportul din silice SiO_2 este inert la temperaturi joase, dar la temperaturi mai mari produce o gamă de produși de oxidare selectivă și totală. Oxidul de molibden nesuportat este complet inactiv la temperaturi de 350-450°C, și moderat activ la 500°C. Singurul produs de oxidare selectivă obținut în cazul MoO_3 nesuportat a fost acroleina.

Din datele experimentale rezultă că MoO_3 se comportă diferit față de probele deșu pe suport și anume este de 30 de ori mai puțin activ, selectivitatea în produși de oxidare parțială este mică și nu produce aldehide saturate. Aceste lucruri sugerează că reacția de oxidare a propenei este structural-sensibilă.

Speciile moleculare ale oxidului de molibden pe suportul de silice variază de la monomeri izolați MoO_4 cu structura tetraedrică deformată pînă la cristalite foarte mici, de dimensiuni nanometrice. Aceste cristalite mici expun un mare număr de plane cristalografice marginale (1k0) - din familia de plane {100} - mai degrabă decît plane bazale (010) care predomină în cristalitele mai mari [39]. Activitatea catalitică similară atît pe cristalitele mici deșu pe suport cît și pe monomerii MoO_4 , poate fi datorată coordinației reduse a molibdenului în speciile superficiale ale celor două probe.

Diferențele între probele depuse pe suport și MoO_3 nesuportat pot fi atribuite la prima vedere efectului de suport dintre MoO_3 - SiO_2 , dar acest lucru este improbabil, deoarece din spectroscopia Raman rezultă că interacțiunea fazei active cu suportul este mică, iar structura cristalitelor MoO_3 depuse este identică cu MoO_3 propriu-zis. Mai mult, un efect de suport ar trebui să se manifeste mai puternic înaintând de la monomerii MoO_4^{2-} la cristalitele MoO_3 din probele depuse pe suport, dar acest lucru nu s-a observat de către autori [182]. Cea mai mare diferență între cristalitele MoO_3 depuse pe SiO_2 și pulberea oxidică MoO_3 este mărirea cristalitelor (de ordinul nanometrilor în sisteme suportate și de ordinul micrometrilor în pulbere de MoO_3). Pulberea de MoO_3 expune în marea majoritate plane cristalografice bazale (010) ceea ce face ca selectivitatea în acroleină să scadă foarte mult. În concluzie, speciile cu coordinanță redusă din probele depuse pe suport sunt responsabile pentru activitatea catalitică ridicată, deoarece ionii de molibden sunt mai accesibili pentru moleculele reactante de propenă.

Comparatie între diferiți oxizi metalici depuși pe suport

Proiectarea catalizatorilor oxidici depuși pe suport (activitatea de prevedere a proprietăților catalitice și de formulare a unui catalizator cu proprietăți catalitice dirijate) a devenit posibilă datorită apariției unor metode noi de investigație (Raman, RMN) care permit obținerea unor informații la nivel molecular.

I.E. Wachs și colab. [183] au studiat aspecte ale proiectării moleculare ale unor sisteme oxidice depuse pe suport. Oxizii metalici depuși pe suport au fost: V_2O_5 , MoO_3 , Cr_2O_3 și Re_2O_7 , iar suporturile utilizate: TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 și Nb_2O_5 . Structurile moleculare ale catalizatorilor suportați s-au determinat prin spectroscopie Raman cu laser "in situ", iar reactivitatea acestora s-a examinat pe reacția test de oxidare a metanolului.

Proiectarea sau modelarea sistemelor oxidice depuse pe suport este influențată de doi factori importanți: tipul suportului oxidic (factorul de influență are ordinul de mărime de 10^3) și gradul de acoperire cu substanță activă a suportului (ordin de mărime 10^1). Metoda de preparare nu este un parametru hotărâtor pentru că nu influențează structura speciilor superficiale ale oxidului metalic și nici reactivitatea lor. Temperatura de calcinare este un parametru important care controlează activarea, respectiv dezactivarea catalizatorilor suportați, dar aceste probleme sunt în general eliminate deoarece se lucrează cu temperaturi de calcinare cuprinse în intervalul 250-500°C.

Pentru oxizii metalici studiați s-a ajuns la concluzia că reactivitatea speciilor superficiale depuse pe diferite suporturi, depinde, în primul rând de tipul suportului utilizat, deoarece acesta influențează în cel mai mare grad reactivitatea speciilor superficiale ale oxizilor metalici. Originea acestui efect de suport se poate datora atât legăturii terminale $\text{Me}=\text{O}$ cât și legăturii în punte $\text{Me}-\text{O}-\text{suport}$. Mulți cercetători au propus că activitatea catalitică este legată direct de tăria legăturii $\text{Me}=\text{O}$, lucru infirmat de autorii lucrării [183]. Pentru a investiga eventuala corelare între activitatea catalitică și tăria legăturii $\text{Me}=\text{O}$, s-a reprezentat grafic "turnover number" în funcție de poziția benzii Raman pentru legătura $\text{Me}=\text{O}$ în cazul celor patru oxizi studiați (figura 2.21).

Din examinarea graficului se poate vedea că nu există o relație între reactivitatea catalizatorilor și tăria legăturii $\text{Me}=\text{O}$. O concluzie mult mai plauzibilă este că reactivitatea sau activitatea catalitică este legată de tăria legăturii "în punte" $\text{Me}-\text{O}-\text{suport}$, dat fiind faptul că suportul oxidic are un efect semnificativ asupra reactivității. Într-adevăr MoO_3 , depus pe suport este mai puțin reactiv decât catalizatorii de oxid de vanadiu suportați, cu aproximativ un ordin de mărime.

Variația reactivității unor suporturi oxidice se corelează cu reductibilitatea suprafeței lor: suporturile oxidice care se reduc mai ușor (TiO_2 , ZrO_2 și Nb_2O_5) prezintă valori mari ale

parametrului "turnover number", pe când suporturile nereductibile (Al_2O_3 , SiO_2) au valori mici ale TON (tabel 2.4). Informații suplimentare despre activitatea catalitică a oxizilor metalici suportați s-au obținut prin determinarea parametrilor cinetici ai reacției de oxidare a CH_3OH . Pentru toate sistemele de mai sus, energia de activare este aproximativ aceeași: 18-22 Kcal/mol și corespunde cu energia necesară ruperii legăturii C-H de la suprafața intermediarului metoxil $\text{CH}_3\text{O}_{\text{ads}}$, prin urmare fiind independența de tipul catalizatorului. Totuși factorii preexponențiali variază cu ordine de mărime pentru suporturi oxidice diferite, ceea ce sugerează că numărul de centri activi este responsabil pentru valorile diferite ale TON.

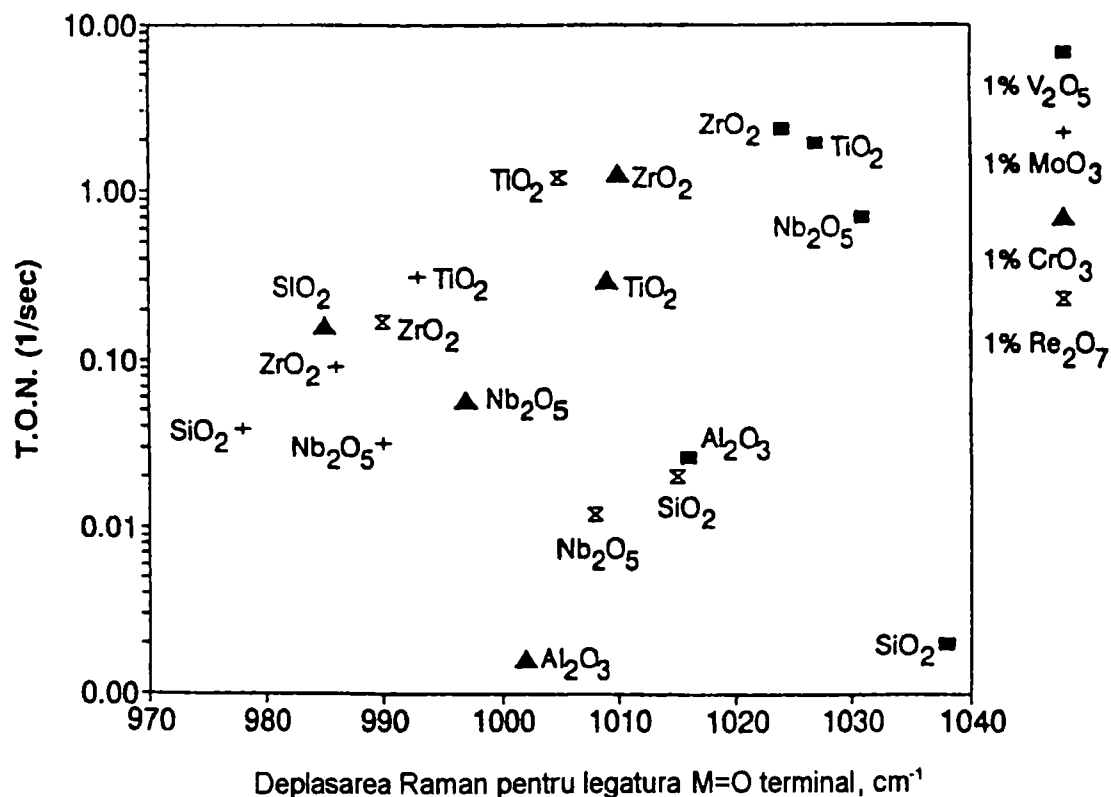


Figura 2.21 "Turnover number" pentru diferiți oxizi metalici depus pe suport în funcție de poziția benzilor Raman "in situ" a legăturii terminale $\text{Me}=\text{O}$. Poziția benzilor Raman este legată de taria legăturii $\text{Me}=\text{O}$

Tabel 2.4 "Turnover number" pentru diferiți catalizatori 1% oxid metalic depus pe suport în reacția de oxidare a metanolului

Suportul oxidic	TON (sec^{-1})			
	V_2O_5	MoO_3	Cr_2O_3	Re_2O_7
SiO_2	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-2}$ *	$1.6 \cdot 10^{-1}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$ *
Al_2O_3	$2.0 \cdot 10^{-2}$	--**	$1.6 \cdot 10^{-3}$	--**
Nb_2O_5	$7.0 \cdot 10^{-1}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$	$5.8 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$
TiO_2	$1.8 \cdot 10^0$	$3.1 \cdot 10^{-1}$	$3.0 \cdot 10^{-1}$	$1.2 \cdot 10^0$
ZrO_2	$2.3 \cdot 10^0$	$9.2 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^0$	$1.7 \cdot 10^{-1}$

* - oxidul metalic este volatil și apar depuneri pe tubul de reacție

** - nu s-au observat produși redox, datorită activității Al_2O_3

Factorii preexponențiali sugerează că pe suporturi greu reductibile (Al_2O_3 , SiO_2) doar o mică parte din speciile superficiale participă la reacție la un moment dat, pe când pentru

suporturile ușor reductibile (TiO_2 , ZrO_2 și Nb_2O_5) speciile superficiale ale oxizilor metalici participă în proporție mare la reacția de oxidare a CH_3OH . Valorile diferite ale reactivităților pot fi datorate și activității specifice per centru activ, dar cuantificarea numărului de centri activi care participă la reacție la un moment dat și reactivitatea lor este mai greu de realizat și necesită studii suplimentare.

2.3.2. Heteropoliacizi depuși pe suport

Structura cristalografică a heteropoliacizilor permite moleculelor polare de reactant să penetreze în volumul acestora și să interacționeze cu anionii sau cationii constituenți, în schimb moleculele nepolare nu pot să pătrundă prin structura secundară a edificiului cristalin. Datorită suprafeței specifice reduse a heteropoliacizilor ($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$), suprafața disponibilă pentru interacțiunea cu reactanții este foarte mică, ceea ce face dificilă utilizarea reactanților nepolari.

În scopul creșterii cantității de heteropoliacid disponibilă pentru moleculele nepolare se practică depunerea lor pe un suport potrivit. Natura heteropoliacizilor depuși pe suport și interacțiunea lor cu suportul a fost studiată de mulți cercetători, dar aceste probleme nu au fost rezolvate în totalitate pînă în prezent. Principalele întrebări la care se caută un răspuns corespunzător sunt: a) HPA sunt legați chimic sau fizic de suprafața suportului și b) dacă este o legătură chimică, structura originală a HPA rămâne nemodificată sau în urma interacțiunii apar defecte în rețeaua cristalină.

Heteropoliacizii depuși pe diferite suporturi sunt utilizați în diferite reacții catalitice de oxidare și acido-bazice: oxidarea olefinelor, oxidohidrogenarea acidului izobutiric, oxidarea metanului, deshidratarea alcoolilor, etc.

Oxidarea metanului

Caracterul nepolar al moleculei CH_4 face ca aceasta să nu poată difuza în volumul heteropoliacizilor, fapt pentru care este necesară depunerea catalizatorului pe un suport cu suprafață specifică mare. Din date termodinamice se știe că conversia CH_4 are loc la temperaturi relativ mari. Stabilitatea termică a heteropoliacizilor se situează sub temperatura de oxidare a CH_4 , dar depunerea pe un suport potrivit conduce la creșterea stabilității termice.

Kastelan și Moffat [184] au studiat conversia CH_4 cu N_2O la 570°C pe mai mulți heteropoliacizi depuși pe silice (tabel 2.5). Heteropoliacizii care conțin molibden (acidul 12-molibdofosforic și 2-vanado-10 molibdofosforic) prezintă cea mai mare activitate catalitică și cele mai ridicate selectivități în produși de oxidare parțială, pe când heteropoliacizii pe bază de wolfram conduc la produși de oxidare totală. Pentru toți catalizatorii testați principalul produs de oxidare parțială este formaldehida. HPA cu fosfor în poziția de heteroatom sunt mai activi decît cei cu siliciu în aceeași poziție, indiferent dacă metalul adend este molibden sau wolfram.

Selectivitatea în produși de oxidare parțială crește cu scăderea timpului de contact pînă la atingerea unui maxim. Producții de oxidare parțială sunt favorizați de valori mici ale raportului $\text{N}_2\text{O}/\text{CH}_4$, valoarea maximă fiind atinsă la un raport molar de 0.1, în schimb conversia CH_4 crește liniar cu creșterea raportului.

➤ Ahmed și Moffat [185] au studiat efectul gradelor de acoperire a HPM depus pe silice asupra activității catalitice și a selectivității în formaldehidă la 500°C . Rezultatele obținute sunt prezentate în tabel 2.6 și figura 2.22.

Tabel 2.5 Proprietățile catalitice ale HPA depuși pe silice în reacția de oxidare a CH₄

Proba	Conversia, %			Selectivitatea, %			
	CH ₄	N ₂ O	O ₂	CO	CO ₂	CH ₃ O	CH ₃ OH
20.0 HPMo	5.1	36.4	-	65.0	22.5	12.0	0.5
20.4 HPV ₂ Mo ₁₀	4.2	28.5	-	64.9	23.6	10.9	0.5
20.0 HSiMo	2.51	17.0	-	58.6	32.3	8.7	0.4
3 Mo	0.41	3.5	-	57.0	31.0	12.0	urme
26.2 HPW	0.40	3.2	-	56.0	44.0	urme	-
26.2 HSiW	0.35	2.8	-	44.0	56.0	urme	-
SiO ₂	0.12	1.1	-	32.0	68.0	-	-
SiO ₂	0.15	-	1.5	15.0	51.0	34.0	-

Tabel 2.6 Efectul gradului de acoperire asupra conversiei CH₄ și activitatea intrinsecă a catalizatorilor

Raport CH ₄ :N ₂ O	Grad acoperire, %gr.	Stare inițială, 1h		Stare staționară, 5.5h	
		Conversie, %mol CH ₄	Activitate, %molCH ₄ ·100/ %gr.catalizator	Conversie, %mol CH ₄	Activitate, %molCH ₄ ·100/ %gr.catalizator
1.1	5	0.26	5.2	0.18	3.6
	10	1.04	10.4	0.45	4.5
	20	2.02	10.1	1.54	7.7
	40	0.85	2.1	0.57	1.4
3.5	10	0.47	4.7	0.21	2.1
	20	1.21	6.5	0.99	5.0
	40	0.54	1.4	0.33	0.80

Activitatea intrinsecă a catalizatorilor s-a calculat cu formula:

$$a_i = \frac{\text{conversia_metanului}(\% \text{mol})}{\text{gradul_de_acoperire}(\% \text{gr.})} \times 100 \quad (2.45)$$

Din tabelul 2.6 rezultă că atât conversia cât și activitatea intrinsecă ating un maxim la un grad de acoperire de aproximativ 20% greutate HPMo. În figura 2.22 se prezintă selectivitatea în CH₂=O în funcție de conversia CH₄ pentru diferite grade de acoperire. Se observă că la o conversie dată creșterea selectivității în CH₂=O se obține prin micșorarea gradului de acoperire de la 40% la 10%. O micșorare a gradului de acoperire pînă la 5% nu aduce creșteri ale selectivității.

Intr-o alta lucrare Kasztelan și Moffat [96] au obținut viteze maxime de formare a diferiți produși de reacție pentru grade de acoperire de ~ 120 μmol UK/g suport (S_{spec}SiO₂=740m²/g) sau 20% gr. acid 12-molibdofosforic. Gradul de acoperire optim al HPM pe silice corespunde la acoperirea a ~ 1000Å din suprafața SiO₂ cu o unitate Keggin. Deoarece aria secțiunii unei unități Keggin a fost estimată la 144Å, în cazul gradului de acoperire optim, se poate aprecia că fiecare UK este izolată pe suprafața suportului.

La grade de acoperire mai mari de 200 μmol UK/g suport (600Å/UK) selectivitățile în produși de reacție scad față de maximum atins la gradul de acoperire optim, dar se mențin mai

mari decât pentru suportul de silice. Cauzele pentru care scad proprietățile catalitice ale probelor cu grade de acoperire mari ar putea fi următoarele:

- incapacitatea suportului de a stabili cantități de HPM mai mari decât cele corespunzătoare gradului optim de acoperire;
- formarea unor particule de HPM care acoperă speciile care se formează la interfața cu suportul, și care blochează accesul moleculelor de CH_4 la aceste specii.

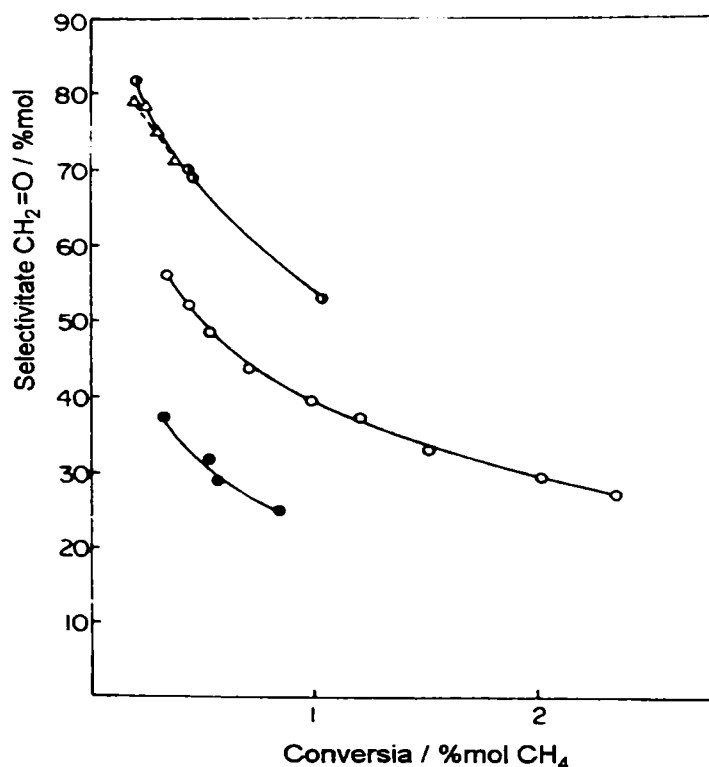


Figura 2.22 Efectul gradului de acoperire al catalizatorilor asupra conversiei CH_4 (în % greutate) și a selectivității în $\text{CH}_2=\text{O}$, $T = 500^\circ\text{C}$, (●) 40%, (○) 20%, (◐) 10% și (Δ) 5%

La oxidarea CH_4 cu N_2O pe HPM/SiO_2 , conversia și selectivitatea rămân relativ constante pînă la temperaturi de calcinare de pînă la 500°C . Conversia scade rapid la temperaturi de calcinare mai mari, iar la 625°C selectivitatea în $\text{CH}_2=\text{O}$ scade foarte mult în detrimentul CO_2 . Efectul condițiilor de calcinare a catalizatorilor depuși pe SiO_2 pentru reacția de oxidare a CH_4 , sugerează ca suportul acționează ca un stabilizator pentru structura heteropoliacidului, pe lîngă proprietatea cunoscută de creștere a suprafeței specifice disponibile pentru reacția catalitică.

Deoarece la valori mici ale gradului de acoperire, fiecare heteropoli-anion este izolat pe suprafața suportului, heteropoliacizii suportați pot fi considerați ca sisteme fără structură de tip "bulk". Prin urmare, efectul schimbului protoni-alți cationi se studiază fără a mai considera efectele suprafeței specifice [186]. Schimbul protoni-cationi s-a studiat pe catalizatori HPM/SiO_2 pentru o mare varietate de cationi: Cs, Li, Ba, Mg, Bi, Fe, Co, Cu, Ni și vanadil. Prin creșterea numărului de cationi de Cs introduși în rețeaua HPA, viteza de reacție (exprimată în "turnover number") scade pînă la valori apropiate de cea pentru suportul oxidic SiO_2 . Prin introducerea cationilor de Cs, selectivitatea în CO_2 crește mult pe seama scăderii selectivității în CO. Energia de activare a conversiei CH_4 scade de la 32 la 12 Kcal/mol prin înlocuirea a 3 atomi de Cs /UK, valoare apropiată de cea corespunzătoare pentru suportul de SiO_2 .

Oxidarea izobutenei

Lischke și colab. [17] au studiat proprietățile catalitice ale unor heteropoliacizi și săruri ale acestora în reacția de oxidare selectivă a izobutenei la metacroleină. Componentii activi au fost depuși pe un suport de SiO_2 tip Aerosil 200 (Degussa). Catalizatorii au fost preparați prin

impregnare, cu un conținut de 5% gr. (raportat la conținutul de Mo) în componenta activă (HPA). Reacția de oxidare a IBU s-a efectuat într-un reactor continuu cu recirculație la $T_r = 400^\circ\text{C}$. Compoziția amestecului de reacție a fost 1.5% vol. IBU, 12% H_2O și restul aer.

Selectivitatea în metacroleină este favorizată de creșterea temperaturii de reacție pentru toți heteropoliacizii testați și atinge un maxim în jur de 400°C (figura 2.23). După cum se observă, cea mai bună selectivitate în MA se obține pentru catalizatorul $\text{H}_4[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]$ depus pe Aerosil 200. Creșterea cantității de componentă activă depusă pe suport (10% și 20% gr. raportat la conținutul în Mo) duce la o creștere mică a activității catalitice, dar în schimb nu influențează selectivitatea în MA.

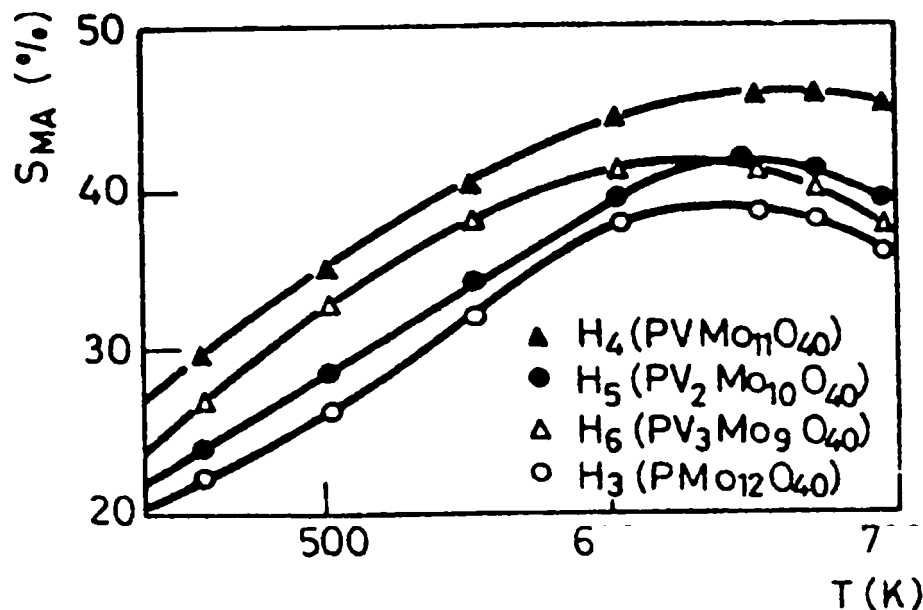


Figura 2.23 Influența temperaturii asupra selectivității în metacroleină (conversia IBU: 30%)

Oxidohidrogenarea acidului izobutiric

Dehidrogenarea oxidativă a acidului izobutiric (IBA) la acid metacrilic (MAA) s-a studiat pe heteropoliacidul $\text{H}_4[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]$ și pe sărurile lui de sodiu și cesiu ($\text{Na}_x\text{H}_{4-x}[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]$ și $\text{Cs}_y\text{H}_{4-2y}[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]$) depuși pe un suport de silice [187]. În figura 2.24 se prezintă variația activității și selectivității în funcție de timpul de reacție la 340°C pentru catalizatorul $\text{H}_4[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]/\text{silice}$. Producții de reacție sunt: MAA, acetona, propena și $\text{CO}+\text{CO}_2$. Se observă o păstrare a activității în jurul valorii de 94-95%, respectiv a selectivității în MAA la 70% timp de 15 zile.

Dacă se înlocuiesc protonii cu ioni de Na^+ ($\text{Na}_x\text{H}_{4-x}[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]$) activitatea și selectivitatea solidelor scade foarte mult chiar la concentrații reduse ale sodiului. În schimb, înlocuirea protonilor H^+ cu ioni de cupru Cu^{2+} are o influență favorabilă asupra activității și selectivității în MAA. Activitatea catalitică atinge un maxim de 98% pentru $y = 0.3$, pe când maximul selectivității (75-76%) se atinge pentru $y = 0.5$.

S-a demonstrat că există o corelare între electronegativitatea cationilor și activitatea catalitică a solidelor [188]. Într-adevăr, în prezența ionilor de Cu^{2+} care sunt mai electronegativi decât ionii de Na^+ , formarea vacanțelor de oxigen în heteropoliacid se formează mult mai ușor. Prezența simultană a protonilor și a vacanțelor de oxigen în rapoarte adecvate se corelează probabil cu activitatea și selectivitatea catalizatorilor. Pentru concentrații mai mari ale cuprului ($y > 0.5$) în $\text{Cu}_y\text{H}_{4-2y}[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]$, aciditatea Brønsted se reduce și implicit scade activitatea și selectivitatea catalizatorului.

Autorii au efectuat un studiu EPR pe catalizatorul $\text{Cu}_y\text{H}_{4-2y}[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]$ pentru a explica atingerea activității maxime la $y = 0.5$. Din date experimentale rezultă că în probele netratate termic ionii de Cu^{2+} sunt înconjurați de un număr mai mare de liganzi decât în

solidele calcinate la 320°C. Ioni de Cu^{2+} prezintă o simetrie octaedrică deformată cu un număr de coordinare a liganzilor mai mic de 6. Cu creșterea temperaturii de calcinare, în catalizator se formează "clusteri" ai ionilor de Cu^{2+} , a căror concentrație crește cu concentrația ionilor. Formarea clusterilor cuprici se corelează cu diminuarea activității catalitice pentru concentrații ale cuprului mai mari de 0.5.

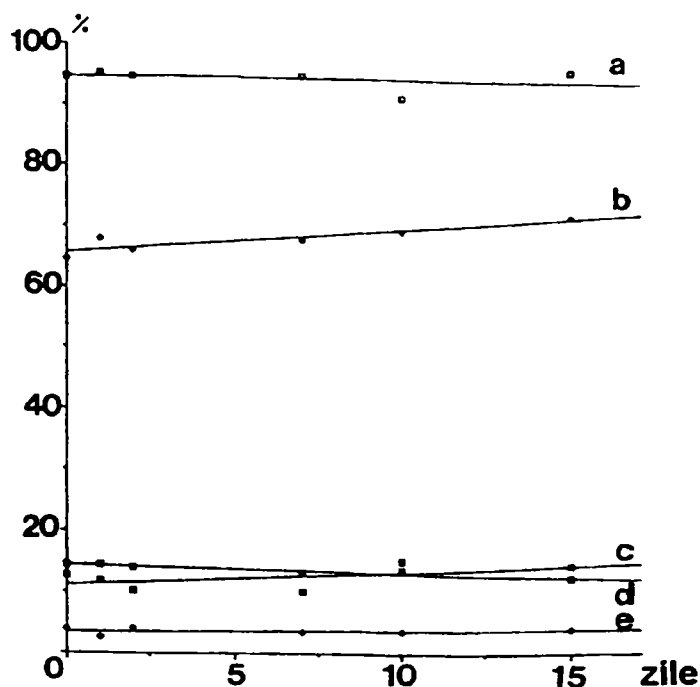


Figura 2.24 Activitatea catalitică (a) și selectivitățile pentru MAA (b), propena (c), acetona (d) și $\text{CO} + \text{CO}_2$ (e) în funcție de timpul de reacție pentru catalizatorul $\text{H}_4[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]$

Din date RMN rezultă prezența V^{5+} tetracoordinat la 320°C, pe când semnalul caracteristic V^{5+} coordonat octaedric scade foarte mult. Prin urmare, în catalizatorii calcinați sunt prezenți contracationii V^{5+} împreună cu ionii Cu^{2+} și protonii reziduali. La catalizatorii testați în reacția de oxidehidrogenare a IBA s-a determinat prezența ionilor V^{4+} (în coordinare octaedrică și tetraedrică), ceea ce demonstrează stabilitatea acestor contracationi în condiții de reacție.

J. Machek și colab. [52] au studiat reacția de oxidehidrogenare a IBA pe catalizatori oxidici de tipul Mo-V-P(Co) depuși pe un suport de silice de tip Aerosil. Acest suport a fost ales deoarece mărește durata de viață a catalizatorilor de tip similar și anume a heteropoliacizilor. În toate cazurile concentrația masei active a fost de 30%. S-au preparat 9 catalizatori $\text{Mo}_A\text{-V}_B\text{-P}_C(\text{Co})_D\text{-O}_N$ cu rapoarte molare diferite (A = 4.7-5; B = 1; C = 0.2-0.6; D = 0.1-0.5). Pentru a studia efectul stării de oxidare a vanadiului s-au preparat 2 catalizatori cu aceeași compoziție, dar cu stări de oxidare diferite ale vanadiului: $\text{Mo}_5\text{V}_1^{\text{IV}}\text{P}_{0.5}\text{O}_N$ și $\text{Mo}_5\text{V}_1^{\text{V}}\text{P}_{0.5}\text{O}_N$. Testarea catalizatorilor s-a făcut la 300°C și un conținut de 20.3% apă în fluxul de reactanți. Atât conversia cât și selectivitatea în MAA sunt mult superioare în cazul catalizatorului în care vanadiul se află în stare de oxidare 5 ($X_{\text{IBA}}\% = 68.6$ și $S_{\text{MAA}}\% = 50.6$ pentru catalizatorul cu V^{V} , respectiv $X_{\text{IBA}}\% = 32.8$ și $S_{\text{MAA}}\% = 21.5$ pentru catalizatorul cu V^{IV}).

Efectul conținutului de fosfor s-a studiat folosind catalizatorul de tip $\text{Mo}_5\text{V}_1\text{P}_R\text{O}_N$ unde $R = 0.2; 0.4; 0.5$ și 0.6 . În toți catalizatorii starea de oxidare a vanadiului este 5. Cu creșterea conținutului de fosfor crește și numărul de centri acizi la suprafața catalizatorului ceea ce duce la creșterea cantităților de MAA. Pentru catalizatorul $\text{Mo}_5\text{V}_1\text{P}_{0.5}\text{O}_N$ se atinge un maxim pentru cantitatea de MAA și conversia IBA. Selectivitățile în MAA sînt apropiate ca valoare pentru toți catalizatorii și anume $\sim 76\%$. Pentru a preveni formarea unor compuși volatili ai molibdenului s-a folosit un component adițional și anume cobaltul. Catalizatorii testați au fost de tipul $\text{Mo}_5\text{V}_1\text{P}_{0.5}\text{Co}_z\text{O}_N$ unde $z = 0.1; 0.2$ și 0.5 . Din rezultatele obținute rezultă că atât

conversia IBA cât și selectivitatea în MAA scad la adaosul de cobalt în masa catalizatorului. Prin urmare, în cazul acestor catalizatori oxidici Mo-V-P, cobaltul joacă un rol negativ prin reducerea numărului de centri activi de la suprafața catalizatorilor.

Oxidarea metanolului

Oxidarea catalitică a metanolului a fost folosită ca reacție test pentru caracterizarea unor heteropoliacizi depuși pe SiO_2 și $\text{K}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ și a unor săruri depuse pe silice [14, 15, 97, 98]. În general, reacțiile catalitice test împreună cu metodele de caracterizare fizico-chimice sunt utilizate pentru determinarea proprietăților catalitice.

Brückman și colab. [15] au studiat comportarea catalitică a unei serii de heteropoliacizi de tip $\text{H}_{3+n}[\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}]$ ($n = 0, 1, 2, 3$) nesuportați și depuși pe $\text{K}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ pentru reacția de oxidare a metanolului. Modificarea proprietăților acide și redox ale HPA se poate face prin modificarea gradului de substituție a vanadiului sau prin depunerea pe un suport potrivit.

Caracterizarea prin diverse metode fizico-chimice au dovedit clar că prin depunerea pe suport crește stabilitatea termică a acizilor și se modifică proprietățile lor acido-bazice, respectiv redox. Date de difracție cu raze X demonstrează labilitatea structurii acizilor nesuportați, structura care se modifică cu cantitatea de apă de hidratare. Labilitatea structurală a acestor compuși permite absorbția unor molecule polare (H_2O , alcooli, amine), astfel că reacțiile catalitice pot să aibă loc atât la suprafața cât și în volumul catalizatorilor.

Activitatea catalizatorilor este prezentată comparativ în figura 2.25 și este exprimată per gram de acid. Se observă că substituția vanadiului determină efecte opuse în cazul catalizatorilor nesuportați, respectiv depuși pe $\text{K}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$. Activitatea catalitică a HPA nesuportați scade cu creșterea gradului de substituție a vanadiului, pe când probele depuse pe suport devin tot mai active cu creșterea numărului de atomi de vanadiu.

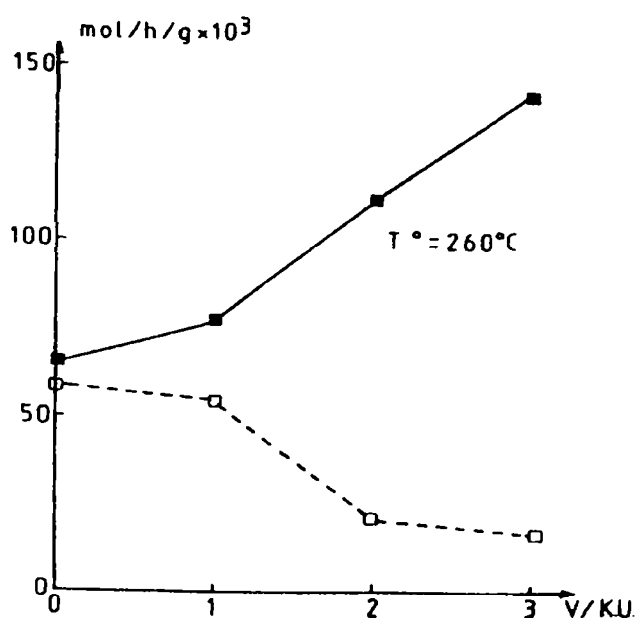


Figura 2.25 Activitatea catalitică a HPA nesuportați (□), respectiv a HPA depuși pe suport (■) în reacția de oxidare a CH_3OH la 260°C .

Prin urmare, activitatea catalitică totală a probelor depuse pe suport este mai mare decât activitatea HPA nesuportați. Activitatea catalitică a suportului $\text{K}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ este cu un ordin de mărime mai mică decât a catalizatorilor HPA depuși. Obținerea principalilor produși de oxidare [formaldehida și $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$] necesită prezența unui oxigen labil pe centri activi, pe când produșii de oxidare secundari (HCOOCH_3 , CO_x) se obțin pe centri activi diferiți de primii și au nevoie de mai mulți atomi de oxigen. Viteza reacției de oxidehidrogenare (DHG) este reprezentată de suma vitezei de reacție a CH_2O și 1/3 din viteza de reacție a metanolului (acesta se formează prin condensarea a 2 molecule de metanol pe CH_2O adsorbită, urmată de

eliminarea apei). Influența conținutului de vanadiu asupra DHG este reprezentată în figura 2.26.

Selectivitatea reacției de oxidehidrogenare crește cu gradul de substituție al vanadiului atât pentru acizii propriu-zisi cât și pentru acizii depuși pe suport. Raportul selectivităților $S_{DHG}/S(CH_3)_2O$ crește de asemenea cu creșterea conținutului de vanadiu, ceea ce arată că în acest caz calea de reacție redox este favorizată față de ruta reacției acide. Balanța dintre reacția de deshidratare și ruta redox este determinată de raportul dintre viteza de extracție a hidrogenului și viteza reacției metanolului prin grupe metoxo (formarea dimetil eterului).

Din experimente IR rezultă că la desorbția formaldehidei sunt extrași din anionul Keggin atomii de oxigen aflați în poziția de legatură în punte dintre două triade de MoO_6 . Reducerea cu CH_3OH nu afectează intensitatea benzii $Mo-O_t$, ceea ce arată că legatura dublă $Mo=O_t$ nu este afectată pe parcursul oxidării metanolului. O modificare redusă se observă pentru banda P-O de la 1065 cm^{-1} , ceea ce se presupune că se datorează scăderii parțiale a simetriei tetraedrice a fosforului.

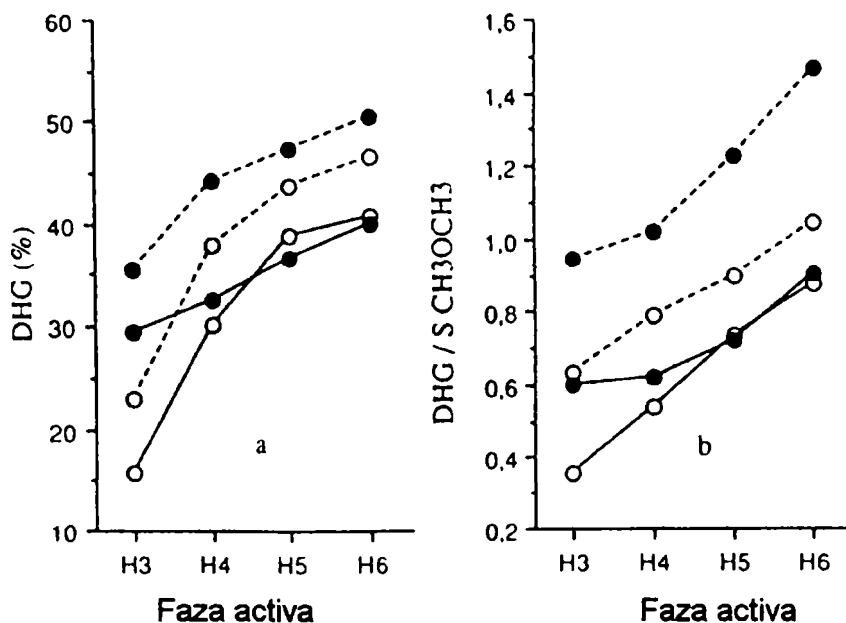


Figura 2.26 Influența conținutului în vanadiu asupra selectivităților: a) $S_{DHG} [CH_2O + 1/3 (CH_3O)_2CH_3]$ și b) $S_{DHG}/S(CH_3)_2O$ la 260°C () și 290°C (---) pentru acizii nesuportați (○) și acizii depuși pe suport (●)

Capacitatea acidului $H_{3-n}[PMo_{12-n}V_nO_{40}]$ de a adsorbi compuși polari (ex: piridina) descrește cu creșterea gradului de substituție a vanadiului. În cazul CH_3OH se observă aceeași tendință și anume cantitatea de metanol reținută de acizii nesuportați descrește pentru seria H_3 , H_4 , H_5 și H_6 în unități arbitrare astfel: 1.0; 0.8; 0.4 și 0.3. Descreșterea activității catalitice a acizilor cu gradul de înlocuire al vanadiului poate fi legată de descreșterea capacității de adsorbție. Pentru acizii suportați situația este diferită (figura 2.25) deoarece proprietățile monostratului de acid depus pe suprafața $K_3[PMo_{12}O_{40}]$ (care este izostructurală cu acidul) se modifică foarte mult față de acidul propriu-zis [15, 16, 189].

La fel ca la oxidarea CH_3OH pe $H_3[PW_{12}O_{40}]$ și în aceste cazuri se consideră ca etapa determinantă de viteză este formarea grupărilor metoxo la suprafața catalizatorilor. Prin urmare, activitatea catalitică va depinde numai de concentrația centrilor acizi Brønsted în monostratul de heteropoliacid depus pe suport. Creșterea activității catalitice a catalizatorilor depuși pe suport se produce cu creșterea numărului de centri acizi Brønsted, adică cu creșterea

gradului de substituire a vanadiului și implicit cu creșterea numărului "n" în seria $H_{3-n}[PMo_{12-n}V_nO_{40}]$.

Oxidarea metanolului a fost folosită ca reacție test de determinare a proprietăților catalitice pentru acidul $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ depus pe silice [14]. Heteropoliacizii depuși pe silice descompuși în urma unui tratament termic se regenerează ușor prin expunerea la vapori de apă. Deoarece în urma reacției de oxidare a CH_3OH unul din produșii de reacție este apa, probele de HPA/SiO₂ cu diferite grade de acoperire au fost tratate termic în trei moduri:

I - probe proaspete uscate la 200°C (seria F);

II - probe calcinate la 600°C, timp de 2h (seria C);

III - probe calcinate la 600°C, expuse ulterior în atmosferă de vapori de apă (p=18 Torr) la temperatura ambiantă, timp de 48 h (probe rehidratate - seria W).

Din spectrele FT-IR ale probelor 0.5 HPVM/SiO₂ din cele trei serii se observă că tratamentul termic la 600°C conduce la dispariția benzilor de absorbție caracteristice UK și apariția benzilor caracteristice pentru MoO₃. Pentru probele din seria W expuse la vapori de apă reapare spectrul de absorbție caracteristic unității Keggin, spre deosebire de probele de heteropoliacizi nesuportați pentru care acest fenomen nu este observat la temperaturi de calcinare de 600°C. Acest lucru demonstrează că suprafața suportului de silice face posibilă reconstrucția structurii Keggin descompuse a heteropoliacizilor, după expunerea la vapori de apă. Probele din cele trei serii F, C, și W la mai multe grade de acoperire (0.05; 0.1; 0.25; 0.5 și 1.0 monostrat HPVM/SiO₂) au fost testate în reacția de oxidare a metanolului. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2.8 și figura 2.27.

Tabel 2.8 Activitatea și selectivitatea catalizatorilor din seriile F, C, și W în reacția de oxidare a CH_3OH

Catalizatori		Activitate catalitică, mmol/h·g _{aci} d	Selectivități, %			
Grad acoperire	Serii		CH ₃ OCH ₃	CH ₂ O	(CH ₃ O) ₂ CH ₃	HCOOCH ₃
1.0	F	411	50.0	43.2	4.2	1.6
1.0	C	9	11.4	87.0	0.2	0
1.0	W	168	68.8	27.6	3.0	0
0.5	F	409	40.1	53.5	3.4	1.8
0.5	C	5	7.0	76.5	0	0
0.5	W	272	70.2	26.9	4.5	0
0.25	F	430	36.6	55.5	7.2	3.6
0.25	C	66	17.5	65.1	14.1	0
0.25	W	155	31.3	54.3	11.3	0
0.1	F	350	15.1	59.0	12.1	11.4
0.1	C	341	17.4	57.0	24.7	0
0.1	W	369	22.0	56.2	20.3	0
0.05	F	193	2.2	63.7	0	31.7
0.05	C	161	1.9	62.4	30.1	3.8
0.05	W	142	0	93.8	0	0

Probele din seria F cu grad mai mare de acoperire calcinate la 600°C prezintă o activitate catalitică redusă, dar după expunerea la vapori de apă și reconstrucția structurii Keggin se observă o creștere a activității catalitice. În schimb, proprietățile catalitice ale

probelor F cu grad mic de acoperire rămân neschimbate chiar după calcinare la 600°C și expunere la atmosferă de vapori de apă. Acest lucru se datorează transformării UK în triade de octaedre MoO₆ ancorate la suprafața suportului de SiO₂ (vezi cap. 1.3.2).

Din studii ale mecanismului de reacție rezultă că la transformarea CH₃OH pe catalizatori oxidici se formează un compus intermediar metoxil pe centrii activi ai catalizatorului. Acest compus intermediar poate reacționa cu o moleculă de CH₃OH când se formează dimetil eter (reacție acido-bazică) sau poate să sufere un atac nucleofilic al ionului de oxigen superficial în urma căruia se formează un precursor al formaldehidei (reacție redox). Prin urmare, raportul selectivităților dimetil eter/formaldehidă este o măsură a proprietăților catalitice acide sau redox ale catalizatorului.

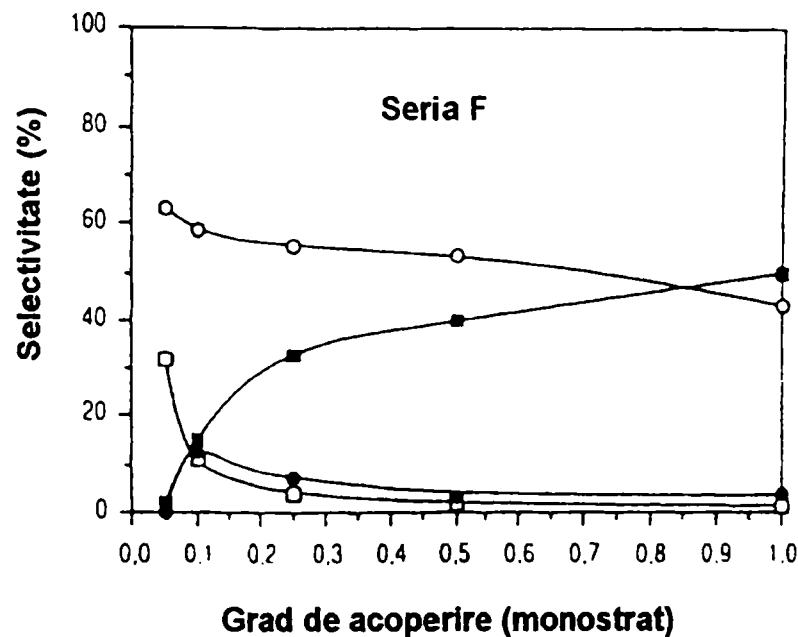


Figura 2.27 Activitatea catalitică a probelor din seria F, C, și W în reacția de oxidare a CH₃OH

Structurile diferite ale stratului de HPVMM depus pe silice la grade de acoperire mici (0,05-0,1 monostrat), respectiv la grade de acoperire corespunzătoare unui monostrat complet influențează foarte mult selectivitățile principalilor produși de reacție. La grade mici de acoperire ale probelor F, HPVMM se prezintă sub formă de triade MoO₆ puternic legate de suprafața suportului, astfel ca este de așteptat ca toți protonii acidului să fie implicați în legături puternice cu grupările hidroxil de la suprafața silicei. Ca urmare, suprafața acestor probe nu va mai prezenta proprietăți acido-bazice. Într-adevăr, probele cu grade de acoperire mari (care au UK nedescompuse) se comportă ca un catalizator acid (produsul de reacție principal este dimetil eterul). Pe măsura descreșterii gradului de acoperire a HPVMM, selectivitatea în dimetileter se diminuează și apoi dispare complet, în timp ce produșii de reacție principali devin produși de oxidare: formaldehida și formiatul de metil.

Probele din seria C (UK sunt descompuse termic) au o comportare tipică pentru un catalizator de oxidare indiferent de gradul de acoperire al HPVMM. Produșii de oxidare sunt formaldehida, metilalul și în cantități mici formiatul de metil. Probele din seria W cu grade mari de acoperire prezintă o selectivitate mai mare în dimetil eter comparativ cu probele F cu grade de acoperire similare, ceea ce sugerează un grad mai mare de hidratare a HPVMM sau chiar formarea parțială a HSiMo (cu un caracter acid mai pronunțat și mai selectiv pentru dimetil eter decât HPVMM).

PARTEA a II-a

STABILIREA INTERACȚIUNII SUPORT- CATALIZATOR DIN STUDIUL PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE ȘI A ACTIVITĂȚII CATALITICE

PREPARAREA HETEROPOLIACIZILOR PURI ȘI DEPUȘI PE SUPPORT

3.1 Prepararea heteropoliacizilor 12-molibdofosforic (HPM) și 11-molibdo-1-vanadofosforic (HPVM)

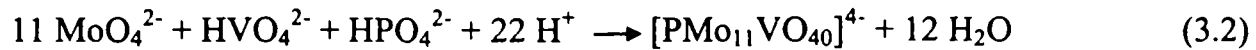
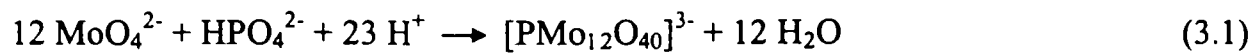
Prepararea celor doi heteropoliacizi s-a efectuat prin două metode: metoda Tsigdinos și metoda hidrotermală [6, 31, 142, 190, 191]. Metoda de preparare Tsigdinos constă în formarea heteropoliacidului din soluții apoase puternic acidificate ale oxoanionilor atomilor adenzi (Mo, V) și a heteropoliatomilor (în cazul nostru P) urmată de izolarea acidului prin extracție cu eter. Dacă o soluție puternic acidă a unui heteropolianion este amestecată cu eter etilic în exces se formează trei faze separate: stratul inferior format dintr-un eterat al HPA cu aspect uleios, stratul intermediar format din apă și stratul superior care conține eter saturat cu apă.

Prepararea propriu-zisă a $H_3PMo_{12}O_{40}$ (HPM) s-a efectuat prin amestecarea soluțiilor următoare: o soluție 0,1 M de $(NH_4)_6 Mo_7O_{27} \cdot 4H_2O$, p.a., soluție 1M de H_2PO_4 , obținută din H_3PO_4 85% p.a., iar acidificarea s-a făcut cu HNO_3 p.a. Cantitatea teoretică de acid anhidru care trebuia să rezulte dintr-o sinteză a fost de 22,8 g, scop în care s-au folosit 215 ml soluție 0,1 M de $(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ și 12,5 ml soluție 1M de H_3PO_4 . Pentru acidificare s-au utilizat 10-15 ml HNO_3 p.a. În prima soluție încălzită la $70^\circ C$, sub agitare, s-a adăugat soluția de acid fosforic, după care s-a corectat pH-ul la valori sub 1,5 pentru a nu se degrada heteropolianionul la diferite forme lacunare, mergând până la MoO_4^{2-} .

A fost încercată și prepararea prin metoda hidrotermală pornind de la MoO_3 și H_3PO_4 , care se fierb împreună în soluție apoasă, timp de 6h. După fierbere se obține o soluție de culoare galbenă care se filtrează și se tratează cu eter în exces, apoi se separă stratul de jos format din ulei eterat al HPM. La o sinteză s-au folosit 35 g MoO_3 p.a., și 1,15 ml de H_3PO_4 85 % p.a. Acidul obținut a fost de culoare galbenă cu nuanță spre verde. S-a presupus că este ușor redus și pentru reoxidare a fost redizolvat în apă, apoi s-au adăugat câteva picături de HNO_3 conc. până ce culoarea s-a stabilizat la galben, în final soluția s-a adus la sec pe baia de apă (temperatura băii $70^\circ C$).

Prepararea acidului $H_4PVMo_{11}O_{40}$ (HPVM) s-a efectuat conform rețetei descrisă de Tsigdinos și a constat în amestecarea soluțiilor obținute prin dizolvarea a 7,1g Na_2HPO_4 în 100 ml apă distilată și a 6,1g $NaVO_3$ în 100ml apă distilată care a fost obținută în prealabil prin încălzire. Amestecul a fost răcit și apoi s-au adăugat 5ml H_2SO_4 96% rezultând o soluție de culoare roșu aprins. La acest amestec s-a adăugat sub agitare o soluție a 133g Na_2MoO_4 dizolvat în 200ml apă distilată. La final s-au adăugat 85ml H_2SO_4 96% prin picurare și sub agitare puternică, iar pe măsura înaintării reacției soluția a trecut într-o culoare roșu deschis. După răcirea soluției, HPVM a fost extras cu 400-500 ml eter etilic într-o pâlnie de separare. Complexul eterat HPVM de culoare orange închis separat din stratul inferior a fost amestecat cu eter în exces în scopul îndepărtării eventualelor picături din soluția apoasă antrenate la separarea din stratul de mijloc și separat din nou. După separare, complexul eterat + HPVM a fost tratat prin barbotare în curent de aer în scopul îndepărtării eterului. În vasul de laborator a rămas un solid de culoare orange, care s-a dizolvat în 50 ml apă distilată. Prin evaporare lentă în aer la temperatura camerei, s-au obținut cristale mari hexagonale de culoare roșu-orange ale HPVM. După spălare și uscare cristalele au fost mojarate și păstrate la temperatura camerei cca 2 săptămâni pentru stabilizarea conținutului de apă de cristalizare la 12-14 H_2O .

La prepararea celor doi heteropoliacizi în soluție apoasă au loc următoarele reacții:



Dacă pH-ul soluției heteropoliacizilor crește peste 1.5-2 se produce hidroliza lor și rezultă diferite specii lacunare:



În mediu bazic, dacă pH-ul soluției heteropoliacizilor este 8.5 se produce degradarea completă a heteropoliacizilor:



Metoda Tsigdinos pentru sinteza HPVM cuprinde operațiile prezentate în figura 3.1.

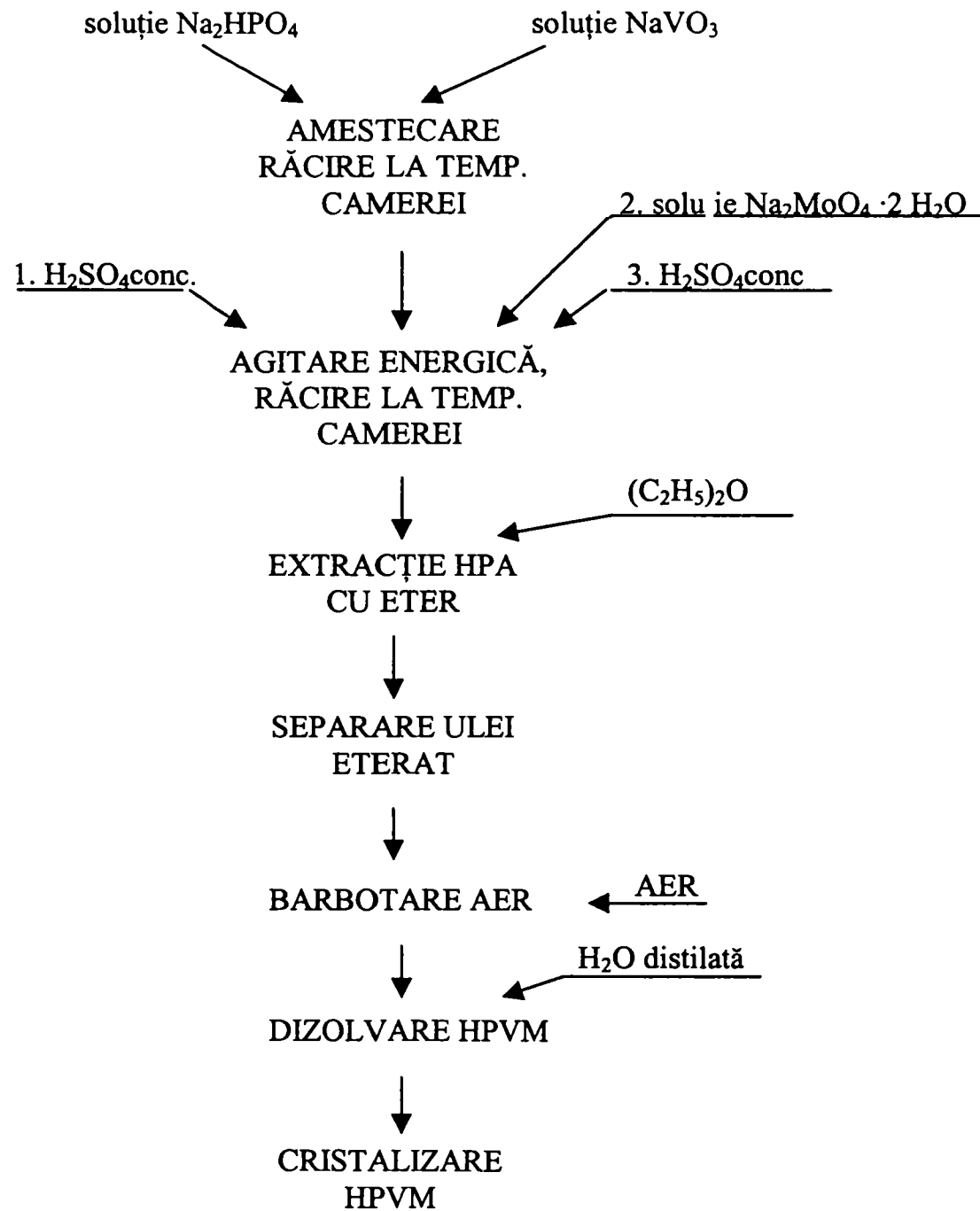


Figura 3.1 Schema operațiilor la sinteza HPVM după metoda Tsigdinos

Acidul 12-molibdofosforic (HPM) rezultat din sinteză prin cele două metode se prezintă sub formă de cristale de culoare galben-pai, cristalizat cu 29-32 molecule H₂O. O cantitate însemnată de apă se pierde foarte repede la temperatura camerei și se stabilizează după câteva zile la 12-14 H₂O. Randamentul exprimat în cantitatea de acid anhidru a fost de aproximativ 95 % în cazul metodei Tsigdinos, iar în cazul metodei hidrotermale randamentul a fost de 88%. În ultimul caz, MoO₃ nu reacționează în totalitate, iar o parte din produs s-a pierdut la filtrarea soluției.

La prepararea HPVM randamentul obținut în cazul diferitelor șarje preparate a diferit destul de mult, de la 51 % la 71 %, în principal funcție de: timpul de reacție, performanța procesului de extracție și pierderile la spălarea cristalelor. Separarea în trei straturi și situarea stratului de ulei eterat la partea inferioară depinde de concentrația H₂SO₄ utilizat. O spălare rapidă a cristalelor, cu pierderi minime, se poate face când cristalele sunt încă umede și mai există o mică cantitate din soluția mamă. Impuritățile se concentrează în soluția mamă rămasă, deci și din punct de vedere al purității produsului cristalizat este preferabilă spălarea în faza specificată.

În metoda hidrotermală HPVM s-a obținut cu randamentul de 74,5 %. La alte două preparări când s-a lucrat cu cantități de 4 ori mai mari decât cele utilizate în rețeta inițială [192, 193] s-au obținut randamente de 82,2 %, respectiv 77,7 %. Metoda de preparare este mai simplă, dar nu se obține un acid la fel de bine cristalizat și de pur ca prin metoda Tsigdinos, de aceea pentru prepararea catalizatorilor depuși pe suport a fost utilizat HPVM obținut prin metoda Tsigdinos.

O caracteristică comună a acestor sinteze este necesitatea unui control riguros al pH-ului, cu un pH-metru calibrat, pentru asigurarea reproductibilității sintezelor. În acest scop s-a utilizat un pH-metru MV-84 cu electrod de sticlă adecvat pentru măsurători de pH la temperaturi de până la 160° C. În cazul sintezei HPVM în autoclavă pH-ul a fost controlat cu hârtie indicatoare la începutul și la sfârșitul sintezei.

O precauție suplimentară trebuie avută în vedere la sinteza HPVM din cauza caracterului oxidant puternic al speciei V^V care atacă spatulele metalice dând produși de culoare albastru închis ai ionului V^{IV}.

Analiza elementară s-a efectuat în scopul stabilirii rapoartelor molare între elementele constituente ale heteropoliacizilor. Determinările s-au efectuat pe un spectrometru cu absorbție atomică tip Pye Unicam SP 1900. Compoziția elementară pentru cei doi heteropoliacizi (cristalizați cu 12 molecule de H₂O) determinată experimental și calculată teoretic este prezentată în tabelul 3.1.

Tabel 3.1 Analiza elementară a heteropoliacizilor preparați

Compusul	Compoziția, % mol.			
	P	V	Mo	Apa
HPM-calculat	1.52	-	56.44	10.58
HPM-exp.	1.51	-	56.18	
HPVM-calculat	1.55	2.55	52.85	10.81
HPVM-exp.	1.57	2.81	52.68	

Pentru HPM raportul molar Mo:P este 11.99:1, iar pentru HPVM rapoartele molare sunt: P:V este 1:1.10, respectiv P:Mo este 1:10.99.

3.2 Prepararea heteropoliacizilor depuși pe suport

Cantitatea de substanță activă depusă pe suport și natura suportului pot influența proprietățile catalitice ale substratului depus, favorizează apariția unor structuri particulare și pot induce interacțiuni suport - substanță activă mai mult sau mai puțin puternice.

Cea mai utilizată metodă de depunere a polianionilor pe suport este metoda impregnării din soluție, care constă în imersarea suportului în soluția apoasă a heteropoliacidului, iar amestecul eterogen suport - soluție este amestecat la cald până la evaporarea completă a solventului. La prepararea catalizatorilor industriali se utilizează metoda umectării incipiente care constă în impregnarea întregului volum al porilor [67-69].

Heteropolianionii nu sunt substanțe complexe perfecte deoarece o diluție înaintată conduce la degradarea lor în specii mai puțin condensate. Acest inconvenient poate fi minimalizat prin utilizarea unor amestecuri apă + alți solvenți în scopul stabilizării prin efecte cinetice și termodinamice a speciilor dizolvate [70, 71]. Prin metode polarografice și RMN s-a pus în evidență că acidul 12-molibdofosforic este stabil într-un amestec apă-etanol (1/1) până la concentrații de 10^{-3} mol/l., în schimb în soluție apoasă acesta se descompune la concentrații sub 10^{-1} mol/l (prin ^{31}P RMN s-a detectat fosfați). Prin urmare, acidul molibdofosforic este stabil în soluții apoase la valori ale pH-ului mai mici de 1.5, stabilitatea lui crescând cu concentrația și cu utilizarea unor solvenți organici [72].

Natura interacțiunii dintre suport și soluția de impregnare poate fi elucidată prin studiul izotermelor de adsorbție. M.A.Castillo și colab. [72] au studiat adsorbția acidului $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ pe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ în soluții de impregnare cu diferiți solvenți: apa, acid clorhidric 0.1 mol/l în soluție apoasă, amestec alcool + apă (1/1 %vol.). Forma izotermelor de adsorbție a HPM pe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ este identică pentru toți cei trei solvenți utilizați și prezintă un singur platou sau zonă de concentrație constantă $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Valorile constantelor de adsorbție K și numărul centrilor de adsorbție S au fost calculate prin fitarea datelor experimentale utilizând modelul Langmuir. Numărul centrilor de adsorbție ($\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ %gr.) este similar pentru cei trei solvenți utilizați, în schimb valorile K sunt mult mai mari în cazul utilizării amestecului etanol + apă față de apă și acid clorhidric.

Intr-o soluție apoasă a acidului molibdofosforic (HPM) cu suportul de Al_2O_3 , grupările hidroxil superficiale ale aluminei se protonează astfel că pH-ul soluțiilor crește față de valoarea inițială. Cu creșterea pH-ului HPM se degradează la diferite forme lacunare și eliberează protoni H^+ . Cu creșterea diluției degradarea $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ poate ajunge la $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ și PO_4^{3-} . În schimb, la utilizarea soluțiilor etanol-apă, nu se observă o variație de pH semnificativă pe parcursul adsorbției, ceea ce indică stabilitatea speciei anionice $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Natura speciilor anionice din soluții a fost pusă în evidență prin UV-VIZ și ^{31}P RMN.

Pe lângă suporturile mai frecvent utilizate: silice, TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , cărbune activ, etc. s-a demonstrat eficiența depunerii heteropoliacizilor pe sărurile lor insolubile de potasiu și magneziu. Depunerea prin impregnare a seriei $\text{H}_{3+x}\text{PV}_x\text{Mo}_{12-x}$ ($x=1\div 3$) pe sarea insolubilă $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ a dus la creșterea stabilității termice și a performanțelor lor catalitice. [16, 20, 73, 74]. Stabilizarea HPA se datorează în opinia autorilor unei relații epitactice cu suportul, straturile de acid fiind izomorfe cu suportul sare de K.

Partea experimentală

Metoda utilizată pentru prepararea heteropoliacizilor depuși pe diferite suporturi a fost impregnarea din soluție apă: etanol = 1:1. Suporturile utilizate au fost: SiO_2 (în 2 variante: Romsil-Râmnicu Vâlcea și Aerosil-Degussa), TiO_2 (2 varietăți: tip Hombikat și tip Loba Chemie), SiC , Al_2O_3 și MgO . Cei 2 HPA au fost depuși pe suporturi în grade diferite de

încărcare a suprafeței care au variat de la 3% la 40% greutate substanță activă pe suport în funcție de suprafața specifică a suportului și implicit de gradul de acoperire dorit (tabel 3.2).

Tabel 3.2 Tipurile de suporturi utilizate la prepararea heteropoliacizilor depuși pe suport prin metoda impregnării

Nr. crt.	Suportul	Suprafața specifică, m ² /g	Grade de încărcare a suprafeței pentru HPA, %	Grade de acoperire monostrat
1	SiO ₂ -Romsil	90	5-30	0.26-1.58
2	SiO ₂ -Aerosil	235	20-40	0.4 - 0.85
3	TiO ₂ -Hombikat	325	20-40	0.3 - 0.6
4	TiO ₂ -Loba Chemie	48	3-10	0.12 - 0.35
5	SiC	2	10-15	> 1
6	Al ₂ O ₃	180	10-15	0.2 - 0.3
7	MgO	154	10-15	0.25 - 0.35

Cantitățile stoichiometrice de heteropoliacid corespunzătoare gradului dorit de încărcare al suprafeței au fost dizolvate într-o cantitate de soluție etanol : apă 1:1 minimă, dar suficientă pentru a umecta în totalitate suportul utilizat. Rostul utilizării unei cantități cât mai reduse de solvent apă : etanol este de a evita o diluție care ar putea duce la degradarea HPA în specii mai puțin condensate [64, 67]. Pentru a evita degradarea HPA pe parcursul preparării s-a verificat pH-ul pentru a fi menținut la valori sub 1,5 și unde a fost cazul, soluțiile au fost acidificate cu HNO₃. În cazul HPA depuși pe Al₂O₃ și MgO, dat fiind caracterul amfoter respectiv bazic al suporturilor, s-a utilizat ca solvent alcoolul etilic 96% pentru a evita degradarea substanței active prin menținerea pH-ului la valori cât mai reduse.

Pentru operația de impregnare a HPA s-a utilizat un rotavapor în următoarele condiții: T = 60°C, agitare continuă pe durată de 1h, sub vid a cărui valoare a fost crescută treptat până la evaporarea completă a solventului (valoarea finală a vidului a fost de aprox. 10⁻¹ Torr) Probele au fost uscate în etuvă la 80°C și păstrate în exicator până la următoarele operații de presare și calcinare efectuate în scopul pregătirii pentru testarea în reactoare catalitice, sau pentru diferite metode fizico - chimice de caracterizare.

În scopul determinării efectului de suport s-au preparat amestecuri mecanice dintre cei doi heteropoliacizi și silica de tip Romsil. Concentrațiile substanței active HPA au fost aceleași ca în cazul probelor impregnate. Amestecurile mecanice au fost obținute prin amestecarea lentă și fină într-un mojar cu ajutorul unei spatule. Nu s-a folosit un pistil pentru mojarare sau o moară cu bile pentru amestecare pentru a evita o interacțiune mai avansată între HPA și suprafața silicei.

R.Thouvenot ș.a. au raportat că amestecarea mecanică, energetică într-o moară cu bile de agat a dus la rezultate aproape similare cu cele obținute prin impregnare în cazul amestecului mecanic al acidului molibdosilicic H₄SiMo₁₂O₄₀ cu silicea SiO₂ [194]. Explicația constă în faptul că energia rezultată în urma frecării poate induce o creștere locală a temperaturii suficientă pentru a crea o fază lichidă la interfața HPA cu granulele de SiO₂. Ca urmare, poate să se producă o adevărată impregnare de tipul "umectare incipientă" pe fiecare particulă de SiO₂.

Gradul de acoperire cu substanță activă a suportului s-a calculat plecând de la premiza că moleculele heteropoliacizilor s-au repartizat uniform pe suprafața suporturilor utilizate prin operația de impregnare. Spre exemplificare, gradul de acoperire teoretic pentru proba 40 HPM /SiO₂ -Aerosil s-a calculat astfel:

$$0,4\text{g HPM}/1825,47 = 2,19 \cdot 10^{-4} \text{ moli HPM/g SiO}_2 = 219,1 \mu\text{moli HPM/g SiO}_2$$

Numărul de molecule al substanței active este:

$$2,19 \cdot 10^{-4} \text{ moli} \times 6,023 \cdot 10^{23} \text{ molecule} = 1,32 \cdot 10^{20} \text{ molecule HPM sau UK}$$

Suprafața specifică a SiO₂ - Aerosil este $S_{sp} = 235\text{m}^2/\text{g}$, adică: $S = 2,35 \cdot 10^{20}\text{nm}^2/\text{g}$. Prin raportarea numărului de unități Keggin la suprafața specifică a suportului Aerosil se obține:

$$1,32 \cdot 10^{20} \text{ UK}/2,35 \cdot 10^{20}\text{nm}^2 = 0,56 \text{ UK/nm}^2$$

Deoarece 1 UK ocupă 144\AA^2 , gradul de acoperire % monostrat de substanță activă este:

$0,56 \text{ UK/nm}^2 \cdot 1,44\text{nm}^2 = 0,8$ monostrat pentru 40% gr HPM/Aerosil, adică gradul de acoperire al suprafeței este de 80%.

Gradele de acoperire pentru cei doi HPA depuși pe suporturi sunt prezentați în tabelul 3.2. S-a căutat obținerea unor grade de acoperire sub nivelul sau până la nivelul unui monostrat calculat teoretic. Acest lucru a fost realizabil cu excepția cazului în care s-a utilizat SiC, suport cu o suprafață specifică mică, unde acoperirea depășește un monostrat teoretic.

PROPRIETĂȚI FIZICO-CHIMICE ALE HETEROPOLIACIZILOR DEPUȘI PE SUPORT

4.1 Stabilitatea termică a HPA depuși pe diferite suporturi

Principalul neajuns al catalizatorilor de tip heteropoliacizi este stabilitatea lor termică relativ scăzută care duce la descompunerea unităților Keggin în condiții de reacție și implicit la dezactivarea catalizatorilor. Cauzele instabilității acestor compuși în procesele industriale sunt [75]:

- descompunerea termică a heteropoliacizilor datorită unor supraîncălziri locale, într-o fază anhidră instabilă și la final într-un amestec de oxizi mai puțin activi catalitic;
- modificarea acidității inițiale;
- pierderea fazelor active prin volatilizarea acidului molibdenic;
- reducerea ireversibilă a centrilor activi.

Deoarece procesele de degradare a UK au loc în intervalul de temperatură 370-430°C o serie de studii de literatură au abordat problema creșterii stabilității termice a HPA prin depunerea lor pe diferite suporturi [14-18, 21, 58, 75, 95, 96, 103, 109, 195, 196].

În cazul utilizării ca suport a silicei, majoritatea autorilor susțin că în urma depunerii heteropoliacizilor pe SiO_2 descompunerea la MoO_3 a substanței active are loc la temperaturi mai joase decât în cazul HPA puri [17, 18, 95]. În schimb, Moffat ș.a. arată că la grade mici de acoperire heteropoliacizii depuși pe SiO_2 sunt stabili până la 550°C, ca urmare a formării unor UK cu defecte rezultate din procesul de deshidratare [21, 96]. Un rol important în stabilitatea structurii Keggin poate să-l aibă vaporii de apă, condiții în care produșii de descompunere pot să fie reconvertiți la unități Keggin în anumite situații și până la un anumit grad de descompunere [93, 197]. Damyanova ș.a. [58, 109, 196] au arătat că stabilitatea HPA crește în urma depunerii pe TiO_2 ca urmare a interacțiunii anion-suport. Speciile intermediare formate între forma hidratată a HPA și oxizii de molibden cristalizați au aceeași compoziție și nuclearitate cu precursorul inițial UK. Aceste specii sunt stabile la suprafața suportului TiO_2 la temperaturi mai mari decât în cazul HPA puri. Carbura de siliciu a fost utilizată ca suport pentru HPA datorită conductivității termice ridicate și care și-a dovedit eficiența în unele reacții catalitice: oxidohidrogenarea acidului izobutiric și polimerizarea formalhidei [65, 198]. Datorită bazicității, suporturile Al_2O_3 și MgO pot să descompună HPA până la oxizii constituenți [19, 64, 142]. În cazul HPA/ Al_2O_3 se poate evita degradarea UK prin utilizarea ca solvent de împregnare a etanolului [72, 91].

Partea experimentală

Studiul descompunerii termice a HPA puri, depuși pe diferite suporturi și amestecurile mecanice s-a efectuat prin analiza termogravimetrică cu un derivatograf Paulik & Erdey - MOM Budapesta, tip D. Condițiile de lucru au fost următoarele:

- viteze de încălzire între 1.25-10°C/min, atmosferă statică de aer;
- creuzete cilindrice de Pt și creuzete de Pt cu talere;
- masa probelor: 150-300 mg pentru HPA puri și 300-800 mg pentru HPA depuși pe suport.

În cazul HPA puri cele mai reproductibile curbe termice pentru determinarea conținutului de apă de cristalizare și a cele de constituție, precum și a proceselor de descompunere s-au obținut pentru viteza de încălzire 2.5°C/min, 300 mg probă și creuzet cu talere din Pt. Pentru studiul HPA depuși pe suport și a amestecurilor mecanice HPA+ SiO_2 tip

Romsil s-au utilizat creuzete cilindrice din Pt cu volum de 2 cm³, datorită densității reduse a materialelor suportate.

Stabilitatea termică a HPA depuși pe SiO₂ (Romsil și Aerosil), TiO₂, SiC, Al₂O₃ și MgO s-a studiat comparativ cu HPA puri, iar în cazul SiO₂ tip Romsil s-a comparat suplimentar cu amestecurile mecanice

HPA puri

Sinteza celor doi heteropoliacizi HPM și HPVM a dus la obținerea unor specii cu grade de hidratare ridicate (29-32 H₂O) care apoi trec la temperatura camerei după câteva săptămâni în cristalohidrați stabili cu 12-14 H₂O. Rezultatele experimentale ale analizei termogravimetrice confirmă în general datele de literatură [20, 88, 92, 199-201] în ceea ce privește procesele care se derulează pe parcursul descompunerii termice ale heteropoliacizilor cu structură Keggin.

Studii de literatură indică existența unor cristalohidrați cu 24 și 14 molecule de H₂O (sistem de cristalizare triclinic) dar și existența unui cristalohidrat cu 6 molecule de apă obținut direct din cel cu 24 molecule de apă, la 57° C, fără să se mai treacă prin cristalohidratul cu 13-14 molecule de apă [88]. Compușii HPM și HPVM cu 13 H₂O sunt convertiți la 60-80° C într-un intermediar instabil (probabil cubic) cu 7-8 H₂O, care în continuare este transformat între 100 - 350° C în formă anhidră (tetragonală). Apa de hidratare în cazul HPVM se pierde între 20 și 180° C, cu maxime DTG la 105, 135 și 160° C [202].

Curbele termice TG, DTG și DTA caracteristice analizei termice neizoterme sunt prezentate în figura 4.1. Analiza curbelor termice relevă următoarele procese: procesul de eliminare a apei de hidratare care are loc în 4 etape, procesul de pierdere a apei de constituție (ambele însoțite de efecte termice endoterme) și procesul de reoxidare al Mo^V (însoțit de efect exoterm) [197, 203, 204]. Aceste procese, domeniile de temperatură, efectele termice și temperaturile caracteristice, pentru viteze de încălzire diferite, sunt prezentate în tabelele 4.1 și 4.2..

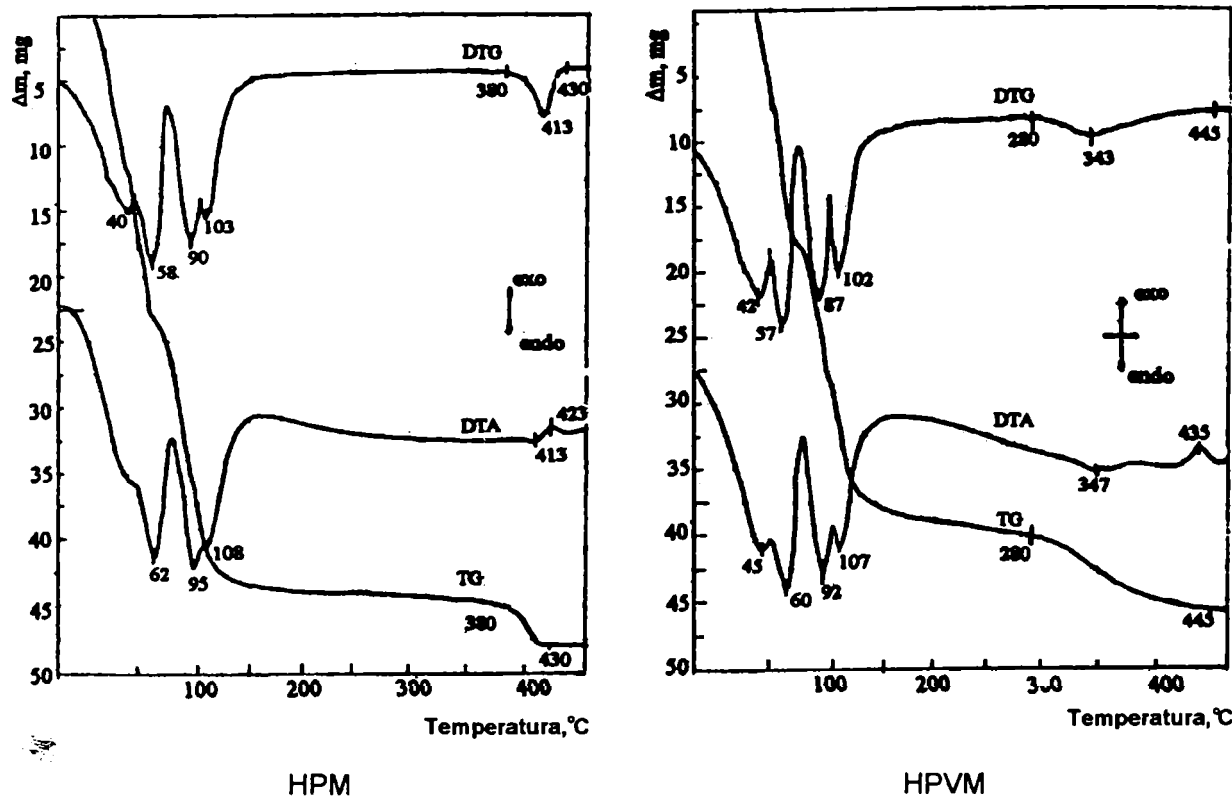


Figura 4.1. Curbele termice ale probelor: HPM și HPVM (masa probei=300 mg, viteza de încălzire=2.5°C/min., creuzet Pt)

Tabelul 4.1. Procesele și temperaturile caracteristice curbelor termice ale descompunerii $\text{HPM} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Proba/ Condiții de lucru	Procesul/Pierderea de apă	Domeniul de temperaturi al minimelor DTG, ° C/Temperatura minimelor DTG, ° C	Temperaturile caracteristice ale maximelor sau minimelor ATD, ° C, (+)exo, (-)endo
1/ $x=19,3$ 300 mg. 1.25°/min Creuzet cu talere de Pt	Dehidratare/(-) 6.1 H ₂ O	20-37/28	(-)30
	Idem/(-) 4.2 H ₂ O	37-60/48	(-)50
	Idem/(-) 4.7 H ₂ O	60-90/82	(-)85
	Idem/(-) 4.3 H ₂ O	90-120/95	(-)95
	Descompunere HPM/(-)1.5 H ₂ O	370-420/402	(-)397
	Reoxidare Mo ^V /+ zO ₂	-	(+)413
2/ $x=20.5$ 300 mg, 2.5°/min, Creuzet cu talere de Pt	Dehidratare/(-) 6.5 H ₂ O	20-45/40	-
	Idem/(-) 5 H ₂ O	45-70/58	(-)62
	Idem/(-) 5 H ₂ O	70-100/90	(-)95
	Idem/(-) 4 H ₂ O	100-150/103	(-)108
	Descompunere HPM/(-)1.5 H ₂ O	375-430/413	(-)413
	Reoxidare Mo ^V /+ zO ₂	-	(+)423
3/ $x=20.6$ 300 mg, 5°/min Creuzet cu talere de Pt	Dehidratare/(-) 7 H ₂ O	20-5-/45	(-)48
	Idem/(-) 5.5 H ₂ O	50-78/60	(-)67
	Idem/(-) 4.5 H ₂ O	78-106/98	(-)103
	Idem/(-) 3.6 H ₂ O	106-170/113	(-)115
	Descompunere HPM/(-)1.5 H ₂ O	390-450/420	(-)429
	Reoxidare Mo ^V /+ zO ₂	-	*
4/ $x=15.2$ 300 mg, 10°/min Creuzet cu talere de Pt	Dehidratare/(-) 7 H ₂ O	20-80/65	(-)70
	Idem/(-) 4.3 H ₂ O	80-110/103	(-)120
	Idem/(-) 3.9 H ₂ O	110-170/112	-
	Descompunere HPM/(-)1.5 H ₂ O	395-450/420	(-)425
		Reoxidare Mo ^V /+ zO ₂	-

*maximul exotermic (reoxidarea formelor reduse ale Mo) este acoperit total sau parțial (probele 3, 4) de minimul endotermic.

Din examinarea celor două tabele se observă că în funcție de viteza de încălzire procesul de pierdere a apei de hidratare se încheie la temperaturi cuprinse în domeniul 120 - 170° C pentru HPM și 150 - 180° C pentru HPVM

În cazul apei de constituție, intervalul de temperatură se deplasează spre valori mai ridicate o dată cu mărirea vitezei de încălzire, astfel pentru HPM de exemplu, la $v_{inc.} = 1,25^\circ \text{C}/\text{min}$ intervalul de temperatură este 370 - 420° C, iar la $v_{inc.} = 10^\circ \text{C}/\text{min}$ intervalul de temperatură este 395 - 450° C. În cazul HPVM limita inferioară de temperatură la care începe pierderea apei de constituție rămâne aceeași (280° C), dar limita superioară crește cu viteza de încălzire de la 440 la 460° C. Aceiași deplasare spre temperaturi mai ridicate o dată cu creșterea vitezei de încălzire se remarcă și la temperaturile corespunzătoare vârfurilor (minimelor sau maximelor) curbelor ATD.

Din cele două figuri și din datele din tabelele 4.1, 4.2 se poate conchide că apa de cristalizare este legată în moduri diferite, în fiecare din cei doi acizi, la care corespund 4 cristalohidrați (cu 20-24 H₂O, 13-14 H₂O, 8-9 H₂O și 3-4 H₂O). De asemenea se poate afirma

că în domeniul de temperatură 150 - 370° C, HPM este stabil în forma anhidră. În cazul HPVM forma anhidră există în intervalul de temperatură 150 - 280° C, dar curba TG prezintă o tendință descrescătoare destul de pronunțată, chiar dacă lineară, în acest interval de temperatură [197, 203]. Pierderea de masă în acest interval de temperatură (150 - 280° C) constă în eliminarea de O₂ din structura Keggin și corespunde la cca 0,4 – 0,6 at.O/U.K. Rezultă că fiecare U.K. primește probabil 1e⁻ și ca urmare V⁵⁺ trece în V⁴⁺. Începerea procesului de eliminare a apei de constituție la HPVM la o temperatură mai joasă, dar aproape aceeași, indiferent de viteza de încălzire, sugerează un alt mecanism al cineticii acestui proces decât în cazul HPM.

