

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMISOARA

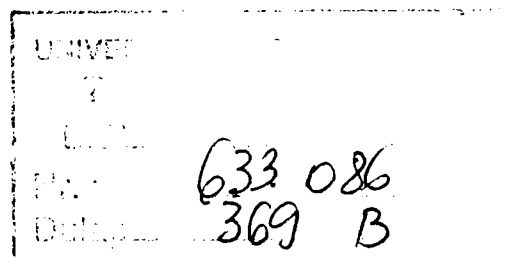
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA MEDIULUI

ing. VIOREL ZOLTAN SASCA

**STUDII ASUPRA CORELAȚIEI  
ACTIVITATE CATALITICĂ -  
PROPRIETĂȚI STRUCTURALE ȘI  
TEXTURALE ÎN SISTEME OXIDICE  
MULTICOMPONENTE**

**Conducător științific:**

**Prof. dr. ing. IULIU MENESEY**



2001

# CUPRINS

<b>PARTEA I-a: STUDIU ASUPRA CORELAȚIEI ACTIVITATE CATALITICĂ – PROPRIETĂȚI STRUCTURALE ȘI TEXTURALE ÎN SISTEME OXIDICE MULTICOMPONENTE.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPITOL 1: TENDINȚE DE EVOLUȚIE A CERCETĂRII ÎN CATALIZA ETEROGENĂ ȘI CLASIFICAREA CATALIZATORILOR OXIDICI ÎN FUNCȚIE DE PROPRIETĂȚILE CATALITICE ȘI CARACTERISTICILE FIZICO- CHIMICE .....</b>	<b>2</b>
1.1. Tendințe noi în evoluția cercetării în cataliza eterogenă .....	3
1.2. Tipuri de catalizatori oxidici și bazele activității lor catalitice .....	7
1.3. Bibliografie.....	8
<b>CAPITOL 2: METODE ȘI MĂRIMI PENTRU EVALUAREA ACTIVITATII CATALITICE .....</b>	<b>10</b>
2.1. Definierea activitatii și selectivității catalitice .....	11
2.2. Bazele termodinamice ale activitatii catalitice .....	12
2.3. Probleme cinetice ale măsurării vitezei de reacție .....	16
2.4. Metode de măsurare a activitatii catalitice funcție de tipul de reactor .....	18
2.5. Reactoare de laborator pentru reacții catalitice eterogene .....	23
2.6. Reactoare de optimizare a catalizatorilor .....	29
2.7. Bibliografie.....	30
<b>CAPITOL 3: CATALIZATORI OXIDICI MULTICOMPONENTI DIN CLASA HETEROPOLIOXOANIONILOR CU STRUCTURA KEGGIN .....</b>	<b>33</b>
3.1. Introducere.....	34
3.2. Istoric .....	34
3.3. Clasificare.....	35
3.4. Structura și textura heteropolioxoanionilor de tip Keggin .....	39
3.5. Proprietăți acide .....	46
3.6. Proprietăți redox .....	49
3.7. Proprietăți catalitice .....	55
3.8. Stabilitatea termică .....	79
3.9. Bibliografie.....	82

<b>PARTEA a II-a: STUDIU ASUPRA SINTEZEI ȘI PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE ALE UNOR HETEROPOLICOMPUȘI CU STRUCTURA KEGGIN ÎN CORELARE CU ACTIVITATEA CATALITICĂ ÎN REACȚII DE TIP REDOX .....</b>	<b>84</b>
--	-----------

<b>CAPITOL 4: PREPARAREA SI CHARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICA A UNOR HETEROPOLICOMPUSI CU STRUCTURA KEGGIN .....</b>	<b>85</b>
---	-----------

4.1. Prepararea heteropoliacizilor 12- molibdofosforic și 11-molibdo-1-vanadofosforic .....	86
4.2. Prepararea sărurilor de amoniu, potasiu și cesiu ale heteropoliacizilor 12- molibdofosforic și 11-molibdo-1-vanadofosforic .....	89
4.3. Studiul descompunerii termice a heteropolicompușilor prin analiza termogravimetrică în regim neizoterm .....	91
4.4. Studiul heteropolicompușilor prin spectroscopie IR .....	113
4.5. Studiul heteropolicompușilor prin spectroscopie UV-Vis .....	129
4.6. Studiul structurii heteropolicompușilor prin analiza difractometrică .....	137
4.7. Studiul texturii heteropolicompușilor .....	147
4.8. Determinarea acidității heteropolicompușilor .....	153
4.9. Concluzii .....	160
4.10. Bibliografie .....	165

<b>CAPITOL 5: ACTIVITATEA CATALITICA A UNOR HETEROPOLICOMPUSI CU STRUCTURA KEGGIN SI CORELAREA ACESTEIA CU PROPRIETATILE LOR FIZICO-CHIMICE .....</b>	<b>168</b>
---	------------

5.1. Introducere .....	169
5.2. Studiul cineticii reducerii cu CO și reoxidării cu O <sub>2</sub> ale unor heteropolicompuși prin spectroscopia UV-Vis (DRS) .....	169
5.3. Studiul oxidării izobutiralhidei prin tehnica reacției în pulsuri .....	183
5.4. Studiul oxidării izobutiralhidei prin metoda în flux continuu .....	209
5.5. Concluzii .....	218
5.6. Bibliografie .....	224

<b>CAPITOL 6: CONCLUZII ȘI BIBLIOGRAFIE GENERALE .....</b>	<b>226</b>
--	------------

6.1. Concluzii generale .....	227
6.2. Bibliografie generală (în ordinea alfabetică a autorilor) .....	238

## **PARTEA I – a**

# **STUDIU ASUPRA CORELAȚIEI ACTIVITATE CATALITICĂ - PROPRIETĂȚI STRUCTURALE ȘI TEXTURALE ÎN SISTEME OXIDICE MULTICOMPONENTE**



## **CAPITOL 1**

# **TENDINȚE DE EVOLUȚIE A CERCETĂRII ÎN CATALIZA ETEROGENĂ ȘI CLASIFICAREA CATALIZATORILOR OXIDICI ÎN CORELARE CU PROPRIETĂȚILE CATALITICE ȘI CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE**

## 1.1. Tendințe noi în evoluția cercetării în cataliza eterogenă

Proiectarea și obținerea de catalizatori cu activitate și selectivitate ridicate presupune cunoașterea legăturilor existente între proprietățile catalitice și compoziție, structură, textură. Problema este dificilă deoarece nu există o teorie unitară a catalizei, deși noțiunea de cataliză este unitară, din punct de vedere termodinamic și cinetic. Astfel există o mulțime de teorii ale catalizei ca o dovadă a faptului că mecanismele catalizei sunt atât de variate încât au pus la o încercare grea gândirea umană. Dacă se urmărește istoria teoriilor catalizei în timpul câtorva perioade de timp, se observă că un concept vechi numai uneori a fost total înlocuit sau infirmat de unul mai nou, și că, de obicei, un concept mai vechi a fost reprezentat într-un limbaj științific nou sau modern. Începând cu teoria condensării (Döbereiner și Faraday), continuând cu teoriile difuziei, adsorbției, factorului geometric și terminând cu teoriile electronice, toate includ aspecte ale structurii și texturii catalizatorilor respectivi. Se speră că prin metodele moderne de investigare a corpului solid să se confirme multe din teoriile catalizei și astfel să se ușureze proiectarea și obținerea de catalizatori cu activitate și selectivitate ridicate [1].

Noțiunea de cataliză în sensul cel mai larg cuprinde toate procedeele, altele decât cele cu aport de energie (temperatura, radiații, etc.), care accelerează o evoluție chimică fără a intra în bilanț. Ca o consecință, se pot numi catalizatori toate speciile chimice sau amestecurile de specii chimice care exercită o acțiune acceleratoare, la care se adaugă adesea o acțiune de orientare spre un anumit produs de reacție [1].

Cataliza poate fi de asemenea definită ca modificarea selectivă a vitezei de reacție în prezența catalizatorului care participă în mod ciclic la interacții intermediare cu reactanții, dar care se regenerează din punct de vedere chimic după fiecare ciclu [2].

Activitatea catalitică, adică accelerarea și orientarea reacțiilor se exercită asupra reacțiilor posibile termodinamic.

Cataliza este omogenă dacă toate speciile cinetic active introduse pentru accelerarea reacției constituie o aceeași fază fluidă și viteza de reacție este aceeași în toate punctele acestei faze și eterogenă când fazele active aparțin unui corp solid, adesea polifazic, iar acțiunea acceleratoare se produce la interfața de contact solid-fluid. Cea mai răspândită este cataliza eterogenă și în cadrul acesteia cataliza de oxidare constituie un capitol important.

Cunoașterea legităților care stau la baza acțiunii catalitice este necesară pentru ingineria reacțiilor chimice. Transformarea unei cantități date dintr-un reactant într-un anumit produs în condiții rezonabile de temperatură, presiune și costuri echipament, este sarcina principală a ingineriei reacțiilor chimice [3].

Realizarea acestui deziderat presupune definirea unor mărimi măsurabile pentru caracterizarea reacției catalitice în anumite condiții de temperatură, presiune, concentrații și debite de reactanți, etc. Determinarea experimentală a acestor mărimi în diverse condiții, trebuie să furnizeze șiruri de date sau relații între mărimile măsurate, pe baza cărora să se stabilească modelul sau legea cinetică, să se poată compara activitatea catalitică și în final să se obțină datele necesare proiectării unei instalații industriale. Principalul echipament necesar în determinarea activității catalitice este reactorul. Așa cum rezultă din schema următoare, fig.1.1, în care se prezintă etapele în realizarea unui catalizator industrial, dar și în cercetările fundamentale de cataliză eterogenă, reactorul intervine în toate fazele cercetării și proiectării catalizatorilor [4].

Dezvoltarea actuală a societății cere catalizatori noi, eficienți, în numeroase domenii: energie/resurse, sinteze de materiale și mediu. Asupra noilor catalizatori sunt o serie de cerințe severe care nu pot fi realizate doar prin simpla extrapolare a tehnologiilor catalitice

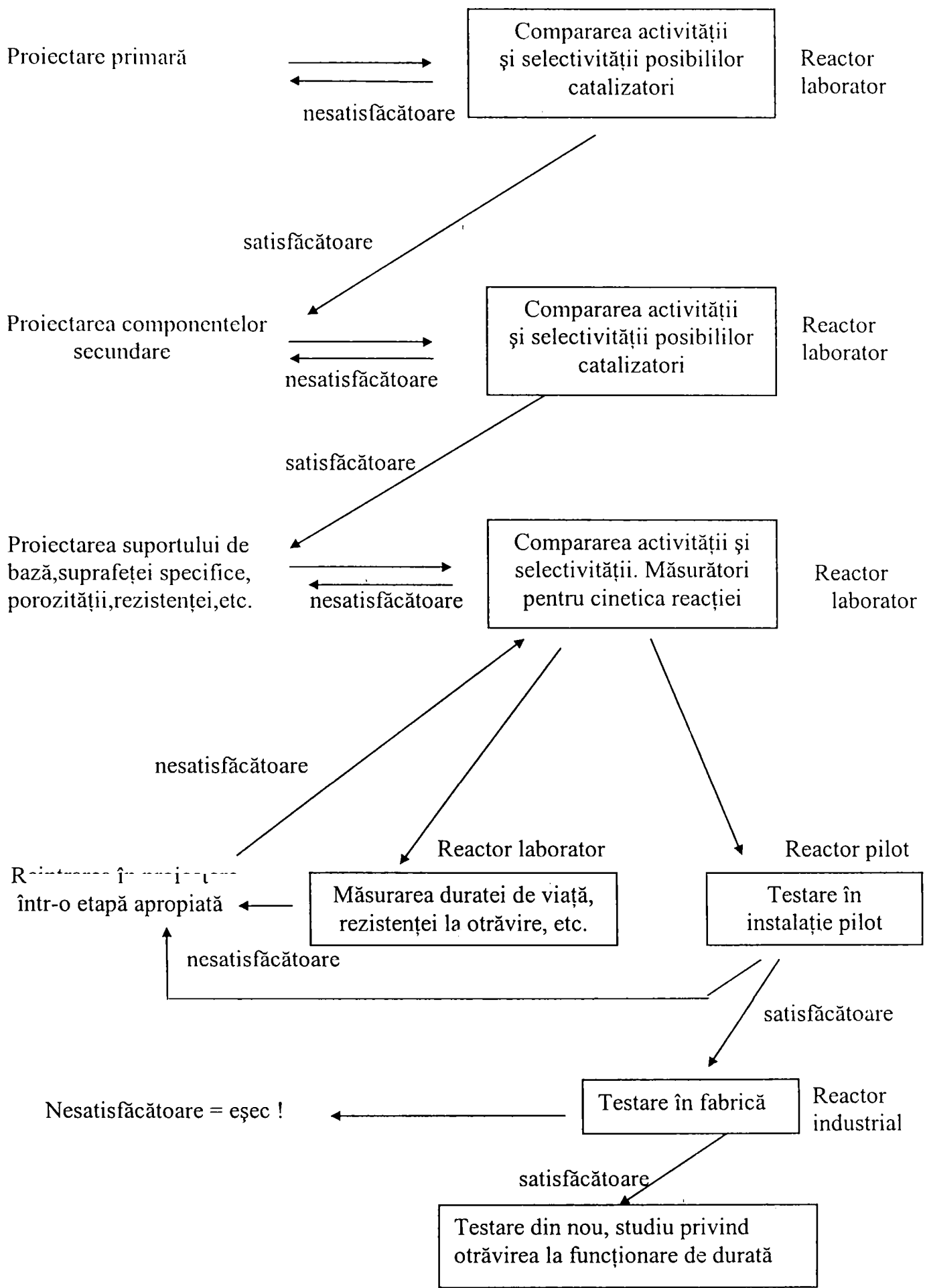


Figura 1.1. Etapele principale ale proiectării și realizării unui catalizator

existente. Sunt de dorit noi concepte ale proiectării catalizatorilor pentru dezvoltarea de catalizatori noi, care să îndeplinească aceste cerințe.

Proiectarea la nivel atomic utilizând tehnologiile avansate ale suprafeței este una din posibilitățile de a obține catalizatori performanți. S-a demonstrat în laborator eficiența controlului la nivel atomic al suprafeței dar, dacă se iau în considerare condițiile pentru catalizatorii industriali, ca: densitatea mare a centrilor activi, stabilitatea, prețul de cost, etc. sintezele de catalizatori industriali prin această metodă par a fi nerealiste cel puțin pe termen mediu.

O cale alternativă este proiectarea la nivel molecular de catalizatori oxidici micști utilizând “compuși cristalini”, a căror structură în volum este cunoscută și care au un potențial înalt de activitate și selectivitate catalitică, astfel ca să fie aplicabili în utilizarea practică. Exemple de astfel de materiale de pornire sunt heteropolicompușii, perovskitii și zeoliții. În proiectarea și realizarea noilor catalizatori, conform schemei din figura 1, relațiile specificate în figura 2 sunt esențiale, de aceea proiectarea unor astfel de catalizatori va deveni posibilă dacă relațiile respective vor fi stabilite la nivel atomic/molecular [5].

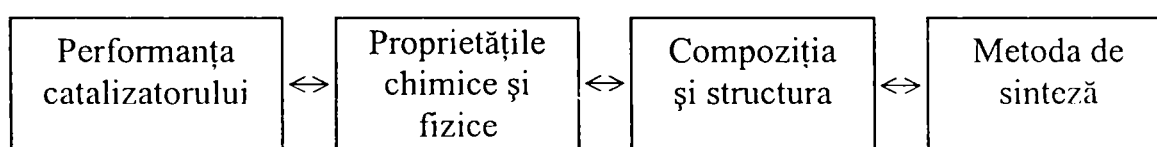


Figura 1.2. Relații folositoare pentru proiectarea catalizatorilor

Heteropolicompușii sunt materiale potrivite pentru proiectarea catalizatorilor noi deoarece:

1. Proprietățile lor acide și redox pot fi controlate prin alegerea elementelor constitutive ale anionilor și a contracationilor;
2. Dau domenii de reacții unice ca “faza pseudolichidă” și au capacitatea de a forma complecși care stabilizează intermediarii de reacție;
3. Structura poate fi mult mai bine definită la nivelul molecular al polianionilor, decât a catalizatorilor oxidici convenționali [5,6].

Argumentele expuse privind necesitatea proiectării de catalizatori noi, ca și avantajele prezentate de heteropolicompuși în calitate de materie primă pentru realizarea de catalizatori performanți și în același timp ca modele pentru descifrarea mecanismului catalizei, stau la baza acestui studiu.

Articole de sinteză recente confirmă interesul științific crescând față de catalizatorii din clasa heteropolicompușilor ca și actualitatea direcțiilor de cercetare din acest studiu [7,8,9,10,11,12]. În referință bibliografică[10] se prezintă aplicațiile heteropolicompușilor (HPC), cunoscuți și sub denumirile de heteropolioxometalați sau polioxoanioni (HPA). 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. Creșterea numărului de publicații începând din 1966 este impresionantă, ajungându-se ca în 1996 să fie publicate aproape 600 de articole și să se înregistreze peste 120 de brevete, așa cum rezultă din figura 1.3.

Pentru această perioadă de timp, în figura 1.4, se prezintă clasamentul primelor 10 țări cu cea mai intensă activitate de cercetare în acest domeniu, conform numărului de articole și brevete de invenție [10]. În acest clasament România ocupă un onorant loc 10.



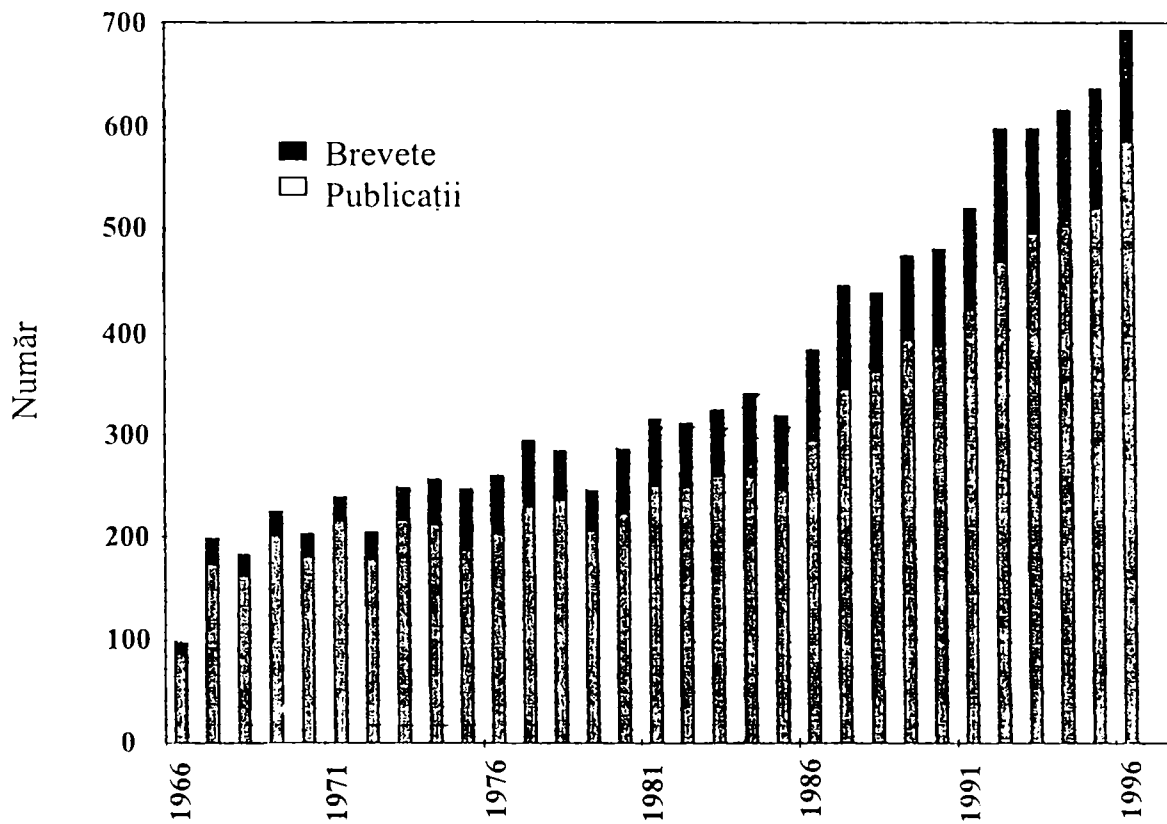


Figura 1.3. Creșterea numărului de publicații despre polioxometalați din 1966. Sursa: Chemical Abstracts

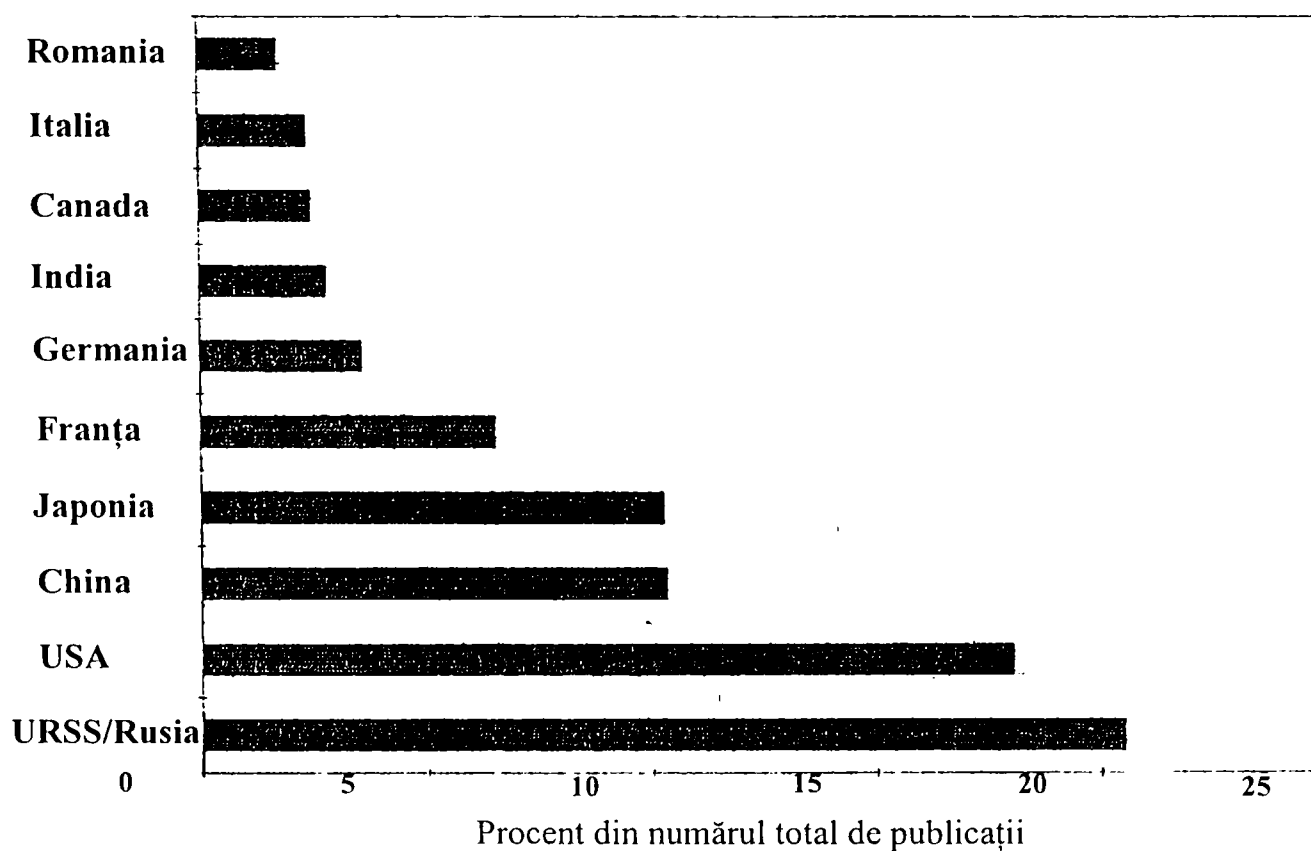


Figura 1.4. Clasamentul primelor 10 țări cu cel mai mare număr de publicații

## 1.2. Tipuri de catalizatori oxidici și bazele activității lor catalitice

Catalizatorii oxidici pot fi clasificați după mai multe criterii. Unul dintre cele mai importante criterii este genul de reacție catalizată conform mecanismului de reacție. În general, procesele catalitice eterogene pot fi împărțite în două grupuri mari: reacții redox și reacții acido-bazice [1]

Primul grup conține toate reacțiile în care efectele catalitice produc ruperea homolitică a legăturii în moleculele reactante cu apariția unor electroni nepereche și formarea unor legături homolitice cu catalizatorul prin participarea de electroni ai catalizatorului. Etapa importantă în asemenea reacții este schimbarea electronilor celibatari între catalizatori și reactanți și de aceea asemenea proprietăți catalitice apar la solide care au capacitatea de a accepta și ceda electroni. Acestea sunt combinațiile metalelor tranziționale, în care cationii pot să-și modifice ușor starea de valență. Această proprietate este de asemenea responsabilă pentru nestoechiometria compușilor, de aceea catalizatorii pentru procesele redox vor fi găsiți printre compușii oxidici nestoechiometrici ai metalelor tranziționale.

Al doilea grup include reacțiile în care reactanții formează legături heterolitice prin utilizarea perechilor de electroni liberi ai catalizatorului sau reactantului formate în cursul reacției prin ruperea heterolitică a legăturilor în moleculele reactante. Exemple de catalizatori pentru asemenea reacții sunt oxizii simpli ai elementelor din grupele principale sau acizii lor complecși și sărurile acestora care posedă proprietăți acide de tip Bronsted și Lewis.

Există în primul grup o categorie de compuși care posedă pe lângă proprietățile redox și proprietăți acido-bazice, și ca atare prezintă două funcțiuni catalitice, redox și acido-bazică. În această categorie unii dintre cei mai importanți compuși pentru cataliza eterogenă sunt heteropoliacizii și sărurile lor (heteropolioxometalați) [5-12].

Activitatea compușilor oxidici poate fi tratată și în funcție de structura lor, cele mai importante tipuri de catalizatori din acest punct de vedere fiind: catalizatori cu structură perovskitică [1,13,14], catalizatori cu structură scheelitică [13,14], catalizatori cu structură spinelică [1, 15-18], catalizatori de tip alumo-silicați [1, 13] catalizatori cu diverse structuri cristaline formate din polioxoanioni Anderson, Keggîn, Dawson, etc. [1,5-12,19,20].

Catalizatorii de oxidare pot fi clasificați și în funcție de tipul legăturii metal-oxigen deoarece s-a constatat că activitatea lor catalitică depinde atât de tăria cât și de tipul acestei legături [21]. 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdMoO<sub>4</sub>, SnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și care în general sunt activi în oxidarea CO, în schimbul izotopic homomolecular de O<sub>2</sub>, la oxidarea CH<sub>3</sub>OH produc în special CO<sub>2</sub>, la oxidarea NH<sub>3</sub> dau cantități mari de N<sub>2</sub>O (excepție face catalizatorul SnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), iar la oxidarea propenei dau numai CO<sub>2</sub>, excepție face, din nou, catalizatorul SnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A doua clasă de catalizatori de oxidare cuprinde oxizii metalici simpli sau micști cu legături metal-oxigen cu caracter de dublă legătură: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> și oxizii micști ai Mo cu Fe, Bi, Co, Ni și Mn. Acești catalizatori sunt puțin activi în oxidarea CO la CO<sub>2</sub> și în schimbul izotopic homomolecular de O<sub>2</sub>, la temperaturi la care sunt activi în oxidarea propenei, amoniacului și metanolului. La oxidarea NH<sub>3</sub> dau numai N<sub>2</sub>, la oxidarea metanolului, la temperaturi sub 350 °C, ating selectivității în CH<sub>2</sub>O de peste 80%, excepție face V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La oxidarea propenei la acroleină unii dintre aceștia sunt selectivi, alții nu.

Catalizatorii din prima clasă, datorită activității lor ridicate în oxidarea CO la CO<sub>2</sub> și tipului de produși care rezultă la oxidarea NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH pot fi denumiți în mod îndreptățit catalizatori de oxidare, în timp ce, catalizatorii din clasa a doua, mai degrabă, pot fi denumiți catalizatori de dehidrogenare.

O clasificare a catalizatorilor oxidici foarte uzuală în literatura de specialitate se bazează pe oxizii prezenți în compoziția catalizatorilor oxidici, chiar dacă aceștia nu se găsesc ca atare în catalizatori, ci sub forma unor combinații ca: oxizi micști, acizi, săruri [ 22-40].

Din acest punct de vedere catalizatorii oxidici se împart în: catalizatori oxidici simpli, catalizatori oxidici binari, catalizatori oxidici ternari și catalizatori oxidici multicompenți.

Dintre catalizatorii oxidici simpli foarte cunoscuți pentru activitatea lor catalitică în reacții de oxidare ale unor substanțe organice pot fi amintiți:  $\text{Cu}_2\text{O}$  [22,23],  $\text{MoO}_3$  [22,24,29],  $\text{V}_2\text{O}_5$  [22,25].

Câteva sisteme oxidice binare din care fac parte catalizatorii oxidici cu cele mai bune performanțe catalitice în reacții de oxidare sunt:  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ [26-28,31],  $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ [15-18],  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ [14,22,31],  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$  [22,29,30], în care cei doi oxizi se află în diferite rapoarte.

Ca exemple de sisteme oxidice ternare cu proprietăți catalitice deosebite se pot aminti:  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  [22, 28],  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [32, 33],  $\text{Co-Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  [22, 34].

În afara oxizilor menționați în componența catalizatorilor de oxidare binari, ternari sau multicompenți se găsesc cu o mare frecvență oxizii: manganului, nichelului, staniului, stibiului, telurului, wolframului[22,35,36].

Heteropolioxometalații, în mod formal, 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  $\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  devin:  $1/2\text{P}_2\text{O}_5\cdot 12\text{MoO}_3\cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ , respectiv  $1/2\text{P}_2\text{O}_5\cdot 1/2\text{V}_2\text{O}_5\cdot 11\text{MoO}_3\cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ , iar  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  și  $\text{Cs}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  se pot scrie:  $1/2\text{P}_2\text{O}_5\cdot 12\text{MoO}_3\cdot 3/2\text{Cs}_2\text{O}$ , respectiv  $1/2\text{P}_2\text{O}_5\cdot 1/2\text{V}_2\text{O}_5\cdot 11\text{MoO}_3\cdot 2\text{Cs}_2\text{O}$ . Heteropolioxometalații prin descompunere termică trec în oxizii corespunzători, de aceea sunt folosiți pentru prepararea unor catalizatori oxidici în care distribuția cationilor este uniformă la scară atomică sau nanometrică, funcție de temperatura și durata tratamentului termic [29, 30,32,33,37].

Activitatea catalitică a compușilor oxidici binari, ternari și multicompenți, de multe ori, nu este o sumă aritmetică a activității catalitice a componentelor, deoarece apare așa numitul efect sinergic care poate mări în mod mai mult sau mai puțin spectaculos conversia, respectiv selectivitatea față de un anumit produs de reacție [1,38-40].

### 1.3.Bibliografie

1. M. Schwab, G. Froment, J. Haber, A. J. Lecloux and, K.Tanabe, "Catalysis – Science and Technology", vol.2, Eds.: J. R. Anderson and M.Boudart, Akademie – Verlag, Berlin, 1983.
2. I. G. Murgulescu, Tatiana Oncescu, E.Segal, "Introducere în chimia fizică", vol.II/2, Editura Academiei, 1981.
3. B. Claudel, "La catalyse au laboratoire et dans l'industrie", Maison et C<sup>ie</sup> Editeurs, 1967.
4. D. L. Trimm, "Design of Industrial Catalyst", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam – Oxford – New York, 1980.
5. M. Misono, *Proc.10th Int.Congr.Catal.*, Budapest, 1992, Elsevier, Amsterdam, 1993 p.69-217.
6. N. Mizuno and M. Misono, *J.Mol.Catal.*, 1994, 313-342.
7. F. Cavani, *Catal.Today*, 1998, 41, 73-86.
8. N. Mizuno and M. Misono, *Chem.Rev.*, 1998, 98, 199-217.
9. W. G. Klemperer and C. G. Wall, *Chem. Rev.*, 1998, 98, 297-306.
10. D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.*, 1998, 98, 359-387.

11. M. T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer-Verlag, Berlin, 1983
12. I. V. Kozhevnikov, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1995, 37(2), 311-352.
13. 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.
14. M. M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary, J. C. Lavalley, *Appl. Catal. A: General*, 1996, 145, 1-48.
15. R. P. Rastogh, G. Singh, B. L. Dubey and C. S. Shukla, *J. Catal.*, 1980, 65, 25-30.
16. R. Prasad, *Proc. 10 th Int. Congr. Catal.*, Budapest, 1992: Elsevier, Amsterdam, 1993, 1747-1750.
17. G. Comino, Antonella Gervasini, and V. Ragaini, *Catal. Lett.*, 1997, 39-46.
18. M. Stefanescu, V. Sasca and M. Mracec, *Rev. Roum. Chim.*, 2000, 45 (12), 1073-1080
19. F. Cavani, E. Etienne, G. Hecquet, G. Selleri and F. Trifiro, in "Catalysis of Organic Reactions", Ed.: R. E. Malz, Jr., Marcel Dekker, Inc., New York -Basel-Hong Kong, 1996, 107-117.
20. F. Cavani, Clara Comuzzi, G. Dolcetti, R. G. Finke, Arianna Lucchi, F. Trifiro, and A. Trovarelli, "Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation", ACS Symposium Series 638, Ed.: Barbara K. Warren and S. T. Oyama, American Chemical Society, Washington, DC, 1996, 140-153.
21. F. Trifiro and I. Pasquon, *J. Catal.*, 1968, 12, 412-416.
22. N. I. Ionescu and Monica Caldararu, "Heterogeneous Selective Oxidation of Lower Olefins", Editura Academiei Române, București, 1993.
23. R. Del Rosso, C. Mazzocchia and P. Centola, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1978, 9(1), 23-27.
24. J. Haber, *Catal. Today*, 1997, 33, 119-137.
25. J. Haber, *Appl. Catal. A: General*, 1997, 157, 3-22.
26. F. Trifiro, V. De Vecchi, and I. Pasquon, *J. Catal.*, 1969, 15, 8-16
27. F. Trifiro, S. Notarbartolo, and I. Pasquon, *J. Catal.*, 1971, 22, 324-332.
28. P. L. Villa, A. Szabo, and F. Trifiro, *J. Catal.*, 1977, 47, 122-133.
29. M. Ai and S. Suzuki, *J. Catal.*, 1973, 30, 362-371.
30. V. Sasca, A. Popa, Gabriela Suru and N. Doca, *Ann. Univ. Timișoara, ser. Chem.*, 1996, 5, 115-124.
31. V. Sasca, A. Popa, Gabriela Suru and N. Doca, *Ann. Univ. Timișoara, ser. Chem.*, 1997, 6, 153-160.
32. V. Sasca, A. Popa, Gabriela Suru and N. Doca, *Ann. Univ. Timișoara, ser. Chem.*, 1997, 6, 161-168.
33. M. Ai and T. Ikawa, *J. Catal.*, 1975, 40, 203-211.
34. W. Ueda, Y. Moro-Oka, and T. Ikawa, 1981, 70, 409-417.
35. M. W. J. Wolfs and Ph. A. Batist, *J. Catal.*, 1974, 32, 25-36.
36. S. Breiter and H.-G. Lintz, *Catal. Lett.*, 1994, 24, 343-348.
37. J. Machek, M. Grepl, V. Lochar, K. Handlir, P. Cicmanec, and J. Tichy, *Chem. Papers*, 1996, 50(5), 292-297.
38. S. R. G. Carrazan, C. Martin, V. Rives, R. Vidal, *Appl. Catal. A: General*, 1996, 95-123.
39. U. S. Ozkan, R. C. Gill and Mariannne R. Smith, *Appl. Catal.*, 1990, 62, 105-117.
40. V. Sasca, A. Popa and N. Doca, *Ann. Univ. Timișoara, ser. Chem.*, 1998, 7, 63-70.

**CAPITOL 2**

**METODE ȘI MĂRIMI PENTRU EVALUAREA  
ACTIVITĂȚII CATALITICE**

## 2.1. Definirea activității și selectivității catalitice

Activitatea catalitică este definită ca viteza de reacție [1,2,3,4,5], măsurată în anumite condiții, raportată la:

- unitatea de masă de catalizator sau volum de catalizator (activitate specifică);
- unitatea de suprafață catalitică (activitate intrinsecă).

Rezultă că activitatea va fi influențată de toți factorii care influențează și viteza de reacție.

O formă uzuală de apreciere a activității catalitice este conversia sau gradul de transformare al reactantului (reactanților). De obicei conversia se exprimă procentual,

$$c = \frac{n_t}{n_i} \cdot 100 \quad (2.1)$$

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).

Selectivitatea catalizatorului este o măsură a acțiunii de accelerare a reacției de formare a unuia sau mai multor produși de reacție doriți. Selectivitatea variază în mod obișnuit cu presiunea, temperatura, compoziția amestecului reactant și gradul de conversie. Se poate spune că selectivitatea este determinată în primul rând de funcția specifică a catalizatorului, dar deasemenea, în parte, de considerente de echilibru termodinamic. Astfel, poate fi evitată formarea unor produși de reacție nedorți dacă este posibilă operarea în condiții în care concentrația de echilibru a acelor produși este neglijabilă [3].

Un catalizator este folositor fie prin activitate, fie prin selectivitate, fie prin amândouă. Activitatea catalitică poate fi în general mărită prin creșterea temperaturii, deși frecvent creșterea temperaturii scurtează viața catalizatorului și/sau are loc creșterea cantității produșilor de reacție nedorți.

Se poate întâmpla de asemenea, ca prin creșterea temperaturii să descrească valoarea maximă posibilă a conversiei, dacă reacția este exotermă și este limitată în avansare de echilibrul termodinamic.

Dacă termodinamic este posibilă formarea mai multor produși, creșterea temperaturii poate, fie să mărească, fie să reducă selectivitatea, depinzând de cinetica întregului proces și de produsul dorit. Astfel, pentru cazul  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , dacă B este produsul dorit, o temperatură intermediară este de obicei optimă; dacă C este produsul dorit, creșterea temperaturii îmbunătățește selectivitatea, deoarece ajută la definitivarea reacției. Dacă B este produsul dorit, selectivitatea maximă pentru acest tip de cinetică se produce la cea mai joasă conversie.

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

$$S = \frac{n_u}{n_t} \cdot 100 = \frac{n_u}{n_i - n_f} \cdot 100 \quad (2.2)$$

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

Alte forme de exprimare echivalente, pornind de la viteza de reacție, sunt prezentate în [2,4,6,7]. O formă de exprimare a activității catalitice bazată pe mecanismul reacțiilor catalitice eterogene și în consecință care oferă teoretic adevărata valoare a activității catalitice este "turnover number"- TN (sau "turnover frequency"-TF). Acesta reprezintă numărul de molecule care reacționează pe un centru activ pe unitatea de timp și este mai mult utilizat ca și concept, deoarece în practică este dificilă determinarea adevăratului număr de centri activi [3].

Dezvoltarea acestui concept a fost posibilă în urma introducerii termenului de “sites” (locuri) de către H.S.Taylor (1948), prin care sunt denumiți atomii sau grupurile de atomi învecinate de pe suprafața catalizatorilor ori, în unele cazuri, o specie adsorbită pe suprafața catalizatorilor unde are loc reacția. Un astfel de “loc” sau un grup de “locuri” este cunoscut sub denumirea de centru activ.

Exprimarea activității catalitice prin TN este în multe cazuri afectată de erori mari sau este imposibil de realizat. Astfel în multe situații nu se cunoaște identitatea și structura precisă a centrilor activi sau metodele de determinare oferă valori eronate, ca în cazul determinării concentrației locurilor acide prin adsorbția de baze, deoarece multe din aceste locuri sunt active pentru adsorbție dar nu și în reacție. De asemenea, în cazul reacțiilor în mai multe etape catalizate de centri diferiți (cazul catalizatorilor bifuncționali sau multifuncționali) este dificilă determinarea TN. Există și reacții insensitive structural, pentru care geometria centrilor superficiali și deci TN sunt irelevanți. În general TN este funcție de presiune, temperatură și compoziția fluidului reactant.

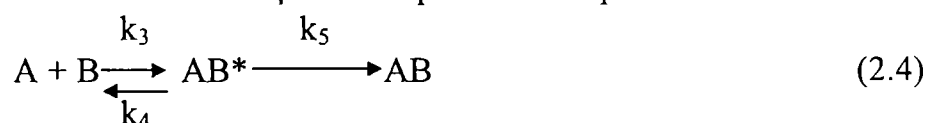
## 2.2. Bazele termodinamice ale activității catalitice

Abilitatea catalizatorului de a mări viteza de reacție poate fi atribuită, în general, unei reduceri a energiei de activare a reacției.

Reacțiile necatalizate decurg după mecanismul ciocnirilor, fie al stării de tranziție. Ultimul presupune formarea unor intermediari instabili, denumiți complecși activați, care se descompun apoi spontan în produse. În afară de aceasta, teoria complexului activat presupune existența unui echilibru între reactanți și complexul activat în orice moment și că viteza de descompunere a complexului este aceeași pentru toate reacțiile, fiind date de expresia  $kT/h$ , unde  $k$  este constanta lui Boltzmann, iar  $h=6,63 \cdot 10^{-27}$  erg.S, constanta lui Planck. Astfel, pentru reacția elementară directă a unei reacții reversibile [8]:



avem următoarea schemă care include formarea și descompunerea complexului activat:



Constanta de echilibru a formării complexului activat în funcție de constantele de viteză ale reacțiilor directă și inversă este :

$$K_c^* = \frac{k_3}{k_4} = \frac{[AB^*]}{[A][B]}, \quad (2.5)$$

$$\text{iar} \quad k_5 = \frac{kT}{h}$$

Viteza de reacție a formării compusului AB este descrisă atunci de relația:

$$r_{AB} = \frac{kT}{h} [AB^*] = \frac{kT}{h} \cdot K_c^* \cdot C_A \cdot C_B \quad (2.6)$$

Din relația între constanta de echilibru a complexului activat și entalpia liberă standard exprimată în funcție de căldura de reacție și de entropie:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* = -RT \ln K_c^* \quad (2.7)$$

se poate scrie,

$$K_c^* = e^{-\Delta G^*/RT} = e^{-\Delta H^*/RT + \Delta S^*/R} \quad (2.8)$$

și atunci viteza de reacție devine:

$$r_{AB} = \frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{-\Delta H^*/RT} C_A C_B \quad (2.9)$$

Teoretic, atât  $\Delta S^*$  cât și  $\Delta H^*$  variază foarte încet cu temperatura. Prin urmare, dintre cei trei factori care constituie constanta vitezei de reacție din ecuația (2.9), cel mijlociu  $e^{\Delta S^*/R}$  este atât de puțin sensibil față de temperatură, în comparație cu ceilalți doi termeni, încât poate fi considerat constant. Deci, pentru reacțiile directă și inversă ale ecuației (2.3) se va putea aproxima că:

$$k_1 \approx T e^{-\Delta H_1^*/RT} \quad (2.10)$$

$$k_2 \approx T e^{-\Delta H_2^*/RT} \quad (2.11)$$

unde

$$\Delta H_1^* - \Delta H_2^* = \Delta H_r \quad (2.12)$$

În continuare, pentru a stabili o relație între energia de activare  $E$  din relația lui Arrhenius și  $\Delta H^*$  se procedează la deducerea acesteia, utilizând argumente analoge din termodinamică.

Astfel, pentru lichide și solide, rezultă :

$$E = \Delta H^* + RT \quad (2.13)$$

iar pentru gaze:

$$E = \Delta H^* - (\text{molecularitate} - 1) RT \quad (2.14)$$

Pe baza acestei definiții, diferența dintre  $E$  și  $\Delta H^*$  este mică, de ordinul  $RT$ . În consecință, se poate aproxima pe baza teoriei stării staționare, că:

$$k \sim T e^{-E/RT} \quad (2.15)$$

În figura 2.1 se ilustrează energiile care iau parte la transformarea reactanților în cadrul unei astfel de scheme.

În cazul reacțiilor catalizate din cataliza eterogenă, situația este mult mai complicată, deoarece implică vitezele a trei procese: adsorbția reactanților, formarea și descompunerea complexului activat și desorbția produșilor de reacție. Fiecare din aceste procese are propria lui energie de activare. Viteza fiecărui proces este determinată de aria suprafeței active a catalizatorului (numărul de centri activi) și de concentrația diferitelor specii adsorbite pe suprafața catalizatorului. Trebuie remarcat că o mică modificare a energiei de activare are un efect marcant asupra vitezei de reacție, deoarece energia de activare acționează exponențial, la fel ca și temperatura. O reprezentare grafică a căldurilor de reacție și a energiilor de activare implicate în desfășurarea unei reacții catalizate eterogen, este prezentă în figura 2.2 [3,5], unde  $E_{om}$  este energia de activare a reacției omogene,  $E_{ads}$ , respectiv  $E_{des}$  sunt energiile de activare ale



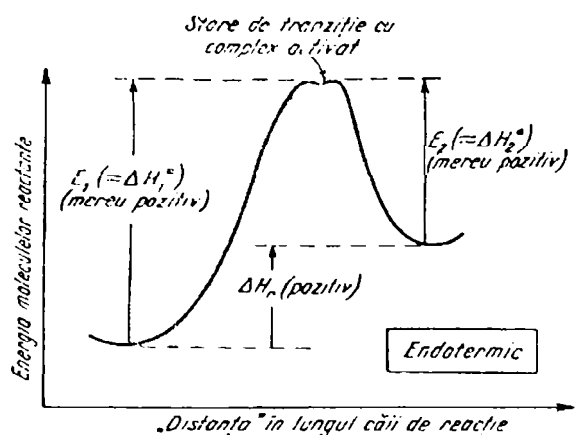


Fig. 2.1. Reprezentarea grafică a energiilor implicate în transformarea reactanților

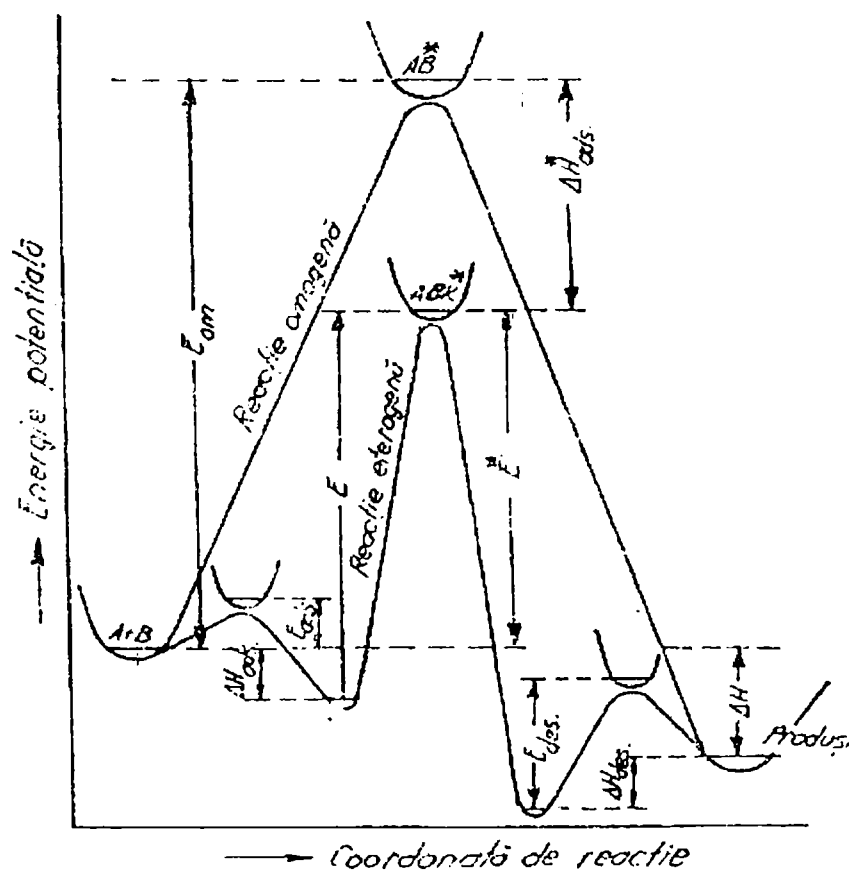
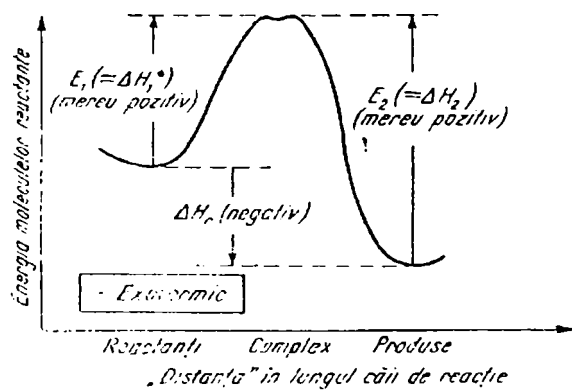


Fig. 2.2 Variațiile de energie asociate treptelor individuale ale unei reacții catalizate

adsorbției reactanților, respectiv desorbției produșilor de reacție, E este energia de activare a formării

complexului activat, iar  $\Delta H_{ads}$ ,  $\Delta H_{des}$  sunt căldurile de reacție ale proceselor de adsorbție, desorbție, iar  $\Delta H$  este căldura de reacție a întregului proces. În practică procesul de adsorbție nu poate fi separat de formarea complexului activat, astfel ca, în general din date experimentale de determinare a vitezei de reacție se poate calcula doar o energie aparentă de activare a reacției:

$$E^* = E - \Delta H_{ads} \quad (2.16)$$

în care  $E^* = E$  numai dacă ordinul global aparent de reacție este zero [9]. Se observă că  $E$  este sensibil mai mic decât  $E_{oms}$ , de unde rezultă și o creștere importantă a constantei de viteză a reacției catalizate conform relației lui Arrhenius:

$$k = A e^{-E/RT} \quad (2.17)$$

Reacțiile catalizate sau nu sunt puternic influențate de temperatură. Teoretic, reprezentarea grafică a  $\ln k$  în funcție de  $1/T$  pentru orice reacție trebuie să dea o linie dreaptă dacă este valabilă relația lui Arrhenius. În practică se constată că acest deziderat se îndeplinește doar pe domenii restrânse de temperatură. Un grafic de acest tip este prezentat în figura 2.3 [8].

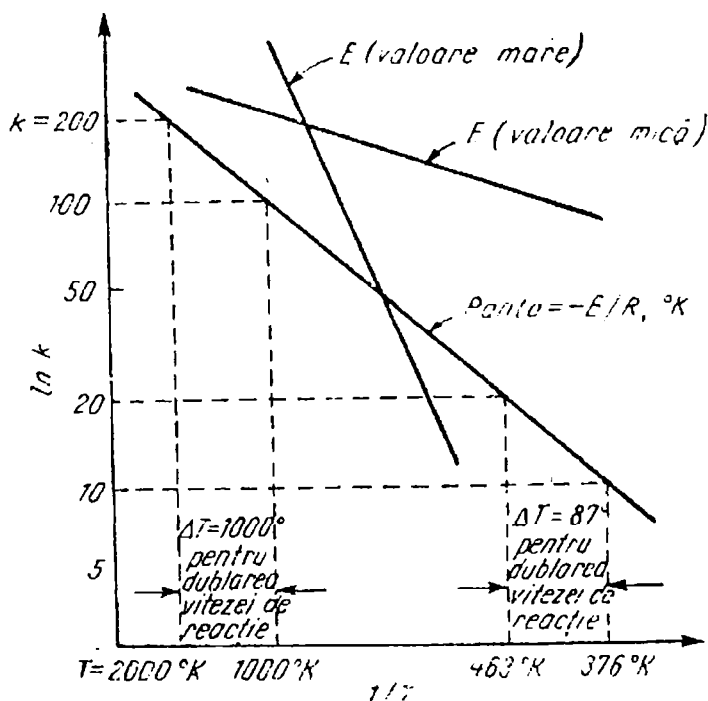


Figura 2.3. Dependența de temperatură a vitezei de reacție

În tabelele 2.1 și 2.2 se prezintă influența temperaturii și energiei de activare asupra vitezei de reacție:

Tabel 2.1. Creșterea temperaturii necesare pentru dublarea vitezei de reacție, la energii de activare și la temperaturi medii date.

Temperatura, °C	Energia de activare E, cal/mol		
	10 000	40 000	70 000
0	11	3	2
400	70	17	9
1000	273	62	37
2000	1037	197	107

Tabel 2. 2. Vitezele de reacție în funcție de energia de activare și de temperatură

Temperatura, °C	Energia de activare E, cal/mol		
	10 000	40 000	70 000
0	$10^{48}$	$10^{24}$	1
400	$7 \cdot 10^{52}$	$10^{43}$	$2 \cdot 10^{33}$
1000	$2 \cdot 10^{54}$	$10^{49}$	$10^{44}$
2000	$10^{55}$	$10^{52}$	$2 \cdot 10^{49}$

Pe baza celor arătate se pot trage următoarele concluzii:

1. Reacțiile cu energii de activare mari sunt foarte sensibile față de temperatură, reacțiile cu energii de activare mici sunt mai puțin sensibile la temperatură [8];

2. O reacție dată este mult mai sensibilă față de temperatură, la temperatură joasă decât la temperatură înaltă;

3. Pe baza legii lui Arrhenius, factorul de frecvență  $k_0$  nu influențează sensibilitatea față de temperatură a reacției. Într-o reacție reală se poate să existe o oarecare dependență față de temperatură a acestui termen, și după cum rezultă din expresiile:  $k \sim T^m e^{-E/RT}$  pentru  $m$  cu valori între 0 și 1 și  $k = k'_0 T^m \cdot e^{-E/RT}$ , dependența de temperatură este destul de mică și poate fi neglijată.

### 2.3. Probleme cinetice ale măsurării vitezei de reacție

Pentru a stabili care sunt condițiile în care într-un reactor se poate determina activitatea funcție de compoziția, structura și textura catalizatorului, trebuie să pornim de la ecuația de viteză a reacției sau reacțiilor care se produc. De aceea, reactorul sau unul din reactoarele utilizate trebuie să ne permită determinarea cineticii (vitezei de reacție, ordinului de reacție, energiei de activare), adică a mecanismului și formei ecuației vitezei de reacție, funcție de concentrații (presiuni parțiale), temperatură și presiune.

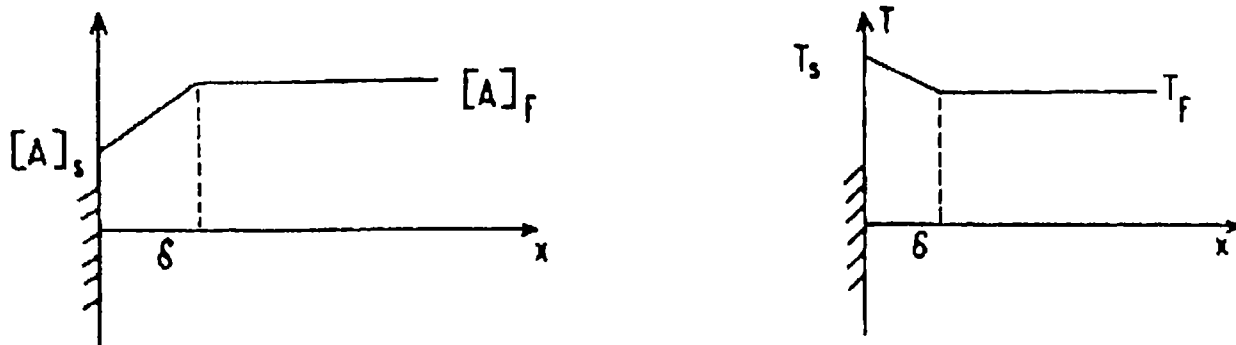
În reactoarele utilizate la determinarea activității catalitice trebuie să se obțină suficiente date pentru proiectarea reactorului industrial, ceea ce înseamnă că datele au fost măsurate în condiții de lucru apropiate sau că pot fi extrapolate.

Ecuația vitezei de reacție pentru reacția :  $A + B \rightarrow \text{Produși}$ , este :

$$-r_A = k \cdot C_A \cdot C_B = -\frac{dN_A}{dt} \quad (2.18)$$

În general, se poate scrie :  $r_i = f(T) \cdot f(C)$  (2.19)

deoarece conform ecuației lui Arrhenius  $k = A e^{-E/RT}$ , iar  $A$  la rândul lui poate depinde de temperatura pentru  $m > 1$  așa cum s-a arătat în subcapitolul 2.2. Rezultă că existența unor gradienti de concentrație și de temperatură necontrolabili în reactor, va împiedica exactitatea determinării vitezei de reacție (implicit și a activității), deci s-ar putea să tragem concluzii false asupra proprietăților catalizatorului. Dacă reprezentăm grafic gradientii în vecinătatea granulei de catalizator, vor arăta astfel:



$$\text{Flux de A} = D \frac{[A]_f - [A]_s}{\delta}$$

$$\text{Flux de căldură} = \lambda \frac{T_s - T_f}{\delta}$$

Figura 2.4. Gradientii de concentrație și de temperatură în vecinătatea suprafeței catalizatorului

Când catalizatorul este poros, presupunând o formă cilindrică a porilor, gradientul de concentrație în pori, va arăta astfel:

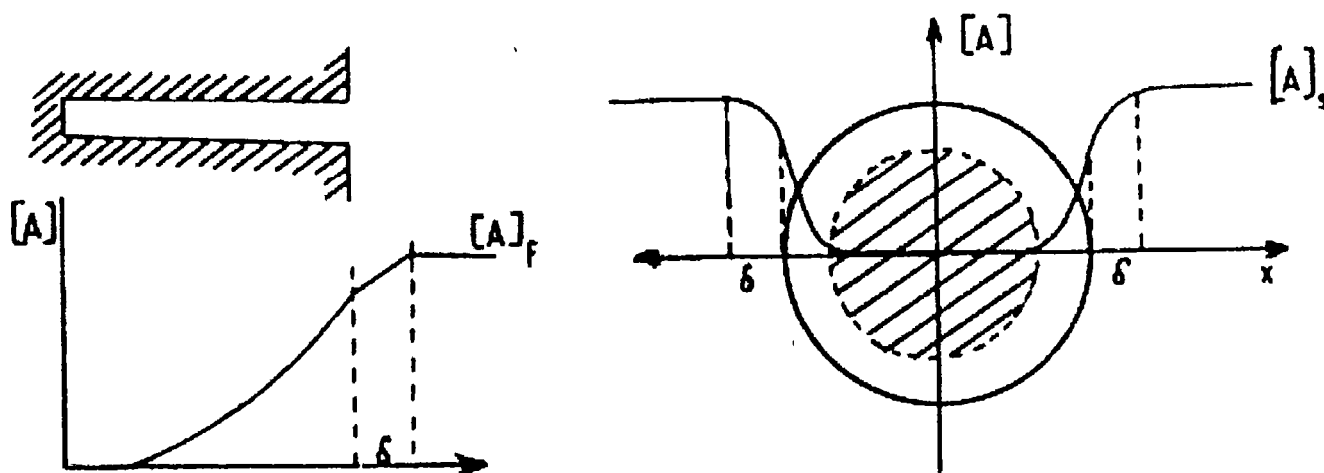


Fig 2.5. Gradientul de concentrație în granula de catalizator

Se definește un factor de eficacitate:

$$\varepsilon = \frac{\text{viteza determinată a reacției când difuzia este limitativă}}{\text{viteza reacției când difuzia nu este limitativă}} \quad (2.20)$$

care scade când diametrul granulelor de catalizator și viteza de reacție cresc, respectiv când diametrul porilor scade.

Se poate stabili relativ ușor dacă difuzia influențează viteza de reacție și tipul de difuzie. Pentru difuzia externă (prin filmul de gaz) viteza aparentă a reacției crește cu creșterea vitezei fluidului (mărirea debitului de alimentare). Pentru difuzia internă viteza aparentă de reacție crește cu reducerea dimensiunilor particulelor de catalizator.

Cel mai comod reactor din punct de vedere al calculului vitezei de reacție și totodată care se apropie cel mai mult de condițiile ideale în care nu mai avem gradientii de concentrație și

633.086  
369 B

temperatură, este reactorul diferențial. În acesta, viteza de reacție este constantă în orice punct din spațiul ocupat de catalizator.

În literatură se dau ca grade de transformare admise pentru determinări cinetice în reactorul diferențial 1 % Germain [1]; 5 % Anderson [2]; 10 % Levenspiel [8].

## 2.4. Metode de determinare a activității catalitice funcție de tipul de reactor

Activitatea catalitică este definită ca fiind viteza de reacție măsurată în anumite condiții. În general aprecierea activității catalitice se face prin intermediul vitezei de reacție determinată la o anumită temperatură sau al constantelor de viteză dacă se cunoaște legea cinetică. Compararea activității catalizatorilor se face deseori cu ajutorul valorilor conversiei și selectivității care se calculează cu relațiile menționate în subcapitolul 2.1, valabile pentru toate tipurile de reactoare. În schimb, metoda de determinare a vitezelor de reacție și ecuației vitezei de reacție diferă în funcție de tipul de reactor.

### 2.4.1. Metoda de determinare a activității catalitice în microreactor cu puls cromatografic de reactant

Elementele caracteristice metodei sunt: 1. Un microreactor este amplasat la intrarea gazului purtător în gaz cromatograf; 2. Cantități mici de probă sunt injectate rapid în curentul de gaz purtător în amonte de reactor [1,2].

Debitul de gaz purtător poate fi ajustat prin divizarea debitului la intrarea în coloana de separare pentru adaptarea la condițiile impuse de separarea pe coloană [1] sau modificat pentru a obține variația conversiei în funcție de timpul de contact [2].

Forma pulsului de reactant, presiunile parțiale sunt prost definite, ele variază între 0 și un maxim necunoscut, în timp în fiecare punct al reactorului și în spațiu pe lungimea reactorului, chiar dacă conversia rămâne mică. Este deci dificil de definit viteza de reacție și mai ales condițiile corespunzătoare acestei viteze, ca atare și legea cinetică [1]. Valoarea vitezei de formare pentru un anumit produs al reacției este ușor de calculat, deoarece din analiza gazcromatografică se obțin cu o precizie bună cantitățile de produși de reacție, dar utilizarea ei pentru compararea activității catalizatorilor presupune efectuarea experimentelor în condiții riguros identice.

Avantajul principal al metodei este rapiditatea și un bun control al temperaturii catalizatorului, deoarece se lucrează cu cantități mici de catalizator și reactanți. Această micrometodă permite o explorare multiplă și sistematică. Ea dă direct analiza produșilor și prin urmare se calculează ușor conversia și selectivitatea [1,2]. Relațiile de calcul utilizate sunt de forma (2.1), respectiv (2.2).

Se utilizează în special pentru selectarea catalizatorilor și studiul proprietăților redox ale catalizatorilor utilizați în reacții de oxidare [9-17] dar și pentru studiul cineticii reacțiilor [18,19].