Tabelul 4.2. Procesele și temperaturile caracteristice curbelor termice descompunerii HPVM·xH₂O

Proba/ Condiții de lucru	Procesul/Pierderea de apă	Domeniul de temperaturi al minimelor DTG, ° C/Temperatura minimelor DTG, ° C	Temperaturile caracteristice ale maximelor sau minimelor ATD, ° C, (+)exo, (-)endo
1/ x=19 300 mg. 1.25°/min Creuzet cu talere de Pt	Dehidratare/(-) 6H ₂ O Idem/(-) 4.2 H ₂ O Idem/(-) 4.2 H ₂ O Idem/(-) 4.6 H ₂ O Eliminare H ₂ O și O ₂ /- yH ₂ O, -zO ₂ , Descompunere HPVM/(-) 2H ₂ O Reoxidare V ^{IV} , Mo ^V /+ zO ₂	20-43/- 43-70/58 70-95/90 95-150/103 150-280/- 280-440/340 -	- (-)60 (-)92 (-)107 - (-)340 (+)430
2/ x=22.7 300 mg, 2.5°/min, Creuzet cu talere de Pt	Dehidratare/(-) 9.5 H ₂ O Idem/(-) 4.5 H ₂ O Idem/(-) 4.5 H ₂ O Idem/(-) 4 H ₂ O Eliminare H ₂ O și O ₂ /- yH ₂ O, -zO ₂ , Descompunere HPVM/(-)2 H ₂ O Reoxidare V ^{IV} , Mo ^V /+ zO ₂	20-50/42 50-67/57 67-95/87 95-150/102 150-280/- 280-450/343 -	(-)45 (-)60 (-)92 (-)107 - (-)347 (+)435
3/ x=19.5 300 mg, 5°/min Creuzet cu talere de Pt	Dehidratare/(-) 11 H ₂ O Idem/(-) 4.4 H ₂ O Idem/(-) 4 H ₂ O Eliminare H ₂ O și O ₂ /- yH ₂ O, -zO ₂ , Descompunere HPVM/(-)2 H ₂ O Reoxidare V ^{IV} , Mo ^V /+ zO ₂	20-5/-55 70-102/97 102-170/113 170-280/- 280-450/350 -	(-)64 (-)100 (-)117 - (-)355 (+)439
4/ x=29.5 300 mg, 10°/min Creuzet cu talere de Pt	Dehidratare/(-) 21 H ₂ O Idem/(-) 4.5 H ₂ O Idem/(-) 4 H ₂ O Eliminare H ₂ O și O ₂ /- yH ₂ O, -zO ₂ , Descompunere HPVM/(-)2 H ₂ O Reoxidare V ^{IV} , Mo ^V /+ zO ₂	20-80/60 80-105/100 105-180/112 182-280/- 280-460/350 -	(-)70 (-)120 - - (-)355 (+)450

În final, HPM se transformă în P₂O₅ și MoO₃, iar HPVM în P₂O₅, MoO₃ și V₂O₅. Calculul masei pierdute în ambele cazuri confirmă prezența a 3, respectiv 4H⁺ în moleculele celor doi acizi (2,94H⁺ în HPM și 3,96H⁺ în HPVM). Se remarcă temperaturile sensibil mai

mari la care se produce reoxidarea $\text{Mo}^{\text{IV,V}}$ rezultat din descompunerea HPVM față de HPM (cu 15 - 25° C), ceea ce arată o stabilitate termică mai ridicată a unei părți din HPVM.

Heteropoliacizi depuși pe SiO_2 tip Romsil

Curbele termice ale celor 2 heteropoliacizi depuși pe SiO_2 – Romsil împreună cu cele ale amestecurilor mecanice corespunzătoare sunt reprezentate în figura 4.2. Din analiza curbelor termice TG, DTG și DTA se observă aceleași procese principale de descompunere ca și în cazul HPA puri:

- eliminarea apei de cristalizare în una sau mai multe etape;
- descompunerea acizilor anhidri prin eliminarea apei de constituție (ambele însoțite de efecte termice endoterme);
- procesul de cristalizare a oxizilor corespunzători (MoO_3 , P_2O_5) însoțit de efecte exoterme.

Amestecurile mecanice 30% HPA+ SiO_2 -Romsil prezintă o comportare asemănătoare cu cea corespunzătoare HPA puri la descompunerea termică. Totuși, în cazul amestecurilor mecanice eliminarea apei de cristalizare are loc în două etape (pentru HPM un pic endoterm pronunțat la 108°C și un umăr la 122°C pe curba DTA, iar pentru HPVM două picuri la 72°C și 100°C) și nu în 4 etape ca în cazul HPA puri. În schimb, în zona de temperatură mai înaltă, procesele de eliminare ale apei de constituție și cristalizarea MoO_3 au loc la temperaturi foarte apropiate. De exemplu, pentru HPM picul corespunzător eliminării apei de constituție apare pe DTG la 413°C, iar pentru 30HPM+Romsil același pic apare la 415°C, iar pe de altă parte picul corespunzător cristalizării MoO_3 este situat la 423°C pentru HPM, respectiv la 418°C pentru amestecul mecanic 30HPM+Romsil (Tabelul 4.3).

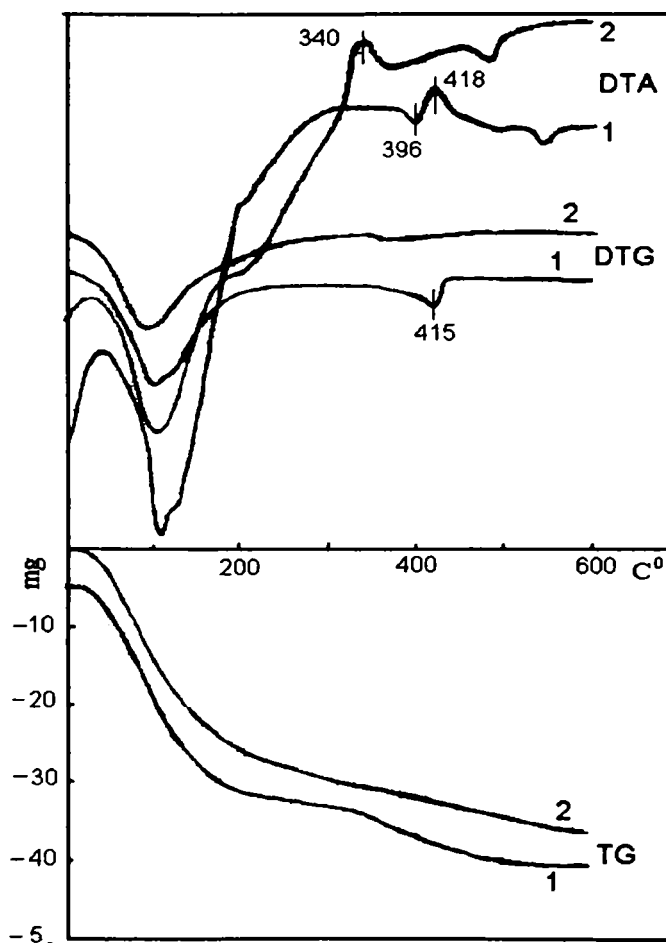


Figura 4.2 Curbele termice ale compușilor: 1) 30% HPM+Romsil; 2) 30HPM/Romsil (masa probei =400 mg, viteza de încălzire 5°C/min, creuzet cilindric Pt)

Tabelul 4.3 Procesele și temperaturile caracteristice ale curbelor termice la descompunerea în regim neizoterm ale HPM și HPVM depuși pe diferite suporturi și amestecurile lor mecanice cu SiO₂-Romsil

Proba/ Condiții de lucru	Procesul/(-)Produs de descompunere sau (+)reactant	Domeniul de temperatură al picurilor DTG, °C/ Temperatura picurilor DTG, °C	Temperatura picurilor DTA, °C (+) exo, (-) endo
1	2	3	4
30HPM+ Romsil	Dehidratare/- 7H ₂ O Eliminare H ₂ O și O ₂ / xH ₂ O, yO ₂ Descompunere/- H ₂ O; Reoxidare Mo ^{IV,V} /+ zO ₂ Degradare UK la oxizi	20 - 200/110; 125 200 - 350 350 - 430/415 - -	(-) 108; (-) 122 - (-) 396 (+) 418 -
30HPM/ Romsil	Dehidratare/- H ₂ O +Descompunere/- H ₂ O; Reoxidare Mo ^{IV,V} /+ zO ₂ Degradare UK la oxizi	20 - 320/93 - -	(-) 104; (-) 200 (+) 340 -
30HPVM+ Romsil	Dehidratare/- 1,4 H ₂ O Eliminare H ₂ O și O ₂ / xH ₂ O, yO ₂ Descompunere/- H ₂ O; Reoxidare V ^{IV} , Mo ^{IV,V} /+ z O ₂ Degradare UK la oxizi	20 - 200/90; 115 200-315 315 - 450/438 - -	(-) 72; (-) 100 - (-) 400; (-) 415 (+) 434 -
30HPVM/ Romsil	Dehidratare/- H ₂ O +Descompunere/- H ₂ O; Reoxidare V ^{IV} , Mo ^{IV,V} /+ zO ₂ Degradare UK la oxizi	20 - 320/80 - -	(-) 90 (+) 358 -
40HPM/ Aerosil	Dehidratare/- H ₂ O Dehidratare/- H ₂ O Eliminare H ₂ O și O ₂ / xH ₂ O, yO ₂ Descompunere/ H ₂ O; Reoxidare Mo ^{IV,V} /+ z O ₂ Degradare UK la oxizi	20 - 165/125 165 - 230/188 230 - 370 370 - 410/384 - -	(-) 140 (-) 195 - - (+) 395 -
40HPVM/ Aerosil	Dehidratare/- H ₂ O Dehidratare/- H ₂ O Eliminare H ₂ O și O ₂ / xH ₂ O, yO ₂ Descompunere/ H ₂ O; Reoxidare V ^{IV} , Mo ^{IV,V} /+ zO ₂ Degradare UK la oxizi	20 - 170/98 170 - 250/205 250 - 270 270 - 425/400 - -	(-) 120 (-) 215 - (-) 305; (-) 380 (+) 413 -
40HPM/ TiO ₂	Dehidratare/- H ₂ O Descompunere parțială/- H ₂ O Degradare UK la oxizi	20 - 370/145 400 - 460/425 peste 500	(-) 157 - peste 500

1	2	3	4
40HPVM/ TiO ₂	Dehidratare/- H ₂ O Descompunere parțială/- H ₂ O Degradare UK la oxizi	20 – 400/147 peste 500 peste 500	(-) 157 - peste 500
10HPM/ SiC	Dehidratare/- H ₂ O Dehidratare/- H ₂ O Eliminare H ₂ O și O ₂ / xH ₂ O, yO ₂ Descompunere/ - H ₂ O; Reoxidare Mo ^{IV,V} /+z O ₂ Degradare UK la oxizi	20 – 125/70 125 – 340/220 340 – 370 370 – 450/408 - -	(-) 90 (-) 230 - - (+) 410 -
10HPVM/ SiC	Dehidratare/- H ₂ O Dehidratare/- H ₂ O Eliminare H ₂ O și O ₂ / xH ₂ O, yO ₂ Descompunere/ H ₂ O; Reoxidare V ^{IV} , Mo ^{IV,V} /+ zO ₂ Degradare UK la oxizi	20 – 140/67 140 – 310/210 310 – 350 350 – 420/375 - -	(-) 77 (-) 220 (-) 320 (-) 380 (+) 440 -

Cei doi HPA depuși pe Romsil au o comportare termică diferită de amestecurile lor mecanice. Efectul suportului se concretizează prin următoarele modificări ale curbelor termice:

- eliminarea apei de cristalizare se desfășoară continuu, fără a se observa o delimitare între acest proces și procesul de eliminare a apei de constituție (un singur pic endoterm pe curba DTA la 104°C pentru HPM (Figura 4.2) și 90°C pentru HPVM (Figura 4.3);
- cristalizarea MoO₃ are loc la temperaturi mai mici pentru HPA depuși prin impregnare pe Romsil față de amestecurile lor mecanice. Astfel, pentru 30HPM temperatura de cristalizare scade de la 418°C (pentru amestecurile mecanice) la 340°C pentru 30HPM/Romsil, iar pentru 30HPVM temperatura de cristalizare scade de la 434°C (pentru amestecurile mecanice) la 358°C pentru 30HPVM/Romsil.

Lipsa unei delimitări între procesele de pierdere a apei de cristalizare, respectiv a apei de constituție, altfel spus pierderea continuă uniformă a apei din compusul suportat poate fi pusă pe seama structurii poroase a silicei care întârzie sau chiar blochează eliminarea apei din pori.

Se constată că în cazul depunerii prin impregnare a HPA pe sortimentul Romsil al silicei apare o deplasare spre temperaturi mai mici cu până la 60-80°C a proceselor de eliminare a apei de cristalizare, a apei de constituție, respectiv cristalizarea oxizilor constituenți, față de HPA puri sau amestecurile lor mecanice HPA+Romsil.

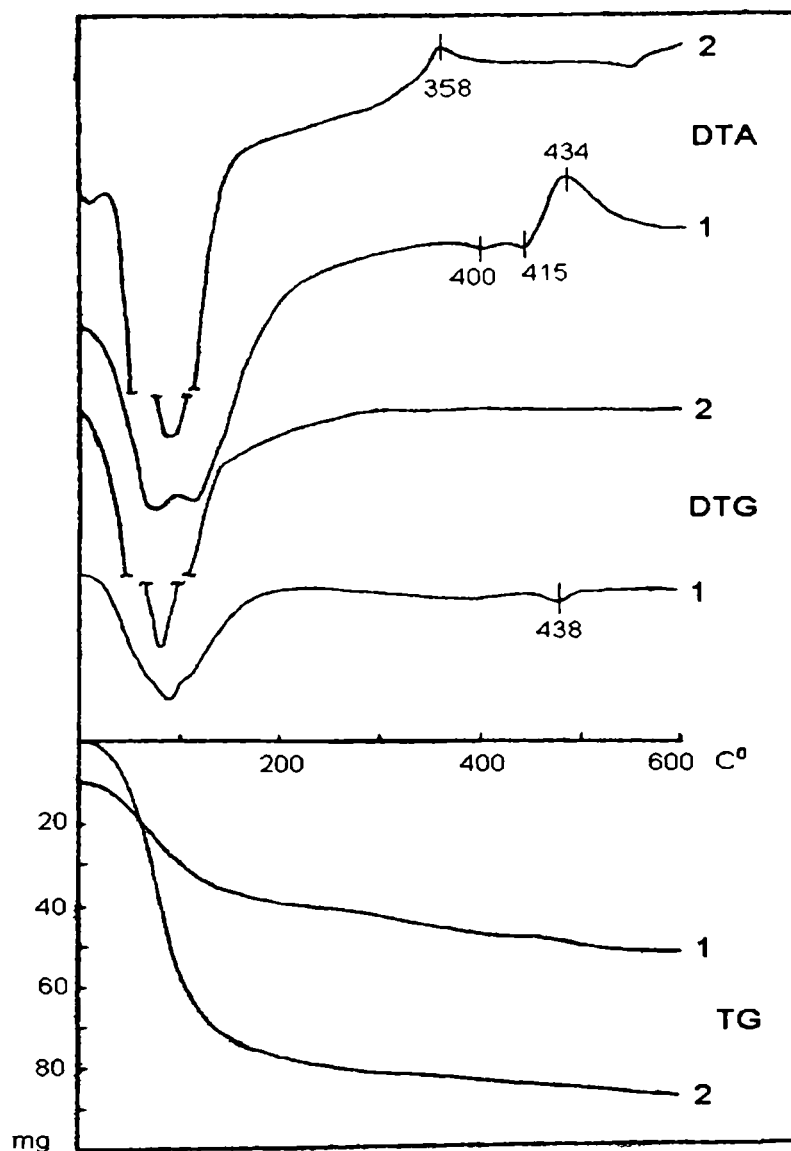


Figura 4.3 Curbele termice ale compușilor: 1) 30% HPVMM+Romsil; 2) 30HPVMM/Romsil (masa probei =400 mg, viteza de încălzire 5°C/min, creuzet cilindric Pt)

Heteropoliacizi depuși pe SiO₂ tip Aerosil

Comportarea termică a celor doi HPA depuși pe SiO₂ - Aerosil adică 40HPM/SiO₂ și 40HPVMM/SiO₂ comparativ cu HPA puri este ilustrată în figura 4.4a și 4.4b [205]. Viteza de încălzire a fost de 5°C/min, în atmosferă statică de aer. Eliminarea apei de hidratare (apa reziduală, apa adsorbită și apa de cristalizare) are loc în 3 etape (la viteze de 1.25 și 2.5°C/min se observă 4 etape) pentru HPA puri.

Din curba DTA pentru HPA puri HPM și HPVMM efectele endoterme se observă la 67, 103 și 115 C, respectiv la 64, 100 și 117 C. Aceste efecte endoterme pot fi atribuite pierderii apei legate în cristalohidrații cu cantități variabile de apă de cristalizare: 12-14, 8-9 respectiv 3-4 molecule de apă. Procesul de eliminare a apei de hidratare se termină la temperatura de 150-200 C în funcție de condițiile de lucru.

Pentru cei doi HPA depuși pe SiO₂ se observă o comportare diferită în domeniul de temperatură corespunzător eliminării apei de hidratare. Primul efect endoterm (140 C pentru HPM, respectiv 125 C pentru HPVMM) este foarte pronunțat și se datorează efectelor termice cumulate ale desorbției apei de pe suprafața silicei și a pierderii primei părți din apa de cristalizare a HPA. Al doilea efect endoterm apare la 195 C (HPM) respectiv 215 C (HPVMM)

și se datorează pierderii celei de-a doua părți din apa de cristalizare. Pierderea apei de hidratare este completă la 250-260 C adică la temperaturi mai mari cu 80-100 C față de HPA nesuportați, fapt care se datorează proprietăților puternic hidrofile ale suportului de SiO₂.

Cei doi HPA puri sunt stabili sub formă de specii anhidre în intervalul de temperatură 150-280°C pentru HPVM și 150-380°C pentru HPM. Peste aceste temperaturi, HPA se descompun cu pierderea apei de constituție și transformarea în oxizii corespunzători. HPVM pierde apa de constituție în intervalul de temperatură 275-440 C conform curbei TG. Pe curba DTA se observă pe acest domeniu un pic endoterm la 355 C datorat pierderii apei de constituție și un pic exoterm la 440 C datorat cristalizării MoO₃. În schimb, HPM pierde apa de constituție într-un interval mai îngust de temperatură 380-430 C (conform TG) cu un pic endoterm la 428 C pe curba DTA. Limita superioară de temperatură a intervalului de descompunere (care se consideră a fi apariția cristalizării MoO₃) este mai mare pentru HPVM datorită efectului de stabilizare a structurii Keggin de către ionii VO²⁺ [203, 204].

HPA depuși pe SiO₂ - Aerosil se comportă diferit de HPA puri și în acest domeniu de temperatură mai înaltă. Pe curba DTA, HPVM prezintă un pic endoterm la 385 C datorat apei de constituție și un pic exoterm la 420 C corespunzător cristalizării MoO₃. În cazul HPM, cele două picuri apar la temperaturi mai reduse: picul endoterm la 358 C și picul exoterm la 395 C. Se remarcă faptul că HPA depuși pe SiO₂ sunt mai puțin stabili termic decât HPA puri. În ceea ce privește cei doi HPA depuși se observă că HPVM este mai stabil decât HPM deoarece descompunerea totală a structurii Keggin apare la 395 C pentru 40 HPM/SiO₂ pe când pentru 40 HPVM/SiO₂ limita de temperatură este 420 C.

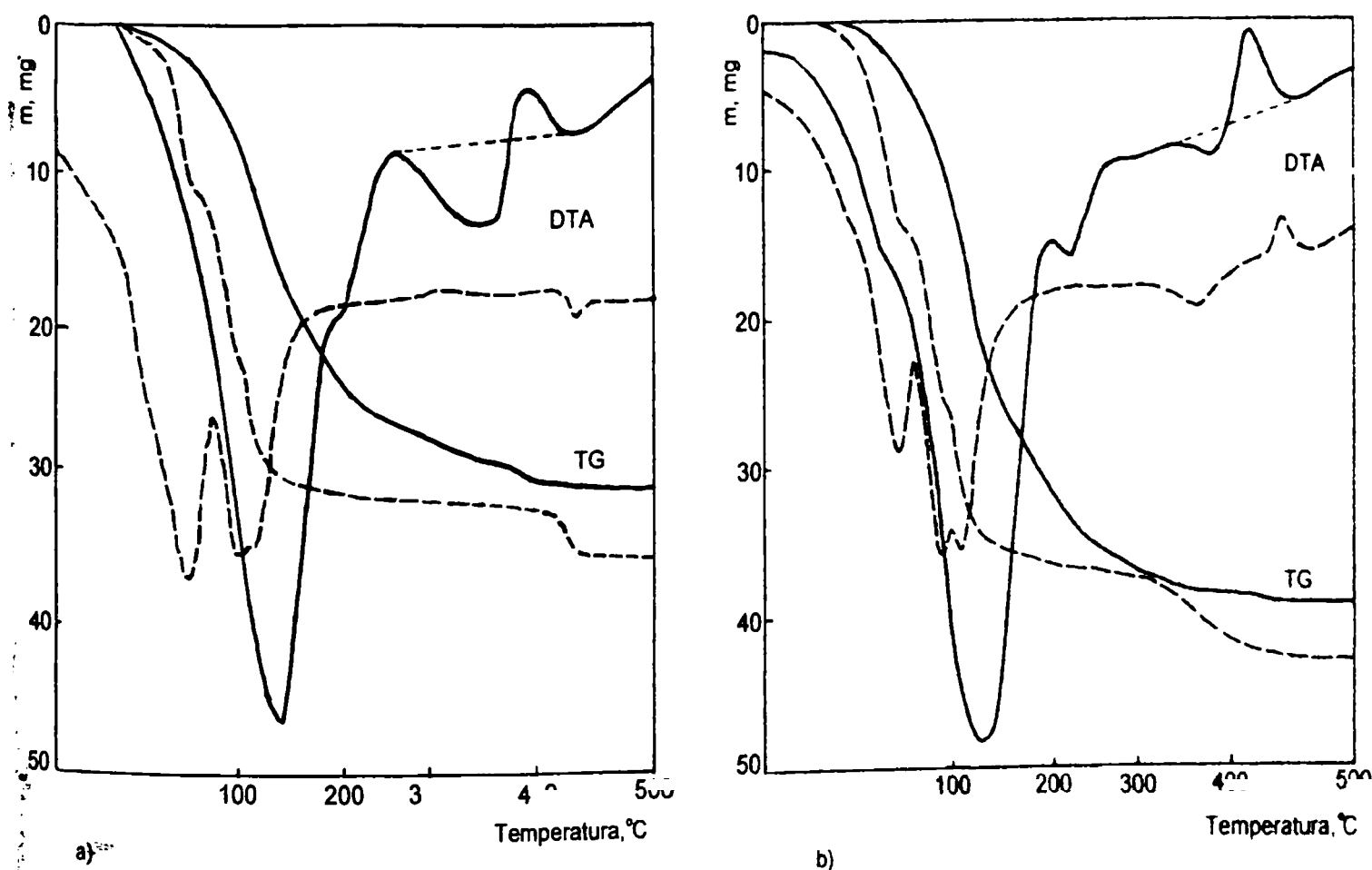


Figura 4.4 Curbele termice ale probelor: a) (----) HPM și () 40HPM/Aerosil; b) (----) HPVM și () 40HPVM/Aerosil

Heteropoliacizi depuși pe TiO₂

Heteropoliacizii HPM și HPVM depuși pe TiO₂ prezintă o comportare termică diferită de HPA puri și față de HPA depuși pe SiO₂. Viteza de încălzire utilizată a fost de 5°C/min, în atmosferă statică de aer. După cum se observă în figura 4.5 apa de cristalizare și apa adsorbită de suport se elimină într-o singură etapă, într-un interval larg de temperatură: 50-350°C. În cazul 40 HPM, pe curba DTG se observă un umăr pronunțat la 100°C datorat apei care se desoarbe de pe suportul TiO₂ și o parte din apa de cristalizare, iar picul principal cu maximumul la 145°C este atribuit restului de apă de cristalizare. Pentru 40HPVM/TiO₂ nu se observă o scindare a picului datorat apei de cristalizare nici pe curba DTG, nici pe curba DTA.

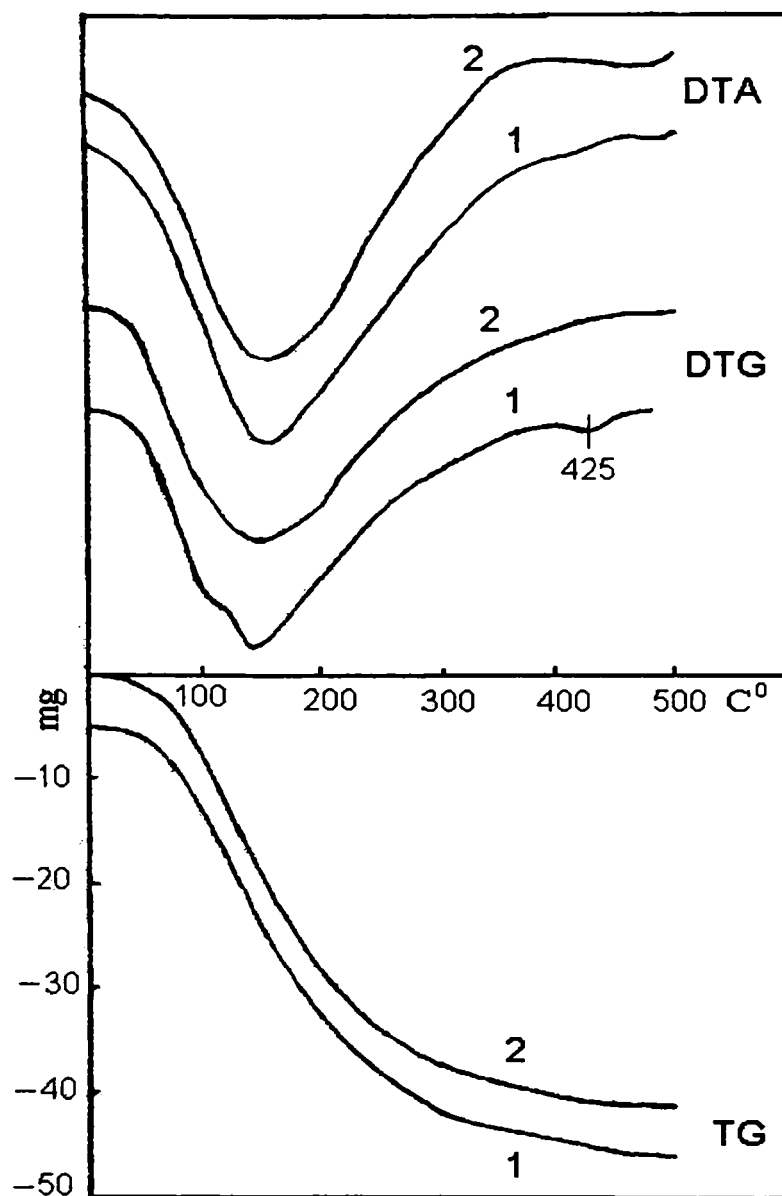


Figura 4.5 Curbele termice pentru 40HPM/TiO₂ (1) și 40HPVM/TiO₂ (2)

Pe curba TG se evidențiază o pierdere continuă de greutate, fără nici un platou, ceea ce indică absența unei stări staționare pe parcursul descompunerii termice a celor doi HPA/TiO₂. Primul pic exoterm pe DTA apare în cazul 40HPM/TiO₂ la 445°C precedat de un pic pe DTG la 425°C (și pe TG se observă o mică pierdere de masă), ambele fiind corespunzătoare

pierderii unei părți din apa de constituție a HPA. După cum rezultă și din analizele IR, doar o parte din UK se descompune în jur de 450°C, o fracțiune importantă păstrându-se intactă peste această temperatură. Din curbele termice rezultă că HPVM este mai stabil decât HPM deoarece până la 500°C nu apare nici un pic corespunzător apei de constituție.

Compusul HPM/TiO₂ se descompune complet peste 500°C și anume la 520°C apare un pic exoterm datorat cristalizării oxizilor MoO₃ și P₂O₅ [58]. Deci pentru acest compus, descompunerea termică cu eliminarea apei de constituție se desfășoară în două etape ca urmare a apariției unui pic exoterm mic la 445°C urmat la 520°C de un pic exoterm final mai mare care corespunde descompunerii complete a HPA și cristalizarea MoO₃. Temperatura de apariție a primului pic exoterm este apropiată de cea pentru cristalizarea MoO₃ la descompunerea HPM pur. Se poate spune că o parte din HPM depus pe TiO₂ se comportă ca și HPM pur, iar cealaltă parte de HPM depus pe TiO₂ devine mai rigidă ca urmare a interacțiunii protonilor cu suprafața suportului. Transformarea HPA depuși pe TiO₂ în intervalul de temperatură 445-520°C are loc fără a observa eliminarea apei, probabil deoarece protonii structurii Keggin rămân în produșii de descompunere. Acești produși ar putea fi rezultatul grefării speciilor Mo pe suprafața TiO₂ cu formarea de legături Mo-O-Ti, lucru susținut de metoda XPS din care rezultă că raportul Mo/Ti crește după tratamentul termic la peste 350°C [58, 198].

Stabilitatea și chiar existența fazei anhidre nu pot fi bine definite în cazul HPA depuși pe TiO₂ deoarece pierderea apei de cristalizare și a apei de constituție se desfășoară în intervale de temperatură mai largi decât în cazul HPA puri, iar procesul se desfășoară de asemenea foarte lent. În intervalul de temperatură mai înaltă corespunzător apei de constituție, interacțiunea dintre HPA și suport este mai puternică, astfel că procesul de deshidratare (prin extracția de către protoni a atomilor de oxigen terminali) se desfășoară foarte lent. Damyanova ș.a. [58, 109, 196] susțin că în urma procesului de încălzire și ca urmare a interacțiunii foarte puternice anion-suport pot să rezulte o anumită cantitate de ioni nesaturați Mo⁶⁺. Acest fenomen este în concordanță cu mecanismul de reducere parțială a Mo la încălzire observat prin metoda UV-Viz "in situ" (vezi cap.4.2.3.). Astfel, cu creșterea temperaturii odată cu formarea apei din atomii de oxigen ai anionului și protonii acestuia rezultă și atomi de Mo nesaturați coordinativ, altfel spus pierderea apei implică deprotonarea HPA, simultan cu pierderea atomilor de O₂ din rețea.

Stabilitatea termică a HPA/TiO₂ este superioară celei a HPA puri sau a HPA depuși pe SiO₂, SiC, etc. Acest lucru se datorează interacțiunii mai puternice anion-suport, interacțiune care nu conduce însă la o degradare a UK ca în cazul depunerii pe un suport bazic (ex: MgO).

Heteropoliacizi depuși pe SiC

Carbura de siliciu este mai puțin utilizată ca suport, totuși câteva referiri apar în literatură privitor la depunerea HPVM pe SiC [65, 198]. Motivația utilizării SiC este conductivitatea termică ridicată a acesteia, fapt pentru care a fost utilizată la obținerea de catalizatori HPVM/SiC pentru oxidehidrogenarea acidului izobutiric la acid metacrilic [65] și trimerizarea formalhidei la trioxan [198].

Deoarece SiC este un material relativ inert este de așteptat să se comporte ca un diluant pentru heteropoliacizi și stabilitatea termică să fie comparabilă cu a heteropoliacizilor puri. Într-adevăr, din figura 4.6 se observă că eliminarea apei de cristalizare are loc în 2 etape pentru ambii HPA, dar etapa a doua are loc cu întârziere față de comportarea HPA puri (Tabel 4.3). Eliminarea apei de constituție se desfășoară aproape imediat după încheierea procesului de eliminare a apei de cristalizare, intervalul intermediar dintre cele două procese fiind foarte scurt. Procesul de eliminare a apei de constituție începe mai devreme în cazul 10HPVM/SiC față de 10HPM/SiC, dar se încheie la o temperatură mai mare pentru primul compus, la fel ca

în cazul HPA puri. Cristalizarea MoO_3 în cazul celor doi HPA depuși pe SiC are loc aproape la aceeași temperatură la care se produce și pentru HPA puri (pentru 10HPM/SiC la 410°C iar pentru HPM la 423°C , respectiv pentru 10HPVM/SiC la 440°C iar HPVM la 435°C).

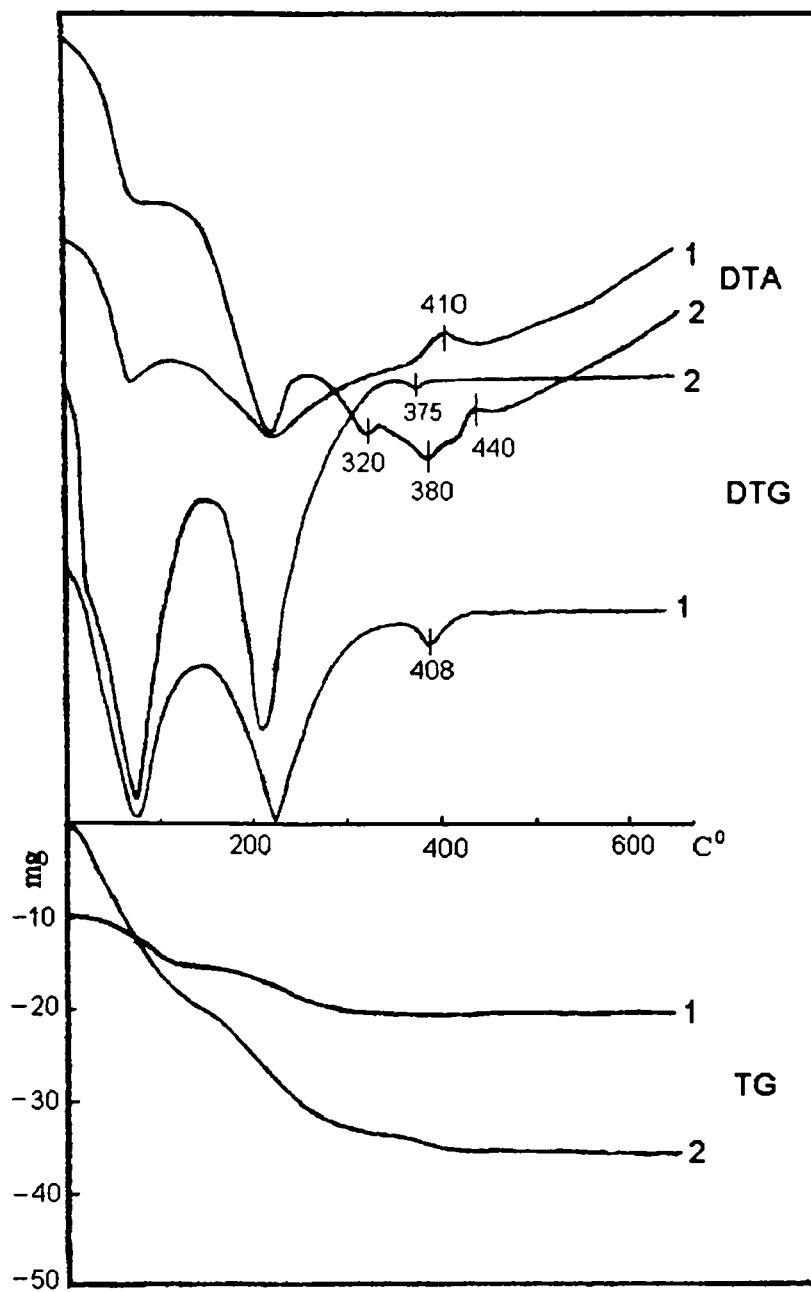


Figura 4.6 Curbele termice pentru 10HPM/SiC (1) și 10HPVM/SiC (2)

4.2 Structura heteropoliacizilor puri și depuși pe suport

4.2.1. Studiul structurii prin analiza difractometrică cu radiații X

Analiza difractometrică cu radiații X a pulberilor este o metodă de determinare structurală în volum. Structura cristalină a heteropolicompușilor este constituită din structura primară a polianionilor, structura secundară (cuprinde orientarea relativă a anionilor, distribuția apei de cristalizare în ansamblul edificiului cristalin, formarea microporilor în sărurile HPA) și structura terțială (dimensiunea particulelor, forma și dimensiunea porilor, suprafața specifică, uniformitatea compoziției) [7, 65].

Metoda difracției pe pulberi este sensibilă la structura secundară, prin urmare se poate determina simetria și mărimea celulei elementare a compușilor și se poate monitoriza variația gradului de hidratare și efectele structurale ale înlocuirii protonilor cu diferiți cationi. Determinarea simetrică primare se poate efectua numai prin metode difracției cu radiații X pe monocristal.

Obiectivele analizei difractometrice a compușilor sintetizați au fost:

- identificarea compușilor sintetizați prin compararea spectrelor de difracție a compușilor similari din literatură [20, 82-90, 206];
- studierea comportării termice a heteropoliacizilor prin modificările structurale din spectrele RX;
- identificarea fazelor prezente și determinarea structurii lor în domeniul de temperatură utilizat în reacția de testare a catalizatorilor (analiza "in situ" în domeniul de $T = 250-470$).

Partea experimentală

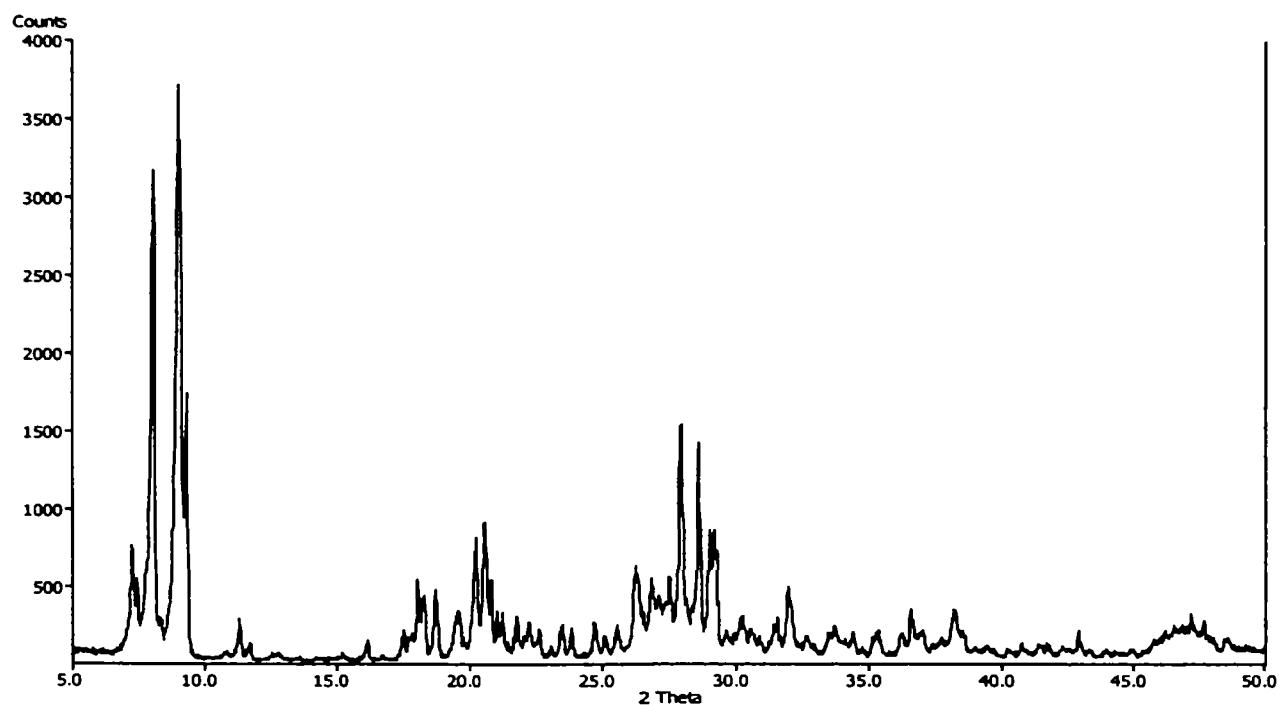
Spectrele RX ale compușilor sintetizați au fost obținute pe două tipuri de aparate: XR Fischer respectiv DRON 3 prin metoda pulberilor cristaline în intervalul $2\theta = 5 - 60^\circ$. La temperatura camerei condițiile au fost aceleași: radiația monocromatică $\text{CuK}\alpha$ cu $I = 30\text{mA}$ și $U = 40\text{kV}$. Analiza difractometrică "in situ" s-a efectuat prin utilizarea unei camere de reacție cu posibilitate de încălzire până la 1200°C și cu un sistem de răcire al suportului probei de analizat. S-a urmărit comportarea termică a compușilor în atmosfera de aer după încălzirea și menținerea timp de 2h la temperaturile de 250, 300, 400 și 470°C .

Rezultate și discuții

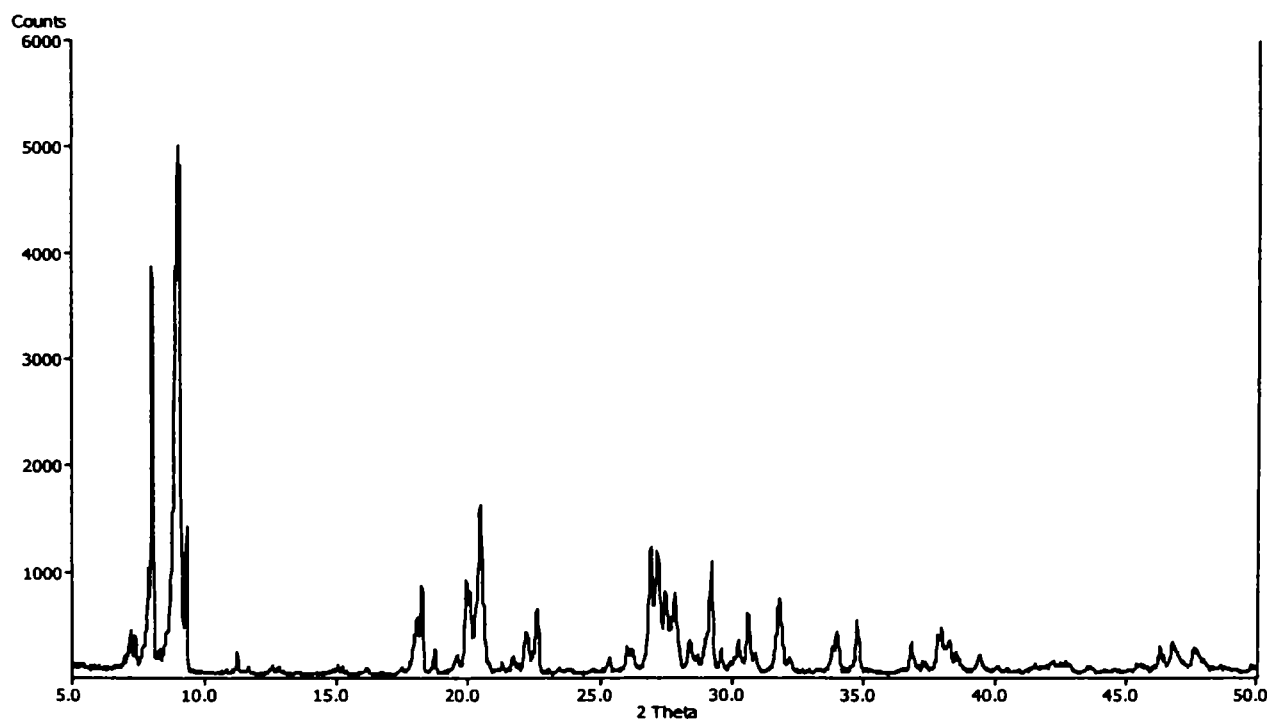
Pentru heteropoliacizii cu structură Keggin este cunoscut din literatură că apa de hidratare determină structura cristalină [90, 91]. Cristalohidrații cu 12-14 H_2O au sistem de cristalizare triclinic și sunt stabili la temperatura camerei, spre deosebire de cristalohidrații obținuți imediat după preparare care au 29 – 32 H_2O și cristalizează în sistemul cubic. Spectrele de difracție ale heteropoliacizilor HPM și HPVM sub formă de cristalohidrați cu 12 – 14 H_2O sunt prezentate în figura 4.7, a și b. Deși prin difracție cu raze X, la temperatura camerei se identifică doar structura triclinică, S.Berndt s.a. susțin existența unei fracțiuni de cristalite cu structură cubică [102]. Structura cubică a fost detectată pe cristalite foarte mici prin difracție de electroni, dar prin difracție de raze X nu poate fi observată la temperatura camerei.

Difractograma HPVM 12 – 14 H_2O prezintă un număr mai mare de linii decât a HPM 12-14 H_2O datorită unei structuri mai dezordonate, ca rezultat al împachetării mai puțin simetrice a unităților Keggin ușor deformate prin înlocuirea unui atom de vanadiu cu unul de

molibden. De asemenea maximele liniilor de difracție sunt de intensitate mai mare pentru HPVM decât pentru HPM datorită unui mai mare grad de cristalinitate.



a)



b)

Figura 4.7 Difractogramele RX ale HPM 12-14 H₂O și HPVM 12-14 H₂O

Pentru identificarea fazelor prezente și determinarea structurii lor în domeniul de temperatură utilizat în reacția de testare heteropoliacizii puri au fost analizați "in situ" în domeniul de temperatură 30 – 470°C. În general se afirmă că activitatea catalitică se corelează cu forma anhidră a heteropoliacizilor deoarece peste 150°C aceștia pierd în totalitate apa de constituție

Din analiza spectrelor de difracție cu raze X ale HPVM în funcție de temperatură (figura 4.8), se observă trecerea de la sistemul de cristalizare triclinic la cel tetragonal care se produce la 250°C. Trecerea la sistemul de cristalizare tetragonal se produce de fapt imediat după îndepărtarea completă a apei de constituție adică după 150°C [91, 92]. Între 250° C și 300° C se poate spune că faza tetragonală (acidul anhidru) este stabilă.

În spectrul înregistrat la 400° C apar liniile caracteristice MoO₃ ortorombic, dar se mențin încă 3 linii caracteristice ale HPVM, însă linia cu $I_{\max} = 100$ este mult diminuată. Liniile corespunzătoare oxizilor de P₂O₅ și V₂O₅ nu se observă în spectrul de difracție cu raze X, deoarece au concentrații sub limita de detecție a metodei. La 470° C nu se mai observă decât liniile caracteristice ale MoO₃. Liniile la unghiuri mici nu se observă din cauza construcției camerei de reacție (între 5 și 10° C).

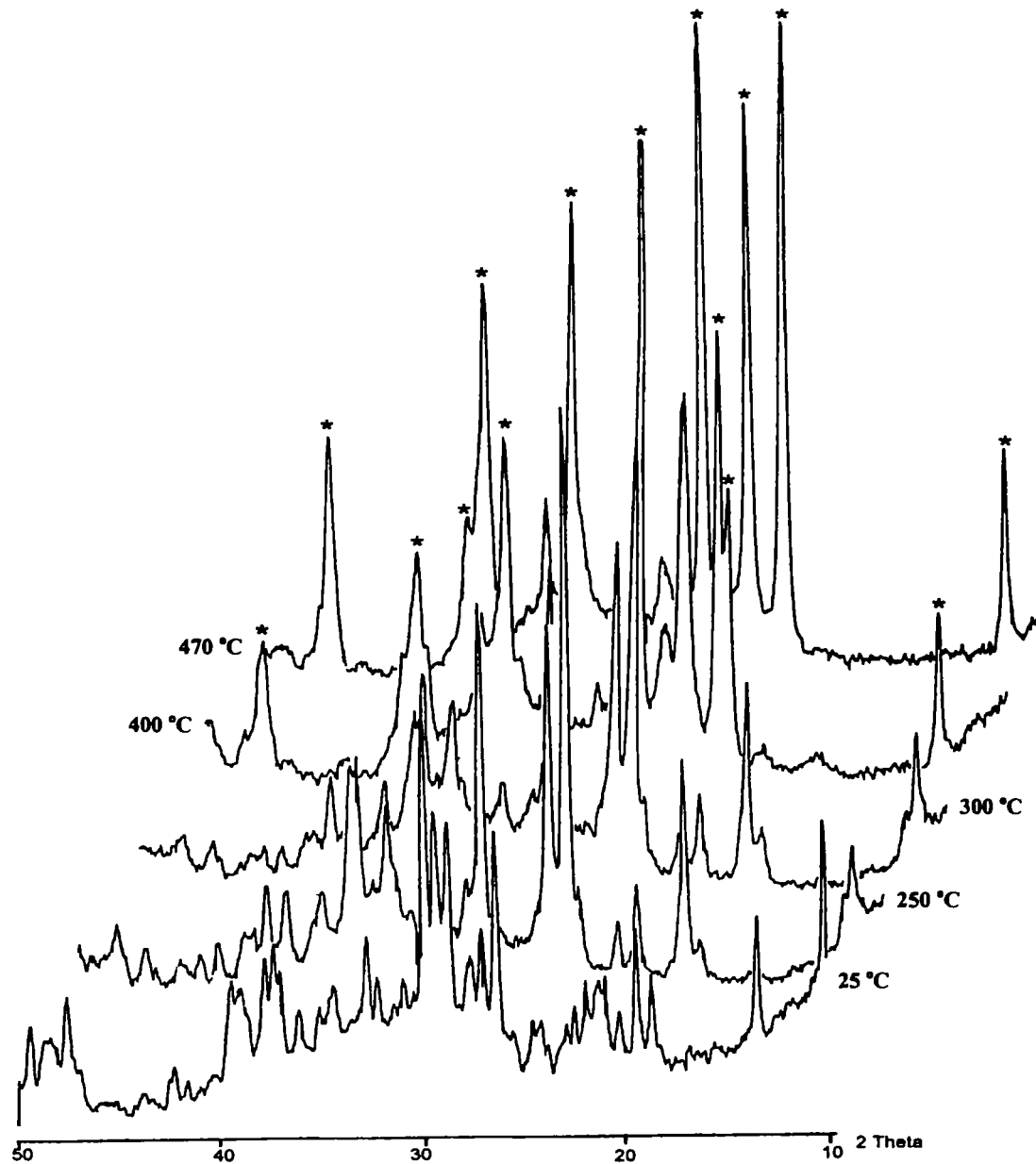
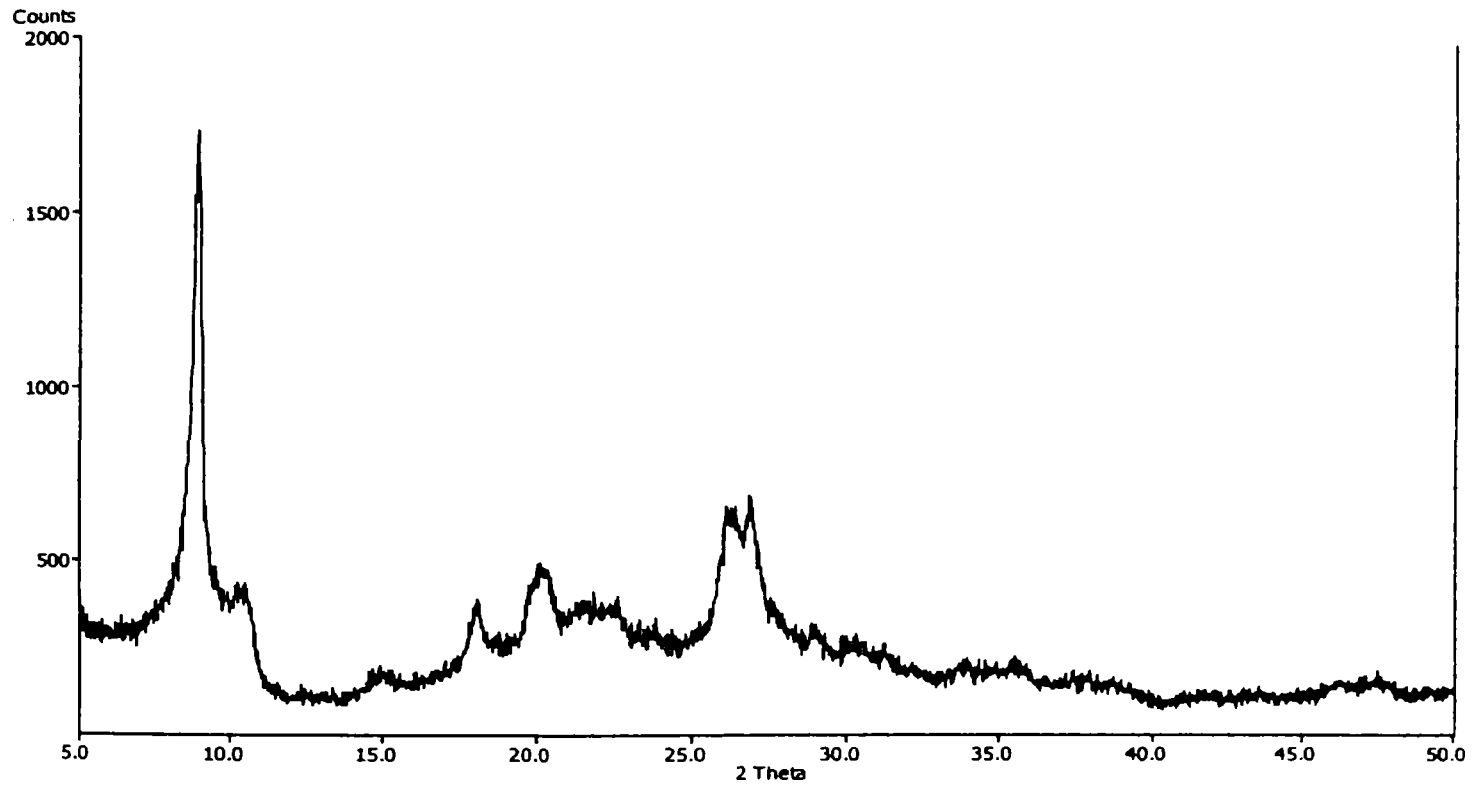
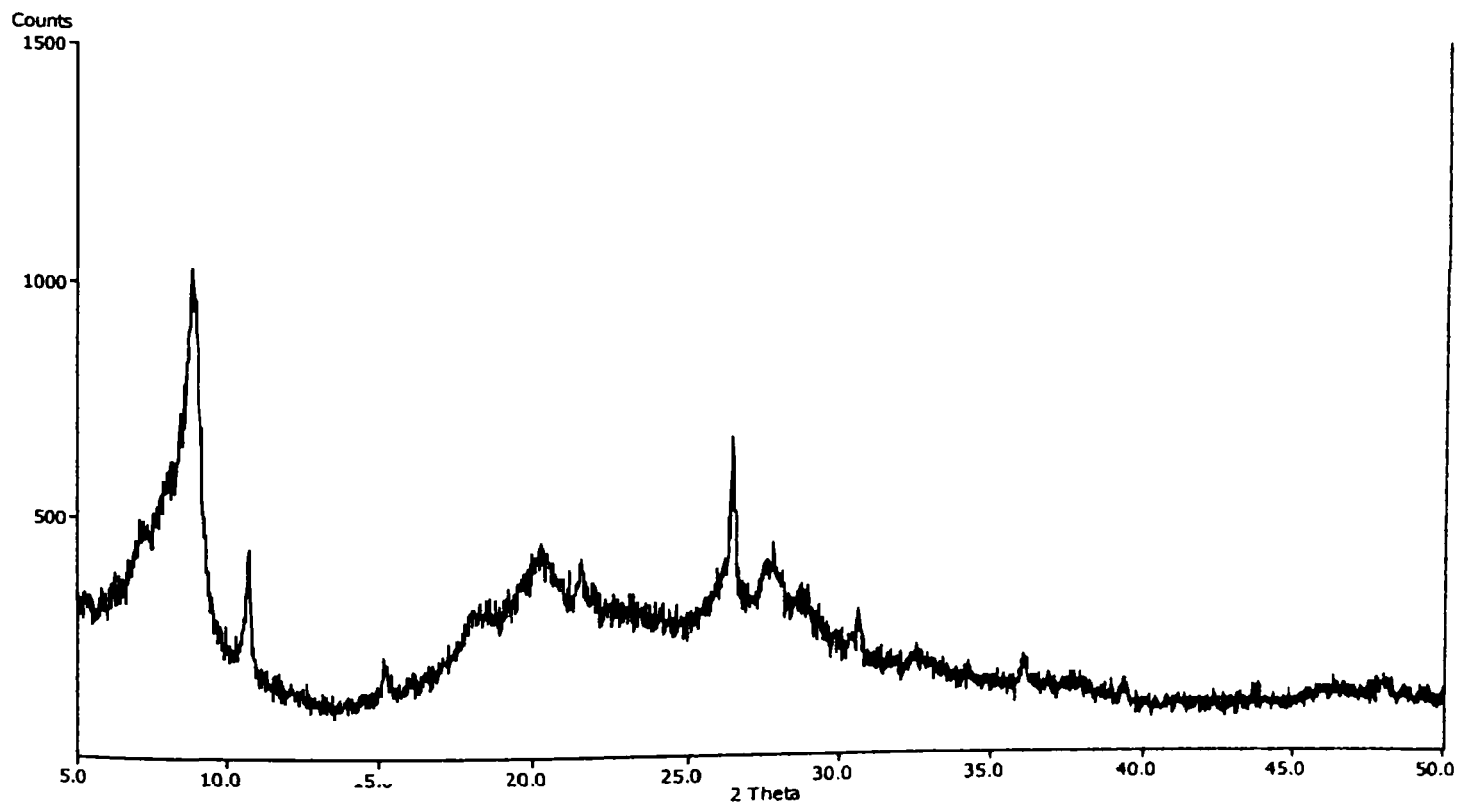


Figura 4.8 Difractogramele RX ale HPVM·12 - 14 H₂O în funcție de temperatură, înregistrate “in situ” după menținere timp de 2 h la temperatura respectivă (linii caracteristice MoO₃ ortorombic)

Cei doi heteropoliacizi depuși pe silice tip Aerosil sunt prezentați în figura 4.9. Principalele linii de difracție observate la HPA puri apar și în difractogramele celor depuși pe SiO_2 dar sunt mult mai largi și cu unghiuri 2θ deplasate, iar intensitatea liniilor este mult mai redusă [207].



a)



b)

Figura 4.9 Difractogramele de raze X ale 40HPM/ SiO_2 (a) și 40HPVM/ SiO_2 (b)

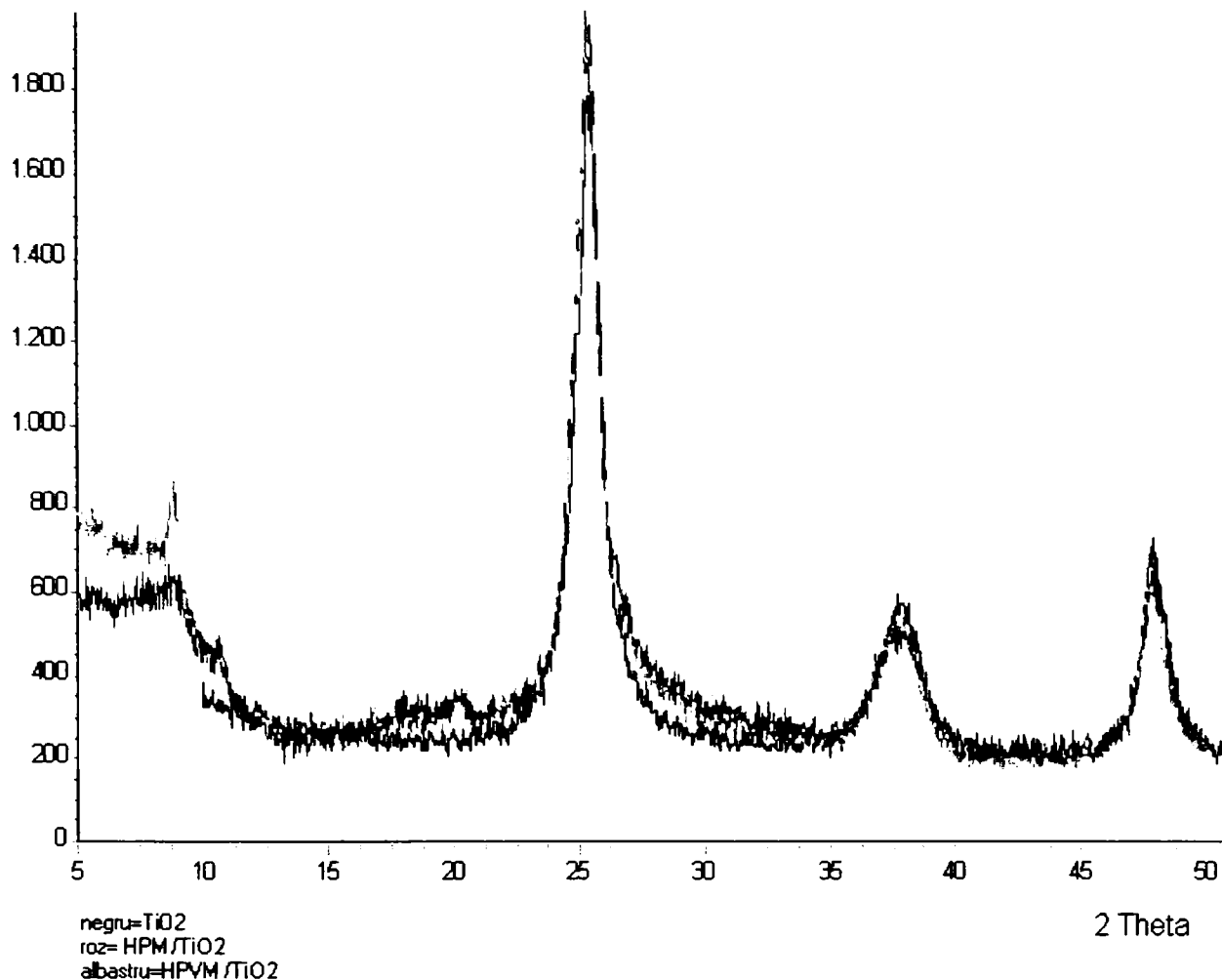


Figura 4.10 Difractogramele de raze X ale probelor 40HPM/TiO₂, 40HPVM/TiO₂ și TiO₂

Difractogramele heteropoliacizilor depuși pe TiO₂ sunt prezentați comparativ cu suportul în figura 4.10. Doar principalele linii de difracție observate la HPA puri până la 20° (2θ) apar și în difractogramele celor depuși pe TiO₂ dar mult mai reduse ca intensitate și cu unghiuri 2θ deplasate. Se remarcă astfel că în cazul depunerii substanței active în concentrații apropiate de un monostrat teoretic se formează totuși cristalite mici de heteropoliacid, detectabile prin metoda difracției cu radiații X, pe cele două suporturi SiO₂ și TiO₂. Așadar la concentrații relativ mari de substanță activă (30-40% gr.) nu se produce o înglobare completă a acestuia în porii suporturilor, fapt confirmat și de alte studii referitoare la acidul 12-wolframofosforic depus pe silica tip Cab-O-Sil [90], respectiv pe ZrO₂ [195].

4.2.2 Determinarea structurii prin spectroscopia IR

Spectroscopia IR are o largă aplicabilitate în studiul catalizatorilor oxidici sau metalici. Informațiile furnizate de spectrul de vibrație IR sunt fundamentale pentru structura moleculară a compușilor studiați, astfel încât mulți autori consideră metoda IR ca pe o metodă primordială de determinare a structurii moleculare [31, 92, 208-210]. Spectrul de vibrație IR al heteropoliacizilor prezintă o serie de benzi caracteristice, din analiza cărora, pe lângă determinarea structurii și identificarea compușilor analizați se pot analiza și alte procese: influența temperaturii și presiunii, a diferite procese redox (reducere, reoxidare), identificarea unor compuși chemosorbiți pe solid, cu alte cuvinte se pot studia majoritatea transformărilor fizico-chimice suferite de heteropoliacizi pe durata proceselor catalitice [14, 93, 197, 200, 202, 211-225].

Partea experimentală

Experimentele efectuate prin analiza IR s-au efectuat în principal în două moduri: “ex-situ” și respectiv “in situ”. În primul caz, tratamentele termice ale probelor s-au efectuat în cuptoare cu mufă (în afara spectrometrului IR), iar în al doilea caz tratamentele termice și reacțiile cu agenți redox s-au efectuat în camera de reacție a spectrometrului IR.

Prepararea probelor de analizat s-a efectuat prin introducerea lor în matrice de KBr sub formă de disc obținut prin presare la 15-20 at. În general, se recomandă o concentrație probă:KBr = 1:200, adică 3 mg probă/600 mg KBr, dar în unele cazuri pentru a asigura o transparență suficientă pastilelor de KBr + probă s-a micșorat cantitatea de probă până la 1.5 mg/600 mg KBr.

Probele investigate au fost cei doi HPA puri: HPM și HPVM și HPA depuși pe suporturi de SiO₂ (tip Romsil și Aerosil), TiO₂, SiC, Al₂O₃ și MgO (vezi cap Preparare). Pentru verificarea purității celor doi HPA și efectul introducerii vanadiului în structura Keggin asupra structurii și comportării termice s-au înregistrat spectrele IR ale probelor inițiale la temperatura camerei (hidrații cu 12-14 H₂O) și probele tratate termic la următoarele temperaturi și durate de calcinare: 1. la 270° C timp de 4, 10 și 22 h; 2. la 300° C timp de 4, 10 și 22 h; 3. la 330° C timp de 4, 10 și 22 h; 4. la 350° C timp de 4, 10 și 22 h; 5. la 380° C timp de 4 și 10 h; 6. la 410° C timp de 4 și 10 h; 7. la 450° C timp de 4 h. Temperaturile tratamentelor termice au fost alese pe baza analizei termogravimetrice.

Cei doi HPA depuși pe SiO₂ (tip Romsil și Aerosil) și TiO₂ la gradele de acoperire utilizate la preparare au fost analizați la temperatura camerei și tratați termic la temperaturile de calcinare: 250, 300 și 350°C, timp de 4h. Probele depuse pe suporturile SiC, Al₂O₃ și MgO la gradele de acoperire respective au fost investigate la temperatura camerei în atmosferă statică de aer. Toate probele au fost analizate preliminar pe un aparat tip Specord 71 IR (Karl Zeiss Jena) în domeniul 4000 – 650 cm⁻¹, iar apoi selectiv pe aparatele Specord M 80 (Karl Zeiss Jena) respectiv Shimadzu IR 460 în domeniul 4000-200 cm⁻¹.

Influența conținutului de vapori de apă din mediul de reacție asupra stabilității termice a HPA puri s-a efectuat pe HPM și HPVM tratate termic la 380°C și 410°C în flux de aer uscat, respectiv aer umed (raport aer:H₂O = 2:1) într-un reactor cu baie de săruri topite cu reglarea automată a temperaturii. Spectrele IR ale acestor probe au fost înregistrate cu aparatul SPECORD 80M. În toate cazurile s-a înregistrat și spectrul IR al principalului produs de descompunere al HPA și anume MoO₃, în aceleași condiții.

Pentru obținerea unor date experimentale cât mai apropiate de condițiile proceselor catalitice s-a utilizat metoda de analiză IR “in situ” pe un aparat BIORAD FTS 60A în domeniul spectral 4000-600 cm⁻¹, la o rezoluție de 2 cm⁻¹. Investigațiile “in situ” au urmărit:

- stabilitatea termică a HPA și a HPA depuși pe SiO₂ în domeniul de temperatură 20-400°C cu înregistrarea spectrelor la 20, 150, 200, 250, 300, 350 și 400°C la durate de timp de 1-4h;
- comportarea redox prin cicluri reducere-reoxidare cu CO și H₂, respectiv O₂ în același interval de temperatură 20-400°C și durate de 1-4h la fiecare temperatură.

Prepararea probelor de analizat s-a făcut prin două metode:

- încorporarea a 1.5-3mg substanță în 600mg KBr și presarea sub formă de disc la o presiune de 10at sub vid;
- depunerea prin sitare (sita cu ochiuri de 20μ) a substanței pe disc de KBr fasonat în prealabil, urmată de o ușoară presare (2-3 at) pentru încorporarea superficială a granulelor de substanță la suprafața discului de KBr.

Cea de-a doua metodă a fost preferată deoarece fluxul de reactant utilizat (CO, H₂, O₂) vine mai ușor în contact cu suprafața HPA, pe când în cazul încorporării prin omogenizare în matrice de KBr, reacția este mult îngreunată, limitată de difuzie. Pentru investigațiile "in situ" s-a utilizat o cameră de reacție din inox conectată la un sistem automat de reglare a debitelor de Ar, O₂, CO, H₂. Experimentele de determinare a stabilității termice s-au efectuat în flux de argon : oxigen = 1:1, deoarece în flux de Ar se observă o ușoară reducere a probelor. Pentru studiul reacției de reducere s-au utilizat debite de CO sau H₂ în Ar (concentrații ale CO sau H₂ de la 10-100%). La reoxidare s-a utilizat un flux de oxigen:argon = 1:1. În toate cazurile, debitul fluxului de gaz sau amestec de gaz utilizat a fost de 200 ml/min.

Rezultate și discuții

Heteropoliacizi puri

Interpretarea spectrelor IR ale heteropoliacizilor cu structura Keggin și ale produșilor acestora de descompunere necesită o atribuire cât mai riguroasă a benzilor de absorbție acelor vibrații ale legăturilor cu cea mai mare contribuție la maximele respective. Spectrele IR ale HPA prezintă benzi datorate vibrațiilor de alungire ale legăturilor de valență ν_{as} și respectiv vibrații datorate deformării unghiurilor de legătură δ ale structurii Keggin (structura primară) și a structurii secundare (apa de cristalizare, apa de constituție) [209, 213].

Din multitudinea de studii de literatură privind spectrele IR ale HPA, cele mai importante atribuiri ale maximelor de absorbție sunt prezentate în tabelul 4.4 [190, 209, 210-212 7-9]. Din majoritatea ultimelor studii de literatură precum și din studiile noastre a rezultat că atribuirile făcute de Rocchiccoli ș.a [197, 200, 209, 212] și A.J.Bridgeman [13] sunt cele mai potrivite mai ales pentru structura primară a heteropoliacizilor (Tabel 4.5).

Benzile caracteristice vibrațiilor structurii primare ale heteropoliacizilor se situează în domeniul 1100-650 cm⁻¹, conform figurii 4.11. Benzile de absorbție principale și vibrațiile caracteristice structurii Keggin sunt: ν_{as} P-O_i apare în regiunea 1060-1080 cm⁻¹; ν_{as} Mo-O_t, 960-1000 cm⁻¹; ν_{as} Mo-O_c-Mo, 840-910 cm⁻¹; ν_{as} Mo-O_e-Mo, 780-820 cm⁻¹. Semnificația notațiilor este următoarea: O_i-oxigen interior care leagă PO₄ cu triadele Mo₃O₁₃; O_t- oxigen terminal; O_c-oxigen care leagă prin colțuri două unități Mo₃O₁₃; O_e- oxigen care leagă prin muchii două octaedre MoO₆ în interiorul triadei Mo₃O₁₃.

Benzile de absorbție de la 610-615, 520, 462 și 380-390 cm⁻¹ corespund vibrațiilor datorate deformării unghiurilor de legătură de tipul: δ P-O, δ PO₄, δ (Mo-O_e-P) și δ (Mo-O_c-Mo). Cei doi heteropoliacizi sunt puternic hidratați, la preparare cristalizând cu 30-32 molecule de apă, iar la temperatura ambiantă după atingerea echilibrului gradul de hidratare se reduce la 12-14

H₂O. Spectrul IR prezintă în intervalul 3200-3600 cm⁻¹ și 1600-1750 cm⁻¹ benzi care se datorează prezenței apei de cristalizare și respectiv a apei de constituție. Mai exact, banda largă de la aproximativ 3440 cm⁻¹ (HPM) și 3412 cm⁻¹ (HPVM) este tipică pentru moleculele de apă legate prin legături de hidrogen, iar banda de la 1612 cm⁻¹ corespunde vibrațiilor δ ale apei.

Tabel 4.4. Date de literatură privind atribuirea maximelor de absorbție pentru HPM, HPVM și MoO₃

G.A. Tsigdinos și C.H. Halada [190]		A.J.Bridgeman [13]		A.B.Kiss ș. a.[210]		C. Rocchiccioli-Deltcheff ș. a. [200, 209, 212]		
HPM, HPVM	Vibrația	HPM	Vibrația	MoO ₃	Vibrația	HPM	HPVM	Vibrația
3400-3300	νH ₂ O							
1610-1650	δH ₂ O							
1055-1100	P-O	1060	ν _{as} (P-O)	995	νMo-O(I)	1059vs	1072 sh 1052 vs	ν _{as} P-O _i
1000-900	Mo=O	978	ν _{as} (Mo-O _i)			979sh 961vs	980 sh 958 vs	ν _{as} Mo-O _i
850-700	Mo-O-Mo	881	ν _{as} (Mo-O _c -Mo)	880 820	νMo-O-Mo	895m 880sh	885 m	ν _{as} Mo-O _c -Mo
		805	ν _{as} (Mo-O _c -Mo)			798vs	790 vs	ν _{as} Mo-O _c -Mo
		563	δ (O-P-O)	600	νMo-O(V)	590	590	δ P-O
		516	δ Mo-O _c -Mo			505		δ Mo-O _c -Mo
		409	δ Mo-O _c -Mo	485	δ Mo-O-Mo	464		δ Mo-O _c -Mo
		391	δ Mo-O _c -Mo			386		δ Mo-O _c -Mo
		338	δ Mo-O _c -Mo δ Mo-O _c -Mo			340		δ Mo-O _c -Mo δ Mo-O _c -Mo

HPM, HPVM - O_i - interior, leagă PO₄ cu M₃O₁₃
 O_c - leagă două M₃O₁₃
 O_e - leagă două MO₆ în interiorul a M₃O₁₃
 O_t - terminal

MoO₃ - O(I) cifra de coordinare O=1
 O(V) - cifra de coordinare O=5

Prin introducerea unui atom de vanadiu în locul unuia de Mo, spectrul de vibrație al noului compus suferă o modificare ca urmare a introducerii noului element considerat ca un factor perturbator al structurii HPA. Fourier și colab. [67] au arătat că introducerea unui metal M' altul decât Mo sau W în structurile HPM sau HPW induce o descreștere a frecvenței ν_{as} (M-O_i) și o posibilă splitare a benzii corespunzătoare ν_{as} (P-O_i) în funcție de natura metalului M'. Importanța acestei splitări, măsurată ca Δν dintre frecvențele observate înainte și după introducerea M' constă în faptul că permite o evaluare a tăriei interacțiunii M'-O_i. Astfel, cu cât Δν are o valoare mai mică înseamnă că interacțiunea M'-O_i este mai puternică. Practic, introducerea vanadiului în structura Keggin a HPM produce o splitare a benzii corespunzătoare legăturii P-O_i de la 1064 cm⁻¹ cu apariția unui umăr la 1080 cm⁻¹. Această splitare relativ importantă ca mărime, de 16 cm⁻¹ arată că interacțiunea V-O_i în legătura P-O_i-V este slabă.

Tabel 4.5. Maximele de absorbție ale spectrelor IR experimentale pentru HPA și MoO₃

Numărul de undă	Atribuirea maximelor de absorbție	Mărimea benzii de absorbție*	Compușii în care au fost observate benzile de absorbție
356	δ Mo-O _e -Mo	md	HPM, HPVM
355	δ (Mo-O-Mo)	s	MoO ₃
380	δ (Mo-O _e -Mo)	m	HPM, HPVM
462	δ (Mo-O _c -Mo)	s	HPM, HPVM
485	δ (Mo-O-Mo)	m	MoO ₃
520	δ (P-O _i)	s	HPM, HPVM
590-600	δ (P-O _i)	s	HPM, HPVM
600	ν (Mo-O)	m(f.l)	MoO ₃
780-800	ν_{as} (Mo-O _e -Mo)	f.m.	HPM, HPVM
820	ν_{as} (Mo-O-Mo)	s	MoO ₃
870-880	ν_{as} (Mo-O-Mo)	m	MoO ₃
865-895	ν_{as} (Mo-O _e -Mo)	m	HPM, HPVM
960-970	ν_{as} (Mo-O _i)	f.m.	HPM, HPVM
980	ν_{as} (Mo-O _i); ν_{as} (V-O _i)	u.m.	HPM, HPVM
990	ν_{as} (Mo-O)	f.m.	MoO ₃
1030	ν_{as} (PO ₄)	md	Vanadofosfați
1064	ν_{as} P-O _i (Mo)	f.m.	HPM, HPVM
1080	ν_{as} P-O _i (V)	um.	HPVM

* f.m.-foarte mare , m-mare , md- mediu , s- slab , f.s.- foarte slab , um- umăr , (l)-larg , (f.l.)- foarte larg , (i)-îngust

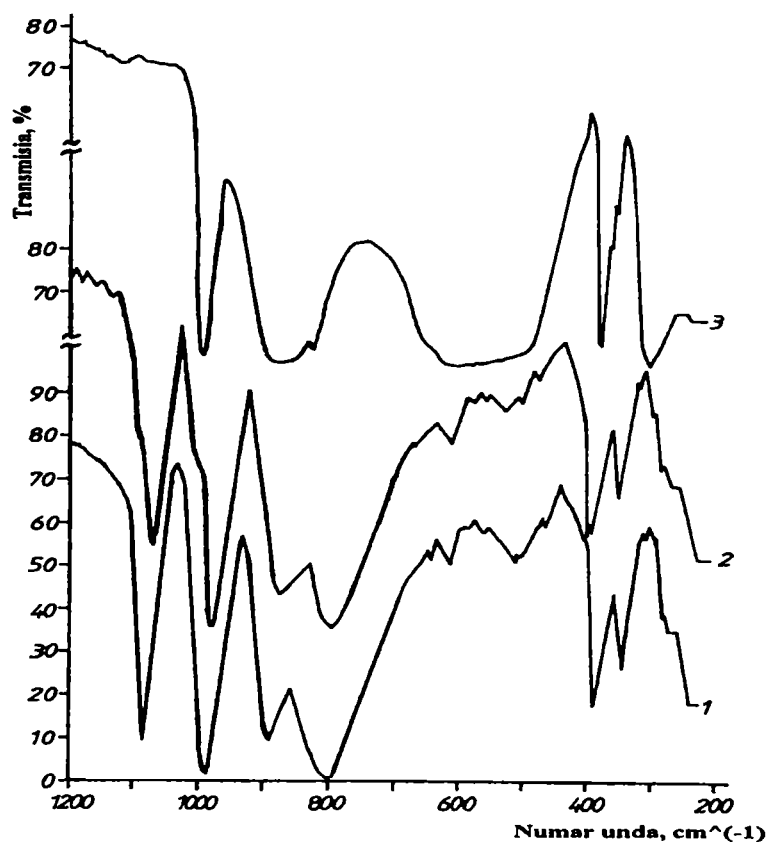


Figura 4.11 Spectrele IR ale HPA la temperatura ambiantă 1-HPM; 2-HPVM; 3-MoO₃.

De asemenea se observă o splitare a benzii corespunzătoare vibrației ν_{as} Mo-O_t de la 960 cm^{-1} și apariția unui umăr la aproximativ 980 cm^{-1} corespunzător vibrației ν_{as} V-O_t. Reducerea parțială sau dispariția completă a acestor umeri se produce când V^{5+} este expulzat din unitatea Keggin sub formă de ion vanadil VO^{2+} . Acest proces se poate produce prin încălzirea HPVM la temperaturi de peste 270°C și poate fi urmărit prin modificarea spectrelor IR. Substituirea unui atom de molibden cu V produce o deplasare a aproape tuturor benzilor din spectrul IR spre frecvențe mai mici cu aproximativ 5-10 cm^{-1} .

Influența temperaturii și a duratei tratamentului termic asupra procesului de descompunere termică a HPM și HPVM este redată de spectrele IR care se modifică conform datelor din tabelele 3 și 4. Evoluția umerilor de la 1080 cm^{-1} și 980 cm^{-1} ai spectrului IR al HPVM în urma tratamentului termic arată că acestea se diminuează la 270°C, ca apoi să dispară complet după menținerea probei la 330°C, timp de 4 h. Spectrele celor doi heteropoliacizi devin tot mai asemănătoare cu creșterea temperaturii, astfel că practic la peste 330°C, după ieșirea V^{5+} din UK spectrele IR sunt aproape identice, conform cu figura 4.12 și tabelele 4.6 și 4.7.

Tabel 4.6 Influența tratamentului termic asupra maximelor de absorbție ale HPM

HPM-12-14 H ₂ O proaspăt	1064 f.m.	964 f.m.	868 md.	798 f.m.		598 md.	520 md.	456 f.m.	390 md.	356 md.	280 f.s.	
	↓	↓	↓	↓		↘	↓	↓	↓	↘	↓	
270°C/4h	1064 f.m.	964 f.m.	868 md	798 f.m.		596 md	500 s	440 f.s.	390 md	344 md	280 f.s.	
	↓	↓	↓	↓		↓	↘	↓	↓	↓	↓	
380°C/10h	1064 f.m.	964 f.m.	868 md	792 f.m.		596 s	490 s	440 f.s.	390 md	344 md	280 f.s.	

410°C/4h	1055 um	988 md	880 um	856 md(l)	810 um	648 s(l)	600 um	450 s(l)	364 md	300 s	280 f.s.	
	↓	↓			↓	↘	↓	↘	↘ ↘	↓	↓	
450°C/4h	1050 um	988 m	868 md		810 f.s.	652 md(l)	600 um	460 s(l)	372 md	355 s	300 md	290 s(i)
		↓	↓		↓		↓	↓	↓		↓	↓
MoO ₃		980 f.m.	860 f.m.(l)		804 s		590 f.m.(f.l)	475 s	370 f.m.	350 s	295 s(i)	290 f.m.

Legenda: f.m.-foarte mare , m-mare , md- mediu , s- slab, f.s.- foarte slab , um- umăr , (l)-larg , (f.l.)- foarte larg , (i)-îngust

Structura Keggin se păstrează intactă până la 380°C, chiar și pentru probe tratate termic timp de 22h, în schimb spectrele IR ale probelor tratate la 410°C diferă foarte mult de cele

inițiale. Benzile caracteristice ale HPM dispar și apar benzile caracteristice MoO₃, iar la 450°C se observă doar benzile pentru MoO₃. În cazul HPVM la 410°C, benzile caracteristice sunt încă

Tabel 4.7 Influența tratamentului termic asupra maximelor de absorbție ale HPVM

HPVM-12-14 H ₂ O proaspăt	1080 um	1064 f.m.	980 um	960 f.m.	864 md	784 f.m.	598 s	516 s	456 f.s.	380 m	356 md	280 f.s.	
	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	
270°C/4h	1080 um	1064 f.m.	980 um	964 f.m.	864 md	784 f.m.	596 s	495 s	450 um	380 m	344 md	280 f.s.	
	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	
380°C/10h	1064 f.m.		968 f.m.	866 md	790 f.m.		596 s	495 s	450 um	380 m	344 md	280 f.s.	
	↓		↓	↓	↓		↓	↓	↓	↓	↓	↓	
410°C/4h	1064 m	1030 f.s.	968 m	868 f.s.	795 md		590 f.s.		460 um	372 md	344 f.s.	300 s	280 f.s.
	↓	↓	↓	↓	↓		↓		↓	↓	↓	↓	↓
450°C/4h		984 s		852 md(l)			600 um	436 s	368 md		300 s	290 f.s.	
		↓		↓	↓		↓		↓		↓	↓	
MoO ₃		990 f.m.		880 f.m.(l)	820 s		600 f.m.(f.l.)	485 s(l)	375 m	355 s(i)		290 f.m.	

Legendă: f.m. – foarte mare, m – mare, md – mediu, s- slab, f.s. – foarte slab, um – umăr, (l) – larg, (f.l.) – foarte larg, (i) – îngust

prezente, dar la încălzirea peste această temperatură, benzile dispar și devin preponderente benzile caracteristice MoO₃. Menținerea structurii Keggin în proba HPVM calcinată la 410°C, timp de 10h arată că ionul VO²⁺ exercită un efect stabilizator pentru structură.

Rezultatele analizelor IR concordă bine cu datele din literatură, în special [214, 219], dar limitele de temperatură observate până la care HPM și HPVM sunt stabili sunt sensibil mai mari decât cele specificate în literatura menționată. Astfel, se afirmă că la 350° C practic structura HPM este degradată ireversibil, iar structura Keggin a HPVM începe să se degradeze ireversibil prin menținere timp îndelungat la temperaturi de peste 300 - 325°C [214]. Aceste diferențe se pot datora tehnicii de lucru diferite, depunere pe plăci de ZnSe sau NaCl, față de înglobarea probei în matrițe de KBr.

De asemenea, aceiași autori au constatat că o dată cu pierderea apei de cristalizare și compactarea structurii heteropoliacizilor se produce o deplasare a maximelor de absorbție. Primul

fenomen provoacă descreșterea numărului de undă al maximumului benzilor de absorbție care interacționează cu H_3O^+ , $H_5O_2^+$ sau H^+ , iar al doilea creșterea numărului de undă al benzilor de absorbție ale vibrațiilor legăturilor afectate de interacțiunea cu U.K. vecine, prin compactarea structurii. Astfel, creșterea numărului de undă pentru $\nu(Mo-O_t)$ datorată interacțiunii cu U.K. din apropiere se observă doar în cazul HPVM (creștere de la 960 la 968 cm^{-1}), iar descreșterea numărului de undă al $\nu_{as}(Mo-O_c-Mo)$ în urma localizării protonului pe O_c nu se observă la nici unul din cei doi acizi.

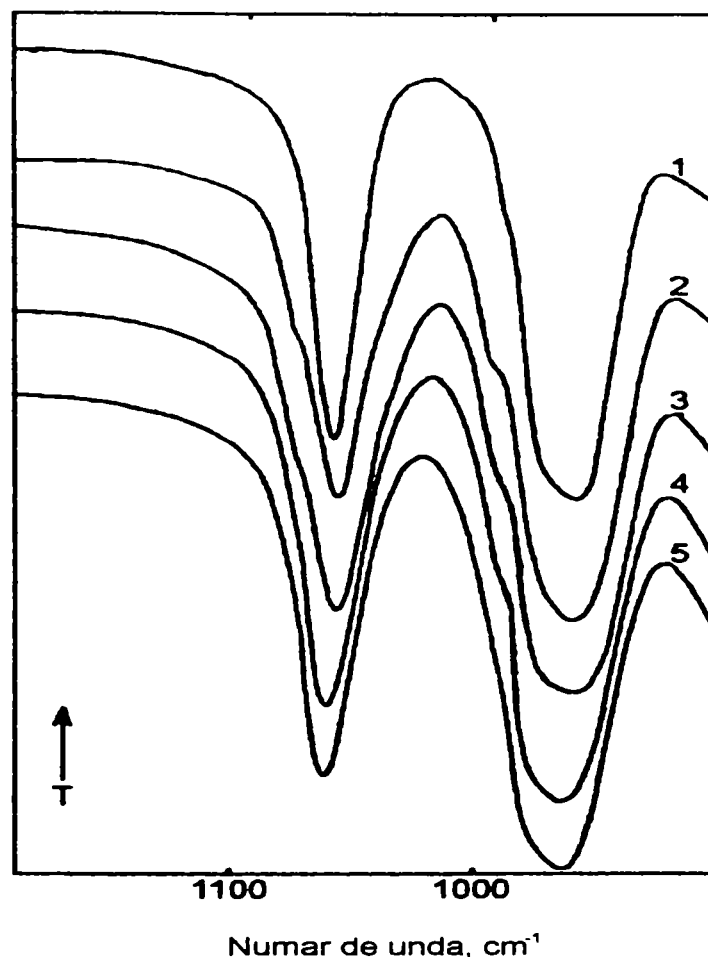


Figura 4.12 Evoluția benzilor de absorbție $\nu_{as}(P-O_t)$ și $\nu_{as}(Mo-O_t)$ în urma înlocuirii unui atom de Mo cu unul de V și cu tratamentul termic: 1- HPM; 2 – HPVM; 3-5 HPVM calcinat la 270, 300 și 330°C, timp de 4h.

O explicație posibilă ar fi că studiul menționat s-a făcut “in situ”, ceea ce elimină posibilitatea reconstrucției structurii Keggin prin rehidratare în timpul pregătirii probelor (în special la omogenizarea amestecului mecanic proba – KBr).

Creșterea stabilității termice a heteropoliacizilor în scopul utilizării lor în unele reacții catalitice la temperaturi de peste 350° C și mai ales pe durate de timp cât mai lungi a constituit preocuparea multor cercetători. O metodă eficientă este utilizarea vaporilor de apă care constituie un inhibitor al descompunerii termice și un factor de reconstrucție al structurii Keggin. Cei doi HPA au fost tratați termic într-un reactor în curent de aer uscat și aer umed la temperaturile de 270° C, 380° C, 410° C și 450° C, timp de 4 ore și respectiv 10 ore. Spectrele IR ale HPM și HPVM tratați termic la 410° C sunt prezentați în figura 4.13 (a,b). Se observă că în prezența

vaporilor de apă structura Keggin se menține intactă în cazul HPVM și este puțin afectată în cazul HPM.

În cazul proceselor de descompunere din care rezultă substanțe volatile, înglobarea HPA în matricea de KBr alterează rezultatele analizei IR deoarece apare o întârziere a proceselor datorită rezistenței la difuzie a stratului de KBr și chiar a unor reacții în stare solidă între heteropoliacizi și KBr la temperaturi mai ridicate. Pentru evitarea acestor fenomene, HPA au fost depuși în strat subțire pe disc de KBr și tratați termic în intervalul de temperatură 20 - 400°C, în flux de argon, într-o cameră de reacție adaptată spectrometrului IR. Spectrele IR ale celor doi HPA sunt prezentate în figura 4.14.

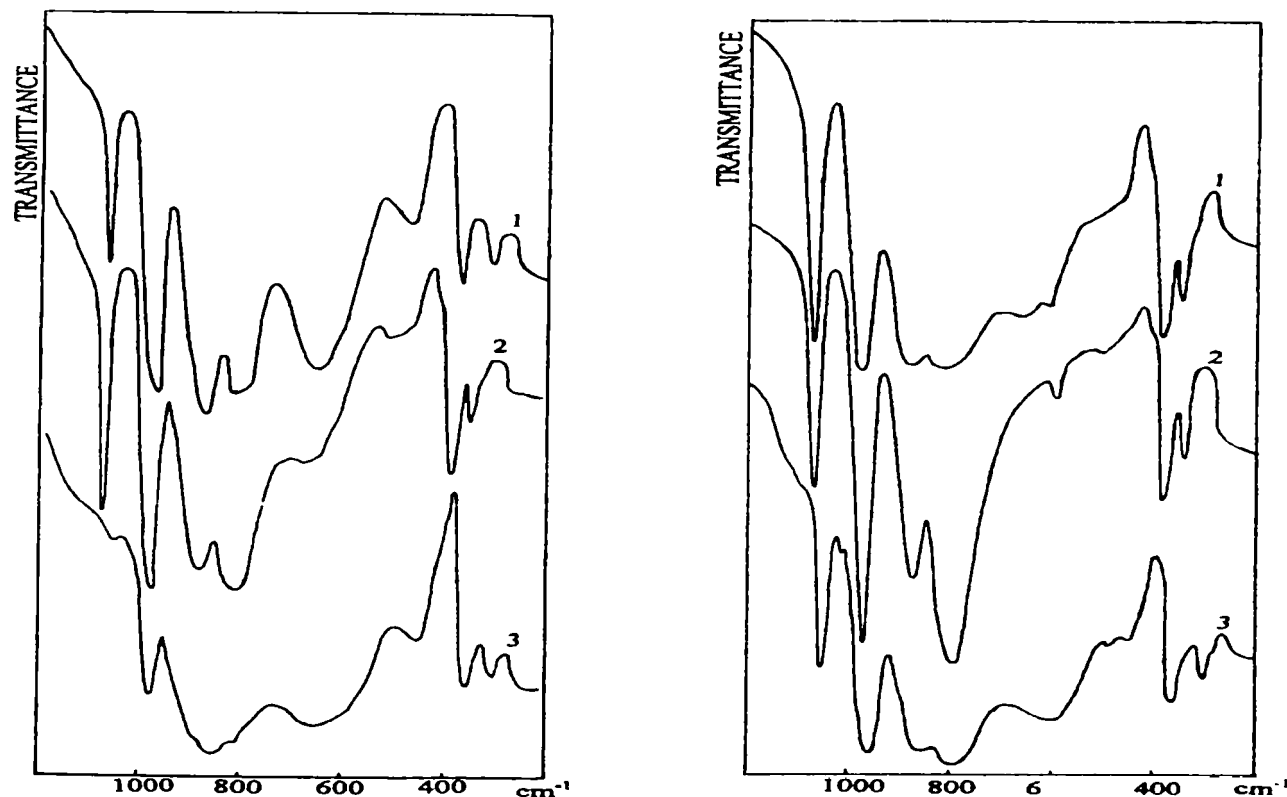


Figura 4.13 Efectul tratamentului termic la 410°C asupra spectrelor IR ale HPM(a) și HPVM(b) în condițiile: 1 - curent de aer uscat, 4 h; 2 - curent de aer umidificat (aer: H₂O_(v)=2:1), 4 h; 3 - atmosferă statică de aer, 10 h.

Comparativ cu spectrele înregistrate în matrice de KBr, probele depuse în strat subțire prezintă o amplitudine mai redusă a benzilor, dar evoluția cu temperatura urmează aceeași tendință de reducere și de deplasare a maximelor de absorbție. Procesul de deshidratare induce o micșorare a spațiilor dintre anioni, o dată cu tendința de egalizare a distanțelor dintre anionii vecini ai rețelei cristaline (distribuție izotropică). Studii de refracție cu raze X [67] la diferite temperaturi arată prezența formei tetragonale corespunzătoare acidului anhidru HPM, în care unitățile Keggin protonate sunt distribuite aproape izotropic în rețea. Din studii IR ale unor soluții a HPA cu diferiți solvenți s-a aflat că atomii de oxigen O_c care leagă două triade sunt cei mai electronegativi din rețeaua Keggin [200]. Astfel, este de așteptat ca protonii să se localizeze pe cel mai electronegativ atom de oxigen, adică pe O_c și ca o consecință să apară o descreștere a frecvenței ν_{as} (Mo-O_c-Mo) în spectrul IR. Într-adevăr, cu creșterea temperaturii se observă o diminuare însoțită de o deplasare spre frecvențe mai mici a benzii corespunzătoare frecvenței ν_{as}

Mo-O_c-Mo. La temperaturi de peste 350°C – 400°C toate benzile caracteristice structurii Keggin se lărgesc și își reduc înălțimea, dar nu apar benzile caracteristice MoO₃, ceea ce corespunde cu studiile “ex-situ” în matrice de KBr. Benzile HPM sunt sensibil mai reduse ca înălțime decât ale HPVM la temperaturi mai mari în conformitate cu concluziile bazate pe analiza “ex-situ”, care arată că UK din HPM se degradează mai repede cu creșterea temperaturii și a duratei tratamentului termic.

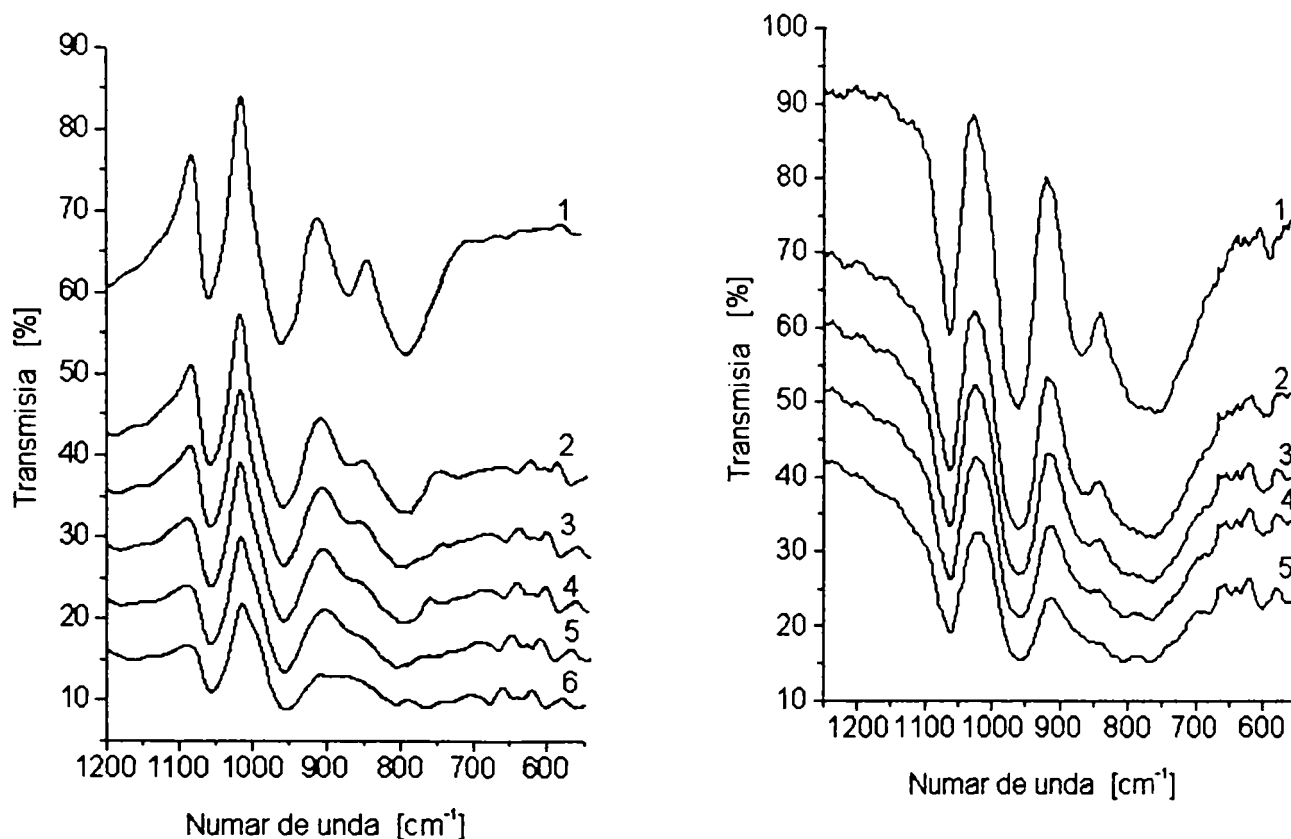


Figura 4.14 Spectrele IR al HPM(a) și HPVM(b) depuși în strat subțire pe KBr obținute la temperaturile: 1-20°C; 2-200°C; 3-250°C; 4-300°C; 5-350°C; 6-400°C; durata menținerii la o temperatură :1h.

Studiul reducerii HPA cu CO și H₂

Comportarea atomilor de oxigen din rețeaua polianionilor Keggin în procesele redox eterogene a constituit subiectul mai multor studii IR din literatura de specialitate [222, 224, 226-232]. Cei 40 de atomi de oxigen ai unității Keggin sunt interconectați prin 4 tipuri de legături astfel: 4 atomi de O sunt legați de heteroatomul central P⁵⁺ (O_i), 24 atomi de O sunt legați de 2 Mo⁶⁺ (O_c și O_e) și 12 atomi de O de un atom Mo⁶⁺ (O_t). Dată fiind importanța reactivității chimice a oxigenului pentru clarificarea mecanismelor catalitice obiectivul principal al cercetărilor a fost: identificarea tipului de atomi de oxigen din anion implicați în ciclurile redox, altfel spus care tip de oxigen este preluat de către reactant din rețeaua Keggin și cum se regenerează structura anionului prin reoxidare. Tsuneki ș.a. [226, 227] a studiat reducerea cu H₂ a Ag₃PMo₁₂O₄₀ prin intermediul spectroscopiei IR și Raman. Ei au observat că benzile IR corespunzătoare vibrațiilor legăturilor Mo-O_c-Mo și Mo-O_e-Mo scad în urma reducerii cu H₂ concluzionând că speciile O_c și O_e se consumă în urma reacției. Alte studii de reducere cu H₂ a

$H_3PW_{12}O_{40}$ și $H_3PMo_{12}O_{40}$ [230] precum și a $K_3PMo_{12}O_{40}$ cu H_2 , ciclohexan și metacroleină [227-229] au arătat că benzile IR ale structurii Keggin se modifică în funcție de gradul de reducere. Reducerea cu H_2 fiind o reacție în volum poate să înainteze până la un raport de $4e^-$ /anion, pe când reducerea cu ciclohexan și metacroleină fiind reacții de suprafață ating un raport de reducere de $2e^-$ /anion.

Studiul reducerii cu CO și H_2 și reoxidarea cu O_2 a celor doi heteropoliacizi, HPM și HPVM s-a efectuat "in situ" la mai multe temperaturi: 250, 300 și 350°C.

Reducerea cu CO a celor doi HPA în aceleași condiții de reacție duce la obținerea unor spectre IR apropiate. În figura 4.15 se prezintă spectrele IR ale HPVM redus timp de 1h cu 10% CO în argon în intervalul 250-350°C. La 250°C nu se observă modificări semnificative în spectre, dar la 300°C banda de la 870cm^{-1} corespunzătoare Mo-O_c-Mo se diminuează, iar la 350°C această bandă dispare complet. Odată cu creșterea temperaturii banda de la $780\text{-}800\text{cm}^{-1}$ (Mo-O_c-Mo) se lărgeste tot mai mult, iar celelalte 2 benzi corespunzătoare vibrațiilor ν_{as} P-O_i și Mo-O_i își reduc înălțimea și se lărgesc semnificativ. Menținerea timp de 2h în atmosferă de CO la 350°C aduce modificări mai mari în spectrele IR. Reducerea cu CO mai avansată duce la dispariția benzii de la 870cm^{-1} și lărgirea mai avansată a benzilor de la $780\text{-}800$ și 970cm^{-1} (figura 4.16 (curba 2)). În urma reoxidării, spectrul nu este identic cu spectrul inițial, dar se poate observa reconstrucția parțială a structurii Keggin prin îngustarea benzilor de la 970 și $780\text{-}800\text{cm}^{-1}$ (curba3). Nu se poate afirma că reoxidarea nu este completă, ci că în urma menținerii la 350°C apar modificări structurale care nu dispar numai în prezența O_2 .

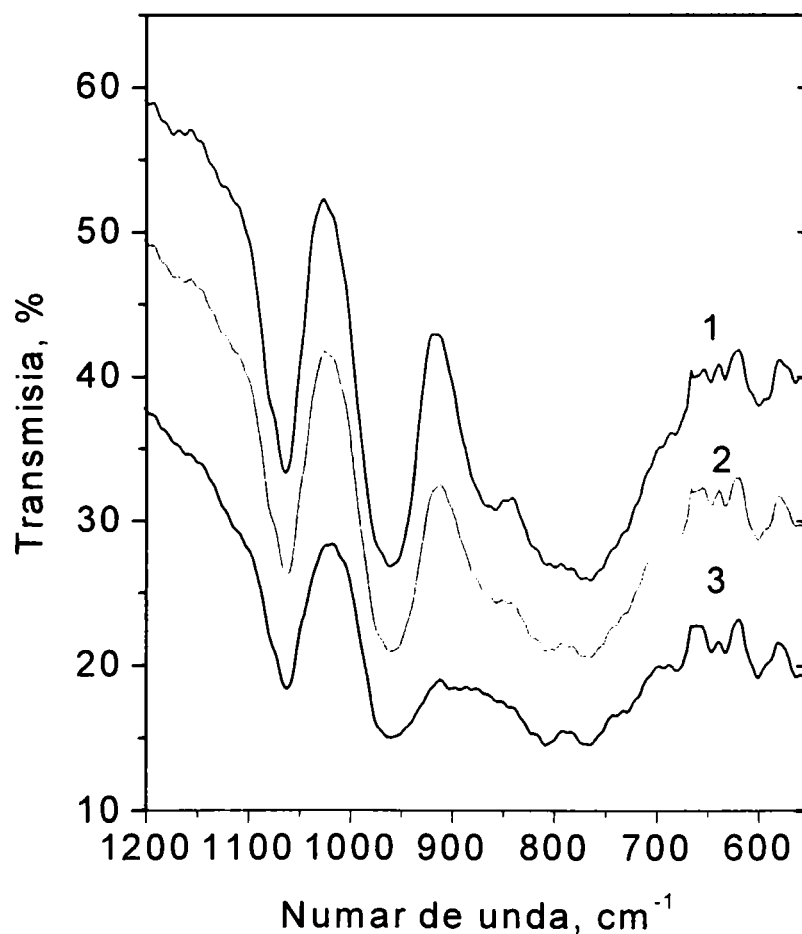


Figura 4.15 Spectru IR al HPVM la reducerea cu CO (10%), timp de 1h la fiecare temperatură: 1) 250°C; 2) 300°C; 3) 350°C

Așadar cercetările noastre confirmă afirmațiile din literatură conform cărora cei mai reactivi atomi de oxigen sunt cei legați în punte: Mo-O_c-Mo și Mo-O_e-Mo.

Conform Eguchi și colab. [228-230] reducerea cu H₂ este mai energetică, se desfășoară în volumul catalizatorului spre deosebire de reducerea cu CO, care este considerată o reacție de suprafață.

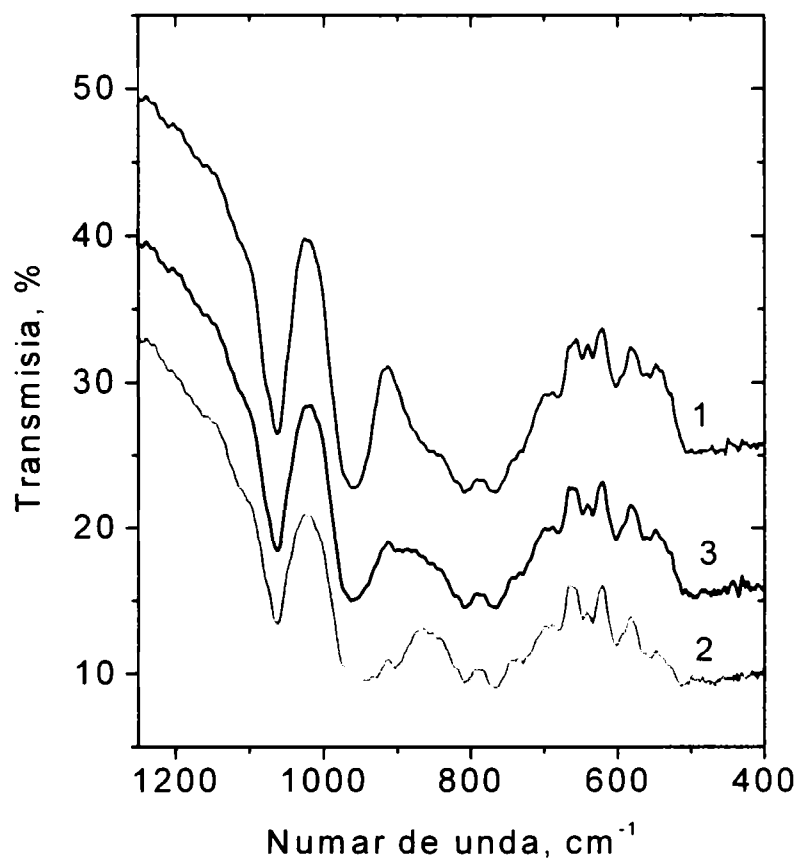


Figura 4.16 Spectru IR al HPVM la reducerea cu CO (10%), timp de 2h la 350°C: : 1) în atmosferă de Ar; 2) reducere cu CO; 3) reoxidare cu O₂ (50% în Ar)

Reducerea în flux de H₂ 100% a HPM la 300°C cauzează modificări în spectrul IR chiar după câteva minute (figura 4.17, curba2). Pe măsura creșterii duratei, procesul de reducere înaintază astfel că după 4h benzile corespunzătoare celor două tipuri de legături a O₂ în punte dispar, iar benzile corespunzătoare P-O_i, respectiv Mo-O_t se lărgesc foarte mult. După menținerea timp de 1h în flux de H₂ banda de la 1060cm⁻¹ se splitază, și apare un umăr la cca 1000cm⁻¹ în urma unei distorsiuni reduse a a tetraedrului PO₄. Reducerea cu H₂ a HPM la 300°C, timp de 4h este avansată, astfel că reoxidarea poate să refacă structura Keggin doar parțial (figura 4.18, curba 3). Se observă că în urma reoxidării splitarea benzii corespunzătoare vibrației P-O_i dispăre, banda de la 970cm⁻¹ se refacă aproape integral, în schimb benzile de la 780 și 870 cm⁻¹ rămân foarte largi. Reducerea cu H₂ 100% la 350°C, timp de 1 h conduce la reducerea ireversibilă a HPM, reoxidarea cu O₂ fiind inefficientă în refacerea structurii Keggin.

Așadar, reducerea cu H₂ care se desfășoară în volumul catalizatorului este mai energetică decât reducerea cu CO și poate să conducă la o reducere ireversibilă a HPA. Și în cazul reducerii cu H₂ reactivitatea se datorează în principal atomilor de oxigen legați în punte: Mo-O_c-Mo și Mo-O_e-Mo.

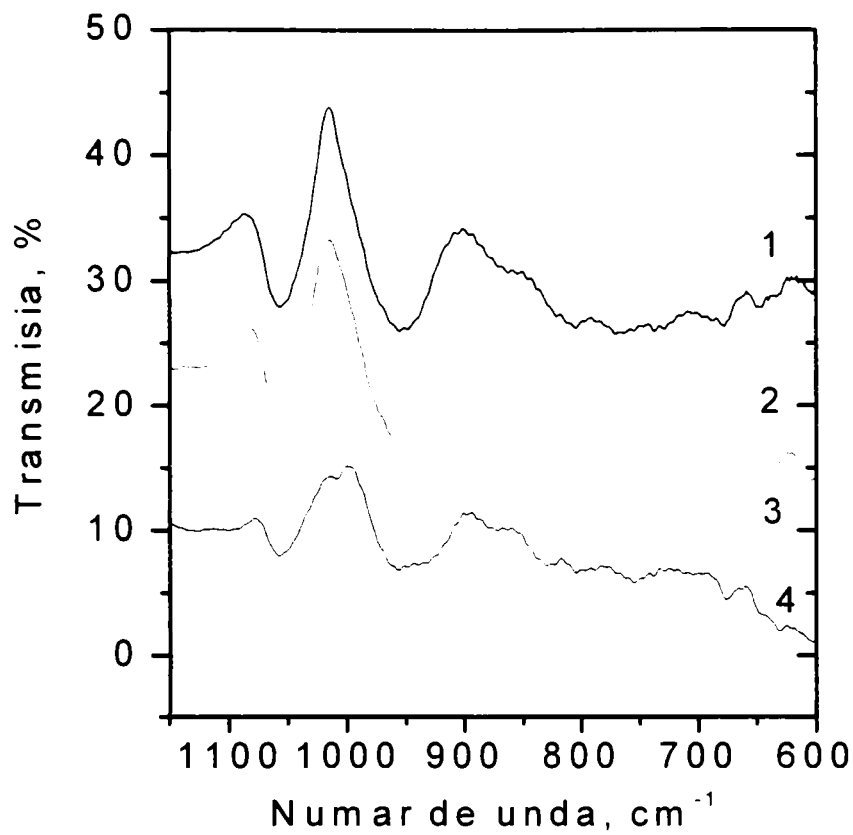


Figura 4.17 Spectru IR al HPM la reducerea cu H_2 (100%) la $300^\circ C$ în funcție de durata procesului: 1) după 1h, în Ar; 2) reducere cu H_2 , după 10 min; 3) reducere cu H_2 , 1h; 4) reducere cu H_2 , 4h.

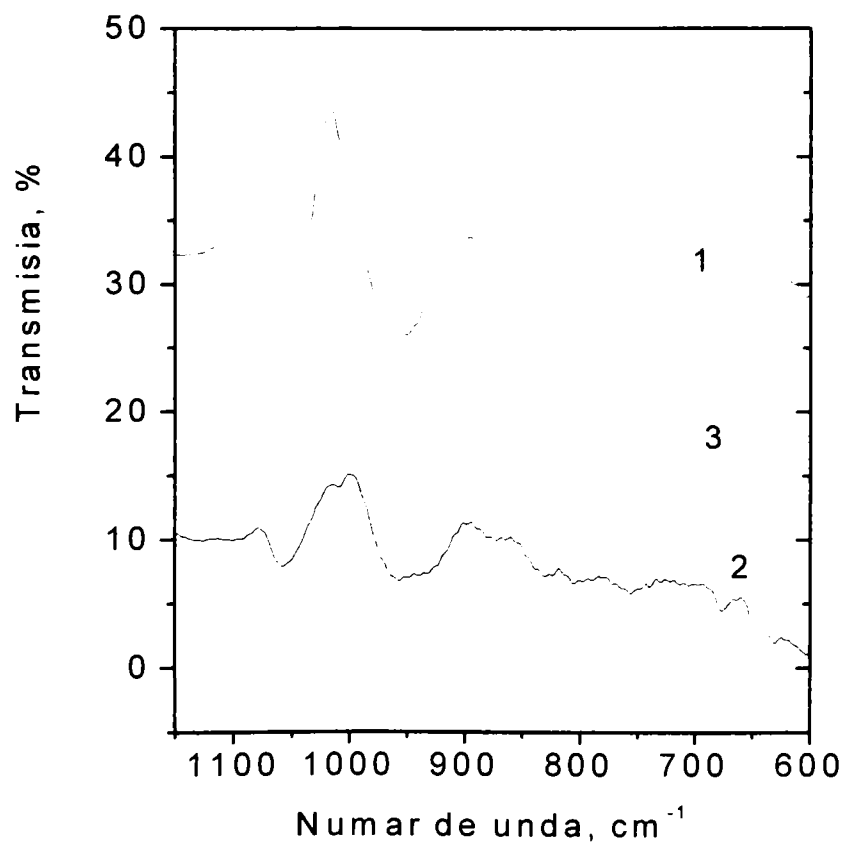


Figura 4.18 Spectru IR al HPM la reducerea cu H_2 (100%) la $300^\circ C$: 1) după 1h, în Ar; 2) reducere cu H_2 , 4h; 3) reoxidare cu O_2 (50% în Ar), 2h;

Heteropoliacizi depuși pe diferite suporturi

Heteropoliacizii HPM și HPVM depuși pe diferite suporturi: SiO_2 (tip Romsil și Aerosil-Degussa), TiO_2 , Al_2O_3 , MgO și SiC au fost studiați prin spectroscopie IR “in situ” și “ex-situ”. Majoritatea lucrărilor referitoare la HPA depuși pe SiO_2 susțin că stabilitatea termică a acestora se reduce cu câteva zeci de grade față de HPA puri [17, 18, 94, 95]. În schimb, Moffat ș.a. [19, 21, 63, 96, 98, 99] ajung la concluzia că la grade mici de acoperire, în urma deshidratării se formează UK cu defecte, stabile până la 550°C .

S.Damyanova ș.a. au studiat proprietățile fizico-chimice și catalitice ale HPM depuse pe TiO_2 prin diferite metode: spectroscopie IR și Raman, analiza termică, XPS, etc. [58, 109]. Din spectrele IR ale HPA depuși pe TiO_2 s-a observat o scădere a intensităților însoțită de lărgirea benzilor caracteristice ca urmare a unei deformări a structurii Keggin. Deformarea UK este o consecință a interacțiunii dintre HPA și suprafața suportului care duce la scăderea interacțiunii dintre legăturile HPA, lucru confirmat și de lărgirea backgroundului de absorbție a spectrului Raman. Din clasificarea suporturilor în funcție de punctul izoelectric se știe că TiO_2 este mai bazic decât SiO_2 ($\text{IEP}_{\text{SiO}_2}=2.8$) [233], fapt care poate fi responsabil pentru interacțiunea mai puternică a HPA cu suprafața TiO_2 .

Heteropoliacizi depuși pe silice hidratată SiO_2 tip Romsil și Aerosil-Degussa

Heteropoliacizii depuși pe silice Romsil la 5 grade de acoperire (concentrații = 5, 7, 10, 20, 30%), respectiv depuși pe Aerosil-Degussa la 3 grade de acoperire (concentrații = 20, 30, 40%) au fost analizați prin IR “ex situ” și selectiv prin metoda “in situ”. În toate cazurile, spectrele IR ale probelor depuse pe suport au fost reprezentate fără a scădea spectrul corespunzător suportului, deoarece se poate ajunge la obținerea unor benzi artifact, mai ales în cazul gradelor mici de acoperire [14, 95, 234].

Suportul de silice (ambele tipuri Romsil și Aerosil) prezintă 3 benzi principale la $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ (largă și foarte puternică), $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ (medie), $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$ (puternică) și o bandă slabă la 976 cm^{-1} . În urma unui tratament termic la 500°C , timp de 4h, banda de la 976 cm^{-1} dispăre, iar cele trei benzi principale suferă doar mici deplasări de câțiva cm^{-1} . Deoarece banda slabă de la 976 cm^{-1} reapare în aer umed se presupune că aceasta se datorează grupărilor OH de la suprafața silicei [49].

Benzile de absorbție ale silicei acoperă parțial benzile caracteristice ale HPA, mai exact banda corespunzătoare vibrației legăturii P-O de la 1064 cm^{-1} este acoperită de banda largă a silicei de la 1100 cm^{-1} pentru cei doi HPA depuși pe SiO_2 (figura 4.19). După cum este de așteptat intensitatea benzilor crește cu gradul de acoperire (20% gr. HPA/ SiO_2 -Aerosil corespunde la 0.5 monostrat, respectiv 40% gr. HPA/ SiO_2 -Aerosil corespunde la o acoperire apropiată de un monostrat complet) în cazul ambilor HPA depuși pe suport (figura 4.20). Din spectrele probelor 20-40% HPM/ SiO_2 și 20-40 HPVM/ SiO_2 se observă o mică deplasare a unor maxime ale benzilor de absorbție spre frecvențe mai mici cu creșterea gradului de acoperire (figura 4.20 și tabel 4.8) ceea ce indică o interacțiune a substanței active cu suportul de silice.

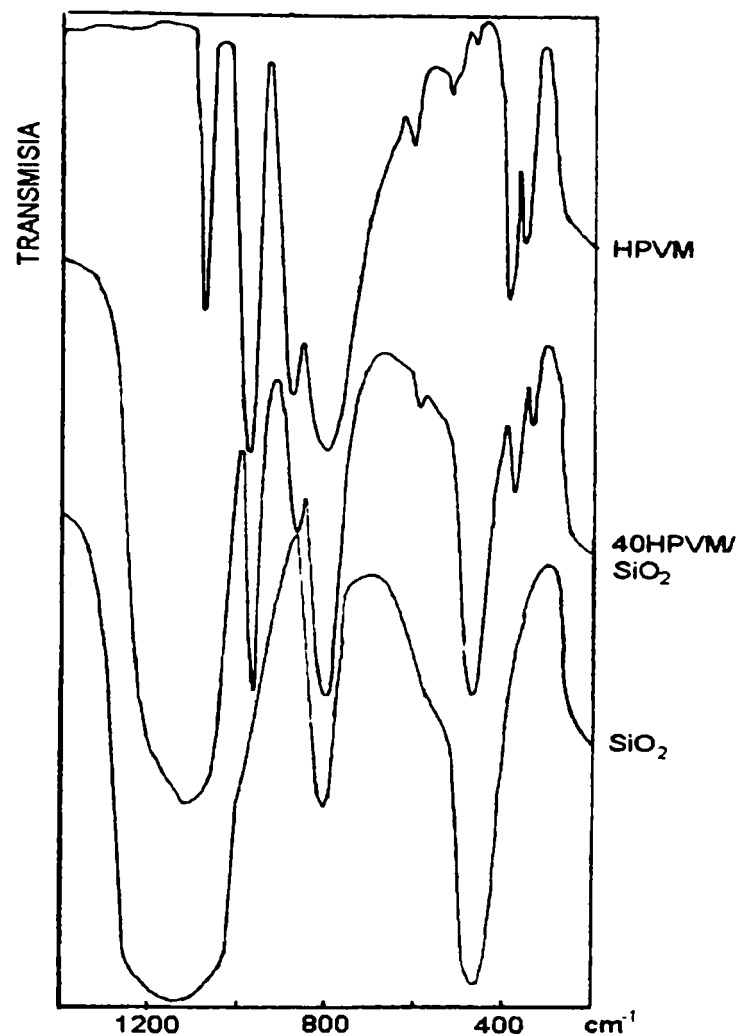


Figura 4.19 Spectru IR la temperatura ambiantă pentru SiO₂, HPVM și 40 HPVM/SiO₂

Tabel 4.8 Variația numărului de undă a vibrațiilor caracteristice ale UK la diferite grade de acoperire pentru HPM și HPVM depuși pe Aerosil.

Vibrația	Numărul de undă, cm ⁻¹							
	HPM	20HPM/ /SiO ₂	30HPM/ SiO ₂	40HPM/ SiO ₂	HPVM	20HPVM/ /SiO ₂	30HPVM/ /SiO ₂	40HPVM/ /SiO ₂
δ MoO ₆	356	340	345	340	356	340	340	340
Δ (Mo-O _c -Mo)	390	380	385	380	390	380	380	380
Δ (Mo-O _c -Mo)	462	mascat	mascat	mascat	462	mascat	mascat	mascat
δ PO ₄	520				520			
δ P-O _i	616	595	595	595	610	-	600	595
ν_{as} (Mo-O _c -Mo)	804	805	800	792	784	800	804	804
ν_{as} (Mo-O _c -Mo)	868	860	865	868	864	860	860	860
ν_{as} Mo-O _t	964	964	964	964	960	964	964	964
ν_{as} V-O _t	-	-	-	-	990	-	-	-
ν_{as} P-O _i (Mo)	1064	mascat	mascat	mascat	1064	mascat	mascat	mascat
ν_{as} P-O _i (V)	-	-	-	-	1080	-	-	-

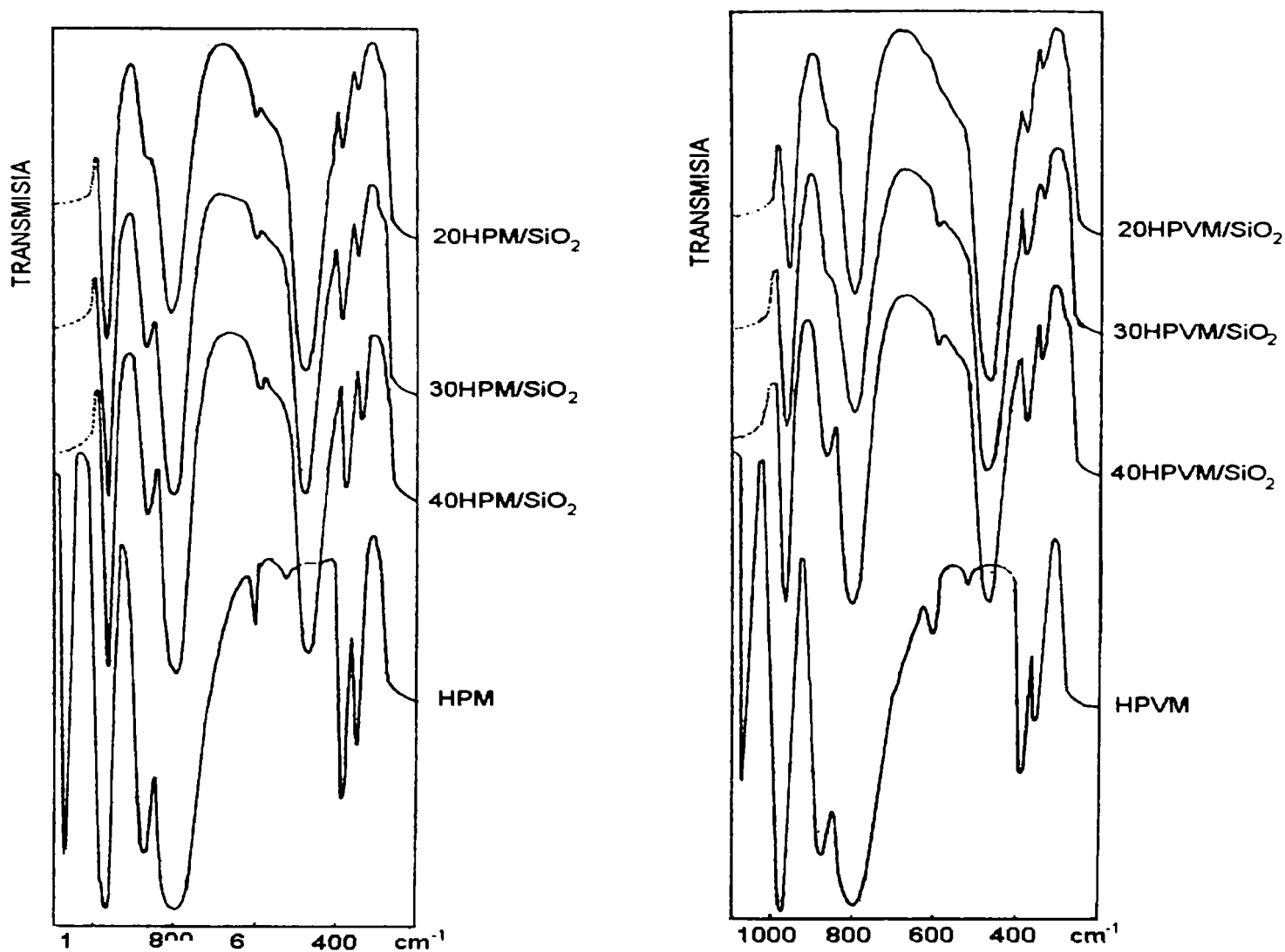


Figura 4.20 Spectrele IR ale HPM (a) și HPVM (b) depuși pe Aerosil în funcție de gradul de acoperire

La o acoperire monostrat a suportului cu HPA considerată a fi o încărcare avansată a suprafeței, spectrul IR al probei pe suport este aproape identică cu suprapunerea spectrelor IR individuale ale HPA și suportului din silice. Acest lucru arată că anionii Keggin nu sunt perturbați în mod evident de către suport. Se presupune că monostratul din HPA se leagă probabil de suprafața suportului prin forțe electrostatice, rezultate din protonarea grupărilor hidroxil de la suprafața SiO_2 de către protonii puternic acizi ai HPA. Dar majoritatea protonilor rămân nelegați, ceea ce face ca proba să prezinte o aciditate comparabilă cu acidul liber.

Cu scăderea gradului de acoperire, intensitatea benzilor caracteristice structurii Keggin scade tot mai mult, iar în cazul maximumului de la $860\text{-}868\text{ cm}^{-1}$ corespunzător vibrației $\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O}_c\text{-Mo})$ se observă scăderea cea mai drastică a intensității. La grade de acoperire corespunzătoare concentrației de 5-10% HPA/ SiO_2 Romsil, această bandă dispare complet. Deoarece legătura $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ unește prin colțuri grupe de câte trei octaedre MoO_6 legate prin muchii (triade) dispariția ei poate indica clivajul acestor legături și descompunerea în triade a UK.

La acoperiri reduse ale suprafeței, sistemul poate fi considerat ca fiind compus din UK "imersate" parțial în stratul hidratat de la suprafața silicei (figura 1.10, cap. 1.3.2.) [14, 95]. Stratul bidimensional, hidratat de la suprafața SiO_2 este mai bazic (IEP = 2,5-2,8) în comparație

cu HPA care sunt acizi tari. Deoarece în soluții apoase, polianioni HPA disociază cu creșterea pH-ului se poate spune că în condițiile de la suprafața silicei are loc hidroliza legături Mo - O_c- Mo. În urma acestei hidrolize are loc desfacerea structurii Keggin în triadele componente legate mai mult sau mai puțin puternic împreună. Autorii presupun că în procesul de depozitare pe suprafața hidratată a silicei, UK se orientează astfel încât triada de sus să fie paralelă cu suprafața suportului. Cele șase legături Mo - O_c- Mo dintre cele 3 triade rămase se hidrolizează, iar triadele se rotesc cu 135° astfel încât cele 6 punți Mo - O_c - Mo se leagă de triada de sus. În urma acestor transformări se formează o structură plană compusă din cele patru triade legate între ele prin 6 legături Mo - O_c - Mo și legate de suprafața suportului de silice prin tetraedrul PO₄ precum și prin atomi de oxigen marginali ai triadelor care înlocuiesc atomii de oxigen lipsă din tetraedri SiO₄ superficiali

Este de așteptat ca legăturile Mo - O_c - Mo rămase în acest complex de suprafață să aibă caracteristici vibraționale diferite de cele ale UK, și deși doar jumătate din legături se hidrolizează, banda de la 860 - 868 cm⁻¹ să dispară complet. Legăturile rămase pot să devină mai rigide, ca urmare a interacțiunii triadelor cu suprafața silicei, sau pot să disocieze în cazul în care triadele se deplasează în stratul hidratat de la suprafața silicei. În asemenea situație, aciditatea HPA depuși pe suport se reduce, iar sistemul va prezenta în principal proprietăți redox.

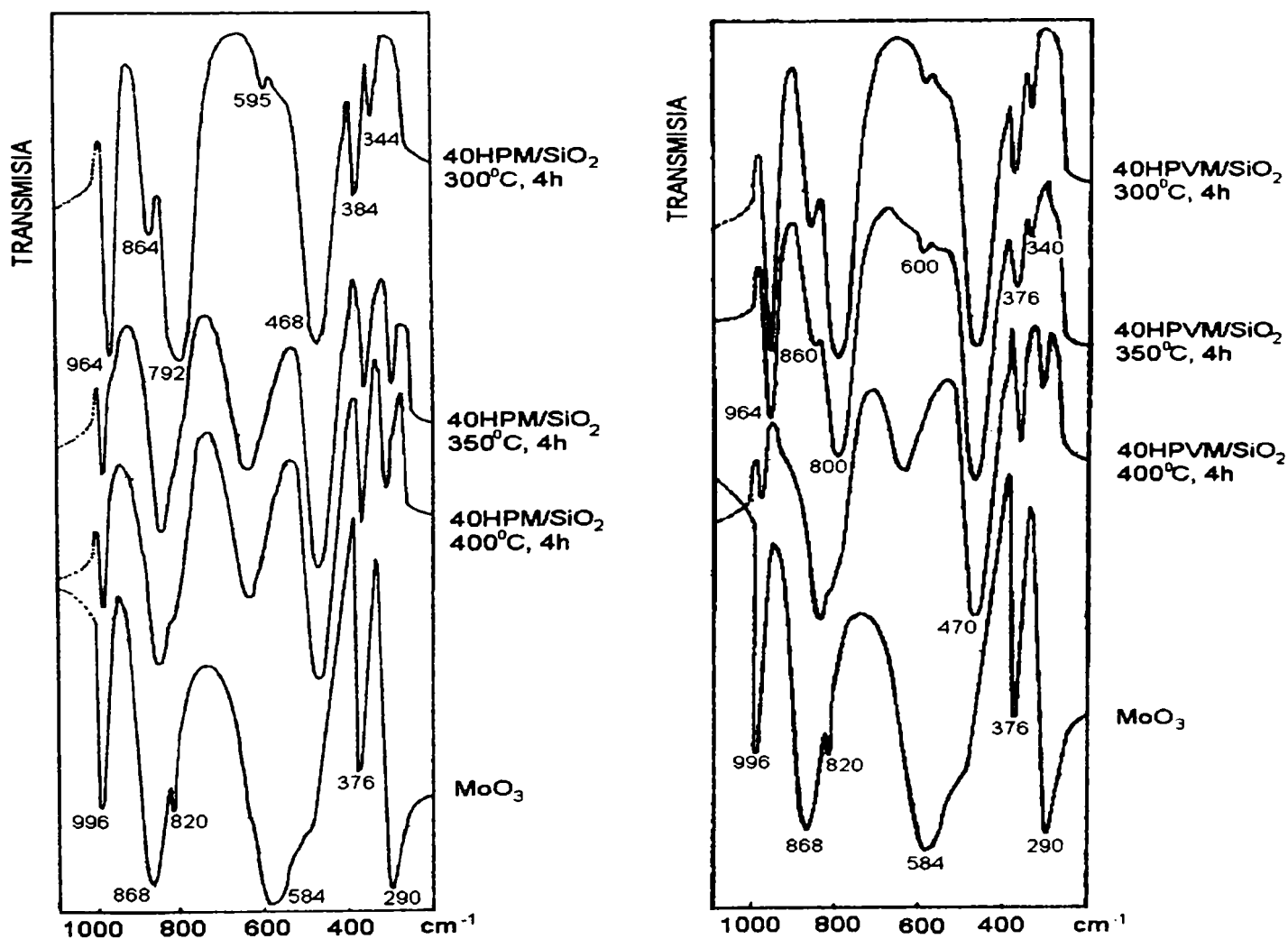


Figura 4.21 a,b. Spectrele IR ale probelor calcinate în intervalul 20 - 400 C. a) 40HPM/Aerosil și MoO₃; b) 40HPVM/Aerosil și MoO₃.

Spectrele IR ale HPA depuși pe SiO₂ tip Romsil prezintă aceleași maxime de absorbție ca și în cazul celor depuși pe Aerosil. Amestecurile mecanice ale HPA cu Romsil în concentrațiile 10 - 30% substanță activă prezintă spectre IR asemănătoare cu HPA depuși prin impregnare.

Datele analizei termogravimetrice au fost confirmate de spectrele IR ale probelor HPA depuse pe suport tip Aerosil și calcinate la 300, 350, 400 C timp de 4h în atmosferă statică de aer. Influența temperaturii asupra procesului de descompunere termică a 40HPM și 40HPVM/Aerosil poate fi urmărită din spectrele IR (figura 4.21 a,b) care se modifică conform datelor din tabelele 4.9 și 4.10.

Tabel 4.9 Influența tratamentului termic asupra maximelor de absorbție ale structurii Keggin din 40HPM/Aerosil (fără maximele siliceii)

40HPM/Aerosil 25°C	964 f.m.	868 md.	792 f.m.	595 s.	380 md.	340 md.
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
300°C/4h	964 f.m.	864 md	792 f.m.	595 s	384 md	344 md
<hr/>						
350°C/4h	992 m.	852 f.m.(l)		644 m(l)	380 md	300 md
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
400°C/4h	992 m	852 f.m.(l)	820 f.s.	644 m.(l)	372 md	300 md
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
MoO ₃	996 f.m.	868 f.m.(l)	820 s	584 f.m.(f.l)	376 f.m.	290 m.

Legenda: f.m.-foarte mare , m-mare , md- mediu , s- slab, f.s.- foarte slab , um- umăr , (l)-larg , (f.l.)- foarte larg , (î)-îngust

În cazul 40HPM/SiO₂ calcinat la 300 C, spectrul IR este practic identic cu cel al probei inițiale, necalcinate. În schimb, după tratamentul termic la 350 C încep să apară benzile caracteristice MoO₃, iar probele calcinate la 400 C prezintă aproape în totalitate benzi ale MoO₃. Datorită influenței suportului, benzile corespunzătoare MoO₃ sunt deplasate cu 20-50 cm⁻¹ cu excepția benzii corespunzătoare vibrației ν_{as} Mo-O de la 996 cm⁻¹ care este deplasată doar cu 4 cm⁻¹. Comportarea acidului 40HPVM/SiO₂ la tratamentul termic este diferită de cea a HPM

depus pe SiO₂. Astfel la 350 C, benzile caracteristice KU se păstrează intacte, doar intensitatea lor fiind ceva mai redusă față de proba calcinată la 300 C. În schimb, în spectrul IR al probei calcinate la 400 C toate benzile UK dispar, locul acestora fiind luat de benzile caracteristice pentru MoO₃, care ca și în primul caz sunt deplasate cu 20-50 cm⁻¹ față de spectrul MoO₃ pur.

Se poate observa încă odată în plus că introducerea vanadiului în structura Keggin este favorabilă din punct de vedere al stabilității termice, atât pentru HPA puri cât și pentru HPA depuși pe suport de SiO₂.

Similar cu HPA puri – pentru o urmărire mai exactă și mai corectă a proceselor de descompunere în urma tratamentului termic – HPA depuși pe Aerosil au fost studiați prin metoda “in situ”, într-o cameră de reacție adaptată spectrometrului IR [205, 236].

Tabel 4.10 Influența tratamentului termic asupra maximelor de absorbție ale structurii Keggin din 40HPVM/Aerosil (fără maximele silicei)

40HPVM/Aerosil 25°C	964 f.m.	865 md.	804 f.m.	595 s	380 md.	340 md.
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
300°C/4h	964 f.m.	860 md	800 f.m.	595 s	380 md	340 md
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
350°C/4h	964 f.m.	860 s	800 f.m.	600 s	376 md	340 md
<hr/>						
400°C/4h	988 md	840 f.m.(l)		648 m.(l)	372 md	320 md
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
MoO ₃	996 f.m.	868 f.m.(l)	820 s	584 f.m.(f.l)	376 f.m.	290 m.

Legenda: f.m.-foarte mare , m-mare , md- mediu , s- slab, f.s.- foarte slab , um- umăr , (l)-larg , (f.l.)- foarte larg , (î)-îngust

Spectrele IR ale celor doi HPA depuși pe Aerosil (40% gr.) tratați termic într-un flux de Ar:O₂ = 1:1, timp de 2 h la fiecare temperatură, în intervalul 150-400°C sunt reprezentate în figurile 4.22 și 4.23. Benzile silicei acoperă parțial maximele de absorbție ale HPA, dar rămân și zone libere în spectru pentru a putea caracteriza compuşii studiați. Principala diferență dintre rezultatele experimentelor “in situ” respectiv “ex situ” este că în primul caz se poate observa în

spectrele IR banda corespunzătoare vibrației ν_{as} P-O_i de la 1064 cm⁻¹, probabil și datorită unei rezoluții mai înalte în cazul spectrometrului Biorad.

După tratamentul termic la 300°C se observă că benzile caracteristice UK se păstrează dar cu observația că benzile se lărgesc și se micșorează înălțimea lor cu creșterea temperaturii.

Lărgirea benzilor pe măsura creșterii temperaturii a fost corelată cu creșterea gradului de dispersie a speciilor active depuse pe suport [95]. Banda de la 964 cm⁻¹ datorată vibrației de întindere ν_{as} Mo-O_i se păstrează la 300°C pentru ambii HPA, dar odată cu creșterea temperaturii începe să se lărgescă și se deplasează spre frecvența corespunzătoare ν_{as} Mo-O din MoO₃. Aceeași tendință de lărgire a benzilor se observă și pentru cea corespunzătoare vibrației ν_{as} Mo-O_c-Mo cu creșterea temperaturii, iar în final după 350°C banda dispare complet. Banda de absorbție de la 784 cm⁻¹ datorată vibrației ν_{as} Mo-O_c-Mo suprapusă peste banda medie a silicei de la 800 cm⁻¹ se lărgeste de asemenea după 300°C și apoi cu creșterea temperaturii se deplasează spre frecvențe caracteristice ale MoO₃.

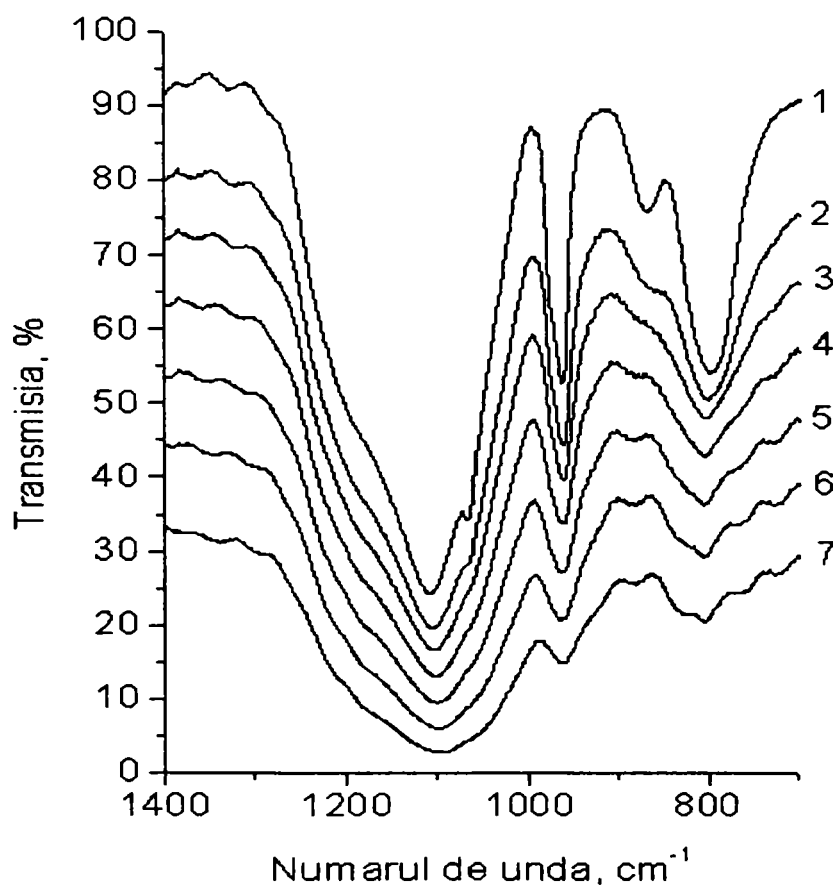


Figura 4.22 Spectre IR “in situ” ale HPM depus pe Aerosil la diferite temperaturi : 1) 20°C; 2) 150°C; 3) 200°C; 4) 250°C; 5) 300°C; 6) 350°C; 7) 400°C; durata menținerii la o temperatură :2h.

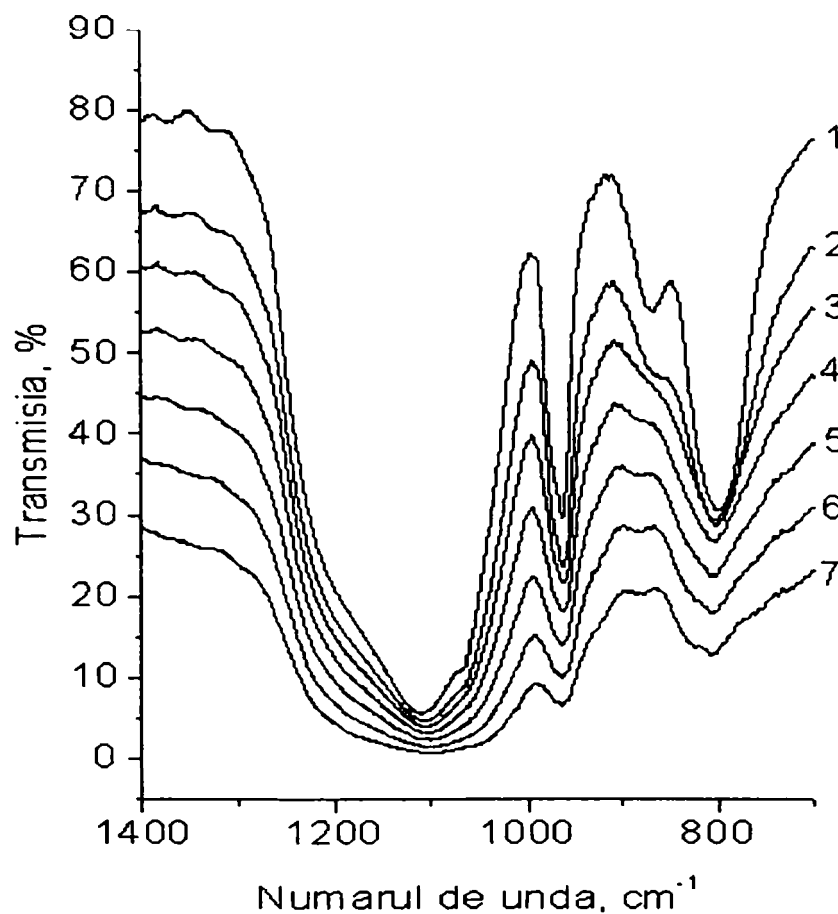


Figura 4.23 Spectre IR “in situ” ale HPVM depus pe Aerosil la diferite temperaturi : 1) 20°C; 2) 150°C; 3) 200°C; 4) 250°C; 5) 300°C; 6) 350°C; 7) 400°C; durata menținerii la o temperatură :2h.

HPA depuși pe TiO₂

Suportul TiO₂ a fost utilizat în 2 varietăți: tip Hombikat ($S_{sp} = 325 \text{ m}^2/\text{g}$) și respectiv tip Loba Chemie ($S_{sp} = 48 \text{ m}^2/\text{g}$) la gradele de acoperire descrise în capitolul 3.2. Ca și în cazul HPA depuși pe SiO₂, spectrele IR ale HPA depuși pe TiO₂ au fost reprezentate fără scăderea spectrului corespunzător suportului. Spectrul IR al suportului TiO₂ prezintă trei benzi principale la 1040 cm⁻¹ (foarte slabă), 660 cm⁻¹ (largă și foarte puternică) și 360 cm⁻¹ (medie). Banda largă de la 660 cm⁻¹ acoperă parțial sau total (la grade mici de acoperire) benzile datorate vibrațiilor Mo-O_c-Mo și Mo-O_e-Mo ale structurii Keggin. Intensitatea benzilor crește cu gradul de acoperire astfel că în cazul ambilor HPA la o acoperire apropiată de monostrat (40% substanță activă) se pot observa cele 4 benzi principale ale UK.

La grade mai mici de acoperire cele două maxime de absorbție, observabile, de la 1064 cm⁻¹ (P-O_T) și de la 962 cm⁻¹ (Mo-O_T) se diminuează și se deplasează cu 15-20 cm⁻¹ spre lungimi de undă mai mici. Scăderea intensității simultan cu lărgirea benzilor de absorbție este consecința interacțiunii HPA cu suportul TiO₂. Deoarece TiO₂ este mai bazic decât SiO₂ este de așteptat o interacțiune mai puternică între HPA-TiO₂ decât între HPA-SiO₂. Pe parcursul procesului de impregnare în soluție, protonii puternic acizi ai HPA se leagă de suprafața suportului de TiO₂ făcând ca aceasta să devină încărcată pozitiv prin formarea de grupări Ti-OH₂⁺. Intre grupările

nou create și HPA pot să apară interacțiuni electrostatice asemănătoare celor dintre suprafața silicei și HPA [58, 109, 196].

Influența tratamentului termic asupra procesului de descompunere termică a celor doi HPA depuși pe TiO_2 a fost urmărită în intervalul de temperatură 25-450°C. Spectrele IR ale probelor au confirmat rezultatele analizei termogravimetrice care au relevat stabilitatea termică superioară a HPA depuși pe TiO_2 față de HPA puri, precum și față de probele HPA depuse pe celelalte suporturi. Spectrele IR ale celor doi HPA (40%) depuși pe TiO_2 sunt reprezentate în figura 4.24 a și b.

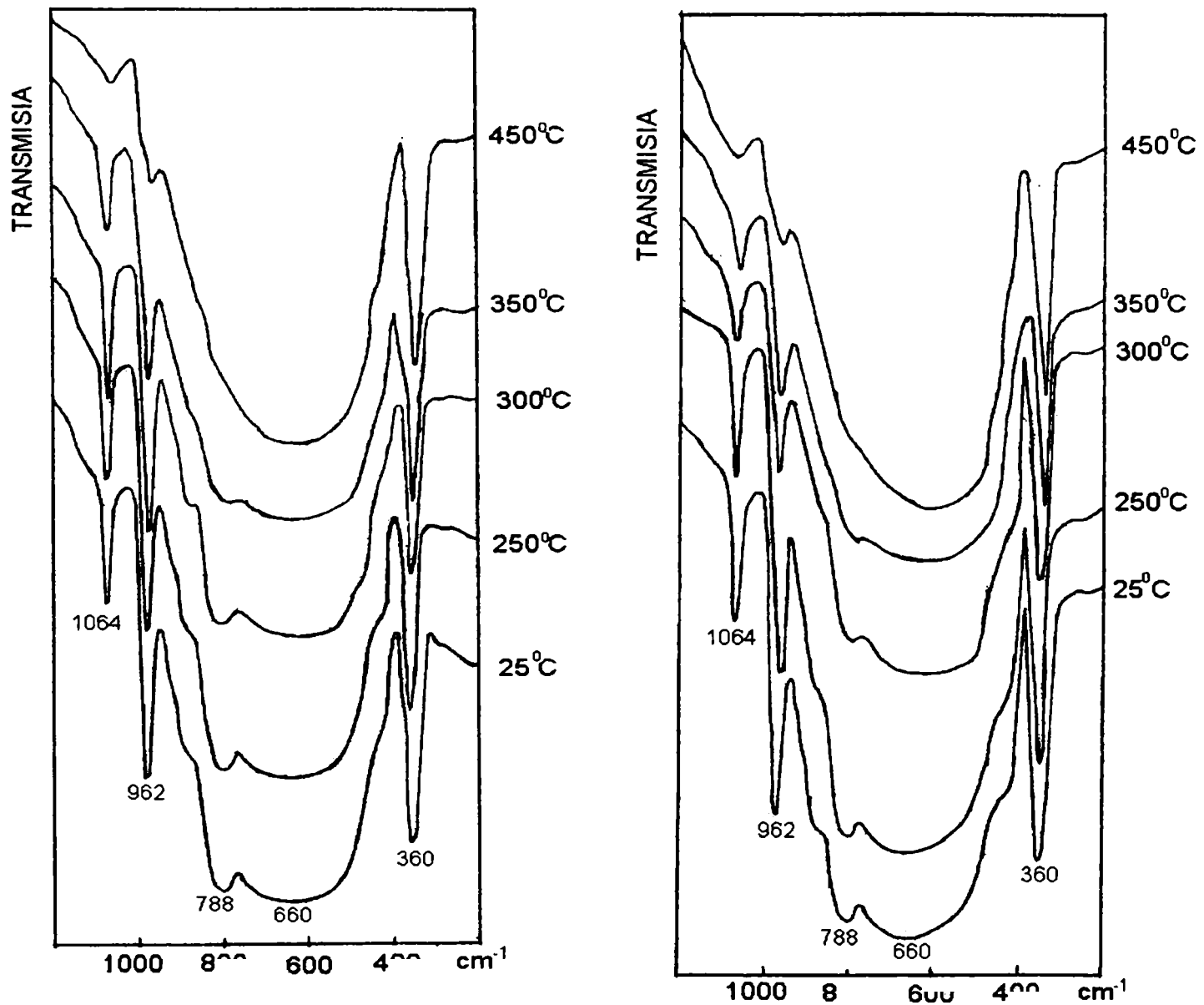


Figura 4.24 Spectrele IR ale HPM (a) și HPVM (b) depuși pe TiO_2 calcinate în intervalul de temperatură 25 - 450°C

Probele au fost calcinate în prealabil timp de 4h la fiecare temperatură în aer. Comportarea celor doi HPA este asemănătoare pe tot intervalul de temperatură studiat, și anume până la 350°C toate cele 4 maxime de absorbție ale UK se mențin cu excepția maximumului vibrației $\nu_{as} Mo-O_c-Mo$ care se diminuează la 350°C și apare sub forma unui umăr. Stabilitatea termică

superioară prin depunerea pe TiO_2 se evidențiază din spectrul la 450°C , în care se observă menținerea maximelor de absorbție datorate vibrațiilor $\nu_{\text{as}} \text{P-O}_i$ și $\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_i$, reduse ca intensitate, dar încă prezente în spectru. Este important de notat că maximele de absorbție ale MoO_3 nu apar în spectre nici chiar la temperatura de 450°C , fapt confirmat și de analiza termică, în care picul exoterm datorat cristalizării MoO_3 apare peste 500°C . Din examinarea spectrelor se observă că intensitatea maximelor de absorbție ale UK scade după 350°C , dar frecvențele se păstrează aceleași chiar la 450°C , altfel spus nu se remarcă o deplasare a liniilor ca în cazul HPA/ SiO_2 cu creșterea temperaturii. Așadar, probele HPM și HPVM depuse pe TiO_2 într-o concentrație apropiată unui monostrat sunt mai stabile termic decât HPA puri, sau depuși pe cele două tipuri de silice: Romsil, respectiv Aerosil.

HPA depuși pe SiC, Al_2O_3 și MgO

SiC

Literatura de specialitate consemnează puține referiri la HPA depuși pe SiC [75, 198]. Bartoli ș.a. [75] au studiat stabilitatea termică a HPVM pe mai multe suporturi, printre care și SiC, datorită conductivității termice ridicate a acestui suport. Spectrele IR ale celor 2 HPA depuși pe SiC în concentrațiile 10 și 15% nu pot fi utilizate deoarece maximele de absorbție ale suportului SiC acoperă în totalitate maximele de absorbție corespunzătoare UK. Carbura de siliciu prezintă trei benzi mari la 464 , 828 și 1088 cm^{-1} și 2 benzi înguste la 510 și 950 cm^{-1} . Așadar, metoda IR nu poate fi utilizată în cazul HPA depuși pe SiC.

Al_2O_3

Majoritatea lucrărilor referitoare la HPA depuși pe suport susțin că suportul Al_2O_3 induce descompunerea HPA datorită bazicității suportului [44, 65, 142]. K.M.Rao ș.a. [44] a studiat HPM și HPW depuși pe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prin metoda RMN. Ei au observat lărgirea excesivă a liniilor spectrului RMN față de liniile spectrului HPA puri, precum și apariția a doi compuși de descompunere diferiți ai UK. Concluzia a fost că datorită interacțiunii puternice dintre HPA și suportul $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, unitățile Keggin se modifică sau chiar se descompun complet.

Pentru a evita descompunerea HPA depus pe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Y.Ono [64] a sugerat utilizarea etanolului ca solvent la impregnarea HPA pe suportul de alumină. M.A.Castillo ș.a. [72] au confirmat că prin impregnarea HPA pe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ din soluție etanol-apă speciile active sunt stabile pînă la 230°C (vezi cap. 3.2).

Metoda noastră de preparare a fost asemănătoare, soluția de impregnare folosită în cazul tuturor suporturilor fiind etanol:apă = 1:1 sau etanol 96% pentru Al_2O_3 și MgO. Spectrele IR confirmă faptul că în urma impregnării HPA pe Al_2O_3 maximele de absorbție ale UK care nu sunt acoperite de banda largă a Al_2O_3 apar ca benzi distincte, clare la $1068 (\nu_{\text{as}} \text{P} - \text{O}_i)$ și $964 \text{ cm}^{-1} (\nu_{\text{as}} \text{M}_o - \text{O}_i)$, iar benzile datorate vibrațiilor $\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ și $\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ de la 860 cm^{-1} , respectiv 780 cm^{-1} se prezintă sub forma unor umeri.

MgO

Pentru a evita descompunerea HPA la depunerea pe MgO s-a utilizat de asemenea impregnarea din soluție etanol 96%. Datorită bazicității mai mari MgO comparativ cu Al_2O_3 , chiar și această metodă de preparare nu a putut evita degradarea UK la contactul cu MgO. Suportul MgO prezintă în spectrul IR o bandă largă în intervalul $400\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ și o bandă redusă ca mărime la $\sim 865 \text{ cm}^{-1}$. Spectrul probei 15% HPM/MgO prezintă în intervalul $800\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ o bandă largă datorată probabil unui produs de descompunere.

4.2.3. Studiul structurii prin spectroscopia UV-Viz

Metoda spectroscopică UV-VIS a fost utilizată pentru caracterizarea catalizatorilor atât în soluție cât și în stare solidă sub formă de pulbere. Metoda UV-VIS în soluție a fost folosită ca metodă suplimentară pentru confirmarea formării HPVM prin cele două metode de preparare utilizate. Deoarece, HPVM prezintă o bandă caracteristică în spectrul UV-VIS la ~310 nm (domeniul ultraviolet) datorat ionului vanadiu se poate face distincție între cei doi HPA : HPM și HPVM [190, 237]. Soluțiile utilizate au fost de concentrație 10^{-4} M pentru ambii heteropoliacizi, iar spectrele au fost înregistrate cu un aparat Specord M42 (Carl Zeiss Jena) în intervalul 240-520 nm. Din spectre se observă că banda de absorbție pentru HPVM prezintă un maxim caracteristic la 312 nm care nu apare în cazul HPM.

Spectroscopia de reflectanță difuză (DRS) se utilizează pentru caracterizarea solidelor, iar în particular în cazul nostru pentru studiul proprietăților în volum și ale suprafeței catalizatorilor în domeniul UV-VIS. Heteropoliacizii propriu-ziși și depuși pe suport prezintă benzi caracteristice de tipul "ligand- metal charge transfer" (LMCT) și "intervalence charge-transfer" (IVCT). În general spectrele UV-VIS (DRS) ale polioxometalaților pot fi influențați de diferiți parametri structurali, texturali, experimentali, etc. Fournier M. ș.a. [238] fac o clasificare a acestor parametri în ordinea crescătoare a influenței lor asupra spectrelor DRS ale heteropolioxometalaților.

- gradul de condensare (mărimea polianionului)
- efectul polarizator al contracationului > Simetria totală > Simetria locală
- dimensiunea contracationului
- dispersia pe suport

Prin urmare, este de așteptat ca în spectrele DRS ale HPA să poată fi puse în evidență următoarele procese sau efecte: înlocuirea atomilor de Mo cu atomi de V, efectul depunerii HPA pe diferite suporturi, înlocuirea protonilor cu diferiți cationi, împachetarea mai strânsă a unităților Keggin în urma pierderii apei de cristalizare și constituție, procese de reducere - reoxidare a atomilor de Mo și V.

Partea experimentală

Heteropoliacizii analizați prin metoda DRS "in situ" au fost: HPM și HPVM puri [239, 240] respectiv HPM și HPVM depuși pe Aerosil-Degussa în concentrații de 20, 30 și 40% substanță activă [240]. Probele majorate și presate sub formă de pastile de formă cilindrică având aproximativ 100 mg au fost plasate în camera de reacție cu sferă de integrare "Praying Mantis" a spectrometrului Cary 4. Camera de reacție a fost prevăzută cu dispozitive de reglare a temperaturii, curățire a suprafeței în vacuum (maxim 10^{-5} torr) și dispozitive de reglare automată a debitelor de gaze (Ar, CO, O₂, H₂). Spectrele au fost înregistrate: în aer la 30 C, în Ar la diferite temperaturi (250 C, 300 C și 350 C) și după cicluri de reducere - reoxidare cu CO respectiv O₂ la aceleași temperaturi. Domeniul de înregistrare al spectrelor DRS a fost 200-800nm folosind ca materiale de referință BaSO₄ și LOT 75.

Probele au fost încălzite până la temperatura de lucru cu viteză de 10 C/minut în atmosferă oxidantă (20%O₂ în Ar), deoarece se observă o scădere a reflectanței la încălzirea în Ar 100%. Succesiunea operațiilor de înregistrare a spectrelor DRS "in situ" a început cu înregistrarea spectrului în aer la 30 C și a continuat cu degazarea probelor timp de cca 30 minute sub vacuum la $2 \cdot 10^{-5}$ torr. Între operațiile de reducere cu CO și reoxidare cu O₂ la cele 3 temperaturi de lucru instalația a fost purjată cu argon. Pe parcursul proceselor de reducere, respectiv reoxidare, reflectanța probelor a fost înregistrată în funcție de timp la o lungime de undă constantă de 620nm, valoare aleasă pe baza unor experimente preliminare de reducere cu H₂ care au pus în evidență o reducere maximă a reflectanței cu creșterea temperaturii și cu durata reducerii la această lungime de undă.

Spectrele primare obținute prin metoda DRS sunt spectrele de reflectanță în funcție de lungimea de undă care sunt apoi transformate în spectre ale funcției Kubelka - Munk (KM) în funcție de λ conform relației:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (4.1)$$

unde: $F(R_{\infty})$ este funcția KM, iar R_{∞} este reflectanța probei presupuse de grosime infinită (transmisia $T = 0$). Reflectanța probei de grosime infinită R_{∞} se calculează cu formula:

$$R_{\infty} = R_{\infty}^{pr} \left(\frac{S_{pr.(cr.)}}{S_{pr.(cr.)}^{30,aer}} \cdot \frac{S_{pr.ref.(PM)}^{aer}}{S_{st.ref.1(PM)}^{aer}} \right) - R_{\infty}^B \left(\frac{S_{pr.ref.2(PM)}^{aer}}{S_{st.ref.2(PM)}^{aer}} \right) \quad (4.2)$$

unde: primul termen R_{∞}^{pr} este reflectanța probei corectată, iar al doilea R_{∞}^B este reflectanța materialului de bază din probă. Restul notațiilor semnifică intensitățile reflectanței din spectre, după cum urmează: $S_{pr.(cr.)}$ din spectrul probei înregistrat în camera de reacție în domeniul 200 – 800 nm, în condițiile de temperatură și mediu de reacție ales; $S_{pr.(cr.)}^{30,aer}$ din spectrul probei înregistrat la începutul experimentului la 30° C, în aer; $S_{pr(PM)}^{aer}$ din spectrul probei înregistrat cu camera de reacție demontată, în incinta dispozitivului “Praying Mantis”; $S_{st.ref.1(PM)}^{aer}$ din spectrul unei probe etalon (standard) ca BaSO₄ sau L.O.T. 75 înregistrat ca spectrul anterior. Termenii $S_{pr.ref.2(PM)}^{aer}$ și $S_{st.ref.2(PM)}^{aer}$, în acest caz, sunt egale cu $S_{pr.ref.(PM)}^{aer}$, respectiv $S_{st.ref.1(PM)}^{aer}$, deoarece al doilea termen al relației (4.2) are rolul de eliminare a absorbției materialului de bază. Întrucât, în cazul nostru materialul de bază și proba sunt identice, termenul R_{∞}^B nu se ia în calcul.

În urma încălzirii în aer a heteropoliacizilor se produce o modificare a culorii: pentru HPM culoarea galben pai de la 120 C (după uscare) trece în albastru închis la peste 350 C, iar pentru HPVM, de culoare orange la 120 C trece în albastru sau maro închis. Modificările de culoare în ambele cazuri se datorează reducerii parțiale Mo⁶⁺ Mo⁵⁺ care se produce chiar în atmosferă de aer. Prin urmare, acești compuși pot fi studiați foarte bine prin metoda UV-VIS (DRS) datorită modificărilor importante de reflectanță pe durata proceselor de încălzire și în special a ciclurilor reducere - reoxidare. Majoritatea complexilor de tip heteropoliacizi pot fi reduși de 1 sau mai mulți electroni. Producții reduși prezintă diferențe structurale minime față de precursorii oxidați, dar au o culoare albastră închisă de unde provine și denumirea lor de heteropoliacizi albaștri. Electronii în exces din speciile reduse sunt delocalizați în întreaga rețea, heteropoliacizii albaștri putând fi considerați formal compuși cu valență mixtă având atomi Mo⁵⁺ și Mo⁶⁺. Culoarea albastră a acestor compuși rezultă din tranzițiile de tip transfer de sarcină intervalență [241].

Reprezentarea funcției Kubelka - Munk $F(R)$ în funcție de lungimea de undă pentru cei doi HPA puri, adică HPM și HPVM relevă existența a două tipuri de benzi: benzi datorate transferului de sarcină ligand - metal (LMCT) sau metal - ligand (MLCT) (apar în zona ultravioletă a spectrului), respectiv benzi datorate transferului de sarcină intervalență (IVCT) prin tranzițiile d-d care apar în zona vizibilă a spectrului. [208, 238, 242, 243]. Banda de absorbție din regiunea vizibilă a spectrului electronic atribuită transferului de sarcină LMCT se datorează tranzițiilor de tipul O²⁺ Mo⁶⁺ (ionul Mo(VI) are configurație d⁰) respectiv O²⁻ V⁵⁺. În general, pentru polioxometalați această bandă apare în intervalul 200-500nm [156, 172, 216, 244, 245].

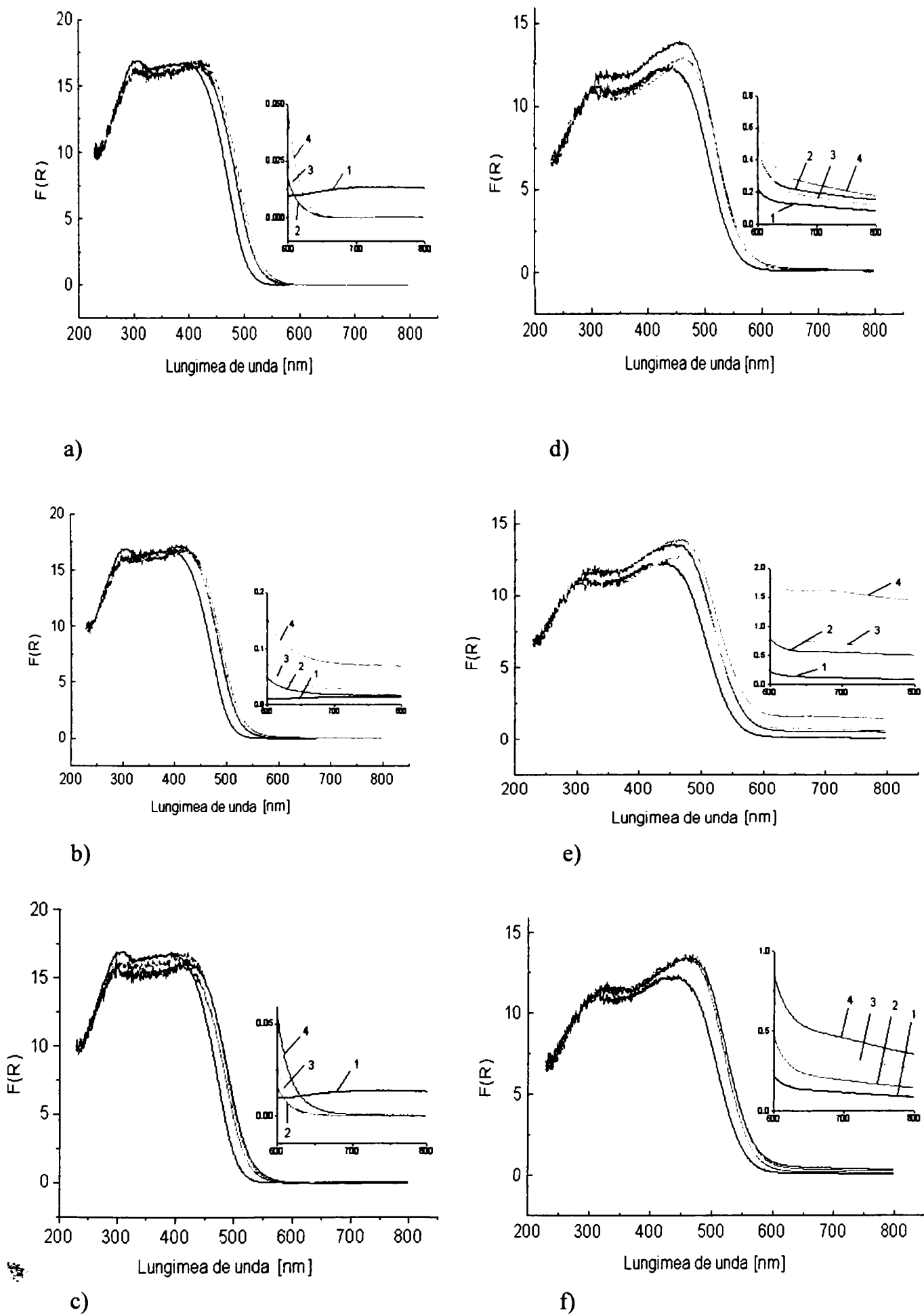


Figura 4.25 Variația funcției Kubelka-Munk în raport cu lungimea de undă pentru HPM(a-c), HPVM(d-f) la temperaturile: 1-30; 2-250; 3-300; 4-350 °C, unde semnificația simbolurilor literare este: a,d – în curent de Ar; b,e – după reducere cu CO; c,f – după reoxidare cu O₂.

În toate spectrele a fost prezentă o bandă la 210 - 215 nm, banda care este un artefact datorat unui defect al sferei de integrare și prin urmare a fost eliminată din reprezentările grafice.

Spectrele UV-VIZ (DRS) ale HPA la diferite temperaturi sunt prezentate în figura 4.25 (a, d) ca funcții Kubelka - Munk. În cazul ambilor HPA sunt prezente două benzi: pentru HPM la 305 - 310nm și 400 - 420nm, iar pentru HPVM la 315 - 325nm și 440 - 460nm. A doua bandă este mai largă și este deplasată spre lungimi de undă mai mari în cazul HPVM și prezintă de asemenea o deplasare cu creșterea temperaturii în cazul ambilor HPA. Deplasarea spre λ mai mari în cazul HPVM se datorează structurii mai dezordonate a acestuia față de HPM, iar cu creșterea temperaturii și implicit pierderea apei de cristalizare se produce o compactare și interacțiune mai mare între unitățile Keggin și totodată migrarea vanadiului în spațiile dintre U.K. și legarea acestora prin legături -V - O -V [216, 244]. În cazul HPVM, alături de deplasarea spre λ mai mari a benzii a doua se observă și o creștere a valorii F(R) cu creșterea temperaturii, ca urmare a unei reduceri slabe chiar în atmosfera de argon.

Spectrele reduse ale celor doi acizi figura 4.25 (b, e) prezintă o bandă largă în intervalul 550 - 800nm cu maxim la 700nm, atribuită transferului de sarcină intervalență (IVCT) de tipul: $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$, $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+}$ [156, 244]. În schimb alți autori atribuie banda IVCT numai transferului de tipul: $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ cu maximul la 625nm [216], 660nm [172], 700nm [156, 246] respectiv transferului de tipul $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ cu maximul la 700 [245]. Această bandă este mai evidentă în cazul HPVM, pe când în cazul HPM se observă doar o creștere a funcției F(R) în cazul reducerii cu CO dar cu un ordin de mărime mai mică decât în cazul HPVM (la 350 C F(R) pentru HPM = 0.1, respectiv F(R) pentru HPVM = 1.5; vezi subgrafic fig. 4.25 b,e). Așadar pentru HPM după reducerea cu CO în intervalul 30 - 350 C se observă o creștere mică a valorii F(R) fără apariția unui maxim pe curbe datorită gradului relativ mic al reducerii. În schimb în acest interval 550 - 800nm, pentru HPVM se observă o creștere a F(R) chiar în urma încălzirii până la 350 C în argon cu 20% O₂ (figura 4.25 (d)) ca rezultat al eliminării de O₂ observată prin analiza termogravimetrică. Deci, la 30 C cei doi acizi HPM și HPVM conțin mici cantități de cationi reduși, care prin încălzire în mediu de Ar cu 20% O₂ se reoxidează aproape complet în cazul HPM, în timp ce HPVM se reduce chiar și în aceste condiții (fig. 4.25 (a, d)). În aceleași condiții de reducere (temperatură, timp) HPVM se reduce mai ușor, dar se reoxidează mai greu după cum se observă în spectrele probelor reduse și reoxidate (fig.4.25 (e, f)). Așadar, HPM se reoxidează complet pe când HPVM se reoxidează doar parțial deoarece valorile funcției KM în zone IVCT sunt mai mari după ciclul reducere - reoxidare în comparație cu probele inițiale.