### 2.4.2. Metoda de determinare a vitezei de reacție în reactoare diferențiale

Vitezele de reacție în reactoare diferențiale pot fi determinate în mod direct, deoarece integrarea ecuației de dimensionare pentru curgerea cu deplasare totală este ușoară:

$$F_A \cdot dX_A = -r_A \cdot dV \quad (2.21)$$

$$\left[ \frac{l}{\text{mol/h}} \right] \frac{V}{F_{A0}} = \int_{X_{A,\text{intr}}}^{X_{A,\text{res}}} \frac{dX_A [\text{mol}]}{-r_A \left[ \frac{\text{mol}}{l \cdot h} \right]}, \quad (2.22)$$

în care: V- volumul catalizatorului;  
 $F_{A0}$ - debit de alimentare reactant;  
 $X_A$  - conversia =  $1 - \frac{C_A}{C_{A0}}$

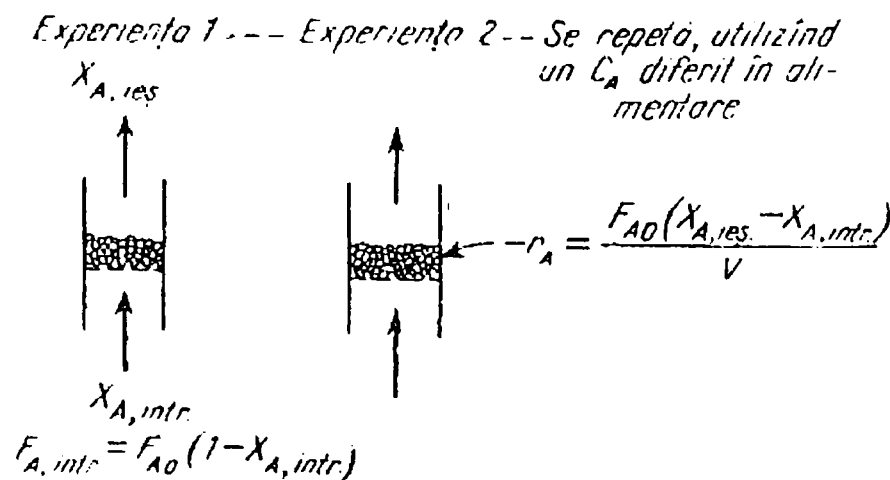


Figura 2.6. Determinarea vitezei de reacție și a ecuației de viteză prin utilizarea unui reactor diferențial.

$$(-r_A)_{\text{med}} = \frac{F_{A0}(X_{A,\text{ies}} - X_{A,\text{intr}})}{V} \quad (2.23)$$

Se fac mai multe experiențe cinetice la diverse valori ale  $C_{A0}$ , ca în figura 2.6, se calculează  $F_{A0}$ , se determină pentru fiecare experiență  $X_{A,\text{intr}}$  și  $X_{A,\text{ieșire}}$ , se calculează viteza de reacție  $(r_A)_{\text{med}}$  pentru fiecare determinare. În continuare se utilizează forma relației vitezei în care s-au separat termenii independenți de concentrație de cei dependenți de concentrație:

$$r_A = k \cdot f(c) \quad (2.24)$$

Se reprezintă grafic viteza de reacție față de  $f(c)$ , dacă se obține o dreaptă, ecuația de viteză aleasă este bună. Din pantă se calculează constanta de viteză.

Formele  $f(c)$  și  $f(kc)$  în unele situații au fost stabilite pentru mai multe mecanisme de reacție de către Hougen și Watson în 1947 și completate ulterior de Corrigan, Prater și Lago, etc.

Pentru  $f(c) = c^n$ , unde  $n$  este ordinul de reacție, prin logaritmare și reprezentare grafică ca și în fig.2.7, se determină ordinul de reacție și constanta de viteză.

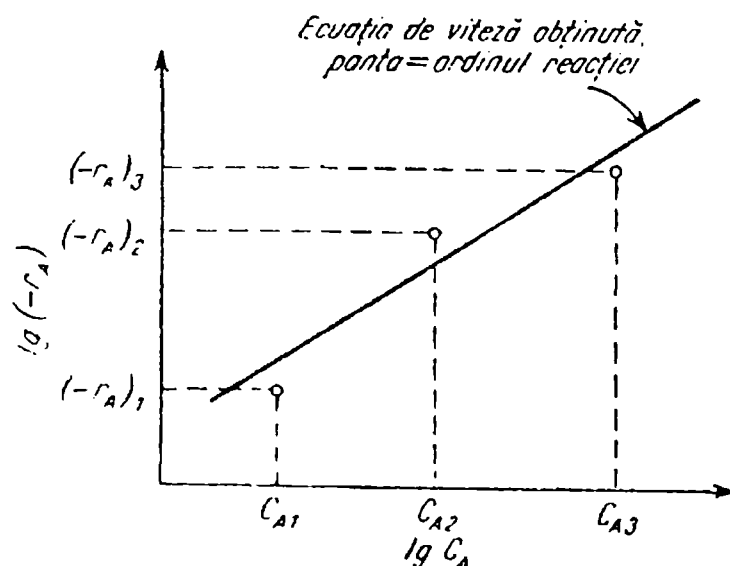


Figura 2.7. Determinarea ordinului de reacție din reprezentarea grafică a  $\lg(-r_A)$  funcție de  $\lg(C_A)$

### 2.4.3. Metoda de determinare a vitezei de reacție în reactoare integrale

Analiza integrală constituie o metodă rapidă și directă pentru verificarea unora dintre expresiile mai simple ale vitezei. Formele integrale ale acestor expresii devin greoaie în cazul unor relații mai complicate ale exprimării vitezei. În aceste cazuri, analiza diferențială devine mai convenabilă pentru stabilirea ecuației de viteză. Prin rearanjarea ecuației (2.21) se obține expresia care permite determinarea vitezelor de reacție în reactoare integrale:

$$-r_A = \frac{dX_A}{dV / F_{A0}} = \frac{dX_A}{d(V / F_{A0})} \quad (2.25)$$

Metoda constă în:

- Experimente cu aceeași compoziție,  $C_{A0}$ , dar cu debite diferite de alimentare,  $F_{A0}$ , sau reactoare de volum diferit  $V$ , pentru a obține mai multe valori  $V/F_{A0}$ ;
- Calcularea valorilor  $X_{A, ies}$  și  $V$ , valorile  $F_{A0}$ ,  $C_A$ , intrare și  $X_{A, int.}$  fiind cunoscute;
- Trasarea graficului  $X_{A, ies}$  în funcție de  $V/F_{A0}$ ;
- Se trasează cea mai bună curbă care trece prin origine și fitează punctele experimentale;

Un exemplu este prezentat în figura 2.8. Curba poate fi trasată prin utilizarea unor ecuații de viteză ipotetice, iar fitarea datelor experimentale confirmă mecanismul care a stat la baza deducerii ecuației de viteză respective.

Reactoarele integrale lucrează în general în flux continuu și sunt mai apropiate în funcționare, de reactoarele industriale. Unele reactoare integrale se pot opera în anumite domenii de concentrații în regim diferențial.

Calculul vitezei de reacție este mai complicat și se poate efectua prin analiza integrală sau diferențială. În analiza integrală se înlocuiește  $r_A$  prin ecuația de viteză aleasă pe baza mecanismului presupus și se face integrarea. Se separă termenii sub forma:

$$f(X_A) = k \left( \frac{V}{F_{A0}} \right) \quad (2.24)$$

Se determină conversia la mai multe valori ale  $V$  și  $F_{A0}$  și se reprezintă grafic  $f(x_A)$ , funcție de  $\frac{V}{F_{A0}}$ . Dacă se obține o dreaptă, ecuația de viteză și mecanismul sunt bine alese [8].

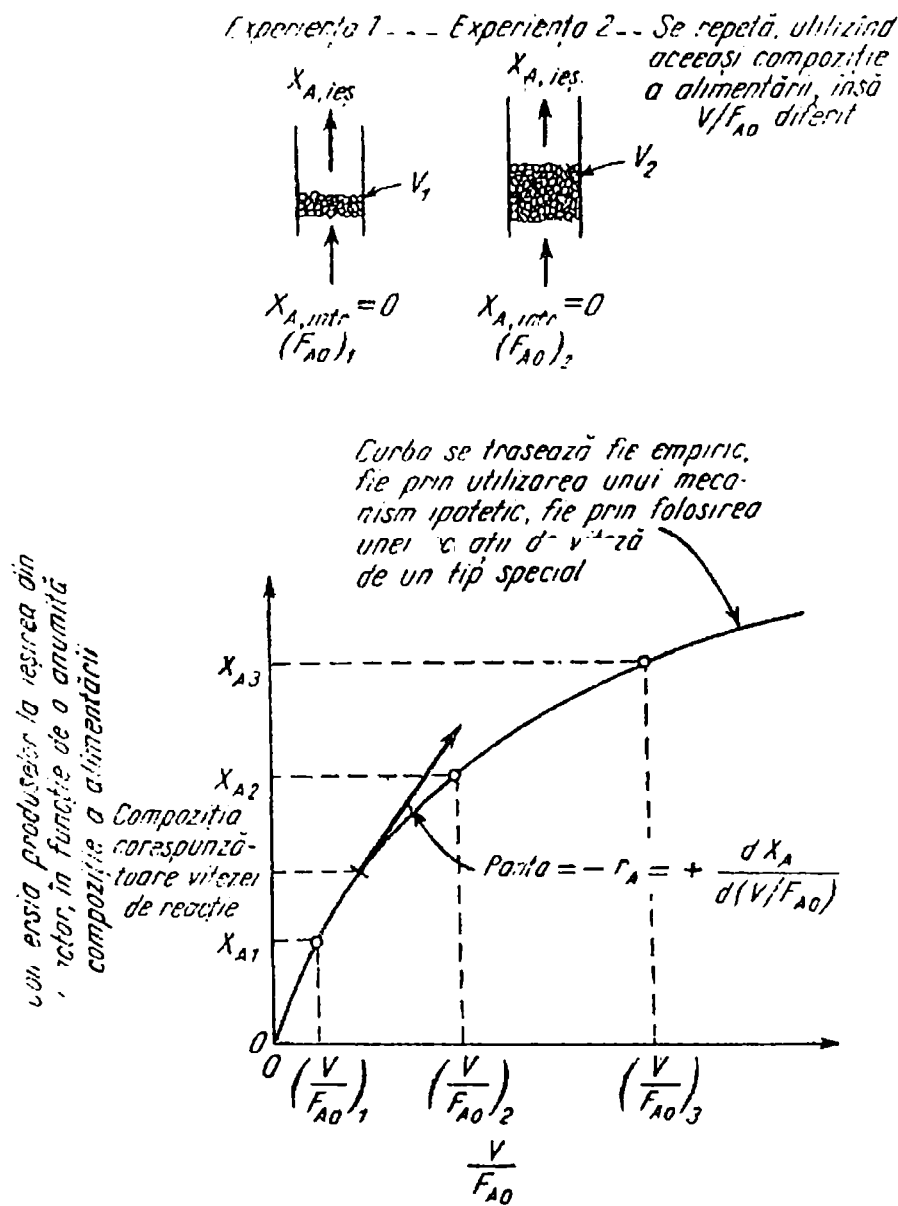


Figura 2.8. Reprezentarea metodei de determinare a vitezei de reacție prin utilizarea unui reactor integral (analiza diferențială)



2.4.4. Metode de determinare a vitezei de reacție în reactoare cu recirculare (sau cu amestecare perfectă)

Aceste reactoare reunesc majoritatea caracteristicilor avantajoase ale reactoarelor integrale și diferențiale și evită dezavantajele lor. În figura 2.9 este prezentat un astfel de sistem continuu care funcționează în regim staționar, constând dintr-o buclă de recirculare care conține o cantitate dată de catalizator [8].

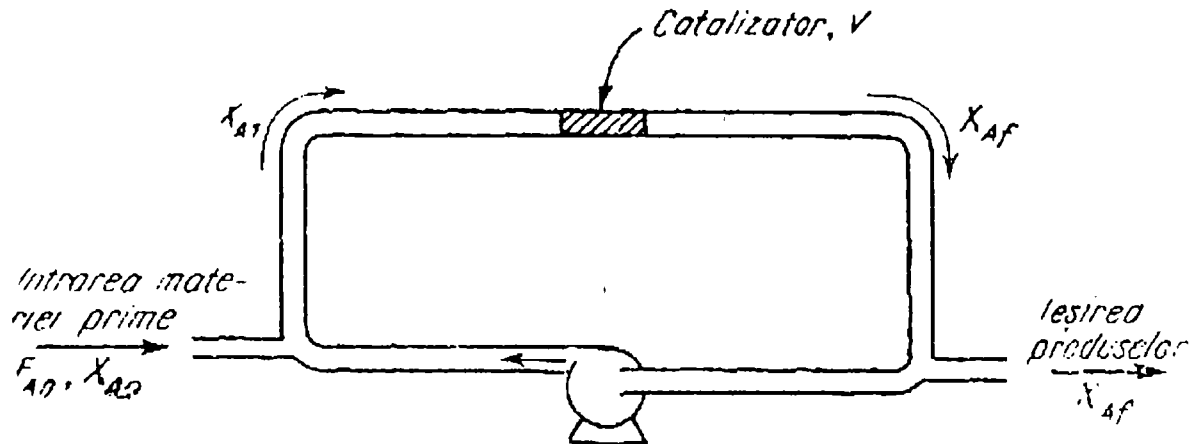


Figura 2.9. Schema unui reactor cu recirculare

Acest reactor la raporturi mari de recirculare se comportă ca un reactor cu amestecare perfectă.

Viteza de reacție se obține direct pe baza relației:

$$(-r_A)f = \frac{X_{Af} - X_{A0}}{V / F_{A0}} \quad (2.27)$$

2.4.5. Metoda de determinare a vitezei de reacție în reactoare statice

În reactoarele statice este închis un volum de gaz,  $V$ , la temperatura constantă,  $T$ , care conține un număr  $N$  de molecule, proporțional cu presiunea totală  $P$  [1] :

$$N = \frac{PV}{RT}, \quad (2.28)$$

unde  $R$  este constanta universală a gazelor

Pentru o reacție chimică însoțită de o variație a numărului total de molecule,  $dN$  și  $dN_A$  sunt în raportul constant rezultat din stoechiometria reacției:

$$\frac{dN}{\sum \nu} = \frac{dN_A}{-1}, \quad (2.29)$$

unde:  $\sum \nu$  - suma coeficienților ecuației chimice, calculată (+) pentru produși, (-) pentru reactanți.

Prin urmare, viteza de reacție,  $v$ , este proporțională cu  $dP/dt$  :

$$v = -\frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\sum v} \frac{dN}{dt} \quad (2.30)$$

$$v = \frac{1}{\sum v} * \frac{V}{RT} * \frac{dP}{dt} \quad (2.31)$$

Transferul de căldură și de materie poate fi îmbunătățit la acest tip de reactor prin recirculare.

Caracteristica principală a reactorului este că presiunile parțiale variază în mod continuu în timp, iar viteza de reacție -  $v$ , este maximă la început și nulă la sfârșitul reacției.

Viteza de reacție este urmărită prin modificarea concentrației, presiunii sau volumului reactanților.

De menționat câteva inconveniente ca: adsorbția unei fracțiuni importante din gaz pe catalizator, ceea ce provoacă uneori la pornire un  $dP < 0$ , care se adaugă la cel al reacției; reacția este complicată de reacții secundare; anumiți produși de reacție se condensează în părțile reci ale sistemului; în numeroase cazuri produșii de reacție se manifestă ca inhibitori, ceea ce complică mult cinetica.

#### 2.4.6 Alegerea reacției test

Cel mai important lucru în aprecierea unui catalizator este stabilirea măsurii în care accelerează o reacție chimică. Ca urmare selectivitatea este un corolar al activității exprimându-se prin raportul activităților catalizatorului asupra a diferite reacții. Deci, în primul rând trebuie studiat în ce măsură un catalizator modifică viteza unei reacții.

Pornind de la definiția activității catalitice dată de Germain ca fiind "viteza unei reacții catalizate în condiții bine determinate" apar deja două probleme:- alegerea unei reacții și a unor condiții de reacție adecvate.

La alegerea reacției se recomandă următoarele criterii [1]:

1. Reacția să fie unică și să evite reacțiile paralele și consecutive;
2. Este preferabil ca reacția să fie completă atât cât este posibil termodinamic;
3. Reacția să nu modifice prea mult catalizatorul ca astfel să se mențină activitatea lui constantă suficient timp pentru a efectua măsurările necesare;
4. Reactanții și produșii de reacție să poată fi analizați ușor și rapid. Sunt preferabile metodele fizice sau cele fizico-chimice metodelor chimice de analiză.

O remarcă, dacă un catalizator este foarte eficient într-o reacție test nu înseamnă că el va fi la fel de bun într-o reacție de același tip dar cu un alt reactant, de aceea chiar dacă un catalizator a fost studiat pe o reacție test de un anumit tip cu un reactant, la utilizarea lui în cazul altui reactant este necesar un studiu atent, în multe cazuri fiind necesare modificarea compoziției, texturii, fasonării și a condițiilor de reacție.

### 2.5. Reactoare de laborator pentru reacții catalitice eterogene în fază gazoasă

#### 2.5.1. Considerații generale

Scopurile cercetărilor de laborator în domeniul catalizei eterogene pot fi formulate astfel:

- găsirea unui catalizator adecvat reacției respective;
- determinarea condițiilor optime de desfășurare a procesului;

- obținerea datelor experimentale necesare pentru trecerea de la aparatura de laborator la cea industrială și alegerea teoretică a regimului optim de desfășurare a procesului industrial.

În fiecare din cele trei faze menționate, intervine testarea catalizatorului cu ajutorul unui reactor. Având în vedere obiectivele urmărite în fiecare fază, rareori testările se vor putea efectua în același reactor, în cele mai multe cazuri sunt necesare reactoare diferite. Reactoarele trebuie să furnizeze date cu privire la proprietățile intrinseci ale catalizatorilor (activitatea, selectivitatea) cu un minimum de influențe exterioare, ca de exemplu influențele perturbatoare ale proceselor de transfer de masă și de căldură, a gradientilor de concentrație și temperatură. Înlăturarea acestor influențe este o promisiune că activitatea și selectivitatea catalizatorului depind numai de compoziția și structura acestuia.

Aceste reactoare trebuie să permită și studii cinetice, în principal determinarea modelului cinetic, a vitezei de reacție, a energiilor de activare.

După modul de alimentare cu reactanți, avem două clase de astfel de reactoare:

- reactoare cu regim de curgere (dinamice);
- reactoare cu regim static.

La reactoarele cu regim de curgere, reactanții circulă peste catalizatorul dispus în pat fix sau în strat fluidizat.

La reactoarele cu regim static, reactanții se introduc în reactor la începutul experimentului și sistemul se închide.

Reactoarele cu regim de curgere pot fi integrale, diferențiale, în pulsuri.

Reactoarele sunt de tip integral dacă apar gradienti mari de concentrație între intrare și ieșire și deci gradienti mari ai vitezei de reacție în masa catalizatorului.

Dacă gradientul vitezei de reacție este mic, ceea ce se traduce printr-o conversie mică a reactanților (în general se admite sub 5 %), atunci reactorul se consideră diferențial.

Rezultă de aici că un reactor integral poate fi operat în regim diferențial și invers, între anumite limite ale debitelor de alimentare și timpului de contact.

Dintre cele mai utilizate reactoare integrale și diferențiale sunt cele cu strat fix de catalizator, construite în diverse variante, de la un simplu tub până la cele mai sofisticate forme, ca de exemplu reactorul Berty.

Câteva din cele mai uzuale reactoare de acest tip, schematizate, sunt prezentate în fig.2.10 [1,2].

### 2.5.2. *Reactoare în pulsuri cromatografice de reactant*

Acest tip de reactor constă dintr-un microreactor cu strat fix de catalizator, atașat la un cromatograf ca în figura 2.11. [2]

Un gaz purtător, care poate fi orice gaz inert sau unul din reactanți, trece prin sistemul de mai sus cu viteză constantă. Un mic puls de reactant, câțiva centimetri cubi de gaz sau câteva miimi de centimetru cub de lichid, este introdus în gazul purtător, înainte de reactor, cu o seringă de injecție.

Construcția sistemului de intrare va fi realizată în așa fel ca pulsurile să fie reproductibile cu respectarea cantităților de reactanți introduse și a profilului de concentrații.

Stratul de catalizator conține cca. 5 cm<sup>3</sup> de catalizator pe o sită și cca. 5 cm<sup>3</sup> de substanță solidă inertă pentru preîncălzirea reactanților.

Cel mai obișnuit reactor este din sticlă, iar încălzirea se face electric.

Gazul purtător trece apoi printr-o coloană cromatografică termostată cu proprietăți de separare adecvate reactanților și produșilor de reacție. În unele cazuri patul de catalizator poate lărgi profilul de concentrație acționând ca o coloană cromatografică.

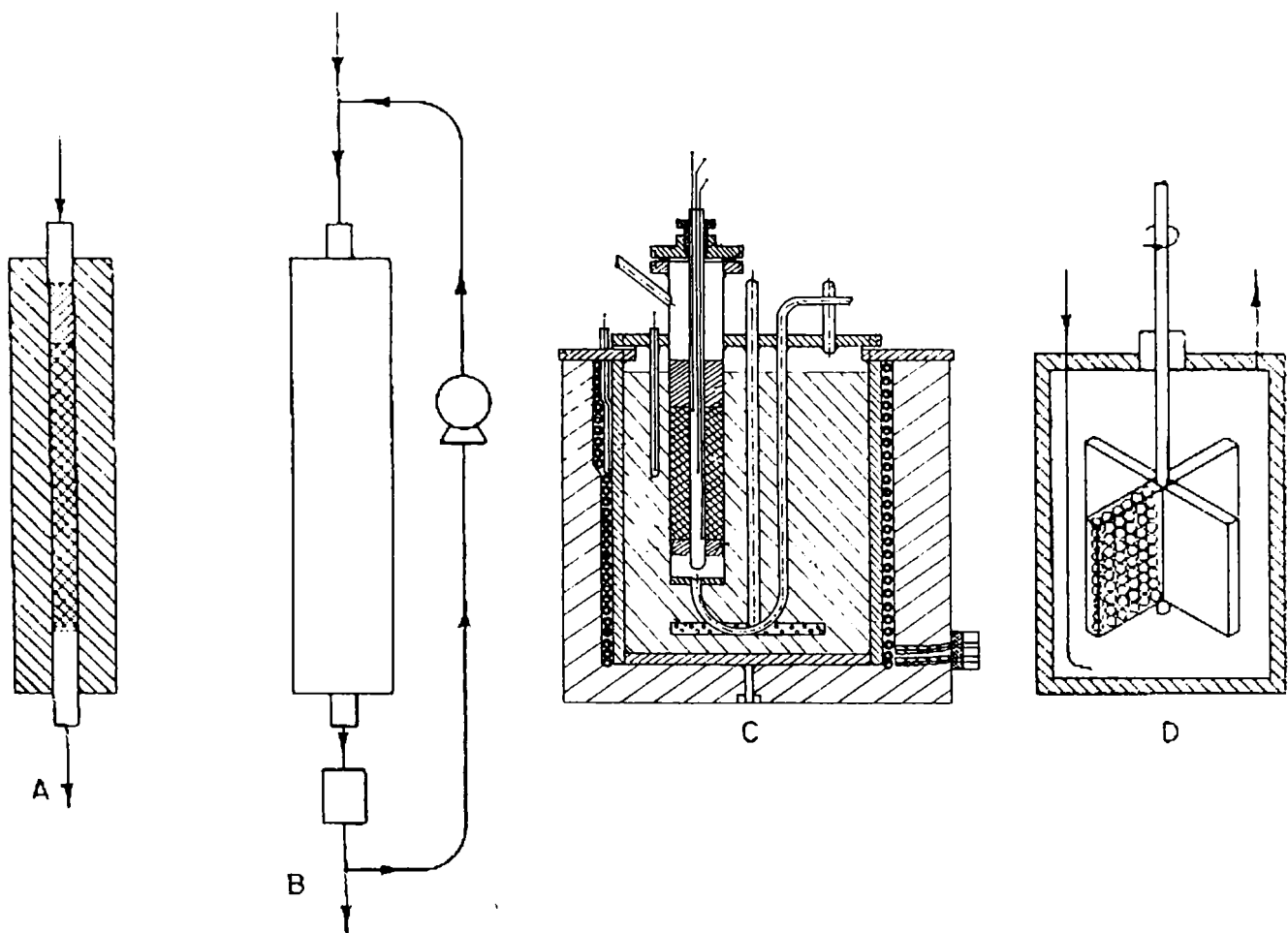


Figura 2.10. Reactoare cu strat fix de catalizator

- A - reactor cu regim de curgere și pat fix de catalizator, cu încălzire electrică;
- B - reactor cu pat fix de catalizator și recirculare;
- C - reactor cu regim de curgere și pat fix, cu încălzire cu baie de săruri topite;
- D - reactor Carberry cu agitare și strat fix de catalizator

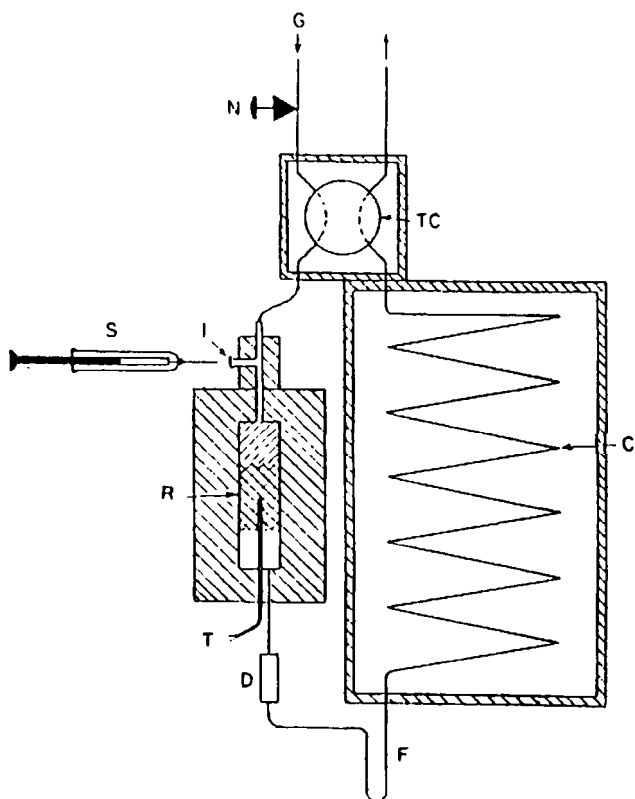


Figura 2.11. Instalație pentru determinări de activitate catalitică în puls cromatografic de reactant

- G-gaz purtător; F-microdebitmetru pentru reactanți; S-microseringă de injecție;
- I-capacul de injecție; R-reactor;
- T-termocuplu; U-uscător; RS-răcitor separator;
- C-coloană cromatografică; D-detector.

Față de componentele de bază descrise, în particular se mai utilizează o serie de instalații anexe:

- o secțiune de dispersie a reactantului injectat în gazul purtător, constând dintr-o țevă dreaptă de câțiva zeci de centimetri situată între punctul de injecție și reactor. Astfel se realizează prin dispersie un profil de concentrații care va suferi modificări neesențiale prin dispersie în reactor. Când gazul purtător este un reactant, este de dorit ca amestecarea să se facă în zona de dispersie, pentru preîntâmpinarea înlocuirii complete a reactantului purtător cu reactantul injectat la trecerea peste catalizator;

- apa este slab rezolvată în coloanele cromatografice și dacă este produs de reacție trebuie eliminată prin reținere pe o sită moleculară de 3 sau 4 Å sau un agent chimic potrivit;

- dacă produșii de reacție se desorb încet de pe catalizator se poate instala după reactor un vas de reținere răcit cu azot lichid. Prin imersarea acestuia într-un vas cu apă fierbinte, proba condensată poate fi instantaneu introdusă în coloana cromatografică;

- pentru urmărirea drumului moleculelor reactante, acestea se pot marca cu C 14 și se montează în acest caz în serie cu detectorul cromatografului un contor pentru măsurarea debitului reactantului marcat;

- se utilizează deseori un sistem automat de operare al acestei instalații.

Din punct de vedere al studiilor cinetice la acest tip de reactoare, trebuie ținut seama că nu se ajunge în condiții de echilibru. În general, experimentările cu aceste reactoare urmează același drum ca și la reactoarele integrale: temperatura, presiunea, cantitățile de reactanți constante și debitul de gaz purtător variabil, rezultând o curbă a conversiei funcției de numărul de pulsuri.

### 2.5.3. Reactoare integrale

Reactoarele integrale de laborator lucrează în general în flux continuu și sunt mai apropiate ca funcționare de reactoarele industriale.

Prezintă în plus avantajul utilizării unor metode de analiză simple și accesibile.

Printre dezavantaje amintim:

- imposibilitatea asigurării unui regim izoterm în întreg volumul catalizatorului;
- cantități mai mari de catalizatori și reactanți utilizați la testări;
- calcule mai complicate pentru determinarea vitezei de reacție și a stabilirii cineticii reacției.

Cu toate dezavantajele menționate cele mai utilizate ca reactoare de laborator în testarea activității catalitice sunt reactoarele integrale cu strat fix de catalizator [20-30]. În majoritatea cazurilor acestea au diametrul interior de 10–15 mm, utilizează o cantitate de 1-5 g de catalizator, iar conversia variază între 10 și 100 %.

### 2.5.4. Reactoare diferențiale

Reactoarele diferențiale (sau fără gradient) funcționează pe principiul gradelor mici de transformare. Acestea sunt cele mai utilizate pentru studii cinetice întrucât ele se apropie cel mai mult de condițiile ideale, în care compoziția gazului, a catalizatorului, temperatura și presiunea sunt uniforme în întreg reactorul.

Aceste condiții se pot realiza câteodată, între anumite limite de condiții de operare în reactoare cu strat fix de catalizator cu flux continuu de alimentare, de tipul reactoarelor integrale, în care se introduc cantități mici de catalizator (uzual 1 - 2 g sau mai puțin).

În scopul realizării dezideratului propus, de eliminare a gradientilor, la reactoarele diferențiale, se folosesc recircularea reactanților cu sau fără separarea produșilor de reacție, amestecarea cu alimentare în flux continuu.

Dintre tipurile de reactoare cu recirculare utilizate sunt cele cu pat fix (fig.2.10B), reactorul Berty (fig.2.12), reactorul Korneiciuk (fig.2.13) și altele [2,3,31]

Reactorul cu recirculație internă Korneiciuk prezintă particularitatea existenței, în afară de supapa din piston, a unei supape în partea îngustă a reactorului, realizându-se astfel circulația gazelor într-un singur sens.

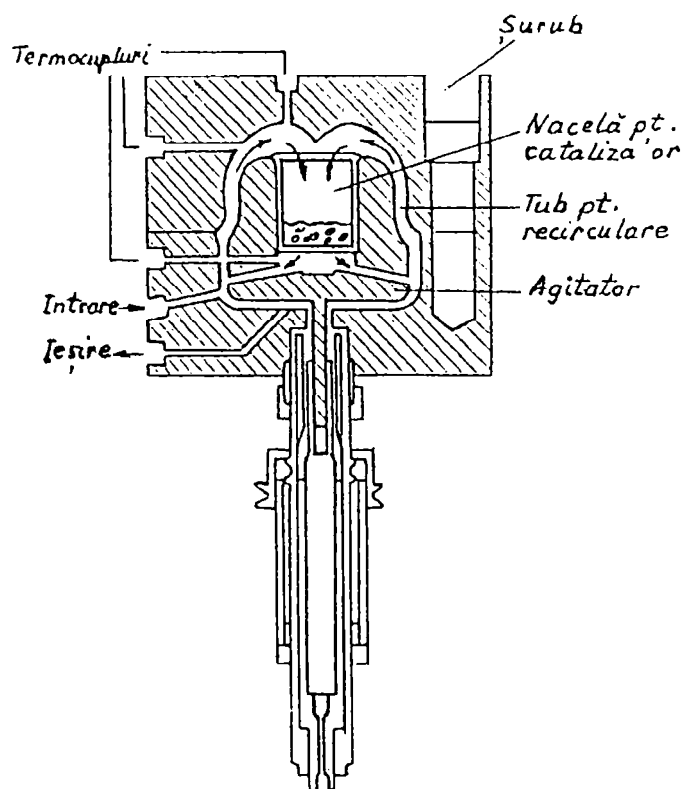


Figura 2.12. Reactorul Berty

Dintre reactoarele cu amestecare mai utilizate sunt reactorul Carberry (fig.2.10D) și reactorul cu agitator magnetic fig.2.14).

Ultimul reactor menționat este format dintr-un corp de sticlă sudat, în care se găsește agitatorul format de asemenea dintr-un tub de sticlă, la capătul superior este sudat de un alt tub care are la interior o tijă metalică, iar la capătul inferior se găsesc paleți de agitare. Axul de sticlă al agitatorului trece printr-un lagăr de alunecare din fluoroplast. Camera de reacție a reactorului este prevăzută cu un suport sub forma unei măsuțe perforate pentru granulele de catalizator, iar sub suport se află două termocupluri subțiri de Pt - Pt/Rh. Sudurile termocuplurilor se acoperă cu un strat subțire de sticlă și sunt scoase cu o oarecare înălțime deasupra suportului. Pe una din suduri se pot așeza granulele catalizatorului pentru a se putea măsura temperatura din interiorul granulei.