Comportarea redox acelor două HPA depuși pe silice este diferită de acizii propriu-ziși, nedepuși: În primul rând în regiunea ultravioletă a spectrului, în locul celor două benzi LMCT apare o singură bandă în ambele cazuri în intervalul 315 - 330nm (figura 4.26). Această bandă este mai îngustă dar prezintă o intensitate mai mare în comparație cu benzile acizilor puri. Aspectul spectrelor HPA depuși pe silice este asemănător cu cel al spectrelor sărurilor de amoniu și cesiu al celor doi acizi [216]. În cazul sărurilor această îngustare de bandă și deplasare spre frecvențe mai mari (λ mai mici) se datorează gradului mai înalt de simetrie al structurii cristaline cubice a sărurilor și caracterul mai slab polarizator al cationilor de Cs⁺ și NH₄⁺ comparativ cu H⁺ [238]. Banda LMCT din intervalul 315 - 330nm a HPA depuși pe silice este chiar mai îngustă decât în cazul sărurilor. Apariția unei singure benzi mai înguste și deplasate spre λ mai mică în cazul HPA depuși poate fi pusă pe seama efectului de suport care dispersează unitățile Keggin chiar și la grade mari de acoperire și prin urmare interacțiunea dintre acestea scade foarte mult. Această afirmație este susținută de M. Fournier și alții, [238, 247] în cazul H₄SiMo₁₂O₄₀ depus pe silice și care arată că structura polianionului se păstrează pe suport, iar calculele teoretice relevă că influența suportului asupra tranzițiilor electronice ale centrilor de Mo izolați coordonați octoedric este foarte mică. Se deduce deci că

modificările în spectrele HPA depuși pe silice se datorează doar efectului de dispersare al unităților Keggin ale polianionilor.

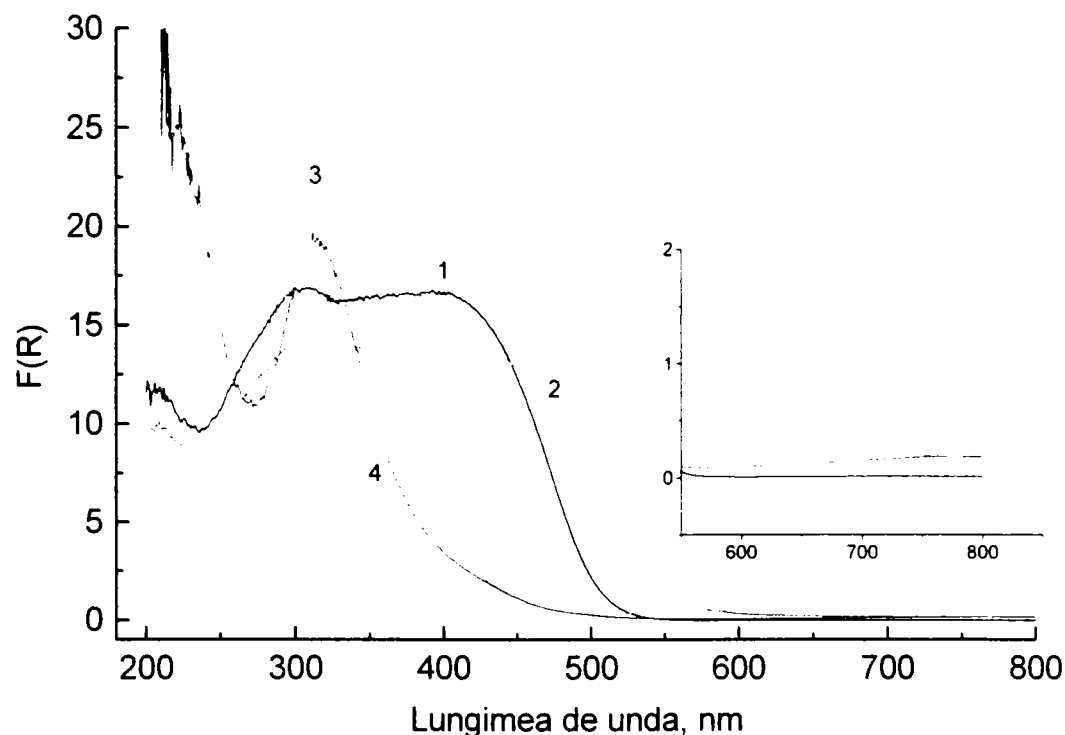


Figura 4.26 Spectre UV-VIZ pentru HPA și HPA/SiO₂ la 30°C în aer: 1-HPM; 2-HPVM; 3-40HPM/SiO₂; 4 - 40HPVM/SiO₂

Spectrele DRS ale HPA depuși pe silice tratați termic în intervalul 30 - 350°C în mediu de Ar + 20% O₂ prezintă evoluții asemănătoare cu HPA puri analizați în aceleași condiții (figura 4.27 a, d). Cu creșterea temperaturii HPM prezintă o foarte mică creștere a funcției F(R) în regiunea vizibilă a spectrului pe când în cazul HPVM se remarcă o modificare a spectrului atât în regiunea UV cât și în regiunea vizibilă a spectrului. Banda de la 320nm se lărgeste și se deplasează ușor spre λ mai mare cu creșterea temperaturii, iar F(R) în regiunea vizibilă (550 - 800nm) are valori puțin mai mari decât în cazul HPVM pur.

Din spectrele reduse ale celor doi HPA depuși pe SiO₂ (figura 4.27 b,e) se observă că gradul de reducere pentru HPM/SiO₂ este cu un ordin de mărime mai mare decât cel al HPM pur în regiunea 550 - 800 nm. Pentru HPVM /SiO₂ creșterea gradului de reducere este cea mai importantă evidențiindu-se o bandă clară la aproximativ 690 nm începând cu 250°C și a cărei intensitate crește cu creșterea temperaturii. Deci, gradul de reducere în cazul ambilor HPA este superior pentru probele depuse pe suport de silice. Se confirmă astfel că reacția de reducere cu CO este o reacție de tip suprafață. Prin depunerea pe silice tip Aerosil, suprafața specifică a celor 2 HPA crește de la $\sim 7\text{m}^2/\text{g}$ la $103.8\text{m}^2/\text{g}$ în cazul 40HPM/SiO₂, respectiv $112.1\text{m}^2/\text{g}$ în cazul 40HPVM/SiO₂.

Depunerea pe suport are o influență benefică și în cazul procesului de reoxidare. Spre deosebire de probele nedepuse, reoxidarea celor doi HPA depuși pe silice este completă după cum se observă în figura 4.27 (c, f). Spectrele DRS după reoxidare sunt aproape identice cu spectrele obținute în urma încălzirii în mediu de Ar.

Influența gradului de acoperire cu substanță activă asupra spectrelor "DRS" în aer a celor doi HPA depuși pe SiO₂ se poate observa în figura 4.28. În regiunea UV a spectrului banda de la 320 nm prezintă o alură asemănătoare atât pentru 30HPA cât și pentru 40HPA cu observația că intensitatea benzii este puțin redusă în cazul 40HPVM/SiO₂. Din regiunea 550-

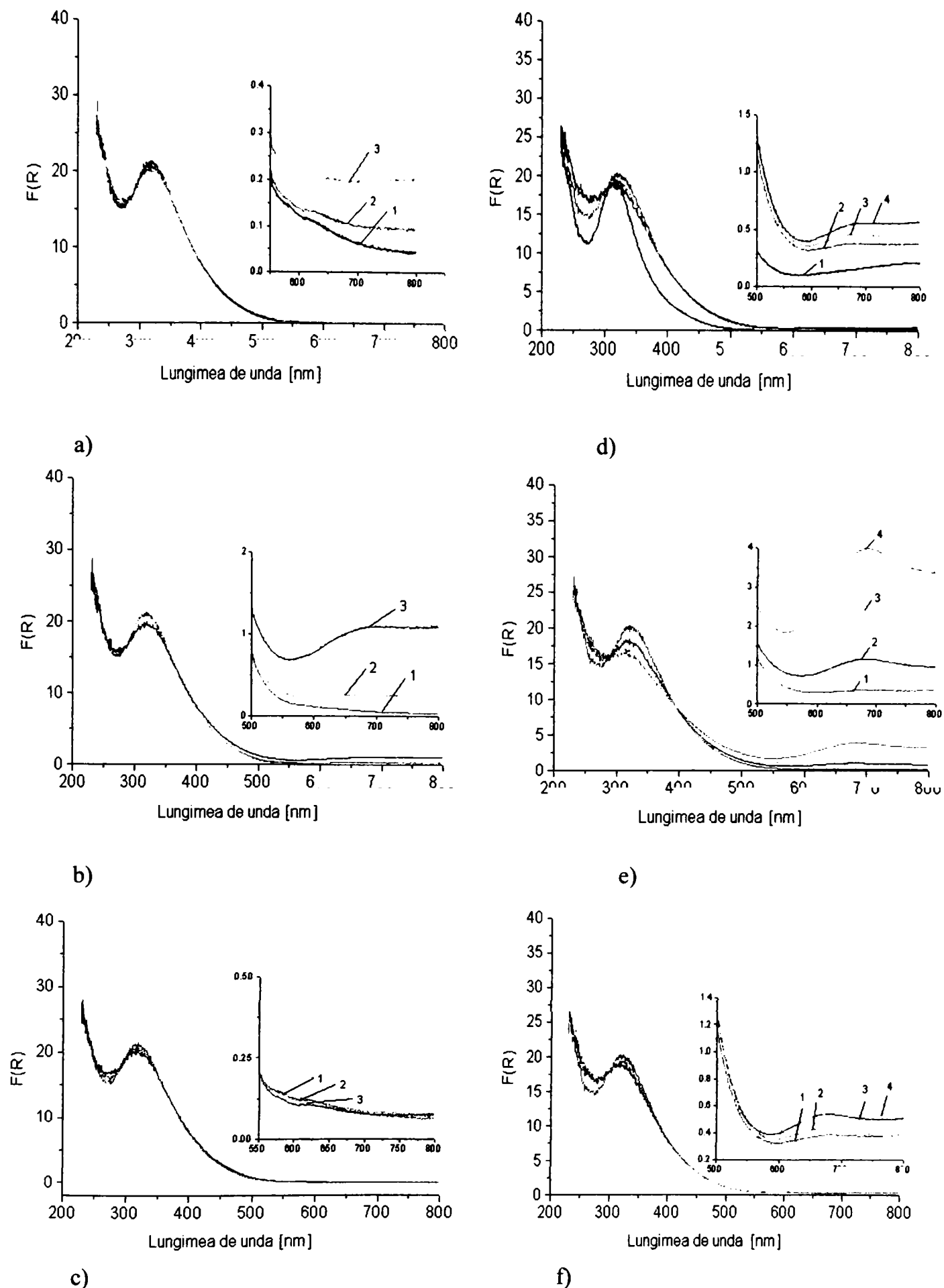


Figura 4.27 Variația funcției Kubelka-Munk în raport cu lungimea de undă pentru 40HPM/SiO₂ (a-c), 40HPVM/SiO₂ (d-f) la temperaturile: 1 - 30; 2 - 250; 3 - 300; 4 - 350°C, unde semnificația simbolurilor literare este: a,d – în curent de Ar; b,e – după reducere cu CO; c,f – după reoxidare cu O₂.

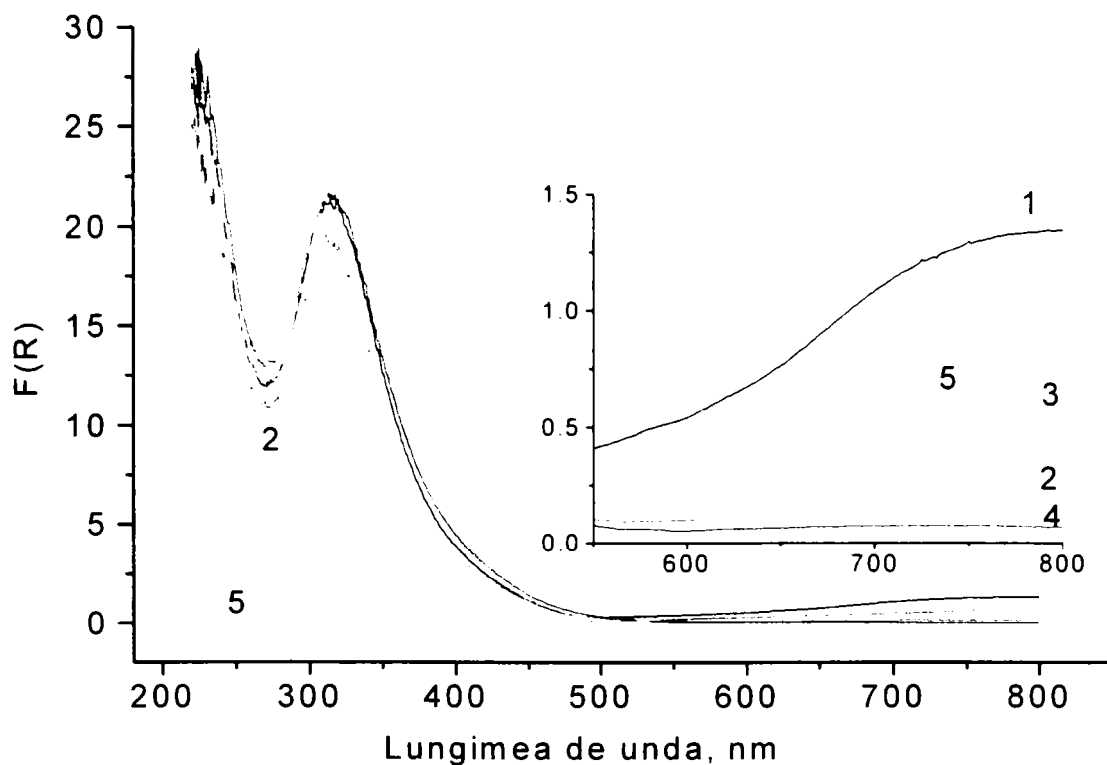


Figura 4.28 Spectre UV-VIZ pentru HPA/SiO₂ și SiO₂ la 30C in aer: 1-40HPM/SiO₂; 2-40HPVM/SiO₂; 3- 30HPM/SiO₂; 4 - 30HPVM/SiO₂; 5- SiO₂

800 (UV) a spectrului se observă că probele prezintă un anumit grad de reducere care este mai pronunțat la HPM și la concentrația mai mare de substanță activă pentru ambii heteropoliacizi. Din grafic (curba 5) se observa că suportul Aerosil este neabsorbant în domeniul UV-VIS putând fi folosit ca diluant sau chiar ca etalon pentru determinările de DRS în UV-VIS.

4.2.4 Determinarea energiei benzii interzise

Informații privind proprietățile catalizatorilor prin metoda UV-Vis-DRS pot fi obținute atât din tranzițiile electronice și vibraționale ale moleculelor adsorbite, tranziții electronice în interiorul orbitalilor "d" ai ionilor metalelor tranziționali, din tranzițiile electronice dintre liganzi și ioni metalelor tranziționale pe de o parte cât și din tranziții electronice în care sunt implicate defecte ale rețelei cristaline sau din așa numite "band gap" (energia benzii interzise) a catalizatorilor. Energia de prag (interzisă) sau "band gap" reprezintă diferența de energie dintre banda de conducție (goală) și banda de valență (ocupată) într-un material semiconductor sau izolator [208, 242, 249]. Energia de prag E_g se determină din poziția celei mai joase energii care apare într-un spectru UV-VIS al unui material. Practic valoarea energiei interzise se calculează din porțiunea de joasă energie a benzii LMCT folosind corelarea liniară într-un grafic $[F(R) \cdot hv]$ în funcție de energia hv . Intercepția cu abscisa a tangentei la porțiunea liniară a curbei reprezintă valoarea energiei interzise E_g [249].

HPM și HPVM

Valorile energiei E_g pentru cei doi HPA la 30°C sunt: pentru HPM $E_g=2,55$ eV respectiv pentru HPVM, $E_g = 2,39$ eV apropiate de valorile indicate în literatură. B.B.Bardin [90] a obținut următoarele valori ale E_g pentru cei doi HPA fără a preciza temperatura la care

a efectuat determinările: E_g pentru HPM = 2,48 eV respectiv $E_g = 2,27\text{eV}$ pentru HPVM, iar J. Melsheimeir [172] indică pentru HPVM o valoare a $E_g = 2,36\text{ eV}$ obținută la $T = 25^\circ\text{C}$. Se remarcă faptul că prin includerea vanadiului în rețeaua Keggin se produce o reducere semnificativă a energiei E_g care se deplasează cu 0,16eV spre valori mai mici.

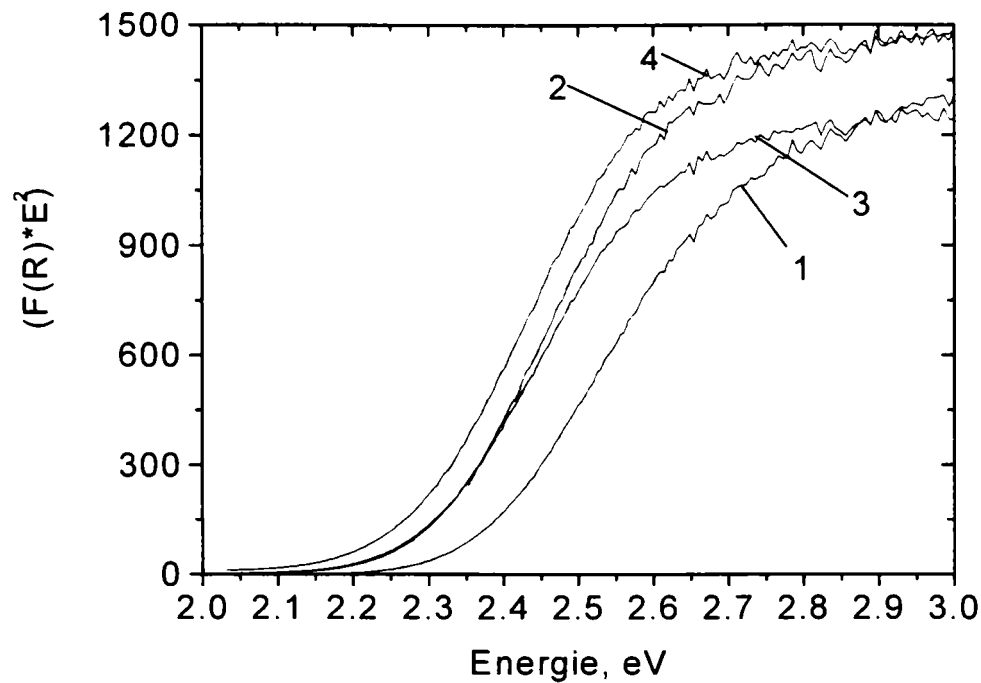


Figura 4.29 Determinarea energiei interzise pentru HPVM: 1) 30°C , flux Ar; 2-4) reducere cu CO la 250, 300 și 350°C .

Tabel 4.11 Valorile energiilor interzise pentru HPM și HPVM

Compusul	Procesul fizico-chimic	Temperatura, $^\circ\text{C}$	Band gap, eV
HPM	Ridicarea temperaturii	30	2.55
		250	2.48
		300	2.46
		350	2.45
	Reducere cu CO	250	2.48
		300	2.47
		350	2.45
	Reoxidare cu O_2	250	2.48
		300	2.47
350		2.45	
HPVM	Ridicarea temperaturii	30	2.40
		250	2.31
		300	2.29
		350	2.28
	Reducere cu CO	250	2.30
		300	2.28
		350	2.26
	Reoxidare cu O_2	250	2.31
		300	2.29
350		2.29	

Este cunoscut că în cazul semiconductorilor, E_g scade cu creșterea temperaturii, comportare care se regăsește și în cazul HPA studiați. Energia E_g pentru HPM scade de la valoarea de 2,55 eV la 30 C până la 2,45 eV cu creșterea temperaturii până la 350 C. Pentru HPVM scăderea lui E_g în intervalul 30-350 C este de 0,12 eV (tabel 4.11).

Valorile energiilor E_g ale spectrelor HPM reduse în flux de CO sunt similare cu valorile E_g ale spectrelor înregistrate prin creșterea temperaturii pe când în cazul HPVM valorile E_g sunt mai mici după reducerea cu CO (figura 4.29) [250].

Se evidențiază astfel încă o dată că pentru HPVM gradul de reducere în mediu de CO este mai mare decât pentru HPM, după cum rezultă și din spectrele DRS ale acestora.(figura 4.29). După reoxidare, valorile E_g din intervalul de temperatură 250-350 C revin la valorile E_g ale curbelor obținute cu creșterea temperaturii în flux de Ar.

HPA/SiO₂

În cazul celor doi heteropoliacizi depuși pe SiO₂ - Aerosil se observă o creștere semnificativă a energiei E_g . Această creștere importantă a E_g poate fi atribuită unei alterări structurale a rețelei cristaline a HPA datorată interacțiunii cu suportul [172, 233, 238, 247].

Din fizica corpului solid se cunoaște că în cazul semiconductorilor și a izolatorilor există o relație între energia E_g și mărimea particulelor materialelor respective, și anume energia E_g a unui sistem real descrește cu creșterea mărimii particulelor sau agregatelor [249]. Weber a studiat efectul gradului de acoperire și a metodei de depunere pe suport asupra energiei E_g preluând o serie de date din literatură [249]. Rezultatele au arătat tendința de descreștere a E_g cu creșterea gradului de acoperire ca urmare a creșterii gradului de agregare a particulelor.

Tabel 4.12 Valorile energiilor interzise pentru HPM și HPVM depuși pe SiO₂-Aerosil

Compusul	Procesul fizico-chimic	Temperatura, °C	Band gap, eV
HPM/SiO ₂	Ridicarea temperaturii	30	3.42
		250	3.17
		300	3.17
		350	3.16
	Reducere cu CO	250	3.19
		300	3.19
		350	3.12
	Reoxidare cu O ₂	250	3.19
		300	3.16
350		3.12	
HPVM/SiO ₂	Ridicarea temperaturii	30	3.40
		250	3.14
		300	3.13
		350	3.12
	Reducere cu CO	250	3.10
		300	3.06
		350	3.04
	Reoxidare cu O ₂	250	3.12
		300	3.12
350		3.12	

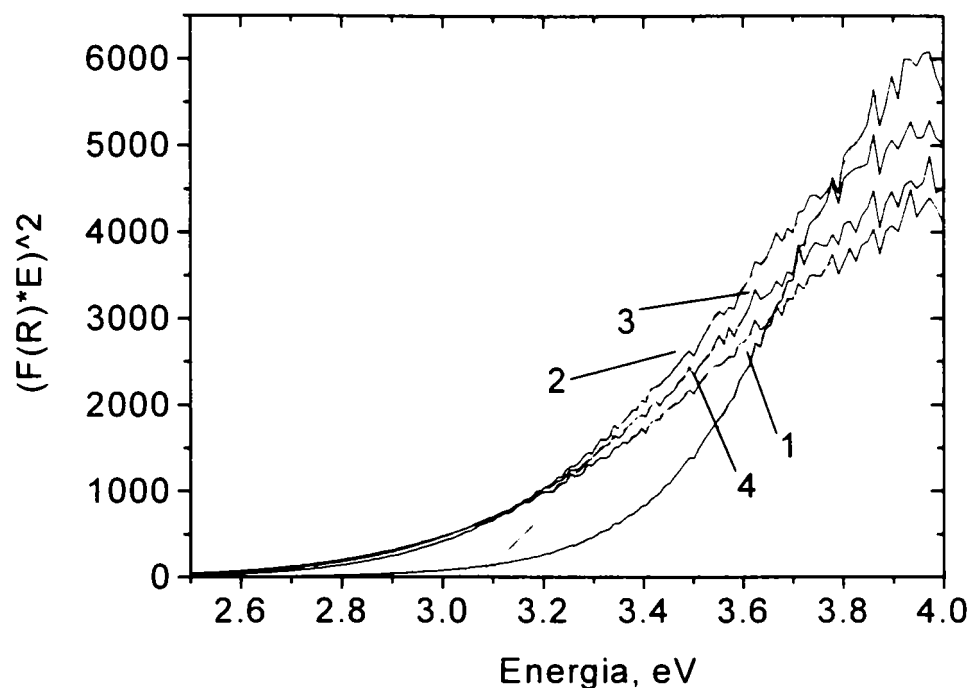


Figura 4.30 Determinarea energiei interzise pentru 40HPVM/SiO₂: 1) 30°C, flux Ar; 2-4) reducere cu CO la 250, 300 și 350°C.

Tipul metodei de preparare are o influență mică, E_g a unor molibdați depuși pe SiO₂ și Al₂O₃ prin impregnare respectiv "grafting" având valori apropiate pentru același compus și tip de suport.

Rezultatele noastre sunt în concordanță cu aceste afirmații, valorile E_g a probelor depuse fiind mai mari decât a HPA puri ca urmare a dispersiei pe suport și implicit a scăderii gradului de agregare a particulelor (Tabel 4.12).

Pentru HPA depuși pe Aerosil tratamentul termic induce o scădere a E_g mai mare decât în cazul HPA puri. În intervalul 30-350°C scăderea E_g pentru 40HPVM este de 0.28 eV comparativ cu 0.12 eV pentru HPVM, iar pentru 40HPM și HPM cele două valori sunt 0.26 eV, respectiv 0.10 eV. Spre deosebire de HPA puri, prin depunerea pe suport valorile E_g ale spectrelor acestora reduse în flux de CO scad comparativ cu E_g ale spectrelor înregistrate doar prin încălzire în intervalul 30-350°C. Se observă o scădere mai pronunțată pentru 40HPVM de la $E_g=3.40\text{eV}$ (30°C) la $E_g=3.04\text{eV}$ (350°C în flux de CO) confirmând rezultatele analizei UV-VIZ DRS, conform cărora acest compus are cel mai mare grad de reductibilitate în mediu de CO (figura 4.30). În urma reoxidării cu O₂, valorile E_g ale HPA depuși pe SiO₂ din intervalul de temperatură 250-350°C revin la valorile E_g ale curbelor obținute cu creșterea temperaturii în flux de Ar.

4.3 Textura catalizatorilor heteropoliacizi depuși pe suport

4.3.1. Textura catalizatorilor determinată prin metoda BET

Pentru o cunoaștere aprofundată a naturii suprafețelor catalizatorului se impune determinarea principalelor proprietăți fizice date de structura și textura solidelor. Textura unui solid este suma următoarelor caracteristici fizice [2, 251]:

- geometria detaliată a golurilor din particula de catalizator.
- golurile intergranulare din aglomerate de particule.
- distribuția după mărime a porilor și forma lor.
- forma particulelor și suprafața lor externă.

Principali parametri descriptori ai texturii catalizatorilor sunt următorii:

- suprafața specifică este suprafața accesibilă pe unitatea de măsură a solidului și este dată de suma suprafeței interne a porilor și suprafața externă a particulelor.

- porozitatea specifică este spațiul gol accesibil al porilor pe cantitatea de masă a solidului plus spațiul liber intergranular din aglomerate

- forma porilor poate să fie: cilindrică, sub formă de călimară, conică sau pori formați din plane neparalele

- distribuția după mărime a porilor - este distribuția volumului sau ariei porilor în funcție de mărimea porilor.

- mărimea medie a porilor - este valoarea medie a porilor obținută prin raportarea porozității specifice la suprafața specifică multiplicată cu un factor care depinde de forma porilor. După mărime pori se clasifică în macropori ($\varnothing > 50 \text{ nm}$) mezopori ($2 \text{ nm} < \varnothing < 50 \text{ nm}$) și micropori ($\varnothing < 2 \text{ nm}$).

- distribuția după mărime a particulelor - este distribuția masei de particule în funcție de mărimea lor

- forma și mărimea aglomeratelor de particule se referă la peleți, granule, extrudate.

Determinarea texturii poroase a solidelor are la bază două tehnici de investigație: analiza izotermelor de adsorbție fizice și tehnica porozimetrică cu mercur. Gazele cele mai utilizate pentru determinări de adsorbție sunt: azotul, argonul și kriptonul. Cantitatea de gaz adsorbită este în funcție de presiunea relativă, adică presiunea gazului la un moment dat p , raportată la presiunea de saturație p_0 , la aceeași temperatură. Pentru o anumită pereche gaz-solid, izoterma de adsorbție poate fi reprezentată prin ecuația:

$$v = f(p/p_0)_T \quad (4.3)$$

unde: v = cantitatea de gaz adsorbită; p/p_0 = presiunea relativă

Izoterma de adsorbție prezintă o curbă de adsorbție când p/p_0 crește de la 0 la 1, respectiv o curbă de desorbție la scăderea presiunii relative de la 1 la valoarea 0. În general, cele două curbe ale izotermei nu coincid, datorită apariției fenomenului de histereză. Histereza de adsorbție apare datorită condensării capilare, fenomen ce constă în condensarea adsorbatului în pori la presiune inferioară presiunii vaporilor saturați.

Izotermele de adsorbție fizică se clasifică în cinci grupe în funcție de mărimea medie a porilor și a intensității interacțiunii adsorbat-adsorbant. Cele cinci tipuri de izoterme de adsorbție sunt:

- tipul I - caracteristic adsorbanților microporoși .
- tipul II și III - caracteristic adsorbanților macroporoși.
- tipul IV și V - se obțin în cazul adsorbanților mezoporoși .

Tipul IV este cel des întâlnit, pe când izotermele de tip V sunt caracteristice interacțiunilor slabe adsorbat - adsorbant. Forma porilor este în general asociată cu forma buclei de histerezis.

În solidele reale care prezintă o distribuție a porilor după mărime mai mult sau mai puțin largă, curbele histerezis pot să difere ca formă față de cele cinci tipuri ideale. În general cu cât este mai largă distribuția după mărimea porilor cu atât și bucla de histerezis este mai largă.

Suprafața specifică a solidelor se calculează cu ajutorul ecuației BET, aplicabilă pentru o izotermă de adsorbție în domeniul 0,05 - 0,35 al presiunilor relative. Forma liniarizată a ecuației BET este următoarea:

$$\frac{x}{v_a(1-x)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} x \quad (4.4)$$

unde:

v_a - volumul adsorbit al adsorbatului per unitate de masă solid;
 v_m - volumul de adsorbat suficient pentru a acoperi cu un monostrat complet de molecule suprafața dezvoltată de unitatea de masă de adsorbant

x - presiunea relativă p/p_0

c - o constantă care depinde de interacțiunea adsorbant-adsorbat;

Suprafața specifică poate fi determinată cu o bună precizie prin metoda BET pentru izotermele de tip II și IV, care de altfel sunt cele mai des întâlnite - izotermele de tip III și V tipice pentru interacțiuni slabe adsorbant - adsorbat nu pot fi utilizate pentru determinarea S_{BET} (cantitate adsorbită de N_2 foarte mică, valoarea constantei C apropiată de 1), iar pentru izotermele de tip I metoda BET poate fi aplicată satisfăcător doar pentru micropori mai mari de 1nm.

Analiza mărimii porilor se bazează în mod tradițional pe aplicarea relației lui Kelvin dintre presiunea de vapori a fazei condensate în capilare și raza porului.

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2 \cdot \sigma \cdot v_m}{r \cdot R \cdot T} \cdot \cos \varphi \quad (4.5)$$

unde: σ - tensiunea superficială a adsorbantului lichid; r - raza porului; φ - unghiul de racord

Pentru evaluarea razei porilor din ecuația lui Kelvin se recomandă utilizarea ramurii de desorbție a izotermelor cu histerezis, deoarece această ramură corespunde echilibrului termodinamic real. Relația lui Kelvin prezintă o serie de neajunsuri deoarece poate fi aplicată corect doar în cazul macroporilor și totodată ignoră adsorbția fizică a adsorbatului pe pereții porilor.

Broekhoff și de Boer au extins ecuația lui Kelvin la porii din intervalul mezo și microporilor printr-o analiză termodinamică a fenomenelor de adsorbție fizică și condensare capilară [252, 253]. Pentru calcularea distribuției după volum și arie a porilor în funcție de mărimea porilor, izoterma se împarte într-un număr potrivit de intervale. Fiecare interval corespunde unei mici variații a presiunii relative definite printr-o valoare medie. Pentru un interval "k" caracterizat de presiunea p_k , se calculează suprafața specifică s_k și valoarea V_k a porilor de rază r_{pk} , sunt date de ecuațiile:

$$s_k = \frac{f \cdot r_{pk}^{(f-1)}}{(r_{pk} - t_{k,k}) \cdot f} \left[\rho \cdot \Delta v_k - \sum_{i=1}^{k-1} \frac{s_i}{f \cdot r_{pi}^{(f-1)}} \left[(r_{pi} - t_{i,k})^f - (r_{pi} - t_{i,k-1})^f \right] \right] \quad (4.6)$$

$$V_k = s_k \cdot r_{pk} / f \quad (4.7)$$

unde: Δv_k - variația volumului adsorbit sau desorbit în intervalul k (m^3 gaz/ kg adsorbant); ρ - raportul volumelor molare ale adsorbatului în faza lichidă, respectiv faza gazoasă; f - factor de

formă; r_{pk} și $t_{k|k}$ – raza porilor și grosimea stratului adsorbit pe ramura de adsorbție a izotermei, respectiv pe ramura de desorbție a izotermei;

Barrett, Jayner și Halenda (BJH) au propus anterior o metodă mai simplă, adaptată la modelul porului cilindric și bazată pe ecuația Kelvin, nemodificată. Metoda BJH este un caz particular al ecuațiilor propuse de Broekhoff și de Boer, acestea din urmă fiind aplicabile pe ambele ramuri ale izotermelor și indiferent de forma porilor și a interacțiunilor adsorbent - adsorbat.

Distribuția după volum și arie a porilor în funcție de mărimea porilor se obține prin reprezentarea grafică a valorilor s_k și V_k în funcție de valorile r_{pk} . Suprafața specifică totală, respectiv volumul total cumulat al porilor se definește prin suma valorilor s_k și V_k :

$$S_{totala} = \sum_k s_k \quad (4.8)$$

$$V_{total} = \sum_k V_k \quad (4.9)$$

Partea experimentală

Determinarea caracteristicilor texturale ale catalizatorilor s-a efectuat prin adsorbția fizică a azotului la 77 K pe un aparat Micromeritics ASAP 2000. Mărimile determinate au fost: suprafața specifică (S_{BET}), diametrul mediu al porilor (d_p) și volumul porilor (V_{pN_2}). Înaintea fiecărei măsurători, probele au fost supuse unui tratament preliminar în vacuum, la 10^{-5} și temperatura de 250°C. Suprafețele specifice au fost calculate în intervalul de presiune relativă $P/P_0 = 0.06 \div 0.3$ luând în considerare că aria unei molecule de N_2 este 0.162 nm^2 . Distribuția după mărime a porilor s-a calculat prin aplicarea metodei Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pe ambele ramuri (adsorbție-desorbție) ale izotermelor [253, 254].

Probele pentru care s-au determinat caracteristicile texturale au fost cei doi HPA adică HPM și HPVM puri și depuși pe diferitele suporturi utilizate cu grad de acoperire variind de la 5-40% gr : SiO_2 (Aerosil-Degussa și Romsil-Râmnicu-Vâlcea), TiO_2 (Loba Chemie și tip Hombikat) SiC , Al_2O_3 și MgO .

Heteropoliacizi puri

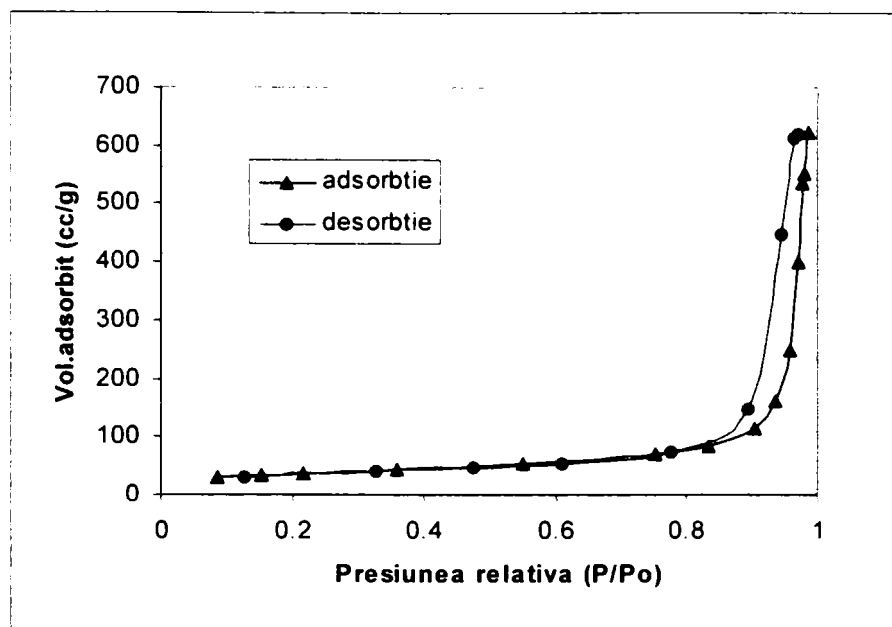
Suprafețele specifice ale celor doi HPA puri sunt foarte reduse: la 250°C HPM are $3.53 \text{ m}^2/\text{g}$, iar HPVM are $3.90 \text{ m}^2/\text{g}$. Din curbele de distribuție după mărime a porilor calculată prin metoda BJH pe ambele ramuri ale izotermelor a rezultat că diametrul mediu al porilor variază între 12-14 nm pentru cei doi HPA. Volumul specific al porilor are valori foarte scăzute ($0.012 \text{ cm}^3/\text{g}$) față de HPA depuși pe alte suporturi, ceea ce este de așteptat din valoarea de asemenea mică a suprafeței specifice (tabel 4.13).

Heteropoliacizi depuși pe silice tip Aerosil Degussa

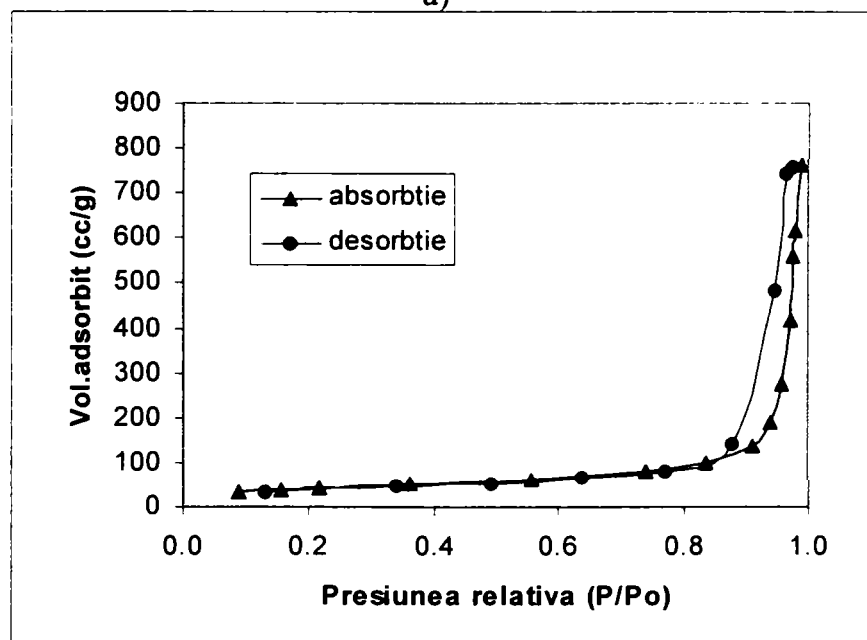
Izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului pentru HPM și HPVM depuși pe Aerosil prezintă izoterme de tipul IV caracteristice pentru adsorbantii mezoporoși. Pe ramura de desorbție apare o buclă de histerezis de tipul E caracteristică solidelor cu pori de tip "călimară", cavități de formă sferică sau goluri dintre particule sferice împachetate compact (figura 4.31 a, b).

Suprafețele specifice ale HPA depuși pe Aerosil- Degussa scad cu creșterea gradului de acoperire cu substanță activă. Astfel suprafața specifică scade de la $235 \text{ m}^2/\text{g}$ pentru suportul Aerosil la $140.7 \text{ m}^2/\text{g}$ pentru proba 20 HPM/Aerosil , respectiv $153 \text{ m}^2/\text{g}$ pentru

proba 20 HPVM/Aerosil. Diminuarea mărimii suprafeței specifice poate fi pusă pe seama blocării microporilor silicei cu substanța activă sau pe formarea unor aglomerări ale cristalitelor.



a)



b)

Figura 4.31 Izoterme de adsorbție-desorbție pentru 30 HPM/SiO₂ Aerosil (a) și 20 HPVM/Aerosil (b)

Distribuția după mărime a porilor calculată în funcție de volumul sau suprafața specifică a porilor prezintă curbe asemănătoare pentru cei 2 HPA cu grade de acoperire între 20-40% g substanță activă per suport. Metoda utilizată la determinarea distribuției după mărime a porilor este Barrett-Joyner-Halenda (BJH) aplicată pe ramura de desorbție a izotermelor. Din examinarea curbelor de distribuție după mărime a porilor rezultă că diametrul mediu al porilor variază foarte puțin între 23-24 nm pentru cei 2 heteropoliacizi la grade de acoperire diferite (vezi tabel 4.13).

De asemenea, ambii HPA/SiO₂ la cele trei grade de acoperire diferite prezintă curbe de distribuție după mărime a porilor care se încadrează preponderent în domeniul mezoporilor și într-o proporție redusă în domeniul macroporilor (d>50nm). Forma curbelor de distribuție este puțin asimetrică și se încadrează în domeniul 10-65 nm pentru cele trei grade de acoperire cu HPA.

Tabel 4.13 Caracteristicile texturale ale heteropoliacizilor depuși pe suport

Nr. crt.	Proba	A _{BET} [m ² /g]	V pori [cm ³ /g]	Diametrul mediu pori [nm]	C _{BET}
1	HPM	3.53	0.011	14.08	10.8
2	HPVM	3.89	0.012	12.66	12.04
3	20HPM/Aerosil	140.7	0.98	27.9	118.4
4	30HPM/Aerosil	132.5	0.83	25.0	99.8
5	40HPM/Aerosil	103.8	0.67	25.7	101.0
6	20HPVM/Aerosil	153.0	0.86	22.7	104.5
7	30HPVM/Aerosil	139.8	0.78	21.8	98.7
8	40HPVM/Aerosil	112.1	0.62	20.4	96.5
9	20HPM/TiO ₂	240.2	0.28	4.66	82.3

Creșterea gradului de acoperire induce pe lângă reducerea suprafeței specifice și o scădere semnificativă a volumului specific al porilor (tabel 4.13). Proba 40 HPM/Aerosil are un volum al porilor specific cu 30% mai mic decât proba 20HPM/Aerosil. Valorile constantelor C_{BET} care reflectă gradul de interacțiune între adsorbat și adsorbant pentru primul strat sunt apropiate pentru toate gradele de acoperire și se încadrează între valorile de 90-120. Moffat [255] a arătat că sărurile de K, Cs și NH₄ au valori mai mari decât acizii HPM și HPVM, datorită suprafeței specifice mai mari pe de o parte, dar și apariției microporozității în cazul sărurilor. Deci o valoare mare a constantei C_{BET} semnifică o energie de interacțiune mare între adsorbat și adsorbant și este de așteptat ca substanțele respective să prezinte o textură microporoasă.

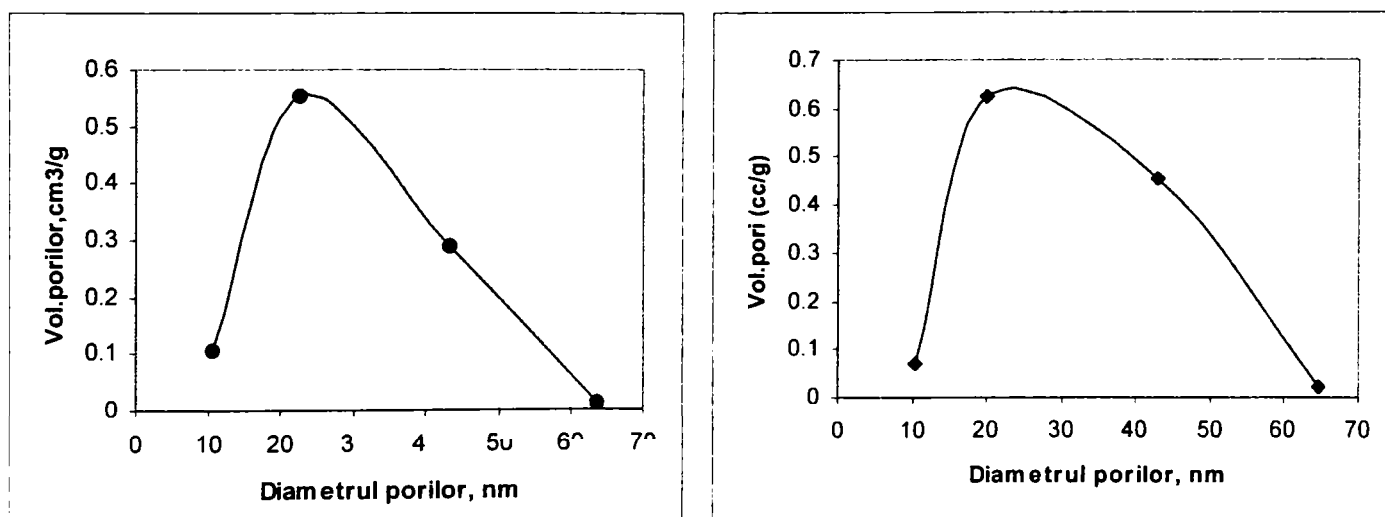


Figura 4.32 Curbe de distribuție după mărime a porilor pentru: a) 30HPM/Aerosil; b) 20HPVM/Aerosil

Heteropoliacizi depuși pe TiO₂

Suportul TiO₂ tip Hombikat are o suprafață specifică de 325 m²/g și un diametru mediu al porilor sub 50Å. Curbele de adsorbție-desorbție ale N₂ pentru HPA depuși pe TiO₂ prezintă de asemenea izotermele de tipul IV caracteristice pentru adsorbenții mezoporoși, deosebirea față de curbele pentru HPA/Aerosil fiind că intervalul în care se întinde curba de histerzis este mai mare pentru HPA/TiO₂ ($p/p_0=0,5\div 1$ pentru HPA/TiO₂, respectiv $p/p_0=0,8\div 1$ pentru HPA/Aerosil). Bucla de histerzis este de asemenea de tip E caracteristică pentru solidele cu pori tip călimară, cavități sferice sau goluri intergranulare.

Și în acest caz suprafețele specifice ale HPA depuși pe TiO₂ scad cu creșterea gradului de acoperire cu substanță activă. Astfel suprafața specifică scade de la 325 m²/g pentru suportul TiO₂ la 240.2 m²/g pentru proba 20 HPM/TiO₂, scădere care poate fi pusă pe seama blocării microporilor bioxidului de titan cu substanța activă sau pe formarea unor aglomerări ale cristalitelor. Diametrul mediu al porilor pentru 20 HPM/TiO₂ este de 4.66 nm, iar din curba de distribuție a porilor se observă că majoritatea porilor au diametre sub 10 nm.

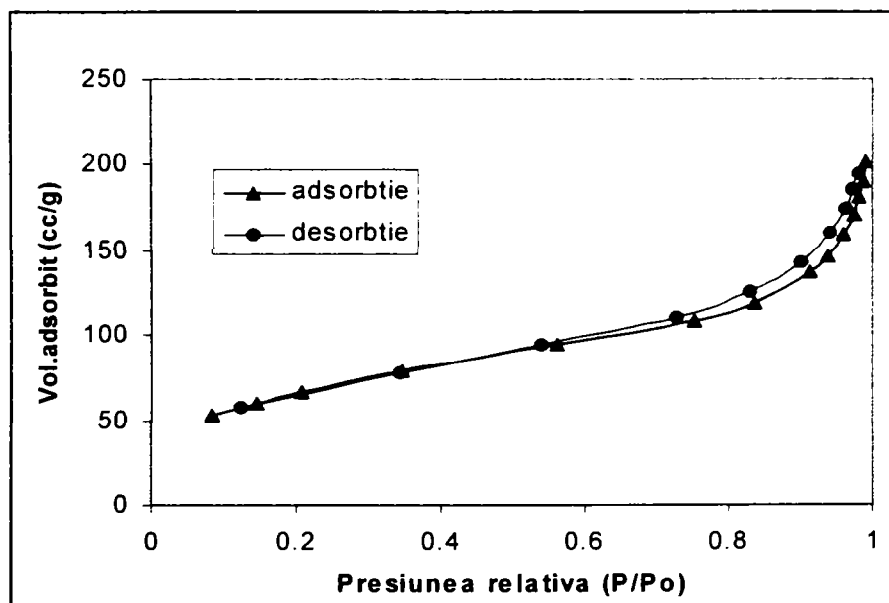


Figura 4.33 Izoterme de adsorbție-desorbție pentru 20 HPM/TiO₂

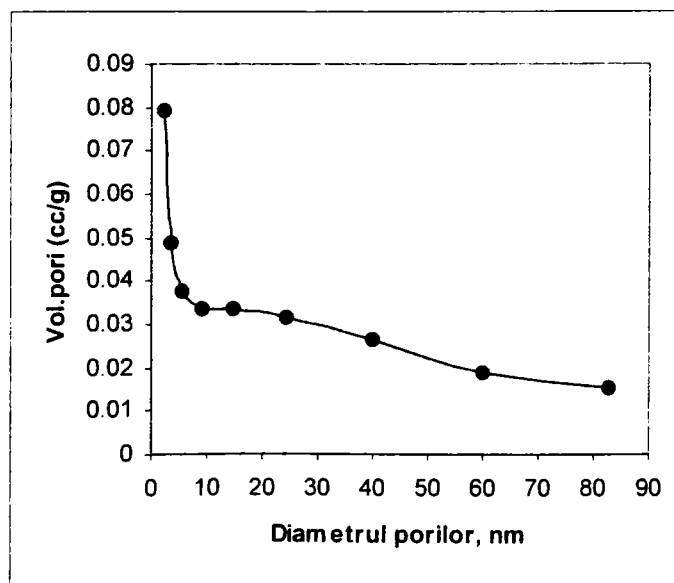


Figura 4.34 Curba de distribuție după mărime a porilor pentru 20 HPM/TiO₂

4.3.2 Textura heteropoliacizilor depuși pe suport determinată prin microscopie electronică TEM și SEM

Microscopia electronică are numeroase aplicații în studiul structurii și texturii suprafețelor catalizatorilor solizi propriu-ziși și depuși pe diferite suporturi [68, 256]:

- morfologia suportului și a substanței active depuse;
- gradul de distribuire al substanței active pe suport;
- forma și mărimea particulelor (substanță activă, suport);
- natura fazelor substanței active depuse;
- vizualizarea structurii poroase a suporturilor;
- analiza elementară a componentilor substanței active prin microsonda de electroni EDX;
- apariția unor depozite de cărbune pe catalizatorii uzați.

Microscopia electronică prin transmisie (TEM) și microscopia electronică cu baleiaj (SEM) sunt metode de bază utilizate de majoritatea cercetătorilor pentru caracterizarea texturală și structurală a heteropoliacizilor propriu-ziși și depuși pe diferite suporturi [14, 15, 20, 91, 102, 108, 234, 257]. O altă metodă conexasă, modernă, apărută în ultimii ani este microscopia cu baleiaj tunelară care a fost aplicată pentru studiul suprafeței HPA la nivel atomic [258-261].

Partea experimentală

Analiza probelor prin microscopie electronică prin transmisie s-a efectuat pe două tipuri de microscopie: EMV-100BL, respectiv TESLA 613 echipate cu un dispozitiv de răcire cu azot lichid a masei probei. Tensiunea de accelerare a electronilor utilizată a fost de 80-100 keV. Pregătirea probelor s-a făcut astfel: dintr-o suspensie a HPA în CCl_4 s-a depus o picătură pe suportul tip grilă din Cu, peste care s-a așezat un film din grafit. Pentru a evita degradarea compușilor HPA în fascicolul de electroni, masa probei a fost răcită cu azot lichid (așa numita metodă "cryo electron diffraction technique"), iar suplimentar înainte de introducerea probelor în microscop acestea au fost răcite de asemenea cu azot lichid.

Investigațiile de morfologie ale suprafețelor s-au efectuat prin microscopie electronică cu baleiaj cu ajutorul a două tipuri de microscopie: TESLA BS 340 (echipat și cu microsonda de electroni EDX pentru analiza elementară a suprafeței catalizatorilor pe o arie de $20 \times 20 \mu\text{m}$) respectiv JEOL ISM 35, în ambele cazuri la o tensiune de accelerare de 25 KeV. Pregătirea probelor s-a efectuat tot prin suspendarea HPA în CCl_4 și depunerea unei picături pe un disc de grafit peste care ulterior s-a așezat un film subțire din aluminiu. În cazul analizei cu microsondă de electroni, materialul de analizat sub formă de pulbere a fost depus pe o placă de grafit și apoi acoperit cu un film din grafit de 200 Å grosime [207, 262, 263].

Heteropoliacizi puri

Morfologia suprafeței determinată prin SEM pentru cei doi HPA proaspeți și calcinați la diferite temperaturi prezintă aglomerări de cristale de formă neregulată de mărimi și forme diferite. În figura 4.35 a se observă pentru acidul HPVVM proaspăt un ansamblu de cristale sub formă de plăci cu spații intergranulare reduse, ceea ce rezultă și din măsurători ale suprafeței specifice și a porozității. În urma tratamentului termic aspectul suprafeței se modifică, apar

cristale mai bine definite și spațiile intergranulare se largesc ca urmare a eliminării apei de constituție, și se produce o reducere a dimensiunii cristalitelor (Figura 4.35 b).

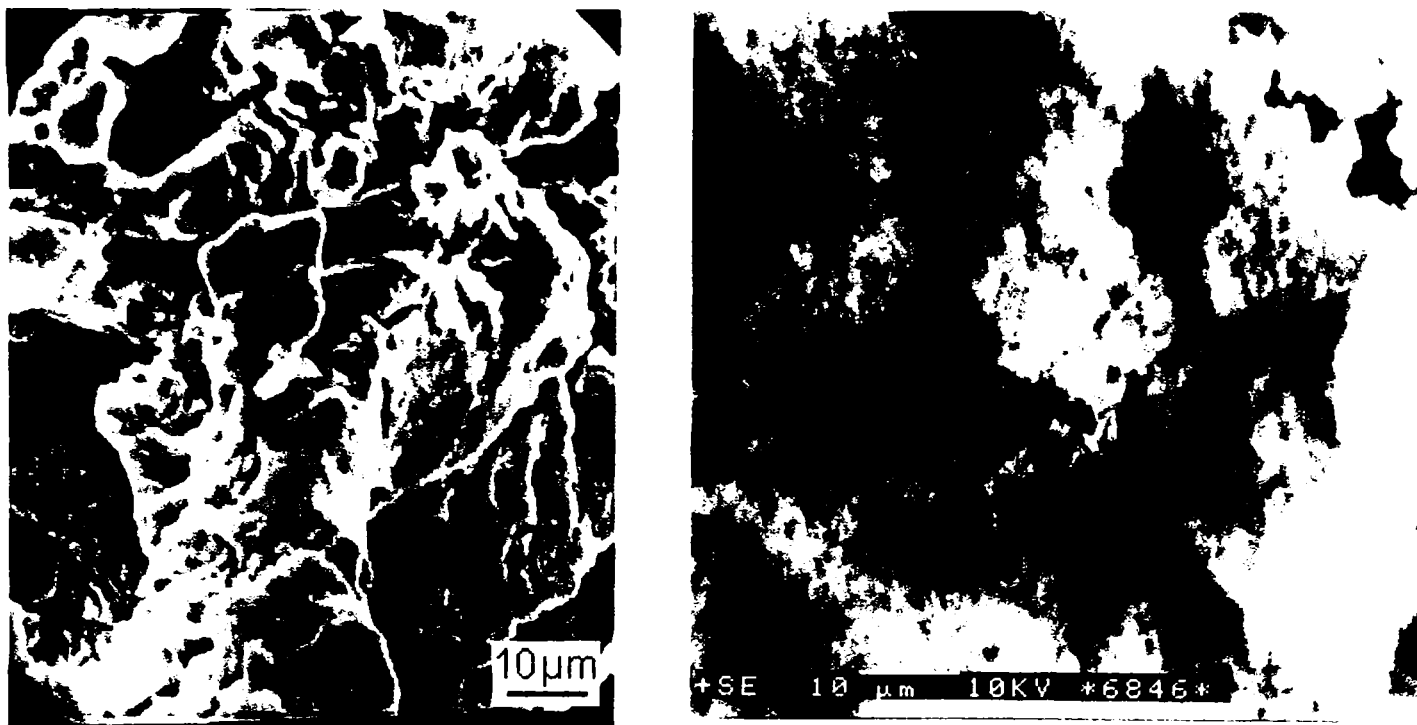


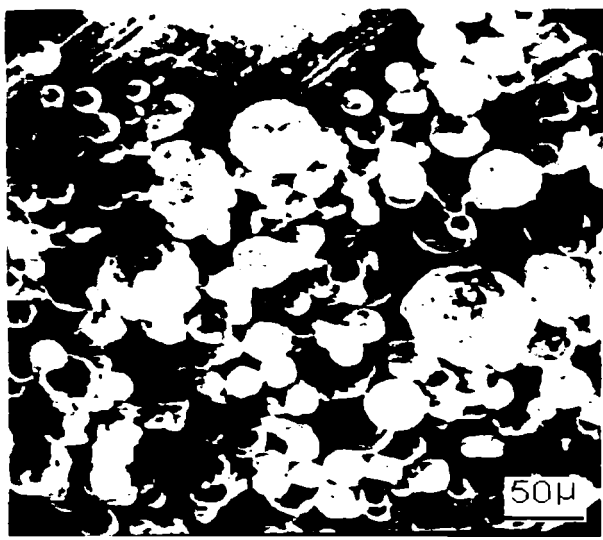
Figura 4.35 Fotografii SEM ale HPVM proaspăt (a) și HPM calcinat la 400°C (b)

HPA depuși pe diferite suporturi

Prin depunerea celor doi HPA pe diferite suporturi morfologia se modifică în conformitate cu tipul suportului utilizat. Suportul SiO₂ de tip Romsil este format din particule sferice cu o formă bine definită, cu mărimi variabile (diametrul mediu 20-60 μm). Se pot observa în special la probele calcinate subparticule fine cu $d < 5 \mu\text{m}$ de formă neregulată aranjate haotic la suprafața particulelor sferice.

Probele HPA depuse pe SiO₂ tip Romsil prezintă o morfologie practic identică cu cea a silicei pure, ceea ce arată că substanța activă a pătruns complet în porii suportului și eventual la suprafața acestuia. Așadar, se poate spune că pentru compozițiile analizate (5-30% substanță activă/suport) se observă o distribuție uniformă a HPA la suprafața silicei. În figura 4.36 se prezintă HPA depuși pe SiO₂-Romsil la diferite compoziții, temperaturi ale tratamentului termic și magnitudini.

Din examinarea imaginilor SEM se poate spune că porii HPA depuși pe suport observabili la suprafața granulelor de suport (figura 4.36 b,c) pentru probele proaspete se închid parțial în timpul calcinării la 350°C, lucru confirmat și de valorile suprafețelor specifice. În figura 4.36 e, f se poate observa mai bine structura poroasă internă a HPA depuși pe Romsil la mărimi de până la magnitudini $\times 24000$. Imaginile SEM nu relevă prezența unor cristalite separate ale fazei active ceea ce indică încă odată distribuția uniformă a HPA la suprafața silicei.



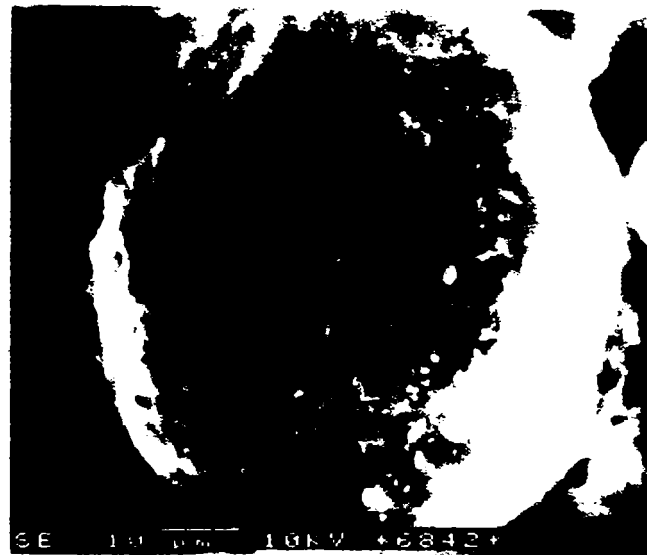
a)



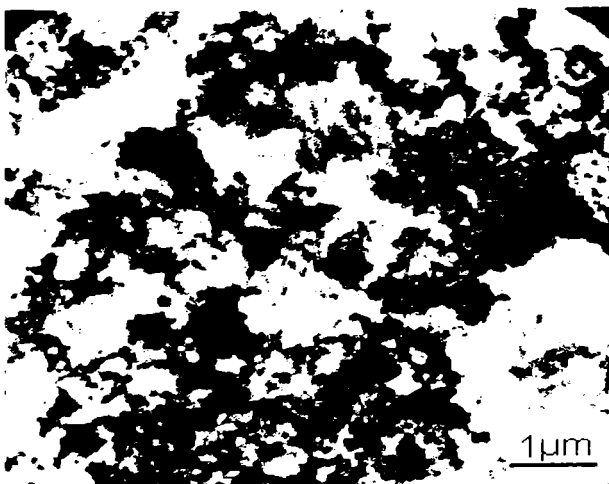
b)



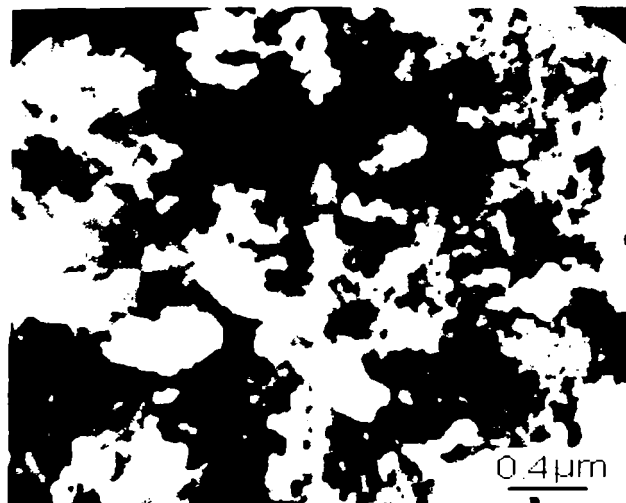
c)



d)



e)



f)

Figura 4.36 Fotografii SEM ale HPA depuși pe Romsil la diferite compoziții, temperaturi de calcinare și magnitudini a) 20HPM/SiO₂ proaspăt (x200); b) 30HPM/SiO₂ – 350°C (x1500); c) 20HPM/SiO₂ proaspăt (x5000); d) 30HPM/SiO₂ – 350°C (x5000); e) 30HPVM/SiO₂ proaspăt (x10000); f) 20HPM/SiO₂ proaspăt (x24000)

Distribuția HPA la suprafața probelor depuse pe suport SiO₂-Romsil a fost analizată cu microsonda de electroni prin metoda dispersivă în energie (EDX). Metoda s-a aplicat punctual (în 5 puncte) pe mai multe secțiuni de 20x20 μm alese pe două diagonale ale eșantionului de analizat. Analiza s-a repetat pe eșantioane diferite ale aceleași probe pentru a asigura o reproductibilitate cât mai bună a rezultatelor obținute. Prin această tehnică s-au obținut maximele corespunzătoare compoziției chimice a elementelor de bază: Mo și V.

Probele proaspete ale HPM pur, nesuportat prezintă o distribuție relativ constantă a molibdenului la suprafața probelor și o concentrație apropiată de valoarea stoichiometrică a compoziției Mo/HPM. În schimb, la proba HPM calcinată la 300°C se observă o microeterogenitate a suprafeței, deoarece concentrația Mo este variabilă în diferite puncte ale secțiunilor alese. Probele HPM depuse pe suport sunt dificil de analizat prin această metodă, deoarece maximum molibdenului este parțial acoperit de cel al siliciului. Totuși se poate observa aproximativ aceeași comportare ca și în cazul HPA puri și anume probele proaspete sunt relativ omogene, în schimb cele calcinate prezintă domenii cu concentrații diferite ale elementului Mo.

În cazul probelor proaspete ale HPVMM pur se observă rapoarte Mo/V foarte apropiate în diferite puncte și pentru diferite particule, ceea ce demonstrează omogenitatea probelor preparate. La probele calcinate, compoziția elementară este diferită în diferite puncte, iar față de probele proaspete raportul Mo/V este mai mic pentru probele calcinate. Creșterea cantității de V⁵⁺ la suprafața probelor poate fi pusă pe seama migrării vanadiului în straturile superficiale, probabil ca o consecință a expulzării acestuia din UK sub formă de ioni VO²⁺ (figura 4.37) [207].

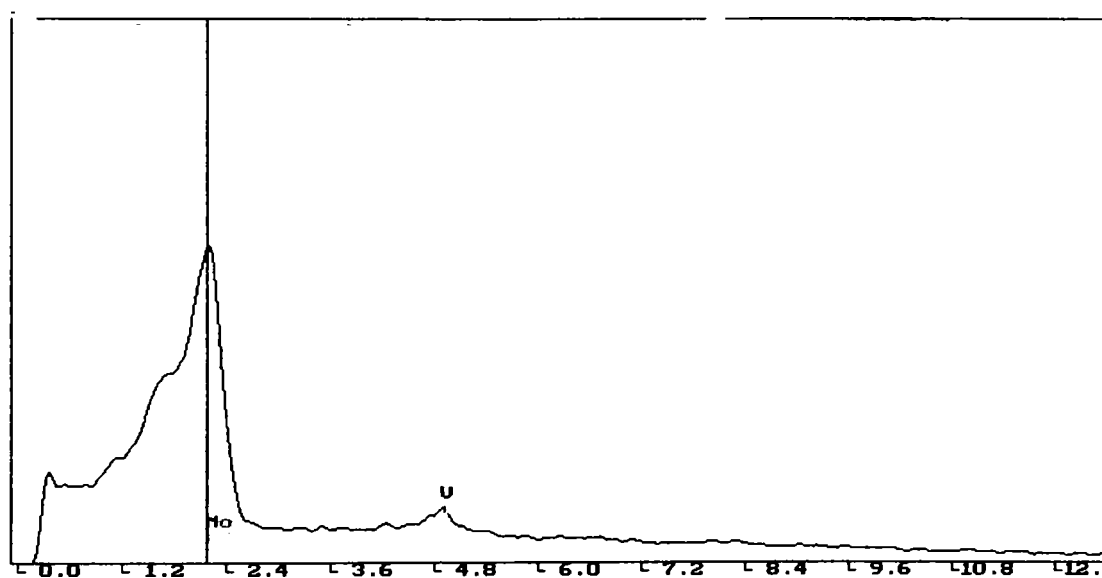


Figura 4.37 Analiza EDX pentru proba HPVMM calcinată la 300°C

Microscopia electronică prin transmisie a fost folosită în scopul obținerii unei imagini de ansamblu asupra dimensiunii și formei particulelor și observării distribuției diferitelor faze în particulele de catalizator. Din imaginile TEM se observă că ambii acizi HPM și HPVMM sunt constituiți din aglomerate de microcristale de forme neregulate. Rezultatele cele mai concludente s-au obținut pentru probele HPA calcinate la 300°C și 400°C.

Imaginile de microdifracție ale probelor calcinate la 400°C au arătat prezența unor cantități considerabile de MoO₃ cristalizat în sistemul cristalografic hexagonal, identificat prin metoda Laue. Un exemplu pentru HPVM calcinat la 400°C este prezentat în figura 4.38.

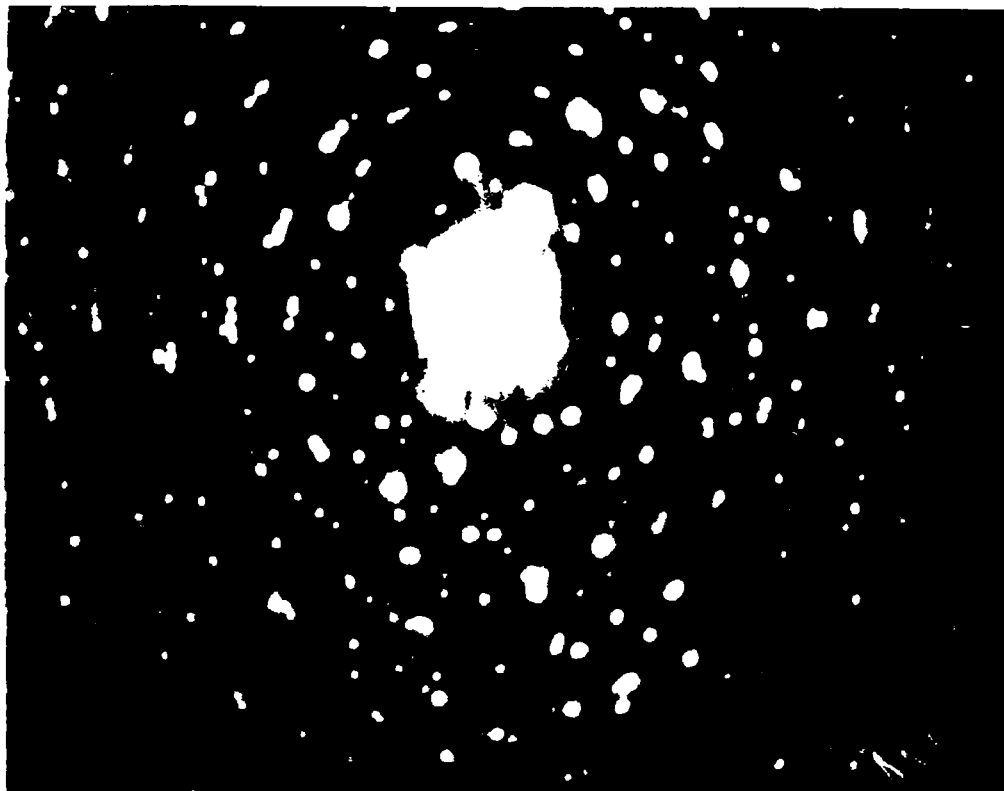


Figura 4.38 Imagine de microdifracție de electroni pentru HPVM calcinat la 400°C

În cazul heteropoliacizilor depuși pe SiO₂, imaginile TEM relevă o microstructură asemănătoare cu cea obținută prin SEM. Din imaginile de microdifracție executate se observă că HPA/SiO₂ prezintă o structură slab cristalină, aproape amorfă datorită matricii de silice, lucru care rezultă și din difratogramele celor doi HPA/SiO₂.

Cei doi heteropoliacizi depuși pe SiO₂ tip Aerosil au fost de asemenea studiați prin metodele SEM și TEM. Din microfotografiile obținute prin transmisie ale suportului Aerosil se observă forma mai mult sau mai puțin regulată a particulelor de silice interconectate între ele formând microblocuri de particule coloidale. Particulele coloidale primare se încadrează ca dimensiuni în intervalul 20-30 nm (figura 4.39 a). În urma impregnării celor doi HPA pe suportul tip Aerosil se remarcă o imagine TEM asemănătoare a morfologiei cu suportul, cu observația că miniblocurile constituite din particule primare sunt mai mari, dar apar și particule individuale, singulare care nu sunt constituite în blocuri (figura 4.39b). Se observă structura poroasă a celor doi HPA depuși pe Aerosil atât din imaginea TEM cât și din imagini obținute pe microscopul cu baleaj (Figura 4.40).

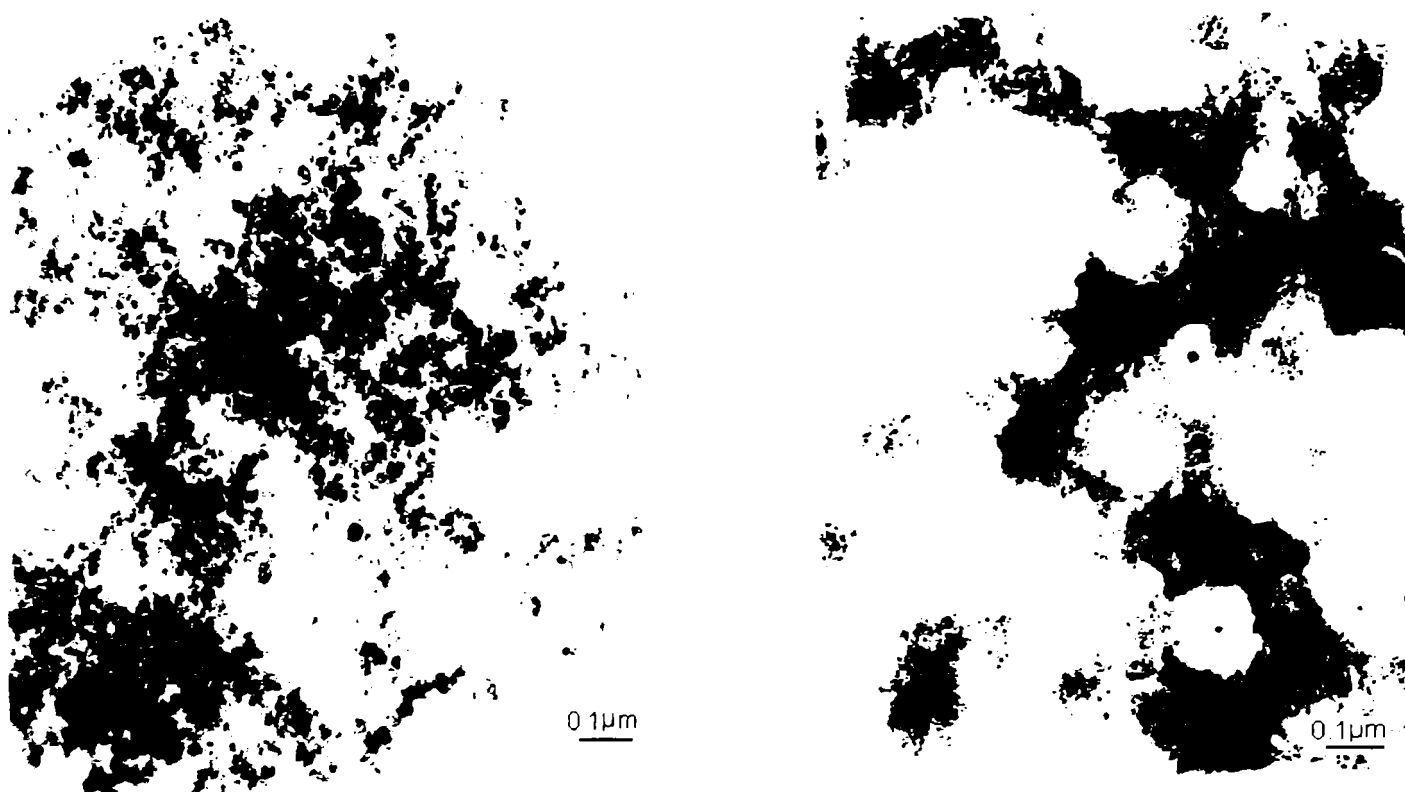


Figura 4.39 Fotografii TEM ale HPA depuși pe Aerosil a) Aerosil Degussa (x82000); b) 40HPM/Aerosil (x82000).



Figura 4.40 Imagine SEM a probei 40HPVM/Aerosil (x24000)

Heteropoliacizii HPM și HPVM depuși pe cele două tipuri de suport TiO_2 tip Loba Chemie și tip Hombikat prezintă morfologii asemănătoare după cum se observă în imaginile SEM (figura 4.41 a,b).

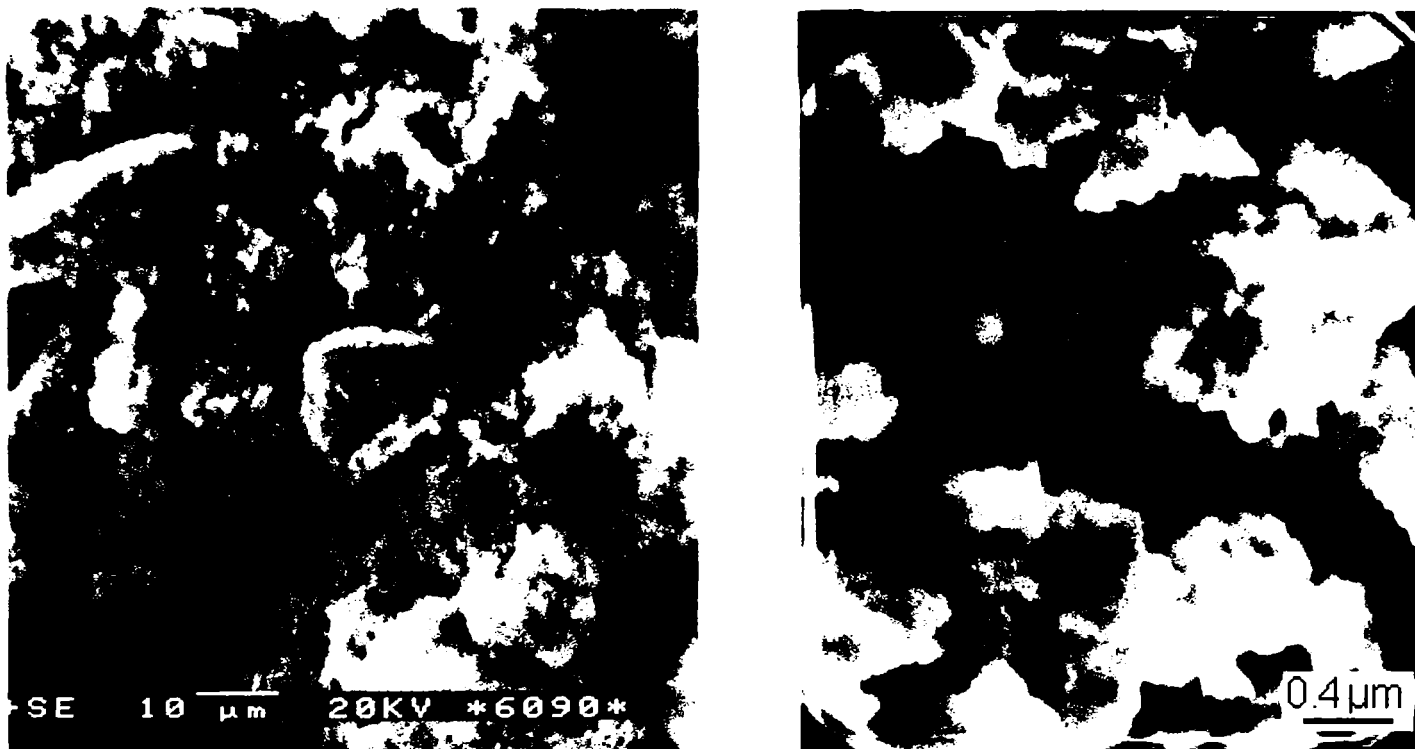


Figura 4.41 Fotografii SEM ale HPA depuși pe TiO_2 a) 10HPVM/ TiO_2 tip Loba Chemie (x2000); b) 40HPVM/ TiO_2 tip Hombikat (x24000).

Proba 10 HPVM/ TiO_2 (Loba Chemie) este compusă din particule de formă neregulată cu aspect spongios, dar cu spații intergranulare reduse. Aspectul este aproape similar cu suportul TiO_2 , ceea ce arată că substanța activă este bine dispersată, adică impregnarea HPA a fost uniformă și nu s-au format aglomerări ale substanței active. În cazul probei 40HPVM/ TiO_2 – Hombikat mărimea particulelor este mai redusă (1-2 μm), forma particulelor neregulată și aspectul general poros. Distribuția substanței active este bună deoarece comparativ cu aspectul suportului propriu-zis nu se observă aglomerări de particule, confirmând calculul teoretic al gradului de acoperire (~ 0.7 monostrat HPVM/ TiO_2).

Heteropoliacizii depuși pe Al_2O_3 în concentrație de 15% substanță activă prezintă morfologia caracteristică suportului Al_2O_3 (figura 4.42 a). Se observă forma sferică a particulelor cu dimensiuni de 1 μm interconectate de particule tip bastonașe. Proba 15 HPVM/MgO este formată din particule cu formă neregulată și din aglomerări de particule (figura 4.42 b). Prin alte metode (IR, analiză termică) s-a demonstrat că HPA se degradează la contactul cu MgO, datorită caracterului bazic al suportului.

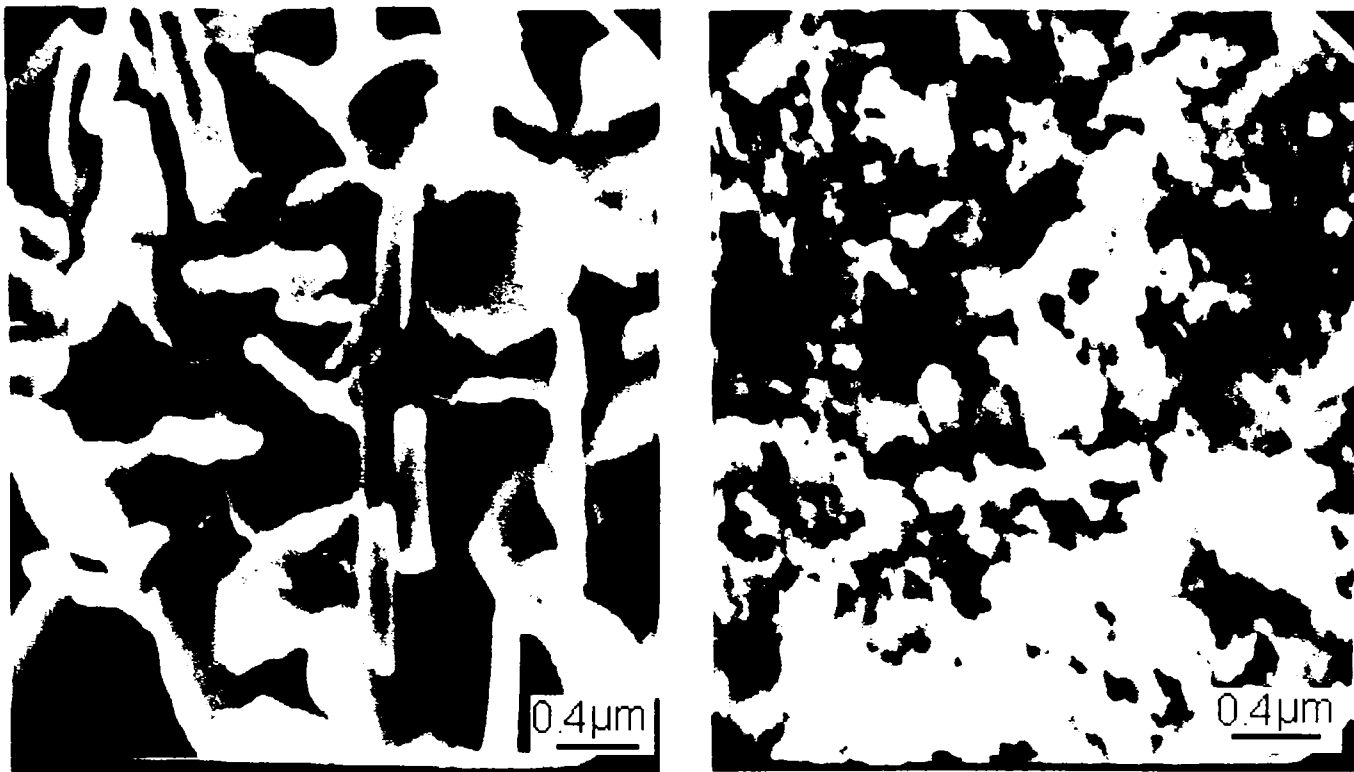


Figura 4.42 Fotografii SEM ale HPA depuși pe Al₂O₃ și MgO a) 15HPVM/Al₂O₃; b) 15HPVM/MgO.

4.4. Aciditatea heteropoliacizilor depuși pe diferite suporturi

Heteropoliacizii și în particular cei cu structură Keggin prezintă un interes deosebit pentru cataliza eterogenă datorită caracterului lor bifuncțional: acidobazic respectiv redox. Pentru îmbunătățirea proprietăților catalitice ale acestor compuși se practică depunerea lor pe suporturi cu suprafață specifică ridicată [7, 14, 64-66].

Deoarece funcțiunea catalitică a acizilor solizi este strâns legată de proprietățile acide ale suprafeței catalizatorului este important de cunoscut în detaliu cantitatea, tăria și tipul centrilor acizi ai catalizatorilor. În cazul heteropoliacizilor aciditatea poate să fie de tip "în volum" sau aciditate a suprafeței [65].

Proprietățile acido-bazice ale HPA se pot modifica prin alegerea judicioasă a heteroatomului, a oxometalului din structura primară sau a contracationului din structura secundară. Aciditatea Brønsted este generată de către protoni care acționează ca și contracationi în HPA și în sărurile lor acide sau de către protoni rezultați în urma unor procese de genul: disocierea apei coordonate la cationi metalici și reducerea unor ioni metalici sau a metalului din structura primară [6].

În acest subcapitol s-au determinat proprietățile acide ale heteropoliacizilor $H_3[PMo_{12}O_{40}]xH_2O$ și $H_4[PVMo_{11}O_{40}]yH_2O$ puri, respectiv depuși pe silice și TiO_2 .

Partea experimentală

Pentru determinarea acidității s-au utilizat următoarele metode de investigație: adsorbția de n-butilamină, respectiv termodesorbția n-butilamini. Schema bloc a instalației de laborator prezentată în figura 4.43 are elementele constitutive necesare pentru tehnica reacției în pulsuri [264]. S-au utilizat două asemenea instalații care diferă prin tipul de detector al gaz cromatografului, într-un caz detector FID, iar în celălalt TCD (catarometru). Componenta principală a instalației de laborator este microreactorul din oțel inoxidabil construit în atelierele proprii conform figurii 4.44.

Cantitatea de probă utilizată pentru determinarea acidității a fost de 100 mg pentru HPM și HPVVM și de 125-170 mg pentru cei doi HPA depuși pe suporturi (50 mg substanță activă), sub formă granulată, cu dimensiunile cuprinse între 0,09 – 0,25 mm. Pentru determinarea exactă a acidității probelor depuse pe suport s-au efectuat determinări de aciditate pe suporturile propriuzise, iar ariile semnalelor corespunzătoare suportului au fost scăzute din ariile probelor inițiale.

N-butilamina (NBA), s-a introdus sub formă de pulsuri în evaporator în cantitate de 10, 5 sau 3 μ l, funcție de gradul de adsorbție pe proba solidă. După atingerea gradului de saturare al solidului și a stării de echilibru, se face termodesorbția programată termic a NBA adsorbite prin ridicarea temperaturii cu cca. 10° C/min, până la 300-350° C. Metoda de lucru este descrisă în detaliu în lucrarea [264].

Rezultate și discuții

Aciditatea heteropoliacizilor variază în principal funcție de gradul de hidratare, compoziția atmosferei cu care este în contact și temperatura din mediul de reacție.

Pentru cataliza eterogenă este importantă cunoașterea tăriei acide în condițiile de reacție în vederea stabilirii influenței asupra cineticii reacției. De aceea, tehnicile de determinare a

acidității “in situ”, în condiții cât mai apropiate de cele de reacție, sunt cele mai potrivite. Din acest motiv au fost preferate metodele: tehnica reacției în pulsuri-TRP , respectiv desorbția programată termic-DPT, care practic utilizează aceeași instalație în care se fac determinările de activitate catalitică. Dintre substanțele utilizate în mod obișnuit ca molecule “sondă”, au fost alese aminele alifaticе.

Desorbția programată termic a aminelor este o metodă relativ nouă pentru măsurarea concentrației centrilor acizi Brönsted [265, 266]. Metoda se bazează pe faptul că ionii alchilamoniu formați prin protonarea aminelor pe centrii acizi Brönsted se descompun la amoniac și olefine într-un interval de temperatură bine definit printr-o reacție similară eliminării Hoffman. Procesul de adsorbție și reacția propriu-zisă se desfășoară conform ecuațiilor:



Amina utilizată este n – butilamina (NBA) care prin termodesorbție trece în butenă. Aceasta la rândul ei se poate chemosorbi pe centrii activi și poate fi transformată în produși de oxidare. N-butil amina a fost utilizată și la metoda de titrare potențimetrică pentru determinarea numărului și a distribuției centrilor acizi a $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, respectiv $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [24].

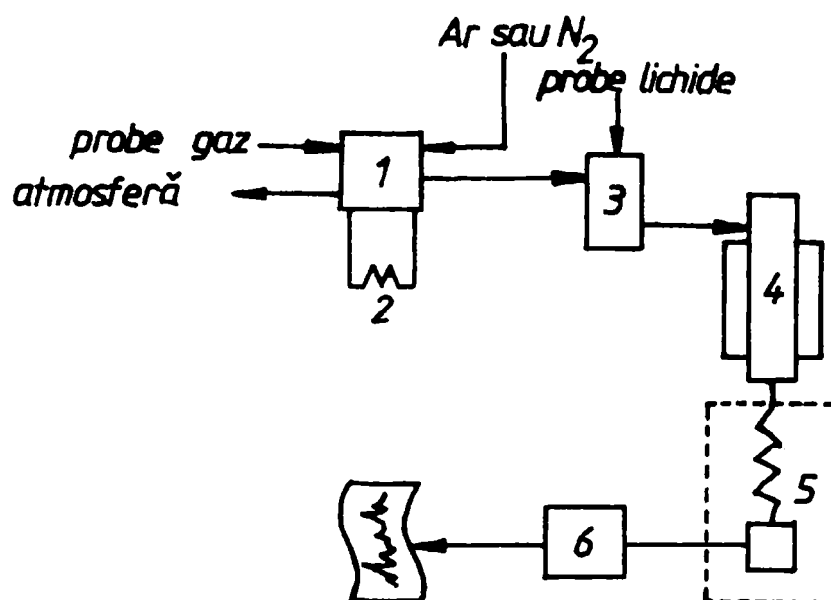


Fig. 4.43 Schema instalației de laborator pentru determinări de aciditate și activitate catalitică în puls cromatografic de reactant: 1 - robinet cu șase căi; 2 - buclă de luat probe gazoase; 3 – evaporator pentru probe lichide; 4 – microreactor cu cuptor electric de încălzire; 5 – gazcromatograf; 6 – integrator.

Cantitatea de NBA adsorbită se calculează prin diferența dintre cantitatea introdusă și cantitatea neadsorbită pusă în evidență, la fiecare puls. Acest calcul este laborios pentru că

implică o foarte bună reproductibilitate a pulsurilor, o integrare identică a picurilor și etanșeitatea septurilor la 8-10 injecții.

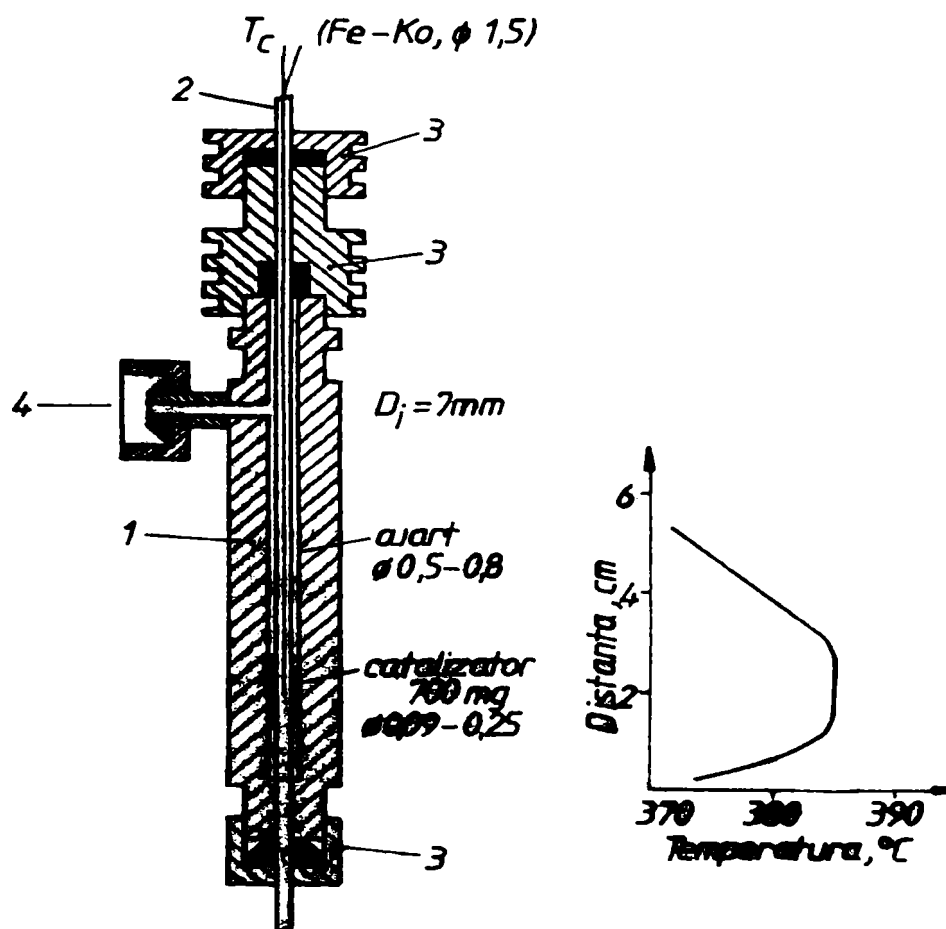


Fig. 4.44 Microreactor tubular cu strat fix de catalizator: 1. corp reactor din oțel inoxidabil, Dext = 14 mm; 2. teaca termocplu din oțel inoxidabil, Dext = 3mm; 3. piese de etanșare; 4. racord intrare; 5. țeava ieșire, oțel inoxidabil, Dext = 3mm.

În urma procesului de termodesorbție se obțin curbe cu 3-4 maxime pe ambele instalații. Picul al treilea și al patrulea (în cazul HPA/TiO₂) atinge maximul când deja temperatura este staționară. Pentru determinarea temperaturii la care se atinge maximul acestor picuri la ridicarea liniară a temperaturii s-a ridicat limita maximă a temperaturii de desorbție la 350°C.

Pentru verificarea micșorării acidității Brönsted prin pierderea de apă de constituție probele au fost calcinate la mai multe temperaturi: toate probele au fost calcinate inițial la 150°C, iar apoi HPM la 300 și HPVM la 250°C, respectiv probele depuse pe SiO₂ și TiO₂ la 270°C.

Curbele de desorbție ale celor doi HPA depuși pe SiO₂ tip Romsil sunt prezentate în figura 4.45 B. Se observă prezența a trei maxime care sunt mai puțin pronunțate decât în cazul HPA puri (Fig. 4.45 A) și sunt deplasate spre alte temperaturi [267]. Pentru HPA puri temperaturile maximelor 1 și 2, sunt aceleași ca la determinările efectuate pentru cei doi acizi calcinați la temperaturile superioare (HPM 300 și HPVM 250°C): 161°C pentru primul pic la ambii acizi, iar pentru picul 2 temperaturile sunt de 255°C la HPM, respectiv 260°C la HPVM [268]. Temperaturile maximului 3 sunt de 309°C la HPM, respectiv 323°C la HPVM. Primul maxim de desorbție apare la o temperatură mai ridicată (180-200°C) pentru HPA/SiO₂ față de

161°C pentru HPM și HPVM puri. În schimb, următoarele două maxime apar la temperaturi mai mici pentru HPA depuși pe suport față de HPA puri, și prin urmare, domeniul dintre primul și ultimul maxim se îngustează în urma suportării.

Ariile picurilor 2 și 3 ale HPA puri și depuși pe Romsil sunt mai mari decât ale compuşilor corespunzători calcinați la temperaturi superioare cuprinse între 250-300°C, ceea ce înseamnă că în urma încălzirii se produce pierderea de protoni prin eliminarea unei cantități de apă de constituție și implicit cantitatea centrilor acizi Bronsted scade foarte mult.

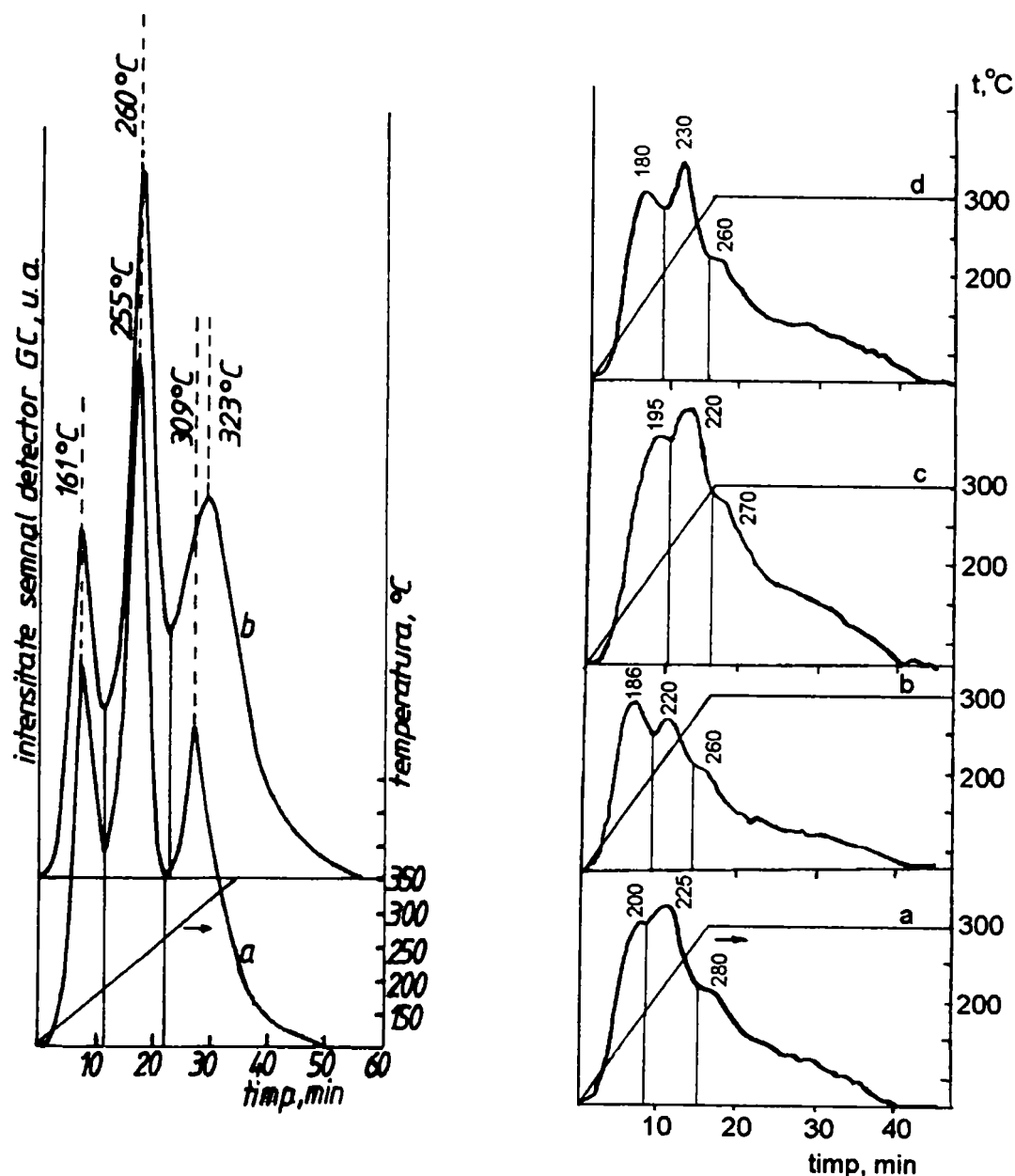


Figura 4.45 A,B. Curbele de desorbție termică ale n-butilamnei de pe HPA, în intervalul de temperatură 100-350°C, la viteza de încălzire de 10°C/min: A) HPM și HPVM puri (a-HPM 150; b-HPVM 150); B) HPA depuși pe Romsil (a-30HPM/SiO₂ 150; b-idem a calcinat 270°C; c - 30HPVM/SiO₂ 150; d-idem c calcinat la 270°C)

Heteropoliacizii depuși pe SiO₂ tip Aerosil prezintă curbe de desorbție mai apropiate ca alură de cele ale heteropoliacizilor puri (figura 4.46 A). De asemenea, temperaturile maximelor

de desorbție sunt apropiate de cele pentru HPA puri, spre exemplu pentru HPM domeniul între primul și ultimul semnal se încadrează între 161-309°C pentru compusul pur și între 170-310°C pentru HPM depus pe Aerosil.

În urma depunerii HPA pe TiO_2 apar 4 maxime pe curba de desorbție, într-un interval de temperatură mai larg decât pentru HPA puri (figura 3B).

Dacă se ia ca referință aria de sub curba intensității semnalului funcție de timp pentru HPM 150 și se consideră că aceasta este proporțională cu cantitatea produșilor desorbiți de pe centrul acizilor Brønsted, luând în calcul $3 \text{ H}^+/\text{U.K.}$, atunci prin raportarea ariilor obținute pentru HPM și HPVVM la 250 și 300°C la aceasta se poate calcula numărul de protoni pe o unitate Keggin (Tabel 1). HPM 150 poate fi luat ca referință, cu un conținut de $3\text{H}^+/\text{U.K.}$, deoarece acesta își pierde protonii doar la temperaturi de peste 250° C. Din calcul rezultă că în cazul HPVVM cca. 0,6 at. gram. din 1 at.gram de V sunt ieșiți din U.K. la 250° C, respectiv 0,9 at.gram la 300°C.

Pentru HPA depuși pe cele trei suporturi se folosește același procedeu de calcul, cu deosebirea că se scade aria corespunzătoare suportului pentru a calcula aciditatea corespunzătoare substanței active depuse pe suport. Și în acest caz se ia ca referință x%HPM/suport calcinat la 150°C considerând că la această temperatură protonii apei de constituție sunt prezenți în număr de 3.

Existența celor 3, respectiv 4 maxime poate fi explicată fie prin afinități diferite ale protonului față de atomii de oxigen din U.K., de unde derivă energii de adsorbție diferite a NBA pe centrul Brønsted respectivi, fie prin formarea la desorbție a 3-4 produși de reacție preponderenți, în funcție de temperatura de desorbție. În orice variantă, trebuie să existe un maxim al desorbției care în toate cazurile, atât pentru HPA puri cât și pentru cei depuși pe suport, corespunde cu picul din mijloc, care are cea mai mare înălțime.

Din date de literatură și determinări de aciditate pe săruri de cesiu, amoniu și potasiu [265] rezultă că există o corespondență a maximelor de desorbție și tăria legăturilor formate între amină și centrul acizilor.

Pentru HPA puri, comparația ariile celor 3 picuri, fiecare cu cel corespondent, conduce la concluzia că în cazul HPVVM 250 ultimul maxim este semnificativ mai mare, probabil corespunzător NBA chemosorbită mai puternic (temperatura maximului peste 300° C), iar în cazul HPM 300, al doilea maxim este mai pronunțat, la fel corespunzător moleculelor NBA mai puternic legate (temperatura de desorbție pentru maxim cca. 255° C). Cu alte cuvinte în HPM există mai multe molecule de NBA legate cu o energie medie față de HPVVM, iar în HPVVM există mai multe molecule NBA puternic legate. În ansamblu se poate spune că cei doi acizii sunt de tărie apropiate, HPVVM este ceva mai tare, îndeosebi la temperaturi joase. Această observație este în acord cu concluziile din [221] și contrazice afirmațiile că tăria acidă scade prin înlocuirea molibdenului cu vanadiu [104].

În ceea ce privește localizarea preferențială a centrilor acizilor, se cunoaște că în soluție, centrul de protonare predominant este atomul de oxigen în punte care are o densitate electronică superioară atomilor de oxigen terminali. În HPA solizi protonii leagă unitățile Keggin vecine și atomii de oxigen terminali sunt de asemenea accesibili protonării. Totuși este general acceptat că și în cazul HPA solizi anhidri, protonii care acționează ca și contracationi sunt localizați preferențial la atomii de oxigen în punte [6].

Numărul de protoni din U.K. ale HPA depuși pe cele 3 suporturi calculat ca și la acizii puri prin adsorbția NBA, respectiv prin desorbția NBA, este prezentat în tabelul 4.14. În același tabel este prezentat numărul de protoni pentru acizii puri stabilit prin analiza termogravimetrică. Se observă valorile apropiate ale acidității obținute în cazul HPM prin cele 2 metode (analiză

termogravimetrică și titrarea prin adsorbție de NBA). În cazul HPVM diferențele între valorile acidității determinate prin cele două metode sunt semnificative, ceea ce se explică, prin expulzarea vanadiului din U.K. sub formă de VO^{2+} și substituirea protonilor în urma tratamentului termic [197, 203, 206]. Procentul de vanadiu existent sub formă de VO^{2+} crește cu temperatura și cu durata încălzirii, respectiv aciditatea scade, atât în cazul HPVM cât și HPVM depus pe suport. Așadar, se observă o descreștere a acidității cu gradul de deshidratare atât a acizilor puri, cât și depuși pe cele trei suporturi.

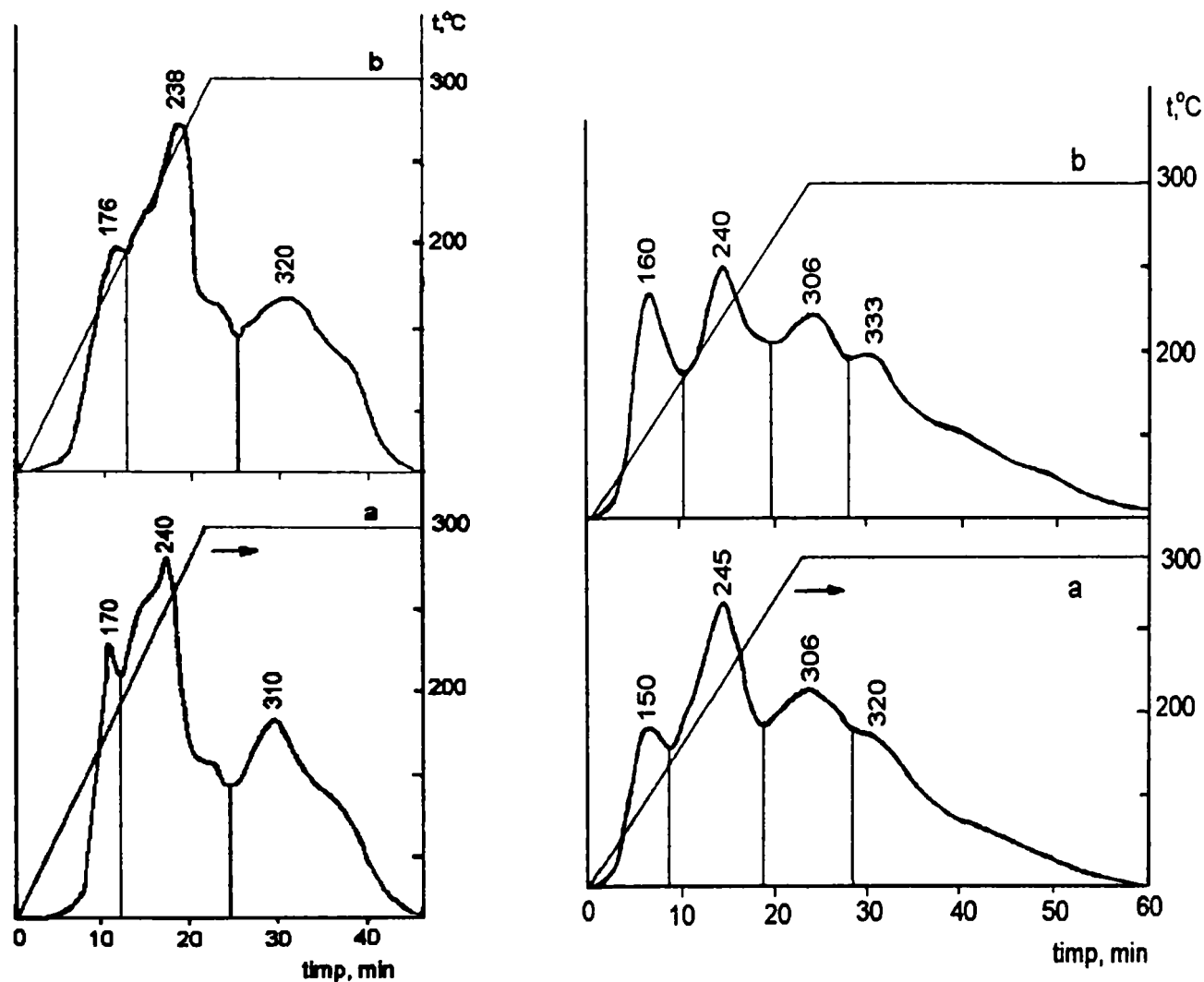


Figura 4.46 A,B. Curbele de desorbție termică ale n-butilaminei de pe HPA depuși pe suport, în intervalul de temperatură 100-350°C, la viteza de încălzire de 10°C/min: A) a-40HPM/Aerosil 270, b-40HPVM/Aerosil 270; B) a-40HPM/TiO₂ 270 și 40HPVM /TiO₂ 270

Din tabelul 4.14 se observă că interacțiunea cu suportul ajută la prezervarea funcției acide a heteropoliacizilor în special pentru probele depuse pe SiO₂. În schimb, depunerea HPA pe TiO₂ duce la micșorarea acidității, fapt care poate fi pus pe seama unei "încapsulări" a polianionului, altfel spus reținerea polianionului în porii suportului ca urmare a unor interacțiuni de natură

electronică dintre UK și TiO₂. Această explicație a fost dată în cazul depunerii HPA pe cărbune activ, fenomenul fiind de altfel observat frecvent la metale depuse pe suport [27].

Tabel 4.14 Aciditatea Brønsted a HPM și HPVM puri și depuși pe suport, în stare hidratată și anhidră.

Proba	Compusul hidratat	H ⁺ */UK	Compusul anhidru**	H ⁺ /U.K.	
				Prin adsorbție***	Prin desorbție
HPM	H ₃ PM · 12,5 H ₂ O	2,94	H ₃ PM 300	2,20	1,9
HPVM	H ₄ PVM · 13 H ₂ O	3,94	H ₄ PVM 250	3,21	2,75
			H ₄ PVM 300	2,73	2,19
			30HPM/Romsil 270	2,32	2,58
			30HPVM/Romsil 270	2,47	3,18
			30HPM/Aerosil 270	2,8	2,73
			30HPVM/Aerosil 270	2,95	3,28
			30HPM/TiO ₂ -270	1,57	2,23
			30HPVM/TiO ₂ -270	1,75	1,80

* din analiza termogravimetrică în atmosfera statică de aer, creuzet talere Pt, masă probă 300 mg, viteza de încălzire 2,5° C/min.

** compusul hidratat încălzit în aer la 250, 270 sau 300° C, timp de 2 ore în cuptor electric în atmosferă statică de aer și în microreactor înaintea adsorbției de NBA, la aceeași temperatură, 1 h, cu circulație de gaz purtător;

*** prin diferența între cantitățile de NBA introduse și cele ieșite, determinate cromatografic pe FID și TCD, la temperatura de 100° C în microreactor.

Din analiza texturală a porilor prin metoda BET rezultă că suporturile SiO₂ tip Romsil și tip Aerosil prezintă o structură mezoporoasă, pe când TiO₂ are un procent important de micropori. Acest fapt ar putea fi o altă explicație a scăderii acidității la depunerea pe un suport microporos (TiO₂), știut fiind că mezoporii suporturilor au un efect pozitiv asupra HPA datorită interacțiunii mai slabe cu pereții porilor comparativ cu suporturile microporoase [29].

În concluzie se poate afirma că cei doi acizi HPM și HPVM sunt de țării acide apropiate, iar prin depunerea lor pe cele două tipuri de suport SiO₂ (tip Romsil, respectiv Aerosil), aciditatea scade puțin sau se menține în apropierea valorilor HPA puri în cel de al doilea caz Depunerea celor doi HPA pe TiO₂ duce la o scădere mai accentuată a acidității, îndeosebi în cazul HPVM datorită texturii interne suportului.

**ACTIVITATEA ȘI SELECTIVITATEA CATALIZATORILOR DE TIP
HETEROPOLIACIZI DEPUȘI PE SUPORT ÎN FUNCȚIE DE
INTERACȚIUNEA SUPORT-CATALIZATOR**

5.1 Introducere

Heteropoliacizii cu structura Keggin pot fi folosiți pentru proiectarea moleculară a catalizatorilor, descrierea la nivel molecular a reacțiilor catalitice și modelarea “clusterilor” formați din catalizatorii oxidici micști. De asemenea, heteropoliacizii pot fi modele pentru catalizatorii oxidici depuși pe suport, deoarece pot fi considerați atât “clusteri” oxidici cu compoziție și nuclearitate controlată cât și precursori pentru o fază oxidică depusă după descompunerea termică.

Reacțiile de oxidare a acestor catalizatori se desfășoară după un mecanism redox Mars-van Krevelen, în două etape specifice: etapa de reducere a catalizatorului cu oxidarea concomitentă a reactantului cu oxigen din rețeaua catalizatorului și respectiv, etapa de reoxidare a catalizatorului cu oxigen din faza gazoasă.

Studiul cineticii celor două etape se poate face separat prin:

- tehnica reacției în pulsuri, când procesele sunt urmărite prin analiza gaz-cromatografică a produșilor de reacție după fiecare puls;
- prin urmărirea modificării unor caracteristici ale catalizatorului în funcție de gradul de reducere, respectiv de gradul de reoxidare.

Având în vedere modificările în spectrele electronice datorate variației stării redox a HPC, urmărirea avansării reacțiilor de reducere/reoxidare a catalizatorilor prin creșterea/scăderea intensității benzii IVCT din spectrele UV-VIZ (DRS) permite studiul cineticii acestor procese și concomitent a modificărilor în starea de oxidare a catalizatorilor

Pentru a studia interacțiunea care apare la interfața suport – catalizator și pentru studiul cineticii redox și evaluării proprietăților redox se utilizează adesea anumite reacții test, ca de exemplu: conversia alcoolilor inferiori, oxidarea CO, H₂, metan, etc.

Reacția de conversie a etanolului poate fi privită din două perspective. Astfel mulți cercetători o folosește ca reacție pentru determinarea proprietăților acide sau redox a diferiților catalizatori (reacție test), dar prezintă și o importanță practică, din punct de vedere al industriei chimice.

Din studiile de literatură rezultă că pentru reacția de conversie a etanolului s-au utilizat diverse sisteme oxidice în rol de catalizatori. Oxidarea Et-OH pe CuO și CuO/Al₂O₃ duce la obținerea ca produși de reacție a acetaldehidei și CO₂ [269] iar utilizarea sistemului de oxizi micști CuO+ZnO are ca produși de reacție acetaldehida și acetatul de etil [270]. Sistemul oxidic Mo-Sn promovat cu cesiu catalizează reacția de oxidehidrogenare a Et-OH, principalul produs de reacție fiind acidul acetic [271]. L.G. Appel ș.a. [272] au testat o gamă largă de catalizatori de tipul Pd/NiO/CeO₂ depuși pe Al₂O₃ în diferite concentrații. având ca produși de reacție, acetaldehida, acid acetic, acetat de etil și CO_x. Heteropoliacizii din sistemul H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO₄₀ (x=0,1,2,3) utilizați în reacția de conversie a Et-OH au condus la următorii produși de reacție: etena, eter etilic, (deshidratare pe centri acizi) și acetaldehidă (dehidrogenare pe centri redox) [165]. Haber ș.a. [273] au folosit reacția de conversie a Et-OH ca reacție test pentru studiul performanțelor catalitice ale acidului 12-wolframofosforic (HPW) depuși pe zeoliți de tip Y. Produși de reacție sunt produși de deshidratare: eter etilic

obținut la temperaturi mai joase (150-175°C), respectiv etena obținută la temperaturi mai mari (250-275°C). Incorporarea $H_3PMo_{12}O_{40}$ în membrane polimerice modifică selectivitatea produșilor de reacție: selectivitatea în acetaldehidă crește de 10 ori față de cea obținută pe HPM în stare pură. Produșii de reacție sunt aceeași ca și pentru HPM propriu-zis adică: produși de deshidratare (etenă, eter etilic) și produși de dehidrogenare (acetaldehida, CO_x) [274]. O posibilă aplicație industrială de viitor este utilizarea bioetanolului ca și combustibil auto. Reacția constă în conversia Et-OH la H_2 și CO_2 pe diferiți catalizatori metalici (Rh, Pt, Pd, Ni, Fe, etc.) și diferiți suporturi (Al_2O_3 , CeO_2 , ZnO_2) totul desfășurându-se la bordul autovehicolului [275].

În acest capitol s-a studiat pe de o parte efectul de suport la reducerea cu CO și la reoxidarea cu O_2 a heteropoliacizilor depuși pe suport prin spectroscopia UV-Viz (DRS) și pe de altă parte, influența unor suporturi asupra proprietăților catalitice (conversie, selectivitate, parametrii cinetici) ale HPM și HPVM în reacția de conversie a etanolului.

5.2 Efectul de suport la reducerea cu CO și la reoxidarea cu O₂ a heteropoliacizilor depuși pe suport prin spectroscopia UV-Viz (DRS)

Pentru evaluarea proprietăților redox și studiul cineticii redox a catalizatorilor se recomandă utilizarea unor reacții simple, așa numite reacții test, spre exemplu oxidarea CO sau H₂. S-a preferat utilizarea ca reactant a CO deoarece pe de o parte reacția de reducere a HPA este mai puțin energetică decât reducerea cu H₂ putând fi mai ușor urmărită și controlată iar pe de altă parte prezintă și alte avantaje:

- reacția de reducere a HPA cu CO este o reacție de tip suprafață fiind în concordanță cu spectroscopia DRS care este de asemenea o metodă de investigație a suprafeței solidelor [65, 238];

- reacția de oxidare a CO produce doar CO₂ fără apariția altor reacții secundare.

Studiul cineticii procesului de reducere cu CO₂ respectiv procesului de reoxidare cu O₂ a HPA se realizează prin urmărirea avansării reacțiilor respective prin modificările din spectrele electronice DRS concretizate prin creșterea sau scăderea intensității benzilor ICVT.

Verificarea experimentală a funcției KM:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (5.1)$$

unde K = coeficient corespunzător absorbție

S = coeficient corespunzător absorbție

a confirmat valabilitatea acesteia pentru o anumită lungime de undă λ , caz în care S = constantă, iar funcția KM devine: $F(R_{\infty}) = \frac{K}{S}$. Deoarece $K = \alpha c$ (α - coeficient de absorbție, c - concentrația substanței studiate) reprezentarea grafică a $F(R_{\infty})$ în funcție de concentrația c probelor absorbante este liniară, trebuie să treacă prin zero, iar panta dreptelor reprezintă coeficientul de absorbție al probei [208, 242, 276, 277].

Asemenea relații de proporționalitate liniară se regăsesc și în cazul datelor noastre experimentale, dar dependența studiată a fost între funcția KM și timp adică, durata proceselor de reducere/reoxidare la o lungime de undă constantă [239, 240]. Din măsurători de reflectanță la reducerea cu CO și H₂ a celor doi acizi HPM și HPVM s-a ales lungimea de undă 620nm, valoare la care reflectanța probelor în aer este maximă, iar cu creșterea temperaturii și durata reducerii se evidențiază o reducere maximă a valorii reflectanței la această lungime de undă. Intre intensitatea benzii IVCT situată în domeniu 550 - 800 nm al spectrului DRS exprimată în valori al funcției KM și concentrația speciilor reduse de molibden și vanadiu din HPA studiați trebuie să existe o relație de proporționalitate liniară.

Reacțiile de oxidare a CO și a H₂ pe HPA se desfășoară după un mecanism redox de tip Mars-van Krevelen, model care presupune că viteza de oxidare a reactantului este proporțională cu fracția centrilor activi în stare oxidată și cu presiunea parțială a hidrocarbunii [65, 248]. Așadar cinetica reacției de reducere cu CO este descrisă de relația Mars-van Krevelen în care în locul P_{HC} se introduce P_{CO} :

$$r = k \cdot P_{CO} \cdot (1 - \theta) \quad (5.2)$$

unde: r - viteza de reacție; k - constanta de viteză a reacției a CO; P_{CO} - presiunea parțială a CO; θ - fracția centrilor activi în stare redusă. Deoarece, P_{CO} este constantă, iar $1 - \theta = kt$, rezultă că viteza variază liniar cu timpul:

$$r = k \cdot P_{CO} \cdot k' \cdot t = k'' \cdot t \quad (5.3)$$

Prin urmare, viteza de reacție se poate calcula prin raportarea funcției KM sau a gradului de transformare α la timp.

Calculul gradului de transformare se face prin împărțirea valorilor funcțiilor $F(R)$ din spectrul UV-Viz (DRS) al probei analizate la valoarea $F(R)$ din spectrul aceleiași probe la 350°C pentru care se presupune că reducerea cu CO atinge gradul maxim (100%) la timp infinit. Pentru început se determină reflectanța probei reduse la 350°C, la timp infinit prin fitarea curbei experimentale la ecuația de forma:

$$y = y_0 + Ae^{-(x-x_0)/t} \quad (5.4)$$

unde: $y = R_\infty$, adică reflectanța probei presupusă de grosime infinită; $x = t$; y_0 este valoarea reflectanței la $x = \infty$; A și t sunt coeficienți constanți pentru care coeficientul de corelație R^2 are valoare maximă. Valoarea $F(R_\infty)$ a probei la 350°C, la timp infinit, se obține din reflectanța la timp infinit y_0 prin aplicarea relației KM (vezi cap. 4.2.3). Valoarea y_0 a reflectanței la timp infinit a fost corectată prin scăderea din aceasta a valorii reflectanței la 250°C măsurată în argon și considerată ca valoare inițială a reflectanței.

Datele primare obținute pe spectrometrul UV-Vis (DRS) la lungimea de undă constantă de 620 nm constă în valori ale reflectivității probelor studiate în funcție de timp. În figurile 5.1a,b și 5.2a,b sunt prezentate curbele reflectanță - timp la $\lambda_{ct} = 620$ nm pentru cei doi HPA puri și respectiv depuși pe suport de silice în intervalul de temperatură 235-350°C.

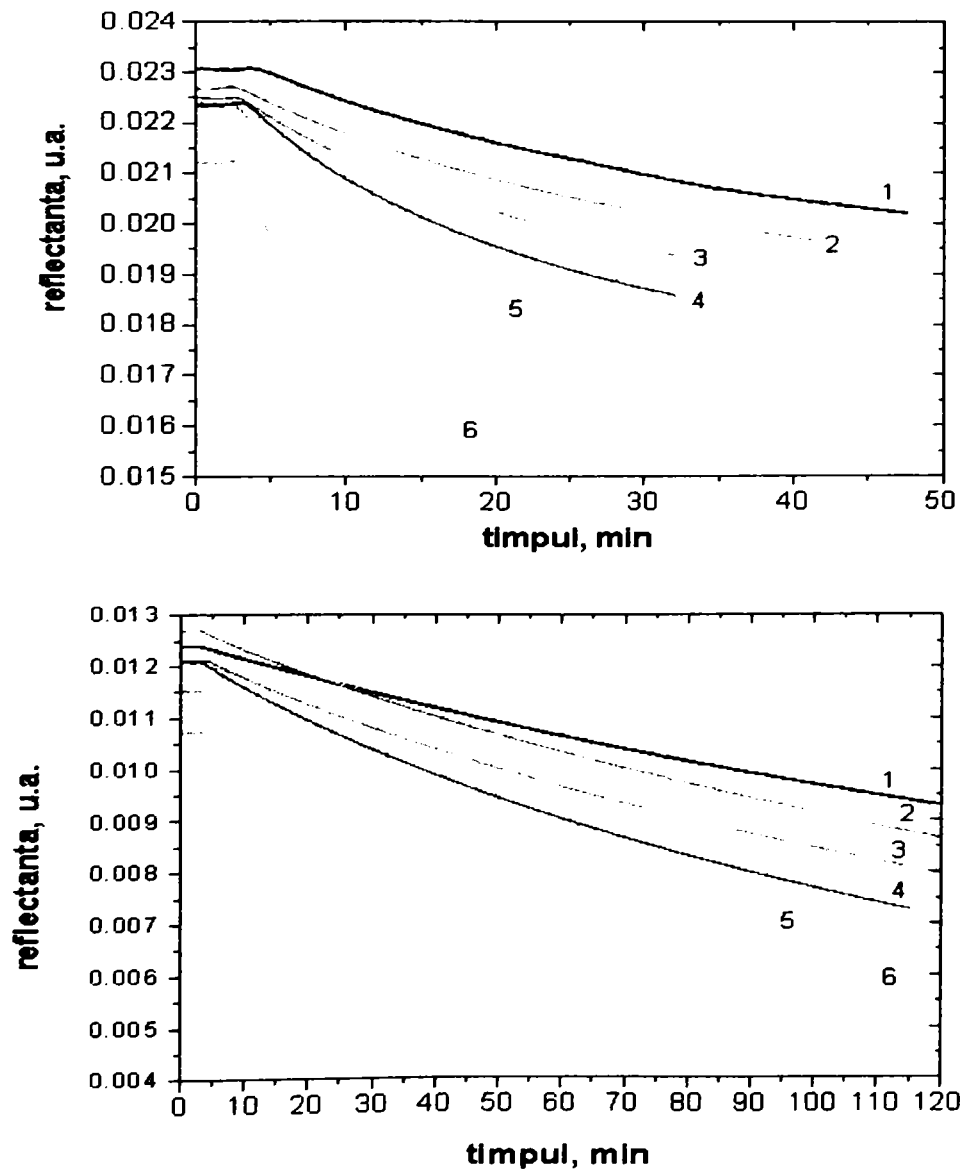


Figura 5.1 a,b: Variația reflectanței în timpul reducerii cu CO în funcție de timp și temperatură: a) HPM (1 - 235°C; 2 - 250°C; 3-265°C; 4 - 280°C; 5 - 300°C; 6 - 350°C) b) HPVM (1 - 250°C; 2 - 265°C; 3 - 280°C; 4 - 300°C; 5 - 325°C; 6 - 350°C).

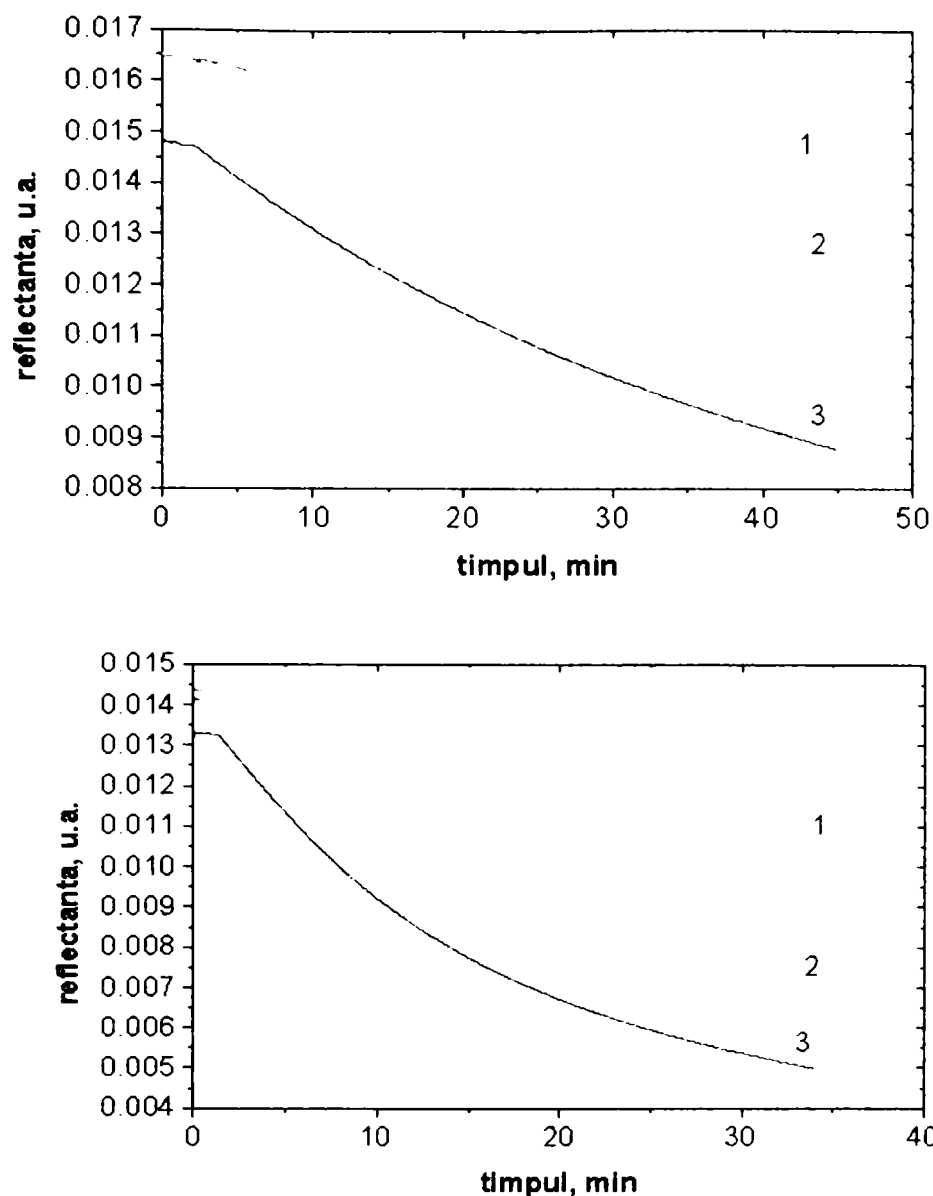


Figura 5.2 Variația reflectanței la reducerea cu CO în funcție de timp și temperatură pentru a) 30HPM/SiO₂; b) 30HPVM/SiO₂ (1- 250°C, 2- 300°C, 3- 350°C).

În cazul HPA puri se observă că HPM are valorile inițiale ale reflectanței aproape duble față de HPVM, pe când în cazul HPA depuși pe SiO₂ valorile inițiale r_i sunt apropiate. Valorile reflectanței scad cu durata procesului de reducere cu CO spre valori minime. Scăderea reflectanței se accentuează cu creșterea temperaturii, ceea ce indică un grad de reducere mai avansat la temperaturi mai mari. Se evidențiază comportări diferite ale celor doi HPA în urma depunerii pe suport și anume HPM/SiO₂ se reduce mai lent decât HPM pur, pentru atingerea aceluiași grad de reducere fiind necesară o durată dublă a procesului. În schimb HPVM/SiO₂ se reduce mai rapid decât HPVM pur, spre exemplu la 350°C, după 35 min., gradul de reducere în cazul probei depuse pe SiO₂ este de 4 ori mai mare decât pentru proba HPVM pur.

Transformarea reflectivităților în valori ale funcției $F(R)$ și reprezentarea acestora în funcție de timp arată existența unor relații lineare între aceste mărimi pe domeniul studiat al reacției de reducere cu CO a HPA (fig. 5.3 și 5.4). Din examinarea acestor reprezentări grafice se observă aceleași tendințe ale evoluției procesului de reducere în urma depunerii pe suport a HPVM. Astfel în cazul probei HPVM/SiO₂ la 350°C, după 35 min., valoarea $F(R)$ este de peste 4 ori mai mare decât pentru proba HPVM pur. În schimb, spre deosebire de evoluția valorilor reflectivităților, pentru HPM/SiO₂ valorile $F(R)$ sunt aproximativ egale cu cele ale

HPM pur sau chiar mai mari la 350°C pentru un anumit moment al desfășurării procesului de reducere.

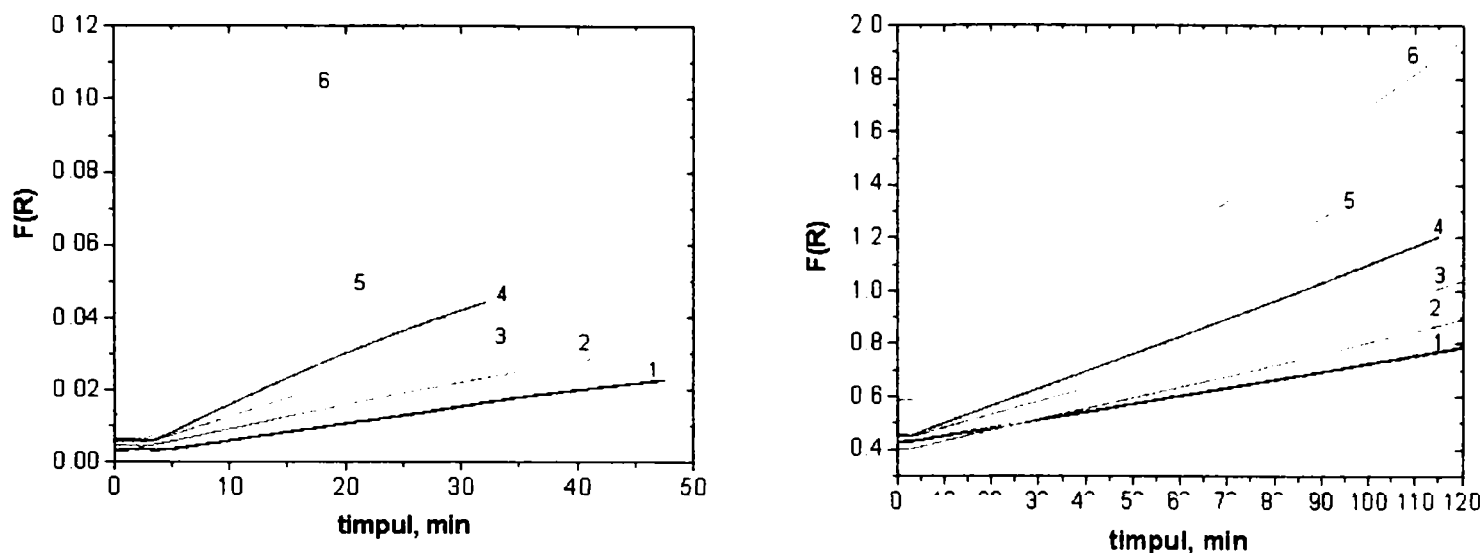


Figura 5.3 Variația valorilor funcției KM la reducerea cu CO în funcție de timp și temperatură pentru: a) HPM; b) HPVM (la temperaturile din fig. 5.1).

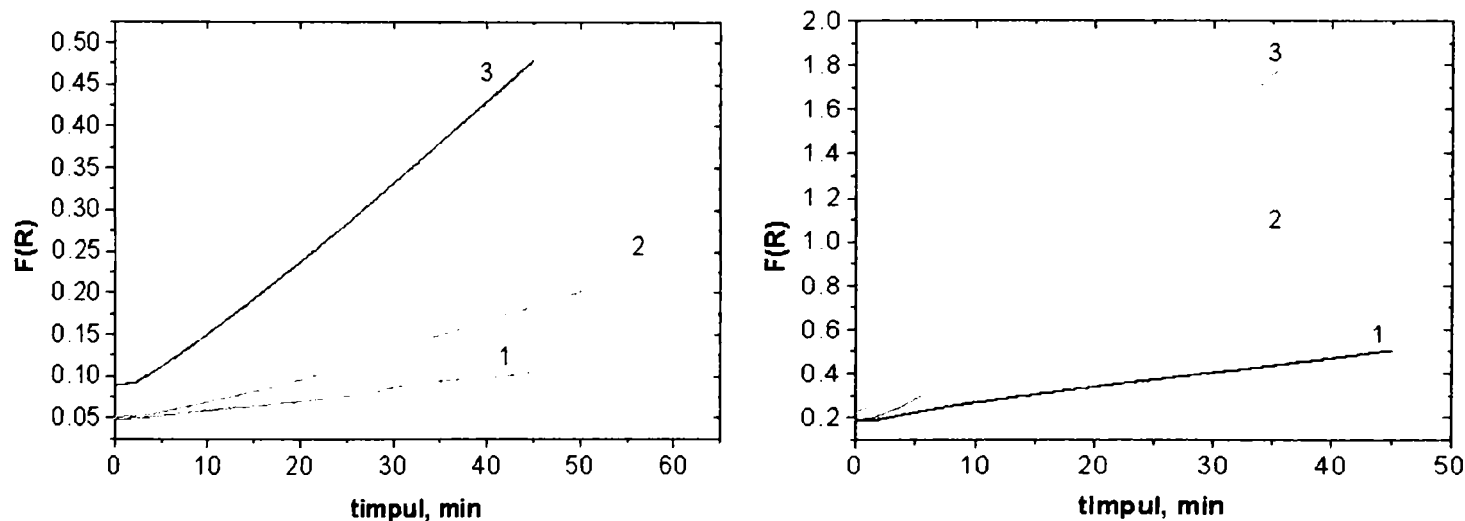


Figura 5.4 Reprezentarea grafică a variației valorilor FKM în timpul reducerii cu CO în funcție de timp și temperatură: a) 30HPM/SiO₂; b) 30HPVM/SiO₂ (1- 250°C, 2- 300°C, 3- 350°C).

În urma procesului de reoxidare cu O₂ se obțin curbe ale reflectanței în funcție de timp și temperatură conform figurilor 5.5 și 5.6. Procesul de reoxidare se desfășoară cu viteză mare la început ca apoi să descrească progresiv și în final viteza este foarte mică, aproape liniară. Se poate spune că are loc o reoxidare rapidă a straturilor superficiale ale HPA și apoi o reoxidare din ce în ce mai lentă a straturilor din profunzime ale solidului în funcție de viteza de difuzie a oxigenului. O altă explicație poate fi faptul că după completarea vacanțelor de oxigen și reoxidarea Mo⁵⁺ și V⁴⁺ primele straturi de la suprafață pot acționa ca o barieră față de ionii de oxigen de la interfața solid mediu de reacție. Ca o primă observație, din examinarea pantelor

porțiunilor liniare din primele 5-10 minute ale curbelor de reoxidare se poate spune că vitezele de reoxidare pentru HPA depuși pe SiO_2 sunt superioare față de HPA puri, ceea ce va rezulta din calculul ulterior al vitezelor de reacție.

În urma transformării curbelor reflectanță funcție de timp în curbe ale funcției KM în funcție de timp pentru procesul de reoxidare se obțin curbe cu alură asemănătoare de tip imagine în oglindă și nu forme liniare ca în cazul reducerii cu CO (figurile 5.7 și 5.8)

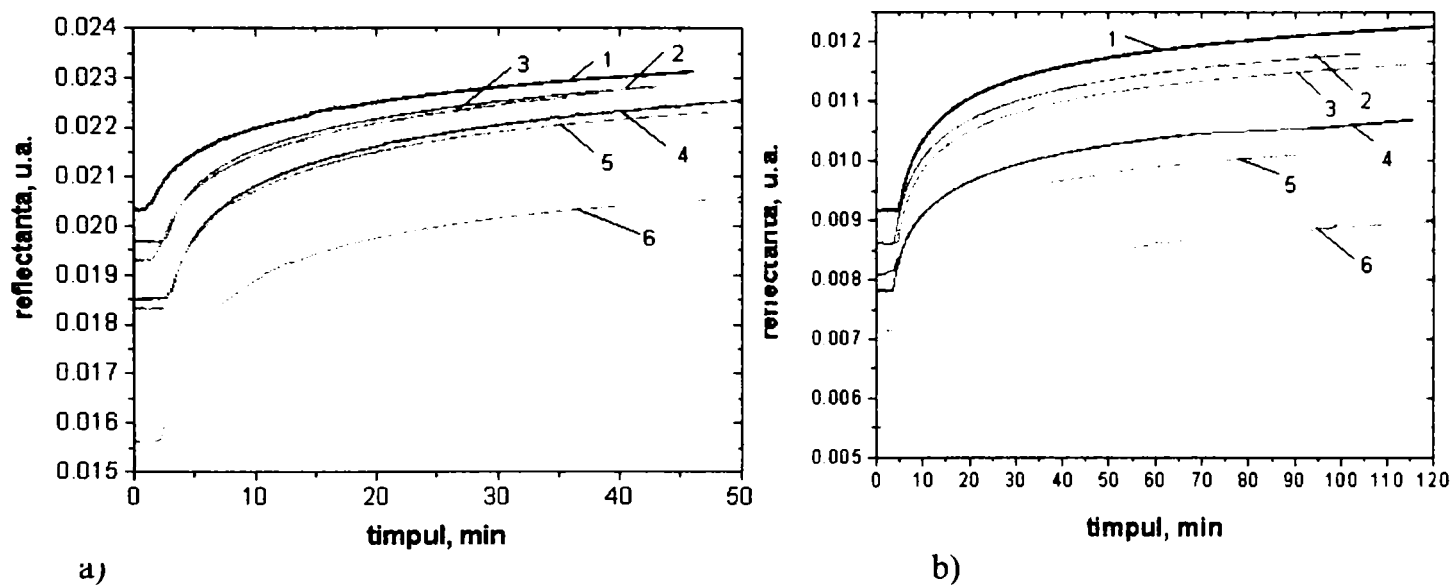


Figura 5.5 Variația reflectanței la reoxidarea cu O_2 în funcție de timp și temperatură pentru a) HPM; b) HPVM (la temperaturile din fig. 5.1).

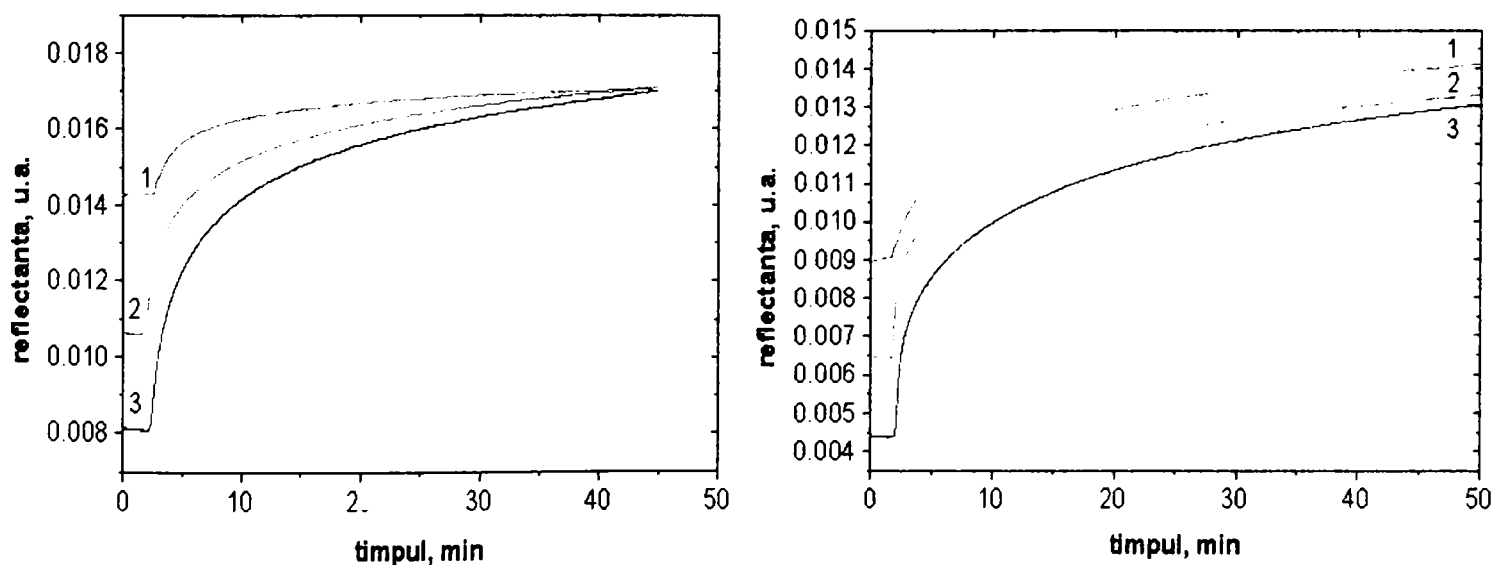


Figura 5.6 Variația reflectanței la reoxidarea cu O_2 în funcție de timp și temperatură pentru a) $30\text{HPM}/\text{SiO}_2$; b) $30\text{HPVM}/\text{SiO}_2$ (1- 250°C , 2- 300°C , 3- 350°C).

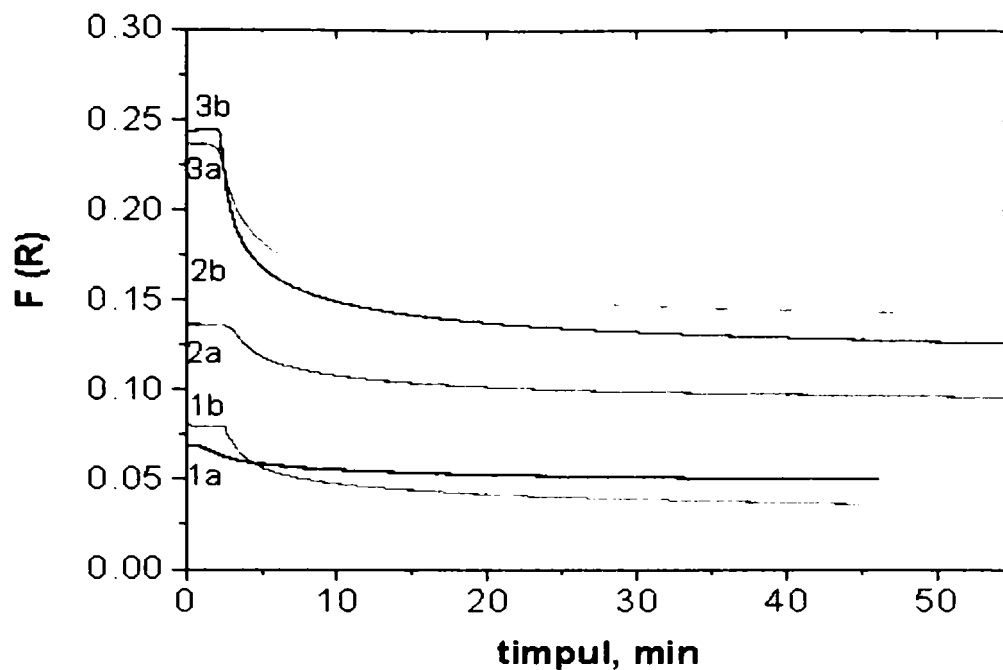


Figura 5.7 Variația valorilor funcției KM la reoxidarea cu O₂ în funcție de timp și temperatură: a) HPM; b) 30HPM/SiO₂ (1- 250°C, 2- 300°C, 3- 350°C).

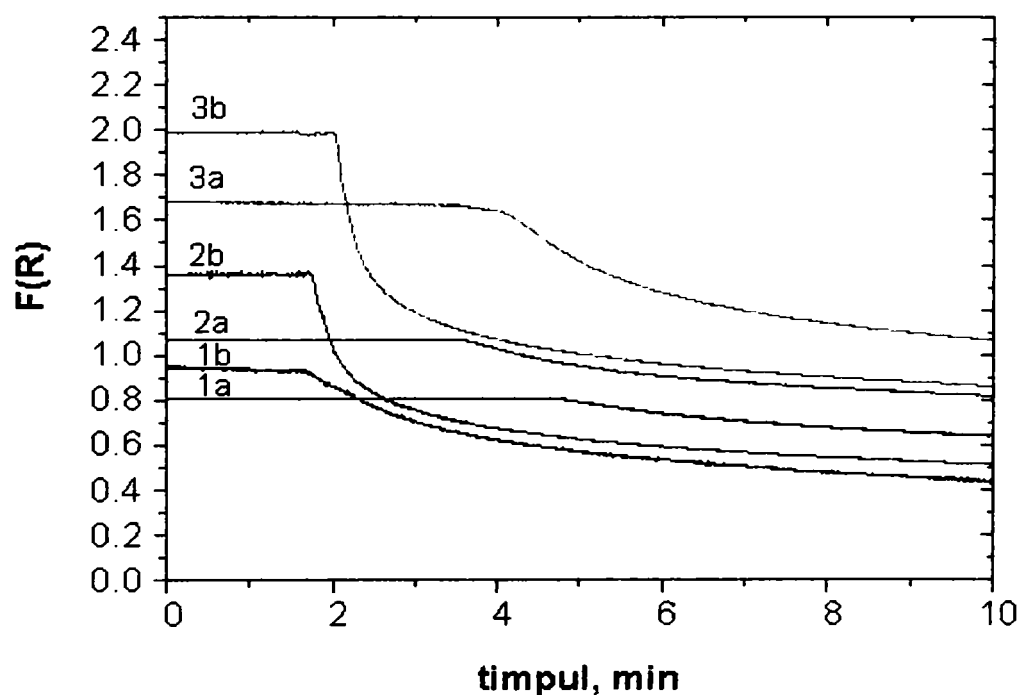


Figura 5.8 Variația valorilor funcției KM la reoxidarea cu O₂ în funcție de timp și temperatură : a) HPVM; b) 30HPVM/SiO₂ (1- 250°C, 2- 300°C, 3- 350°C).

Observațiile făcute asupra curbelor reflectanță în funcție de timp sunt valabile și pentru curbele funcției KM în funcție de timp și anume, pe prima porțiune liniară a curbelor se evidențiază o accelerare a procesului de reoxidare pentru probele depuse pe SiO₂, comparativ cu probele nedepuse pe suport.

Calcularea vitezelor de reacție în cazul procesului de reducere este simplă, dată fiind dependența liniară a funcției $F(R)$ de timp. Viteza de reacție în acest caz este chiar panta dreptei, pe când în cazul procesului de reoxidare nu s-a găsit nici o ecuație potrivită de tip ordin de reacție sau difuzie care să coreleze datele experimentale. Parametrii cinetici ai

procesului de reoxidare au fost calculați cu aceeași relație 5.3 pe prima porțiune liniară a curbelor unde de asemenea viteza de reacție este panta dreptei.

Energia aparentă de activare E_a se calculează cu forma logaritmică a relației vitezei de reacție r , în care toți termenii independenți de temperatură sunt grupați în factorul preexponențial A :

$$\ln r = \ln A - E/R \cdot 1/T \quad (5.5)$$

Reprezentarea grafică a ecuației $\ln r$ în funcție de $1/T$ duce la obținerea de drepte pentru fiecare compus în parte cu panta $-E/R$ conform figurii 5.9 și 5.10.

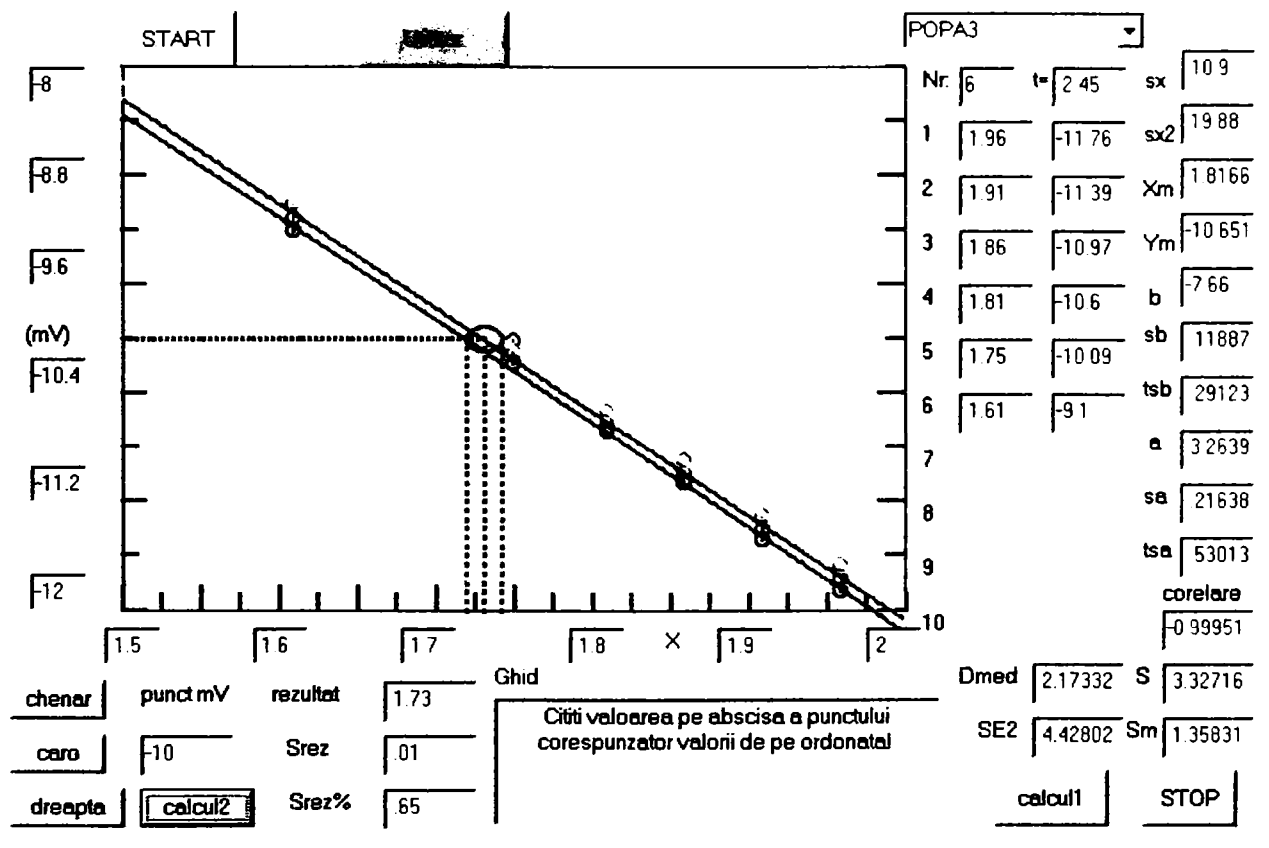


Figura 5.9 Reprezentarea grafică a $\lg r$ în funcție de $1/T$ pentru reducerea cu CO a HPM și reprezentarea intervalului de încredere

Determinarea intervalului de încredere a perechilor de valori $\lg r$, $1/T$ și a parametrilor drepte de etalonare (panta - b , ordonata la origine - a și abaterile medii pătratice sb și sa) s-au efectuat conform lucrării lui I.Julean [278]. În cazul reprezentarea grafice a $\lg r$ în funcție de $1/T$ pentru reducerea cu CO a HPM parametrii sunt: $b = -7700$; $sb = 120$; $a = 3.26$; $sa = 0.22$ și coeficient de corelare 0.9995.

Pentru procesul de reducere cu CO, rezultatele calculelor cinetice sunt prezentate în tabelul 5.1. Se observă că introducerea unui atom de vanadiu în structura Keggin a HPM prin dislocuirea unui atom de molibden conduce la micșorarea energiei de activare a reacției de reducere cu CO a compusului nou creat, HPVM (de la 61.3 kJ/mol la 34.5 kJ/mol), lucru care poate fi explicat prin rolul de rezervor de electroni al ionului V^{5+} [92, 151, 152, 279-281]. Vitezele de reacție a procesului de reducere sunt mai mari în cazul HPVM la toate temperaturile de reacție utilizate. Pentru cei doi HPA depuși pe SiO_2 se remarcă o creștere semnificativă a vitezelor de reacție a procesului în comparație cu HPA puri la toate

temperaturile utilizate. Cea mai mare creștere a vitezei de reacție are loc pentru 30HPVM/SiO₂ și anume, la 350°C este de 112 ori mai mare decât viteza de reacție a HPVM pur la aceeași temperatură. În cazul HPM, creșterea vitezei de reacție în cazul depunerii pe SiO₂ este de 80-87 de ori mai mare în funcție de temperatura de reacție (Figura 5.11)

Prin depunerea pe suport, energia de activare a HPM scade puțin de la 61.3 kJ/mol la 60.4 kJ/mol, în schimb E_a a HPVM/SiO₂ crește la 52.7 kJ/mol de la 34.5 kJ/mol pentru HPVM pur.

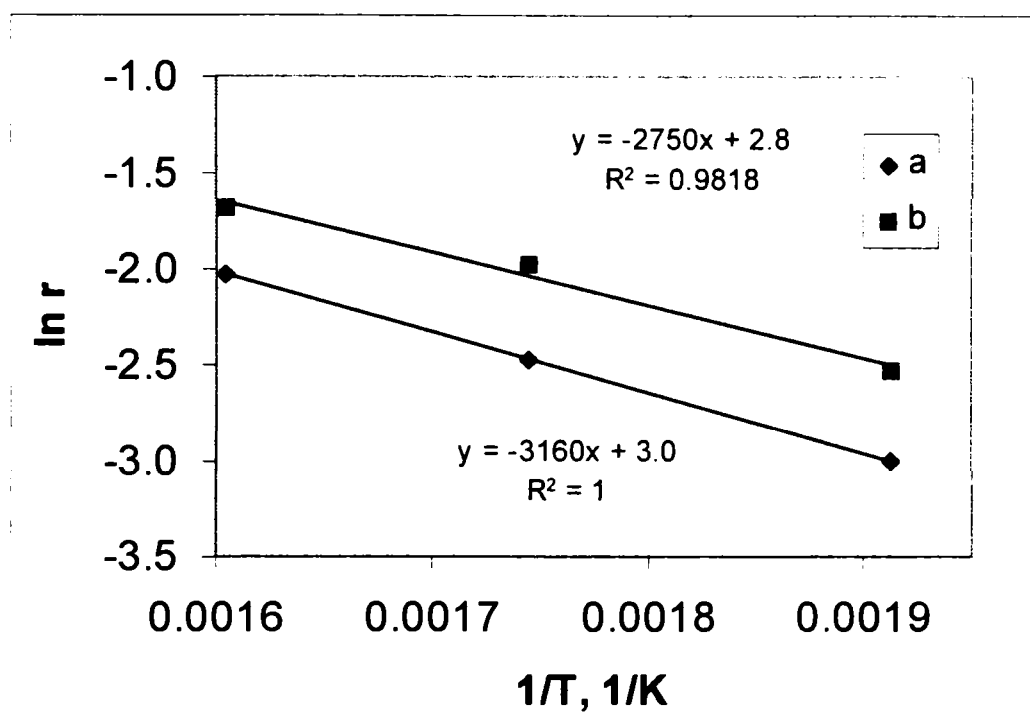


Figura 5.10 Rețeaua grafică a lg r în funcție de 1/T pentru reducerea cu CO a 30HPM/SiO₂ (a) și respectiv reducerea 30HPVM/SiO₂ (b)

Pentru dreapta a parametrii sunt: b = - 3160; sb = 40; a = 3.0; sa = 0.09 și coeficient de corelare 1, iar pentru dreapta b sunt: b = - 2750; sb = 400; a = 2.8; sa = 0.73 și coeficient de corelare 0.9818

Pentru procesul de reoxidare cu O₂, reprezentarea grafică a ecuației ln r în funcție de 1/T duce de asemenea ca în cazul procesului de reducere cu CO, la drepte cu panta -E/R. Pentru HPVM se constată o anomalie în variația ln r funcție de 1/T: în intervalul de temperatură 280-300°C apare o discontinuitate a dreptelor respective, cu translatarea spre valori mai mici ale ln r a segmentului dreptei, corespunzător temperaturilor mai înalte. În acest interval de temperatură, HPVM suferă o modificare de structură de la structura tetragonală la structura cubică. Pantele celor două segmente rezultate sunt puțin diferite, prin urmare rezultă două energii de activare, una pentru domeniul 250-280°C, iar cealaltă pentru domeniul 300-350°C cu valori foarte apropiate. Reducerea V⁵⁺ la V⁴⁺ favorizează ieșirea vanadiului din unitatea Keggin simultan cu trecerea de la structura tetragonală la structura cubică la temperaturi mai joase. Așadar la temperaturi peste 280°C se vor reoxida probe cu structura cubică cu o suprafață specifică mai mică, iar constantele de viteză vor fi mai mici decât dacă structura ar fi rămas neschimbată, fapt ce explică valorile datelor experimentale.

Tabel 5.1 Parametrii cinetici ai reacției de reducere cu CO a HPA puri și depuși pe SiO₂ calculați cu relația (5.5)

Proba	Temperatura, °C	r, 1/s	E _a , KJ/mol	A', 1/s	R ²	Γ _{HPA/SiO₂} : Γ _{HPA}
HPM	235	7.75·10 ⁻⁶	61.3	16.65	0.9994	
	250	1.14·10 ⁻⁵				
	265	1.72·10 ⁻⁵				
	280	2.50·10 ⁻⁵				
	300	4.17·10 ⁻⁵				
	350	1.11·10 ⁻⁴				
HPVM	250	5.03·10 ⁻⁵	34.5	0.152	0.9957	
	265	6.80·10 ⁻⁵				
	280	8.25·10 ⁻⁵				
	300	1.09·10 ⁻⁴				
	325	1.44·10 ⁻⁴				
	350	1.85·10 ⁻⁴				
30HPM/ SiO ₂	250	9.95·10 ⁻⁴	60.4	20.76	1	87.3
	300	3.36·10 ⁻³				80.6
	350	9.25·10 ⁻³				83.3
30HPVM/ SiO ₂	250	2.99·10 ⁻³	52.7	15.99	0.9818	59.4
	300	1.08·10 ⁻²				99.1
	350	2.07·10 ⁻²				111.9

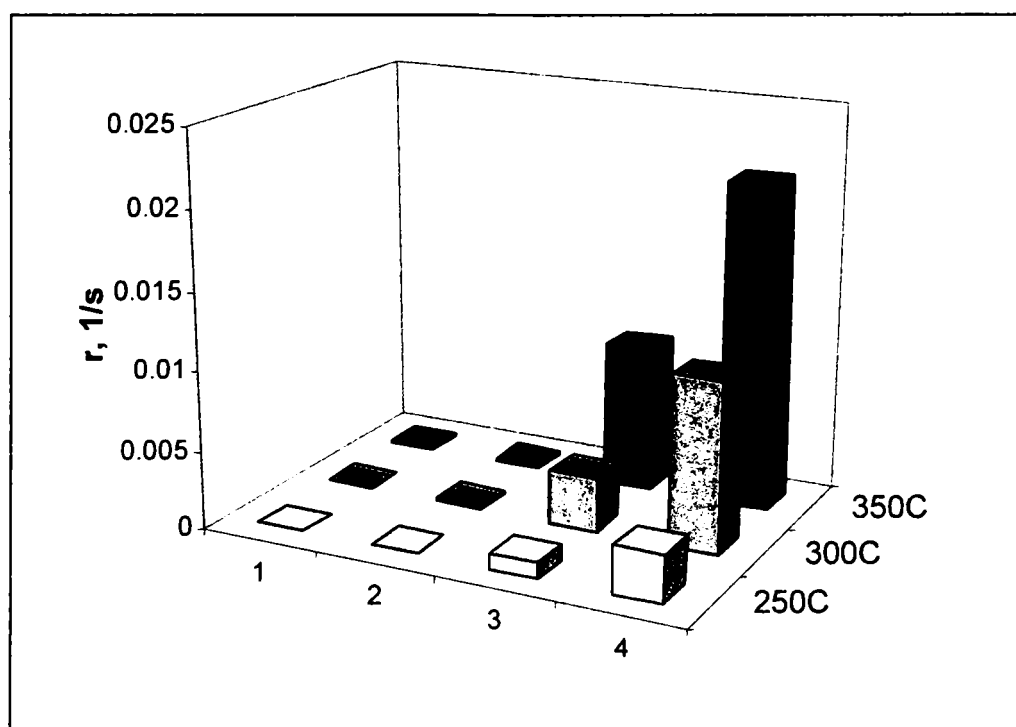


Figura 5.11 Vitezele de reacție ale procesului de reducere cu CO în funcție de temperatură pentru: 1-HPM; 2-HPVM; 3 - 30HPM/SiO₂; 4 - 30HPVM/SiO₂

Valorile energiilor aparente de activare ale reacției de reoxidare calculate din vitezele de reacție pentru porțiunea lineară a curbelor $F(R) = f(t)$ sunt mai mari pentru HPA/SiO₂ față de HPA puri. Rezultatele calculelor cinetice a parametrilor $r = F(R)/t$, E_a și termenul A' sunt prezentate în tabelul 5.2. În cazul HPA puri vitezele de reacție ale procesului de reoxidare pe porțiunea lineară a curbelor $F(R) = f(t)$, respectiv $\alpha = f(t)$ sunt de 5-15 ori mai mari decât vitezele de reacție ale procesului de reducere cu CO, pe când pentru HPA depuși pe SiO₂ raportul vitezelor de reacție ale celor două procese este de 20-80 (Tabel 5.3). Prin urmare, procesul catalitic trebuie condus în domeniul de viteze de reoxidare superioare celor de reducere pentru a se evita reducerea avansată a catalizatorilor și astfel să se preîntâmpine dezactivarea lor. Din compararea vitezelor de reacție ale procesului de reoxidare pentru HPA puri rezultă că HPVM are viteze de reacție superioare față de HPM la toate temperaturile de reacție.

Cei doi HPA depuși pe silice au viteze de reacție ale procesului de reoxidare mult superioare HPA puri cu până la 710 ori mai mari pentru 40 HPM/SiO₂ față de HPM, la temperatura de 350°C. Se evidențiază influența favorabilă a impregnării pe suport a celor doi HPA, proces în urma căruia substanța activă se dispersează foarte mult în porii suportului.

Tabel 5.2 Parametrii cinetici ai reacției de reoxidare cu O₂ ai HPA puri și depuși pe SiO₂ calculați cu relația (5.5)

Proba	Temperatura, °C	r , 1/s	E_a , KJ/mol	A' , 1/s	R^2	$\Gamma_{\text{HPA/SiO}_2} / \Gamma_{\text{HPA}}$
HPM	235	$7.40 \cdot 10^{-5}$	43.3	3.5	0.9966	
	250	$1.07 \cdot 10^{-4}$				
	265	$1.27 \cdot 10^{-4}$				
	280	$1.73 \cdot 10^{-4}$				
	300	$2.51 \cdot 10^{-4}$				
	350	$5.5 \cdot 10^{-4}$				
HPVM	250	$8.82 \cdot 10^{-4}$	58.0	592.6	0.9943	
	265	$1.34 \cdot 10^{-3}$				
	280	$1.82 \cdot 10^{-3}$				
	300	$1.46 \cdot 10^{-3}$	61.4	598.1	0.9957	
	325	$2.35 \cdot 10^{-3}$				
	350	$4.14 \cdot 10^{-3}$				
30HPM/ SiO ₂	250	$5.39 \cdot 10^{-2}$	53.12	54.6	0.9698	504
	300	$1.17 \cdot 10^{-1}$				467
	350	$3.90 \cdot 10^{-1}$				710
30HPVM/ SiO ₂	250	$5.19 \cdot 10^{-2}$	95.73	4126.6	0.9877	59
	300	$4.94 \cdot 10^{-1}$				339
	350	$1.75 \cdot 10^0$				422

Între vitezele de reacție ale celor două procese, de reducere cu CO, respectiv reoxidare cu O₂ (reacții de tip “suprafață”) ar trebui să existe o corelare liniară pentru cei doi HPA depuși pe silice și HPA puri. Din figura 5.12 se observă o corelare liniară pentru cei 4 catalizatori, la temperaturile de 300 și 350°C.

Tabel 5.3 Raportul între vitezele procesului de reoxidare și vitezele procesului de reducere pentru HPA depuși pe silice

Proba	Temperatura, °C	$\Gamma_{\text{HPA/SiO}_2 \text{ reox}} : \Gamma_{\text{HPA/SiO}_2 \text{ red}}$
30HPM/SiO ₂	250	54.2
	300	34.9
	350	42.2
30HPVM/SiO ₂	250	17.4
	300	45.8
	350	84.4

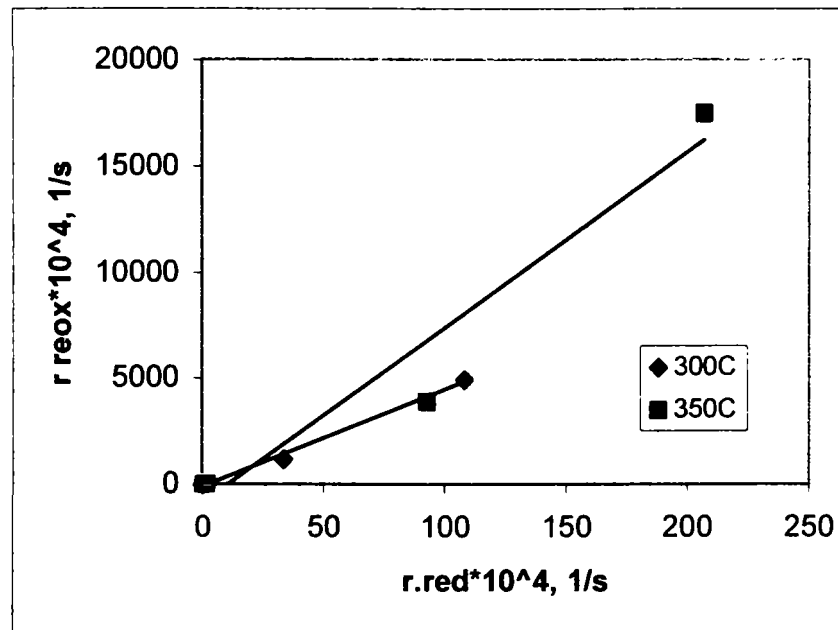


Figura 5.12 Reprezentarea grafică a corelării dintre vitezele de reacție ale proceselor de reducere cu CO și reoxidare cu O₂ la 300 și 350°C

5.3 Efectul de suport la reacția de conversie a etanolului determinat prin tehnica reacției în pulsuri

Partea experimentală

Reacția de conversie a etanolului pe heteropoliacizii puri și depuși pe diferite suporturi a fost studiată prin tehnica reacției în pulsuri (TRP). Schema bloc a instalației de laborator este prezentată în figura 4.43 (capitol 4.4) fiind de menționat că s-au utilizat două asemenea instalații care diferă prin tipul de detector al gazcromatografului, într-un caz detector FID, iar în celălalt TCD (catarometru) [282-284].

Microreactorul este construit din oțel inoxidabil, realizat în atelierele proprii, cu detaliile constructive prezentate în figura 4.44 (capitol 4.4). Cantitatea de catalizator care se poate introduce în reactor este de la cca. 100 mg la 2 g (în funcție de densitatea probei), fiind limitată de zona de temperatură constantă, în lungime de cca. 2 cm. Încălzirea este asigurată de un cuptor electric cu reglarea temperaturii comandată de un regulator de tip 1 RT96-LAEM Timișoara, care primește semnalul de temperatură de la un termocuplu Fe-Ko, montat în corpul cuptorului, în vecinătatea zonei din reactor în care se amplasează catalizatorul.

Gazcromatografele utilizate au fost de tipul CGHF 18.3 cu detector TCD și CROMATRON cu detector FID. Ambele cromatografe au fost prevăzute cu coloane cu umplutură de Porapak QS, 80-100 mesh., având lungimea de 2m și $\Phi_{int} = 4$ mm. În cazul gazcromatografului cu catarometru gazul purtător a fost argonul cu un debit de 25 cm³/min și temperatura de 160°C. Produși de reacție separați în ordinea timpilor de retenție au fost: oxid de carbon - CO, dioxid de carbon - CO₂, etena - ET, apa - H₂O, acetaldehida - ACA, alcool nereacționat - ETOL și eter etilic - ETET.