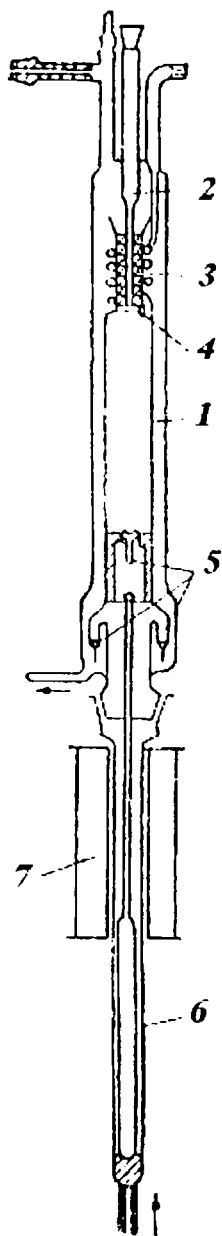


Figura 2.13. Reactorul Korneiciuk cu recirculare  
1-corp reactor; 2-teacă termocuplu;  
3-catalizator; 4-serpentină pentru luare probe; 5-supape; 6-piston; 7-bobină de inducție.

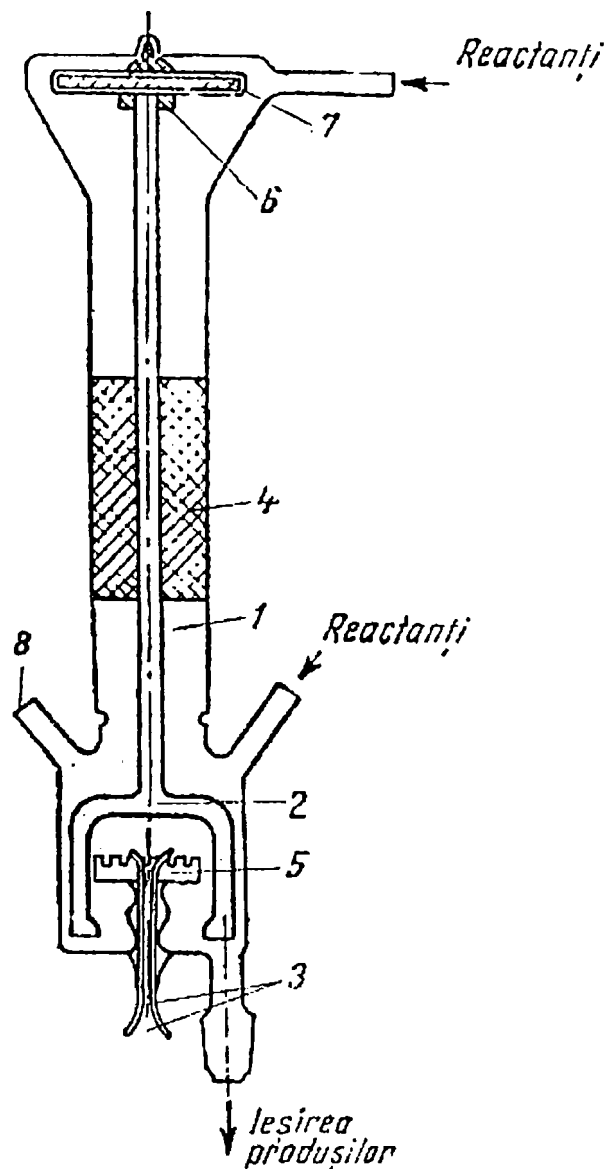


Figura 2.14. Reactor fără gradient cu agitator magnetic  
1- corp reactor; 2-agitator;  
3-termocupluri; 4-lagăr din fluoroplast; 5-suport pentru catalizator; 6-suport din fluoroplast; 7-tijă de oțel; 8-racord de rezervă.

Axul agitatorului se învârtește de către un magnet antrenat de un electromotor.

Unul din componenții gazoși ai amestecului reactant se introduce pe la partea superioară pentru răcirea lagărului de fluoroplast. Turația agitatorului poate ajunge la cca. 600 rot/min., ceea ce asigură realizarea regimului fără gradient [31].

Avantajele și dezavantajele reactoarelor diferențiale în comparație cu reactoarele integrale sunt [3]:

1. Permit obținerea de date cinetice în domenii de condiții experimentale care nu se pot realiza în alte reactoare. Viteza de alimentare a reactanților nou introduși poate fi modificată

într-un domeniu larg de valori, care realizând astfel condițiile locale dintr-un reactor integral intermediar între intrare-ieșire.

2. Reactoarele industriale sunt mult mai lungi decât cele de laborator, din această cauză timpul de contact va fi mult mai lung în reactoarele industriale. Dacă există posibilitatea ca transferul termic și de masă să limiteze existența industrială, reactoarele diferențiale furnizează o cale pentru simularea în laboratoare a condițiilor industriale.

3. La reactoarele integrale, din cauza otrăvirii catalizatorului, o porțiune din acesta este scoasă din funcțiune și aceasta crește cu timpul, înaintând în adâncime. Rezultatele obținute se vor referi deci numai la catalizatorul rămas activ și vor fi greu, chiar imposibil de interpretat. La reactoarele diferențiale, având un strat subțire de catalizator, fenomenul de otrăvire se observă imediat și poate fi studiat. Deasemenea, se poate studia rolul compușilor intermediari care dispar înainte ca gazul să părăsească reactoarele, prin adăugarea lor deliberată în amestecul reactant.

4. Mulți catalizatori își modifică compoziția în cursul reacțiilor, de exemplu se reduc, ceea ce influențează activitatea și selectivitatea lor. Pe acești catalizatori nu se poate realiza un echilibru al proceselor de adsorbție-desorbție, decât în reactoare cu recirculație, unde compoziția catalizatorului va fi în echilibru cu compoziția gazului existent la momentul respectiv.

5. Reactoarele diferențiale dau în mod direct o valoare a vitezei de reacție.

Dezavantajele principale ale reactoarelor diferențiale sunt următoarele:

1. Necesită metode foarte precise de analiză a compoziției amestecului reactant.

2. Raportul volum gol - volum cu catalizator este mai mare decât la cele integrale, ceea ce poate duce la date eronate dacă reacțiile omogene au viteze semnificative de reacție.

De asemenea, posibilitățile reacțiilor la peretele reactorului, la lagărele mecanice, etc., trebuie luate în considerare și verificate.

3. Trebuie verificat dacă nu există posibilitatea de contaminare a reactanților cu substanțe din mecanismele de etanșare.

4. Câteva domenii de presiune și temperatură nu pot fi realizate în aceste reactoare.

5. Se presupune că gazul are o compoziție uniformă, ceea ce trebuie însă verificat cu substanțe trasoare introduse în pulsuri.

De asemenea, apar totuși gradienti de temperatură și concentrație între axul și marginile reactoarelor diferențiale.

Ca utilizare, în general, reactorul diferențial se aplică mai bine la cercetarea treptelor de rezistență a difuziunii în pori și a reacției chimice, pe când reactorul integral este mai util la studierea cineticii difuziunii prin filmul de gaz.

#### 2.5.4. Reactoare statice

Se caracterizează prin introducerea reactanților la începutul exeperimentului și închiderea sistemului Viteza de reacție este urmărită prin modificarea concentrației, presiunii sau volumului reactanților [2].

Reactantul Carberry (fig.2.10D) poate fi utilizat în regim static. Alt tip de reactor static este format dintr-un balon mare de sticlă în care se introduce o mică cantitate de catalizator și reactanți. Deasemenea, reactoarele cu strat fix de catalizator și recirculare ca în figura 2.10, se pot utiliza cu succes. Un tip des utilizat de reactor este ca cel al lui Kernbal (fig.2.15). Vasul de reacție conține electrozi de wolfram între care este prinsă cu cleme o sârmă subțire de wolfram. Prin încălzirea ei în mediu inert, metalul se evaporă și se depune sub forma unui film pe pereții reactorului. O capilară subțire permite ieșirea a cca. 0,5 % pe oră din volumul



reactanților pentru analiză la un spectrometru de masă. Acest sistem poate fi utilizat și cu catalizator sub formă de granule.

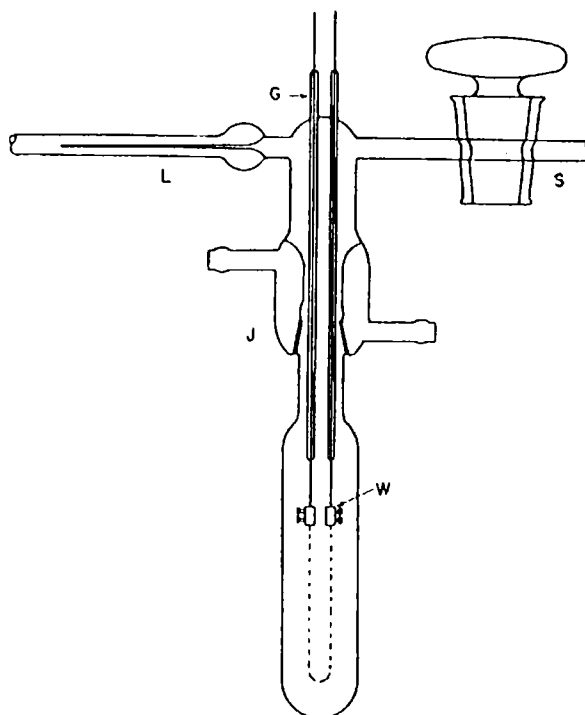


Figura 2.15. Reactorul static Kembal

## 2.6. Reactoare de optimizare a catalizatorilor

Cei mai buni dintre catalizatori testați în reactoarele mici descrise anterior vor fi preparați și testați acum într-o formă satisfăcătoare comercial, de exemplu granule cilindrice de dimensiuni suficiente pentru a obține o cădere de presiune joasă în reactorul industrial.

În această fază trebuie făcute experimentări ample privind eventualele suporturi, adaosurile de lianți și metodele de preparare în cantități mai mari.

Reactorul este necesar să fie mai mare în diametru, probabil la fel ca acela al ultimului reactor care se va utiliza comercial, în cazul când acesta va fi de tipul multitubular. În mod obișnuit, diametrul va fi în jur de 2,5 cm. În general, în laboratoare se utilizează pentru această fază reactoare lungi de 30 - 100 cm, încălzite într-un cuptor tubular sau cu o bobină electrică care are un termocuplu amplasat axial (cu diametrul exterior cca. 3 mm) pentru a obține profilul temperaturii de-a lungul axului reactorului. Dacă reacția are un efect termic pronunțat, încălzirea se va face cu săruri topite sau un fluid care să asigure transportul căldurii de reacție [3].

De asemenea, se va studia dacă reacția nu se poate desfășura în strat fluidizat, în care caz diametrul reactorului va fi între 2,5 - 5 cm. Ioffe arată că dacă diametrul nu este de 100 - 120 mm, datele obținute nu sunt sigure pentru elaborarea proceselor industriale, iar utilizarea lor nu este recomandată în laboratoare. Efectele de perete sunt semnificative la reacțiile în strat fluidizat la diametre mici ale reactoarelor [31].

Dacă este necesar ca reacția să se desfășoare la presiune ridicată în instalația industrială, testările se vor efectua sub presiune din cauza modificărilor cinetice și a transferului de căldură care apar la presiuni mai mari. Astfel, la o creștere a presiunii de la 100 kPa la 400 kPa viteza de reacție se amplifică de 4 ori la o reacție de ordinul întâi și de aici și viteza de eliberare a căldurii, pe când coeficientul de transfer termic este mărit puțin. Se va

produce o puternică creștere a temperaturii. La un reactor de acest tip se va ține seama să fie posibilă experimentarea acestei posibilități [3].

În privința diametrului granulelor de catalizator, este recomandabil pentru un diametru de 25 mm al reactorului ca acestea să aibă maximum 6 mm, pentru limitarea spațiilor de by-passare a catalizatorului. Cu toate acestea, pentru un timp de contact precizat, viteza de curgere liniară va fi mult mai mare decât la reactoarele mici de laborator. Corespunzător cu o creștere a numărului Reynolds (de la 10 la 100, de exemplu), dispersia axială poate să devină mai puțin importantă [3].

Trebuie ținut seama că, în general, la reactoarele de aceste dimensiuni, performanțele pot fi mai bune decât acelea obținute la scară industrială, deoarece contactul gaz - solid, de obicei, devine mai prost în reactoare mai mari și la viteze superficiale mai ridicate.

În concluzie tipul de reactor trebuie deci ales în funcție de:

- tipul reacției (exotermă, endotermă); etapa limitativă de viteză; catalizator - stabilitate; prețul de cost al materiilor prime; metodele de analiză accesibile.

## 2.7 Bibliografie

1. B.Claudel, "La Catalyse au Laboratoire et dans l'industrie", Maison et C<sup>ie</sup> Editeurs, 1967.
2. R. B. Anderson, "Experimental Methods in Catalytic", Research, Academic Press, New York and London, 1968.
3. C. N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice", Mc Graw-Hill Book Comp., New York - St.Louis - San Francisco, 1980.
4. G. F. Froment and L. H. Hosten, "Catalysis - Science and Technology", J. R. Anderson and M. Boudart eds., Akademie - Verlag - Berlin, 1983.
5. E. I. Segal, Cornelia Idițoiu, N. Doca și D. Fătu, "Cataliză și Catalizatori", Ed. Facla, Timișoara, 1986.
6. J. J. Carberry, "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", McGraw - Hill Book Comp., New York - St. Louis - San Francisco, 1976
7. D. L. Trimm, "Design of Industrial Catalysts", Elsevier Scientific Publishing Comp., Amsterdam- Oxford - New York, 1980.
8. O. Levenspiel, "Tehnică reacțiilor în ingineria chimică", Ed.Tehnică, București, 1968.
9. J. F. Brazdil, Dev. D. Suresh, and R. K. Grasselli, *J. Catal*, 1980, 66, 347-367.
10. M. A. Pepera, J. L. Callahan, M. J. Desmond, E. C. Milberger, Patricia R. Blum, and N. J. Bremer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 4883-4892.
11. D. R. Coulson, P. L. Mills, K. Kourtakos, J. J. Leron, and L. E. Manzer, "New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis", vol.72, Eds. P. Ruiz and B.Delmon, Elsevier Science Publishers B.V., 1992 p.305-316.
12. D. R. Coulson, P. L. Mills, K. Kourtakos, P. W. J. G. Wijnen, J. J. Lerou and L. E. Manzer, *Proc. of the 10<sup>th</sup> Int. Congr. on Catal.*, 1992, Budapest, Eds. L. Guzzi et al., Elsevier Science Publishers B.V., 1993, p.2015-2018.
13. G. D. Svoboda, J. T. Gleaves and P. L. Mills, "New Developments in Selective Oxidation II", Eds. V. Cortes Corberan and S. Vic Bellon, Elsevier Science B.V., 1994, p.481-493.
14. M. Akimoto, H. Ikeda, A. Okabe, and E. Echigoya, *J. Catal.*, 1984, 89, 196-208.
15. K. Kürzinger, G. Emig and H. Hofmann, *Proc. 8<sup>th</sup> Int. Congr. Catal.*, Berlin, 1984, p. 499-507.

16. G. Emig, K. Uihlein and C. J. Häcker, "New Developments in Selective Oxidation II", Eds.V. Cortes Corberan and S. Vic Bellon, Elsevier Science B.V., **1994**, 243-251.
17. L. Weismantel, J. Stöckel and G. Emig, *Appl. Catal. A*, **1996**, *137*, 129-147.
18. Y. Murakami, în "Catalysis: Heterogenous and Homogenous", Eds.: B. Delmon and G. James, Elsevier, New York, **1975**, p.204-229.
19. E. Pincovski, E. I. Sălcianu, *Rev. Chim.*, **1994**, *45*, 208-212.
20. M. Akimoto, Y. Tsukida, K. Sato and E. Echigoya, *J. Catal.*, **1981**, *72*, 83-94.
21. Daniele Casarini, Gabriele Centi, P.Jiru, Virginia Lena, and Zdena Tvaruzkova, *J.Catal.*, **1993**, *143*, 325-344
22. C. Marchal – Roch, N. Laronze, R. Villanneau, N. Guillou, A. Tézé and G. Hervé, *J. Catal.*, **2000**, *190*, 173-181.
23. Emilie Blouet-Crusson, Monique Rigole, M. Fournier, A. Aboukais, F. Daubrege, G. Hecquet and M. Guelton, *App. Catal*, **1999**, *178*, 69-83.
24. K. Y. Lee, S. Oishi, H. Igarashi and M. Misono, *Catal. Today*, **1997**, *33*, 183-189.
25. O. Watzenberger, G. Emig and D. Lynch, *J. Catal.*, **1990**, *124*, 247-258.
26. S. Albonetti, F. Cavani, M. Koutyrev and F. Trifiro, *3<sup>rd</sup> Int. Symp.- Preprint Poster*, CNRS – Portiers, **1993**, p.273-280.
27. O. Watzenberger and G. Emig, *New Developments in Selective "Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis"*, vol.72, **1992**, Elsevier Science Publishers B.V., p.71-80.
28. F. Cavani, E. Etienne, M. Favaro, A. Galli and F. Trifiro, *Catal. Lett.*, **1995**, 215-226.
29. J. Machek, J. Tichy and J. Švachula, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1993**, *49*, 209-214.
30. N. Mizuno, M. Tateishi and M. Iwamoto, *J. Catal.*, **1996**, *163*, 87-94.
31. I. I. Ioffe și L. M. Pismen, "Cataliza Eterogenă", Ed. Tehnică, București, **1967**.

## **CAPITOL 3**

# **CATALIZATORI OXIDICI MULTICOMPONENTI DIN CLASA HETEROPOLIOXOANIONILOR CU STRUCTURA KEGGIN**

### 3.1 Introducere

O caracteristică principală a elementelor tranzitionale din grupele V și VI și a altor câteva elemente netranziționale din aceste grupe este formarea de oxo-săruri și oxo-acizi, simple sau complexe, în care oxo-ioni condensați compuși din tetraedre  $MO_4$  și octaedre  $MO_6$  sunt unitățile de construcție. Dacă ionii din centrele tetraedrelor și octaedrelor sunt de același fel, anionii se numesc izopolianioni, iar dacă unul sau mai mulți ioni sunt ai altor elemente, anionii se numesc heteropolianioni [1]. Compușii formați din izopolianioni sau heteropolianioni dacă conțin contracationul  $H^+$  se numesc izopoli sau heteropoliacizi. Alte denumiri folosite pentru acești compuși sunt izopolioxoacizi, respectiv heteropolioxoacizi [2]. Compușii formați din polianioni cu alți contracationi izopoli respectiv heteropolioxosăruri. O denumire mult utilizată care cuprinde heteropolioxoacizii și heteropolioxosărurile este cea de heteropolicompuși. Mulți heteropolioxoacizi și heteropolioxosăruri au proprietăți catalitice, dintre care funcția redox se manifestă atât la acizi cât și la săruri, iar funcția acidă la heteropolioxoacizi și heteropolioxosărurile acide. Prezența legăturilor M-O-M, respectiv  $M_1-O-M_2$  ca și capacitatea de schimb a acestui oxigen, justifică încadrarea acestor compuși în clasa catalizatorilor oxidici multicompenți. Catalizatorii oxidici multicompenți din clasa heteropolioxoanionilor sunt compușii cu activitate catalitică din această clasă, la care formula moleculară poate fi scrisă ca o combinație de cel puțin patru oxizi simpli..

### 3.2. Istoric

Primul reprezentant al clasei heteropolioxoanionilor a fost descoperit în 1826 de către Berzelius prin reacția dintre fosfați și molibdați. [1]. În 1848 Svanberg și Struve au utilizat molibdofosfatul de amoniu  $[(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}]$  în chimia analitică [2]. Compoziția analitică a heteropoliacizilor a fost necunoscută până ce Marignac a descoperit acidul wolframosilicic și sărurile lui în 1862. Autorul a stabilit cu exactitate raportul W:Si, ceea ce a presupus o abilitate analitică remarcabilă pentru acel moment. Interesant este că în afara speciilor de wolframosilicați descoperite de Marignac nu au fost cunoscute altele până în 1974 [1,2].

Printre lucrările care au urmat, acelea ale lui Kehrman (1882 - 1904) asupra diversilor wolframosilicați, molibdofosfați și a acelea ale lui Copaux (1906 - 1913) amintesc de meticulozitatea studiilor lui Marignac și constituie repere în domeniul acestei clase de compuși.

Pentru alți derivați confuzia a rămas în acei ani mare. Prima încercare de propunere a unei structuri aparține lui Miolati și Pizzighelly în 1908 pe baza ideii de coordinare a lui Werner. Este meritul lui Rosenheim și cel al școlii lui că au efectuat un studiu sistematic asupra compoziției heteropolianionilor pe baza teoriei coordinației a lui Werner în primii 35 de ani ai secolului nostru [1]. Conform teoriei lui Miolati - Rosenheim, se considera că heteropolianionii din clasa 1:12 provin din acidul ipotetic  $H_{12-n} [X^{n+}O_6]$  prin substituirea totală sau parțială a atomilor de oxigen cu oxoanioni ai molibdenului ( $MoO_4^{2-}$ ) sau wolframului ( $WO_4^{2-}$ ,  $W_2O_7^{2-}$ ).

Principalele deficiențe ale teoriei l-au constituit bazicitatea ridicată a acestor izopoliacizi (7 pentru derivații acidului molibdofosforic și 8 pentru derivații acidului molibdosilicic). De remarcat studiile și teoria "disociației unice" elaborate de Ripan și Liteanu, conform căreia ionii de hidrogen care corespund cu sarcina atomului central X disociază în bloc, fără trepte, dar care s-a dovedit nesatisfăcătoare [2].

Anumite probleme de chimie analitică nu au fost rezolvate: nu se știa cu exactitate dacă paramolibdații și parawolframații aparțin tipurilor  $7\text{MoO}_3 \cdot 3\text{M}_2\text{O}$  sau  $12\text{WO}_3 \cdot 5\text{M}_2\text{O}$  ceea ce

$$\frac{\text{Mo(sauW)}}{\text{metal}}$$

corespunde raportului atomic de 1,16 sau 1,20.

Nu se știa de asemenea dacă tantalajii aparțin tipurilor  $3\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{M}_2\text{O}$  sau  $5\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{M}_2\text{O}$  (raport atomic 0,75 respectiv 0,714) datorită limitei de precizie a analizelor care dădeau un raport cuprins între 0,77 și 0,7, dar și prezenței cristalelor de KOH (se lucra în prezența unui exces de KOH). Ideea de bază a fost a unui heteroatom central hexacoordinat înconjurat de grupe  $\text{MO}_4$  sau  $\text{M}_2\text{O}_7$ . Teoria aceasta a fost susținută de Risenfeld și Tobiasik, care au precizat că W(Mo) se află în centrul unor tetraedre legate câte două printr-un vârf pentru a forma grupe  $\text{W}_2\text{O}_7$  ca și  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ , în plus, unul din tetraedrele din grupa  $\text{W}_2\text{O}_7$  era legat de atomul central coordinat octaedric, ceea ce presupunea existența a 6 grupe  $\text{W}_2\text{O}_7$  [1]. Această idee a fost examinată de Pauling care în 1929 a realizat că  $\text{Mo}^{6+}$  și  $\text{W}^{6+}$  au raza ideală pentru hexacoordinarea cu atomi de oxigen ca liganzi. El a arătat că fiecare  $\text{Mo}^{6+}$  sau  $\text{W}^{6+}$  ocupă centrul unui octaedru ( $\text{MO}_6$ ) legat de alte trei prin vârfuri, pe când heteroatomul (atomul central -X) este coordinat tetraedric ( $\text{XO}_4$ ) și este înconjurat de 12 grupări  $\text{MO}_6$  având vârfurile comune cu 4 din aceste octaedre. Rezultă că din cei 6 atomi O ai unui octaedru, 3 sunt comuni prin legături de tipul M-O-M sau M-O-X, deci numărul total al atomilor de oxigen calculați pe baza acestei structuri este de  $54[12 \times 3 + (12 \times 3)/2]$ . Ionul ar fi,  $(\text{PW}_{12}\text{O}_{54})^{n-}$  dacă X=P și M=W. Se observă că suma sarcinilor negative ar fi de  $-54 \times 2 = -108$  pe când suma sarcinilor pozitive ar fi de  $5 + 12 \times 6 = 77$ . În structura acizilor corespunzători ar trebui să fie un număr mare de grupe OH pentru ca sarcina ionului să fie în concordanță cu aciditatea iar sărurile să conțină cationi în proporțiile cunoscute.

Singura explicație posibilă a diferenței mari între sumele sarcinilor negative și pozitive este că în realitate numărul atomilor de oxigen este mai mic, ceea ce se întâmplă dacă octaedrele sunt legate între ele și prin muchii nu numai prin vârfuri.

Greșeala lui Pauling a fost corectată de Keggin, care în 1933 a determinat prima dată structura prin analiza RX a pulberilor de acid 12 - wolframosilicic -  $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  și acid 12-wolframofosforic -  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [2,3]. El a arătat că octaedrele sunt legate între ele atât prin vârfuri cât și prin laturi. Bradley și Illingworth au confirmat această structură în 1936 [1,2].

Interesul față de polioxometalați nu a fost foarte intens până în 1970 și a fost mai mult de natura științifică. Utilizarea lor s-a rezumat la dozarea unor cationi. Ulterior punerea în evidență a proprietăților catalitice pentru o gamă largă de reacții a produs o preocupare intensă în rândul cercetătorilor pentru această clasă de compuși [1,2,3,4,5].

Formula pentru heteropolianioni este  $[\text{X}_x\text{M}_n\text{O}_y]^{q-}$  ( $x \leq n$ ), unde M este molibden, wolfram sau chiar vanadiu, miobiu, tantal (Pope, 1983), M trebuie să posede o rază ionică și o sarcină ca să poată forma legături M-O de tipurile  $d\pi - p\pi$ . M este numit cation adend, este situat periferic și are o înconjurare cvasioctaedrică. Starea lui de oxidare este pozitivă. X este atomul central, numit heteroatom și mai multe elemente pot îndeplini acest rol [2,3].

### 3.3 Clasificare

Clasificarea heteropolianionilor este dificilă din cauza diversității lor. Cele mai uzuale criterii de clasificare sunt [1,2,3]:

- raportul dintre heteroatomi și atomii adenzi și structura de bază din care provin, după care se disting următoarele serii principale:

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.

Din punct de vedere al structurii heteropolianionilor, aceștia prezintă mai multe tipuri, conform tabelului 3.1 [6]:

Tabel 3.1. Exemple de heteropolianioni

$X/M^a$	Structura	Formula	Sarcina negativă	$X^{n+}$
1/12	Keggin (tipul A) Silverton	$XM_{12}O_{40}$ $XM_{12}O_{42}$	8 - n 8	$P^{5+}, As^{5+}, Si^{4+}, Ge^{4+},$ $C^{4+}, Ce^{4+}, Th^{4+}$
1/11	Keggin lacunară	$XM_{11}O_{30}$	12 - n	$P^{5+}, As^{5+}, Ge^{4+}$
2/18	Dawson	$X_2M_{18}O_{62}$	6	$P^{5+}, As^{5+}$
1/9	Waugh	$XM_9O_{24}$	12 - n	$Te^{6+}, I^{7+}$
1/6	Anderson tip A	$XM_6O_{24}$	12 - n	$Te^{6+}, I^{7+}$ $Co^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}$

a =  $W^{6+}, Mo^{6+}$ , etc.

Structurile heteropolianionilor de tip Keggin, Silverton, Dawson și Anderson din tabelul de mai sus sunt prezentate în figurile 1, 2, 3 și 4.

Așa cum rezultă din figura 3.1, anionul Keggin are 5 izomeri, dar numai 4 sunt cunoscuți în mod obișnuit. Prin anionul Keggin se înțelege izomerul  $\alpha$ , deoarece sub această formă se află polianionul în forma oxidată din structura heteropoliacizilor și heteropolioxometalaților în structura Keggin. În urma reducerii în soluție izomerul  $\alpha$  are tendința să treacă în izomerul  $\beta$ , o formă mai stabilă a polianionului redus [2].

Heteropolianionii micști, în care M este înlocuit parțial cu un alt metal ( $M'$ ), ca de exemplu Mo cu V, prezintă un număr suplimentar de așa-zisi izomeri de poziție, conformă tabelului 3.2 [2].

Tabelul 3.2. Numărul de izomeri de poziție pentru anionii Keggin  $[XM_xM'_{12-x}O_{40}]^{n-}$

x	Structura $\alpha$	Structura $\beta$
1	1	3
2	5	14
3	13	43
4	27	90
5	38	142
6	48	166

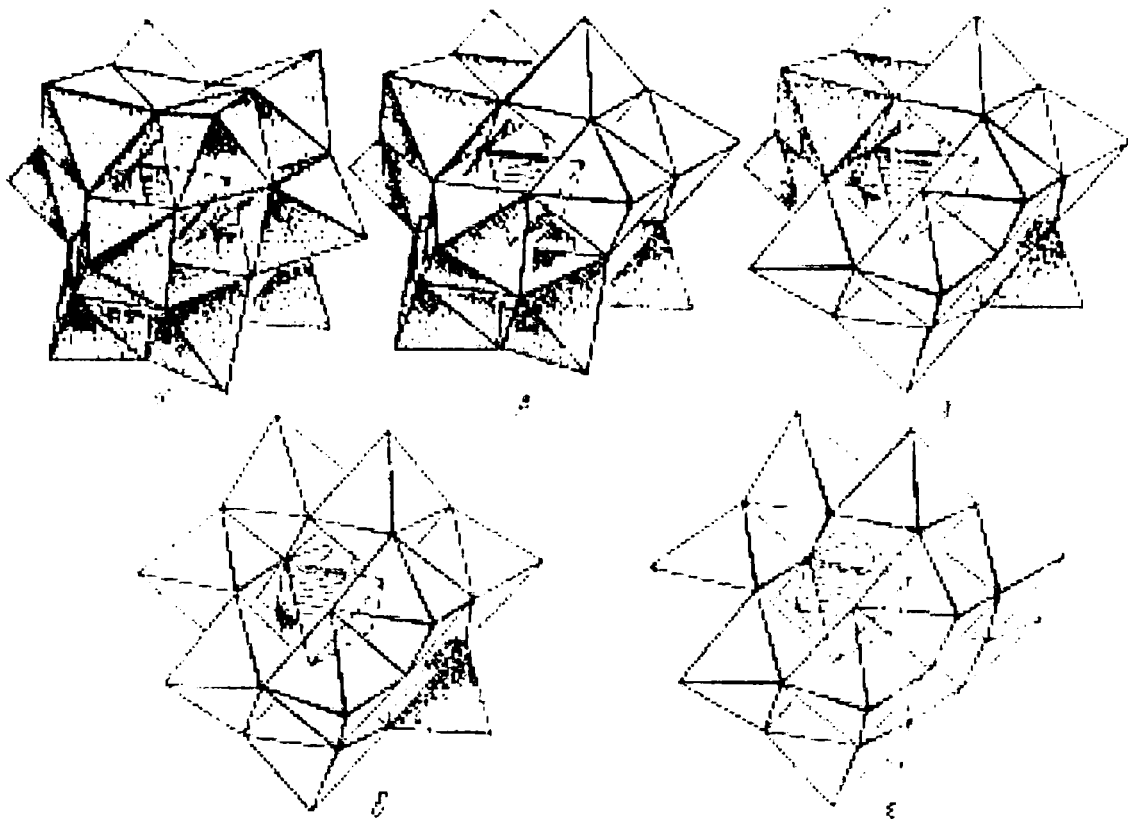


Figura 3.1. Izomerii polianionului  $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$  cu structura Keggin.

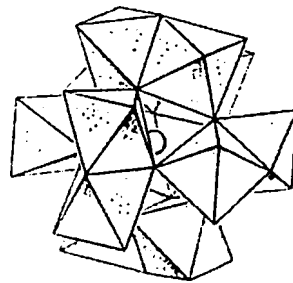


Figura 3.2. Anionul  $\text{XM}_{12}\text{O}_{42}$  cu structura Silverton

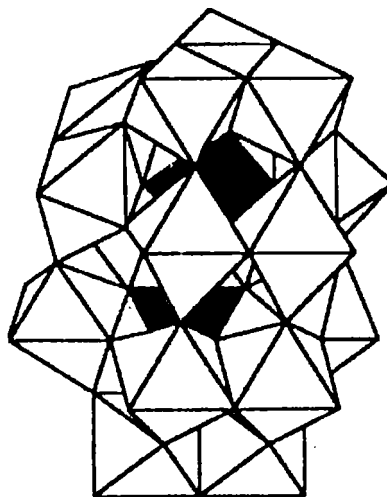


Figura 3.3. Anionul  $\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}$  cu structura Dawson



O reprezentare a structurii anionului teluromolibdat este prezentată în figura 3.4, în care se observă ionul central al Te coordinat octaedric și înconjurat de 6 octaedre MoO<sub>6</sub> [7].