Pentru gazcromatograf cu două detectoare FID s-a folosit ca gaz purtător azotul cu un debit de 25 cm³/min. Separarea produșilor de reacție s-a efectuat cu programare de temperatură de la 40 la 160°C, la o viteză de încălzire de 24°C/min. În afara produșilor CO și CO₂ (care nu se separă pe FID) ceilalți produși de reacție s-au separat și în acest caz, în aceeași ordine ca și pe cromatograf prevăzut cu detector TCD. Se impune observația că separarea produșilor de reacție pe detectorul FID a fost mai bună decât pe TCD, fapt care de altfel a justificat folosirea în paralel a celor două cromatografe cu detectoare diferite. Semnalul preluat de la detectoare a fost înregistrat și prelucrat cu un integrator tip Thermo Separation Products - SP4400.

Înainte de testare pe instalație, probele au fost calcinate timp de 4 h la temperaturile de testare într-un cuptor electric cu mufă, în atmosferă statică de aer. Următoarea operație a fost fasonarea probelor prin presare, iar tabletele de formă cilindrică rezultate au fost sfărâmate. Prin sitare a fost sortată fracțiunea cu dimensiunile cuprinse între 0.09-0.25 mm.

Cantitatea de probă introdusă în microreactor utilizată pentru determinarea activității catalitice a fost de 500 mg pentru HPA puri, iar pentru HPA depuși pe suport a fost cuprinsă între 300 mg și 1.5 g în funcție de densitatea probelor. S-a pornit de la premiza utilizării unui volum constant de catalizator (1.5 cm²) pentru reproductibilitatea și posibilitatea corelării rezultatelor obținute. În microreactor s-a introdus inițial un strat de cuarț cu dimensiunea granulelor de 0.25 - 0.5 mm, apoi s-a introdus proba și la final reactorul a fost umplut cu un strat superior de cuarț. Înainte de fiecare experiment probele de catalizator au fost încălzite la temperatura de testare, cca 2 h, în curent de gaz purtător.

Operația de testare a activității catalitice a constat din injectarea a 6 pulsuri de etanol de câte 3 μl fiecare, la interval de 25-30 min, și analiza gazcromatografică a produșilor de reacție

după fiecare puls. Catalizatorul a fost apoi reoxidat în curent de aer, în flux continuu la temperatura de testare respectivă, până când analiza aerului la ieșire din microreactor a indicat absența CO și CO₂. Activitatea catalitică a catalizatorilor reoxidați a fost testată în aceleași condiții ca și catalizatorii proaspeți, prin injectarea a 6 pulsuri de etanol.

Testele de activitate catalitică s-au efectuat la trei temperaturi (230, 250 și 270°C) pentru toți compușii principali studiați, iar pentru HPA puri și HPA depuși pe SiO₂ (tip Romsil și Aerosil) [285, 286] și TiO₂ [287] testările s-au efectuat la 5 temperaturi (210, 230, 250, 270 și 290°C). HPA depuși pe SiC, Al₂O₃ și MgO au fost testați la 270°C.

Alegerea temperaturilor de testare s-a făcut în funcție de următoarele considerente:

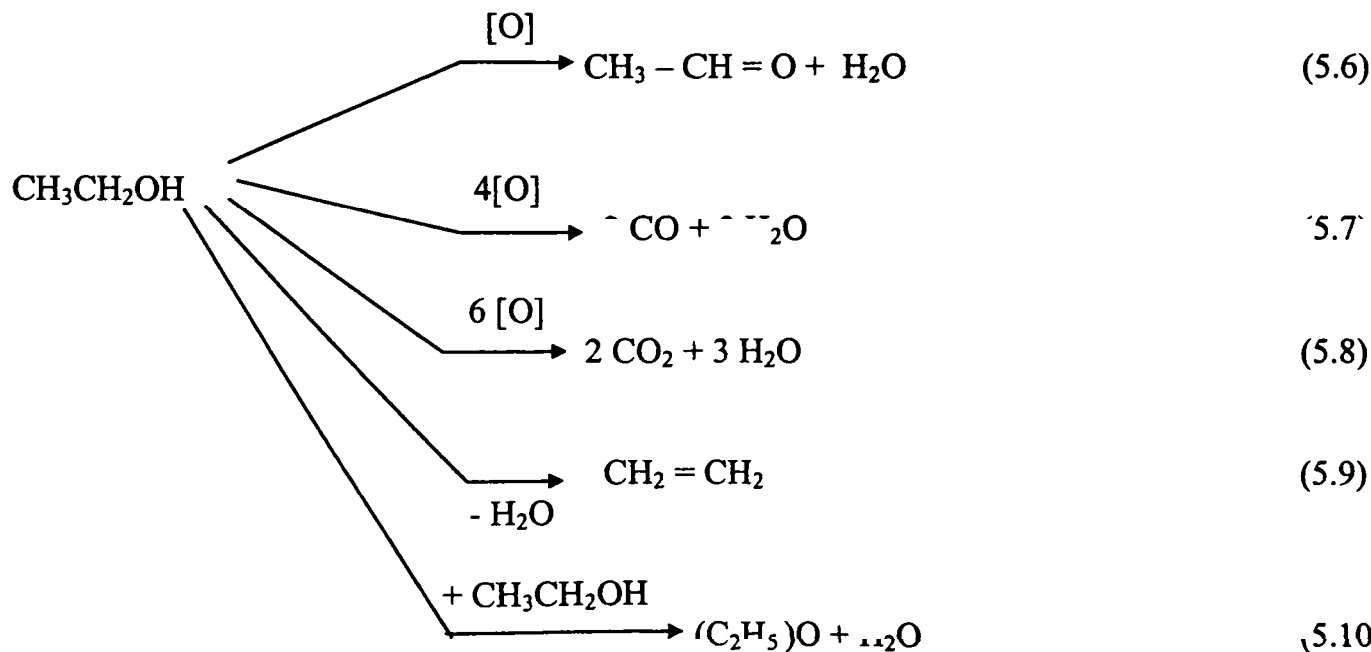
- stabilitatea termică și prezervarea structurii Keggin a HPA la aceste temperaturi;
- obținerea unor viteze de reacție suficient de mari și cu diferențe apreciabile între valorile lor la temperaturile alese pentru a asigura variații măsurabile și reproductibile;
- alegerea valorii maxime a temperaturii de testare trebuie să ia în considerare limitarea reacțiilor de oxidare totală la produși CO_x.

5.3.1 Determinarea gradului de reducere al catalizatorilor

Identificarea produșilor de reacție și determinarea lor cantitativă s-a făcut în urma interpretării cromatogramelor pentru fiecare puls de reactant, pe baza timpilor de retenție și a curbelor de calibrare pentru toate picurile din cromatogramă. Pentru fiecare produs de reacție s-au determinat experimental timpii de retenție, folosind compuși puri, iar apoi s-a procedat la confruntarea lor cu timpii de retenție din cromatogramele propriu-zise ale pulsurilor de reactant. După identificarea corespondenței fiecărui pic din cromatograme cu un anumit produs de reacție, pe baza curbelor de calibrare, s-au calculat cantitățile corespunzătoare în μmoli.

Cantitatea de etanol reacționată și consumul de oxigen din rețeaua catalizatorilor testați s-au calculat pe baza reacțiilor de oxidare și deshidratare ale etanolului. La calculul consumului de oxigen reacțiile de deshidratare nu s-au luat în calcul, deoarece în aceste cazuri nu se consumă oxigen din rețeaua catalizatorilor.

Ecuatiile corespunzătoare reacțiilor de oxidare respectiv reacții de deshidratare ale Et-OH sunt următoarele:



Conform reacțiilor de mai sus rezultă următoarea relație de calcul a Et-OH transformat prin reacții de oxidare și reacții de deshidratare pentru fiecare puls în parte:

$$\text{Et-OH}(\text{reacționat}) = \text{ALAC} + (\text{CO} + \text{CO}_2)/2 + \text{ET} + \text{ETET} \quad (5.11)$$

În majoritatea cazurilor există o diferență între cantitatea de Et-OH introdusă în reactor și cantitatea de Et-OH reacționată, aceasta fiind constituită din cantitatea de Et-OH adsorbită pe centrii activi ai catalizatorilor:

$$\text{Et-OH}_{(\text{ads})} = \text{Et-OH}_{(\text{int})} - \text{Et-OH}_{(\text{r})} \quad (5.12)$$

La calculul consumului de oxigen din rețeaua catalizatorilor s-au luat în considerare doar reacțiile cu consum de O₂, adică reacțiile de oxidare ale Et-OH:

$$\text{O}_{(\text{r})} = 1\text{ALAC} + 2\text{CO} + 3\text{CO}_2 \quad (5.13)$$

Gradul de reducere ale catalizatorilor testați a fost calculat cu relația:

$$\alpha_i = \frac{\sum \text{O}_{\text{r}(i)}}{2n} \quad (5.14)$$

unde:

O_{r(i)} - numărul de microatomi gram de oxigen scos din rețeaua catalizatorului în urma reacțiilor desfășurate pe perioada pulsului i;

ΣO_{r(i)} - cantitatea totală de oxigen scos din catalizator până la pulsul i inclusiv;

n - numărul de micromoli din HPA (pur sau depus pe suport) care se află în cantitatea de probă utilizată la testare.

Valoarea gradului de reducere obținut conform relației anterioare se înmulțește cu 2, deoarece maxim doi atomi de oxigen de tip O_b din fiecare unitate Keggin pot participa la ciclul redox reversibil. Acest fapt rezultă din studii de reducere cu H₂ și diverse substanțe organice a HPA, studii în urma cărora s-a ajuns la concluzia că la o reducere de peste 4e⁻/U.K. devine reactiv și O_t [65, 230, 280] iar la o reducere de peste 5e⁻/U.K. procesul de reducere devine ireversibil [64].

Curbele α = f(număr ordine puls) ale reducerii cu etanol a catalizatorilor puri și depuși pe suporturi sunt prezentate în figura 5.13. Valoarea maximă a gradului de reducere reversibilă la un număr infinit de pulsuri s-a determinat prin fitarea curbelor de reducere O_{r(i)} = f(număr puls) cu relația:

$$y = y_0 + Ae^{-(x-x_0)/t} \quad (5.15)$$

unde: y este O_{r(i)}, x este numărul de pulsuri, y₀ este valoarea O_{r(i)} pentru x → ∞, iar A și t sunt coeficienți constanți, la care coeficientul de corelare are valoarea maximă.

Numărul de atomi-gram de oxigen disponibil calculați considerând o reducere de 4e⁻/U.K. precum și valorile maxime ale gradului de reducere reversibil la un număr infinit de pulsuri (valoarea y₀) pentru catalizatorii testați sunt prezentate în tabelul 5.4. Cu excepția catalizatorilor HPA/TiO₂, în celelalte cazuri valorile obținute pentru y₀ prin fitarea curbelor experimentale la

270°C sunt mai mici decât numărul de atomi-gram de oxigen calculați. Pentru catalizatorii HPA/TiO₂ valorile y_0 depășesc cu până la 20% valorile calculate de oxigen disponibil, probabil datorită unor erori experimentale.

Gradele de reducere atinse după 6 pulsuri la 270°C sunt prezentate de asemenea în tabelul nr 5.4. Din analiza curbelor reducerii cu Et-OH ale HPA puri și depuși la temperatura de 270°C (figura 5.13) și din datele prezentate în tabel se observă creșterea spectaculoasă a mobilității oxigenului în urma depunerii pe suport a HPA.

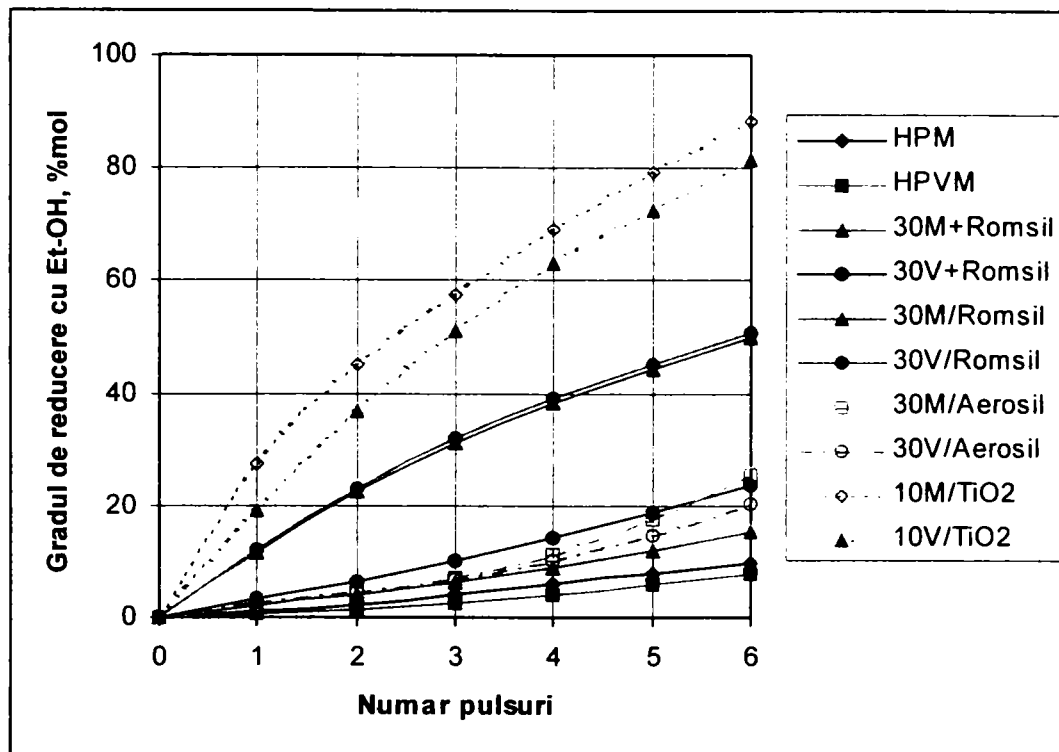


Figura 5.13 Curbele reducerii cu Et-OH ale HPA puri și depuși la temperatura de 270°C

Tabel 5.4 Gradul de reducere al HPA puri și depuși pe suport după 6 pulsuri de Et-OH la 270°C și cantitățile de oxigen disponibil: a) 2O/U.K.; b) y_0 din relația 5.15

Nr.crt.	Proba	a	b	alfa
		microatomi gram	microatomi gram	% mol
1	HPM	486	195.5	9.9
2	HPVM	496	181.2	7.8
3	30HPM+Romsil	98	61.8	15.4
4	30HPVM+Romsil	90	81.4	23.6
5	30HPM/Romsil	98	73.8	49.9
6	30HPVM/Romsil	90	69.0	50.9
7	30HPM/Aerosil	136	125.3	25.7
8	30HPVM/Aerosil	156	137.6	34.2
9	10HPM/TiO ₂	56	81.9	88.4
10	10HPVM/TiO ₂	56	69.0	81.7

Gradele de reducere cele mai mari se obțin în cazul HPA depuși pe TiO_2 , urmați de HPA depuși pe Romsil. Chiar și la amestecurile mecanice ale HPA cu Romsil se observă o creștere însemnată a gradelor de reducere față de HPA puri. Acest fapt se datorează probabil mai bunei accesibilități a moleculelor de etanol la centrul activi ai HPA în urma diluției cu suportul și implicit a creșterii dispersiei substanței active în masa probei.

Din analiza cinetică a curbelor de reducere $\alpha = f(t)$ se poate aprecia mobilitatea oxigenului din rețeaua catalizatorilor testați. Pentru aceasta este necesară transformarea curbelor $\alpha = f(\text{numărul de ordine puls})$ în curbe $\alpha = f(t)$.

Durata unui puls în condiții normale de temperatură și presiune este:

$$t_p = \frac{V_{\text{Et-OH(g)}}}{Q_{\text{gaz purtator}}} \quad (5.16)$$

Unde: $V_{\text{Et-OH(g)}}$ – volumul etanolului în stare gazoasă; $Q_{\text{gaz purtator}}$ – debit gaz purtător (cm^3/min).

Durata unui puls s-a calculat ținând cont de următoarele considerații:

- cantitatea reală de etanol introdusă a fost de $3.4 \mu\text{l/puls}$;
- masa moleculară $M_{\text{Et-OH}} = 46.1 \text{ g/mol}$;
- densitatea $\rho_{\text{Et-OH}} = 0.79 \text{ g/cm}^3$.

Rezultă că durata unui puls este:

$$t_p = \frac{58.25 \cdot 10^{-3} \cdot 22.4}{24/60} = 3.26 \text{ secunde} \quad (5.17)$$

La temperaturile de testare de 483, 503, 523, 543 și 563K și o presiune de cca 2.1 at a gazului purtător pe microreactor se obțin următoarele durate ale pulsurilor: $t_{p_{483}} = 2.75\text{s}$; $t_{p_{503}} = 2.86\text{s}$; $t_{p_{523}} = 2.97\text{s}$; $t_{p_{543}} = 3.09\text{s}$; $t_{p_{563}} = 3.20\text{s}$. Durata medie a pulsurilor este de 2.97s.

Prin reprezentarea gradului de reducere în funcție de timp se obțin curbe de tipul celor prezentate în figurile 5.14 și 5.15.

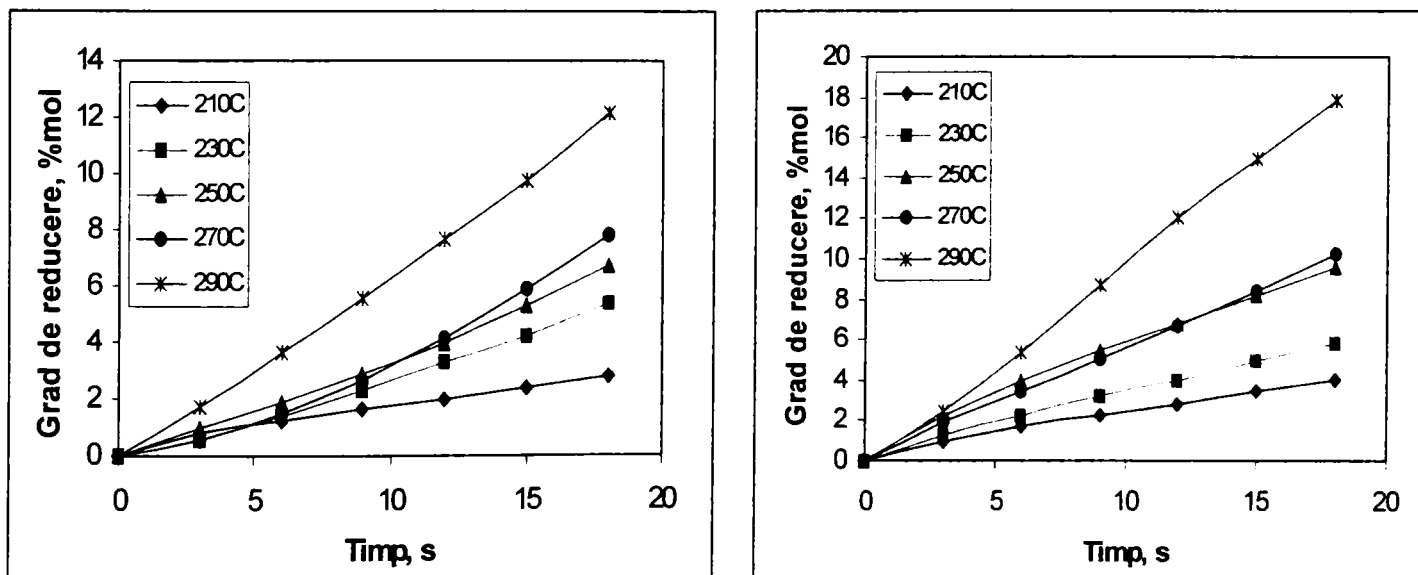


Figura 5.14 Variația gradului de reducere al HPA puri la oxidarea Et-OH în funcție de temperatură și timp: a) HPVM proaspăt; b) HPVM reoxidat

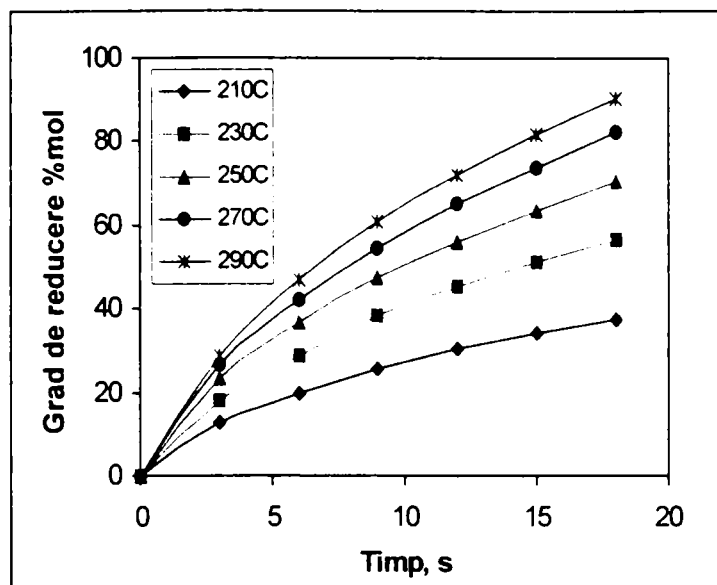
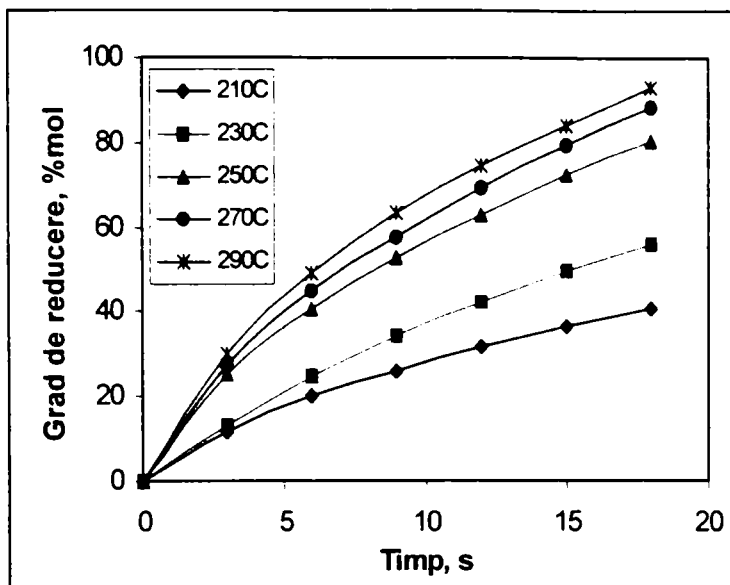


Figura 5.15 Dependența de temperatură și timp a gradului de reducere al HPA depuși pe TiO_2 la oxidarea Et-OH: a) 10HPM/ TiO_2 proaspăt; b) 10HPM/ TiO_2 reoxidat

Pentru determinarea parametrilor cinetici ai reacției de reducere cu etanol a catalizatorilor s-a utilizat relația:

$$\ln(1-\alpha) = -kt \tag{5.18}$$

unde: α - gradul de reducere corespunzător fiecărui puls (% molare), t - durata cumulată a pulsurilor pentru o anumită valoare a gradului de reducere (s) și k - constanta de viteză.

Relația corespunde tipului "ordin de reacție" care în acest caz este 1, iar dreptele obținute sunt de genul celor prezentate în figura 5.16.

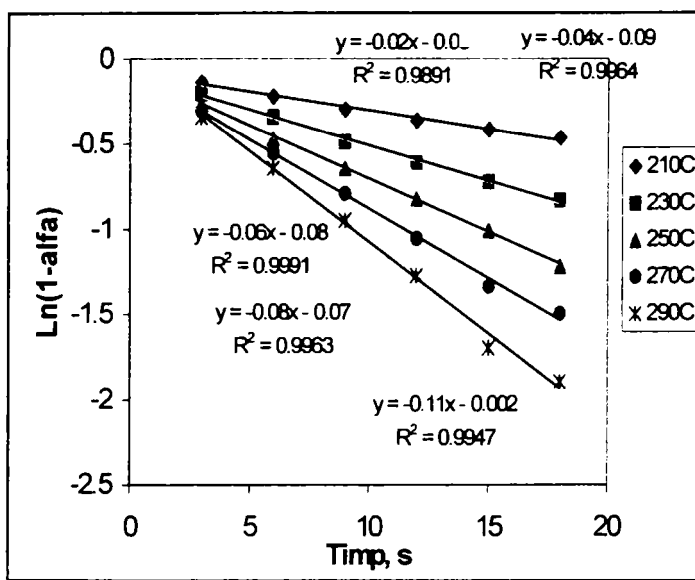
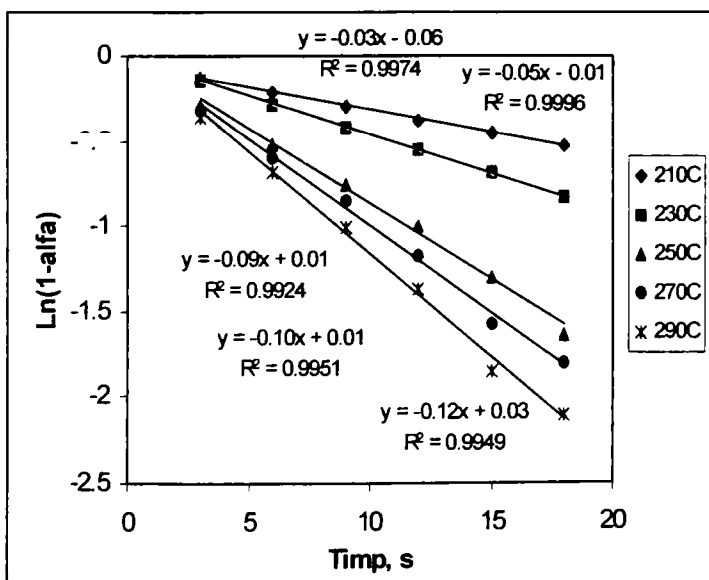


Figura 5.16 Reprezentarea grafică a relației $\ln(1-\alpha) = -kt$ pentru: a) 10HPM/ TiO_2 proaspăt; b) 10HPM/ TiO_2 reoxidat

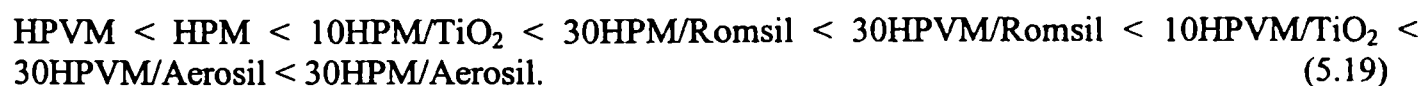
Panta dreptele de regresie astfel obținute este constanta de viteză, k. Prin utilizarea ecuației lui Arrhenius s-au calculat energiile aparente de activare și factorii preexponențiali. În tabelul 5.5 sunt prezentate valorile parametrilor cinetici ai reducerii catalizatorilor cu etanol determinate cu ecuația 5.18.

Tabel 5.5 Parametrii cinetici ai reducerii cu Et-OH a heteropoliacizilor puri și depuși pe suport

Proba	Catalizatori proaspeți					Catalizatori reoxidați			
	Temperatura	$k \cdot 10^3$	E_a	A	R	$k \cdot 10^3$	E_a	A	R
	°C	mol/s	kJ/mol	1/s		mol/s	KJ/mol	1/s	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HPM	210	2.01				2.82			
	230	3.26				3.38			
	250	7.37	35.42	$1.52 \cdot 10^1$	0.9774	6.70	31.53	$7.24 \cdot 10^0$	0.9603
	270	6.22				7.37			
	290	6.95				7.68			
HPVM	210	1.32				2.04			
	230	3.30				3.11			
	250	3.99	31.20	$5.58 \cdot 10^0$	0.9590	5.09	46.02	$1.98 \cdot 10^2$	0.9692
	270	5.04				5.89			
	290	7.45				11.50			
30HPM/ Romsil	210	16.44				21.7			
	230	14.80				17.36			
	250	24.03	52.47	$4.45 \cdot 10^3$	1	28.41	45.35	$1.84 \cdot 10^3$	0.9961
	270	37.46				39.86			
	290	126.3				108.9			
30HPVM/ Romsil	210	16.07				19.9			
	230	12.89				14.37			
	250	23.83	61.99	$3.86 \cdot 10^4$	0.9977	24.98	51.23	$7.4 \cdot 10^3$	0.9924
	270	38.58				40.08			
	290	136.5				123.1			
30HPM+ Romsil	230	2.20				3.49			
	250	5.26	86.26	$1.1 \cdot 10^6$	0.9930	8.07	79.54	$7.15 \cdot 10^5$	0.9921
	270	9.57				14.22			
30HVPM + Romsil	230	4.15				5.81			
	250	8.20	75.03	$2.79 \cdot 10^5$	0.9999	12.31	85.16	$4.37 \cdot 10^6$	0.9994
	270	15.66				26.23			
30HPM/ Aerosil	230	4.48				6.62			
	250	8.68	77.63	$5.57 \cdot 10^5$	0.9979	12.95	85.0	$4.78 \cdot 10^6$	0.9927
	270	17.77				29.9			
30HPVM/ Aerosil	230	7.24				7.66			
	250	13.94	71.09	$1.89 \cdot 10^5$	1	18.18	70.93	$2.05 \cdot 10^5$	0.9662
	270	25.48				26.71			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
10HPM/ TiO ₂	210	26.3				21.9			
	230	45.25				42.19			
	250	88.32	50.15	7.94· 10 ³	0.9729	62.9	48.09	4.06· 10 ³	0.9848
	270	101.50				111.1			
	290	119.82				112.0			
10HPVM/ TiO ₂	210	13.21				13.48			
	230	22.62				40.30			
	250	47.82	70.02	5.14· 10 ⁵	0.9923	68.7	44.86	2.02· 10 ³	0.9892
	270	97.33				68.9			
	290	119.72				88.9			

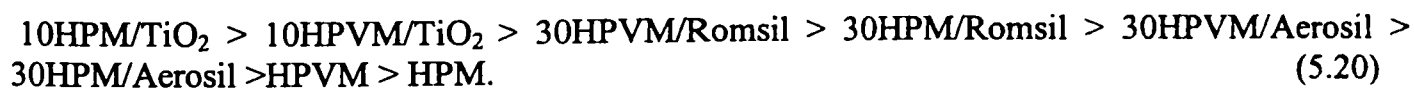
Din examinarea datelor din tabelul de mai sus se observă o creștere a energiilor aparente de activare ale procesului de reducere cu Et-OH în cazul HPA depuși pe oricare din cele 3 suporturi față de HPA puri. Creșterea energiei de activare în cazul HPA depuși ar putea fi o rezultată a interacțiunii atomilor de oxigen în punte și terminali ai unității Keggin cu grupările hidroxil de la suprafața silicei sau a dioxidului de titan, interacțiuni care duc la o cedare mai dificilă a oxigenului dinspre KU spre produșii de oxidare ai Et-OH. Așezarea heteropoliacizilor în ordinea crescătoare a E_a duce la următoarea scară descrescătoare a mobilității oxigenului din rețeaua catalizatorilor:



Constantele de viteză ale reducerii cu Et-OH variază în funcție de natura heteropoliacizilor, de tipul de suport și de temperatură conform graficului din figura 5.17.

Influența favorabilă a depunerii pe suport a heteropoliacizilor se observă cel mai bine din examinarea valorilor constantelor de viteză. La toate temperaturile de testare constantele de viteză sunt mai mari pentru HPA depuși pe cele trei suporturi, comparativ cu HPA puri. De asemenea, conform ecuației lui Arrhenius constantele de viteză cresc cu creșterea temperaturii de testare a catalizatorilor, atât pentru catalizatorii suportați cât și pentru cei nesuportați.

La temperatura de 270°C ordinea descrescătoare a constantelor de viteză este următoarea:



Cele mai mari valori ale constantelor de viteză se obțin pe catalizatorii HPA depuși pe TiO₂, dar și pe HPA depuși pe cele două sortimente de silice Romsil și Aerosil. Influența favorabilă a suporturilor asupra constantelor de viteză ar putea fi explicată printr-o mai bună accesibilitate a centrilor activi a moleculele de reactant ca urmare a unei dispersii avansate a substanței active la suprafața și în masa suporturilor.

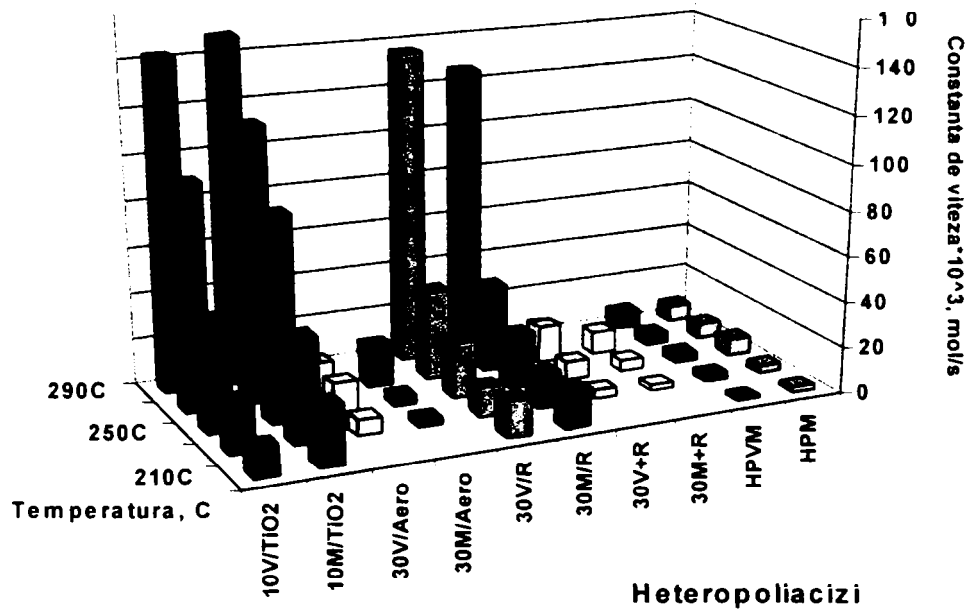


Figura 5.17 Variația vitezelor de reacție ale reducerii cu Et-OH în funcție de natura heteropoliacizilor, de tipul de suport și de temperatură

Procesul de reducere cu Et-OH a catalizatorilor studiați poate fi caracterizat și de relația de liniaritate observată între E_a și $\lg A'$, conform graficului din figura 5.18

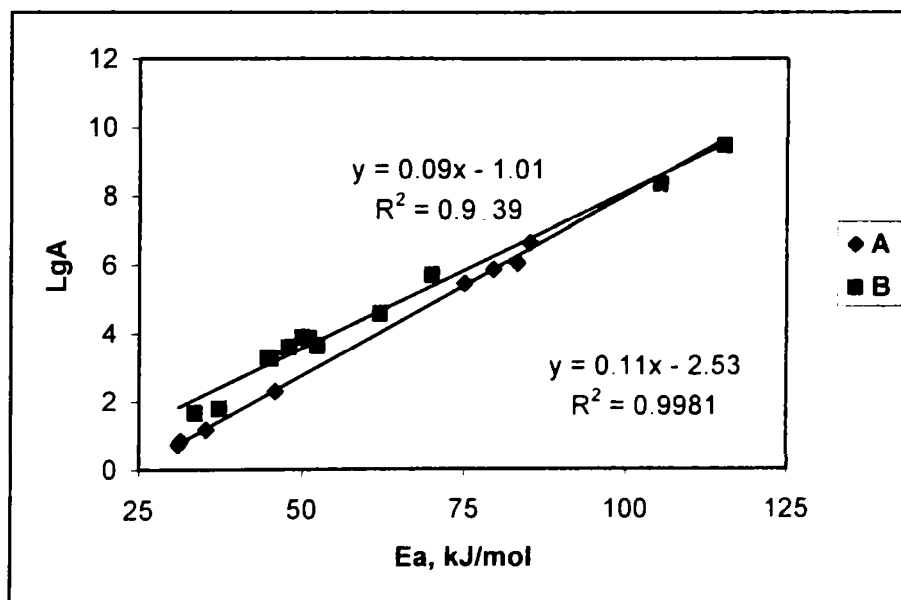


Figura 5.18 Reprezentarea grafică a $\lg A'$ în funcție de E_a cu valorile din tabelul 5.5: A - HPM, HPVM, 30HPM+Romsil, 30HPVM+Romsil proaspeți și reoxidați; B - HPA depuși pe Romsil, Aerosil, TiO_2 proaspeți și reoxidați.

Pentru dreapta A parametrii sunt: $b = 0.11$; $s_b = 0.002$; $a = 2.53$; $s_a = 0.12$ și coeficient de corelare 0.9981, iar pentru dreapta B sunt: $b = 0.09$; $s_b = 0.004$; $a = 1.01$; $s_a = 0.25$ și coeficient de corelare 0.9839.

Temperaturile izocinetice pentru cele două serii de catalizatori au următoarele valori: pentru seria A (HPM, HPVM și amestecurile lor mecanice cu Romsil, proaspeți și reoxidați) valoarea $T_i = 222^\circ\text{C}$, apropiată de limita minimă a domeniului de temperaturi utilizate la testare, iar pentru seria B (HPA depuși pe Romsil, Aerosil, TiO_2 proaspeți și reoxidați) valoarea $T_i = 299^\circ\text{C}$ depășește puțin limita maximă a domeniului de determinări cinetice (290°C).

5.3.2 Conversia etanolului

Pe parcursul reacției de reducere a catalizatorilor, cantitatea de etanol variază în funcție de natura heteropoliacizilor, de temperatură și numărul de pulsuri introduse în microreactor.

Conversia Et-OH se calculează cu formula consacrată din raportul dintre numărul de moli introduși într-un puls și numărul de moli transformați pe durata pulsului. Cantitatea de micromoli se calculează din ariile picurilor cromatografice înmulțite cu un factor de răspuns obținut din curbele de calibrare. Numărul de moli transformați este reprezentat de diferența dintre numărul de moli introduși și numărul de moli netransformați (care se regăsesc în cromatogramă printre produșii de reacție) pentru fiecare puls de reactant.

Rezultatele analizelor gaz-cromatografice au fost centralizate sub forma unor bilanțuri de materiale, în care pe lângă conversii s-au calculat selectivitățile în produși de reacție, vitezele reacțiilor de formare ale produșilor de reacție, cantitățile de etanol chemosorbite pe catalizator. Bilanțurile de materiale au fost calculate cu programul Microsoft Excel și se prezintă sub forma unor tabele conform figurii 5.19.

Evoluția conversiei Et-OH în funcție de numărul de ordine al pulsurilor prezintă curbe de genul celor din figura 5.20.

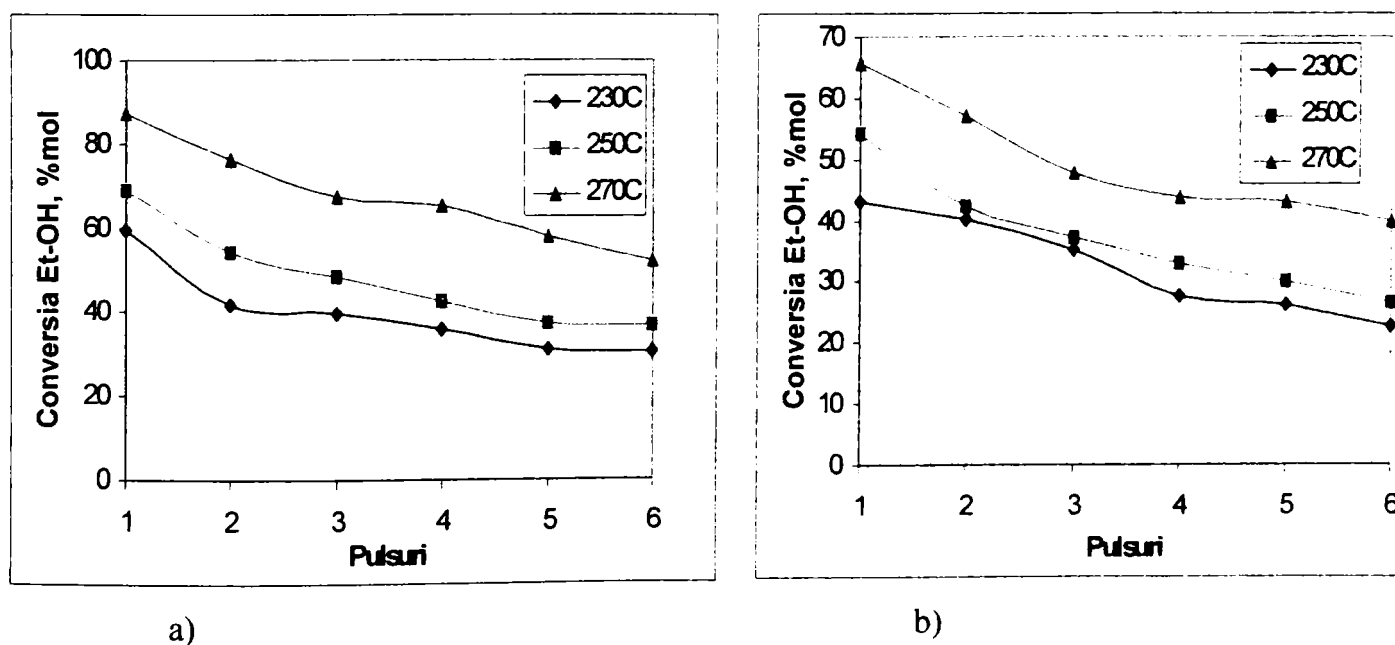


Figura 5.20 Reprezentarea grafică a conversiei Et-OH funcție de numărul de ordine al pulsurilor de reactant la temperaturile de 230, 250 și 270°C : a) HPM; b) HPVM

Nr. proba	ETOL			ETE			ALAC			ETET		
	Aria, u.a.	Micromoli	Conversia %	Aria, u.a.	Micromoli	Select., %	Aria, u.a.	Micromoli	Select., %	Aria, u.a.	Micromoli	Select., %
1	37142	0.80	98.62	1583465	23.01	45.39	54409	2.31	4.56	83500	2.55	5.02
2	369499	8.00	86.27	959274	13.94	31.43	81268	3.46	7.79	311087	9.49	21.40
3	631598	13.67	76.53	775391	11.27	38.64	98320	4.18	10.63	323234	9.86	25.06
4	753394	16.30	72.01	685452	9.96	26.91	114975	4.89	13.21	289721	8.84	23.87
5	910597	19.71	66.17	658995	9.57	28.15	145499	6.19	18.19	280620	8.56	25.17
6	991401	21.46	63.17	590980	8.59	26.45	153851	6.54	20.15	239070	7.29	22.46
Total		79.93			76.33			27.57			46.58	
Factor rãspuns	2.16 · 10 ⁻⁵			1.45 · 10 ⁻⁵			4.25 · 10 ⁻⁵			3.05 · 10 ⁻⁵		

TCD-T=250	ETOLint	Pr.Reactie	ETOLads	ETOL	ETETE	ETALAC	ETETET
Nr. proba	micromoli	micromoli	micromoli	µmoli/g's	µmoli/g's	µmoli/g's	µmoli/g's
1	58.25	28.67	29.58	39.11	32.29	3.25	3.57
2	58.25	34.88	23.37	37.73	19.56	4.85	13.32
3	58.25	38.97	19.28	35.51	15.81	5.87	13.84
4	58.25	39.99	18.26	33.24	13.98	6.86	12.40
5	58.25	44.03	14.22	34.13	13.44	8.68	12.01
6	58.25	43.88	14.37	31.47	12.05	9.18	10.23
Total	349.5	230.41	119.09				

Fig 5.19. Exemplu de calcul al bilanşului de materiale pentru conversia etanolului pe HPVVM la 250°C

Pentru cei doi HPA puri se observă o creștere a conversiei cu creșterea temperaturii, dar o scădere a conversiei Et-OH cu numărul de pulsuri.

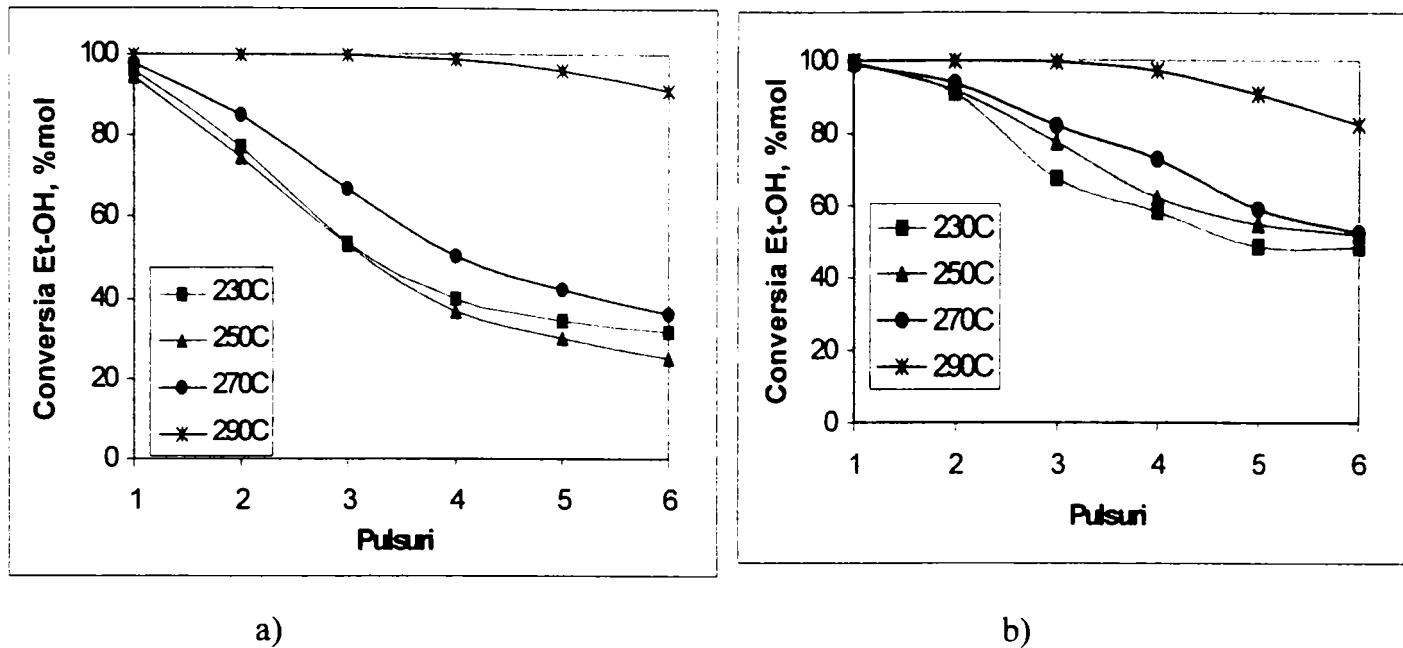


Figura 5.21 Reprezentarea grafică a conversiei Et-OH funcție de numărul de ordine al pulsurilor de reactant la temperaturile de 230, 250, 270 și 290°C pentru: a) 30HPM/Romsil; b) 30HPVM/Romsil

Valorile conversiei Et-OH pe cei doi HPA depuși pe Romsil au valori în apropiere de 100% la primul puls pentru toate temperaturile de testare. La 290°C valoarea conversiei se menține la 100% pentru primele 3 pulsuri și scade la aproximativ 90-95% la pulsul 6 (figura 5.21). Pentru HPA depuși pe TiO_2 (tip Loba Chemie) se observă valori ale conversiei apropiate de cele pentru HPA puri, aceeași tendință de creștere cu temperatura și de scădere cu numărul de pulsuri, îndeosebi pentru primele 3-4 pulsuri (figura 5.22)

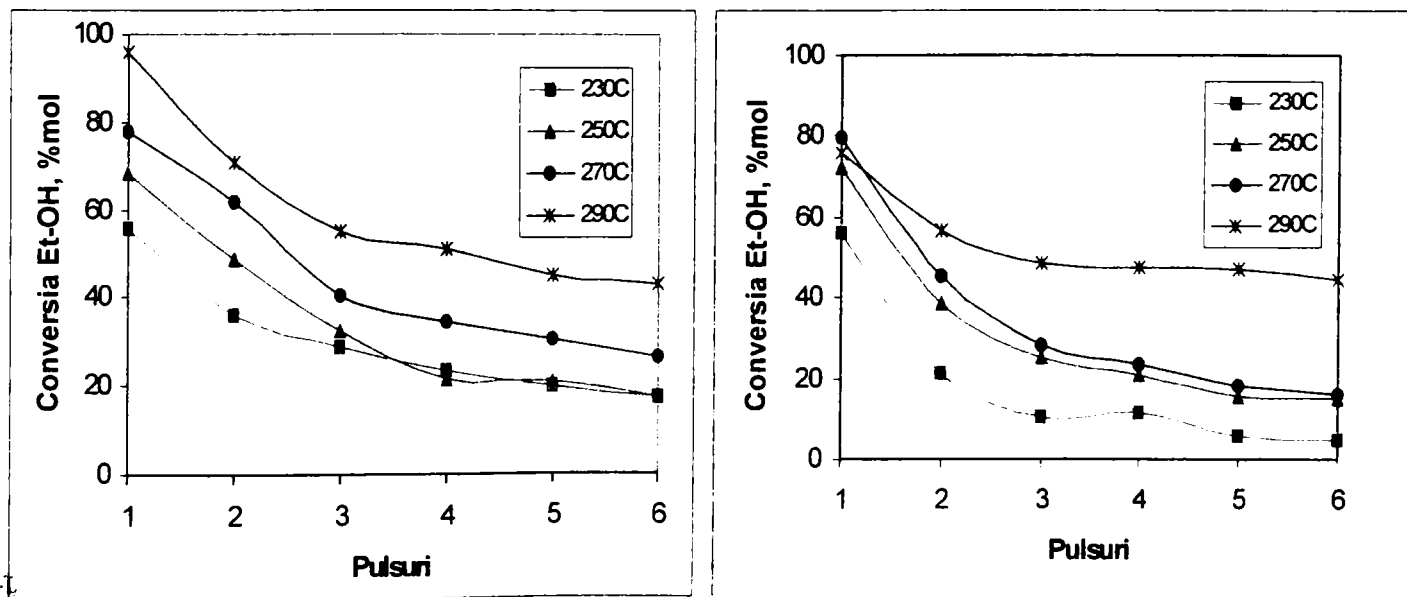


Figura 5.22 Reprezentarea grafică a conversiei Et-OH funcție de numărul de ordine al pulsurilor de reactant la temperaturile de 230, 250, 270 și 290°C pentru: a) 10HPM/ TiO_2 ; b) 10HPVM/ TiO_2 .

În schimb, cei doi HPA depuși pe Aerosil prezintă conversii de 100% la toate temperaturile de testare utilizate, și pe întreaga durată a experimentului până la pulsul 6 inclusiv. O vedere de ansamblu a variației conversiei Et-OH la 270°C în funcție de numărul de ordine al pulsurilor pentru heteropoliacizii studiați se prezintă în figura 5.23. Se remarcă valorile mari ale conversiilor pe HPA depuși pe suporturile cu suprafața specifică mare (ex: Aerosil are $S_{sp} = 235 \text{ m}^2/\text{g}$), deoarece în aceste cazuri se produce o chemosorbție puternică a etanolului care nu se desoarbe la temperatura respectivă de testare și nu se regăsește la final între produșii de reacție. Din bilanțul de materiale rezultă că la 250°C, după introducerea a 6 pulsuri (349.5 μmol) pe principalii catalizatori testați se chemosorb următoarele cantități de etanol:

- HPA puri ($S_{sp} = 4 \text{ m}^2/\text{g}$) se chemosorb 84.64 μmol pe HPM și respectiv 119.1 μmol pe HPVM;
- 30HPM/Romsil ($S_{sp} = 63.2 \text{ m}^2/\text{g}$) se chemosorb 108.96 μmol , iar pe 30HPVM/Romsil ($S_{sp} = 67.6 \text{ m}^2/\text{g}$) se chemosorb 159.45 μmol ;
- 30HPM/Aerosil ($S_{sp} = 132.5 \text{ m}^2/\text{g}$) se chemosorb 188.97 μmol , iar pe 30HPVM/Romsil ($S_{sp} = 139.8 \text{ m}^2/\text{g}$) se chemosorb 196.86 μmol ;

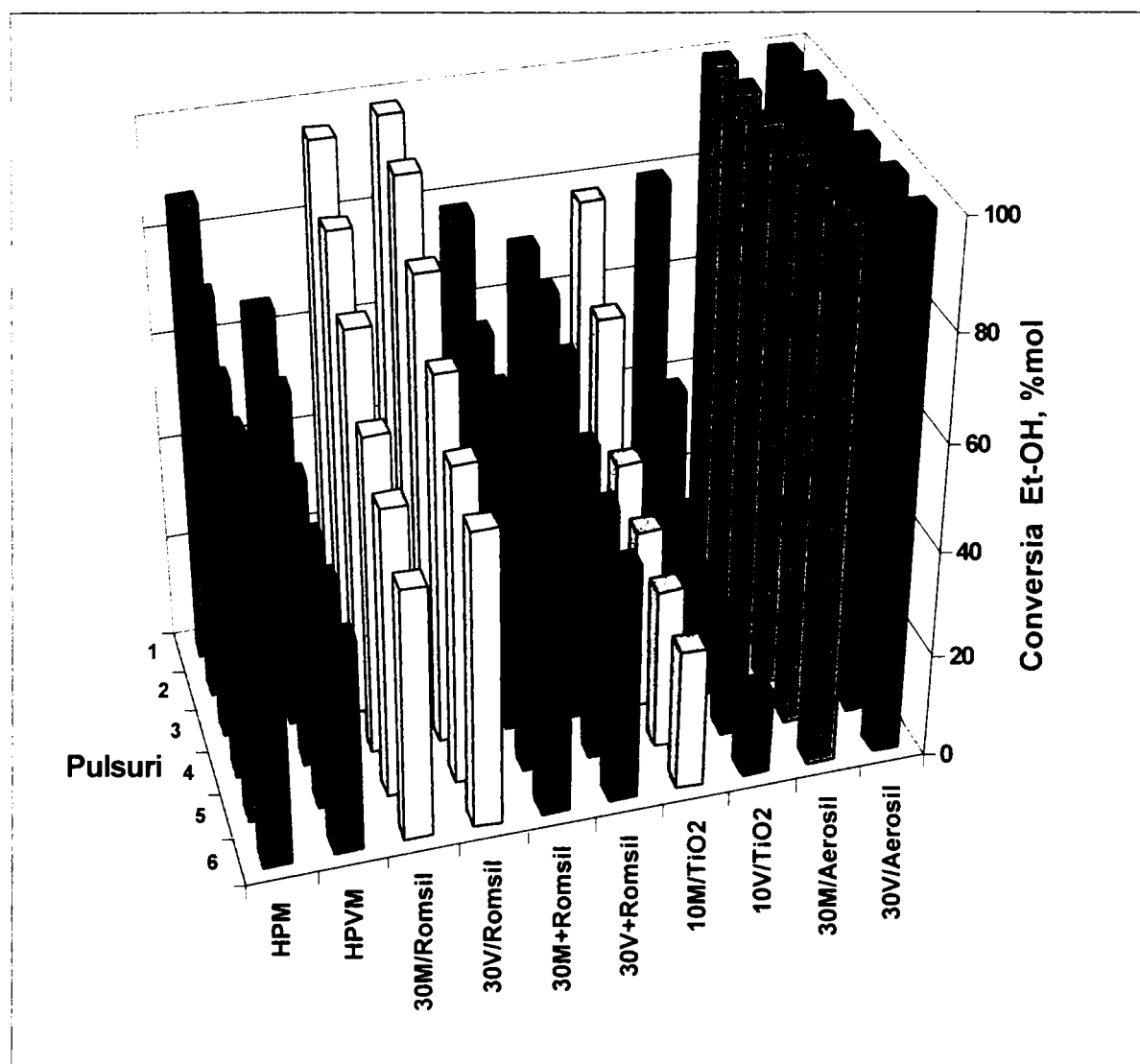


Figura 5.23 Variația conversiei Et-OH la 270°C în funcție de numărul de ordine al pulsurilor de reactant pe heteropoliacizii puri și depuși pe suport

Se poate observa o creștere a cantității de etanol adsorbită cu creșterea suprafeței specifice a catalizatorilor până la valori care depășesc 50% din cantitatea de etanol introdusă în cazul HPA depuși pe Aerosil-Degussa.

Acest lucru s-a confirmat mai evident la testarea HPA depuși pe TiO_2 tip Hombikat cu $S_{sp} = 325 \text{ m}^2/\text{g}$, caz în care pe lângă etanol sunt chemosorbiți puternic și produșii de reacție. Practic produșii de reacție nu pot fi separați, în cromatogramă apărând doar un pic larg care înglobează toți compușii care se desorb la temperatura respectivă, iar compușii puternic chemosorbiți au putut fi puși în evidență doar printr-o desorbție ulterioară până la o temperatură de 350°C . Din acest motiv se discută doar comportarea HPA pe suportul TiO_2 tip Loba Chemie.

Pe lângă compușii principali discutați mai sus, au fost testați la o temperatură (270°C) și HPA depuși pe SiC , Al_2O_3 și MgO .

Și la utilizarea acestor suporturi se remarcă valorile mari ale conversiilor pe HPA depuși pe suporturile cu suprafața specifică mare (alumina are $S_{sp} = 200 \text{ m}^2/\text{g}$), datorită chemosorbției puternice a etanolului care nu se desoarbe la temperatura respectivă de testare și nu se regăsește la final între produșii de reacție.

Deoarece HPA depus pe MgO se descompune aproape în totalitate în oxizii componenți, pe acest material se obține conversia cea mai redusă a Et-OH. Conversia pe HPA depus pe SiC prezintă valori apropiate de cele ale HPA puri (figura 5.24).

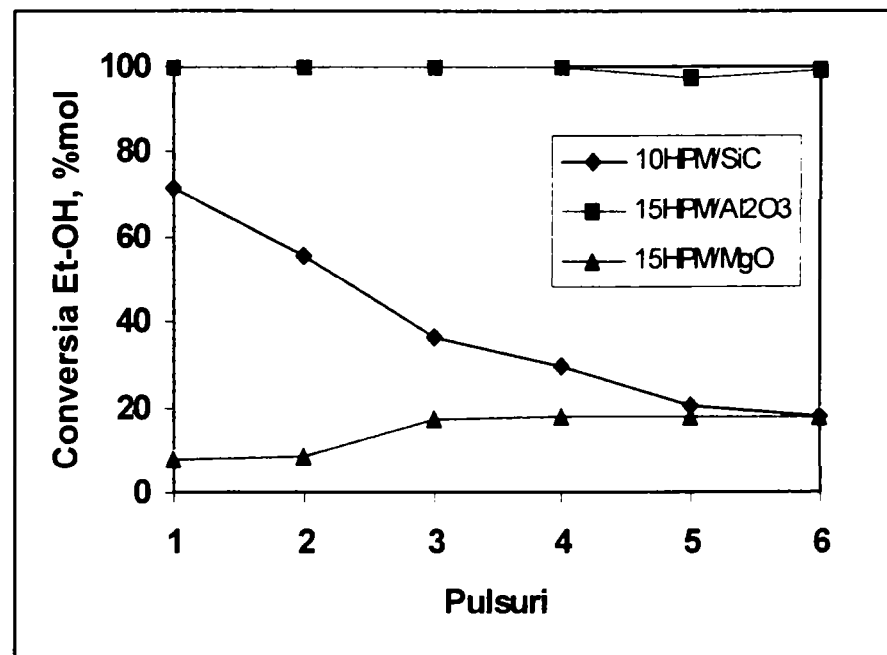


Figura 5.24 Reprezentarea grafică a conversiei Et-OH funcție de numărul de ordine al pulsurilor de reactant la temperatura de 270°C

5.3.3 Cantitățile de produși de reacție și selectivități

Principali produși ai reacției de conversie a etanolului sunt: acetaldehida (ALAC) care se obține pe centrii activi redox (reacție de oxidehidrogenare), respectiv etena (ET) și eterul etilic (ETET) care se obțin pe centrii acizi (reacție de deshidratare). Produșii secundari sunt oxizii de carbon (CO și CO₂).

Din examinarea variației cantităților de acetaldehidă, etenă și eter etilic în funcție de temperatură și numărul de pulsuri se observă diferențe importante de comportament între HPA puri și HPA depuși pe suport. Ca o consecință a acidității mai scăzute, HPA depuși pe suport prezintă în principal proprietăți redox și ca urmare produsul obținut în cantități mai importante este acetaldehida.

Pe cei doi acizi puri (HPM și HPV) cantitățile de acetaldehidă cresc ușor cu temperatura și cu numărul de pulsuri (figura 5.25a). În schimb, cantitățile de etenă care sunt cele mai însemnate pe HPA puri scad după primele 2 pulsuri, ca apoi să se mențină relativ constante până la pulsul 6 (figura 5.25b). Cantitățile de eter etilic se mențin relativ constante pe durata celor 6 pulsuri, dar sunt pe jumătate cantitativ față de etenă.

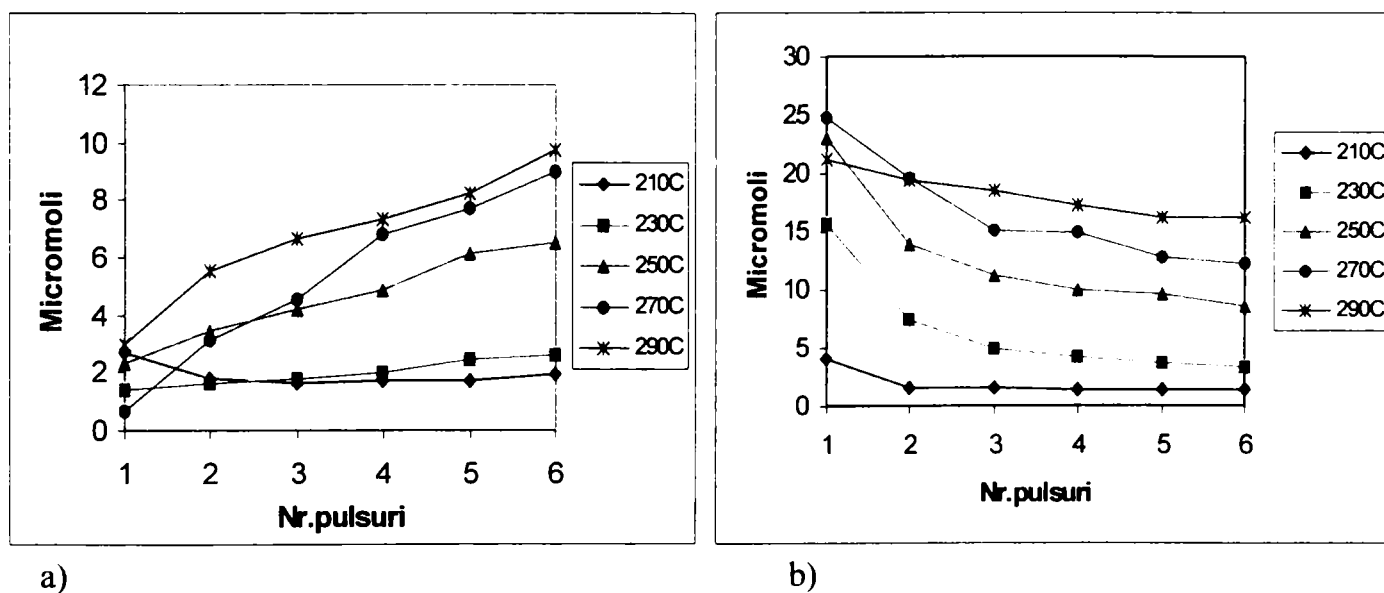
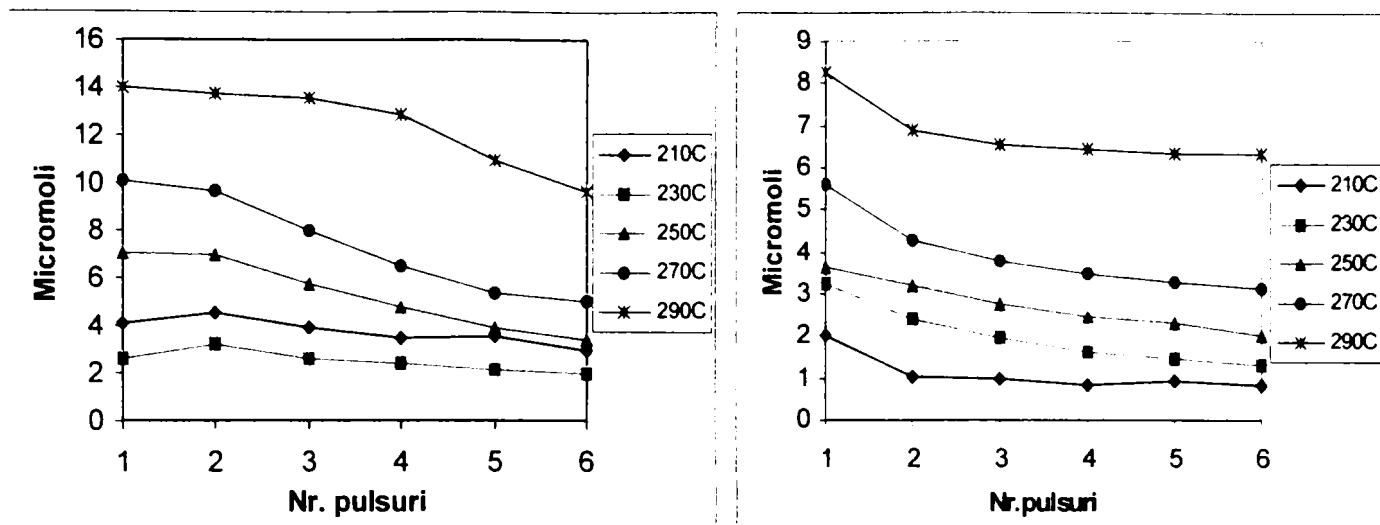


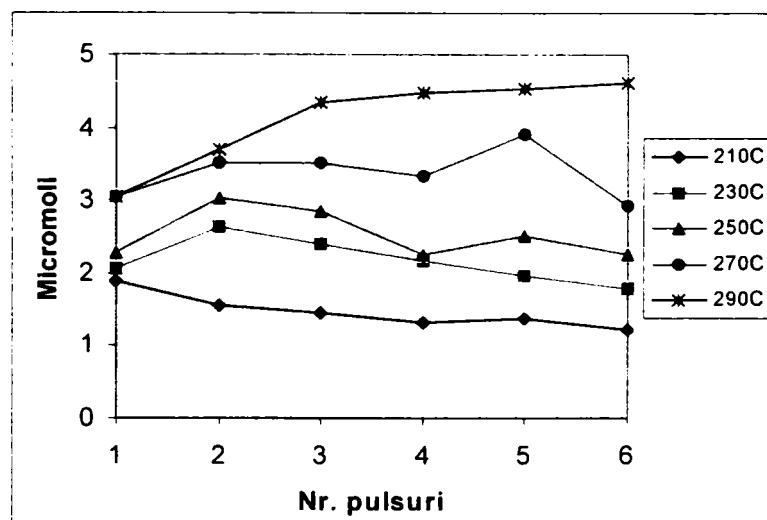
Figura 5.25 Variația cantităților de acetaldehidă (a) și etenă (b) în funcție de temperatură și numărul de ordine al pulsurilor pentru HPVM

Pentru HPA depuși pe SiO₂ tip Romsil se observă creșterea cantităților de acetaldehidă dar scăderea numărului de micromoli de etenă și eter etilic comparativ cu comportarea pe HPA puri (figura 5.26 a,b,c). După cum s-a mai amintit, se cunoaște că acetaldehida se produce preferențial pe centrii redox, centri care sunt majoritari la HPA depuși pe Romsil. Dintre cei doi acizi, HPV depus pe Romsil prezintă cantități ceva mai mari decât HPM în special la temperaturi mai mari (270 și 290°C). Variația cantităților de etenă se desfășoară asemănător ca în cazul HPA puri, dar cantitățile sunt de 2-3 ori mai mici pentru HPA depuși pe Romsil. Și în cazul eterului etilic curbele cantităților obținute în funcție de temperatură și numărul de pulsuri au aceeași formă ca pentru cele ale HPA puri, cu observația că și în această situație cantitățile sunt de 2 ori mai mici pentru HPA depuși pe Romsil.



a)

b)



c)

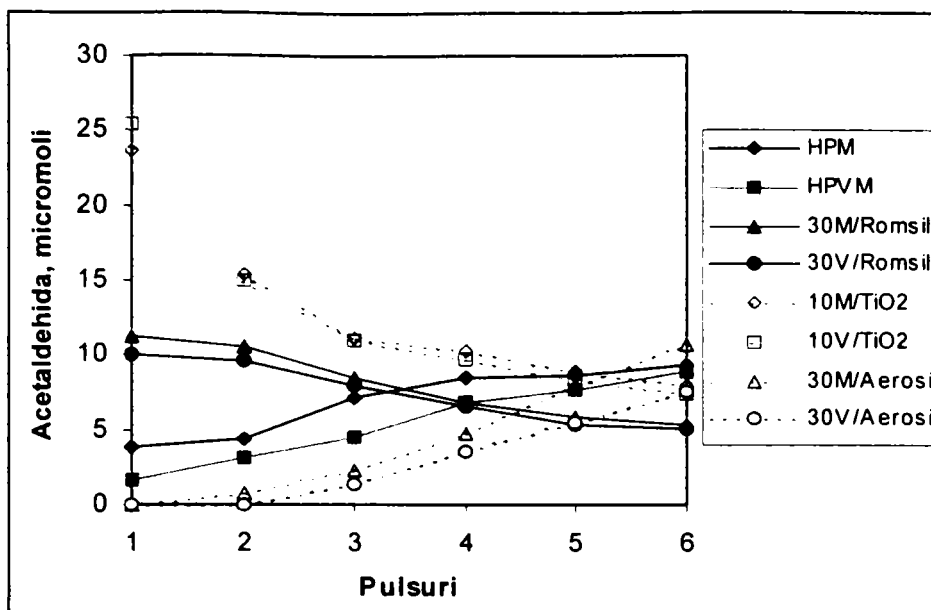
Figura 5.26 Variația cantităților de acetaldehidă (a), etenă (b) și eter etilic (c) în funcție de temperatură și numărul de ordine al pulsurilor pentru 30HPVM/Romsil

Reprezentarea grafică comparativă a variației cantităților de acetaldehidă, etenă și eter etilic pentru catalizatorii suportați și nesuportați la 270°C este ilustrată în figura 5.27 (a,b,c). Cantitățile cele mai mari de acetaldehidă se obțin pe HPA depuși pe TiO_2 și pe Romsil, dar în ambele cazuri valorile scad pe măsura creșterii numărului de pulsuri. Catalizatorii HPA depuși pe Aerosil au o comportare asemănătoare cu HPA puri în ceea ce privește variația crescătoare a cantităților de acetaldehidă cu numărul de ordine al pulsurilor.

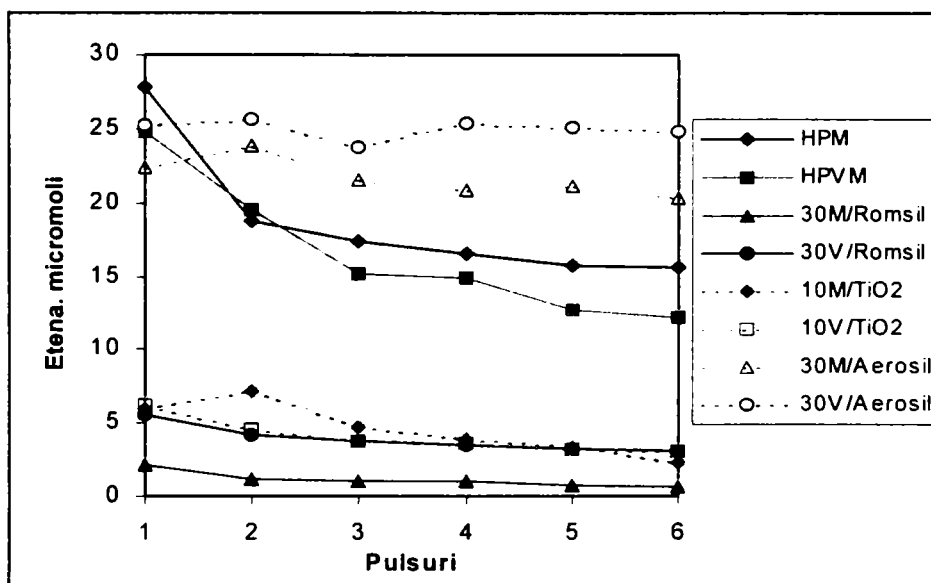
Pe heteropoliacizii puri și depuși pe Aerosil se obțin cantități mai mari de etenă decât pe HPA depuși pe Romsil și TiO_2 . Se observă că valorile etenei se mențin relativ constante după pulsurile 1-2 pentru toți catalizatorii studiați.

Cantitățile de eter etilic obținute pe HPM și HPVM cresc până ating un maxim după pulsurile inițiale, iar apoi se mențin relativ constante. Pe HPA depuși pe Romsil se obțin cantități mai mici de eter, însă valorile pentru HPVM/Romsil sunt duble față de HPM/Romsil.

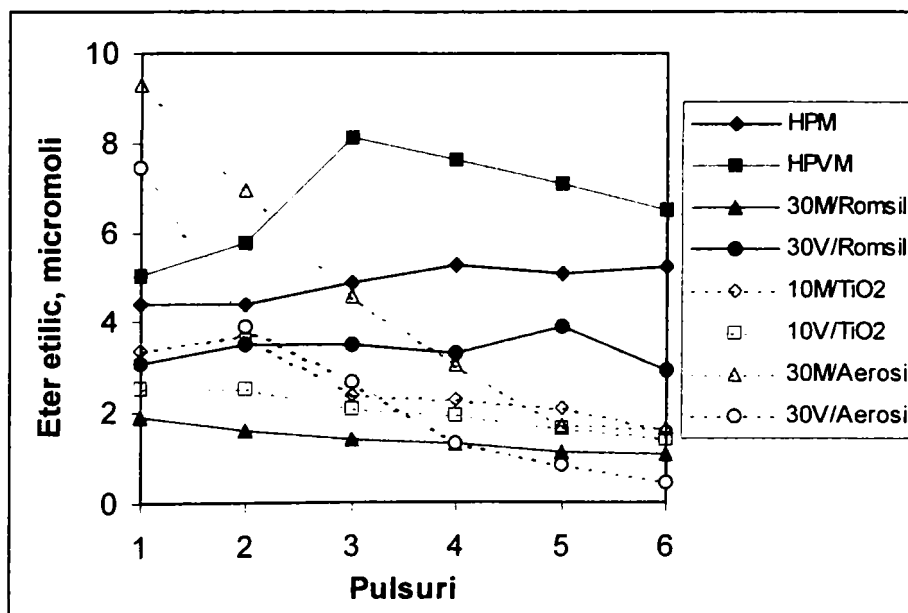
O comportare mai diferită o prezintă HPA depuși pe Aerosil, caz în care cantitățile de etenă scad continuu cu numărul de pulsuri și cu toate că valorile inițiale sunt cele mai mari comparativ cu ceilalți catalizatori, la final după pulsul 6 valorile sunt inferioare celor obținute pentru restul catalizatorilor.



a)



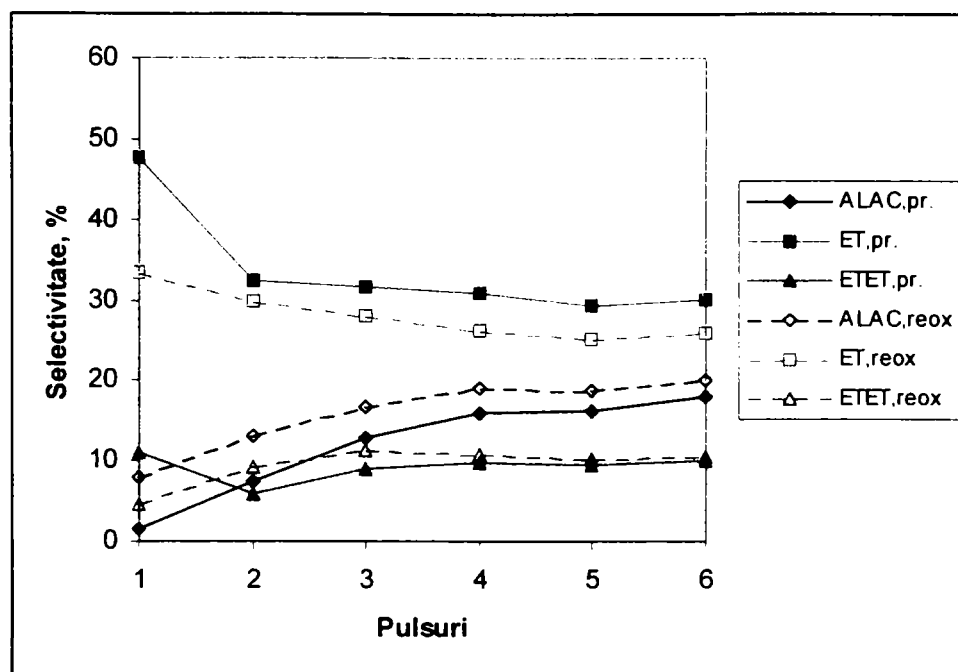
b)



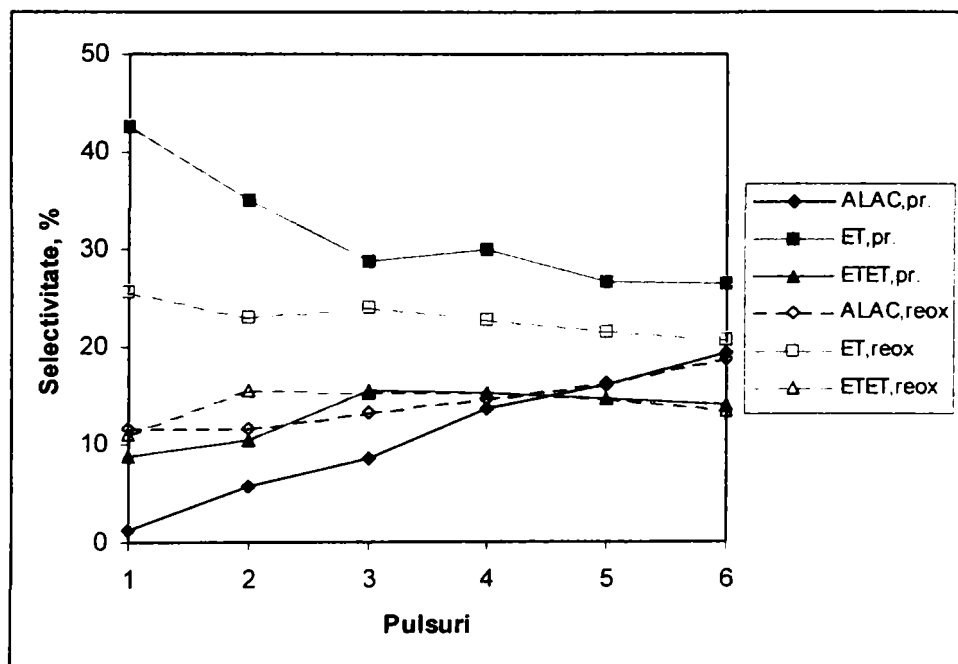
c)

Figura 5.27 Variația cantităților de acetaldehidă (a), etenă (b) și eter etilic (c) obținute la 270°C în funcție de numărul de ordine al pulsurilor pentru catalizatorii studiați

Selectivitatea catalizatorilor HPA puri față de cei trei produși de reacție principali, atât pentru catalizatorii proaspeți cât și reoxidați în funcție de numărul de pulsuri la 270°C este prezentată în figura 5.28 a, b. Similar cu evoluția cantităților de produși de reacție, pentru HPA puri se observă o selectivitate mai mare pentru etenă. Selectivitățile pentru catalizatorii reoxidați sunt apropiate de cele ale catalizatorilor proaspeți.



a)

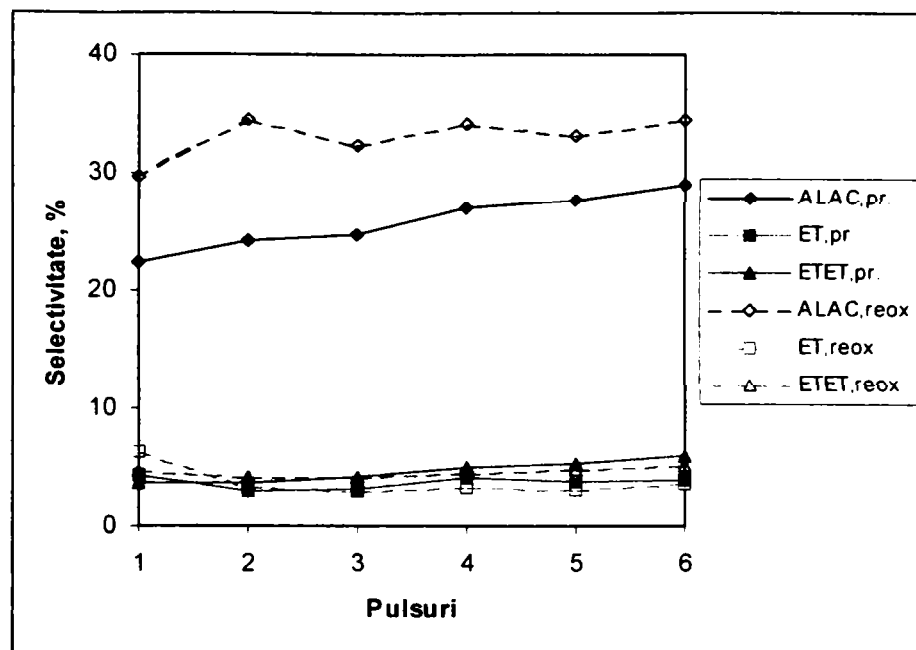


b)

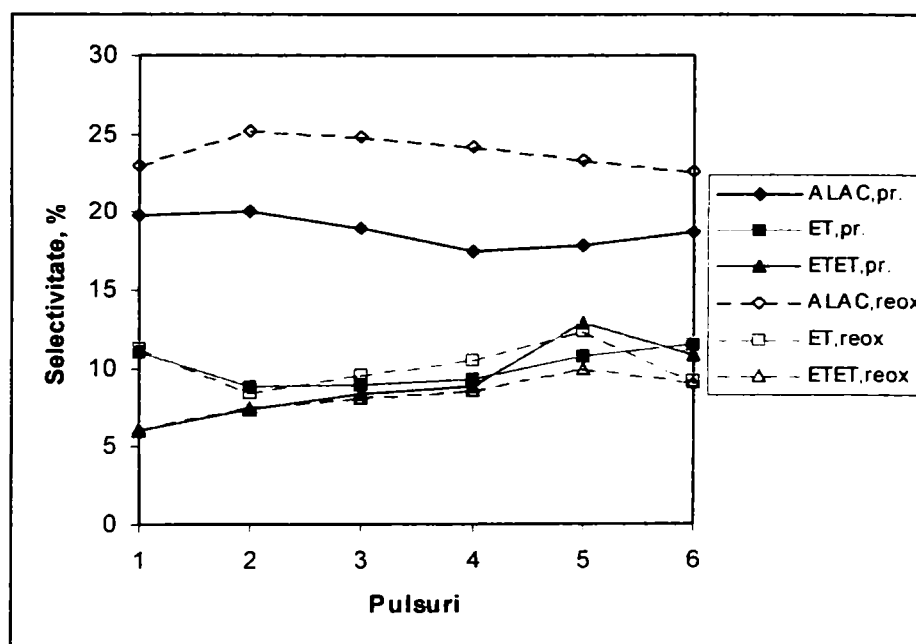
Figura 5.28 Variația selectivităților față de produșii de reacție în funcție de numărul de pulsuri la 270°C pentru: a) HPM; b) HPVM

Din reprezentarea grafică a selectivităților față de produșii de reacție ai conversiei etanolului pentru HPA depuși pe Romsil se evidențiază valorile mai ridicate ale selectivității față de acetaldehidă (fig. 5.29a, b). Variația selectivității pentru acetaldehidă în funcție de

numărul de pulsuri este relativ constantă, cu o ușoară creștere în cazul HPM/Romsil atât pentru catalizatorii proaspeți cât și pentru cei reoxidați. Valorile selectivităților pentru etenă și eter etilic se situează sub 6% molare pentru HPM/Romsil.



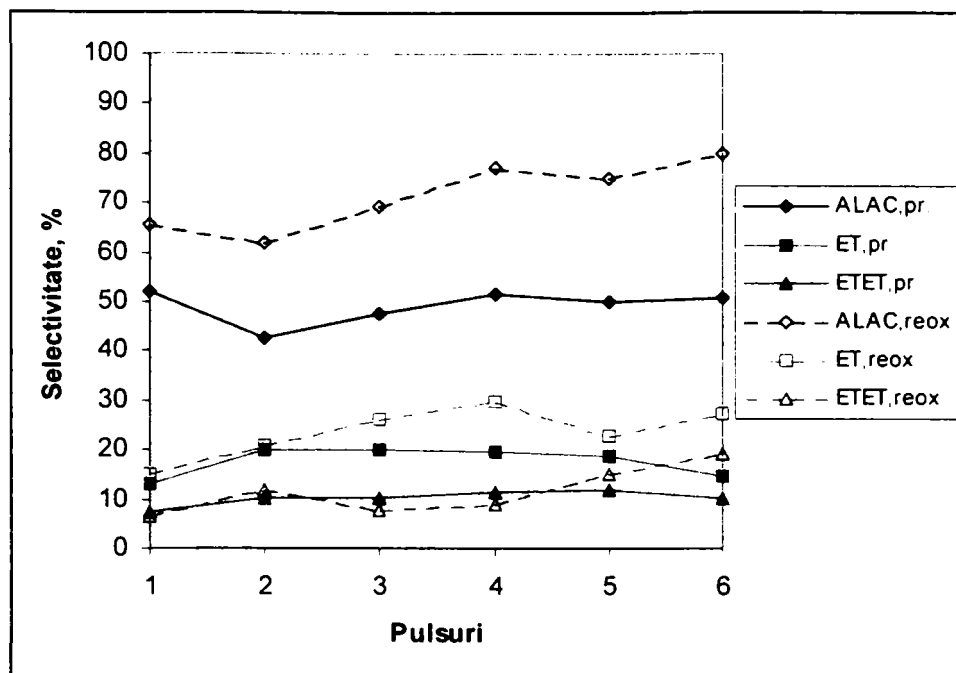
a)



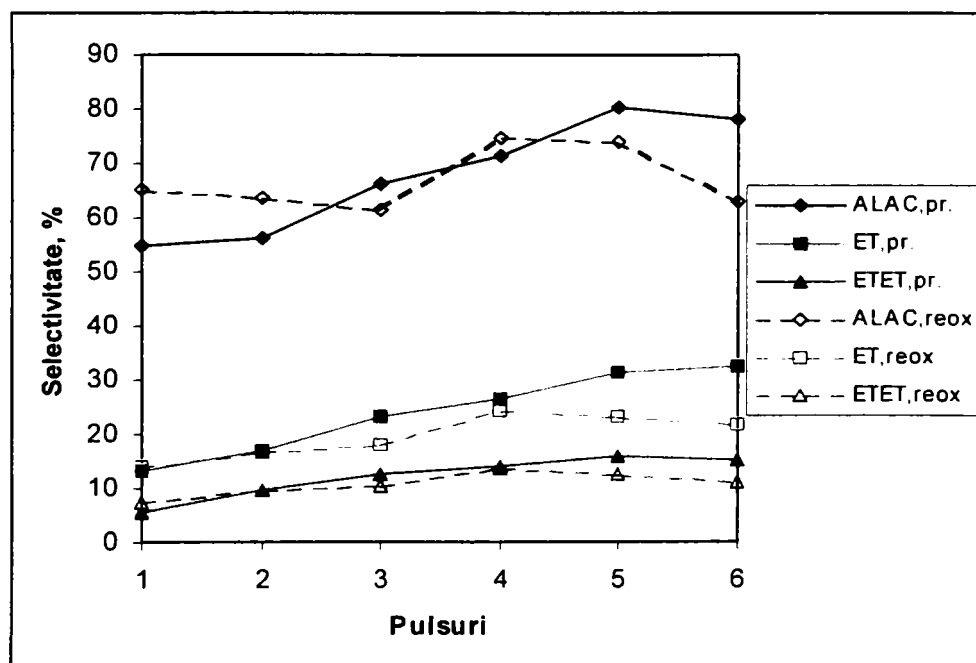
b)

Figura 5.29 Variația selectivităților față de produșii de reacție în funcție de numărul de pulsuri la 270°C pentru: a) 30HPM/Romsil; b) 30HPVM/Romsil

La fel ca în cazul comparării variației cantităților de produși de reacție obținuți și selectivitățile au valorile cele mai mari în acetaldehidă pe HPA depuși pe TiO_2 (figura 5.30a, b).



a)



b)

Figura 5.30 Variația selectivităților față de produșii de reacție în funcție de numărul de pulsuri la 270°C pentru: a) 10HPM/TiO₂; b) 10HPVM/TiO₂

Compusul HPVM/TiO₂ proaspăt prezintă selectivități mai mari în acetaldehidă decât compusul HPM/TiO₂, dar pentru catalizatorii reoxidați valorile selectivităților sunt apropiate. De asemenea selectivitățile pentru etena și eter etilic sunt mai mari pentru compusul HPVM/TiO₂ comparativ cu HPM/TiO₂.

5.3.4 Cinetica formării produșilor de reacție

Studiul cinetic al formării principalilor produși de reacție (acetaldehida, etena și eter etilic) s-a efectuat pornind de la variația mediei cantităților acestora formate pe durata pulsurilor 3-6 în funcție de temperatură. S-au luat în considerare pulsurile 3-6 deoarece în acest interval atât conversia cât și cantitățile de produși de reacție nu variază în mod semnificativ, iar primele două pulsuri nu au fost luate în calcul pentru eliminarea influenței unor erori experimentale.

Viteza reacției de formare a produșilor de reacție s-a calculat prin utilizarea mediilor cantităților acestora produse la pulsurile 3-6 conform formulei:

$$\Gamma_{PR} = \frac{n_{PR}}{m_{cat} \cdot \tau_c} \cdot \frac{T_t}{273} \cdot \frac{1}{P} \quad (5.21)$$

în care: Γ_{PR} este viteza de formare a produșilor de reacție ai conversiei etanolului; n_{PR} – media numărului de micromoli ai produșilor de reacție obținuți la pulsurile 3-6 pentru temperatura T_t ; m_{cat} – masa probei de catalizator în grame; τ_c – timpul de contact în secunde; T_t – temperatura absolută de testare în grade Kelvin; P – presiunea absolută în microreactor exprimată în atmosfere.

Conform modelului Mars-van-Krevelen valabil pentru reacții de oxidare [40], expresia cinetică a vitezei de reacție a formării acetaldehidei este:

$$\Gamma_{ALAC} = k \cdot P_{ETOL} (1-\theta) \quad (5.22)$$

în care: k - constanta de viteză a reacției de oxidare a etanolului la acetaldehida; P_{ETOL} - presiunea parțială a ETOL; θ - fracția centrilor activi în stare redusă.

Deoarece conversiile etanolului pentru catalizatorii studiați variază puțin după pulsul 3, deci P_{ETOL} are valori aproximativ egale, rezultă că Γ_{ALAC} ar trebui să se modifice cu $(1-\theta)$ la temperatură constantă. Pentru că vitezele de reacție Γ_{ALAC} nu prezintă variații mari pentru pulsurile 3-6, se poate considera că fracția centrilor activi în producerea ALAC nu se modifică în mod semnificativ de la un puls la altul, și de aici simplificarea relației anterioare a vitezei de reacție:

$$\Gamma_{ALAC} = k \cdot k' = k'' \quad (5.23)$$

unde k' este produsul $P_{ETOL} (1-\theta)$, iar k'' este chiar viteza de reacție determinată experimental.

Pentru ceilalți produși de reacție formați în urma reacției de deshidratare (etena, eter etilic) și care se produc pe centri acizi nu mai apare termenul $(1-\theta)$ în expresia vitezei de reacție, care devine astfel:

$$\Gamma_{ET,ETET} = k \cdot P_{ETOL} \quad (5.24)$$

Pe baza considerentelor anterioare conform cărora P_{ETOL} este o constantă, se ajunge la aceeași situație în care produsul $k \cdot P_{ETOL} = k_1$, iar k_1 este chiar viteza de reacție determinată experimental.

Energia de activare aparentă, E_a și factorul preexponențial, A au fost calculați cu ajutorul formei logaritmice a relației lui Arrhenius, în care A' grupează factorii independenți de temperatură:

$$\ln k = \ln A - E/R \cdot T, \quad (5.25)$$

Pentru reacția de formare a acetaldehidei valorile obținute pentru E_a și A' sunt prezentate în tabelul 5.6.

Tabel nr. 5.6. Parametrii cinetici ai reacției de formare a acetaldehidei pe HPA studiată

Proba	Catalizatori proaspeți					Catalizatori reoxidați			
	Tempe ratura	r_{ALAC} 10^6	E_a	A	R	r_{ALAC} 10^6	E_a	A	R
	°C	mol/s	kJ/mol	1/s		mol/s	KJ/mol	1/s	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HPM	210								
	230	3.56				5.38			
	250	6.19	70.0	$1.38 \cdot 10^8$	0.9843	6.50	28.8	$6.97 \cdot 10^3$	0.9838
	270	12.57				12.23			
	290								
HPVM	210	2.48				4.07			
	230	2.98				5.76			
	250	7.09	51.3	$7.01 \cdot 10^5$	0.9714	8.73	39.23	$7.39 \cdot 10^4$	0.9984
	270	8.76				9.48			
	290	10.55				16.18			
30HPM/ Romsil	210	10.72				14.43			
	230	12.30				17.29			
	250	18.07	39.7	$1.95 \cdot 10^5$	0.939	19.87	33.4	$6.05 \cdot 10^4$	0.9917
	270	24.96				26.43			
	290	44.91				47.22			
30HPVM/ Romsil	210	10.02				13.92			
	230	10.74				15.18			
	250	16.53	40.5	$6.20 \cdot 10^6$	0.9800	19.14	38.8	$2.30 \cdot 10^5$	0.9923
	270	23.18				29.03			
	290	43.76				55.37			
30HPM+ Romsil	230	1.47				2.29			
	250	3.34	92.5	$6.53 \cdot 10^9$	0.9996	5.07	86.7	$2.55 \cdot 10^9$	1
	270	7.55				10.65			
30HVPM + Romsil	230	3.21				4.51			
	250	5.83	67.5	$3.50 \cdot 10^7$	0.9995	8.54	72.7	$1.73 \cdot 10^8$	0.9993
	270	10.60				16.34			
30HPM/ Aerosil	230	3.33				5.16			
	250	8.25	75.8	$2.88 \cdot 10^8$	0.9672	9.84	77.5	$6.11 \cdot 10^8$	0.9969
	270	12.66				20.35			
30HPVM/ Aerosil	230	4.42				5.63			
	250	7.90	75.3	$3.06 \cdot 10^8$	0.9566	9.92	80.6	$1.36 \cdot 10^9$	0.9800
	270	16.80				23.56			
10HPM/ TiO ₂	210	79.96				80.37			
	230	118.94				125.13			
	250	151.44	26.7	$6.75 \cdot 10^4$	0.9748	154.35	30.1	$1.61 \cdot 10^5$	0.9834
	270	166.22				199.84			
	290	171.77				240.81			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
10HPVM/ TiO ₂	210	75.84				53.78			
	230	103.0				123.18			
	250	149.67	28.6	9.87· 10 ⁴	0.9810	166.46	21.8	2.39· 10 ⁴	0.9672
	270	159.10				180.64			
	290	176.59				187.26			

Din examinarea datelor din tabelul de mai sus se observă o scădere a energiilor aparente de activare ale procesului de oxidare selectivă la acetaldehidă în cazul HPA depuși pe SiO₂-Romsil și TiO₂ față de HPA puri. Cea mai importantă scădere a energiei de activare se observă între HPM pur (70.0 kJ/mol) și 10HPM/TiO₂ (26.7 kJ/mol). Ca o excepție pentru acest proces se manifestă HPA/Aerosil care au energii de activare apropiate de HPA puri sau chiar mai mari în cazul HPVM. Intre cei doi HPA puri, energia de activare cea mai mică pentru oxidarea selectivă la acetaldehidă o prezintă HPVM (51.3 kJ/mol față de 70.0 kJ/mol pentru HPM), fapt datorat efectului (oxidant) favorabil al prezenței vanadiului în rețeaua Keggin.

Influența favorabilă a depunerii heteropoliacizilor pe suporturi pentru procesul de oxidare selectivă se observă și din examinarea valorilor constantelor de viteză. La toate temperaturile de testare vitezele de reacție sunt mai mari pentru HPA depuși pe cele trei suporturi, comparativ cu HPA puri. Constantele de viteză ale procesul de oxidare selectivă variază în funcție de natura heteropoliacizilor, de tipul de suport și de temperatură. La temperatura de 270°C ordinea descrescătoare a constantelor de viteză este următoarea:

$$10\text{HPM}/\text{TiO}_2 > 10\text{HPVM}/\text{TiO}_2 > 30\text{HPM}/\text{Romsil} > 30\text{HPVM}/\text{Romsil} > 30\text{HPVM}/\text{Aerosil} > 30\text{HPM}/\text{Aerosil} > \text{HPM} > \text{HPVM}. \quad (5.26)$$

Cele mai mari valori ale constantelor de viteză se obțin pe catalizatorii HPA depuși pe TiO₂, dar și pe HPA depuși pe cele două sortimente de silice Romsil și Aerosil. Influența favorabilă a suporturilor asupra constantelor de viteză ar putea fi explicată printr-o mai bună accesibilitate a centrilor activi de la suprafața catalizatorilor de către moleculele de reactant ca urmare a unei dispersii avansate a substanței active la suprafața și în masa suporturilor.

Efectul de suport se observă în mod evident la compararea valorilor energiilor de activare și ale constantelor de viteză pentru cei doi acizi depuși pe Romsil respectiv amestecurile lor mecanice HPA + Romsil. Vitezele de reacție sunt de 3-5 ori mai mari pentru compuşii depuși, pe intervalul de temperatură studiat, iar energiile de activare sunt mai mici de aproximativ două ori pentru HPA/suport față de amestecurile mecanice HPA+suport.

În general, pentru catalizatorii reoxidați se observă tendința de scădere a energiilor de activare a reacției de oxidare selectivă la acetaldehidă. Cea mai mare scădere a energiei de activare apare la HPA puri, în schimb la HPA depuși valorile se mențin relativ constante.

Intre valorile energiilor aparente de activare ale reacției de formare a acetaldhidei și lg A' din tabelul anterior se obține o corelare bună conform figurii 5.31.

Temperaturile izocinetice pentru cele două serii de catalizatori au următoarele valori: pentru seria A (HPM, HPVM și amestecurile lor mecanice cu Romsil, proaspeți și reoxidați) valoarea T_i = 269°C, valoare care se încadrează în domeniul de temperaturi utilizate la testare, iar pentru seria B (HPA depuși pe Romsil, Aerosil, TiO₂ proaspeți și reoxidați) valoarea T_i = 321°C depășește apreciabil limita maximă a domeniului de determinări cinetice (290°C).

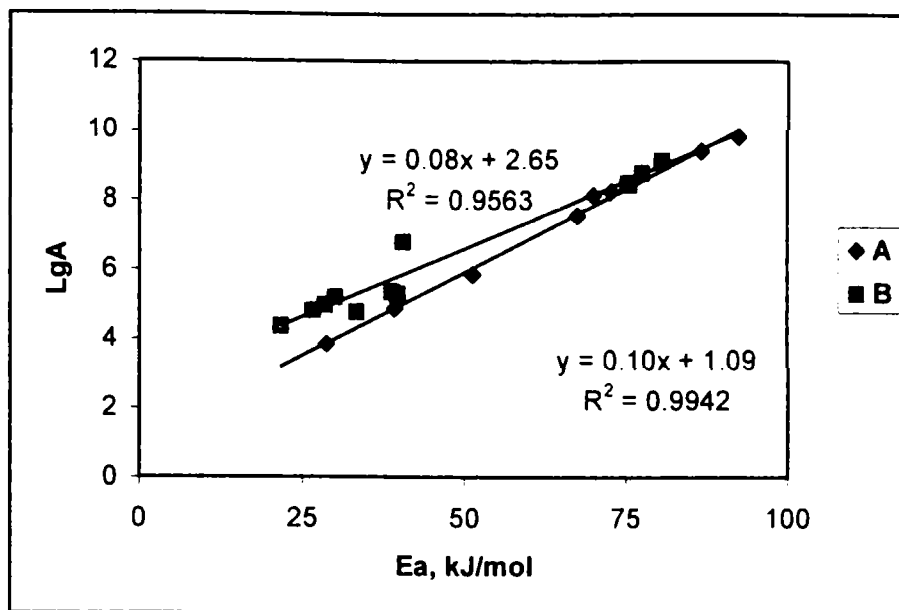


Figura 5.31 Reprezentarea grafică a $\lg A'$ în funcție de E_a cu valorile din tabelul 5. pentru reacția de formare a acetaldehidei: A - HPM, HPVM, 30HPM+Romsil, 30HPVM+Romsil proaspeți și reoxidați; B - HPA depuși pe Romsil, Aerosil, TiO_2 proaspeți și reoxidați.

Pentru reacția de formare etenei, care este principalul produs de deshidratare al etanolului, parametrii cinetici sunt prezentați în tabelul 5.7.

Tabel nr. 5.7 Parametrii cinetici ai reacției de formare ai etenei pe HPA studiați

Proba	Catalizatori proaspeți					Catalizatori reoxidați			
	Tempe ratura	$r_{ET} \cdot 10^6$	E_a	A	R	$r_{ET} \cdot 10^6$	E_a	A	R
	°C	mol/s·g	kJ/mol	1/s		mol/s·g	KJ/mol	1/s	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HPM	210	5.99	49.2	$1.19 \cdot 10^6$	0.9692	4.78	52.5	$1.96 \cdot 10^6$	0.9993
	230	7.50				5.31			
	250	12.41				12.32			
	270	23.58				19.84			
	290	30.32				30.03			
HPVM	210	2.10	30.5	$1.79 \cdot 10^4$	0.9677	2.66	47.7	$7.01 \cdot 10^5$	0.9816
	230	6.71				5.80			
	250	14.97				12.11			
	270	20.99				15.38			
	290	24.66				26.60			
30HPM/ Romsil	210	2.80	25.9	$1.07 \cdot 10^3$	0.9986	2.76	55.2	$2.73 \cdot 10^6$	0.9963
	230	2.11				2.83			
	250	2.72				3.86			
	270	3.34				5.05			
	290	20.36				19.62			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
30HPVM/ Romsil	210	2.67				3.80			
	230	5.91				10.39			
	250	8.52	41.1	1.12· 10 ⁵	0.9996	12.48	41.2	1.15· 10 ⁵	0.9927
	270	12.01				17.26			
30HPM+ Romsil	230	5.88				2.97			
	250	8.41	51.5	1.30· 10 ⁶	0.9801	6.22	76.4	2.83· 10 ⁸	0.9990
	270	14.54				11.48			
30HPVM + Romsil	230	3.19				2.59			
	250	6.20	88.7	5.51· 10 ⁹	0.9874	5.66	97.9	4.11· 10 ¹⁰	0.9935
	270	15.43				14.72			
30HPM/ Aerosil	230	44.78				44.27			
	250	47.26	27.9	2.96· 10 ²	0.9767	44.83	22.0	7.08· 10 ¹	0.9653
	270	51.49				45.85			
30HPVM/ Aerosil	230	21.71				22.99			
	250	32.99	65.5	1.38· 10 ⁸	0.967	28.66	64.2	1.03· 10 ⁸	0.9736
	270	69.45				72.32			
10HPM/ TiO ₂	210	7.85				9.72			
	230	23.72				19.11			
	250	38.41	67.9	2.27· 10 ⁸	0.9671	36.47	65.3	1.25· 10 ⁸	0.9916
	270	66.44				68.94			
10HPVM/ TiO ₂	210	3.16				2.95			
	230	14.73				15.64			
	250	31.80	76.6	1.46· 10 ⁹	0.9967	33.07	70.9	4.01· 10 ⁸	0.9917
	270	56.96				54.68			
	290	60.39				77.43			

Reacția de formare a etenei pe HPA puri prezintă viteze de reacție superioare față de reacția de formare a acetaldehidei pe același tip de catalizatori, și în același timp energii de activare mai mici. Așadar, reacțiile de deshidratare sunt favorizate de către catalizatorii nesuportați, în detrimentul reacțiilor de oxidare.

În schimb, pentru catalizatorii HPA/Romsil se observă o scădere a vitezelor de reacție a etenei, atât față de HPA puri cât și față de amestecurile lor mecanice HPA+Romsil. Așadar, în urma suportării HPA pe sortimentul de silice Romsil, funcțiunea acidă a catalizatorului se reduce, dar rămâne preponderentă funcțiunea redox a catalizatorilor. Aceeași manifestare se observă și pentru HPA/TiO₂ dacă se face o comparație între valorile vitezelor de reacție și ale energiilor de activare ale reacțiilor de formare ale celor doi produși principali de reacție: acetaldehida și etena. Valorile vitezelor de formare ale etenei sunt inferioare celor de formare ale acetaldehidei, iar valorile energiilor de activare pentru formarea etenei sunt de 2-3 ori mai mari decât pentru formarea acetaldehidei, de unde rezultă că principala funcțiune a compuşilor HPA/TiO₂ este cea redox.

În general, pentru catalizatorii reoxidați se observă tendința de creștere a energiilor de activare a reacției de formare a etenei, cu excepția HPA/TiO₂ unde se observă o mică scădere a

valorilor energiilor. Valorile vitezelor de reacție sunt relativ constante, ceva mai mici pentru HPA puri reoxidați, dar mai mari pentru HPA depuși după reoxidare (tabel 5.7.)

Pentru reacția de formare a etenei a fost pusă în evidență o corelare foarte bună între valorile energiilor aparente de activare și $\lg A'$ în conformitate cu graficul din figura 5.32.

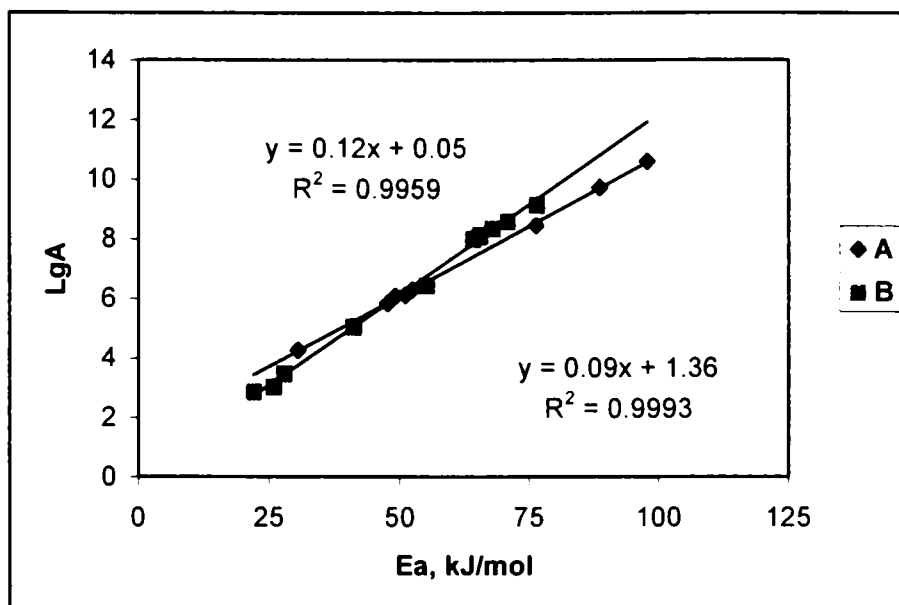


Figura 5.32 Reprezentarea grafică a $\lg A'$ în funcție de E_a cu valorile din tabelul 5.7 pentru reacția de formare a etenei: A - HPM, HPVM, 30HPM+Romsil, 30HPVM+Romsil proaspeți și reoxidați; B - HPA depuși pe Romsil, Aerosil, TiO_2 proaspeți și reoxidați.

Temperaturile izocinetice pentru cele două serii de catalizatori au următoarele valori: pentru seria A (HPM, HPVM și amestecurile lor mecanice cu Romsil, proaspeți și reoxidați) valoarea $T_i = 158^\circ C$, valoare care se situează mult sub limita inferioară a domeniului de temperaturi utilizate la testare, iar pentru seria B (HPA depuși pe Romsil, Aerosil, TiO_2 proaspeți și reoxidați) valoarea $T_i = 282^\circ C$ se situează spre limita maximă a domeniului de determinare cinetică ($290^\circ C$).

Pentru compararea activității catalizatorilor testați, depuși pe suport și nedepuși, vitezele reacțiilor de formare ale produșilor de reacție au fost normalizate prin raportarea la cantitatea de ioni Keggin din proba respectivă. Valoarea "turnover number" (TON) s-a calculat conform relației [183]:

$$TON = \frac{n_{PR}}{n \cdot t_p} \quad (5.27)$$

unde: n_{PR} – cantitățile medii ale produșilor de reacție pentru pulsurile 3-6, moli; n – numărul de UK din probă, moli; t_p – durata pulsului, s.

Pentru reacția de obținere a acetaldehidei pe HPA puri și depuși pe TiO_2 proaspeți și reoxidați, reprezentarea grafică a $\ln TON$ în funcție de $1/T$ este prezentată în figura 5.33. Trasarea dreptelor de regresie corespunzătoare arată o corelare relativ bună pentru compuşii studiați.

Calcularea energiilor de activare E_a și a factorilor preexponențiali A s-a efectuat plecând de la considerentele că panta dreptelor de regresie este $(-)$ E_a/R , iar ordonata la origine este $\ln A$. Valorile obținute pentru TON, E_a și A în cazul reacției de formare a acetaldehidei pe catalizatorii studiați sunt prezentate în tabelul 5.8.

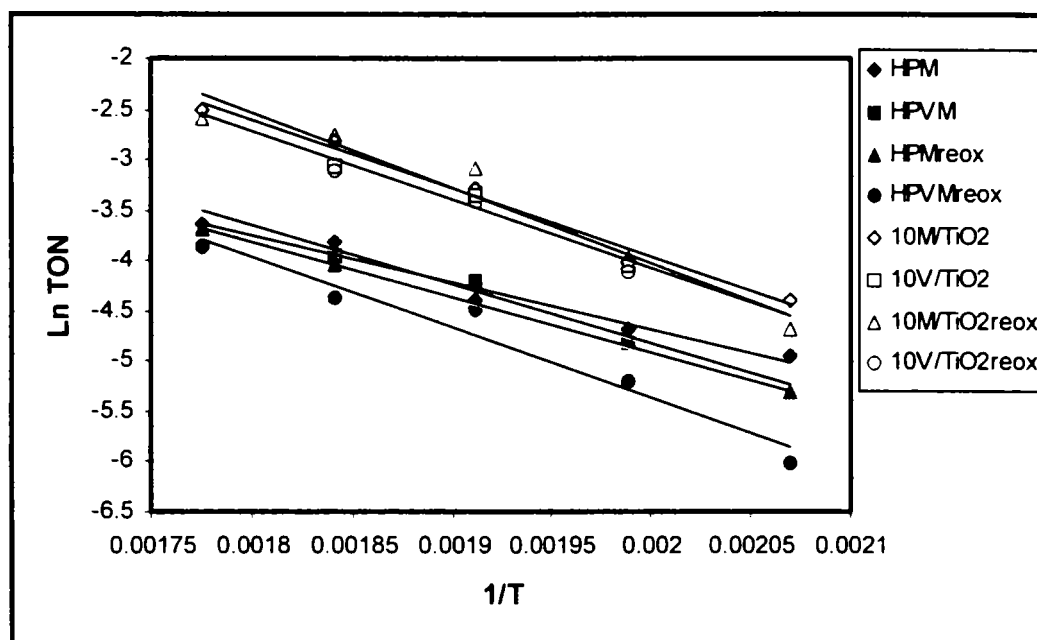


Figura 5.33 Rețea grafică a \ln TON în funcție de inversul temperaturii absolute pentru reacția de formare a acetaldehidei.

Tabel 5.8. Parametrii cinetici ai reacției de formare a acetaldehidei pe compușii studiați, proaspeți și reoxidați

Proba	Catalizatori proaspeți					Catalizatori reoxidați				
	Tempe ratura	TON· 10 ⁵	E_a	A	R	TON· 10 ⁵	E_a	A	R	
	°C	molecule/ UK·s	kJ/mol	1/s		molec./ UK·s	KJ/ mol	1/s		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
HPM	210									
	230	324				507				
	250	506	63.85	$2.52 \cdot 10^4$	0.9676	596	24.50	$2.22 \cdot 10^0$	0.9839	
	270	1099				1033				
	290									
HPVM	210	248				417				
	230	248				531				
	250	549	44.70	$1.14 \cdot 10^2$	0.9833	767	32.31	$1.28 \cdot 10^1$	0.9945	
	270	611				776				
	290	751				1278				

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
30HPM/ Romsil	210	2965				4035			
	230	3630				4828			
	250	5252	35.60	$1.96 \cdot 10^2$	0.9755	5491	25.97	$2.62 \cdot 10^1$	0.9921
	270	6804				7235			
	290	10521				10117			
30HPVM/ Romsil	210	2598				3855			
	230	3029				4375			
	250	4526	39.59	$4.49 \cdot 10^2$	0.9527	5273	34.44	$2.06 \cdot 10^2$	0.9897
	270	6123				8357			
	290	11601				13023			
30HPM+ Romsil	230	379				600			
	250	848	90.10	$8.81 \cdot 10^6$	1	1297	86.13	$5.4 \cdot 10^6$	1
	270	1830				2723			
30HVPM + Romsil	230	843				1191			
	250	1450	61.75	$2.22 \cdot 10^5$	0.9997	2141	67.96	$1.38 \cdot 10^5$	0.9990
	270	2487				3950			
30HPM/ Aerosil	230	604				881			
	250	1598	71.87	$7.01 \cdot 10^5$	0.9236	1904	76.61	$8.41 \cdot 10^5$	0.9965
	270	2126				3407			
30HPVM/ Aerosil	230	975				998			
	250	1320	69.22	$1.31 \cdot 10^5$	0.9072	2115	62.60	$3.43 \cdot 10^4$	0.9662
	270	3689				2975			
10HPM/ TiO ₂	210	8835				9566			
	230	11684				13951			
	250	15377	24.13	$3.72 \cdot 10^1$	0.9647	16091	26.79	$7.92 \cdot 10^1$	0.9734
	270	16764				17521			
	290	16815				19542			
10HPVM/ TiO ₂	210	8271				6845			
	230	11437				13309			
	250	15752	25.62	$5.17 \cdot 10^1$	0.9311	16621	18.79	$1.22 \cdot 10^1$	0.9600
	270	16256				18507			
	290	16608				19660			

Determinarea energiilor de activare prin această metodă de calcul conduce la valori apropiate de cele prezentate în tabelul 5.6. Valorile TON pentru HPA depuși pe Romsil și TiO₂ sunt cu un ordin de mărime mai mari decât valorile corespunzătoare pentru catalizatorii nesuportați, ceea ce demonstrează că prin mărirea suprafeței specifice crește semnificativ numărul centrilor activi implicați în reacția de oxidare a etanolului la acetaldehidă.

Se evidențiază încă odată influența favorabilă a depunerii heteropoliacizilor pe suporturi pentru procesul de oxidare selectivă, deoarece la toate temperaturile de testare valorile TON sunt mai mari pentru HPA depuși pe cele trei suporturi, comparativ cu HPA puri.

Prin metoda "turnover number" s-a pus în evidență un efect de compensare prin reprezentarea dependenței $\lg A'$ în funcție de energiile de activare aparente pentru producții de reacție obținuți.

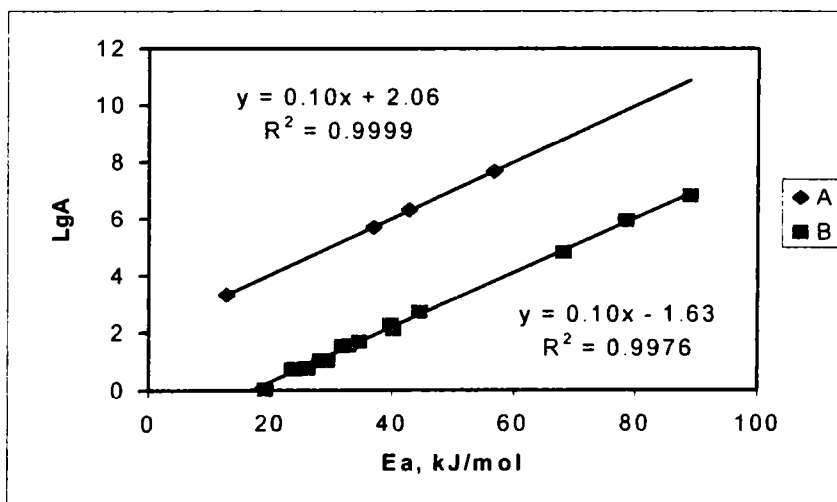
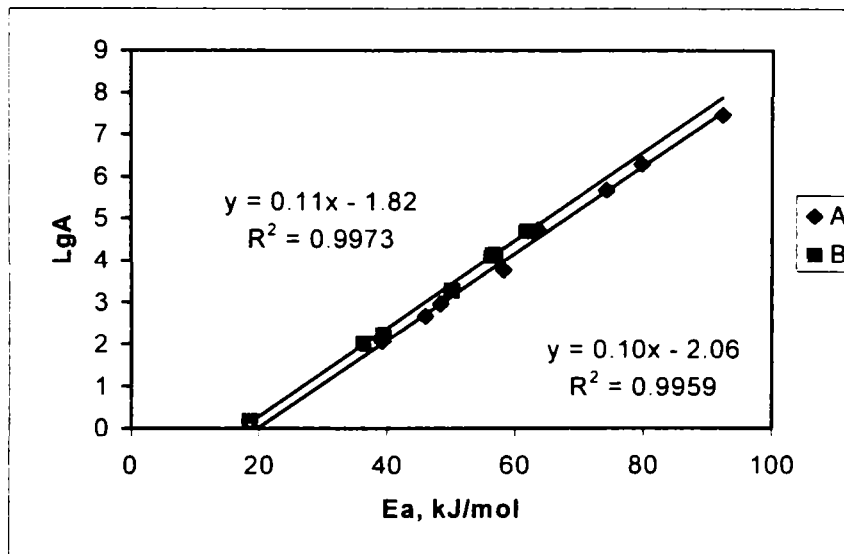
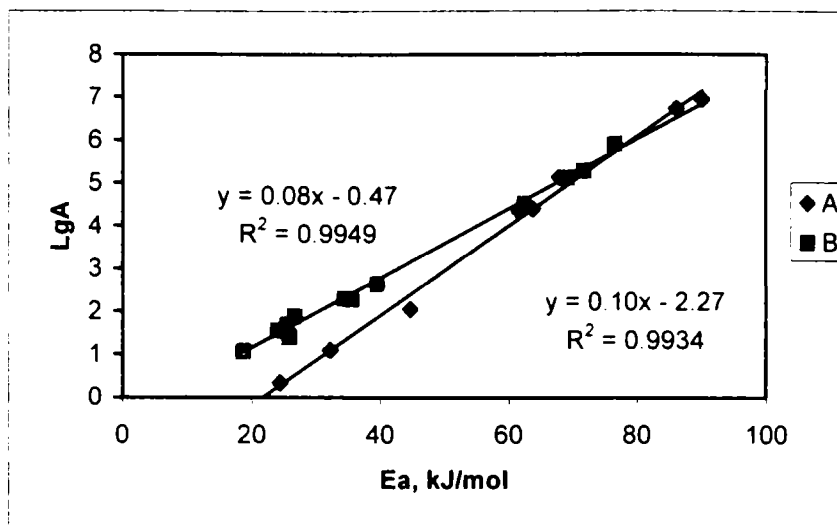


Figura 5.34 Reprezentarea grafică a $\lg A'$ în funcție de E_a pentru reacția de formare a acetaldehidei (a), etenei (b) și eterului etilic (c) pentru metoda "turnover number": A - HPM, HPVM, 30HPM+Romsil, 30HPVM+Romsil proaspeți și reoxidați; B - HPA depuși pe Romsil, Aerosil, TiO_2 proaspeți și reoxidați.

Reacțiile de formare ale celor trei produși de reacție au următoarele temperaturi izocinetice:

- pentru acetaldehidă, cele două serii de catalizatori au următoarele valori: pentru seria A (HPM, HPVM și amestecurile lor mecanice cu Romsil, proaspeți și reoxidați) valoarea $T_i = 227^\circ\text{C}$, valoare care se situează spre limita inferioară a domeniului de temperaturi utilizate la testare, iar pentru seria B (HPA depuși pe Romsil, Aerosil, TiO_2 proaspeți și reoxidați) valoarea $T_i = 312^\circ\text{C}$ se situează peste limita maximă a domeniului de determinări cinetice (290°C).
- pentru etena: seria A are valoarea $T_i = 230^\circ\text{C}$, iar pentru seria B este $T_i = 225^\circ\text{C}$;
- pentru eter etilic: seria A are valoarea $T_i = 271^\circ\text{C}$, iar pentru seria B este $T_i = 254^\circ\text{C}$.

Se observă că în general temperaturile izocinetice se încadrează în domeniul de temperatură utilizat la testarea catalizatorilor pentru cei trei produși de reacție și cele două serii de compuși, cu excepția reacției de formare a ALAC pentru seria catalizatorilor depuși pe suporturi.

Influența gradului de acoperire al suprafeței cu substanță activă asupra parametrilor cinetici s-a studiat pentru catalizatorii depuși pe suport HPA/Romsil (5, 7, 10, 20 și 30% greutate HPA) și HPA/Aerosil (20, 30 și 40% greutate). În tabelul 5.9. sunt prezentate vitezele de reacție ale conversiei etanolului și de formare a produșilor de reacție la 270°C pentru catalizatorii HPA depuși pe Romsil și Aerosil la diferite concentrații ale substanței active, amestecurile mecanice HPA+Romsil, HPA puri și pentru comparație HPA depuși pe SiC, Al_2O_3 , MgO.

Pentru HPA/Romsil scăderea gradului de acoperire cu substanță activă duce la creșterea vitezei de transformare a etanolului și la creșterea vitezei de formare a acetaldehidei. Așadar, dispersia mai înaintată a HPA pe suport favorizează reacția de transformare a Et-OH și formarea predilectă a acetaldehidei pe centrii activi redox. Această influență favorabilă a gradelor mai mici de acoperire asupra vitezelor de reacție ar putea fi deci explicată printr-o mai bună accesibilitate a centrilor activi de către moleculele de reactant ca urmare a unei dispersii avansate a substanței active la suprafața și în masa suporturilor.

În schimb, cu micșorarea gradului de acoperire scad vitezele pentru produșii de reacție care se produc pe centrii activi acizi, adică etena și eterul etilic. Cea mai plauzibilă explicație pentru aceasta ar putea fi că odată cu scăderea concentrației de substanță activă scade aciditatea catalizatorilor și implicit numărul lor de centri acizi.

În cazul amestecurilor mecanice HPA+Romsil vitezele de reacție ale transformării Et-OH și de formare a produșilor de reacție se mențin relativ constante pentru concentrațiile 10, 20 și 30 % greutate HPA. Din tabelul 5.9 se observă că aceste valori sunt aproape identice cu cele ale HPA puri corespunzător, așadar în urma amestecării mecanice suportul nu modifică proprietățile catalitice ale heteropoliacizilor.

Cei doi HPA depuși pe SiC prezintă valori ale vitezelor de reacție apropiate de cele obținute pe HPA puri, dar HPA / Al_2O_3 și mai ales HPA/MgO au valori inferioare ale vitezelor de reacție, motiv pentru care nu s-a efectuat un studiu mai amănunțit în cazul acestor catalizatori. Valorile foarte scăzute ale vitezelor de reacție pe HPA/MgO confirmă odată în plus descompunerea substanței active (heteropoliacidul) în substanțe mai puțin active (oxizii constituenți) la contactul cu suportul cu caracter bazic MgO.

Pentru compușii HPA/Aerosil valorile cele mai mari ale vitezelor de reacție se obțin la o concentrație a substanței active de 30% greutate, corespunzător la aproximativ 0.65 monostrat calculat teoretic (vezi capitol 3.2). Deși concentrația de 40% gr. se apropie de un monostrat de substanță activă, în acest caz se observă o scădere evidentă a vitezelor de reacție atât pentru reacția de conversie a Et-OH cât și pentru reacțiile de formare ale produșilor de reacție. Acest lucru poate fi pus pe seamă formării unor aglomerări a fazei active sau blocării parțiale a

substanței active în porii de tip “călimară” ai suportului Aerosil. Pentru 20 și 30% HPA/Aerosil vitezele reacției de formare a acetaldehidei sunt asemănătoare cu cele corespunzătoare HPA puri, dar în schimb se remarcă o creștere spectaculoasă a vitezelor de formare a etenei. Explicația ar putea consta în faptul că acești compuși au o aciditate mai apropiată de cea a HPA puri, coroborată cu o suprafață specifică mai mare decât a HPA/Romsil.

Tabel nr. 5.9. Vitezele de reacție medii ale conversiei Et-OH și de formare a produșilor de reacție la 270°C funcție de gradul de acoperire a catalizatorilor studiați

Proba	Grad acoperire, %gr.	Vitezele de reacție medii ale conversiei Et-OH și de formare a produșilor de reacție, $\mu\text{moli/g}\cdot\text{s}$			
		Γ_{ETOL}	Γ_{ETE}	Γ_{ALAC}	Γ_{ETET}
HPM	100	39.15	15.52	12.03	11.60
HPM/Romsil	5	62.51	0.67	61.58	0.26
	7	62.11	0.79	60.88	0.44
	10	76.92	1.43	73.75	1.74
	20	56.40	7.89	40.07	8.44
	30	32.69	3.34	24.96	4.39
HPM+ Romsil	10	37.46	14.19	11.79	10.51
	20	38.55	16.68	9.98	8.52
	30	36.51	14.54	10.55	8.42
HPM/Aerosil	20	61.95	48.13	9.15	4.68
	30	72.76	51.49	12.66	8.61
	40	24.05	22.23	0.00	1.83
HPM/SiC	10	28.43	11.65	7.59	9.19
HPM/ Al_2O_3	15	19.39	12.22	4.96	2.21
HPM/MgO	15	1.98	0.20	1.78	0.00
HPVM	100	27.97	11.06	8.45	9.23
HPVM/ Romsil	5	62.51	0.67	61.58	0.26
	7	60.33	0.66	59.14	0.53
	10	60.28	1.45	57.50	1.33
	20	51.76	5.71	37.96	8.10
	30	46.69	12.01	23.18	11.50
HPVM+ Romsil	10	34.68	13.46	11.76	9.46
	20	33.84	13.85	10.59	9.40
	30	36.69	15.43	10.60	10.67
HPVM/Aerosil	20	61.14	42.63	14.43	4.08
	30	84.66	69.45	10.08	5.13
	40	29.63	24.31	3.53	1.80
HPVM/SiC	10	23.06	9.98	5.42	7.66
HPVM/ Al_2O_3	15	22.44	18.34	2.66	1.44
HPVM/MgO	15	2.14	0.38	1.91	0.00

Influența gradului de acoperire a suprafeței cu substanță activă asupra parametrilor cinetici în reacția de formare a acetaldehidei pentru catalizatorii HPA proaspeți și reoxidați depuși pe suport de tip Romsil la 5 concentrații este prezentată în tabelul 5.10.

Tabel nr. 5.10 Parametrii cinetici ai reacției de formare a acetaldehidei pe HPA/Romsil la diferite grade de acoperire cu substanță activă

Proba	Catalizatori proaspeți					Catalizatori reoxidați			
	Temperatura	TON·10 ⁵	E _a	A	R	TON·10 ⁵	E _a	A	R
	°C	molecule/UK·s	kJ/mol	1/s		molecule/UK·s	KJ/mol	1/s	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
30HPM/ Romsil	230	3630	35.60	1.96·10 ²	0.9755	4828	25.97	2.62·10 ¹	0.9921
	250	5252				5491			
	270	6804				7235			
30HPVM/ Romsil	230	3029	39.59	4.49·10 ²	0.9527	4375	34.44	2.06·10 ²	0.9897
	250	4526				5273			
	270	6123				8357			
20HPM/ Romsil	230	5549	36.77	3.66·10 ²	0.9929	6341	31.81	1.31·10 ²	0.9898
	250	7412				8890			
	270	10623				11032			
20HPVM/ Romsil	230	5509	32.53	1.39·10 ²	0.9124	6196	31.87	1.32·10 ²	0.9675
	250	8592				9093			
	270	9750				10826			
10HPM/ Romsil	230	8428	49.32	1.15·10 ⁴	0.9999	9681	39.08	1.1·10 ³	0.9991
	250	13338				13522			
	270	20103				19141			
10HVPM/ Romsil	230	8115	38.61	8.56·10 ²	0.9937	10040	36.76	6.56·10 ²	0.9897
	250	12149				13213			
	270	16076				19284			
7HPM/ Romsil	230	6120	25.53	2.79·10 ¹	0.9982	6787	24.94	2.67·10 ¹	1
	250	7916				8547			
	270	9606				10495			
7HVPM/ Romsil	230	5240	33.41	1.56·10 ²	0.999	5937	33.99	2.04·10 ²	0.9995
	250	6995				8067			
	270	9417				10830			
5HPM/ Romsil	230	4796	34.49	1.82·10 ²	0.9886	5472	33.92	1.80·10 ²	0.9861
	250	6178				6978			
	270	8819				9929			
5HVPM/ Romsil	230	5575	31.59	1.04·10 ²	0.9583	6579	28.77	6.28·10 ¹	0.9556
	250	6731				7843			
	270	9696				10945			

Se observă că valorile energiilor de activare a reacției de formare a acetaldehidei sunt relativ apropiate pentru toate gradele de acoperire cu substanță activă a catalizatorilor studiați. Valorile TON ale acestei reacții pentru HPA depuși pe Romsil ating valorile cele mai mari la o concentrație de 10% substanță activă ceea ce demonstrează că prin mărirea suprafeței specifice până la un punct crește semnificativ numărul centrilor activi implicați în reacția de oxidare a etanolului la acetaldehidă. Scăderea valorilor TON la grade de acoperire reduse, de 5 și 7% HPA se datorează scăderii numărului de centrii activi (datorați scăderii concentrației) implicați în reacția de transformare a ALAC.

Prin aceeași metoda "turnover number" s-a pus în evidență un efect de compensare prin reprezentarea dependenței $\lg A'$ în funcție de energiile de activare aparente pentru reacția de formare a acetaldehidei (figura 5.35).

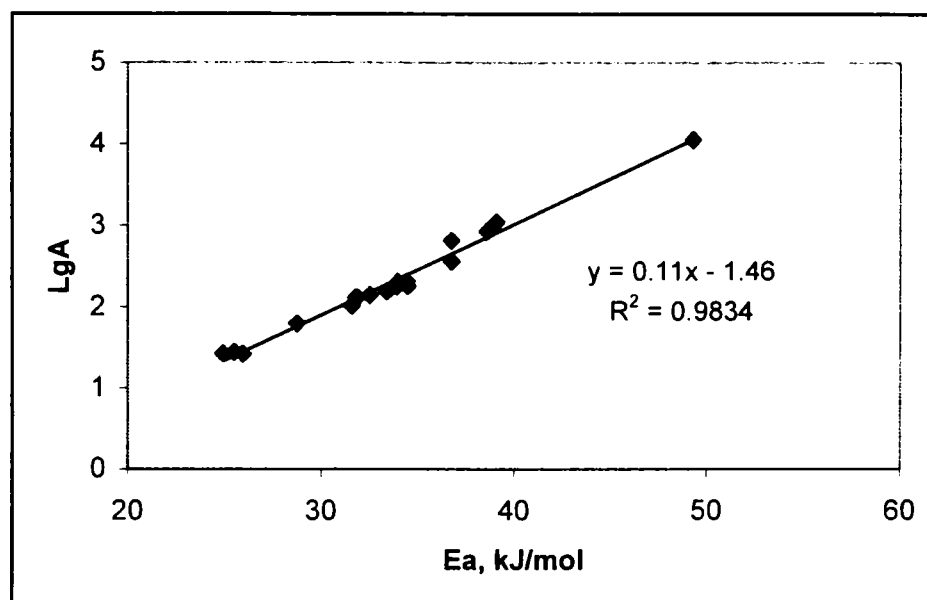


Figura 5.35 Reprezentarea grafică a $\lg A'$ în funcție de E_a cu valorile din tabelul 5. _ pentru reacția de formare a acetaldehidei pe HPA/Romsil la diferite grade de acoperire cu substanță activă, catalizatori proaspeți și reoxidați.

Influența gradului de acoperire a suprafeței cu substanță activă asupra parametrilor cinetici pentru reacțiile de formare a etenei și a eterului etilic s-a determinat doar pentru concentrațiile de 10, 20 și 30% HPA/Romsil, deoarece pentru concentrațiile de 5 și 7% cantitățile și implicit vitezele de formare sunt foarte mici sau egale cu zero.

Valorile energiilor de activare pentru reacțiile de formare a etenei și a eterului etilic cresc cu scăderea gradului de acoperire cu substanță activă ajungând la valori de 158 kJ/mol pentru 10HPVM/Romsil. În schimb, valorile TON ale acestor reacții scad cu reducerea gradului de acoperire cu substanță activă. Pentru 30% HPVM/Romsil valorile TON ale etenei și eterului etilic sunt duble față de 30%HPM/Romsil, ca apoi cu scăderea gradului de acoperire valorile TON să devină aproximativ egale pentru cei doi compuși.

Pentru reacția de formare a etenei s-a pus în evidență un efect de compensare prin reprezentarea dependenței $\lg A'$ în funcție de energiile de activare aparente corespunzătoare celor 3 grade de acoperire, pentru catalizatorii proaspeți și reoxidați, conform graficului din figura 5.36.

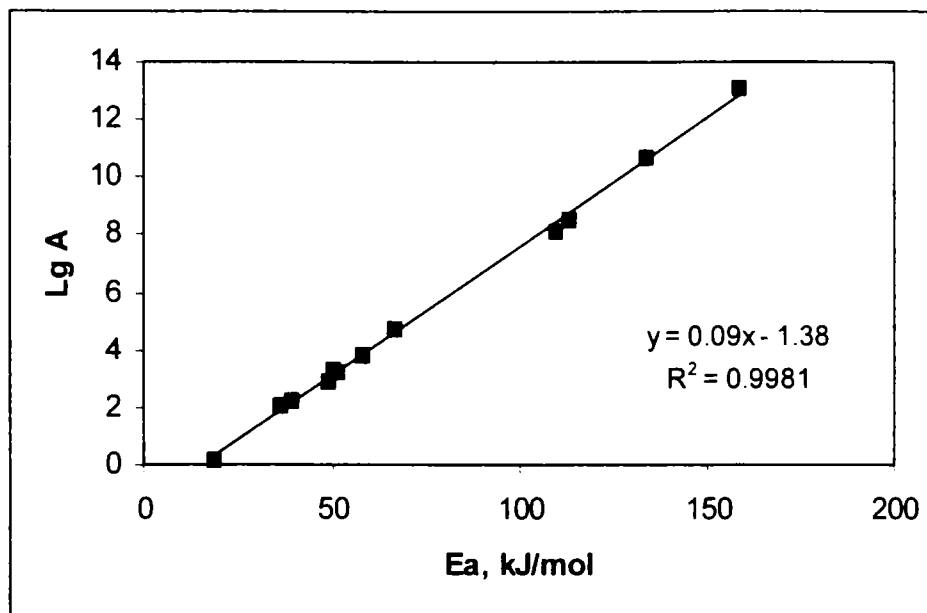


Figura 5.36 Reprezentarea grafică a $\lg A'$ în funcție de E_a pentru reacția de formare a etenei pe HPA/Romsil la diferite grade de acoperire cu substanță activă, catalizatori proaspeți și reoxidați.

Se remarcă o corelare bună între energiile de activare și factorul preexponențial atât pentru reacția de formare a acetaldehidei cât și a etenei.

Reacțiile de formare ale celor doi produși de reacție au următoarele temperaturi izocinetice: pentru acetaldehidă valoarea $T_i = 194^\circ\text{C}$, iar pentru etenă valoarea $T_i = 310^\circ\text{C}$. De această dată valorile temperaturilor izocinetice nu se încadrează în domeniul de temperatură utilizat la testarea catalizatorilor pentru cei doi produși de reacție fiind cu aproximativ $30\text{-}40^\circ\text{C}$ în afara domeniului de lucru.

În urma reacției de deshidratare a etanolului pe centrii activi acizi Brønsted ai heteropoliacizilor se formează etena și eterul etilic [165, 274]. Prin urmare, este de așteptat să existe o corelație între aciditatea suprafeței (în cazul HPA depuși pe suport) sau aciditatea “în volum” (pentru HPA puri) și cantitățile de etenă și eter etilic. Din reprezentarea grafică a variației cantității de etenă cu aciditatea compușilor studiați nu se evidențiază o corelare clară liniară, dar se observă o dependență între cele două mărimi (figura 5.37.).

Deoarece catalizatorii depuși pe suport studiați au grade de acoperire cu substanță activă sub nivelul unui monostrat sau în apropierea monostratului se poate considera că aciditatea lor este o aciditate de tip suprafață. Aciditatea Brønsted a suprafeței s-a calculat ca produsul dintre numărul de protoni per unitate Keggin (determinați din desorbția n-butilaminei) și numărul unităților Keggin (determinate ca produsul dintre numărul de moli substanță activă și numărul lui Avogadro).

După cum se observă în grafic, HPA puri și HPA/Aerosil care sunt produșii cu aciditatea cea mai ridicată dau și cantitățile cele mai însemnate de etenă. Același lucru se întâmplă și în cazul eterului etilic conform graficului din figura 5.38., în care se observă că pe HPM și HPVM puri se obțin cele mai mari cantități de eter etilic.

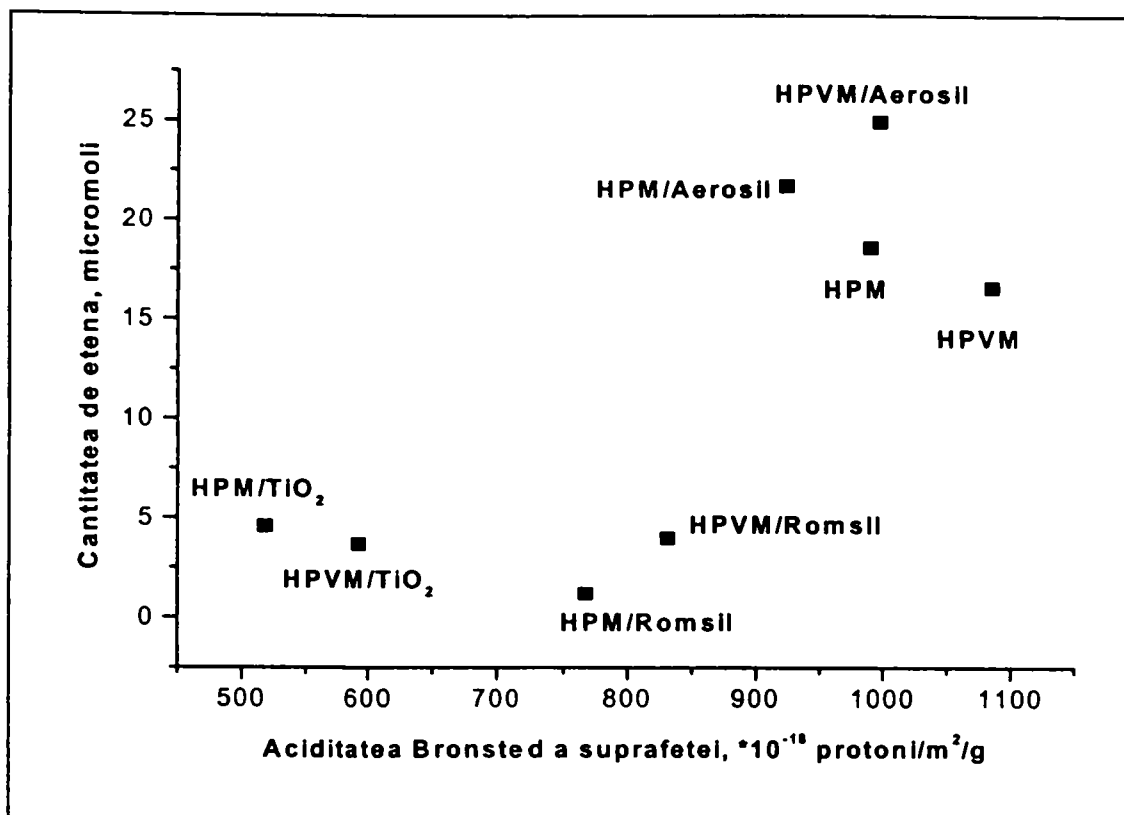


Figura 5.37 Variația cantității de etenă în funcție de aciditatea Brönsted a suprafeței HPA studiate

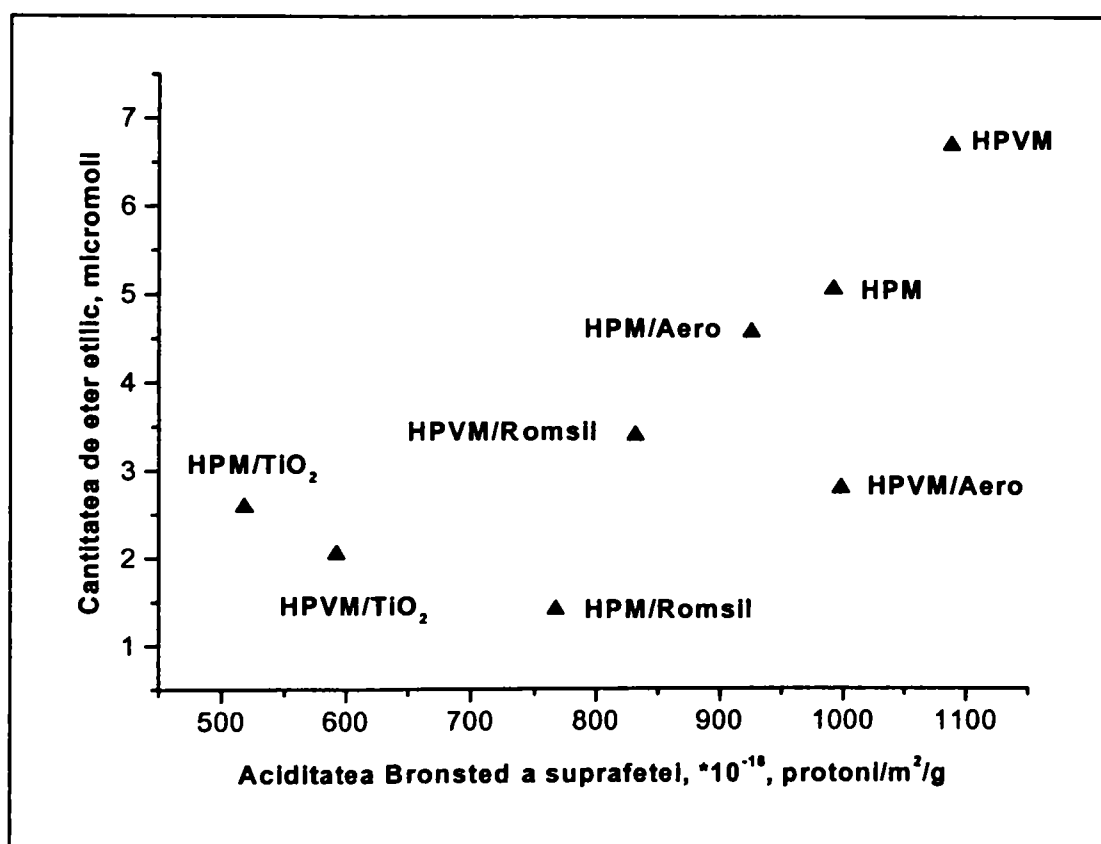


Figura 5.38 Variația cantității de eter etilic în funcție de aciditatea Brönsted a suprafeței HPA studiate

5.3.5 Producși secundari de reacție

Reacția de conversie a etanolului este însoțită și de reacții secundare în urma cărora rezultă CO și CO₂ conform reacțiilor 5.7 și 5.8. Cantitățile de CO și CO₂ care se formează pe parcursul reacției depind de tipul catalizatorului, depus pe suport sau nedepus, tipul suportului, temperatura de testare și numărul de pulsuri introduse în microreactor.

Cele mai mari cantități de CO_x se formează pe cei doi HPA puri, iar pe HPA depuși pe Romsil și TiO₂ cantitățile CO_x se reduc în mod semnificativ. Pe toți catalizatorii cantitatea de CO₂ este mult mai mare decât cantitatea de CO, raportul acestora fiind de CO₂ : CO = 10÷30 funcție de temperatură și numărul de ordine al pulsului. Variația cantităților de CO₂ cu temperatura și numărul de pulsuri pentru HPA puri este ilustrată în figura 5.37.

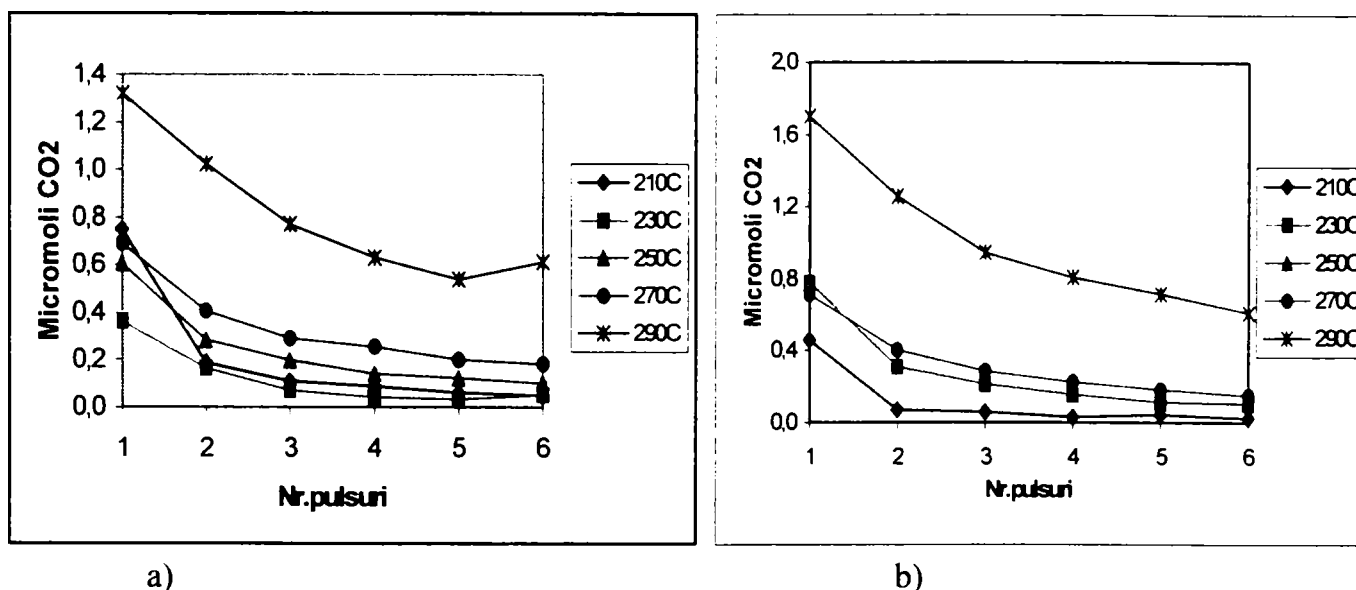


Figura 5.37. Cantitățile de CO₂ formate pe HPM (a) și HPVM (b) la conversia etanolului

Cantitățile de CO_x cresc cu temperatura, și mai ales la 290°C cantitățile se dublează față de temperatura de 270°C, în schimb scad cu creșterea numărul de pulsuri. Prin înlocuirea unui atom de Mo cu unul de V se observă o ușoară creștere a cantităților de CO₂ formate, în special la temperaturi mai mari.

HPA depuși pe suport prezintă o variație asemănătoare a cantităților de CO și CO₂ în funcție de temperatură și numărul de pulsuri, cu deosebirea că valoarea cantităților de CO_x este mai redusă. Pentru HPM/Romsil, la 270°C după primul puls de etanol, cantitatea de CO_x este de doar 0.087 μmoli, iar pentru HPVM/Romsil cantitatea de CO_x este egală cu 0.253 μmoli. Atât pentru HPA/Romsil cât și pentru HPA/TiO₂ se evidențiază o scădere drastică a cantității de CO₂ de la pulsul 1 la pulsul 2, mai ales la temperaturi mai mari, iar după pulsul 2-3 cantitățile de CO₂ se mențin constante (figura 5.38.). În cazul HPA depuși pe suport cantitățile de CO sunt neglijabile apărând doar în cantități foarte mici la 270 și la 290°C și doar la primele 2-3 pulsuri.

HPA după reoxidare prezintă în general același tip de comportare, dar cantitățile de CO_x sunt mai mici, ceea ce denotă că în urma ciclului reducere-reoxidare se produc modificări față de starea inițială a compușilor testați.

Pe lângă influența asupra produșilor de deshidratare (etena, eter etilic), aciditatea suprafeței are un rol important și în reacția de oxidare totală la CO_x. Din reprezentarea grafică a cantității de CO_x funcție de aciditatea suprafeței se observă o dependență clară între cele două mărimi (figura 5.39.). Compușii cu aciditatea cea mai ridicată HPA puri și HPA/Aerosil

dau cantități mai mari de CO_x decât HPA/Romsil și HPA/ TiO_2 , dar pe toți catalizatorii se formează cantități relativ mici de produși de oxidare totală CO_x .

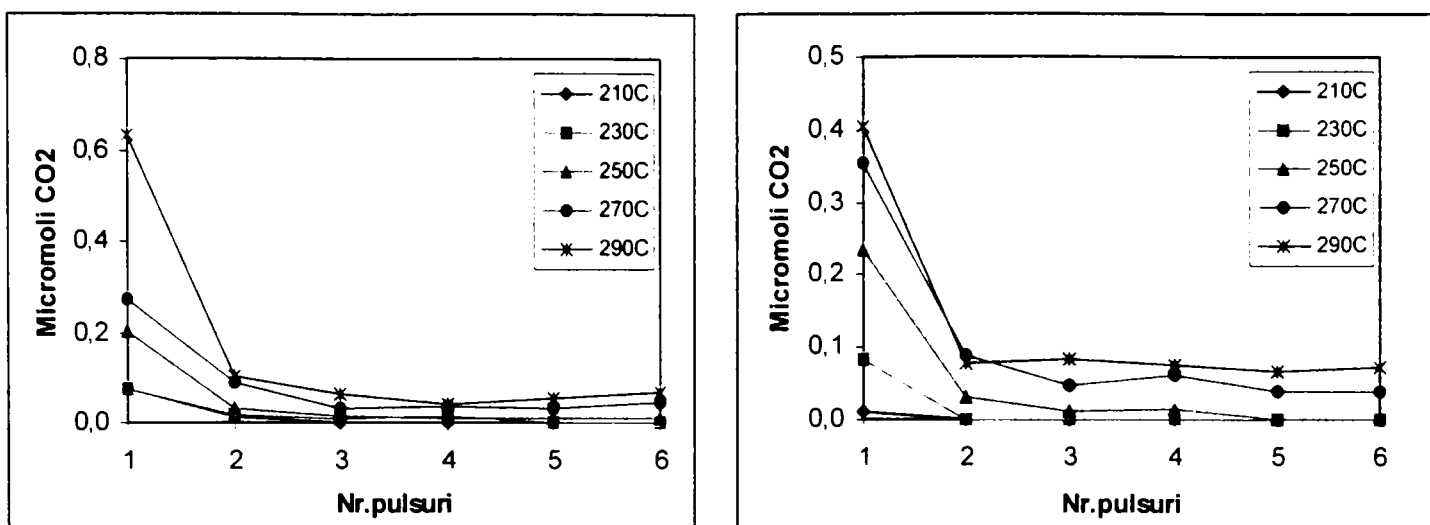


Figura 5.38. Cantitățile de CO_2 formate pe HPM/ TiO_2 (a) și HPVM/ TiO_2 (b) la conversia etanolului

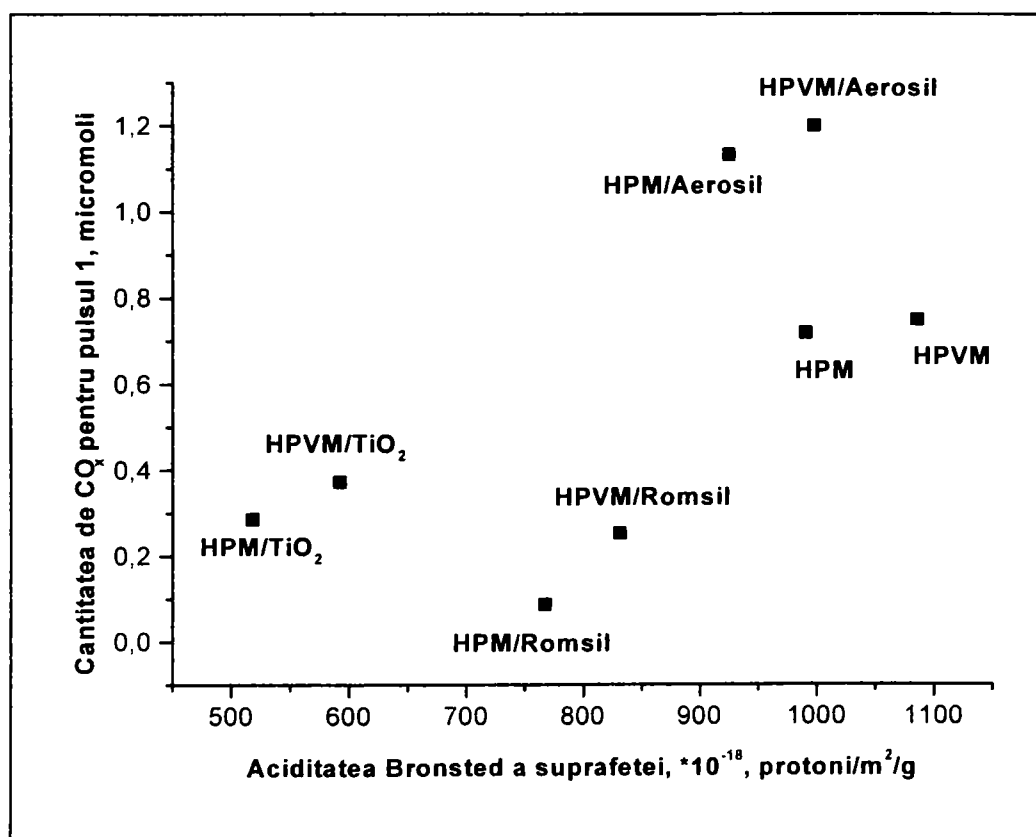


Figura 5.39. Variația cantităților de CO_2 pentru pulsul 1 de Et-OH la 270°C în funcție de aciditatea Brønsted a suprafeței catalizatorilor HPA puri și HPA/ suport

Procesul de formare a CO_x este influențat de prezența vanadiului în compuşii studiați. Într-adevăr, HPVM pur și HPVM depus pe cele 3 suporturi dau cantități mai mari de CO_x decât catalizatorii HPM pur și depus pe suport, totodată aciditatea compuşilor HPVM pur și

depus pe suport este mai mare decât cea corespunzătoare HPM pur și HPM depus pe cele 3 suporturi.

Scăderea rapidă a cantității de CO_x la pulsul 2 față de pulsul 1 și scăderea mai lentă la pulsurile următoare poate fi pusă pe seama pierderii rapide a oxigenului situat în vecinătatea centrilor activi pe care se produc reacțiile de formare a CO_x. Scăderea mai bruscă a CO_x de la pulsul 1 la 2 în cazul HPA/suport față de HPA puri poate să însemne că centrul activ implicat în reacțiile respective se află pe suprafață, deoarece o reacție "în volum" la care participă toți centrul activi ar avea ca rezultat o scădere gradată a cantităților de CO_x de la un puls la altul.

5.3.6 Mecanismul reacției de conversie al etanolului

Ca urmare a datelor experimentale obținute privind gama și cantitățile de produși de reacție obținuți în reacția de conversie a etanolului pe HPA puri și depuși pe diferite suporturi cu participarea exclusivă a oxigenului din rețea și pe baza unor date din literatură [167-171, 288] se poate presupune mecanismul de reacție prezentat în figura 5.40.

Primele trei etape sunt comune atât pentru reacția acidă cât și pentru reacția de tip redox. În mod evident, interacțiunea etanolului cu anionul Keggin începe cu protonarea acestuia urmată de deshidratare (prin ruperea legăturii C-O) și etilarea concomitentă a solidului. Procesul este similar cu cel descris pentru metanol [15, 69, 104, 161, 163, 164, 289] și sugerează că alchilarea catalizatorului este o etapă intermediară importantă în procesele de oxidehidrogenare și deshidratare a alcoolilor.

Așadar, prima etapă constă în atacul electrofilic al unui proton din unitatea Keggin la oxigenul etanolic (configurația I). Complexul intermediar format în etapa II este etanolul protonat CH₃-CH₂-OH₂⁺ cu legătura C-O alungită și cu o sarcină pozitivă mărită la atomul de carbon. Etapa a III-a constă în atacul nucleofilic al unei perechi de electroni neparticipanți ai unui atom de oxigen în punte ("bridging") din UK la atomul de carbon din complexul CH₃-CH₂-OH₂⁺ având ca rezultat ruperea legăturii C-O și formarea grupării etoxil și a unei molecule de apă.

Obținerea acetaldehidei din gruparea etoxil necesită extragerea unui proton și reducerea catalizatorului cu 2 electroni. Atacul electronilor neparticipanți ai unui oxigen în punte O_b la gruparea etoxil slăbește legătura C-H și conduce la extragerea protonului de către O_b (configurația IV). Transferul a 2 e⁻ la catalizator se produce prin sistemul π carbon-oxigen și reprezintă etapa de reducere propriu-zisă a solidului (configurația V). Configurația V reprezintă molecula de acetaldehidă legată coordinativ de UK. Electronii reducători introduși în heteropolianion ocupă LUMO ai acestuia (LUMO este de antilegătură față de legătura Mo-O_b) ceea ce duce la slăbirea, respectiv ruperea legăturii cu desorbția finală a CH₃-CH=O.

Reacțiile I-Va se desfășoară pe centrul acizi ai catalizatorului și duc la formarea eterului etilic. Reacția dintre gruparea etoxil (config. III) și o moleculă de etanol necesită ruperea unei legături C-O a unuia dintre reactanți. Prin analogie cu considerațiile pentru reacția dintre metanol și structura Keggin [15, 104] se presupune că ruperea legăturii C-O din gruparea etoxil se produce datorită caracterului de antilegătură LUMO al grupării etoxil față de legătura C-O, pe când LUMO al etanolului nu prezintă un asemenea caracter de antilegătură.

Prin urmare, o rută posibilă pentru formarea eterului etilic este atacul nucleofilic al oxigenului din gruparea etoxil la hidrogenul etanolic, respectiv atacul oxigenului etanolic la carbonul etoxil conform configurațiilor IVa și Va. Dietileterul se poate forma și prin reacția a două grupări etoxil vecine, cu îndepărtarea unui oxigen în punte din rețeaua Keggin.

Formarea etenei se desfășoară de asemenea pe centrul acizi ai catalizatorului HPA. Producerea etenei este favorizată față de reacția de formare a eterului etilic datorită desfășurării mai facile a reacției (mecanism unimolecular) [169, 170]. Așadar, deoarece etena

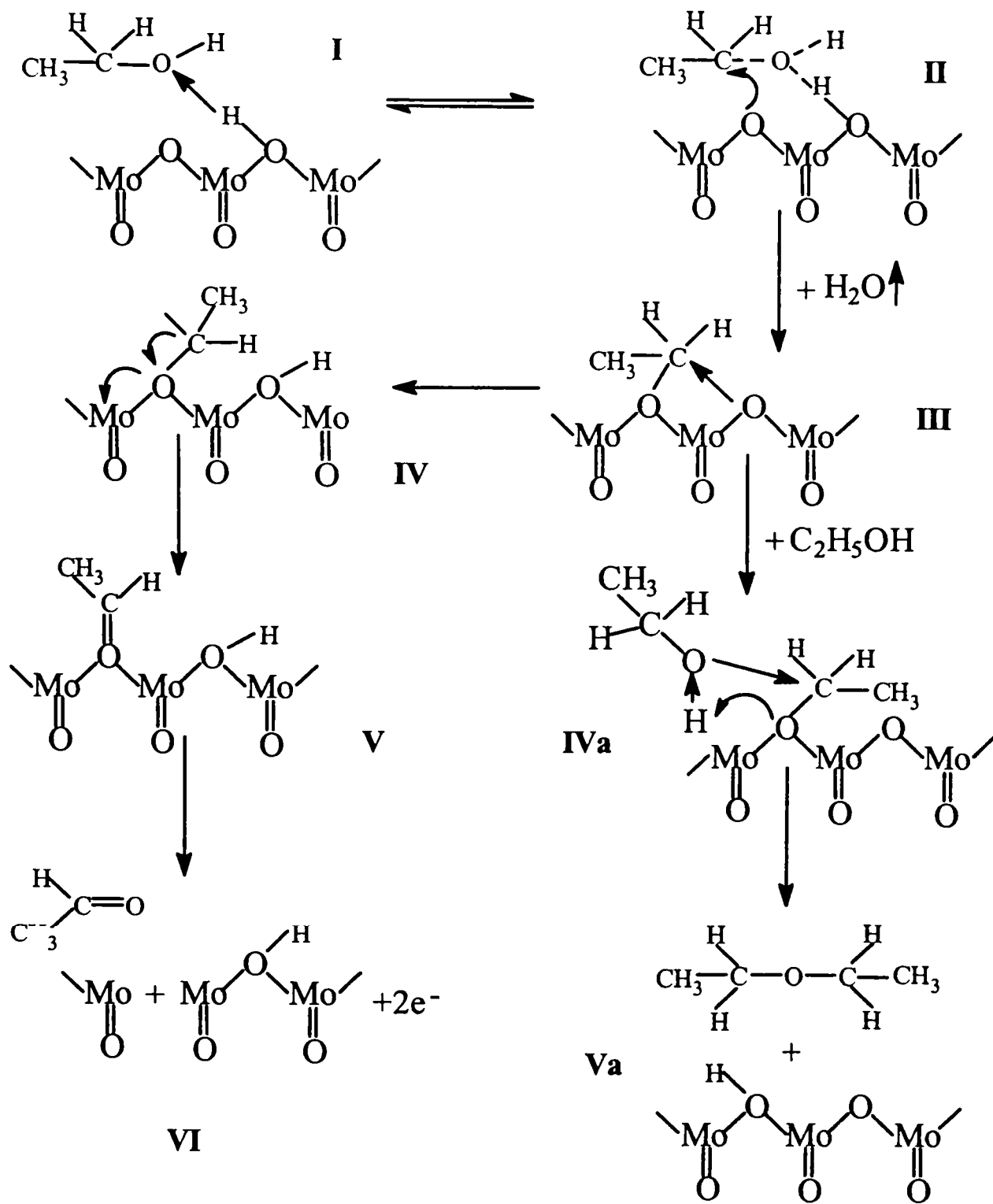
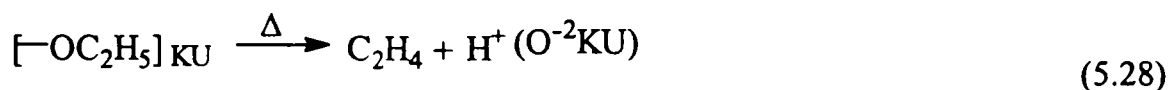


Fig. 5.40 Mecanismul formării produșilor de reacție la conversia etanolului pe heteropoliacizi

se formează dintr-o moleculă de Et-OH, iar eterul din 2 molecule Et-OH, etena se va forma preferențial la rapoarte mici etanol:protoni în masa catalizatorului, iar formarea eterului va fi favorizată de rapoarte mai mari [171]. Formarea etenei urmează etapa II și III, dar pe lângă formarea unei molecule de apă, gruparea etoxil eliberează un proton și rezultă o moleculă de etenă conform ecuației:



În urma desorbției acetaldehidei catalizatorul este redus parțial prin extracția de oxigen din rețeaua Keggin, deficit de oxigen care se anulează prin reoxidarea ulterioară cu oxigen sau aer. Prin analogie cu studiile reacției dintre metanol și structura Keggin [163, 164] se poate presupune că extragerea protonului din gruparea etoxil adsorbită este etapa cea mai lentă, deci determinantă de viteză pentru procesul de conversie al Et-OH. Prin urmare, balanța dintre procesele de oxidehidrogenare și dehidratare va fi determinată de raportul dintre viteza de extracție a protonului H^+ (ruta de obținere a acetaldehidei) pe de o parte și vitezele reacției dintre etanol și gruparea etoxil (formarea eterului) și viteza de desorbție a etenei pe de altă parte. Așadar, o selectivitate ridicată în acetaldehidă poate fi interpretată ca rezultat al creșterii forței motrice pentru atacul nucleofilic al oxigenului asupra legăturii C-H din gruparea etoxil (config.III), iar conversia intermediarului etoxil să urmeze ruta reacției redox.

CONCLUZII GENERALE

Studiile efectuate și prezentate în teza de doctorat cuprind următoarele aspecte:

A. Prezentarea și analiza unor aspecte teoretice privind proprietățile fizico-chimice și catalitice ale unor sisteme oxidice multicomponente depuse pe diferite suporturi. Atenția principală s-a îndreptat spre sistemele oxidice multicomponente compuse din oxizi de molibden, vanadiu și fosfor, cunoscuți sub denumirea de heteropolioxometalați.

S-a făcut o trecere în revistă a studiilor publicate în ultimii 15-20 ani privind metodele de preparare, proprietățile structurale, texturale și catalitice ale heteropoliacizilor cu structura Keggin atât în stare pură cât și depuși pe diferite suporturi. Din studiul de literatură rezultă caracterul multifuncțional al heteropoliacizilor care pot fi utilizați ca și catalizatori de oxidare dar și în reacții acido-bazice. Depunerea heteropoliacizilor pe un suport potrivit poate să conducă la îmbunătățirea parametrilor catalitici și de stabilitate termică ai acestor compuși.

B. Cercetările proprii s-au axat pe trei direcții principale:

- Prepararea unor heteropoliacizi cu structura Keggin și depunerea lor prin impregnare pe diferite suporturi
- Studiul proprietăților structurale, texturale și a acidității compușilor preparați, prin diferite metode fizico-chimice
- Studiul efectului de suport asupra activității catalitice și a selectivității heteropoliacizilor prin utilizarea reacției test de conversie a etanolului

Rezultatele cercetărilor fac obiectul unui număr de 21 lucrări publicate în reviste de specialitate, dintre care 4 în străinătate și a unui număr de 44 lucrări comunicate și publicate în rezumat în volumele unor manifestări științifice dintre care 6 în străinătate.

I. Prepararea și caracterizarea fizico-chimică a heteropoliacizilor depuși pe suport

1. Heteropoliacizi $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ și $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$ au fost preparați prin două metode: metoda Tsigdinos și metoda hidrotermală. Metoda de preparare Tsigdinos constă în formarea heteropoliacidului din soluții apoase puternic acidificate ale oxoanionilor atomilor adenzi (Mo, V) și a heteropoliatomilor (în cazul nostru P) urmată de izolarea acidului prin extracție cu eter. Prepararea prin metoda hidrotermală s-a efectuat pornind de la oxizii atomilor constituenți ai anionului Keggin (MoO_3 , V_2O_5 și H_3PO_4). În cazul ambelor metode, soluția obținută s-a evaporat lent în aer la temperatura camerei, și în final s-au obținut compuși bine cristalizați și de puritate ridicată.

2. Pentru prepararea heteropoliacizilor depuși pe diferite suporturi s-a utilizat metoda impregnării din soluție apă: etanol = 1:1. Suporturile utilizate au fost: SiO_2 (în 2 variante: Romsil-Râmnicu Vâlcea și Aerosil-Degussa), TiO_2 (2 varietăți: tip Hombikat și tip Loba Chemie), SiC, Al_2O_3 și MgO. Cei doi HPA au fost depuși pe suporturi în grade diferite de încărcare a suprafeței care au variat de la 3% la 40% greutate substanță activă pe suport, în funcție de suprafața specifică a suportului și implicit de gradul de acoperire dorit. În scopul determinării efectului de suport s-au preparat amestecuri mecanice dintre cei doi heteropoliacizi și silica de tip Romsil la concentrații identice ale substanței active ca în probele impregnate.

3. Stabilitatea termică a heteropoliacizilor depuși pe SiO_2 (Romsil și Aerosil), TiO_2 , SiC, Al_2O_3 și MgO s-a studiat comparativ cu heteropoliacizii puri, iar în cazul SiO_2 tip Romsil

s-a comparat suplimentar cu amestecurile mecanice. Pentru compușii puri, pierderea apei de hidratare se desfășoară în 4 etape, corespunzător existenței a 4 cristalohidrați. Primul cristalohidrat pierde apa la temperatura camerei și trece în forma stabilă cu 12-14 H₂O. După deshidratare, HPA au tendința de a lua apa din atmosferă pentru a-și reface structura cristalohidratului cu 12-14 H₂O

4. Intervalul de temperatură în care sunt stabili termic cei doi acizi este: 150-380°C pentru HPM, respectiv 150-280°C pentru HPVM. Deși descompunerea acidului anhidru HPVM începe la o temperatură mai joasă cu 100°C decât în cazul HPM, procesul de descompunere se termină la o temperatură mai ridicată cu 15-20°C față de HPM.

5. Amestecurile mecanice 30% HPA+SiO₂-Romsil prezintă o comportare asemănătoare cu cea corespunzătoare HPA puri la descompunerea termică cu deosebirea că în cazul amestecurilor mecanice eliminarea apei de cristalizare are loc în două etape și nu în 4 etape ca în cazul heteropoliacizilor puri. În schimb, în zona de temperatură mai înaltă, procesele de eliminare ale apei de constituție și cristalizarea MoO₃ au loc la temperaturi foarte apropiate.