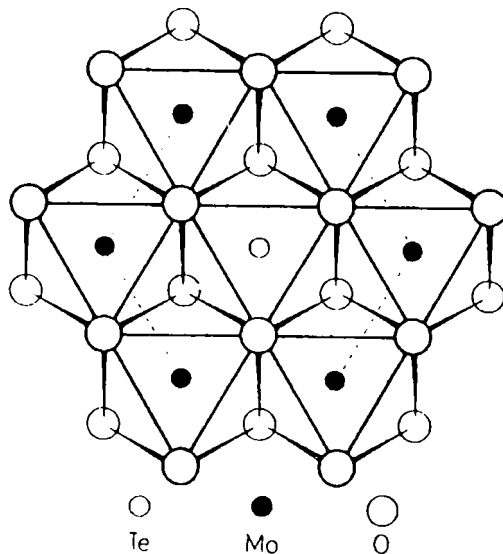


Figura 3.4. Structura polianionului  $\text{TeMo}_6\text{O}_{24}^{6-}$

### 3.4. Structura și textura heteropolioxoanionilor de tip Keggin

Heteropoliacizii și sărurile lor prezintă o structură primară, prezentată în figura 3.5, cea a unităților de construcție (heteropolianionii), o structură secundară care privește dispunerea acestora într-o rețea [2,6] așa cum se observă în figura 68; și o structură terțiară care se referă la dimensiunile particulelor, forma și dimensiunea porilor, suprafața specifică, uniformitatea compoziției.

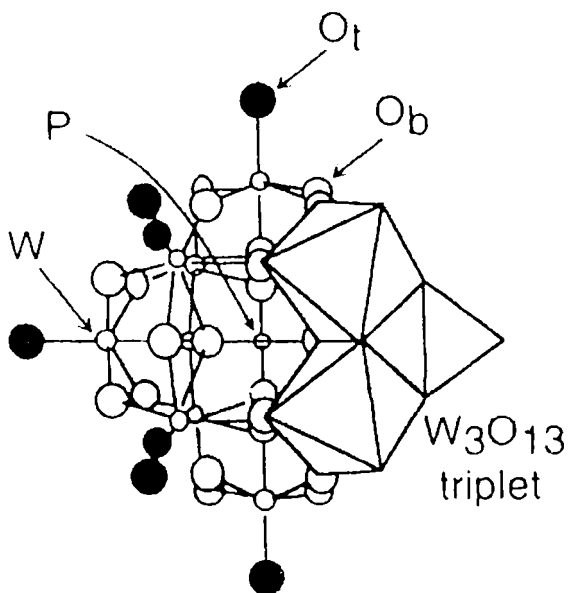


Figura 3.5. Structura primară a polianionului  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$

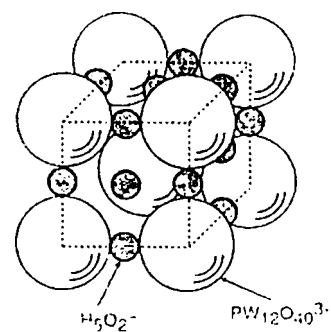


Figura 3.6. Structura secundară a  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

HPM, HPVM și oxosărurile lor de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  și  $\text{Cs}^+$  au structura Keggin. Structura heteropoliacizilor, propusă de Keggin, a fost determinată pentru  $\text{HPM} \cdot 29\text{-}31\text{H}_2\text{O}$  de R. Strandberg în 1975, iar pentru  $\text{HPM} \cdot 13\text{-}14 \text{H}_2\text{O}$  de d'Amour și Allman în 1976. Alături de aceștia în elucidarea structurii acestor compuși merită menționate studiile unor cercetători ca G. M. Brown, M. R. Noe Spirlet, W. Busing, C. J. Clark și D. Hall [8,9]

Unitatea structurală este anionul Keggin  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^y$ , numit și unitate Keggin (UK), unde  $X = \text{P}$ , iar  $M$  este  $\text{Mo}$ . Un tetraedru central ( $\text{XO}_4$ ) care determină simetria moleculară este înconjurat de 4 grupări de octaedre ( $\text{M}_3\text{O}_{12}$ ), fiecare grup este format din 3 octaedre cu  $M$  în centru ( $\text{Mo}_6$ ) având câte două muchii comune. Cele 4 grupuri de octaedre sunt legate între ele prin vârfuri.

Structura UK este prezentată în figura 3.7 a,b.

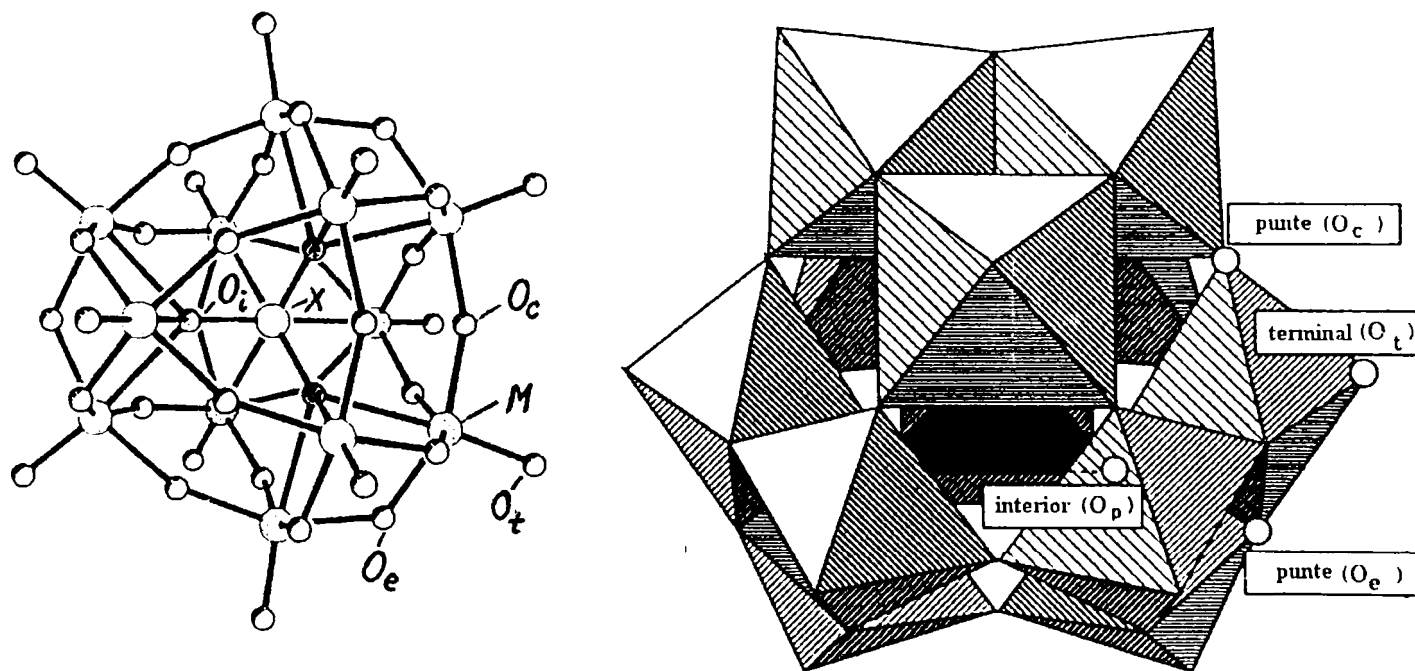


Figura 3.7. Structura unității Keggin (UK): a) reprezentarea dispunerii spațiale a atomilor și legăturilor dintre ei; b) reprezentarea dispunerii octaedrelor  $\text{MO}_6$  și a tetraedrului  $\text{XO}_4$  (înnegrit)

Rezultă că există mai multe tipuri de ioni de oxigen coordinați diferit, cu o variație largă a lungimii legăturii  $\text{Mo-O}$ . Astfel avem 4 ioni de oxigen interiori ( $\text{O}_p = \text{O}_i$ ) care leagă atomul central  $X$  cu octaedrele înconjurătoare, 12 ioni de oxigen terminali ( $\text{O}_t$ ) și 24 ioni de oxigen în poziții punte, care se împart în 12 ioni de oxigen din interiorul tripletelor de octaedre ( $\text{O}_c = \text{O}_{pm}$ ) și 12 ioni de oxigen ( $\text{O}_e = \text{O}_{pc}$ ) care leagă tripletele între ele prin colțuri.

HPM este format din UK cu structura normală, pe când HPVM cuprinde UK cu structura inversă, în urma substituirii unui  $\text{Mo}^{6+}$  cu  $\text{V}^{5+}$ , ceea ce provoacă o rearanjare a structurii primare. În KU cu structura inversă tetraedrele de  $\text{PO}_4$  se orientează statistic în două poziții ale căror baze determină un cub înconjurat de octaedre  $\text{MoO}_6$ , formându-se un cuboctaedru alungit [10].

Proprietățile catalitice ale acestor combinații sunt în strânsă legătură cu structura și textura lor.

O secțiune centrală prin U.K. normală este prezentată în figura 3.8. Se poate vedea clar tetraedrul intern  $PO_4$  cu o formă regulată, ca o consecință a simetriei locale. În realitate, în jurul atomului de fosfor există o densitate electronică reziduală, indicând o ușoară deviere de la forma tetraedrului ideal. Octaedrele  $MoO_6$  sunt mai degrabă asimetrice cu patru atomi de oxigen, exact coplanari, legați în punte  $Mo-O_p-Mo$  ( $O_p$  sunt de două feluri,  $O_e$  și  $O_c$ , vezi figura 3.7 a,b), cu distanțele  $Mo-O$  de 0,1901 - 0,1905 nm. Distanțele între acești oxigeni legați în punte,  $O_p - O_p$ , variază între 0,2756 nm și 0,2851 nm, definind o bază foarte regulată a octaedrului. O legătură foarte lungă  $Mo-O$  (0,2444 nm) interconectează octaedrele via  $O_i$  cu atomul central de P (legătura P-O are lungimea de 0,1500 nm). Cealaltă legătură din vârful octaedrului spre oxigenul terminal,  $O_t$  având 0,1679 nm, este mai scurtă. Media celor două legături din vârfuri este apropiată de a lungimii legăturilor  $Mo-O$  coplanare. Atomul central de Mo este amplasat la 0,043 nm deasupra poziției ideale (vezi fig.3.8).

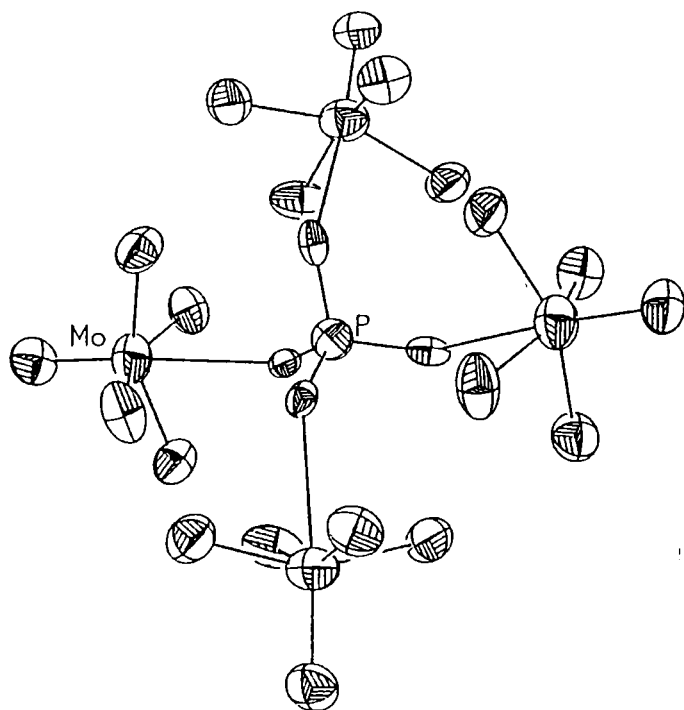


Figura 3.8. Secțiune a polianionului Keggin cu structura normală

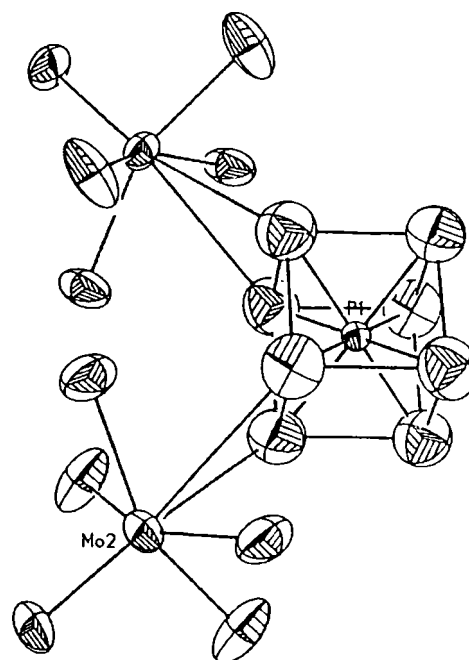


Figura 3.9. Secțiune a polianionilor Keggin cu structura inversă.

Rezultă clar anizotropia octaedrelor  $MoO_6$  și faptul că numai  $O_p$  amplasați coplanar pot fi utilizați pentru transferul de oxigen, 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, în plus ei sunt indispensabili pentru menținerea integrității întregii U.K.

Schema legăturilor în U.K. inversă este ilustrată în figura 3.9.

Poliedrul central de coordinare este un cub rezultat din ocuparea statistică a două orientări de către unitatea  $PO_4$ . Situația desenată este o medie a proiecțiilor văzute din experimentele statice de difracție Rx. Cele două orientări ale unităților  $PO_4$  produc tipuri diferite a unităților  $MoO_6$ . Structura medie a  $MoO_6$  este acum un atom central de Mo coordinat cu oxigen, multiplicat de 7 ori cu o legătură în vârf despicate în "furcă". Aceste "furci" sunt prezente în două orientări în

raport cu liganzii centrali, producând două octaedre deformate neechivalente care există în raportul 2:1.

Simetria cubică este determinată de simetria grupului spațial, deoarece nu există indicații asupra unei densități electronice reziduale care să ducă la o simetrie mai joasă. Legătura P-O este de 0,154 nm, mai lungă decât în U.K. normală. Legăturile Mo-O<sub>p</sub> sunt de la 0,1886 nm până la 0,1901 nm, ușor mai scurte decât în MoO<sub>6</sub> din U.K. normale. Legăturile Mo-O<sub>i</sub> din vârfuri au fost găsite având 0,1639 nm, mai scurte decât în structura normală. În consecință, legăturile Mo-O<sub>i</sub> ale unității centrale sunt alungite având lungimea de 0,2469 nm. Bazele octaedrelor sunt chiar mai simetrice decât în U.K. normale cu o variație a distanței O<sub>p</sub>-O<sub>p</sub> de la 0,2743 nm la 0,2746 nm. Deviația puternică 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 în piramide în interiorul unui strat este 91,8°, unghiul între piramide din straturi succesive este 139,8°, astfel rezultă un cuboctaedru alungit.

Pe scurt, dezordinea de orientare a tetraedrului PO<sub>4</sub> în U.K. inverse produce o schemă diferită de conectare a octaedrelor MoO<sub>6</sub> care duce la ușoare modificări (statistic semnificative față de deviațiile standard ale parametrilor) în lungimea legăturilor Mo-O. O consecință este forma diferită a U.K., aproape sferică în structura Keggin normală și ușor alungită în structura inversă. Mediile diametrelor approximate pentru o sferă sunt mai degrabă similare pentru ambele situații, 1,031 în U.K. normale și 1,038 în U.K. inverse. Totuși această diferență mică produce scheme de împachetare deosebite și deci structuri secundare diferite cu deosebiri mari între parametrii rețelei. Figura 3.10 a, b ilustrează aceasta prin proiecția unităților elementare de-a lungul planului {111}.

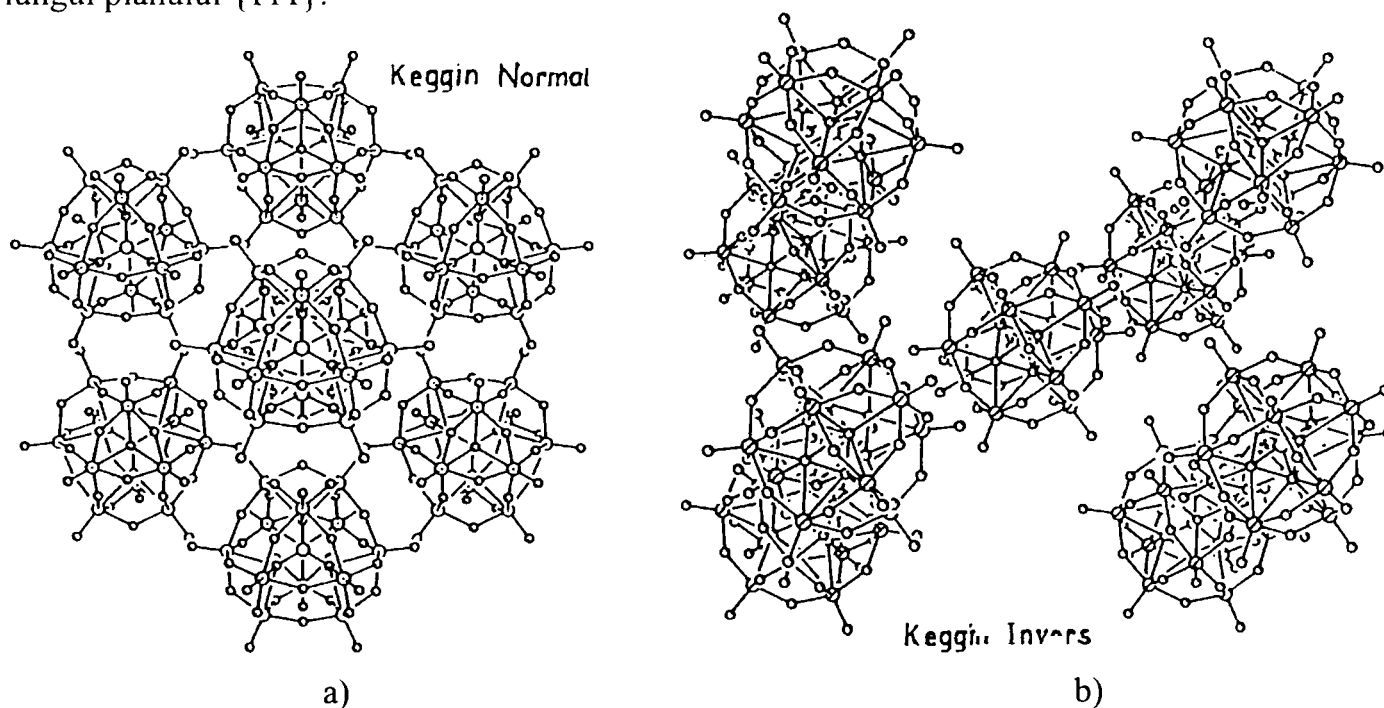


Figura 3.10 a,b. Aranjamentele de împachetare ale structurilor Keggin normală (a) și inversă (b)

Forma diferită a structurii primare este aparentă ca urmare a rotației U.K. cu 90° una față de alta. U.K. sunt interconectate prin legături de hidrogen ale moleculelor de apă plasate între “pinii” Mo-O<sub>i</sub> orientați spre în afară. Distanța între doi pini a două U.K. este de 0,3206 nm. Pot fi observate goluri ale structurilor capabile să adăpostească molecule de apă suplimentare sau să se

transforme în canale pentru difuzia moleculelor polare. În figura 3.11 este prezentată o porțiune mai mare de împachetare a structurii anionului  $\text{PVMo}_{11}\text{O}^{4-}_{40}$  în care se văd clar canalele.

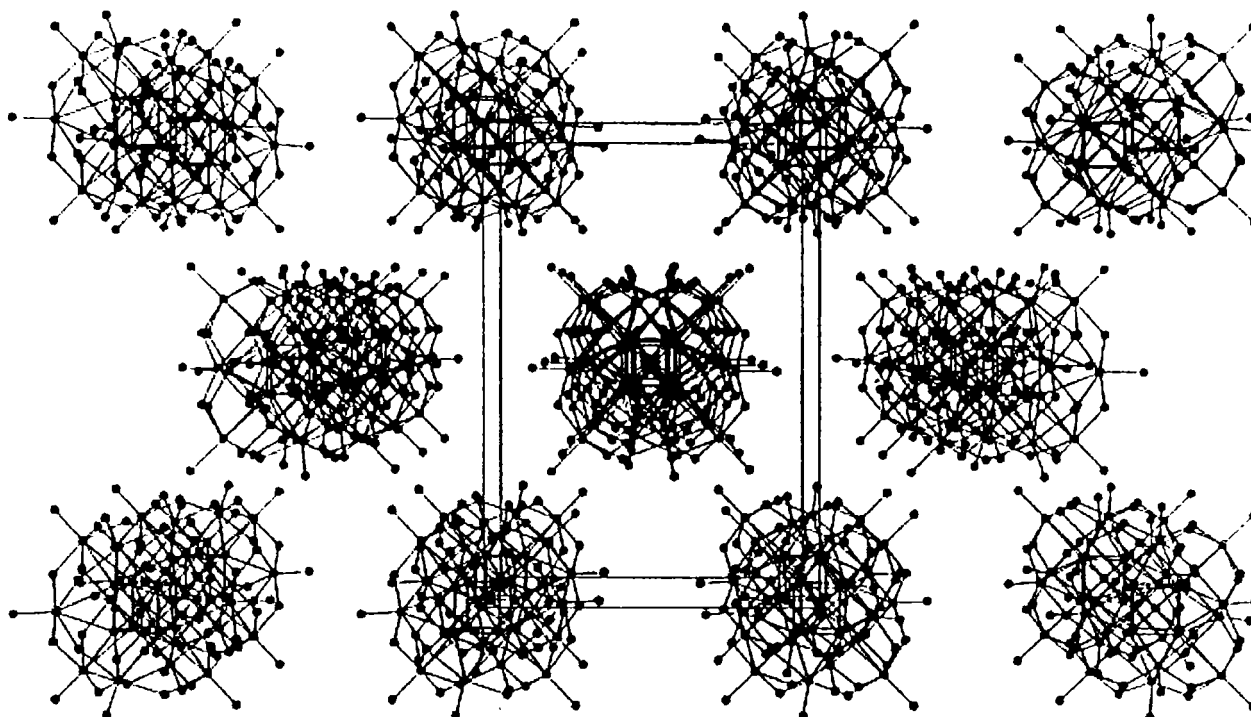


Figura 3.11. Schema de împachetare extinsă a structurii Keggin inverse.

Pe scurt, în structura U.K. ale cristalelor HPM și HPVM modificarea privește distanțele Mo-Mo și legătura Mo-O<sub>i</sub> care este perpendiculară pe baza octaedrului și astfel în linie cu direcția orbitalilor d în structura normală, pe când în structura inversă, structura “furcă” duce la un unghi între planul central al octaedrelor și legătura O<sub>i</sub> de cca. 70°, reprezentând o deviație importantă de la aliniamentul cu direcția orbitalilor d. Ca urmare, unghiurile legăturii Mo-O<sub>p</sub>-Mo variază de la 138,9° în structura inversă la 152,1°/126,7° la structura normală Keggin. Aceste diferențe geometrice, dacă se consideră un caracter covalent semnificativ al legăturilor, pot avea influențe considerabile asupra activității de transfer de oxigen [9].

Dintre moleculele de apă de cristalizare doar 6 au un rol structural [8] și formează cu protonii  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  care prin legături de hidrogen leagă U.K. între ele ca în figura 3.12. O parte din moleculele de apă sunt amplasate în pori, în special la săruri unde structura este mai rigidă și practic apa nu poate pătrunde în canalele dintre polianioni [8].

Spectrul Rx al pulberilor HPM și HPVM corespunde foarte bine cu cel calculat pe baza determinărilor pe monocristal. În același timp, se observă că din aceste spectre nu se poate deduce gradul de substituție al Mo cu V, în principal din cauza dehidratării în timpul experimentului și apariției unor linii suplimentare caracteristice unor cristalohidrați intermediari.

Au fost puși în evidență cristalohidrații cu 30-32 H<sub>2</sub>O [9,10,11], 24 H<sub>2</sub>O [10,11], 14 H<sub>2</sub>O cristalizat în sistemul triclinic [12,13,14], 7-8 H<sub>2</sub>O, o formă instabilă (probabil cristalizată în sistemul cubic), 6 H<sub>2</sub>O [13] obținut direct din forma cu 24 H<sub>2</sub>O prin încălzire la 57° C și formele anhidre ale acizilor cristalizate în sistemul tetragonal [10,13]. Analiza difractometrică “in situ” în aer, respectiv în curent de azot asupra HPVM 32 H<sub>2</sub>O furnizează difractogramele din figura 3.13, respectiv 3.14 [10].

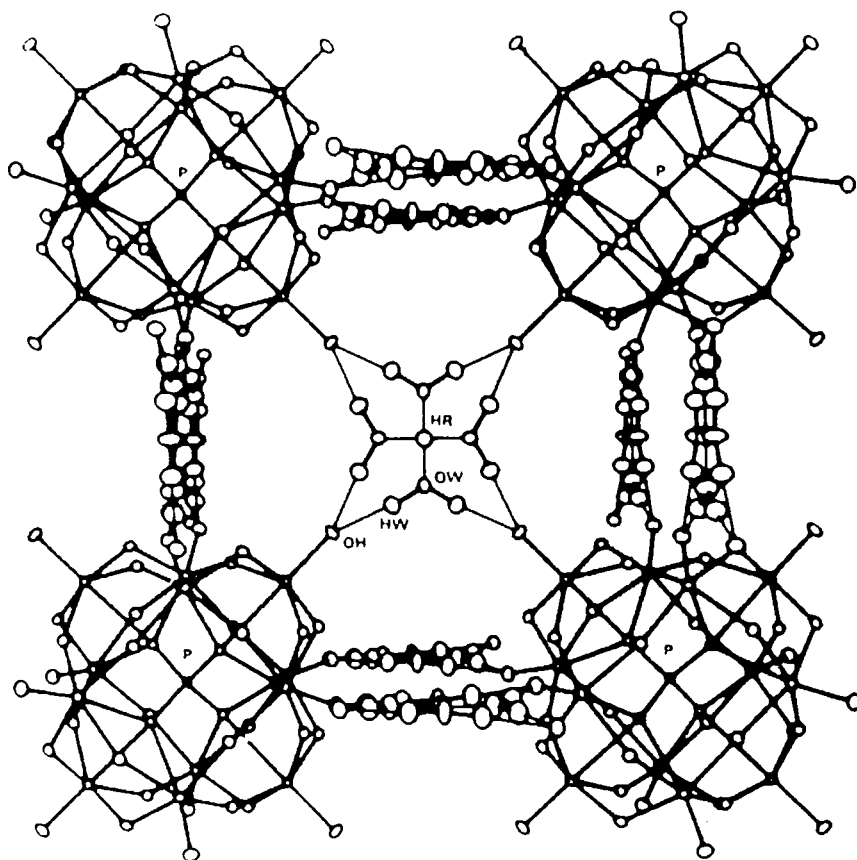


Figura 3.12. Aranjamentul structural al polianionilor, protonilor și moleculelor de apă în  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6 H_2O$ .

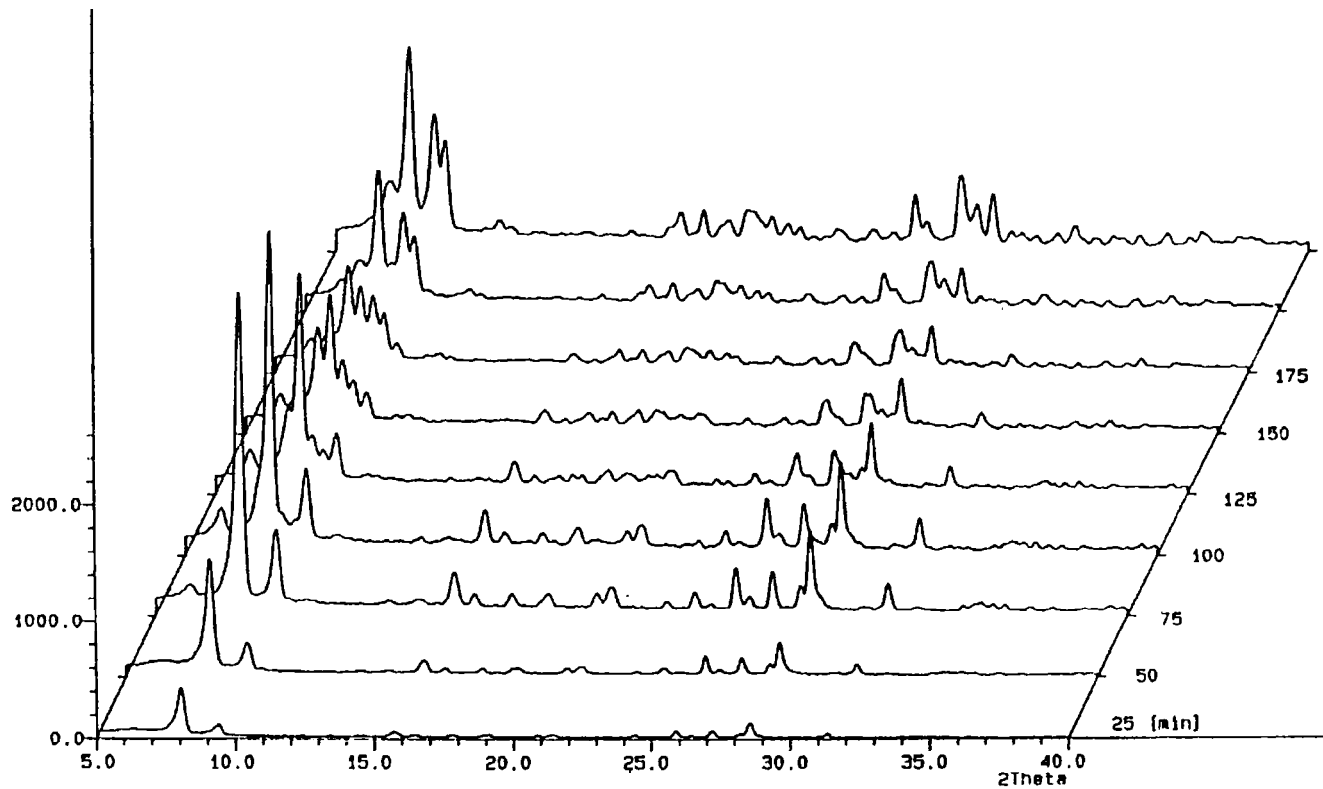


Figura 3.13. Spectrele de difracție ale  $HPVM \cdot 32 H_2O$  în funcție de timp, la 300 K, în aer, proba între folii de plastic.

Se observă trecerea în timp (după cca 200 min.) a cristalohidratului cu 32  $H_2O$  în cristalohidrat cu 27  $H_2O$  (figura 3.13). În curent de azot (figura 3.14),  $HPVM \cdot 32 H_2O$  trece

imediat în HPVM·24 H<sub>2</sub>O (prima difractogramă de jos). La 330 K se observă faza HPVM·6 H<sub>2</sub>O care se formează fără să treacă prin faza HPVM·14 H<sub>2</sub>O. Următoarele 3 difractograme aparțin formei anhidre. Materialul cu cristalinitate slabă poate fi convertit reversibil în HPVM·24 H<sub>2</sub>O. În difractograma finală se observă prezența MoO<sub>3</sub>.

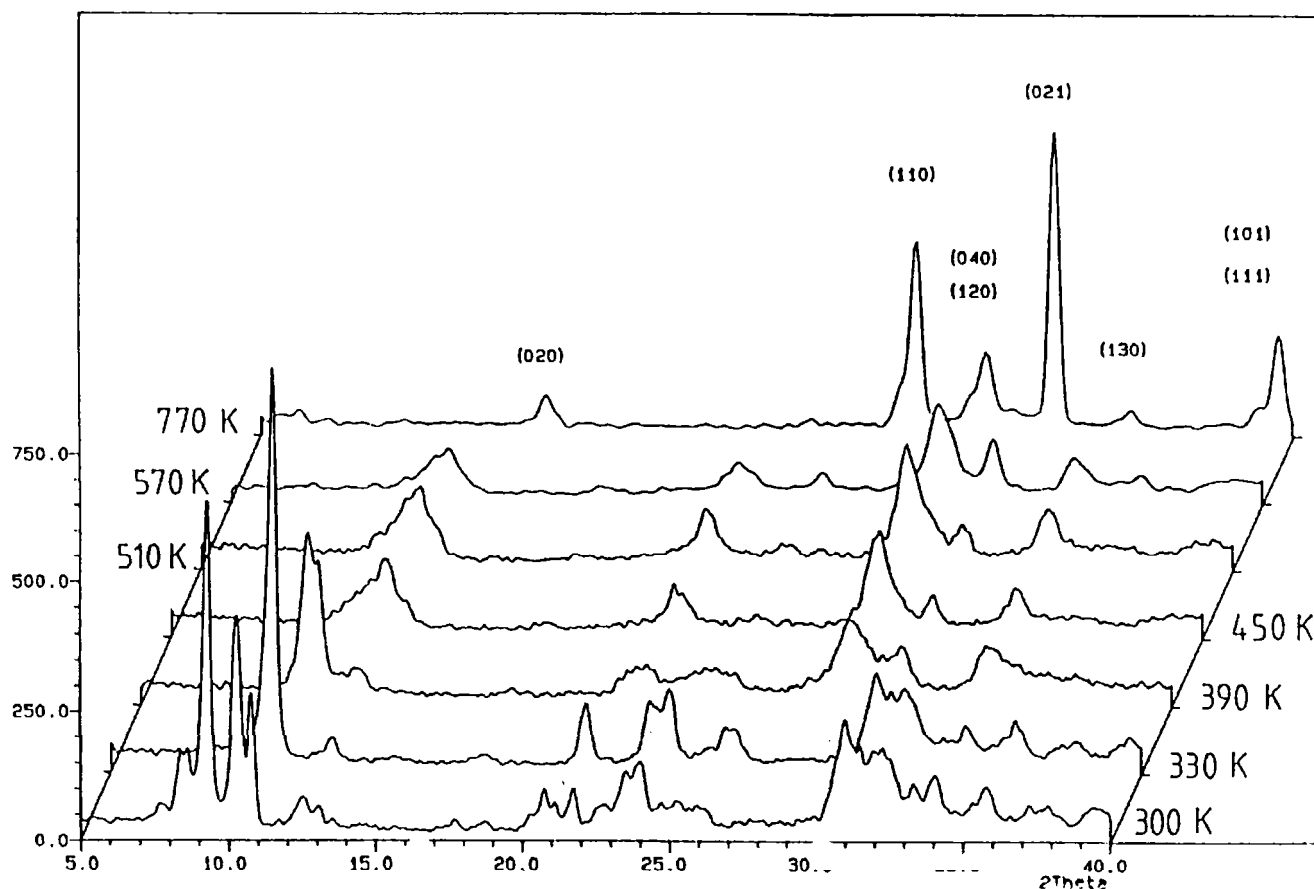


Figura 3.14. Spectrele de difracție ale HPVM·32 H<sub>2</sub>O în funcție de temperatură, în curent de azot.

Stabilitatea structurii acestor substanțe la temperaturi ridicate este deosebit de importantă pentru utilizarea lor în cataliză.

Structura secundară este puternic afectată de regimul termic, la 150° C practic fiind eliminată toată apa de cristalizare. Apa de constituție se elimină la HPM la temperaturi de peste 370° C, iar la HPVM la temperaturi de peste 270° C [15,16].

Descompunerea U.K. cu apariția MoO<sub>3</sub>, ca produs principal de descompunere, are loc la temperaturi de peste 380° C la ambii acizi, fapt pus în evidență prin analiza IR în pastile de KBr [17]. HPVM pierde la temperaturi mai joase apa de constituție datorită expulzării vanadiului din U.K. sub formă de VO<sup>2+</sup>, ceea ce duce la substituirea unui număr corespunzător de H<sup>+</sup> [12,13,15-18].

Sărurile de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup> și Cs<sup>+</sup> ale acizilor HPM și HPVM pot fi neutre sau acide. Stabilitatea termică se îmbunătățește considerabil prin substituirea protonilor cu diverși cationi. Totodată prin intermediul cationilor se pot regla caracterul acid, proprietățile redox și textura compușilor solizi respectivi.

În tabelul 3.3 sunt prezentate suprafețele specifice și dimensiunea medie a porilor pentru acizi și sărurile lor neutre [19].

Tabel 3.3. Textura HPM și sărurilor de  $K^+$ ,  $NH_4^+$  și  $Cs^+$ 

Cationul	Anionul	$PMo_{12}O_{40}^{3-}$ *
	Suprafața specifică, $m^2/g$	Diametrul mediu al porilor, Å
$H^+$	8	-
$K^+$	39,9	9,3
$NH_4^+$	193,4	13,0
$Cs^+$	145,5	14,3

\*Valori calculate din izotermele de adsorbție cu azot la 78 K.

Se observă o mărire spectaculoasă a suprafeței specifice pentru cationii  $NH_4^+$  și  $Cs^+$ . Alți autori indică valori mai mici ale suprafețelor specifice [20]. Astfel pentru sarea de Cs, la substituția maximă, suprafața găsită este de  $46 m^2/g$  față de  $1,1 m^2/g$  pentru acid.

În concluzie, structura și textura heteropoliacizilor de tipul HPM și sărurilor poate fi modificată în limite destul de largi prin substituirea  $Mo^{6+}$  cu  $V^{5+}$ , a protonilor cu diverși cationi ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cs^+$ , etc.) creîndu-se posibilitatea proiectării unor catalizatori cu proprietăți dirijate.



### 3.5 Proprietăți acide

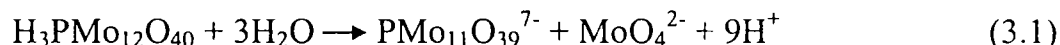
Proprietățile acide ale heteropolicompușilor în stare solidă sunt dependente în mare măsură de contra-cationii și de elementele constitutive ale polianionului (natura heteroatomului și a oxometalului).

Aciditatea heteropolicompușilor poate fi generată în 5 moduri diferite de către protoni sau de către centrii acizi Lewis.

Heteropoliacizii ca HPM sau HPVM prezintă în stare solidă, în domeniul de temperatură în care sunt stabili în stare hidratată sau anhidră, numai aciditate Brönsted [21,22,23].

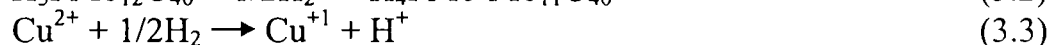
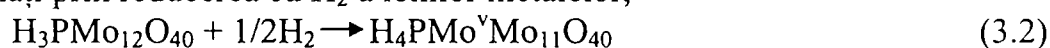
Aciditatea Brönsted se poate datora:

1. protonilor în poziție de contracationi din heteropoliacizi sau săruri acide;
2. protonilor rezultați în hidroliza parțială în timpul preparării heteropoliacizilor sau sărurilor, de exemplu,



3. protonilor rezultați din disocierea apei de coordinare;

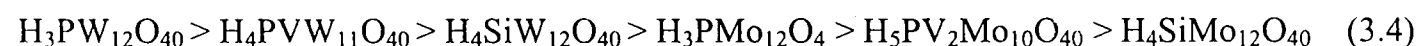
4. protonilor formați prin reducerea cu  $\text{H}_2$  a ionilor metalelor,



Natura acidității heteropolicompușilor nu este controversată de când spectroscopia de adsorbție a  $\text{NH}_3$  și piridinei a stabilit fără ambiguitate caracterul Brönsted al acidității HPW, HPM, HPVM [21,22,23,24] natura acidității heteropolicompușilor nu este în mod real controversată.

Cu toate acestea a fost dovedită existența unei acidități adiționale de tip Lewis în sărurile de Al, Ni, Co[25] și  $\text{K}^+/\text{NH}_4^+$  dopate cu Fe[26]. În toate cazurile aciditatea Lewis a fost atribuită prezenței cationilor metalelor. Au fost observați deasemeni centri Lewis în compuși ai HPM și HPVM, dar în mică cantitate. Acești centri Lewis pot fi  $\text{Mo}^{5+}$  (tărie medie) sau  $\text{VO}^{2+}$  (tărie mai mare) [27].

Cei mai cunoscuți heteropoliacizi cu structura Keggin după tăria măsurată în soluție de acetonă se așează în următoarea ordine[6,24]:



Tăria se măsoară prin funcția de aciditate Hammett,  $H_0$  :

$$H_0 = \text{p}K_{\text{BH}^+} - \log[\text{BH}^+]/[\text{B}] \quad (3.5)$$

unde [B] este concentrația de indicator B,  $[\text{BH}^+]$  este concentrația acidului conjugat și  $K_{\text{BH}^+}$  este constanta de echilibru a reacției:



Valoarea  $H_0$  pentru  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100 % (-11,94) este luată ca referință, iar acizii cu valori ale tăriei mai joase de (-) 12 sunt considerați superacizi. Astfel  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  are tăria (-) 13,2, deci face parte din clasa superacizilor [24].

Tehnica de măsurare a tăriei acizilor se bazează pe titrarea cu o bază în prezența unei varietăți de indicatori Hammett, care arată distribuția acidității pe suprafața solidelor. Din păcate, dacă solidul este puternic colorat, titrarea poate fi dificilă sau chiar imposibilă de realizat. Metoda de titrare furnizează numai o măsură calitativă a acidității. Interacția moleculei indicatorului cu

suprafața poate conduce la un efect de stabilizare care nu este luat în considerare în funcție de aciditatea Hammett. Impotriva utilizării indicatorilor Hammett pentru evaluarea acidității solidelor există multe argumente, dar este încă o metodă folosită [23,28].

A doua tehnică obișnuită pentru studierea acidității este desorbția programată termic (DPT) de baze adsorbite ca amoniacul, piridina sau unele amine alifatiche. Tăria acidă relativă derivă din temperatura la care moleculele "sondă" se desorb de pe suprafața catalizatorilor, iar numărul de centri de adsorbție este obținut din integrarea picurilor intensității. Chiar dacă DPT furnizează indicații despre tăria legăturii moleculelor "sondă" cu centrii de pe suprafață, această tehnică nu permite singură diferențierea între centrii acizi Brønsted și Lewis. Alegerea moleculelor "sondă" potrivită este crucială pentru o caracterizare riguroasă a acidității, deoarece pot să apară interacții foarte puternice care conduc la adsorbții ireversibile sau la reacții chimice cu transformarea moleculelor "sondă" și a catalizatorului, fiind astfel afectate precizia și acuratețea măsurătorilor [22,25,29].

O substanță utilizată uzual este piridina. Din figura 3.15 se observă că la 100° C există corespondența între numărul de molecule de piridină chemosorbite și numărul de protoni din molecula acizilor în condiții de echilibru [6] și că termodesorbția piridinei pe  $H_3PMO_{12}O_{40}$  se produce la peste 270° C, iar la 300° C mai rămâne o cantitate adsorbită de cca. 1,7 moli/U.K.

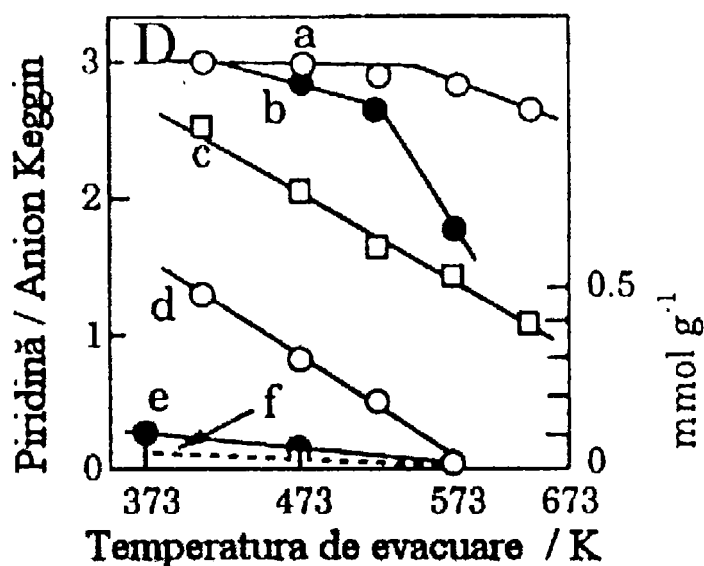


Figura 3.15 Distribuția tăriei acide măsurată prin termodesorbția piridinei: a) HPW; b) HPM; c)  $NaH_2PW$ ; d)  $Na_3PW$ ; e)  $Cs_3PW$ ; f)  $SiO_2-Al_2O_3$ .

Complementar cu DPT este utilizată microcalorimetria de adsorbție care implică măsurarea căldurii degajate în timpul adsorbției diferitelor molecule "sondă" pe solidul acid. Într-un singur experiment se determină densitatea centrilor de adsorbție și distribuția valorilor entalpiilor de adsorbție. Trebuie menționat că valoarea căldurilor de adsorbție este afectată de afinitatea moleculei "sondă" față de adsorbent și că microcalorimetria nu poate distinge între centrii acizi Lewis și Brønsted [22,25,29].

O altă moleculă "sondă" uzuală este amoniacul. Căldurile de adsorbție ale  $NH_3$  pe HPW variază pentru cu gradul de neutralizare al acidității, așa cum se observă din figura 3.16, ceea ce pare să indice că tăria acidă a protonilor este mai degrabă aceeași pentru fiecare dintre cei 3

protoni, în contradicție cu măsurătorile de titrare cu n-butilamină în prezența indicatorilor Hammett, efectuate de A.K.Ghosh și J.B. Moffat [11].

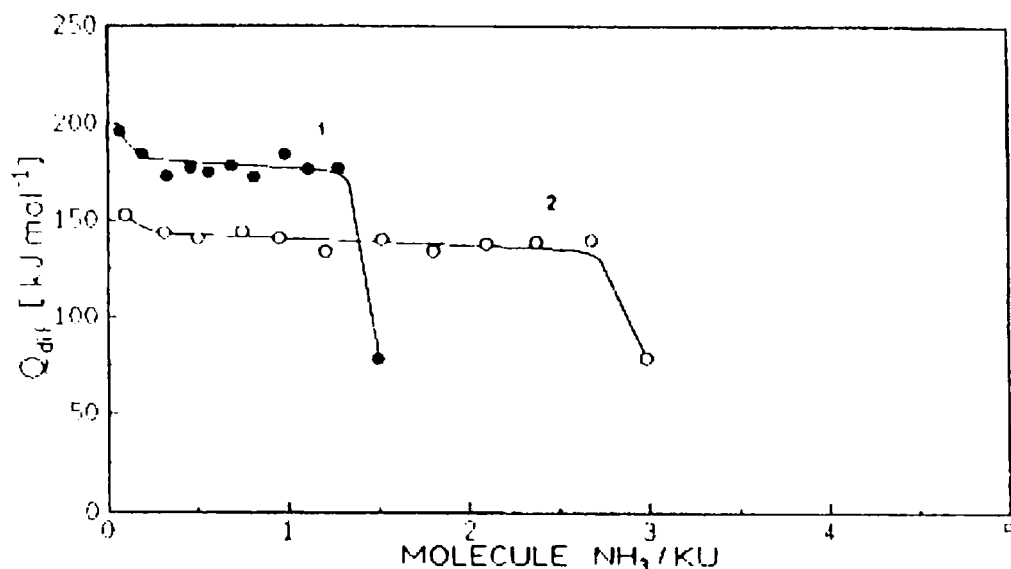


Figura 3.16 Căldura diferențială de adsorbție a NH<sub>3</sub> pe HPW la 323 K. (1) Activare: 423 K/2h/UHV. (2) Activare: 523 K/1h/UHV.

O metodă care poate discerne între aciditatea Brönsted și Lewis este spectroscopia IR deoarece piridina dă benzi de adsorbție caracteristică pe cele două tipuri de centri [7,10]. Astfel, pe centrii Brönsted se formează ionul piridiniu adsorbit, care are benzile de vibrație caracteristice la 1634 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>8a,b</sub>), 1534 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>19b</sub>) și 1487 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>19a</sub>), iar pe centri Lewis piridina adsorbită are benzile caracteristice la 1607 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>8a</sub>), 1487 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>19a</sub>) și 1446 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>19b</sub>). În general, benzile de la 1534 cm<sup>-1</sup> și 1487 cm<sup>-1</sup> sunt luate în considerare pentru evaluarea tăriei centrilor Brönsted, respectiv Lewis [27]. Pentru o mai bună determinare a centrilor Lewis se utilizează adsorbția unei baze mai slabe, de exemplu, acetonitrilul (deuterat pentru a evita prezența unei bande de rezonanță - δCH<sub>3</sub> + νCN).

Spectroscopia IR, varianta PAS - FTIR, se poate utiliza și în metoda de titrare a acidității cu NH<sub>3</sub> prin urmărirea apariției benzii ionului de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorbit (1429 cm<sup>-1</sup>) și compararea cu banda respectivă din spectrul sării neutre [31].

În completare la metodele de tip "titrare" prezentate pentru evaluarea acidității este utilizată activitatea catalitică. Astfel activitatea catalizatorilor de izomerizare a butanului este utilizată pentru indicarea acidității foarte mari, dar urme de olefine în fluidul de alimentare joacă un rol considerabil în viteza reacției de izomerizare, la fel ca și împiedicările sterice din interiorul microporilor (mecanismul fiind de multe ori bimolecular), de aceea pot apare erori mari la această metodă. Deasemeni pentru evaluarea acidității este utilizată abilitatea unor compuși solizi de a cataliza reacția de conversie a metanolului la hidrocarburi, cracarea hexanului sau alchilarea toluenului, care atestă prezența unor centri acizi puternici [23,29,32].

Progresele înregistrate în RMN de stare solidă au permis caracterizarea unor centri specifici aparținând unor zeoliți protonați și, în completare, evidențierea adsorbției unor molecule "sondă" marcate cu C<sup>13</sup>, ceea ce furnizează informații valoroase asupra tăriei acide a compușilor solizi respectivi, iar recent, a fost realizată clasarea unor compuși solizi în funcție de tăria acidă prin H-RMN pe baza interacției centrilor acizi cu molecule de apă [23]. Un minus al spectroscopiei RMN este interpretarea anevoioasă a informațiilor privind modificările chimice din cauza legăturilor de hidrogen.

În cazul HPM, HPVM și a sărurilor acide se pune problema afinității protonului față de cele 3 tipuri de oxigen accesibile din U.K.:  $O_t$ ,  $O_{pm}$  și  $O_{pc}$ . În cazul compușilor hidratați protonul se află înconjurat de 4 molecule de apă, dar este legat numai de două molecule de apă prin legături de hidrogen, care rândul lor sunt legate prin legături de hidrogen de atomii de oxigen ai U.K. În cazul compușilor dehidratați poziția protonilor este mai dificil de localizat. În literatură există mai multe teorii.: Kojevnikov ș.a. susțin, în urma unor studii RMN ca probabilă localizarea  $H^+$  pe  $O_t$ ; Lee ș.a. se bazează pe studii IR și concluzionează ca cea mai probabilă localizare a  $H^+$  este pe  $O_p$ ; Barows ș.a. din date cristalografice presupun deasemenea că  $H^+$  este localizat pe  $O_p$  în cazul heteropoliacizilor cu Mo [23].

Calculul cuantice derivate din teoria funcționalei densitate, pentru un cluster de 4 atomi de Mo din U.K., au arătat o diferență de afinitate între  $O_t$  și  $O_p$  de cca.  $300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  în favoarea ultimului tip de oxigen. Chiar dacă  $H^+$  ar lega două U.K. prin  $O_t$ , știind că valoarea energiei legăturii de hidrogen este cca.  $60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , este evident că ar trebui să se localizeze pe  $O_p$  [23]. În același articol se menționează că cele două tipuri de  $O_p$  ( $O_{pm}$  și  $O_{pc}$ ) sunt practic echivalente din punct de vedere al afinității față de proton.

O altă caracteristică a heteropolicompușilor care trebuie luată în considerare la evaluarea acidității este capacitatea de adsorbție a unui număr mare de molecule polare. Procesul de adsorbție-desorbție este în mod obișnuit rapid și însoțit de o schimbare în structura secundară. Această stare a solidului care conține o substanță adsorbită aduce într-un sens cu o soluție concentrată și este de fapt o stare intermediară între un solid și o soluție, de aceea este denumită deseori "faza pseudolichidă". Tendința de a forma faza pseudolichidă depinde de tipul de heteropolicompuș, de natura contracationului și a moleculei care se adsorb.

Acizii și sărurile din grupa A (cationi mici ca  $Na^+$ ,  $Cu^{2+}$ , etc.) adsorb molecule polare ca aminele și alcoolii în "volum", iar moleculele nepolare, ca hidrocarburile, numai pe suprafață. În cazul sărurilor din grupa B (cationi mari ca  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ , etc.), structura secundară este mai rigidă și chiar moleculele polare nu sunt adsorbite în volum, dar protonii circulă între UK, astfel că este posibilă determinarea acidității întregului solid [4].

### 3.6. Proprietăți redox

O proprietate importantă a heteropolioxoanionilor este oxidarea/reducerea heteroatomilor și în special a atomilor metalului. Chimia redox a heteroatomului  $P^{(V)}$  nu este importantă pentru proprietățile catalitice în cataliza eterogenă pentru că acesta nu intră în contact cu mediul de reacție și ca atare nu poate fi afectată cifra lui de oxidare decât în cazul distrugerii U.K. Heteroatomul influențează totuși proprietățile redox prin acțiunea asupra legăturilor M-O și modificarea tăriei acestora.

În schimb reducerea/oxidarea atomilor oxometalului M, care înconjoară tetraedrul  $PO_4$ , este de importanță capitală pentru proprietățile catalitice. Astfel, cea mai importantă caracteristică redox este reversibilitatea procesului de reducere. Rezultă de aici că reducerea trebuie să fie însoțită doar de modificări structurale minore pentru asigurarea reversibilității procesului, ceea ce poate fi realizat dacă octaedrele  $MO_6$  din care polioxoanionul este construit au fiecare un atom de oxigen terminal,  $O_t$ , fiind deci polioxoanioni de tipul I. Explicația constă în faptul că un electron adăugat la M intră pe un orbital care este predominant de nelegătură, conform fig.3.17, cu alterarea ulterioară minimă a lungimii legăturii.

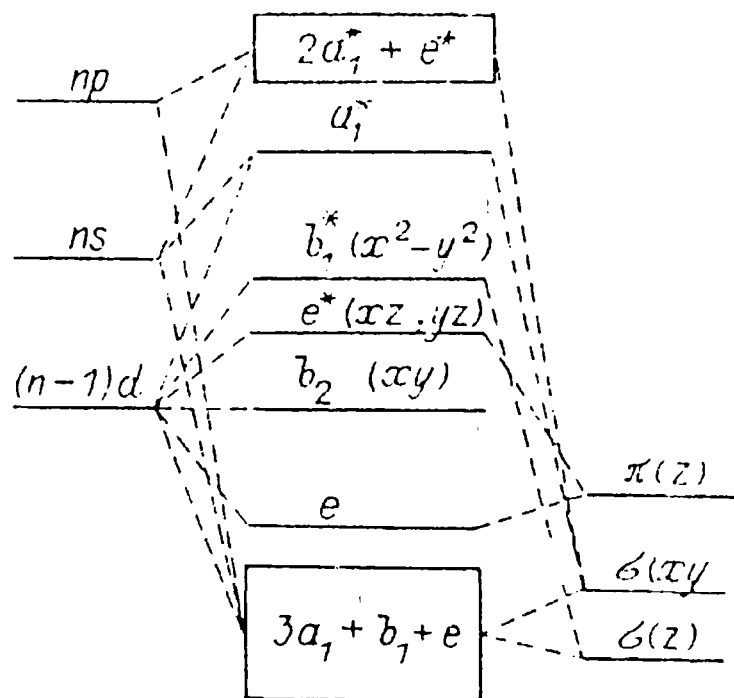


Figura 3.17. Schema orbitalilor moleculari pentru complexul  $\text{MO}_5$  de simetric  $C_{4v}$ , presupunând că nu există legături  $\pi$  în planul XY.

Dacă însă octaedrele au doi oxigeni terminali cis (tipul II de polianion) electronul adăugat trebuie să intre pe un orbital de antilegătură, ceea ce va genera mari schimbări structurale. Aceste considerații justifică inexistența compușilor cis  $\text{MO}_2\text{L}_4$  în alte metale decât cele cu ioni  $d^0$  și observația că numai tipul I de polianioni se reduce reversibil cu formare de compuși reduși de culoare albastru intens, așa numiți "heteropoly blues" [2].

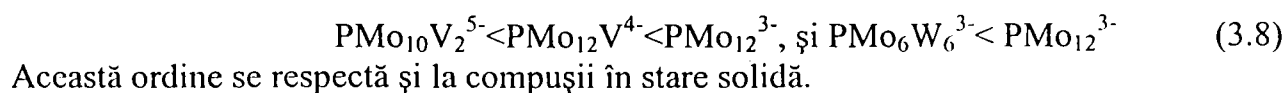
Polioxoanionii și heteropolioxoanionii care formează "heteropoly blues" sunt: cei cu structura Keggin ( $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ ) și Dawson ( $\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}$ ), hexametalajii ( $\text{M}_6\text{O}_{19}$ ), decawolframajii ( $\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ ) și structuri înrudite. Aceștia dau polarograme cu câteva maxime reversibile ale undeii. Capacitatea de a se reduce a polioxoanionilor poate fi explicată pe baza structurii electronice individuale a octaedrelor individuale  $\text{MO}_6$  din care este construit fiecare, sugerând că legăturile în polioxoanioni nu sunt delocalizate în proporție mare, în contrast de exemplu cu substanțele organice aromatice [2].

Rezultă de aici că reducerea trebuie să producă modificări în spectrele electronice de absorbție ale U.K. prin modificarea intensității benzii de transfer de sarcina ligand-metal (ligand-metal charge transfer, LMCT), respectiv apariția unor benzi noi datorate transferului de sarcina intervalențe (intervalence charge transfer, IVCT) situate în domeniul vizibil și infraroșul apropiat [2].

În soluție capacitatea de oxidare descrește pentru heteropolioxoanionii conținând W, Mo și V în ordinea:



pe când heteropolioxoanionii cu poliatomi diferiți se așează în următoarea ordine în funcție de potențialele de reducere [4]:



Capacitatea de oxidare, respectiv de reducere, a heteropolioxoacizilor și sărurilor lor a fost estimată prin diferite metode: - viteza de oxidare/reducere a heteropolioxoacizilor [33-37], spectre RES și XPS ale heteropolioxoacizilor reduși [38-42].

În literatură există o aparentă inconsecvență a datelor care rezultă din: metoda de reducere utilizată, puritatea probei, ignorarea tipului de reacție (de suprafață sau în volum) [36].

Au fost propuși diferiți parametri ca factori de control a proprietăților redox: electronegativitatea, potențialul ionic, căldura de formare a oxizilor, potențialul standard de electrod, etc. [36, 38] însă nu au fost găsite corelații clare. Totuși din investigațiile efectuate au reieșit câteva tendințe utile care servesc la explicarea și predicția proprietăților redox.

Mai trebuie precizat că starea de oxidare a M poate fi urmărită și prin spectrele RMN și IR. În spectrele RMN se observă coordonarea diferită a cationilor funcție de transformările produse de reducere și diferențierea atomilor de oxigen în raport de poziția în U.K. [18, 22, 40, 44]. În spectrele IR în urma reducerii se produce lărgirea benzilor, scăderea intensității sau chiar displicarea unora, ca și o creștere a intensității fondului [12, 45].

### 3.5.1. Mecanismul reducerii

Explicarea rațională a capacității de oxidare și a diferențelor dintre HPM și HPVM sau dintre sărurile din grupul A (contracationi cu rază mică ca  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) și cele din grupul B (contracationi cu rază mare ca  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) este posibilă prin aplicarea conceptelor de „cataliză pe suprafață” și „cataliză în volum (II)” [22].

Principalele reacții test pentru evaluarea proprietăților redox sunt reducerea cu  $\text{H}_2$  și cu  $\text{CO}$ . La acestea se adaugă dehidrogenarea oxidativa a acidului izobutiric, a ciclohexenei, respectiv oxidarea metacroleinei [4, 22, 36, 38].

Reacțiile de reducere cu  $\text{H}_2$ , dehidrogenarea acidului izobutiric și a ciclohexenei sunt de tipul „cataliză în volum (II)”, iar reducerea cu  $\text{CO}$  și oxidarea metacroleinei sunt de tipul „cataliză pe suprafață”. Cele două tipuri de reacții sunt ilustrate schematic în figura 3.18 [4,36]:

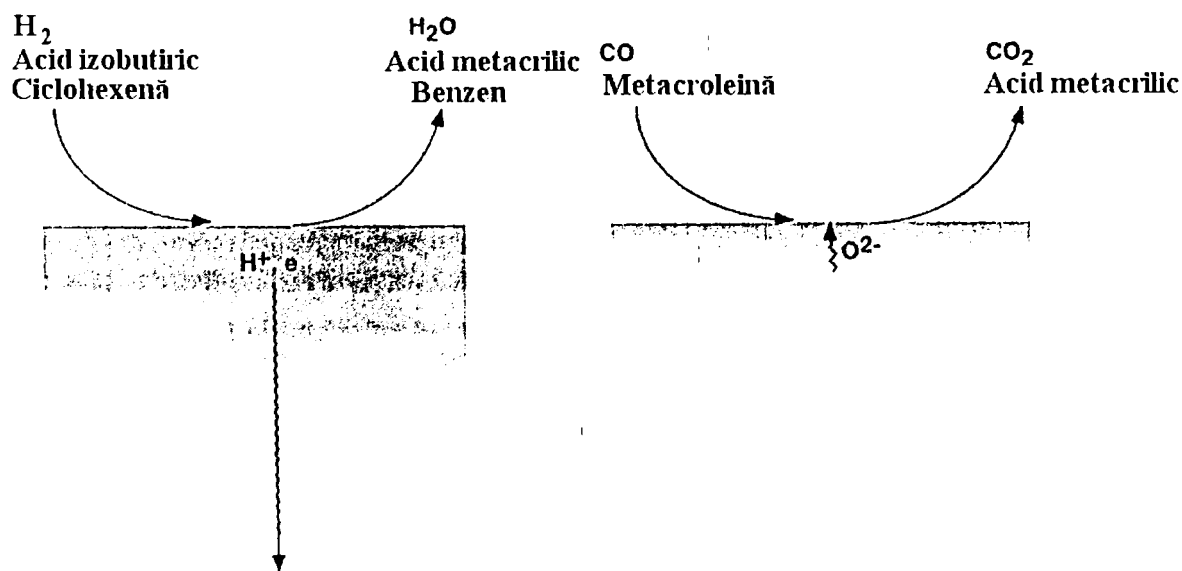
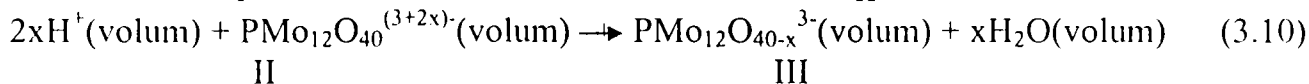
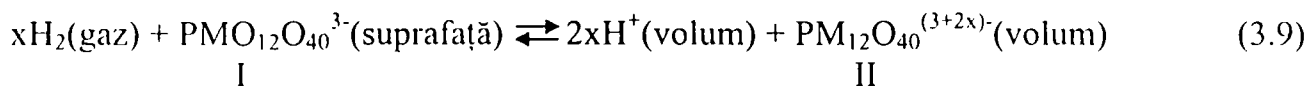


Figura 3.18. Reprezentarea schematică a „catalizei în volum (II)” și a „catalizei pe suprafață”: a) în volum; b) pe suprafață.