6. Heteropoliacizii depuși pe Romsil au o comportare termică diferită față de amestecurile lor mecanice. Efectul suportului se concretizează prin modificări ale curbelor termice: eliminarea apei de cristalizare se desfășoară continuu, fără o delimitare între acest proces și procesul de eliminare a apei de constituție, cristalizarea MoO₃ are loc la temperaturi mai mici pentru heteropoliacizii depuși pe Romsil față de amestecurile lor mecanice. Pierderea continuă, uniformă a apei din compusul suportat poate fi pusă pe seama structurii poroase a silicei care întârzie sau chiar blochează eliminarea apei din pori. Se constată că în cazul depunerii prin impregnare a HPA pe sortimentul Romsil al silicei apare o deplasare spre temperaturi mai mici cu până la 60-80°C a proceselor de eliminare a apei de cristalizare, a apei de constituție, respectiv cristalizarea oxizilor constituenți, față de heteropoliacizii puri sau amestecurile lor mecanice HPA+Romsil.

7. Eliminarea apei de hidratare a celor doi HPA depuși pe Aerosil are loc în două etape. Primul efect endoterm este foarte pronunțat și se datorează efectelor termice cumulate ale desorbției apei de pe suprafața silicei și a pierderii primei părți din apa de cristalizare a HPA, iar al doilea efect endoterm se datorează pierderii celei de-a doua părți din apa de cristalizare. Pierderea apei de hidratare este completă la 250-260 C adică la temperaturi mai mari cu 80-100 C față de HPA nesuportați, fapt care se datorează proprietăților puternic hidrofile ale suportului de SiO₂. În schimb, apa de constituție se elimină la temperaturi cu 10-20°C mai reduse în cazul HPA depuși pe Aerosil și de asemenea picurile exoterme pe curba DTA corespunzătoare cristalizării MoO₃ apar cu 15-20°C mai devreme la descompunerea HPA/Aerosil.

8. Apa de cristalizare și apa adsorbită de suport se elimină într-o singură etapă, într-un interval larg de temperatură: 50-350°C în cazul HPM și HPVM depuși pe TiO₂. Pe curba TG se evidențiază o pierdere continuă de greutate, fără nici un platou, ceea ce indică absența unei stări staționare pe parcursul descompunerii termice a celor doi HPA/TiO₂. Pentru compusul HPM/TiO₂ descompunerea termică cu eliminarea apei de constituție se desfășoară în două etape ca urmare a apariției unui pic exoterm la 445°C urmat la 520°C de un pic exoterm final care corespunde descompunerii complete a HPA și cristalizarea MoO₃. Din curbele termice rezultă că HPVM este mai stabil decât HPM deoarece până la 500°C nu apare nici un pic corespunzător apei de constituție.

9. Stabilitatea termică a HPA/TiO₂ este superioară celei a heteropoliacizilor puri sau depuși pe SiO₂, SiC, etc. Acest lucru se datorează interacțiunii mai puternice anion-suport, interacțiune care nu conduce însă la o degradare a UK ca în cazul depunerii pe un suport bazic (ex: MgO).

10. Comportarea în regim neizoterm a HPA/SiC este asemănătoare cu cea a HPA puri deoarece SiC este un material relativ inert acționând ca un diluant pentru HPA. Eliminarea apei de cristalizare are loc în 2 etape pentru ambii HPA/SiC, dar etapa a doua are loc cu întârziere față de comportarea HPA puri. Cristalizarea MoO₃ în cazul celor doi HPA depuși pe SiC are loc aproape la aceeași temperatură la care se produce și pentru HPA puri.

11. Modificarea structurii heteropoliacizilor puri cu creșterea temperaturii poate fi urmărită din analiza spectrelor de difracție cu raze X. Trecerea de la sistemul de cristalizare triclinic la cel tetragonal se produce imediat după îndepărtarea completă a apei de constituție după 150°C. Între 250° C și 300° C se poate spune că faza tetragonală (acidul anhidru) este stabilă, dar la 400° C apar primele linii caracteristice MoO₃ ortorombic. Descompunerea completă a heteropoliacizilor se produce la 470°C când nu se mai observă decât liniile caracteristice ale MoO₃.

12. Principalele linii de difracție observate la HPA puri se regăsesc și în difractogramele celor depuși pe SiO₂ dar sunt mult mai largi și cu unghiuri 2θ deplasate, iar intensitatea liniilor este mult mai redusă. Doar principalele linii de difracție observate la HPA puri până la 20° (2θ) apar și în difractogramele celor depuși pe TiO₂ dar mult mai reduse ca intensitate. La depunerea substanței active pe suporturile SiO₂ și TiO₂ în concentrații apropiate de un monostrat teoretic se formează cristalite mici de heteropoliacid, detectabile prin metoda difracției cu radiații X, Așadar la concentrații relativ mari de substanță activă (30-40% gr.) nu se produce o înglobare completă a acestora în porii suporturilor.

13. Spectrul de vibrație IR al heteropoliacizilor puri și depuși pe suport prezintă o serie de benzi caracteristice, din analiza cărora, pe lângă determinarea structurii și identificarea compușilor analizați se pot analiza și alte procese: influența temperaturii și presiunii, a diferite procese redox (reducere, reoxidare), identificarea unor compuși chemosorbiți pe solid, cu alte cuvinte se pot studia majoritatea transformărilor fizico-chimice suferite de heteropoliacizi pe durata proceselor catalitice.

14. Benzile caracteristice vibrațiilor structurii Keggin ale HPA se situează în domeniul 1100-650 cm⁻¹ după cum urmează: ν_{as} P-O_i apare în regiunea 1060-1080 cm⁻¹; ν_{as} Mo-O_t, 960-1000 cm⁻¹; ν_{as} Mo-O_c-Mo, 840-910 cm⁻¹; ν_{as} Mo-O_e-Mo, 780-820 cm⁻¹. Benzile de absorbție din intervalul 380-620 cm⁻¹ corespund vibrațiilor datorate deformării unghiurilor de legătură de tipul δ , iar benzile de absorbție în intervalul 3200-3600 cm⁻¹ și 1600-1750 cm⁻¹ sunt benzi care se datorează prezenței apei de cristalizare și respectiv a apei de constituție.

15. Introducerea vanadiului în structura Keggin a HPM produce o splitare a benzii corespunzătoare legăturii P-O_i de la 1064 cm⁻¹ cu apariția unui umăr la 1080 cm⁻¹ și o splitare a benzii corespunzătoare vibrației ν_{as} Mo-O_t de la 960 cm⁻¹ cu apariția unui umăr la aproximativ 980 cm⁻¹ corespunzător vibrației ν_{as} V-O_t. Reducerea parțială sau dispariția completă a acestor umeri se produce când V⁵⁺ este expulzat din unitatea Keggin sub formă de VO²⁺, proces care se produce prin încălzirea HPVM la temperaturi de peste 270°C.

16. Din studiul IR “in situ”, în cameră de reacție, în intervalul de temperatură 20-400°C se observă că procesul de deshidratare a HPA puri induce o reducere și o deplasare a maximelor de absorbție spre frecvențe mai mici. Deoarece protonii se localizează pe cel mai electronegativ atom de oxigen din U.K., adică pe O_c apare o descreștere a frecvenței ν_{as} (Mo-O_c-Mo) în spectrul IR. La temperaturi de peste 350°C – 400°C toate benzile caracteristice structurii Keggin se lărgesc și își reduc înălțimea, dar nu apar benzile caracteristice MoO₃. Benzile HPM sunt sensibil mai reduse ca înălțime decât ale HPVM la temperaturi mai mari în conformitate cu concluziile bazate pe analiza “ex-situ”, care arată că UK din HPM se degradează mai repede cu creșterea temperaturii și a duratei tratamentului termic.

17. Reducerea cu CO și H₂ a heteropoliacizilor confirmă afirmațiile din literatură conform cărora cei mai reactivi atomi de oxigen sunt cei legați în punte: Mo-O_c-Mo și Mo-O_e-Mo. Reducerea cu H₂ este mai energetică, se desfășoară în volumul catalizatorului spre

deosebire de reducerea cu CO, care este considerată o reacție de suprafață. Reducerea cu CO mai avansată la 350°C duce la dispariția benzii de la 870cm⁻¹ și lărgirea mai pronunțată a benzilor de la 780-800 și 970cm⁻¹. În urma reoxidării, spectrul nu este identic cu spectrul inițial, dar se poate observa reconstrucția parțială a structurii Keggin. Reducerea cu H₂ este mai energetică decât reducerea cu CO și conduce la o reducere ireversibilă a HPA la 350°C după menținerea probei timp de 1h în flux de hidrogen.

18. Din spectrele IR ale heteropoliacizilor depuși pe silice Romsil la 5 grade de acoperire a suprafeței (5-30%), respectiv depuși pe Aerosil-Degussa la 3 grade de acoperire (20-40%) se observă că benzile de absorbție ale silicei acoperă parțial benzile caracteristice ale HPA, mai exact banda corespunzătoare vibrației legăturii P-O de la 1064 cm⁻¹ este acoperită de banda largă a silicei de la 1100 cm⁻¹. Intensitatea benzilor crește cu gradul de acoperire pentru heteropoliacizii depuși pe suport și se observă o mică deplasare a unor maxime ale benzilor de absorbție spre frecvențe mai mici cu creșterea gradului de acoperire ceea ce indică o interacție a substanței active cu suportul de silice.

19. La o acoperire monostrat a suportului se presupune că heteropoliacizii se leagă probabil de suprafața suportului prin forțe electrostatice, rezultate din protonarea grupărilor hidroxil de la suprafața SiO₂ de către protonii puternic acizi ai HPA. Deoarece legătura Mo-O_c - Mo unește prin colțuri grupe de câte trei octaedre MoO₆ legate prin muchii dispariția ei poate indica clivajul acestor legături și descompunerea în triade a UK. În urma acestei hidrolize are loc desfacerea structurii Keggin în triadele componente cu formarea unei structuri plane compusă din cele patru triade legate între ele prin legături Mo - O_c - Mo și legate de suprafața suportului de silice prin tetraedrul PO₄ precum și prin atomi de oxigen marginali ai triadelor. În asemenea situație, aciditatea HPA depuși pe suport se reduce, iar sistemul va prezenta în principal proprietăți redox.

20. După tratamentul termic la 350°C al HPM/SiO₂ încep să apară benzile caracteristice MoO₃, iar probele calcinate la 400°C prezintă aproape în totalitate benzi ale MoO₃. Stabilitatea termică a acidului HPVM/SiO₂ este mai ridicată decât cea a HPM depus pe SiO₂ deoarece la 350°C, benzile caracteristice KU se păstrează intacte. În schimb, în spectrul IR al probei calcinate la 400°C toate benzile UK dispar, locul acestora fiind luat de benzile caracteristice pentru MoO₃. Se poate observa încă odată că introducerea vanadiului în structura Keggin este favorabilă din punct de vedere al stabilității termice, atât pentru HPA puri cât și pentru HPA depuși pe suport de SiO₂.

21. Spectrele IR ale probelor depuse pe TiO₂ au confirmat rezultatele analizei termogravimetrice care au relevat stabilitatea termică superioară a heteropoliacizilor depuși pe TiO₂ față de HPA puri, precum și față de probele depuse pe celelalte suporturi. Stabilitatea termică superioară prin depunerea pe TiO₂ se evidențiază din spectrul la 450°C, în care se observă menținerea maximelor de absorbție datorate vibrațiilor ν_{as} P-O_i și ν_{as} Mo-O_t, reduse ca intensitate, dar încă prezente în spectru. Maximele de absorbție ale MoO₃ nu apar în spectre nici chiar la temperatura de 450°C, fapt confirmat și de analiza termică, în care picul exoterm datorat cristalizării MoO₃ apare peste 500°C. Așadar, probele HPM și HPVM depuse pe TiO₂ într-o concentrație apropiată unui monostrat sunt mai stabile termic decât HPA puri, sau depuși pe cele două tipuri de silice: Romsil, respectiv Aerosil.

22. Spectrele IR confirmă faptul că în urma impregnării HPA pe Al₂O₃, maximele de absorbție ale UK care nu sunt acoperite de banda largă a Al₂O₃ apar ca benzi distincte sau sub forma unor umeri. Se confirmă astfel că prin impregnarea din soluție etanol-apă a HPA pe γ -Al₂O₃ se împiedică descompunerea speciilor active la oxizii componenți. Datorită bazicității mai mari a MgO comparativ cu Al₂O₃, chiar și metoda de impregnare din soluție etanol 96% nu a putut evita degradarea UK la contactul cu MgO.

23. Spectrele de reflectanță obținute prin metoda DRS sunt transformate în spectre ale funcției Kubelka - Munk (KM) în funcție de lungimea de undă. Între funcțiile KM și

concentrația de specii reduse există o relație de proporționalitate, ceea ce permite evaluarea cantitativă a proceselor redox. Deoarece experimentele UV-Viz (DRS) "in situ" reproduc în mare măsură condițiile de utilizare ale catalizatorilor, există posibilitatea utilizării acestor rezultate în predicția comportării catalitice

24. Spectrele UV-VIZ (DRS) ale HPA la diferite temperaturi prezintă două benzi în zona ultravioletă datorate transferului de sarcină ligand - metal (LMCT). Spectrele reduse ale celor doi acizi puri prezintă o bandă largă în intervalul 550 - 800nm cu maxim la 700nm, atribuită transferului de sarcină intervalență (IVCT) de tipul: $Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+}$, $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$. Această bandă este mai evidentă în cazul HPVVM, pe când în cazul HPM se observă doar o ușoară creștere a funcției $F(R)$ în cazul reducerii cu CO, dar cu un ordin de mărime mai mică decât în cazul HPVVM. În aceleași condiții de reducere HPVVM se reduce mai ușor, dar se reoxidează mai greu.

25. Comportarea redox a heteropoliacizilor depuși pe silice este diferită de acizii puri deoarece în locul celor două benzi LMCT apare o singură bandă în intervalul 315 - 330nm. Apariția unei singure benzi mai înguste și deplasate spre λ mai mică în cazul HPA depuși poate fi pusă pe seama efectului de suport care dispersează unitățile Keggin chiar și la grade mari de acoperire și prin urmare interacțiunea dintre acestea scade foarte mult. Pe durata tratamentului termic în intervalul 30-350 C în mediu de argon, HPM prezintă o foarte mică creștere a funcției $F(R)$ în regiunea vizibilă a spectrului, pe când în cazul HPVVM se remarcă o modificare a spectrului atât în regiunea UV cât și în regiunea vizibilă a spectrului. Banda de la 320nm se lărgeste și se deplasează ușor spre λ mai mare cu creșterea temperaturii, iar $F(R)$ în regiunea vizibilă (550 - 800nm) are valori mai mari decât în cazul HPVVM pur.

26. În urma reducerii cu CO, gradul de reducere pentru HPM/SiO₂ este cu un ordin de mărime mai mare decât cel al HPM pur în regiunea 550 - 800 nm, dar pentru HPVVM /SiO₂ creșterea gradului de reducere este cea mai importantă, evidențiindu-se o bandă clară la aproximativ 690 nm începând cu 250 C și a cărei intensitate crește cu creșterea temperaturii. Deci, gradul de reducere în cazul ambilor HPA este superior pentru probele depuse pe suport de silice confirmându-se astfel că reacția de reducere cu CO este o reacție de tip suprafață. Depunerea pe suport are o influență benefică și în cazul procesului de reoxidare. Spre deosebire de probele nedepuse, reoxidarea celor doi HPA depuși pe silice este aproape completă.

27. Prin metoda DRS se pot determina tranzițiile electronice în care sunt implicate defecte ale rețelei cristaline sau așa numita "band gap" (energia benzii interzise) a catalizatorilor. Valoarea energiei interzise se calculează din porțiunea de joasă energie a benzii LMCT folosind corelarea liniară într-un grafic $[F(R) \cdot hv]$ în funcție de energia $h\nu$. Energia E_g pentru HPM scade de la valoarea de 2,55 eV la 30 C până la 2,45 eV cu creșterea temperaturii la 350 C, iar pentru HPVVM scăderea lui E_g în intervalul 30-350 C este de 0,12 eV. În cazul HPVVM valorile E_g sunt mai mici după reducerea cu CO adică pentru HPVVM gradul de reducere în mediu de CO este mai mare decât pentru HPM, după cum rezultă de altfel și din spectrele DRS ale acestora. După reoxidare, valorile E_g din intervalul de temperatură 250-350 C revin la valorile E_g ale curbelor obținute cu creșterea temperaturii în flux de Ar.

28. În cazul heteropoliacizilor depuși pe SiO₂ - Aerosil se observă o creștere semnificativă a energiei E_g care poate fi atribuită unei alterări structurale a rețelei cristaline a HPA datorată interacțiunii cu suportul. Pentru HPA depuși pe Aerosil tratamentul termic induce o scădere a E_g mai mare decât în cazul HPA puri. Spre deosebire de HPA puri, prin depunerea pe suport valorile E_g ale spectrelor acestora reduse în flux de CO scad comparativ cu E_g ale spectrelor înregistrate doar prin încălzire în intervalul 30-350°C. Se observă o scădere mai pronunțată pentru 40HPVM de la $E_g=3.40\text{eV}$ (30°C) la $E_g=3.04\text{eV}$ (350°C în flux de CO) confirmând rezultatele analizei UV-VIZ DRS, conform cărora acest compus are cel

mai mare grad de reductibilitate în mediu de CO. În urma reoxidării cu O₂, valorile E_g ale HPA depuși pe SiO₂ din intervalul de temperatură 250-350°C revin la valorile E_g ale curbelor obținute cu creșterea temperaturii în flux de Ar.

29. Izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului pentru HPM și HPVM depuși pe Aerosil prezintă izoterme de tipul IV caracteristice pentru adsorbânți mezoporoși. Pe ramura de desorbție apare o buclă de histerezis de tipul E caracteristică solidelor cu pori de tip "călimară". Suprafețele specifice ale heteropoliacizilor depuși pe Aerosil- Degussa scad cu creșterea gradului de acoperire cu substanță activă, diminuare care poate fi pusă pe seama blocării microporilor silicei cu substanța activă sau pe formarea unor aglomerări ale cristalitelor. Diametrul mediu al porilor variază foarte puțin între 23-24 nm pentru HPA/Aerosil la grade de acoperire diferite. Ambii heteropoliacizi la cele trei grade de acoperire diferite prezintă curbe de distribuție după mărime a porilor care se încadrează preponderent în domeniul mezoporilor și într-o proporție redusă în domeniul macroporilor (d>50nm). Forma curbelor de distribuție este puțin asimetrică și se încadrează în domeniul 10-65 nm pentru cele trei grade de acoperire cu HPM.

30. Curbele de adsorbție-desorbție ale N₂ pentru HPM și HPVM depuși pe TiO₂ prezintă de asemenea izoterme de tipul IV caracteristice pentru adsorbânți mezoporoși și o buclă de histerezis de tipul E caracteristică solidelor cu pori de tip "călimară". Suprafețele specifice ale HPA depuși pe TiO₂ scad cu creșterea gradului de acoperire cu substanță activă de la 325 m²/g pentru suportul TiO₂ la 240.2 m²/g pentru proba 20HPM/TiO₂ datorită blocării microporilor dioxidului de titan cu substanța activă sau formării unor aglomerări ale cristalitelor. Diametrul mediu al porilor pentru 20HPM/TiO₂ este de 4.66 nm, iar din curba de distribuție a porilor se observă că majoritatea porilor au diametre sub 10 nm.

31. Morfologia suprafeței determinată prin microscopie electronică cu baleiaj pentru heteropoliacizii proaspeți și calcinați la diferite temperaturi prezintă aglomerări de cristale de formă neregulată de mărimi și forme diferite. Compusul HPVM proaspăt se prezintă ca un ansamblu de cristale sub formă de plăci cu spații intergranulare reduse, ceea ce rezultă și din măsurători ale suprafeței specifice și a porozității. În urma tratamentului termic aspectul suprafeței se modifică, apar cristale mai bine definite și spațiile intergranulare se largesc ca urmare a eliminării apei de constituție, și se produce o reducere a dimensiunii cristalitelor. Imaginile de microdifracție ale probelor calcinate la 400°C au arătat prezența unor cantități considerabile de MoO₃ cristalizat în sistemul cristalografic hexagonal, identificat prin metoda Laue

32. În urma depunerii heteropoliacizilor pe diferite suporturi, morfologia se modifică în conformitate cu tipul suportului utilizat. Suportul SiO₂ de tip Romsil este format din particule sferice cu o formă bine definită, cu mărimi variabile (diametrul mediu 20-60 μm). Probele HPA depuse pe SiO₂ tip Romsil prezintă o morfologie practic identică cu cea a silicei pure, ceea ce arată că substanța activă a pătruns complet în porii suportului. Porii HPA observabili la suprafața granulelor de suport pentru probele proaspete se închid parțial în timpul calcinării la 350°C, lucru confirmat și de valorile suprafețelor specifice. Imaginile de microdifracție relevă că HPA/SiO₂ prezintă o structură slab cristalină, aproape amorfă datorită matricii de silice, lucru care rezultă și din difratogramele de raze X a celor doi HPA/SiO₂.

33. Metoda dispersivă în energie (EDX) efectuată cu microsonda de electroni permite determinarea concentrației elementelor Mo și V la suprafața eșantioanelor. Probele proaspete ale HPM pur, prezintă o distribuție relativ constantă a molibdenului la suprafața probelor și o concentrație apropiată de valoarea stoichiometrică a compoziției Mo/HPM. Pentru probele HPM/SiO₂ se poate observa aproximativ aceeași comportare ca și în cazul HPA puri și anume probele proaspete sunt relativ omogene, în schimb cele calcinate prezintă domenii cu concentrații diferite ale elementului Mo. În cazul probelor proaspete ale HPVM pur se observă rapoarte Mo/V foarte apropiate în diferite puncte, însă la probele calcinate raportul

Mo/V este mai mic.. Creșterea cantității de V^{5+} la suprafața probelor poate fi pusă pe seama migrării vanadiului în straturile superficiale, probabil ca o consecință a expulzării acestuia din UK sub formă de ioni VO^{2+} .

34. Heteropoliacizii depuși pe Aerosil au o morfologie a suprafeței asemănătoare cu suportul, cu deosebirea că miniblocurile constituite din particule primare (20-30 nm) sunt mai mari, dar apar și particule individuale, singulare care nu sunt constituite în blocuri. Heteropoliacizii HPM și HPVM depuși pe cele două tipuri de suport TiO_2 prezintă morfologii asemănătoare compusă din particule de formă neregulată cu aspect spongios, dar cu spații intergranulare reduse. În cazul probelor HPA/ TiO_2 – Hombikat mărimea particulelor este mai redusă (1-2 μm), forma particulelor neregulată și aspectul general poros. Distribuția substanței active este bună deoarece comparativ cu aspectul suportului propriu-zis nu se observă aglomerări de particule. Heteropoliacizii depuși pe Al_2O_3 prezintă morfologia caracteristică suportului Al_2O_3 , compusă din particule cu dimensiuni de 1 μm interconectate de particule tip bastonașe.

35. Aciditatea catalizatorilor s-a determinat prin tehnica reacției în pulsuri și termodesorbția programată termic a n-butilaminei, care sunt metode de determinare a acidității "in situ", în condiții cât mai apropiate de cele de reacție. Prin prima tehnică se alege temperatura optimă de adsorbție și se stabilește cantitatea de substanță "sondă" chemosorbită, adică aciditatea propriu-zisă, iar a doua pune în evidență tăria acidă prin temperatura la care se produc maximele de desorbție (existența unor centri acizi de tărie diferite) și distribuția lor după ariile maximelor respective.

36. Curbele de desorbție ale heteropoliacizilor depuși pe SiO_2 tip Romsil prezintă trei maxime care sunt mai puțin pronunțate decât în cazul compușilor puri și sunt deplasate spre alte temperaturi. Pentru HPA puri tăria acidă este aproximativ egală, deoarece temperaturile celor trei maxime de desorbție nu sunt mult diferite. Primul maxim de desorbție apare la o temperatură mai ridicată (180-200°C) pentru HPA/ SiO_2 față de 161°C pentru HPM și HPVM puri, dar următoarele două maxime apar la temperaturi mai mici pentru HPA/Romsil față de HPA puri. În urma încălzirii la temperaturi începând cu 250°C se produce pierderea de protoni prin eliminarea unei cantități de apă de constituție și implicit cantitatea centrilor acizi Bronsted scade foarte mult.

37. HPA depuși pe SiO_2 tip Aerosil prezintă curbe de desorbție mai apropiate ca alură de cele ale heteropoliacizilor puri. Deasemenea, temperaturile maximelor de desorbție sunt apropiate de cele pentru HPA puri, spre exemplu pentru HPM domeniul între primul și ultimul semnal se încadrează între 161-309°C pentru compusul pur și între 170-310°C pentru HPM depus pe Aerosil. În urma depunerii HPA pe TiO_2 apar 4 maxime pe curba de desorbție, într-un interval de temperatură mai larg decât pentru HPA puri.

38. Din examinarea valorilor acidității se observă că interacțiunea cu suportul ajută la prezervarea funcției acide a heteropoliacizilor în special pentru probele depuse pe SiO_2 . În schimb, depunerea HPA pe TiO_2 duce la micșorarea acidității, fapt care poate fi pus pe seama unei "încapsulări" a polianionului, altfel spus reținerea polianionului în porii suportului ca urmare a unor interacțiuni de natură electronică dintre UK și TiO_2 . Din analiza texturală a porilor prin metoda BET rezultă că suporturile SiO_2 tip Romsil și tip Aerosil prezintă o structură mezoporoasă, pe când TiO_2 are un procent important de micropori. Acest fapt ar putea fi o altă explicație a scăderii acidității la depunerea pe un suport microporos (TiO_2), știut fiind că mezoporii suporturilor au un efect pozitiv asupra HPA datorită interacțiunii mai slabe cu pereții porilor comparativ cu suporturile microporoase. Heteropoliacizii HPM și HPVM sunt de tărie acide apropiate, iar prin depunerea lor pe cele două tipuri de suport SiO_2 (tip Romsil, respectiv Aerosil), aciditatea scade sau se menține în apropierea valorilor HPA puri în cel de al doilea caz. Depunerea celor doi HPA pe TiO_2 duce la o scădere mai accentuată a acidității, îndeosebi în cazul HPVM datorită texturii interne a suportului.

II. Studiul efectului de suport asupra activității catalitice și a selectivității heteropoliacizilor

1. Efectul de suport pentru catalizatorii heteropoliacizi poate fi pus în evidență prin studiul cineticii proceselor de reducere, respectiv reoxidare cu ajutorul unor reacții test simple, cum ar fi oxidarea CO sau H₂. Cinetica redox a catalizatorilor HPA poate fi urmărită cu ajutorul metodei UV-VIZ (DRS) prin intermediul modificării reflectanței la o lungime de undă constantă (620 nm) în funcție de timp, deoarece există o relație de proporționalitate între concentrațiile speciilor de cationi reduși ai catalizatorului și valorile funcției Kubelka-Munk.

2. Reacția de reducere a HPA cu CO este o reacție de tip suprafață care decurge până la 2e⁻/UK, este reversibilă și decurge cu o viteză de reacție constantă până la acest grad de reducere. Reacția de oxidare a CO pe HPA se desfășoară după un mecanism redox de tip Mars - van Krevelen în care în locul P_{HC} se introduce P_{CO} conform relației $r = k P_{CO} (1-\theta)$.

3. Din examinarea valorilor reflectivităților pentru procesul de reducere cu CO se evidențiază comportări diferite ale celor doi HPA în urma depunerii pe suport și anume HPM/SiO₂ se reduce mai lent decât HPM pur, pentru atingerea aceluiași grad de reducere fiind necesară o durată dublă a procesului, în schimb HPVM/SiO₂ se reduce mai rapid decât HPVM pur. Transformarea reflectivităților în valori ale funcției F(R) și reprezentarea acestora în funcție de timp arată că în cazul probei HPVM/SiO₂ la 350°C, valoarea F(R) este de peste 4 ori mai mare decât pentru proba HPVM pur. În schimb, spre deosebire de evoluția valorilor reflectivităților, pentru HPM/SiO₂ valorile F(R) sunt aproximativ egale cu cele ale HPM pur.

4. Procesul de reoxidare cu O₂ se desfășoară cu viteză mare la început ca apoi să descrească progresiv și în final viteza este foarte mică, aproape liniară. Din examinarea pantelor porțiunilor liniare din primele 5-10 minute ale curbelor de reoxidare se poate spune că vitezele de reoxidare pentru HPA depuși pe SiO₂ sunt superioare față de HPA puri. Observațiile făcute asupra curbelor reflectanță în funcție de timp sunt valabile și pentru curbele funcției KM vs. timp și anume, pe prima porțiune liniară a curbelor se evidențiază o accelerare a procesului de reoxidare pentru probele depuse pe SiO₂, comparativ cu probele nedepuse pe suport.

5. Pentru heteropoliacizii depuși pe SiO₂ se remarcă o creștere semnificativă a vitezelor de reacție a procesului de reducere în comparație cu HPA puri, cea mai mare creștere a vitezei de reacție are loc pentru 40HPVM/SiO₂ și anume, la 350°C este de 112 ori mai mare decât viteza de reacție a HPVM pur la aceeași temperatură. În cazul HPM, creșterea vitezei de reacție în cazul depunerii pe SiO₂ este de 80-87 de ori mai mare în funcție de temperatura de reacție. Prin depunerea pe suport, energia de activare a HPM scade puțin de la 61.3 kJ/mol la 60.4 kJ/mol, în schimb E_a a HPVM/SiO₂ crește la 52.7 kJ/mol de la 34.5 kJ/mol pentru HPVM pur.

6. Din compararea vitezelor de reacție ale procesului de reoxidare pentru HPA puri rezultă că HPVM are viteze de reacție superioare față de HPM la toate temperaturile de reacție. Valorile energiilor aparente de activare ale reacției de reoxidare calculate din vitezele de reacție pentru porțiunea liniară a curbelor $F(R) = f(t)$ sunt mai mari pentru HPA/SiO₂ față de HPA puri. În schimb, cei doi HPA depuși pe silice au viteze de reacție ale procesului de reoxidare mult superioare HPA puri cu pînă la 710 ori mai mari pentru 40 HPM/SiO₂ față de HPM, la temperatura de 350°C. Se evidențiază influența favorabilă a impregnării pe suport a celor doi HPA, proces în urma căruia substanța activă se dispersează foarte mult în porii suportului.

7. În cazul heteropoliacizilor puri vitezele de reacție ale procesului de reoxidare sunt de 5-15 ori mai mari decât vitezele de reacție ale procesului de reducere cu CO, pe cînd pentru HPA depuși pe SiO₂ raportul vitezelor de reacție ale celor două procese este de 20-80. Prin

urmare, procesul catalitic trebuie condus în domeniul de viteze de reoxidare superioare celor de reducere pentru a se evita reducerea avansată a catalizatorilor și astfel să se preîntâmpine dezactivarea lor. Pe porțiunea lineară a procesului de reoxidare, etapa limitativă de viteză poate să fie chemosorbția disociativă a O_2 la O, transferul de electroni de la Mo^{5+} la O sau difuzia de O^{2-} de la o unitate Keggin la alta prin intermediul interacțiunii dintre o pereche de Mo (V) și Mo(VI)-O-Mo(VI).

8. Intre vitezele de reacție ale celor două procese, de reducere cu CO, respectiv reoxidare cu O_2 se observă o corelare liniară pentru cei doi HPA depuși pe silice și HPA puri. Deoarece reacția de reducere cu CO este o reacție de tip "suprafață" se poate spune că și reacția de reoxidare cu O_2 este de același tip.

9. Studiul reacției de conversie a etanolului pe HPA puri și depuși pe suport prin tehnica reacției în pulsuri pune în evidență caracterul bifuncțional acid respectiv redox al acestor catalizatori. Conversia etanolului se desfășoară după două căi principale de reacție: o reacție redox de oxidohidrogenare pe centrii activi redox, respectiv o reacție catalitică acidă de dehidratare pe centrii activi acizi. Reacțiile de tip redox se desfășoară după un mecanism Mars-van Krevelen care permit studierea separată a proceselor de reducere și reoxidare a catalizatorilor.

10. Reacția de oxidare a etanolului cu oxigen din rețeaua heteropoliacizilor duce la formarea unui produs de reacție principal acetaldehida și la produși secundari: oxizi de carbon și apa, iar reacția de deshidratare are ca produși principali de reacție etena și eterul etilic. Pe parcursul reacțiilor de oxidare ale Et-OH la produșii de reacție amintiți, HPA se reduc reversibil până la $4e^-/UK$, la temperaturi care nu depășesc $300^\circ C$. După introducerea a 6 pulsuri de Et-OH la temperatura de reacție de $270^\circ C$, gradul de reducere al HPA puri și depuși pe suport a variat în funcție de mobilitatea oxigenului din rețea de la 8% pentru HPVM la 88.4% pentru 10HPVM/ TiO_2 . Gradele mai mari de reducere obținute pentru HPA/suport se datorează probabil mai bune accesibilități a moleculelor de etanol la centrii activi ai HPA în urma creșterii dispersiei substanței active în masa probei.

11. Gradul de reducere cu Et-OH a HPA puri și depuși pe suport variază în funcție de timp conform modelului cinetic al ordinului de reacție 1. Energiile aparente de activare a reducerii cu Et-OH cresc în urma depunerii pe suport. Influența favorabilă a depunerii pe suport a heteropoliacizilor se observă cel mai bine din examinarea valorilor constantelor de viteză care la $270^\circ C$ se așează în ordine descrescătoare conform următorului șir:

$$10HPM/TiO_2 > 10HPVM/TiO_2 > 30HPVM/Romsil > 30HPM/Romsil > 30HPVM/Aerosil > 30HPM/Aerosil > HPVM > HPM$$

12. Energiile aparente de activare ale reducerii cu Et-OH se corelează liniar cu logaritmul factorului preexponențial pentru heteropoliacizii puri și amestecurile lor mecanice cu Romsil (proaspeți și reoxidați) pe de o parte și HPA depuși pe Romsil, Aerosil și TiO_2 (proaspeți și reoxidați) pe de altă parte, așadar se pune în evidență un efect de compensare. Deoarece valorile energiilor de activare se înscriu într-un domeniu larg rezultă că efectul de compensare este real și prezintă un grad mare de probabilitate.

13. Pentru toți catalizatorii testați conversia Et-OH crește cu temperatura și scade (sau se menține constantă în unele cazuri) cu numărul de pulsuri. Cantitatea de etanol chemosorbită crește cu suprafața specifică a catalizatorilor până la valori care depășesc 50% din cantitatea de etanol introdusă în cazul HPA depuși pe Aerosil-Degussa. Valorile conversiei pentru HPA depuși pe TiO_2 (tip Loba Chemie) sunt apropiate de cele pentru HPA puri și se păstrează tendința de creștere cu temperatura și de scădere cu numărul de pulsuri, îndeosebi pentru primele 3-4 pulsuri.

14. Ca o consecință a acidității mai scăzute, heteropoliacizii depuși pe suport prezintă în principal proprietăți redox și ca urmare produsul obținut în cantități mai importante este acetaldehida. Cantitățile cele mai importante de acetaldehidă se obțin pe HPA/TiO₂ și HPA/Romsil, în ambele cazuri valorile cresc cu temperatura, dar scad pe măsura creșterii numărului de pulsuri. Dintre cei doi acizi, HPVM depus pe Romsil, respectiv TiO₂ prezintă cantități ceva mai mari decât HPM depus, în special la temperaturi mai mari (270 și 290°C). Funcțiunea acidă fiind mai redusă față de HPA puri, cantitățile de etenă și eter etilic obținute pe HPA depuși pe TiO₂ și Romsil sunt mai mici.

15. Selectivitatea față de acetaldehidă crește semnificativ în urma depunerii heteropoliacizilor pe suport. Valorile selectivităților față de ALAC cresc de la 10-15% pentru HPA puri la 20-35% pentru HPA/Romsil, respectiv 50-80% pentru HPA/TiO₂. În urma reoxidării, selectivitățile cresc semnificativ atât pentru HPA puri cât și pentru HPA/suport, mai ales la temperaturile mai mari (270 și 290°C). Selectivitățile cele mai mari față de etenă se obțin pe HPA puri (30-40%) și HPA/Aerosil (40-50%), cu observația că în urma reoxidării selectivitățile scad în ambele cazuri cu câteva procente. La fel ca și în cazul etenei, selectivitățile față de eter etilic ating valori mai mari pentru HPA puri și HPA/Aerosil, iar pe catalizatorii de tip HPVM/suport se obțin selectivități mai mari cu câteva procente, dar în toate cazurile valoarea selectivității se situează sub 10%

16. Reacția de oxidare a etanolului la acetaldehida se poate presupune că se desfășoară după o cinetică de ordin 0 față de fracția centrilor activi oxidați. În expresia vitezei de reacție pentru produșii formați în urma reacției de deshidratare (etenă, eter etilic) și care se produc pe centri acizi, nu mai apare termenul (1-θ) corespunzător centrilor activi oxidați. Pe baza acestor ipoteze constantele de viteză s-au calculat prin raportarea vitezei de reacție la presiunea parțială a Et-OH și aplicând relația lui Arrhenius s-au determinat ceilalți parametri cinetici: E_a, A.

17. Influența favorabilă a depunerii heteropoliacizilor pe suporturi pentru procesul de oxidare selectivă la ALAC se observă din examinarea valorilor energiilor aparente de activare și a constantelor de viteză. Cea mai importantă scădere a energiei de activare se observă între HPM pur (70.0 kJ/mol) și 10HPM/TiO₂ (26.7 kJ/mol). La toate temperaturile de testare vitezele de reacție sunt mai mari pentru HPA depuși pe cele trei suporturi, comparativ cu heteropoliacizii puri. Constantele de viteză ale procesul de oxidare selectivă variază în funcție de natura heteropoliacizilor, de tipul de suport și de temperatură. La temperatura de 270°C ordinea descrescătoare a constantelor de viteză este următoarea:

$$10\text{HPM}/\text{TiO}_2 > 10\text{HPVM}/\text{TiO}_2 > 30\text{HPM}/\text{Romsil} > 30\text{HPVM}/\text{Romsil} > 30\text{HPVM}/\text{Aerosil} > 30\text{HPM}/\text{Aerosil} > \text{HPM} > \text{HPVM}.$$

Efectul de suport se observă în mod evident la compararea valorilor energiilor de activare și ale constantelor de viteză pentru cei doi acizi depuși pe Romsil respectiv amestecurile lor mecanice HPA + Romsil. Vitezele de reacție sunt de 3-5 ori mai mari pentru compușii depuși, pe intervalul de temperatură studiat, iar energiile de activare sunt mai mici de aproximativ două ori pentru HPA/suport față de amestecurile mecanice HPA+suport. Pentru catalizatorii reoxidați se observă tendința de scădere a energiilor de activare a reacției de oxidare selectivă la ALAC, cea mai mare scădere a energiei de activare apărând la HPA puri, în schimb la HPA depuși valorile se mențin relativ constante. Între valorile energiilor aparente de activare ale reacției de formare a acetaldehidei și lg A' se constată unor relații de corelare liniară, așadar are loc un efect de compensare.

18. Pentru catalizatorii HPA/Romsil se observă o scădere a vitezelor de reacție a etenei, atât față de heteropoliacizii puri cât și față de amestecurile lor mecanice. În urma suportării pe sortimentul de silice Romsil, funcțiunea acidă a catalizatorului se reduce, dar

rămâne preponderentă funcțiunea redox a catalizatorilor. Pentru reacția de formare a etenei a fost pusă în evidență o corelare foarte bună între valorile energiilor aparente de activare și $\lg A'$.

19. Determinarea energiilor de activare prin metoda "turnover number" conduce la valori apropiate de cele calculate din vitezele de reacție, pentru cei trei produși principali de reacție. Valorile TON ale reacției de oxidare a Et-OH la ALAC pentru HPA depuși pe Romsil și TiO_2 sunt cu un ordin de mărime mai mari decât valorile corespunzătoare pentru catalizatorii nesuportați, ceea ce demonstrează că prin mărirea suprafeței specifice crește semnificativ numărul centrilor activi implicați în această reacție. Influența favorabilă a depunerii heteropoliacizilor pe suporturi pentru procesul de oxidare selectivă se evidențiază încă odată, deoarece la toate temperaturile de testare valorile TON sunt mai mari pentru heteropoliacizii depuși pe cele trei suporturi, comparativ cu HPA puri. Prin metoda TON s-a pus în evidență un efect de compensare pentru cei trei produși de reacție obținuți.

20. Influența gradului de acoperire al suprafeței cu substanță activă asupra parametrilor cinetici s-a studiat pentru catalizatorii depuși pe suport: HPA/Romsil și HPA/Aerosil. Pentru HPA/Romsil scăderea gradului de acoperire cu substanță activă duce la creșterea vitezei de transformare a etanolului și la creșterea vitezei de formare a acetaldehidei. Influența favorabilă a gradelor mai mici de acoperire asupra vitezelor de reacție ar putea fi explicată printr-o mai bună accesibilitate a centrilor activi de către moleculele de reactant, ca urmare a unei dispersii avansate a substanței active la suprafața și în masa suporturilor. În schimb, cu micșorarea gradului de acoperire scad vitezele pentru produșii de reacție care se produc pe centrii activi acizi, adică etena și eterul etilic. Cea mai plauzibilă explicație pentru aceasta ar putea fi că odată cu scăderea concentrației de substanță activă scade aciditatea catalizatorilor și implicit numărul lor de centri acizi. În cazul amestecurilor mecanice HPA+Romsil vitezele de reacție ale transformării Et-OH și de formare a produșilor de reacție se mențin relativ constante pentru concentrațiile 10, 20 și 30 % greutate HPA și sunt aproape identice cu cele ale HPA puri corespunzătoare, ceea ce arată că în urma amestecării mecanice suportul nu modifică proprietățile catalitice ale heteropoliacizilor.

21. Pentru compușii HPA/Aerosil valorile cele mai mari ale vitezelor de reacție se obțin la o concentrație a substanței active de 30% greutate, corespunzător la aproximativ 0.65 monostat calculat teoretic. Deși concentrația de 40% gr. se apropie de un monostat de substanță activă, în acest caz se observă o scădere evidentă a vitezelor de reacție atât pentru reacția de conversie a Et-OH cât și pentru reacțiile de formare ale produșilor de reacție fapt care poate fi pus pe seama formării unor aglomerări a fazei active sau blocării parțiale a substanței active în porii de tip "călimară" ai suportului Aerosil.

22. Studiul influenței gradului de acoperire a suprafeței cu substanță activă (5 concentrații) asupra parametrilor cinetici în reacția de formare a acetaldehidei pentru catalizatorii HPA proaspeți și reoxidați depuși pe suport de tip Romsil, a arătat că valorile energiilor de activare sunt relativ apropiate pentru toate gradele de acoperire cu substanță activă a catalizatorilor studiați. Valorile TON ale acestei reacții pentru HPA depuși pe Romsil ating valorile cele mai mari la o concentrație de 10% substanță activă ceea ce demonstrează că prin mărirea suprafeței specifice până la un punct crește semnificativ numărul centrilor activi implicați în reacția de oxidare a etanolului la acetaldehidă. Scăderea valorilor TON la grade de acoperire reduse, de 5 și 7% HPA se datorează probabil scăderii numărului de centrii activi (datorați scăderii concentrației) implicați în reacția de transformare a ALAC.

23. Între aciditatea suprafeței catalizatorilor HPA și cantitățile de etenă și eter etilic obținuți pe centrii acizi Bronsted nu se observă o corelare clară liniară, dar se observă o dependență între cele două mărimi. Deoarece catalizatorii depuși pe suport studiați au grade de acoperire cu substanță activă sub nivelul unui monostat sau în apropierea monostratului se poate considera că aciditatea lor este o aciditate de tip suprafață. Heteropoliacizii puri și

HPA/Aerosil care sunt produși cu aciditatea cea mai ridicată dau și cantitățile cele mai însemnate de etenă și eter etilic.

24. Cele mai mari cantități de CO_x se formează pe cei doi heteropoliacizi puri, iar pe HPA depuși pe Romsil și TiO_2 cantitățile CO_x se reduc în mod semnificativ. Pe toți catalizatorii cantitatea de CO_2 este mult mai mare decât cantitatea de CO, raportul acestora fiind de $\text{CO}_2 : \text{CO} = 10\div 30$ funcție de temperatură și numărul de ordine al pulsului. Cantitățile de CO_x cresc cu temperatura, și mai ales la 290°C cantitățile se dublează față de temperatura de 270°C . În cazul HPA depuși pe suport cantitățile de CO sunt neglijabile apărând doar în cantități foarte mici la 270 și la 290°C și doar la primele 2-3 pulsuri.

25. Aciditatea suprafeței are un rol important și în reacția de oxidare totală a Et-OH la CO_x , deoarece se observă o dependență clară între cele două mărimi. Compușii cu aciditatea cea mai ridicată HPA puri și HPA/Aerosil dau cantități mai mari de CO_x decât HPA/Romsil și HPA/ TiO_2 , dar pe toți catalizatorii se formează cantități relativ mici de produși de oxidare totală CO_x . Deși produșii de oxidare totală se produc pe centrii activi redox aciditatea compușilor influențează formarea CO_x , astfel că, HPVM pur și HPVM depus pe cele 3 suporturi cu acidități mai ridicate dau cantități mai mari de CO_x decât catalizatorii HPM corespunzători.

26. Conform mecanismului de reacție, conversia Et-OH se desfășoară după două tipuri principale de reacție: reacții de oxidehidrogenare (cu aport de oxigen molecular sau furnizat de rețeaua catalizatorului), respectiv reacții de dehidratare (fără aport de oxigen). Primele trei etape sunt comune atât pentru reacția acidă cât și pentru reacția de tip redox, interacțiunea etanolului cu anionul Keggin începând cu protonarea acestuia urmată de dehidratare (prin ruperea legăturii C-O) și etilarea concomitentă a solidului. Prima etapă constă în atacul electrofilic al unui proton din unitatea Keggin la oxigenul etanolic și formarea unui complex intermediar ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}_2^+$) în etapa II cu legătura C-O alungită și cu o sarcină pozitivă mărită la atomul de carbon. Etapa a III-a constă în atacul nucleofilic al unei perechi de electroni neparticipanți ai unui atom de oxigen în punte din UK la atomul de carbon din complexul $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}_2^+$ având ca rezultat ruperea legăturii C-O și formarea grupării etoxil și a unei molecule de apă.

27. Obținerea acetaldehidei din gruparea etoxil necesită extragerea unui proton și reducerea catalizatorului cu 2 electroni. Atacul electronilor neparticipanți ai unui oxigen în punte O_b la gruparea etoxil slăbește legătura C-H și conduce la extragerea protonului de către O_b . Transferul a $2 e^-$ la catalizator se produce prin sistemul π carbon-oxigen și reprezintă etapa de reducere propriu-zisă a solidului. Conform acestui mecanism, formarea selectivă a $\text{CH}_3\text{-CH=O}$ reclamă existența atât a centrilor acizi cât și bazici slabi pentru a limita extragerea protonilor H^+ cât și pentru a preveni adsorbția prea puternică a $\text{CH}_3\text{-CH=O}$. Reacțiile de formare ale etenei și eterului etilic se desfășoară pe centrii acizi ai catalizatorului HPA. Producerea etenei este favorizată față de reacția de formare a eterului etilic datorită desfășurării mai facile a reacției prin mecanism unimolecular.

28. În urma desorbției acetaldehidei catalizatorul este redus parțial prin extracția de oxigen din rețeaua Keggin. Prin analogie cu studiile reacției dintre metanol și structura Keggin se poate presupune că extragerea protonului din gruparea etoxil adsorbită este etapa cea mai lentă, deci determinantă de viteză pentru procesul de conversie al Et-OH. Prin urmare, balanța dintre procesele de oxidehidrogenare și dehidratare va fi determinată de raportul dintre viteza de extracție a protonului H^+ (ruta de obținere a acetaldehidei) pe de o parte și vitezele reacției dintre etanol și gruparea etoxil (formarea eterului) și viteza de desorbție a etenei pe de altă parte. Așadar, o selectivitate ridicată în acetaldehidă poate fi interpretată ca rezultat al creșterii forței motrice pentru atacul nucleofilic al oxigenului asupra legăturii C-H din gruparea etoxil, iar conversia intermediarului etoxil să urmeze ruta reacției redox.

BIBLIOGRAFIE

1. J. Haber, "Catalysis – Science and Technology", vol.2, Eds.: J. R. Anderson and M.Boudart, Akademie – Verlag, Berlin, pag. 14-95, 1983.
2. I.I.Ioffe, L.M.Pismen, Cataliza eterogenă în ingineria chimică, Ed.Tehnică, București, 1967
3. I. V. Kozhevnikov, Catal. Rev.-Sci. Eng., 37(2) (1995) 311-352.
4. M. Misono, Proc.10th Int.Congr.Catal., Budapest, 1992, Elsevier, Amsterdam, 1993 p.69-217.
5. N. Mizuno and M. Misono, J.Mol.Catal., 86 (1994) 319-342.
6. F. Cavani, Catal.Today, 41 (1998) 73-86.
7. N. Mizuno and M. Misono, Chem.Rev., 29 (1998) 199-217.
8. W. G. Klemperer and C. G. Wall, Chem. Rev., 98 (1998) 297-306.
9. D. E. Katsoulis, Chem. Rev., 98 (1998) 359-387.
10. M.Sadakane and E.Steckhan, Chem. Rev., 98 (1998) 359-387.
11. L.C.W. Baker and D.C.Glick, Chem. Rev., 98 (1998) 3-49
12. T.Okuhara, N.Mizuno and M.Misono, Appl. Catal., A: General, 222 (2001) 63-77
13. A.J.Bridgeman, Chem.Phys., 287 (2003) 55-69
14. K. Brückman, M. Che, J. Haber and J. M. Tatibouët, Catal., Lett. 25 (1994) 225 - 240.
15. K. Brückman, J. M.Tatibouët, M. Che, E M. Serwicka and J.Haber, J. Catal., 139 (1993) 455 - 467.
16. K. Brückman, J.Haber, E. M.Serwicka, E. N. Yurchenko and T.P. Lazarenko, Catal. Lett., 4 (1990) 181-192
17. G. Lischke, R. Eckelt and G. Öhlmann, React. Kinet. Catal. Lett, 31 (2) (1986) 267 - 272.
18. R.Fricke and G. Ohlmann, J. Chem.Soc. Faraday Trans. I 82 (1986) 263-272
19. K.M.Rao, R.Gobetto, A.Iannibello and A.Zecchina, J.Catal., 119 (1989) 512-516
20. J.B.Black, N.J.Clayden, P.L.Gai, J.D.Scott, E.M.Serwicka and J.B.Goodenough, J.Catal., (1987) 1-15
21. S.Kasztelan, E.Payen and J.B.Moffat, J.Catal., 125 (1990) 45-53
22. A.Yu.Stakhev and L.M.Kustov, Appl. Catal., A: General, 188 (1999) 63-77
23. I.V.Kozhevnikov, S.Holmes and M.R.H.Siddiqui, Appl. Catal., A: General, 214 (2001) 47-58
24. P.Vazquez, L.Pizzio, C.Caceres, M.Blanco, H.Thomas, G.Moltrasio and J.Aguirre - J.Mol.Catal. A-Chemical 161 (2000) 223-232.
25. F-X.Liu-Cai, B.Sahut, E.Faydi, Aline Auroux and G.Herve - Appl.Catal.A:General, 185 (1999) 75-83.
26. L.R. Pizzio, C.V.Caceres and M.N. Blanco, Appl.Catal.A:General, 167 (1998) 283-294.
27. F.Lefebvre, P.Dupont and Aline Auroux, React.Kinet.Catal.Lett., 55 (1995) 3-10.
28. M.E.Chimineti, L.R. Pizzio, C.V.Caceres and M.N. Blanco, Appl.Catal.A:General, 208 (2001) 7-19.
29. C.Trolliet, G.Coudurier and J.C.Vedrine, Topics in Catal. 15(1) (2001) 73-81
30. L.M.Gomez Sainero, S.Damianove, J.L.G.Fierro, Appl.Catal. A:General, 208 (2001) 63-75
31. M. T. Pope, " Heteropoly and Isopoly Oxometalates ", Springer-Verlag, Berlin, 1983
32. S.Solacolu, F.Paul, Chimia fizică a solidelor silicatică și oxidice, Ed. Dacia, Cluj, 1984
33. D.Becherescu, V.Cristea, F.Marx, I.Menessy, F.Winter, Chimia stării solide, vol I, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983
34. D.Becherescu, V.Cristea, F.Marx, I.Menessy, F.Winter, Chimia stării solide, vol II, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1987

35. R. J. H. Voorhoeve, A. W. Sleight, H. E. Swift, "Advanced Materials in Catalysis", Eds.: J. J. Burton and R. L. Garten, Academic Press, New York-San Francisco-London, 1977.
36. Y. Jeannin, G. Herve and A. Proust, *Inorg. Chim. Acta*, 198-200 (1992) 319-336
37. F. Trifiro and I. Pasquon, *J. Catal.*, 12 (1968) 412-416
38. A. N. Desikan and S. T. Oyama, *Surface Science of Catalysis*, 482 (1991) 260-266
39. B. Miugot, N. Floquet, O. Bertraud, M. Treileux and M. Abon, *J. Catal.* 118 (1989) 424-433
40. N. I. Ionescu and Monica Caldararu, "Heterogeneous Selective Oxidation of Lower Olefins", Editura Academiei Române, București, 1993.
41. G. Deo and I. E. Wachs, *J. Catal.*, 129 (1991) 307-316
42. I. E. Wachs, R. Y. Saleh, S. S. Chan and C. C. Chersish, *Appl. Catal.*, 15 (1985) 339-350
43. W. E. Farneth, F. Chuchi, R. H. Staley and A. W. Sleight, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 2493-2498
44. G. C. Bond, S. Flamerz and R. Shukeri, *Farad. Disc. Chem. Soc.* 87 (1989) 65-70
45. A. Vejux and P. Courtine, *J. Solid State Chem.*, 23 (1978) 93-98
46. H. Eckert, G. Deo, I. E. Wachs and A. M. Hirt, *Colloids and Surfaces*, 45 (1990) 347-352
47. F. Trifiro, S. Notarbartolo and I. Pasquon, *J. Catal.*, 22 (1971) 324-332.
48. P. L. Villa, A. Szabo and F. Trifiro, *J. Catal.*, 47 (1977) 122-133.
49. V. Sasca, [REDACTED], G. Suru and N. Doca, *Ann. Univ. Timișoara, ser. Chem.*, 5 (1996) 115-124.
50. V. Sasca, [REDACTED], G. Suru and N. Doca, *Ann. Univ. Timișoara, ser. Chem.*, 6 (1997) 153-160.
51. V. Sasca, [REDACTED], G. Suru and N. Doca, *Ann. Univ. Timișoara, ser. Chem.*, 6 (1997) 161-168.
52. J. Machek, M. Grepl, V. Lochar, K. Handlir, P. Cicmanec, and J. Tichy, *Chem. Papers*, 50(5) (1996) 292-297.
53. V. Sasca, [REDACTED] and N. Doca, *Ann. Univ. Timișoara, ser. Chem.*, 7 (1998) 63-70
54. I. G. Murgulescu, Tatiana Oncescu, E. Segal, "Introducere în chimia fizică", vol. II/2, Editura Academiei, 1981.
55. E. I. Segal, C. Idițoiu, N. Doca, D. Fătu, *Cataliză și catalizatori*, vol. 2, Ed. Facla, Timișoara, 1989
56. D. L. Trimm, "Design of Industrial Catalyst", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam – Oxford – New York, 1980.
57. J. R. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, 1975
58. S. Damyanova, J. L. G. Fierro, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 871-879
59. J. Haber, "Architecture of Oxide Catalysts" in "" pag. 371 - 385.
60. M. Sitting, *Catalyst Manufacture Recovery and Use*, Noyes Data Corporation, New Jersey, SUA, 1972.
61. "Catalyst Manual – a user's guide to catalysts for the petrochemical and fertilizer industries", Ed. Joint Unido-Romania Centre, Bucharest, 1977
62. Gh. Marcu, "Chimia modernă a elementelor metalice", Ed. Tehnică, București, 1993
63. J. M. Tatibouët, C. Montalescot, K. Brückman M. Che, J. Haber - *J. Catal.*, 169 (1997) 22-32
64. Y. Ono, în "Perspectives in Catalysis" (J. M. Thomas and K. I. Zamaraev, Eds.), Blackwell, London, 1992, p. 431-464
65. M. Misono, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 29 (1987) 269-321
66. M. Misono, în "New Frontiers in Catalysis" (L. Guszi et al., Eds) Elsevier, Amsterdam, 1993, 69-117
67. M. Fournier, R. Thouvenot and C. Rocchiccioli – Deltcheff, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* 87(2) (1991) 349 - 356.

68. P.L.J. Gunter, J.W.Niemautsverdriet, F.H. Ribeiro and G.A.Somorjai, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* 39 (1,2) (1997) 77-168.
69. C.M.Sorensen and R.S.Weber, *J. Catal.* 142(1993) 1-17.
70. J.M.Fruchart and P. Souchay, *C.R.Acad. Sci.*, C266 (1968) 1571-1576
71. P. Souchay and R.Contant, *C.R.Acad. Sci.*, C265 (1967) 723-728
72. M.A.Castillo, P.G. Vazquez, M.N. Blanco and C.V. Caceres, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (17) (1996) 3239 - 3246.
73. J.B. Black, P.L.Gai, J.D.Scott, E.M. Serwicka and J.B. Goodenough, *J. Catal.* 106 (1987) 16-22
74. K.Bruckmann, J. Haber, E.Lalik and E.M. Serwicka, *Catal. Lett.* 1 (1988) 35 -42
75. M.J. Batoli, L. Monceaux, E. Bordes, G. Hecquet and P. Courtine, *Stud. Surf. Sci. Catal*, vol.72, 1992, p. 81 - 90
76. P.Courtine and E.Bordes, *Appl. Catal. A. General*, 157 (1997) 45 - 65.
77. Y.Izumi, K.Urabe, M. Onaka - *Microporous Mesoporous Mater.*, 21(1998) 227 - 282
78. Y.Izumi, M. Ono, M. Kitagawa, M. Yoshida, K. Urabe - *Microporous Mater.* 5(1995) 255
79. Y.Izumi, K.Hisano, T.Hida - *Appl. Catal. A: General*, 181(1999) 277 - 282.
80. A. Molnar, C. Keresszegi, B. Torok - *Appl. Catal. A: General*, 189 (1999) 217 - 224.
81. G. Peng, Y. Wang, C. Hu, E. Wang, H. Ding, Y. Liu - *Appl. Catal. A: General*, 218 (2001) 91-99
82. K.I.Matsumoto, A.Kobayashi and Y.Sasaki, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 48 (1975) 3146-3151
83. J.C.A.Boeyens, G.J.McDougal and J.van R.Smit, *J.Solid State Chem.*, 18 (1976) 191-199
84. C.J.Clark and D.Hall, *Acta Cryst.*, B32 (1976) 1545-1547
85. R.Strandberg, *Acta Chem.Scand.*, A29 (1975) 359-364
86. B.M.Brown, M.R.Noë-Spirlet, W.R.Busing and H.A.Levy, *Acta Cryst.*, B33 (1977) 1038-1046
87. M.R.Noë-Spirlet and W.R.Busing, , *Acta Cryst.*, B34 (1977) 907-910
88. B.Herzog, W.Bensch, T.Ilkenhaus and R.Schlogl, *Catal.Lett.*, 20 (1993) 203-219
89. L.Bi, E.Wang, L.Xu and R.Huang, *Inorg.Chim.Acta*, 305 (2000) 163-171
90. B.B.Bardin, R.J.Davis, *Appl.Catal.*, A General, 200 (2000) 219-231
91. T.Ilkenhaus, B.Herzog, T.Braun and R.Schlogl, *J.Catal.*, 153 (1995) 275-292
92. E.Cadot, C.Marchal, M.Fournier, A.Teze, G.Herve, in *Polyoxometalates: From Platonic to Anti-retroviral Activity*, eds. M.T.Pope și A.Muller, Kluwer, Amsterdam, 1993, 315-326
93. C.Rabia, M.M.Bettahar, M.Fournier, *J.Chim.Phys.*, 94 (1997) 1859-1868
94. R.I. Maksimovskaya, N.N. Chumachenko, D.V.Tarasova, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 28 (1985) 111-116
95. C. Rocchiccioli-Deltcheff, M.Amirouche, G.Herve, M. Fournier, M. Che, J.M.Tatibouet, *J.Catal.*, 126 (1990) 591-599
96. S.Kasztelan, J.B.Moffat, *J.Catal.*, 112 (1988) 54-61
97. J.M.Tatibouët, C.Montalescot, K. Brückman M.Che, J.Haber - *J. Catal.*, 169 (1997) 22-32
98. J.M.Tatibouët, C. Montalescot, K. Brückman, *Appl. Catal.A.*,138 (1996) L1-L6
99. E.Payen, S. Kastelan, J.B. Moffat, *J. Chem.Soc. Faraday Trans.*, 88 (1992) 2263-2268
100. I.E.Wachs, L.L.Murrell and S.S.Chan, *J.Catal.*, 90 (1984) 150-158
101. N.Essayem, G.Coudurier, M.Fournier, J.C.Vedrine, *Catal.Lett.*, 34 (1995) 223-228
102. S.Berndt, D.Herein, F.Zemlin, E.Beckmann, G.Weinberg, J.Schutze, G.Mestl și R.Schlogl, *Ber.Bunsenges.Phy.Chem.*, 102 (1998) 763-774
103. E.M.Serwika, K. Brückman, J. Haber, E.A.Paukshtis, E.N.Yurchenko - *Appl.Catal.*, 73 (1991) 153-163.
104. E.M.Serwika, E.Bralawic, K. Brückman, J. Haber - *Catal.Lett.*, 2 (1989) 351-360.
105. E.A.Paukshtis, O.I.Goneharova, T.M.Yureva, E.N.Yurchenko - *Kinet.Katal.*, 27 (1986) 463-467.

106. F.Lefebvre, P.Dupont, Aline Auroux - *React.Kinet.Catal.Lett.*, 55 (1995) 3-10.
107. M.Schwegler, H.van Bekkum, N.A. de Munck - *Appl.Catal.*, 74(1991) 191-204.
108. M.Schwegler, P.Vinke, M.van der Eijk, H.van Bekkum - *Appl.Catal.*, 80 (1992) 41-57.
109. S.Damyanova, M.L.Cubeiro, J.L.G.Fierro - *J.Mol.Catal. A:Chemical*, 142 (1999) 85-100.
110. A. Molner, C.Keresszegi, B. Török - *Appl. Catal.* 189 (1999) 217-224
111. A. Molnar, T. Bergszaszi, A. Fudala, P. Leutz, J.B. Nagy, Z. Konya și I. Kiricsi - *J. Catal.* 202 (2001) 379- 386.
112. G.K.Boreskov, *Cataliza eterogenă*, Ed. Nauka, Moscova, 1986 (lb. rusă).
113. B. Claudel, *La catalyse au laboratoire et dans l'industrie*, Ed. Masson et c^{ie} Editeurs, Paris, 1967.
114. I. P. Muchlenov, E. I. Dobkina, V. E. Soroko, *Tehnologie der Katalysatoren*, Leipzig, 1976.
115. G.K.Boreskov, *Kinetica I Kataliza*, 3 (4) (1962) 470-480
116. S. P. Kiperman, *Kinetica I Kataliza*, 18 (1) (1977) 84-89
117. R. B. Anderson, *Experimental Methods in Catalytic Research*, Academic Press, New York, 1968
118. R. Mihail și O. Muntean, *Reactore chimice*, E. D. P., București, 1983
119. O. Levenspiel, *Tehnica reacțiilor în ingineria chimică*, Ed. Tehnică, București, 1967
120. M. Boudart, *Kinetics of Chemical Processes*, Prentice-Hall, New Jersey, 1968
121. J. W. Smith, *Chemical Engineering Kinetics*, Mc Graw-Hill, New York, 1970
122. D. Fătu and E.Segal, *Revue Roumaine de Chimie*, 14 (1969) 183-188
123. I. Beck, *Heterogeneous Catalysis*, Disc. Far. Soc., 1950
124. J. E. Germain, B. Gras and L. Ponsolle, *Bull. Soc. Franc.*, (1961) 1172-1179
125. M. I. Temkin, *Kinetika I Kataliz*, 10 (2) (1969) 461-463
126. V. I. Timosenko, *Kinetika I Kataliz*, 10 (3) (1969) 681-684
127. J. M. Berty - *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 20 (1979) 75-95
128. M. I. Temkin, S. L. Kiperman, L. I. Kukiiahova, *Dan SSSR*, 74 (1950) 763-766
129. G. P. Korneiciuk, *Kinetika I Kataliz*, 3 (4) (1962) 518-521
130. J. J. Carberry, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 62 (1964) 363-368
131. W. K. Hall and P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2091-2096
132. G. M. Schwab and A. M. Watson, *J. Catal.*, 4 (1965) 570-575
133. J.B.Highfield și J.B.Moffat, *J.Catal.*, 88 (1984) 177-184
134. J.B.Highfield și J.B.Moffat, *J.Catal.*, 89 (1984) 185-192
135. J.B.Moffat, *J.Mol.Catal.*, 26 (1984) 385-390
136. J.B.Moffat, *Stud. Surf.Sci.Catal.*, 19 (1984) 165-172
137. J.B.Moffat, *Stud. Surf.Sci.Catal.*, 20 (1985) 17-22
138. J.B.Moffat, *Stud. Surf.Sci.Catal.*, 31 (1987) 241-248
139. T.Okuhara, A.Kasai, N.Hayakawa, Y.Yoneda and M.Misono, *J.Catal.*, 83 (1983) 121-130
140. T.Okuhara, A.Kasai, N.Hayakawa, M.Misono și Y.Yoneda, *Chem.Lett.*, (1982) 53-56
141. M.Misono, *Mater.Chem.Phys.*, 17 (1987) 103-114
142. K.Y. Lee and M. Misono, *Handbook of Het. Catal.* (Ed. G. Ertl) vol. 1, Wiley. – Weinheim, 1997 pag. 118-131.
143. A.J.Perrotta, R.B.Biorklund, J.T.Hoggins și C.L.Kibby, *J.Catal.*, 61 (1980) 285-292
144. M.Misono, T.Komaya, H.Sekiguchi și Y.Yoneda, *Chem.Lett.*, (1982) 53-56
145. J.B.Goodenough, *Solid State Ionics*, 26 (1988) 87- 92
146. E.M.Serwicka, J.B.Black și J.B.Goodenough, *J.Catal.*, (1987) 23-37
147. N.Mizuno, T.Watanabe, H.Mori și M.Misono, *J.Catal.*, 123 (1990) 157-164
148. N.Mizuno, T.Watanabe și M.Misono, *J.Phys.Chem.*, 89 (1985) 80-85
149. E.Müller și H.Hoffman, *Chem.Eng.Sci.*, 42 (1987) 1705-1712

150. J.Machek, J.Tichy și J.Svachuda, *React.Kinet.Catal.Lett.*, 49 (1993) 209-214
151. M.Akimoto, Y.Tsuchida, K.Sato și E.Echigoya, *J.Catal.*, 72 (1981) 83-92
152. M.Akimoto, H.Ikeda, A.Okabe și E.Echigoya, *J.Catal.*, 89 (1984) 196-208
153. M.Akimoto, K.Shima, H.Ikeda și E.Echigoya, *J.Catal.*, 86 (1984) 173-186
154. Th.Haerberle și G.Emig, *Chem.Eng.Technol.*, 11 (1988) 392-397
155. O.Watzenberger, G.Emig și D.Linch, *J.Catal.*, 124 (1990) 247-258
156. L.Weismantel, J.Stockel și G.Emig, *Appl.Catal. A* 137 (1996) 129-147
157. H.Hayashi și J.B.Moffat, *J.Catal.*, 77 (1982) 473-484
158. J.G.Highfield și J.B.Moffat, *J.Catal.*, 95 (1985) 108-119
159. H.Hayashi și J.B.Moffat, *J.Catal.*, 81 (1983) 61-66
160. H.Hayashi și J.B.Moffat, *J.Catal.*, 83 (1983) 192-304
161. J.M.Tatibouet, *Appl.Catal.*, 148 (1997) 213-252
162. J. M. Tatibouet, M. Che, M.Amirouche, M.Fournier și C. Rocchccioli-Deltcheff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1988) 1260-1263
163. W.E.Farneth, F.Okuchi, R.H.Staley and A.W.Sleight, *J.Phys.Chem.*, 89 (1985) 2493-2497
164. W.E.Farneth, R.H.Staley P.J.Damaille and R.D.Farlee, *J.Am.Chem.Soc.*, 109 (1987) 4018-4023
165. A. Bielanski, A. Malick, L. Kubelkova - *React. Kinet. Catal. Lett.*, 41(1) (1990) 127-134
166. J.B. Mc Monagh, J.B. Moffat - *J. Catal.*, 91 (1985) 132-141
167. Y. Saito, P.N. Cook, H. Niiyama, E. Echigoya - *J. Catal.*, 95 (1985) 49-56
168. Y. Saito and H. Niiyama - *J. Catal.*, 106 (1987) 329-336
169. J.G. Highfield, J.B. Moffat - *J. Catal.*, 98 (1986), 245-258
170. K.Y.Lee, N.Mizuno, T.Okuhara, M.Misono - *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 62 (1989) 1731-1739
171. M.Misono, T.Okuhara, T.Ichiki, T.Arai și Y.Kanda - *J.Am.Chem.Soc.* 109 (1987) 5535-5536
172. J.Melsheimer, S.S.Mahmoud, G.Mestl, R.Schlogl - *Catal.Lett.*, 60 (1999) 103-111
173. J.Yang, D.W.Lee, J.H.Lee, J.C.Hyun, K.Y.Lee - *Appl.Catal. A.*, 194-195 (2000) 123-127
174. J. Haber, "Arhitecture of Oxide Catalysts" in "" pag. 371 - 385.
175. M. Sitting, *Catalyst Manufacture Recovery and Use*, Noyes Data Corporation, New Jersey, SUA, 1972.
176. J. Haber, A. Kozlowski and R. Kozlowski, *J. Catal.*, 102 (1986) 52-61
177. G. Deo and I.E. Wachs, *J. Catal.*, 129 (1991) 307-314
178. I.E. Wachs, R.Y.Saleh, S.S.Chan and C.C.Chersish, *Appl. Catal.*, 15 (1985) 339-348
179. G. C. Bond, S. Flamerz and R. Shukeri, *Farad. Disc. Chem. Soc.*, 87 (1989) 65-70
180. A. Vejux and P. Courtine, *J. Solid State Chem.*, 23 (1978) 93-98
181. H. Eckert, G. Deo, I.E. Wachs and A. M. Hirt, *Colloids and Surfaces*, 45 (1990) 347-352
182. A.N.Desikan and S.T.Oyama, *Surf. Sci. Catal.*, 482 (1991) 260-266
183. I. E. Wachs, G. Deo, D. S. Kim, M. A. Vuurman and H. Hu, în "New Frontiers in Catalysis," *Proc. of 10th Internat. Cong. Catal.*, L. Guzzi et. al. (Eds), 1992, Budapest, 543 - 557.
184. S. Kasztelan and J. B. Moffat, *J. Catal.*, 106 (1987), 512-519
185. S.Ahmed and J. B. Moffat, *Appl. Catal.*, 40 (1988), 101 - 118.
186. S. Kasztelan and J. B. Moffat, *J. Catal.*, 116, (1989) 82 - 94.
187. A. Aboukais, D. Ghossoub, E. Blouet - Crusson, M. Rigole and M.Guelton, *Appl. Catal. A*, 111, (1994) 109 - 118.
188. M. Ai, *Appl. Catal.*, 4 (1982), 245-252

189. K. Brückman, J.Haber and E. M.Serwicka, Faraday Discuss, Chem. Soc. 87 (1989) paper 228.
190. G.A Tsigdinos and C. J. Hallada, Inorg. Chem., 7(3) (1968) 437- 441.
191. A.W. Strobbe - Kreemes, R.B. Dielis, M. Makkee and J.J.F. Scholten, J. Catal., 154 (1995) 175 - 186.
192. K. Kern, St. Reif and G. Emig, Appl. Catal, 150 (1997) 143 - 151.
193. K.Kürzinger, G. Emig și H. Hofmann, Poceedinge of 8th/nt. Congress on Catalysis, vol V, pag. 499 - 507 Verlag Chemie Berlin 1984.
194. R.Thouvenot, M.Fournier and C. Rocchiccioli-Deltcheff, J.Chem.Soc.Faraday.Trans. 87(17) (1991) 2829-2835.
195. E.Lopez-Salinas, J.G.Hernandez-Cortiz, I.Schifter, J.Navarrete, T.Lopez, P.P.Lottici, D.Bersani, Appl.Catal. A:General, 193 (2000) 215-225
196. S. Damyanova, J.L.G. Fierro, A.Spojakina, React. Kinet. Catal. Lett., 56 (2) (1995) 321-330
197. V.Sasca, ~~ASPOA~~, Simona Crișan, Bull. "Politehnica", Univ. Timișoara, 43 (1998) 285-290
198. G. Emig, F. Kern, St. Ruf, H.-J. Warnecke, Appl. Catal.A: General, 118 (1994) L17-L20
199. L.C.Jozefowicz, H.G.Karge, E.Vasylieva and J.B.Moffat, Microporous Mater., 1 (1993) 313-322
200. C.Rocchiccioli-Deltcheff, M.Fournier, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87 (1991) 3913-3920
201. B.Taouk, D.Goussoub, A.Bennani, E.Crusson, M.Rigole, A.Aboukais, M.Fournier and M.Guelton, J.Chim.Phys., 89 (1992) 435-444
202. Chaterine Marchal, J.Chem.Soc.Faraday Trans., 89 (1993) 3301-3306
203. V. Sasca, M.Stefanescu and ~~ASPOA~~, J. Thermal.Anal. and Calorimetry, 56 (1999) 569-578
204. V. Sasca, M.Stefanescu and ~~ASPOA~~, J. Thermal.Anal. and Calorimetry, 72 (2003) 311-322
205. ~~ASPOA~~, V. Sasca, Simona Crisan and M.Stefanescu, Ann.Univ.Timișoara, ser.Chem., 9 (1) (2000) 85-94
206. V.Sasca ~~ASPOA~~, M.Stefănescu, Bull. "Politehnica", Univ. Timișoara, 43 (1998) 275-284
207. ~~ASPOA~~ B.Pușcașu, V.Sasca și V.Mazur, Annl.West Univ.Timișoara Ser.Chem., 9(1) (2000) 95-102
208. W.N. Delgass G.L.Haller, R.Kellesman și J.H.Landsford "Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis", Academic Press, Now York, 1979.
209. C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R.Frank, Spectrochimica Acta, 32A, (1976) 587-597
210. A.B.Kiss, S.Holly, E.Held, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 72 (1972) 147-164
211. M.P.Rabette, D.Olivier, Rev.Chem.Min., 7 (1970) 181-192
212. C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Frank, R. Thouvenot – Inorg. Chem., 22 (1983) 207-214
213. M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltcheff, L.P.Kazanski, Chem.Phys.Lett., 223 (1994) 297-300
214. G.B.McGarvey, N.J.Taylor, J.B.Moffat, J.Mol.Catal., 80 (1993) 59-73
215. S.Albonetti, F.Cavani, F.Triffiro, M.Gazano, M.Koutyrev, F.C.Aissi, A.Aboukais, M. Guelton, J.Catal., 146 (1994) 491-502
216. Daniele Casarini, G.Centi, P.Jiru, Virginia Lena, Z.Tvaruskova, J.Catal., 143 (1993) 325-344
217. G.Busca, F.Cavaani, E.Etienne, E.Finocchio, A.Galli, G.Selleri, F.Triffiro, J.Mol.Catal.

- A: Chemical, 114 (1996) 343-359
218. Catherine Marchal-Roch, N.Laronze, R.Villaneau, N.Guillou, A.Tézé, G.Hervé, J.Catal., 190 (2000) 173-181
 219. Catherine Marchal-Roch, N.Laronze, N.Guillou, A.Tézé, G.Hervé, Appl.Catal.A, 199 (2000) 33-44
 220. Catherine Marchal-Roch, N.Laronze, N.Guillou, A.Tézé, G.Hervé, Appl.Catal.A, 203 (2000) 143-150
 221. A.Bielanski, Ana Malecka, Ludmila Kubelkova, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 85(9) (1989) 2847-2856.
 222. R.Herzog, M.Wohlers, R.Schlogl, Mikrochim. Acta, 14 (1997) 703-704
 223. B.W.L.Southword, J.S.Vaughan, C.T.O'Connor, J.Catal., 153 (1995) 293-303
 224. A.M.Herring, R.L.McCormick, J.Phys.Chem.B, 102 (1998) 3175-3184
 225. N.Essayem, A.Holmqvist, P.Y.Gayraud, J.C.Vedrine, Y.Ben Taarit, J.Catal., 197 (2001) 273-280
 226. H.Tsuneki, H.Niiyama, E.Echigoya, Chem. Lett., (1978) 645-648
 227. H.Tsuneki, H.Niiyama, E.Echigoya, Chem. Lett., (1978) 1183-1186
 228. K.Eguchi, Y. Toyozawa, K.Furunta, N.Yamazoe, T. Seiyama, Chem. Lett., (1981) 1253-1256
 229. K.Eguchi, N.Yamazoe, T. Seiyama, Chem. Lett., (1982) 1341-1344
 230. K.Eguchi, Y. Toyozawa, N.Yamazoe, T. Seiyama, J.Catal., 83 (1983) 32-41
 231. K.Katamura, T.Nakamura, K.Sakata, M.Misona, Y.Yoneda, Chem.Lett., (1981) 89-92
 232. I.Kawafune, G.Matsubayashi, Inorg. Chim. Acta, 188 (1991) 33-39
 233. C.Thomazeau, V.Martin, P.Afanasiev, Appl. Catal., A: General, 199 (2000) 61-72
 234. C. Rocchiccioli-Deltcheff, M.Amirouche, M. Che, J.M.Tatibouet, M. Fournier, J.Catal., 125 (1990) 292-310
 235. C. Rocchiccioli-Deltcheff, M.Amirouche, M. Fournier, J.Catal., 138 (1992) 445-456
 236. [REDACTED] V.Sasca, Simona Crisan și M.Stefanescu, *New Trends in Chemistry Research, Timișoara*, 14 - 15 November 2002, Editura Aprilia Print Timișoara, p.97 - 102, I.S.B.N.: 973 - 99452 - 9 - 5.
 237. P.Courtin, Rev.de Chim. Minerale 8(1971) 75-85
 238. M.Fournier, C.Louis, M.Che., P.Chaguin și D.Masure, J. Catal. 119 (1989) 400-414.
 239. V. Sasca, N. Jaeger, [REDACTED], Dana Martin, H. Wellmann, N. Doca, Proceedings of 9th International Symposium of Heterogeneous Catalysis, Varna, Bulgaria, 23-27 Sept. 2000, pag.543-548
 240. V.Sasca, [REDACTED] and Doca Nicolae, Proceedings of 12th Romnian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Bucharest, September 13-15, 2001, pag. 109-114
 241. S.A.Borshch, B.Bigot, Chem.Phys.Lett., 212 (3,4) (1993) 398-402.
 242. R.A.Schoonheydt "Characterization of Heterogeneous Catalysis" Eds. F.Delannay, Lowain-la-Neure, Belgium, 1984.
 243. M.N. Timofeeva, A.V. Demidov, A. A Davydov și I. V. Kozhevnikov, J. Md. Catal., 79 (1993) 21-28.
 244. G.Centi, J.L.Nieto, C.Iapalucci, K.Bruckman și E.M.Serwicka, Appl. Catal., 46 (1989) 197-212.
 245. F.Cavani, A.Tagny, F.Trifiro, M.Koutrev, J.Catal., 174 (1998) 231-241.
 246. H.So și M.T.Pope, Inorg.Chem. 11 (1972) 1441
 247. D.Masure, P.Chaguin, C.Louis, M.Che, M.Fournier, J.Catal. 119 (1989) 415-425.
 248. C.N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice", Mc Grow-Hill Book Comp., New York 1980
 249. R.S.Weber, J.Catal., 151 (1995) 470-474

250. V. Sasca, ~~Alina Petrean~~ and Carmen Selejean, 11th Physical Chemistry Conference Romphyschem 11, Timișoara, Romania, September 2-5, 2003
251. Catalysis-Science and Technology, vol.2, Eds. J.R.Anderson și M.Boudart, Ed.Akademie-Verlag, Berlin, 1983, pag. 171-230
252. J.C.P.Broekhoff și J.H.de Boer, J.Catal., 9 (1967) 8-15
253. J.C.P.Broekhoff și J.H.de Boer, J.Catal., 10 (1968) 368-377
254. M.Schneider, Teza doctorat, Zurich, 1994
255. J.B.Moffat, J.Mol.Catal., 52 (1989) 169-191
256. J.V.Sanders în "Catalysis Science and Technology, vol.7, Eds. J.R.Anderson și M.Boudart, Academie-Verlag Berlin, 1986, pag. 51-158
257. J.S.Vaughan, C.T.O'Connor and J.C.Q.Fletcher, J.Catal., 147 (1994) 441-454
258. I.K.Song, M.S.Kaba, G.Coulston, K.Kourtakis and M.A.Barteau, Chem.Mater., 8 (1996) 2352-2358
259. I.K.Song, M.S.Kaba and M.A.Barteau, J.Phys.Chem., 100 (1996) 17528-17534
260. M.S.Kaba, I.K.Song and M.A.Barteau, J.Vac.Sci.Technol., A15 (1997) 1299-1304
261. M.S.Kaba, M.A.Barteau, W.Y.Lee and I.K.Song, Appl.Catal., A:General, 194-195 (2000) 129-136
262. ~~Alina Petrean~~ V.Sasca, B.Puşcaşu și V.Mazur, Conferinta a VI Republicana de microscopie electronica, Chisinau, R.Moldova, 7-8 Oct. 1998
263. ~~Alina Petrean~~ B.Puşcaşu, V.Sasca and V.Mazur, The XIII-th Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", Chişinău, 7-10 September 1999.
264. V.Sasca, Teza Doctorat, Universitatea "Politehnica" Timisoara, 2002
265. A.I.Biaglow, D.J.Parrillo, G.T.Kokotailo și R.J.Gorte, J.Catal., 148 (1994) 213-224
266. O.Kresnawahjuesa, R.J.Gorte, D.de Oliveira și L.Y.Lau, Catal.Lett., 82 (2002) 155-160
267. ~~Alina Petrean~~, V.Sasca, Alina Petrean and Carmen Selejean, Proc. of Academic Days, 8th edition, Timișoara, 22-23 may 2003, pag. 201-208
268. V. Sasca, ~~Alina Petrean~~ and Alina Petrean, Ann.Univ.Timișoara, ser.Chem.,10(2001) 957-958
269. Z.R.Ismagilov, N.M.Dobrynkin și V.V.Popovskii, React.Kinet.Catal.Lett., 10 (1979) 55-59
270. S. Fujita, N.Iwasa, H. Tani, W. Nomura, M. Arai și N. Takezawa. Rect. Kinet.Catal. Lett.. 73 (2001) 367-372
271. P. R. S. Medeiros, L. G. Appel, Appl. Catal A: General, 231 (2002) 125-130
272. F.B.Norouha, M.C.Durao, M. S. Batista, L. G. Appel, Catal. Today (2003)
273. J. Haber, K. Pamin, L. Matachowski, D. Mucha, Appl. Catal. A : General, (2003)
274. I. K. Song, J. K. Lee, W. Y. Lee, Appl. Catal. A : General, 119 (1994) 107-119
275. F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez, Catal. Comm. 3 (2002) 263-267
276. W.W.Wendlandt, H.G.Hecht, Reflectance Spectroscopy, Interscience Publishers, New York, 1966
277. G. Kortum, Reflexionsspektroskopie, Springer Verlag, Berlin, 1969
278. I.Julean, Chimie analitică informatizată, Ed.Mirton, Timișoara, 1996
279. T.Komaya, M.Misono, Chem. Lett., (1983) 1177-1180
280. M.Misono, N.Mizuno and T.Komaya, Proc. 8th Int. Congr.Catal., Berlin, 2-6 July, 1984, vol V, pag. 487-497
281. G.Centi, V.Lena and F.Triffiro, J.Chem.Soc.Faraday Trans., 86 (1990) 2775-2782
282. V. Sasca, N. Doca, Gabriela Suru and ~~Alina Petrean~~, Ann.Univ.Timișoara, ser.chem.,3, (1994), 79-88
283. V.Sasca, ~~Alina Petrean~~, Gabriela Suru and N.Doca, Ann.Univ.Timișoara, ser.Chem., 6, (1997) 147-152
284. V. Sasca, ~~Alina Petrean~~ and N. Doca, Proceedings of 3rd International Symposium

- Interdisciplinary Regional Research, Novi Sad, Yugoslavia, 24-25 Sept. 1998, pag. 387-390
285. A. Popa, Alina Petrean, V.Sasca and Claudia Ionescu, Proceedings of 4th International Symposium Interdisciplinary Regional Research, Timisoara, 16-17 Nov. 2000, pag. 618-627
286. A. Popa, V. Sasca and A. Petrean, Ann.Univ.Timișoara, ser.Chem.,10 (2001) 959-960
287. A. Popa, V.Sasca, Alina Petrean and C. Selegan, Ann.Univ.Timișoara, ser.Chem., (2003)
288. J.K.Lee, I.K.Song and W.Y.Lee, J.Mol.Catal. A. Chemical, 120 (1997) 207-216
289. R.S.Weber, J.Phys.Chem., 98 (1994) 2999-3005