Pentru reducerea HPM și sărurilor lui de Na se propune un mecanism în trei etape:



Atât timp cât structura Keggin nu este afectată, adică la trecerea I  $\rightarrow$  II, Mo<sup>5+</sup> în cea mai mare parte nu este detectabil prin RES datorită delocalizării lui (efect „hopping” = „topăială”). Încălzirea transformă II în III, iar semnalul Mo<sup>5+</sup> crește, electronii fiind localizați. Difuzia protonilor și electronilor în solid este rapidă în comparație cu viteza de reducere, cu mențiunea că la temperaturi joase predomină conducția prin protoni. Analiza cinetică arată că etapa (3.9) este rapidă și că (3.10) este etapa lentă:

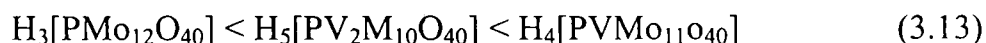


De asemenea rezultă că în cazul HPM echilibrul este deplasat spre dreapta spre deosebire de HPW unde echilibrul este deplasat spre stânga [36].

În concluzie viteza de reacție nu va depinde de suprafața specifică, ci de numărul de polioxoanioni existenți în volumul solidului.

După unii autori reducerea cu CO a HPM și sărurilor lui alcaline în atmosfera uscată este proporțională cu aria suprafeței specifice din cauza difuziei încete a ionilor O<sup>2-</sup> din volum spre suprafață [22,36], dar alți autori susțin că mai degrabă reducerea poate fi corelată cu electronegativitatea cationilor, potențialul standard de electrod al cationilor sau cel mai înalt potențial de oxido-reducere al acizilor [33, 34, 38]. De aici rezultă după primii autori că viteza de reducere a CO împărțită la aria suprafeței specifice va furniza capacitatea de oxidare a suprafeței, iar viteza de reducere cu H<sub>2</sub> împărțită la aria suprafeței specifice va indica în prima aproximație capacitatea de oxidare în volum [22].

Unii autori susțin că mai importante sunt alte proprietăți. Astfel, aceștia constată un paralelism între capacitatea de oxidare a Mo<sup>6+</sup> în dehidrogenarea acidului izobutiric și electronegativitatea cationilor alcalini din componența sărurilor HPM, respectiv între capacitatea de reducere a HPM și HPVM în reacțiile de reducere în CO și dehidrogenare a acidului izobutiric și cel mai înalt potențial de oxido-reducere al acizilor respectivi chiar dacă raportarea s-a făcut la masă și nu la aria suprafeței specifice [34, 38]. Prin compararea constantelor de viteză a reacției de conversie a acidului izobutiric raportate la masa catalizatorului, obținute în reactor în pulsuri și în reactor integral, rezultă aceeași ordine a reactivității, ceea ce înseamnă că etapa limitativă de viteză este reducerea catalizatorului [34]:



De asemenea se afirmă că pentru reacția de reducere cu CO și reacția de dehidrogenare a acidului izobutiric pe HPW și HPVM constantele de viteză la 300° C sunt în concordanță.

O observație importantă este descreșterea monotonă a capacității de oxidare a heteropolioxocompușilor cu creșterea gradului de neutralizare cu alcalii la reducerea cu H<sub>2</sub>, excepție face Cs<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

Valoarea mai mare a capacității de oxidare se datorează în acest caz probabil suprafeței specifice foarte mari și structurii secundare rigide (ceea ce înseamnă că reacția nu este de tipul ideal „în volum”). Motivul descreșterii capacității de oxidare cu creșterea conținutului de contracationi alcalini nu este pe deplin înțeles, deși se sugerează că electronegativitatea cationilor și acțiunea protonilor sunt responsabile pentru această comportare [36].

### 3.5.2. Reoxidarea

În general când gradul de reducere este mic, reoxidarea este rapidă și reversibilă. În cazul  $H_3PMo_{12}O_{40}$  ciclul redox între I  $\rightleftharpoons$  II este rapid și reversibil; I  $\rightleftharpoons$  III este rapid lângă suprafață, dar încet în volum, în ambele situații reversibil; I  $\rightarrow$  III (specii reduse în cantitate mare), este încet și cel mai mult ireversibil (vezi ecuațiile 3.9 – 3.11) [36].

Reoxidarea  $Mo^{5+}$  format în  $H_3PMo_{12}O_{40}$  este inițiată la cca. 250°C, iar la 300° C după 30 min., la o presiune de 50 Torr  $O_2$ , cca. 20 % din  $Mo^{5+}$  este reoxidat [34].

În reoxidarea cu oxigen a  $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$  redus cu 1 electron/U.K. viteza împărțită la suprafața specifică arată o variație monotonă cu x indicând o comportare de tip „ reacție la suprafață [36].

Reoxidabilitatea HPVM descrește cu creșterea numărului de atomi de vanadiu, iar temperatura de inițiere a reoxidării crește prin înlocuirea atomilor de molibden cu vanadiu. Astfel, reoxidarea  $V^{4+}$  format în  $H_4[PV Mo_{11}O_{40}]$ ,  $H_5[PV_2 Mo_{10}O_{40}]$  și  $H_6[PV_3 Mo_9O_{40}]$  este inițiată la cca 300° C și numai 16%, 5% și 2% din  $V^{4+}$  este reoxidat la această temperatură în condițiile specificate în [34].

În cazul sărurilor alcaline și alcalino-pământoase ale HPM reoxidabilitatea  $Mo^{5+}$  crește semnificativ cu descreșterea electronegativității cationilor și a heteroatomilor. Se pare că energia de activare pentru reoxidarea  $Mo^{5+}$  este mică dacă componentele catalizatorului (cationi și heteroatomi) sunt mai puțin electronegative. În cazul experimentelor nu s-a observat formarea de specii de oxigen încărcate negativ, ca  $O_2^-$  sau  $O^-$  prin RES chiar la 77 K și la temperatura de reoxidare [38].

Mecanismul reoxidării cu  $O_2$  a fost puțin studiat. Probabil  $O_2$  este disociat și legat coordinativ nesaturat de  $Mo^{5+}$  de la suprafață, care este format prin îndepărtarea de oxigen din legăturile Mo – O – Mo sau Mo – O [4].

Reoxidarea în volum cu  $O_2$  presupune migrarea ionilor de oxigen de la suprafață spre straturile interioare de U.K. din rețeaua cristalină. Dacă viteza de difuzie este sensibil mai mică decât cea de disociere a  $O_2$  atunci procesul de reoxidare se va desfășura cu viteză mare până la reoxidarea  $Mo^{5+}$  de pe suprafață, după care viteza procesului de reoxidare va fi dată de viteza de difuzie a ionilor de oxigen în volum. Dacă viteza de disociere este mai mică sau apropiată de viteza de difuzie a ionilor de oxigen, atunci reoxidarea va fi un proces de tipul „pe suprafață” și mărimea acesteia va depinde de suprafața specifică.

### 3.5.3. Influența elementelor constituente

Deși ordinea capacității de oxidare diferă puțin datorită metodei de evaluare utilizate, se remarcă următoarele tendințe [4]:

1. Când activarea unui agent de reducere este ușoară, viteza de reducere a polianionului este aproximativ proporțională cu potențialul de oxidare în soluție. De exemplu în cazul heteropolioxoacizilor miciști cu Pd/carbon pulbere, ordinea pentru reducerea cu  $H_2$  este:



Accastă ordine se regăsește adesea în oxidarea catalitică.

Pentru un polianion dat, efectul contracationilor divide sărurile în două grupe.

**Grupa 2–1.** Ionul metalic poate fi redus (Pd, Ag, Cu). Viteza de reducere reflectă capacitatea ionilor metalici să activeze agentul de reducere.



Reducerea cu H<sub>2</sub>: Pd > Ag > Cu > Ni, H, Fe > Mg, Na, Cs (3.15)

Reducerea cu CO: Pd > Ni, Cu > H > Ag, Na, Cs (3.16)

**Grupa 2-2.** Metale care nu se reduc (alcaline și alcalino-pământoase)

Capacitatea de oxidare măsurată prin viteza de reducere cu H<sub>2</sub> și CO pare să descrească după formarea de săruri alcaline.

În cazul sărurilor alcaline ale HPM de tipul M<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (x = 0 – 3) viteza de reducere a acidului izobutiric raportată la masă descrește monoton, aproape linear, cu x, în timp ce viteza de reducere a metacroleinei raportată la masă are o împrăștiere mare. O dată cu raportarea vitezei de reducere a metacroleinei la suprafața specifică se obține o descreștere monotonă în funcție de x. Aceasta demonstrează că viteza de reducere a MTA este proporțională cu suprafața, iar viteza de reducere cu AIBU este aproape independentă de suprafață, deci este o reacție de tip „în volum”. Această descreștere monotonă cu x se bănuiește că se datorează variației potențialului de oxidare în polioxoanionii sărurilor [4].

#### 3.5.4. Influența condițiilor de reacție asupra reducerii

Temperaturile joase favorizează reducerea la II în vreme ce temperaturile înalte duc la forma III, iar reducerea puternică (peste 5 electroni/U.K.) face procesul ireversibil [46].

Unii autori afirmă că la temperaturi sub 220° C reducerea se oprește la 2 electroni pe U.K., adică un O<sup>2-</sup>, indiferent de mediul de reacție, hidrogen sau o substanță organică (IBAL sau AIB)[55], pe când alți autori susțin că reducerea cu H<sub>2</sub> are loc cu captarea a 4 electroni/U.K., iar reducerea cu molecule organice se produce cu captarea a 2 electroni/U.K. [4].

### 3.7. Proprietăți catalitice ale heteropolicompușilor

#### 3.7.1. Introducere

Comportarea heteropolicompușilor ca oxidanți sau reducători funcție de substanțele cu care intră în contact, ca și proprietățile lor acido-bazice erau deja cunoscute în anii '60 [1]. Calitățile lor de catalizatori de oxidare sau catalizatori acizi au fost testate ulterior, înregistrându-se o creștere continuă a interesului față de aplicațiile în cataliză. Acum heteropolicompușii (HPC), sau heteropolianionii (HPA), prin care se înțeleg heteropolioxoacizii și sărurile lor (heteropolioxometalații) sunt cunoscuți catalizatori acizi și de oxidare, atât în stare solidă cât și în soluție [2,4,6,22,24,36,46].

HPC prezintă mai multe tipuri de cataliză: - trei tipuri de cataliză pentru catalizatori HPC solizi (suprafață, volum – tipul I (= pseudolichid) și volum – tipul II, valabile în sisteme gaz-solid și lichid-solid); - două tipuri de cataliză pentru sisteme lichide (cataliză omogenă și transfer interfazic). Faza pseudolichidă (cataliza „în volum – tipul I”) a fost semnalată în 1979, iar comportarea „în volum – tipul II” în 1983.

Avantajele utilizării catalizatorilor HPC sunt prezentate în tabelul 3.4.

Tentativele de utilizare a HPC în cataliză au o istorie descrisă în monografiile despre HPC [1,2] sau articole de sinteză [2,4,6,22,24,46]. Deja în 1971 au fost semnalate încercări de alchilare a substanțelor aromatice. Primul proces industrial cu catalizator HPC a fost aplicat în 1972, hidratarea propenei în faza lichidă. În 1975 apare un brevet pentru oxidarea metacroleinei în care era indicat clar rolul structurii Keggin. Studii fundamentale sistematice în domeniul catalizei eterogene au început pe la mijlocul anilor '70 în Japonia, pentru elucidarea corelației cantitative între proprietățile redox și performanțele catalitice ale HPC [4]. Merită menționată utilizarea HPC ca precursori pentru catalizatori oxidici, la fel și cazurile în care polianionii sunt parțial descompuși pentru obținerea unor performanțe catalitice superioare [22].

Tabelul 3.4. Avantajele catalizatorilor HPC

- 
1. Proiectarea catalizatorilor
    - 1.1. Prin controlul proprietăților acide și redox  
Pot fi preparați HPC cu aceste două proprietăți într-un domeniu foarte larg.
    - 1.2. Prin multi-funcționalitate  
Aciditate + redox, transfer de mai mulți electroni, etc.
  2. Molecularitate – „cluster” metal-oxigen
    - 2.1. Proiectare la nivel molecular a catalizatorilor solizi.
    - 2.2. Modele „cluster” de catalizatori oxidici micști și relații între catalizatorii solizi și în soluție.
    - 2.3. Descrierea proceselor catalitice la nivel atomic/molecular.  
Studii spectroscopice și compuși model ai reacțiilor intermediare.
  3. Domeniu de reacție singular
    - 3.1. Cataliza de tip în „volum”. Comportarea de tip „pseudolichid” și „în volum” aduce domenii de reacție singulare.
    - 3.2. Tipul „pseudolichid” face studiile spectroscopice și cunoașterea stoichiometriei fezabile și reale.
    - 3.3. Cataliza de transfer interfazic.
  4. Bazicitatea unică a polianionilor
    - 4.1. Coordinare selectivă și stabilizarea intermediarilor de reacție.
    - 4.2. Liganzi pentru metale și organo-metale.
-

#### Catalizatori acizi

Formele acide ale HPC sunt catalizatori mai eficienți decât catalizatorii convenționali. Capacitatea lor de a adsorbi cantități mari de molecule polare cuplate cu marea mobilitatea a protonilor duce la o eficiență înaltă în reacțiile în faza lichidă (catalizator solid).

Această activitate înaltă permite operarea în condiții relativ blânde față de alți catalizatori acizi și în mod deosebit este utilă în sinteza substanțelor organice termolabile din industria de sinteză organică fină. În completare, una din provocările majore este dezvoltarea de catalizatori acizi solizi destul de activi ca să catalizeze reacții de mare interes din industria de rafinare a țițeiului, ca de exemplu izomerizarea parafinelor lineare și alchilarea izobutanului cu olefine.

Reacțiile care sunt în mod curent studiate și utilizează catalizatori din clasa HPC sunt următoarele [24]:

- hidratarea/dehidratarea olefinelor;
- conversia metanolului la hidrocarburi;
- alchilarea benzenului cu olefine;
- izomerizarea scheletului și parafinelor pe HPC conținând Pd sau Pt.

În tabelul 3.5 sunt exemplificate reacții eterogene în cataliza acidă cu specificarea catalizatorilor și a unor observații cu privire la temperatură, conversie, selectivitate, etc. [22].

#### Catalizatori de oxidare

Oxidarea metacroieinei la acid metacrilic este primul proces de oxidare catalitică pe HPC aplicat industrial. Sunt propuși catalizatori de oxidare pe bază de Mo/P, care deasemenea conțin vanadiu ca atom de adaos (înlocuiește parțial molibdenul) și sunt dopați cu Cu și metale alcaline în poziții cationice. Efectul cationilor se manifestă pe două direcții importante, prima, o creștere a stabilității structurale, iar a doua, un control mai bun al proprietăților de oxidare ale compusului respectiv.

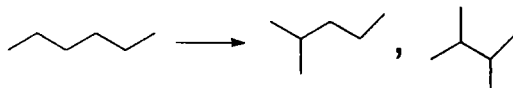
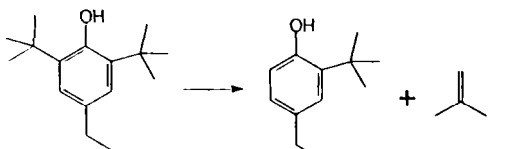
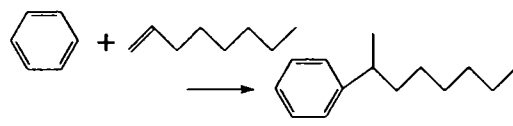
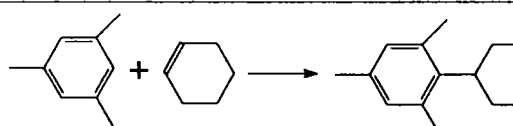
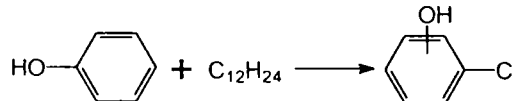
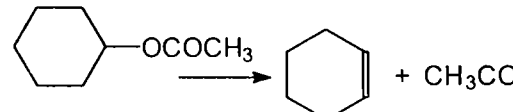
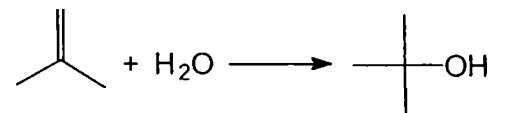
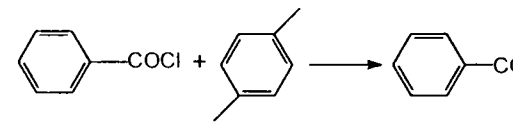
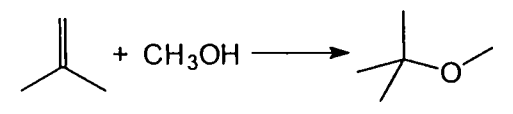
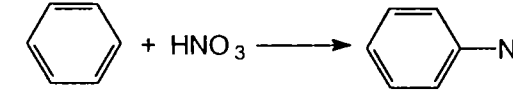
Reacțiile care au fost revendicate în literatură, unde sunt utilizați catalizatori de oxidare din clasa HPC, sunt următoarele [24]:

- amoxidarea izobutenei la metacrilonitril;
- oxidarea butenelor și n-butanului la anhidridă maleică;
- oxidarea acroleinei la acid metacrilic;
- oxidarea propanului la acid acrilic;
- oxidarea izobutanului la acid metacrilic;
- oxidehidrogenarea hidrocarburilor ușoare la olefine.

Există un mare interes pentru utilizarea HPC în funcționalizarea oxidativă a hidrocarburilor ușoare, deoarece aceștia posedă combinația potrivită a proprietăților acide și redox care poate conduce la dezvoltarea de catalizatori activi și selectivi în același timp [20,26,31,47-54]. Pe de altă parte temperaturile înalte necesare pentru activarea hidrocarburilor ușoare pot duce la descompunerea structurală a HPC cu pierderea proprietăților caracteristice și înrăutățirea performanțelor catalitice. De aceea este necesară utilizarea sărurilor stabile din grupa B, care pe de altă parte sunt mai puțin active. Alternativele posibile să se evite aceste inconveniențe sunt:

1. Operarea în faza lichidă la presiune înaltă și temperatură moderată;
2. Utilizarea suportării HPC în scopul obținerii unei mai bune distribuții a fazei active (adică creșterea suprafeței specifice a fazei active). O problemă este interacția chimică puternică cu suportul care poate distruge HPC. De aceea este de preferat un suport mai puțin reactiv, ca de exemplu silicea;

Tabel 3. 5. Reacții în cataliza eterogenă acidă

Reacția	Catalizatorul	Observații
	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	T=483 K
	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	T=348 K
	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	T=308 K Sensibilitate la tratamente anterioare testării
	$\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	T=343 K $\text{Cs}_{2,5}:\text{H}_2\text{SO}_4=3000:1$ (activitate/ $\text{H}^+$ )
	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	T=423 K C=90%, S=91%
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	T=373 K $\text{Cs}_{2,5}:\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2=43:1$ (activitate/g)
	$\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	T=343 K C=11%, S=98%
	$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Amberlyst 15}$	T=311 K
	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	T=573 K
$\text{CH}_3\text{OH} (\text{CH}_3\text{OCH}_3) \longrightarrow \text{Hydrocarburi C}_1\text{-C}_6$	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	T=563 K, S=74% (olefine $\text{C}_2\text{-C}_4$ )
	$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	T=263 K C=30%, S=94,7%
	$\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	T=413 K C=94%, S=97%

3. Îmbunătățirea în același timp a stabilității structurale a HPC și a potențialului de oxidare prin utilizarea sărurilor din grupa B și prin adăugarea de ioni ai metalelor tranziționale care sunt cunoscute că ridică potențialul de oxidare al oxometalului, ca de pildă ioni ai metalelor tranziționale din prima perioadă, cu valență joasă, sau vanadiu ca oxometal de adaos mixt [24].

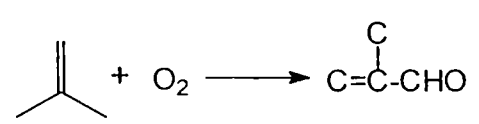
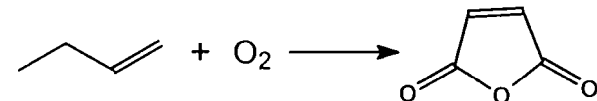
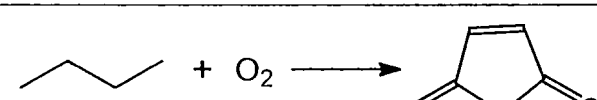
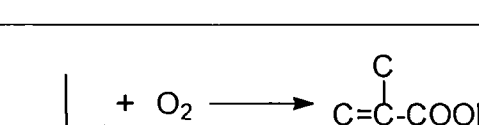
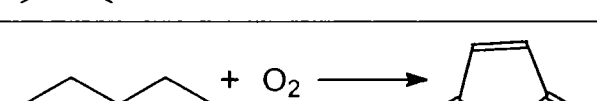
În faza gazoasă apa este în mod obișnuit introdusă în flux deoarece stabilizează performanțele catalitice și asigură o activitate înaltă prin reconstrucția suprafeței HPC, chiar în condiții în care aceștia s-ar descompune. În plus, apa poate favoriza desorbția produșilor de reacție și astfel îi salvează de la conversia neselectivă consecutivă.

O altă reacție de interes major, deoarece constituie o alternativă importantă la metoda clasică de obținere a acidului metacrilic din acetoncianhidrină, este dehidrogenarea oxidativă a acidului izobutiric [13,33,34,38-41,43,55-65], respectiv a izobutiraldehidei [55,66,67]. Această reacție va constitui obiectul unei analize detaliate în capitolele următoare. Trebuie menționat că o problemă nerezolvată care împiedică dezvoltarea industrială este dezactivarea catalizatorului prin pierdere de molibden [56].

Alte reacții importante în care se utilizează catalizatori de oxidare HPC sunt oxidarea n-butanului [68], respectiv n-pentanului [42] la anhidridă maleică și a butadienei la anhidridă maleică și furan [69]. O reacție interesantă, care nu este menționată în articolele de sinteză asupra HPC și proprietăților lor catalitice [4,6,22,24,36], este trimerizarea formaldehidei la trioxan din care prin copolimerizare se obțin polimeri cu proprietăți speciale (duritate înaltă, rigiditate, rezistență și stabilitate termică ridicate) [70].

În tabelul 3. 6 sunt exemplificate reacții, catalizatori, temperaturi de lucru, valori ale conversiei și selectivității [22] tipice pentru cataliza eterogenă redox.

Tabel 3. 6. Reacții redox în cataliza eterogenă

Reacția	Catalizatorul	Observații
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	$\text{CsH}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	T=553 K S=80-85%
$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	T=573 K S=40-90%
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	$\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$	T=573 K C=52%, S=72%
	$\text{PbFeBiPMo}_{12}\text{O}_x$	T=673 K C=97%, S=80%
	$\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} + \text{VO}^{2+}$	T=563 K, S=31%
	$\text{BiPMo}_{12}\text{O}_x + \text{VO}^{2+}$	T=633 K S=30-40%
	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	T=623 K S=45%
	$\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$	T=583 K S=55%
Reducere electrocatalitică $\text{NO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{NH}_3$	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	T=298 K
Reacție fotocatalitică $\text{H}_2\text{S} + 1/2 \text{O}_2 + h\nu \longrightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$	T=298 K

### 3.7.3. Tipuri de cataliză pe catalizatori heteropolicompuși

Structura și textura caracteristice catalizatorilor solizi din clasa HPC generează o comportare catalitică specifică în care se întâlnesc trei tipuri de cataliză, prezentate în tabelul 3.7 [36].

1. Tipul de cataliză de suprafață este tipul obișnuit de cataliză eterogenă, unde reacția are loc pe suprafața exterioară și pe pereții porilor catalizatorilor solizi. Viteza de reacție este proporțională, în principiu, cu aria suprafeței specifice. Astfel, în cazul unor reacții specifice de cataliză acidă, de exemplu la reacția de izomerizare a dublei legături a olefinelor pe HPC viteza reacției este proporțională cu suprafața; ca și în cazul celor mai multe reacții de cataliză acidă pe  $Cs_3H_{3-x}PW_{12}O_{40}$  ( $2 < x < 3$ ) se observă acest paralelism între viteza reacției și aciditatea suprafeței [22]. Dintre reacțiile de oxidare cele mai cunoscute reacții de tipul pe suprafață sunt oxidarea CO și a metacroleinei.

2. Tipul de cataliză volum I se întâlnește, de exemplu, la reacțiile în cataliză acidă a moleculelor polare pe forme acide și săruri din grupa A la temperatură relativ joasă. Moleculele polare ale reactanților sunt adsorbite în spațiul dintre polianionii cristalelor ionice și reacționează acolo, iar apoi produșii de reacție se desorb din solid. Solidul se comportă într-un sens ca o soluție concentrată și reacția are loc în spațiul tridimensional. De aceea, acest tip de cataliză este numit cataliză în faza „pseudolichidă” [4]. Viteza de reacție este proporțională cu volumul (masa) catalizatorului, de exemplu, viteza de reacție a multe reacții în cataliza acidă este dictată de aciditatea în volum.

Tabel 3.7. Trei tipuri de cataliză eterogenă ale HPC

Tipul	Observații	Exemple
Suprafața	Tipul obișnuit Reacția are loc pe suprafață Viteza de reacție $\propto$ cu aria suprafeței	Oxidarea CO Oxidarea aldehydelor (oxidarea metacroleinei)
Volum I	Faza pseudolichidă Reactanții sunt adsorbiți în volum și reacția se desfășoară la fel Viteza de reacție $\propto$ cu volumul (masa)	Dehidratarea alcoolilor la temperatură joasă
Volum II	Reacția principală se produce pe suprafață, dar prin difuzia purtătorilor redox participă tot volumul catalizatorului Viteza de reacție $\propto$ cu volumul (masa)	Oxidarea $H_2$ Oxidarea dehidrogenativă (oxidarea dehidrogenativă a AIBU)

3. Tipul de cataliză volum II este prezent la anumite reacții ca oxidarea dehidrogenativă și oxidarea hidrogenului la temperatură înaltă. La acest tip de cataliză, deși reacția principală are loc pe suprafață, la reacție ia parte tot catalizatorul datorită migrării rapide a purtătorilor redox (protoni și electroni) de la suprafață în volum și invers. Viteza este proporțională cu volumul (masa) catalizatorului în cazul ideal.

Reprezentarea grafică a vitezei de reacție a unui proces în funcție de viteza de reacție a altui proces pe diverși catalizatori, trebuie să producă drepte sau curbe monoton crescătoare sau descrescătoare, dacă cele două reacții sunt de același tip. În schimb, între reacții de tip diferit nu se obțin astfel de corelări [4].

### 3.7.4. Cataliza eterogenă acidă

Vitezele reacțiilor tipul în volum se corelează bine cu aciditatea în volum măsurată prin termodadsorbția, respectiv termodesorbtia piridinei și de asemenea cu electronegativitatea ionului metalic [4].

Pe de altă parte, activitatea catalitică în reacțiile tip de cataliză acidă de suprafață este determinată de compoziția suprafeței, și se modifică mai degrabă neregulat, dacă nu se produce din anumite motive omogenizarea compoziției catalizatorului. Aceasta este o particularitate a sărurilor din grupul B care au o structură secundară mai rigidă. Astfel, proprietățile catalitice ale sărurilor de Cs prezintă câteva deosebiri față de sărurile de Na (grupul A). În sistemele solid-gaz în vreme ce activitatea catalitică a sărurilor de Na descrește monoton cu gradul de neutralizare al acidului, în cazul sărurilor de Cs după descreștere apare brusc o creștere care atinge un maxim pentru  $x = 2,5$  apoi scade din nou la 0 pentru  $x = 3$ , ca în figura 3.19.

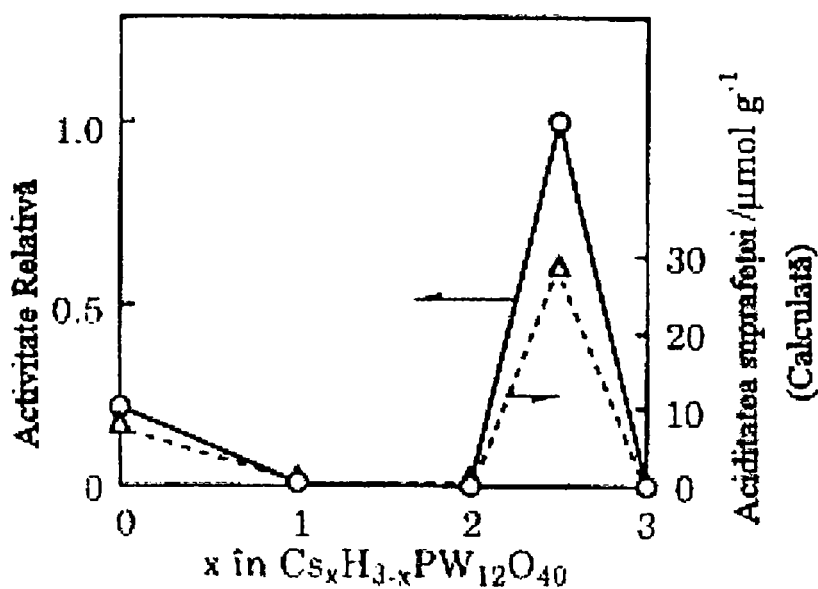


Figura 3.19. Activitatea catalitică pentru reacția de alchilare în funcție de aciditatea suprafeței  $Cs_xH_{3-x}W_{12}O_{40}$

Este remarcabilă activitatea catalitică mult mai mare a  $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$  în reacțiile de alchilare decât aceea a  $SiO_2-Al_2O_3$ ,  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  și zeoliților HY deși aciditatea acestui HPC este estimată ca situată între zeoliți și  $SO_4^{2-}/ZrO_2$ , iar cantitatea de acid este mult mai mică decât aceea a sistemului  $SiO_2-Al_2O_3$ . Probabil există un efect adițional, ca de exemplu accelerația datorită bifuncționalității acid-bază prin cooperarea protonului (acid) și polianionului (bază) [36].

La cataliza acidă cu HPC a fost remarcată o selectivitate bazată pe factorul geometric. Astfel, raportul adsorbției acetatului de izopropil și acetatului de ciclohexil este de cca. 1,5 pe  $Cs_{2,5}H_{0,5}PW$ , foarte apropiat de raportul secțiunilor transversale ale celor două molecule, în vreme ce raportul adsorbției aceluiași substanțe pe  $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$  este de 1/10, ceea ce demonstrează că adsorbția moleculelor mari în porii ultimului catalizator este dificilă și de aici derivă selectivitatea funcție de forma moleculelor reactantului [36].

### 3.7.5. Cataliza eterogenă de oxidare

HPC solizi catalizează diferite reacții de oxidare și dehidrogenare oxidativă. Uzual în acest scop sunt utilizați HPC cu structura Keggin conținând Mo și V [36,46]. Cataliza

eterogenă de oxidare este de tipul pe suprafață sau în volum II. Astfel, s-a pus în evidență o corelare liniară între viteza de oxidare a CO și viteza de oxidare a acetaldehidei pe HPC cu suprafețe specifice diferite, respectiv aproape liniară între viteza de oxidare a hidrogenului și viteza de dehidrogenare oxidativă a ciclohexenei [22]. Știind că reacția de oxidare a CO este de tipul pe suprafață rezultă că și oxidarea acetaldehidei este de același tip. Printr-un raționament identic rezultă că reacția de dehidrogenare oxidativă a ciclohexenei este de tipul în volum II, deoarece reacția de oxidare a H<sub>2</sub> este de acest tip. Aceste observații sunt întărite de faptul că între vitezele primelor reacții menționate (suprafață) și ultimele (volum) corelarea este proastă [22].

Activitatea catalitică în reacțiile de oxidare este legată fundamental de proprietățile redox ale HPC. Astfel, natura heteroatomului influențează atât capacitatea de oxidare, cât și cea de reoxidare. Scăderea electronegativității (E.N.) heteroatomului mărește activitatea catalitică și crește capacitatea de oxidare în același timp, de exemplu, în reacția de dehidrogenare oxidativă (ODH) a acidului izobutiric (AIBU) pe catalizatori HPC acizi și sărurile de amoniu și sărurile de sodiu ale acestor acizi crește conversia AIBU, cresc cantitățile de produși de reacție, crește raportul acetonă (ACT)/acid metacrilic (AMA).

Pe de altă parte, reoxidabilitatea Mo<sup>5+</sup> crește semnificativ cu scăderea electronegativității heteroatomului. Astfel, dacă Mo<sup>5+</sup> din HPM începe să se reoxideze la 250°C, iar la 300°C sunt oxidați, 20,3 % din cationii Mo<sup>5+</sup> inițiali, în cazul H<sub>5</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (HSM) reoxidarea începe la 100° C, iar la 200° C sunt reoxidați 36,6 % din cationii Mo<sup>5+</sup> inițiali [38].

Contracationii alcalini măresc capacitatea de oxidare a Mo<sup>6+</sup> pe măsura creșterii E.N. lor. Același efect îl au atomii de wolfram asupra molibdenului în HPC de tipul H<sub>3</sub>PMo<sub>12-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>40</sub> [34].

Reoxidarea Mo<sup>5+</sup> decurge mult mai ușor în cazul unor E.N. mici ale cationilor, la fel ca în cazul heteroatomilor. Un efect deosebit îl au metalele subgrupelor I b, II b, III b și VIII a căror reducere se produce mai ușor cu creșterea potențialului standard de electrod [33]. Influența heteroatomilor și cationilor poate fi explicată prin efectele electrostatice produse asupra legăturilor Mo-O și modificarea tăriei acestora.

Spre deosebire de efectul atomilor de wolfram asupra capacității de oxidare a HPC acizi, vanadiul exercită un rol pozitiv care descrește însă cu creșterea numărului de atomi de vanadiu, iar pe de altă parte ridică temperatura de inițiere a procesului de reoxidare, așa cum s-a mai arătat. Efectul V este atribuit unei comportări de rezervor de electroni și neparticipării O din rețea legat de V (V=O sau V-O-V) la oxidarea AIB sau CO. Se presupune că oxigenul activ din rețea este cel legat de molibden [Mo<sup>6+</sup>=O sau Mo<sup>6+</sup>-O-Mo<sup>6+</sup>] [34].

Este remarcabilă influența V asupra activității catalitice și selectivității față de acidul metacrilic, care cresc spectaculos, așa cum se poate observa în tabelul 3.8 [34].

Tabelul 3.8. Activitatea catalitică a H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> și H<sub>3+x</sub>PMo<sub>12-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>40</sub> în reacția de oxidehidrogenare a acidului izobutiric în regim dinamic

Catalizator	Conversie*, % vol.	Produși de reacție**, % vol.				Selectivitate, %		Raport ACT/AMA
		AMA	ACT	PP	CO <sub>x</sub>	AMA	PP	
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	48	27,4	15,1	5,5	0,1	57,1	11,4	0,55
H <sub>4</sub> PMo <sub>11</sub> V <sub>1</sub> O <sub>40</sub>	75	51,6	11,9	10,4	1,0	68,8	13,9	0,23
H <sub>5</sub> PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> O <sub>40</sub>	52,3	37,6	7,9	6,7	0,1	71,9	12,8	0,21
H <sub>6</sub> PMo <sub>9</sub> V <sub>3</sub> O <sub>40</sub>	33,2	23,8	4,7	4,7	0,1	71,6	14,2	0,20

\*Temperatura de reacție 300° C; Compoziție debit alimentare: AIB 1,8 % vol, O<sub>2</sub> -3,1 % vol, N<sub>2</sub> și He în completare; Timp de contact = 1,5 g catalizator h/molg.

\*\* AMA-acid metacrilic, ACT-acetonă, PPE-propenă, CO<sub>x</sub>-oxid și dioxid de carbon



Alți autori consideră că vanadiul joacă pe de o parte un rol structural prin ieșirea lui din U.K. sub formă de  $\text{VO}^{2+}$ , care leagă U.K. și astfel stabilizează structura, iar pe de altă parte acționează ca un releu de transfer de electroni între U.K. [13].

Studii asupra comportării termice și a comportării catalitice a HPC cu V relevă formarea în solid a unor faze care corespund în principal:

- acidului sau sării anhidre;
- acidului sau sării în care vanadiul este situat în sfera exterioară sub formă de  $\text{VO}^{2+}$  sau  $\text{VO}_2^+$ , iar polianionii nu mai conțin vanadiu;
- produșilor de descompunere în formă slab cristalizată (dintre produșii de descompunere analiza difractometrică pune în evidență  $\text{MoO}_3$ ) [61,63].

Pentru dirijarea activității catalitice cu o anumită fază este necesară identificarea fazelor prezente în cursul procesului catalitic și cunoașterea contribuției acestora la transformarea reactanților, de aceea studiile recente asupra HPC abordează cu precădere aceste aspecte [39-41,60,61,63,65].

Din figura 3.20 [39] se observă că la temperaturi de peste 473 K proporția  $[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]^{4-}$ , ( $\text{PMo}_{11}\text{V}$ ), descrește rapid în beneficiul  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , ( $\text{PMo}_{12}$ ), iar în probele supuse tratamentului termic la 593 K un timp mai îndelungat apar mici cantități de  $[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$  ca rezultat al unor reacții în faza solidă.

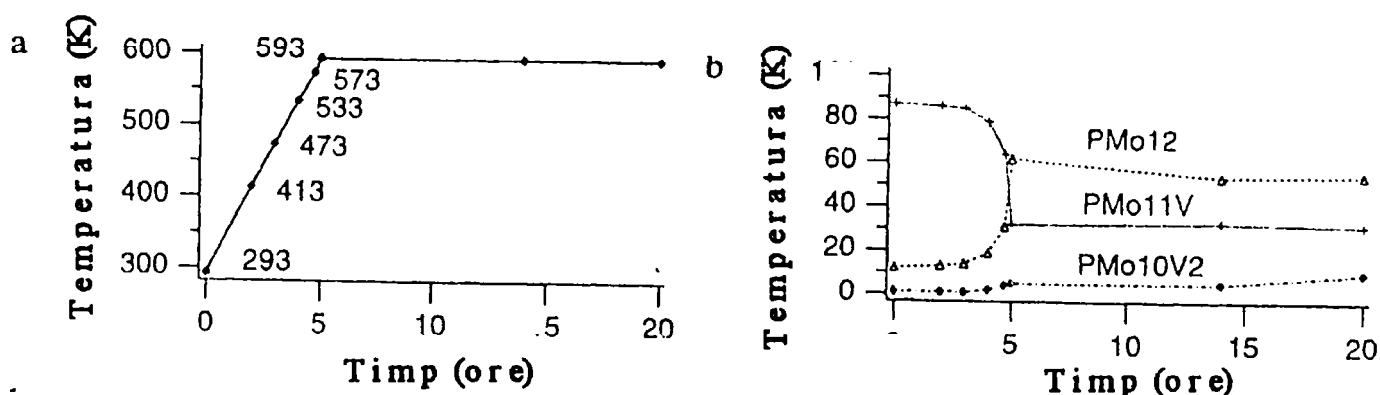


Figura 3.20. Compoziția moleculară a  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  în funcție de temperatură: a) graficul de temperatură al tratamentului termic în atmosferă de  $\text{N}_2$ ; b) compoziția moleculară determinată prin RMN- $\text{P}^{31}$

Existența a mai multor faze în catalizator în timpul procesului catalitic a fost dovedită prin analiza difractometrică „in situ” [61] așa cum rezultă din figura 3.21 în care: faza D este  $\text{H}(\text{VO}^{2+})\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , izomorfă cu  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , faza C este  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  anhidru, iar faza E este  $\text{MoO}_3$  nestoichiometric ortorombic.

Starea activă a HPVM este în legătură cu un amestec de acid în stare anhidră, sare de vanadil a HPM, U.K. descompuse în  $\text{MoO}_3$  nestoichiometric și alți compuși în stare amorfă. Inventarul fazelor se modifică permanent fără a atinge o stare staționară. Conversia AIB la AMA urmează întocmai evoluția descrescătoare a fazei D în timp.

Performanțele catalitice ale HPVM cu V inclus în U.K. sau în sfera exterioară a U.K., sunt foarte apropiate în reacția de ODH a AIBU la acid metacrilic, tabel 3.9 [13], așa cum era de așteptat, deoarece HPVM cu V inclus în U.K. în condițiile reacției trece în HPMV cu V în sfera exterioară și în faza aproape amorfă de oxizi (faza E).

Selectivitățile față de acidul metacrilic și față de propenă sunt în mod evident legate între ele. Otake și Onoda au arătat că formarea propenei și CO se produc pe centri acizi Brönsted [4], iar Haerberle și Emig au arătat că înlocuirea  $\text{H}^+$  cu  $\text{Cs}^+$  în heteropoliacizi duce la

eliminarea aproape totală a formării propenei și reducerea drastică a activității catalitice în urma neutralizării complete [56]. Studii ulterioare au confirmat această comportare catalitică, atât în cazul HPM și sărurilor lui [72], cât și al HPVM și sărurilor lui [64], așa cum rezultă din tabelul 3.10, și figura 3.22.

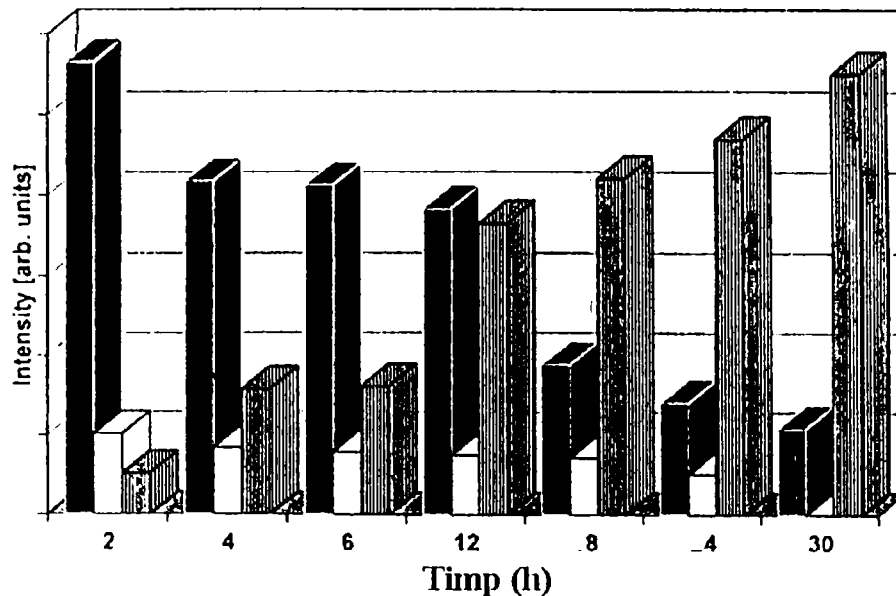


Figura 3.21. Evoluția fazelor în  $H_4PVMo_{11}O_{40}$  în condiții moderate de reacție (570 K; 50 mbar  $H_2O$ ; 1,05 VSLH). Înălțimea barelor denotă abundența fazelor respective: barele negre – faza D; barele cenușii – faza E; barele albe – faza C.

Tabel 3.9. Performanțele catalitice ale HPVM cu V inclus în U.K., respectiv V situat în sfera exterioară U.K.

Catalizator	Conversie,% vol*	Selectivitate pentru AMA,%	Selectivitate pentru ACT,%	Selectivitate pentru PPE, %
$H_4PMo_{11}VO_{40}$	91 %	66 %	17	16
$H(VO)PMo_{12}O_{40}$	86 %	69 %	18	12

\*Temperatura de reacție 320° C, Compoziție amestec reactant: AIB = 2,0 %,  $H_2O/AIB = 1,66$ ,  $O_2/AIB = 2,35$ ; Debit alimentare = 160 ml/min, timp de contact = 1,32 g catalizator · h/mol-g.

Rezultă că pentru o conversie catalitică mare, concomitent cu o selectivitate înaltă față de AMA în reacția de ODH a AIB, este necesară o aciditate redusă. Astfel, pentru sărurile de Cs ale HPM optimul de aciditate este situat între un conținut de Cs de 2-2,5, respectiv de 2,5-3 (un maxim ascuțit la 2,75) pentru sărurile de Cs ale HPVM.

Creșterea selectivității față de acetonă cu mărirea conținutului în Cs (vezi tabelul 3.10 și figura 3.22.) sugerează formarea acetonei pe centri bazici. Prezența propenei și acetonei pe aproape fiecare catalizator din clasa HPC susține ipoteza participării centrilor acizi și bazici, și că cea mai ridicată activitate catalitică în reacțiile de ODH se întâlnește la catalizatorii care posedă un echilibru al acestor centri. Rezultă de aici că eliminarea fie a centrilor acizi, fie celor bazici nu este avantajoasă, dar modificarea tăriei centrilor acizi, respectiv bazici poate întări efectele pozitive și reduce pe cele negative. Utilizarea unei perechi de cationi, ionul amoniu și cesiu poate să ofere soluția obținerii unor catalizatori cu număr și tărie potrivită a centrilor acizi și bazici.

O comportare mai aparte o au sărurile de amoniu sau amoniu și un alt cation din grupa B (K, Rb, Cs). Se afirmă că sărurile de  $NH_4^+$  și  $K^+$ , în special sarea de amoniu, au

performanțe catalitice comparabile cu ale celor mai buni heteropolcompuși cu V, așa cum rezultă din tabelul 3.11 [59], unde pe ultima poziție este HPC cu vanadiu.

Performanțele superioare ale sărurilor de amoniu, chiar la temperaturi la care sunt parțial descompuse, sunt explicate prin trecerea unor cationi de Mo, din U.K. descompuse, în poziții cationice între unități vecine nedescompuse și stabilizarea structurii Keggin în acest mod [60,71]. Aceiași autori observă că cele mai bune performanțe le au sărurile cu suprafețele specifice cele mai mici ceea ce confirmă că reacția de oxidehidrogenare a AIBU este de tipul în volum.

Tabel 3.10. Activitatea catalitică a HPM și sărurilor lui de  $\text{NH}_4^+$  și  $\text{Cs}^+$  în comparație cu  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  în reacția de oxidehidrogenare a AIBU [72].

Catalizator	Conversia* AIBU, % mol	Selectivități, % mol		
		AMA	PPE	ACT
$(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ **	29,6	0,9	99,1	0,0
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	69,7	40,1	23,2	36,7
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ **	62,5	49,3	13,2	35,8
$\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	22,3	39,3	9,9	50,7
$\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$				
x = 1,15	-	45,2	18,6	35,3
x = 1,53	-	46,3	14,0	37,1
x = 2,44	-	48,8	17,8	32,5
x = 2,59	-	41,5	14,8	42,9
x = 2,78	-	39,3	9,9	50,7
x = 2,82	-	10,4	10,0	79,6
x = 3,08	-	4,0	9,0	87,0

\* Temperatura de reacție = 300° C; Masa catalizator/Debit = 0,85 mg · min/ml.

\*\* Preparați prin precipitare cu carbonat de amoniu, respectiv cu carbonat de cesiu.

\*\*\* Preparați prin schimb cationic a protonilor din HPM cu  $\text{Cs}^+$ .

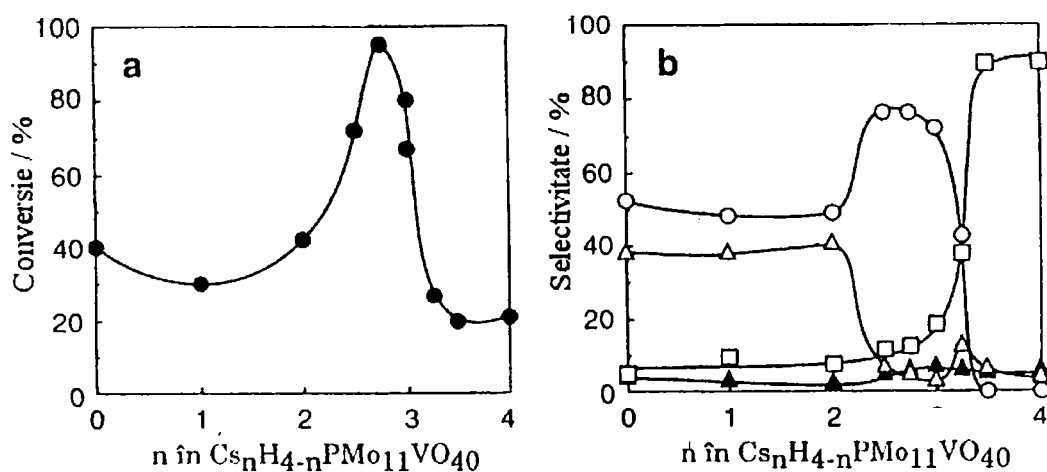


Fig.3.22. Efectul conținutului de Cs, n, în  $\text{Cs}_n\text{H}_{4-n}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  asupra activității catalitice: a) conversiei; b) selectivității în reacția de oxidehidrogenare a AIBU la 623 K: o-acid metacrilic; □ – acetonă; Δ - propenă; ▲ -  $\text{CO}_x$ .

Sărurile de amoniu prezintă similarități în selectivitate cu „părinții” acizi, ceea ce sugerează că, fie ionul amoniu, fie protonul îndeplinesc funcții similare în ODH acidului izobutiric la AMA, sau că numărul de (sau distribuția centrilor de diferite tării) protoni reziduali în sărurile de amoniu este suficient de apropiat de numărul de protoni din acizii respectivi [57].

Tabel 3.11. Activitatea catalitică a  $H_3PMo_{12}O_{40}$  și a unor săruri de amoniu și/sau potasiu în reacția de oxidehidrogenare a AIBU

Catalizator	Conversie, % vol.*	Selectivități, % vol.				
		AMA	ACT	PPE	AAC**	CO <sub>x</sub>
$H_3PMo_{12}O_{40}$	56	41	14	26	1	18
$(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$	72	70	13	5	1	12
$K_1(NH_4)_2PMo_{12}O_{40}$	55	49	9	6		33
$K_2(NH_4)_1PMo_{12}O_{40}$	75	70	14	8		8
$K_3PMo_{12}O_{40}$	66	57	10	6		25
$K_1(NH_4)_3PMo_{11}VO_{40}$	62	64	8	3		22

\*Temperatura de reacție = 260° C; Compoziție debit de alimentare: AIBU 2%, O<sub>2</sub> 20%, H<sub>2</sub>O 4%, timp de contact = 3,5 g · catalizator · h/mol – g.

\*\*AAC-acid acetic

În general când protonul din HPM sau HPVM este înlocuit cu un cation se produc câteva efecte: 1. O descreștere a acidității Brønsted a solidului, ceea ce afectează considerabil oxidehidrogenarea AIBU, deoarece propena, unul din produșii secundari importanți este rezultat al catalizei acide; 2. Apariția a noi proprietăți bazate pe natura cationului metalic, de exemplu noi proprietăți redox; 3. Modificări ale texturii solidului (suprafața specifică, porozitatea) și stabilității termice.

Studiile asupra influenței contracationului au cuprins și elemente din subgrupele sistemului periodic, în special pe cele cu proprietăți redox. Cea mai mare atenție s-a acordat cuprului [33,39,43,63] pe baza capacității cationului Cu<sup>2+</sup> de a se reduce și reoxida ușor. Utilizarea lui pleacă de la observația că în reacțiile de ODH etapa lentă poate fi fie reducerea catalizatorului, fie reoxidarea lui. În cazul HPC oxidarea se face cu O din rețea simultan cu reducerea cationilor M din U.K. și este urmată de reoxidarea cu O<sub>2</sub> din mediul de reacție [38]. Dacă reoxidarea se desfășoară cu viteză mai mică decât reducerea, se produce dezactivarea catalizatorului [56,62].

În figura 3.23 se prezintă performanțele catalizatorilor  $Cu_xH_{4-2x}PVMo_{11}O_{40}$  în funcție de conținutul în Cu, x. Cele mai bune rezultate le dau catalizatorii cu x = 0,5-0,7.

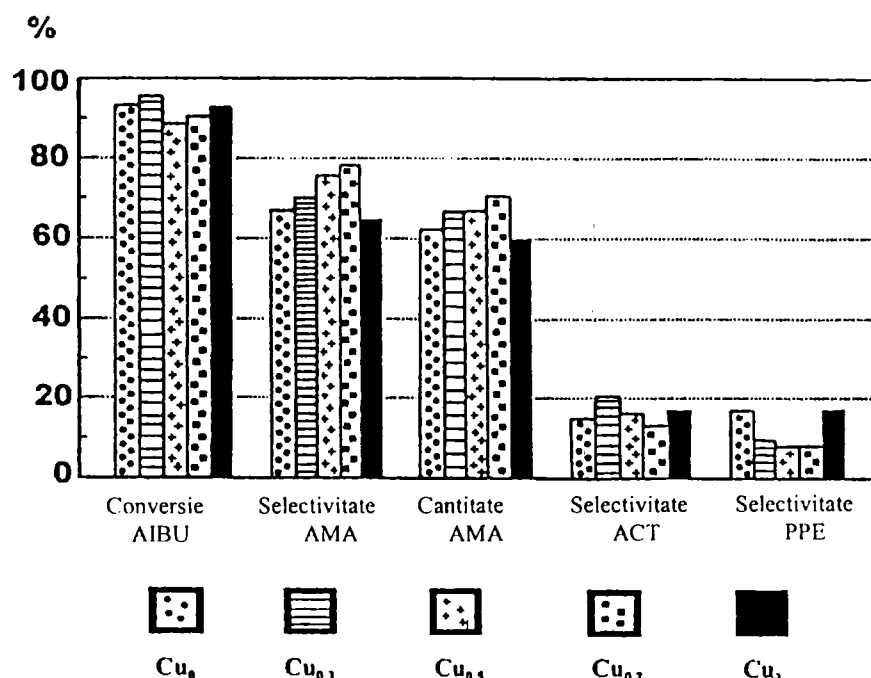


Fig.3.23. Performanțele catalitice (activitatea totală, selectivitățile și cantitățile de AMA) în reacția de oxidehidrogenare a AIBU pe  $Cu_xH_{4-2x}PVMo_{12}O_{40}$  după 3 zile de funcționare.

Alți autori susțin că efectul maxim asupra performanțelor catalitice se obține când suma cationilor  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{VO}^{2+}$  este mai mică de 1 și cei doi cationi sunt în cantități egale [63]. Cuprul menține U.K. complet oxidate și îmbunătățește sensibil selectivitatea pentru AMA, ceea ce unii cercetători explică printr-un efect sinergic rezultat din alăturarea celor 2 cationi,  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{VO}^{2+}$  [39,43,63], în comparație cu HPMV.

Alte elemente cu proprietăți redox, ca Fe și Ni, au fost testate, în special ca dopanți, în catalizatori pe bază de săruri de Cs ale HPM și HPVM în reacția de oxidare a hidrocarburilor alifaticе ușoare [20,50,52,53,54] la AMA și MTA (izobutanul), la acid acrilic (propanul), la etenă (etanul). Acești cationi ca și Cu asigură reoxidarea Mo, dar modifică și aciditatea, acțiunea lor fiind complexă și încă incomplet elucidată.

O influență considerabilă asupra performanțelor catalitice a HPC o are mediul de reacție și anume raportul între oxigen și reactant, respectiv apă și reactant. Oxigenul și apa sunt necesare pentru reoxidarea catalizatorului, respectiv pentru mărirea stabilității termice a catalizatorului. Apa are însă un rol complex participând la reoxidarea catalizatorului [44] și la desorbția produșilor de reacție [58].

Raportul optim  $\text{O}_2/\text{AIBU}$  este situat între 1 și 2/1, la fel raportul optim  $\text{H}_2\text{O}/\text{AIBU}$ . Mărirea raportului  $\text{O}_2/\text{AIBU}$  este benefică pentru activitatea catalitică, dar peste 2/1 nu se mai îmbunătățesc performanțele catalitice, întrucât se ajunge probabil la o viteză de reoxidare egală sau mai mare cu cea de reducere. Creșterea raportului  $\text{H}_2\text{O}/\text{AIBU}$  la început provoacă o creștere a selectivității față de AMA și reducere a cantităților de  $\text{CO}_x$ , dar creșterea peste 2/1 duce la reducerea activității catalitice, deoarece devine important efectul de blocare al centrilor activi de către apa adsorbită. Din acest motiv există un maxim al efectului pozitiv al conținutului de apă.

În figura 3.24 sunt reprezentate selectivitatea diferențială față de AMA ( $S_{\text{AMA}} = r_{\text{AMA}}/(r_{\text{AMA}} + r_{\text{ACT}} + r_{\text{pp}})$ ) și viteza de formare a AMA ( $r_{\text{AMA}}$ ) în funcție de variația compoziției amestecului de reacție.

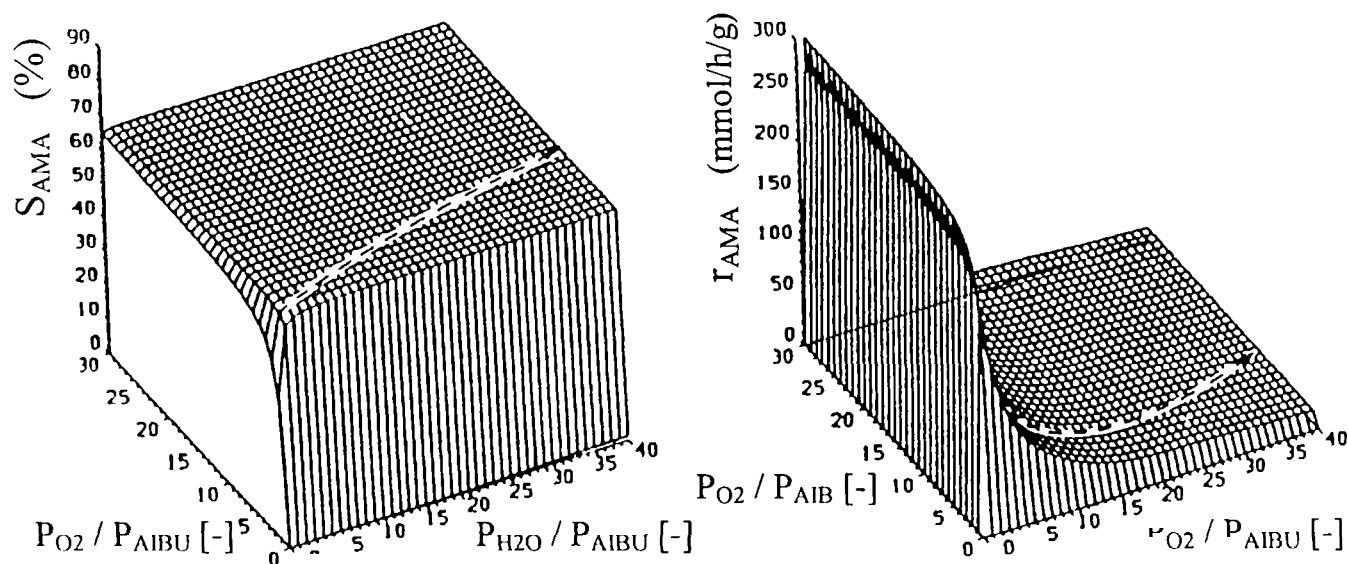


Figura 3.24. Selectivitatea diferențială,  $S_{\text{AMA}}$ ,  $r_{\text{AMA}}$  în funcție de principalele variabile de reacție (Temperatura de reacție =  $320^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{AIBU}} = 15000\text{ Pa}$ , reactor cu strat fix de catalizator).

### 3.7.6 Mecanismul de reacție al oxidării catalitice pe heteropolicompuși

#### Oxidarea $\text{CO}$ și $\text{H}_2$

Aceste reacții se desfășoară printr-un mecanism redox de tip Mars-Van Krevelen așa cum a fost demonstrat pentru sărurile alcaline de Ag și Ca ale HPM [4].

Viteza proceselor catalitice și stările de oxidare ale catalizatorului sunt în concordanță aproape cantitativă cu cele determinate pentru procesele de reducere-reoxidare ale catalizatorilor. Această comportare catalitică confirmă participarea exclusivă a oxigenului din rețea la oxidarea catalitică. Dependența vitezelor de reacție a celor două reacții de suprafețele specifice este foarte diferită, în acord cu observațiile asupra vitezelor proceselor de reducere a catalizatorilor, așa cum se observă în figura 3.25 [4]:

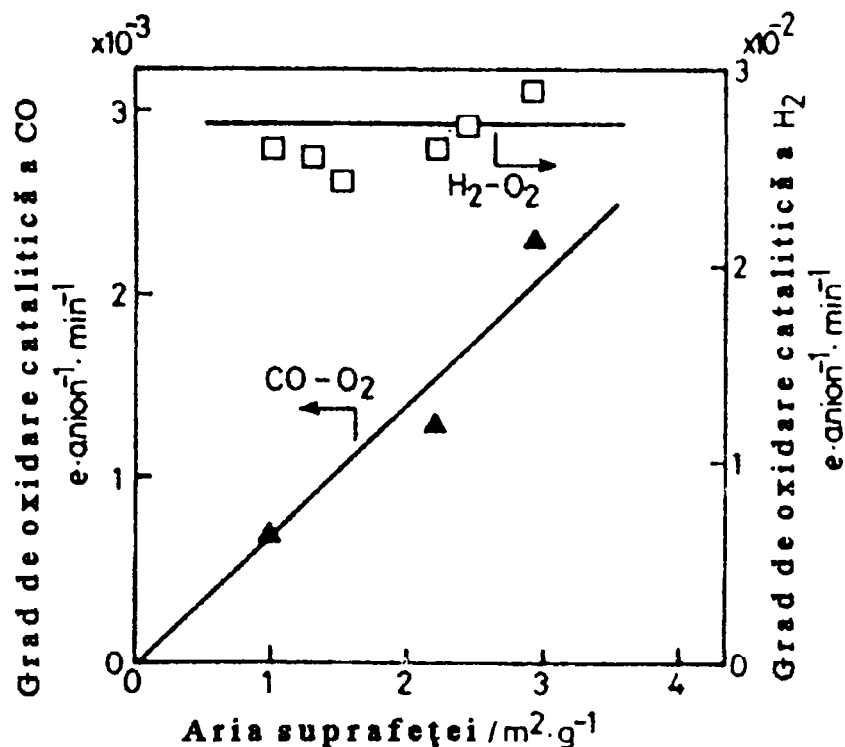
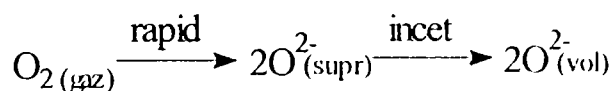


Figura 3.25. Vitezele oxidării catalitice ale H<sub>2</sub> și CO pe Na<sub>2</sub>HPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> la 350° C în funcție de suprafața specifică după utilizarea în reacție. Punctele aparțin la probe din loturi diferite și cu tratamente preliminare diferite.

Deși există o diferență de un ordin de mărime între reactivitățile față de H<sub>2</sub> și CO, corelarea între vitezele reducerii stoichiometrice și oxidării catalitice este bună. Este evident că la această temperatură oxidarea catalitică a H<sub>2</sub> este “tipul în volum”, iar oxidarea catalitică a CO este “tipul de suprafață”.

Mecanismul reducerii catalitice este identic cu cel al reducerii catalizatorului prezentat în figura 3.18 și este descris de relațiile (3.9) – (3.11).

Reoxidarea se produce conform modelului redat în schema următoare:



Probabil prezența oxigenului în mediul de reacție împiedică transformarea speciei II în III conform relației (3.10) și ca urmare specia II predomină în stare staționară [73]. Etapa determinantă de viteză în cazul oxidării catalitice a H<sub>2</sub> este reducerea catalizatorului, în timp ce la oxidarea CO este transportul O<sup>2-</sup> din volum la suprafață.

#### Oxidehidrogenarea izobutiraldehidei și acidului izobutiric

Pe baza studiului reacției de ODH a izobutiraldehidei (IBAL) prin variația în trepte a concentrației reactanților, Müller și Hofmann au propus în 1987 un mecanism în care au

presupus că adsorbția acetonei este reversibilă și este descrisă de o izotermă de tip Langmuir [66]. Deasemenea, ei susțin că reacția de oxidare a IBAL la MTA poate fi caracterizată de un mecanism Eley-Rideal. Se sugerează că viteza procesului este de ordinul 1 față de izobutiraldehidă și de concentrația oxigenului în solid. Dependența concentrației oxigenului în faza solidă de temperatură s-a constatat că este neglijabilă, deci oxigenul implicat este cel aparținând rețelei cristaline. Conform acestui mecanism prezentat în figura 3.26, produșii de reacție sunt AMA, MTA și ACT.

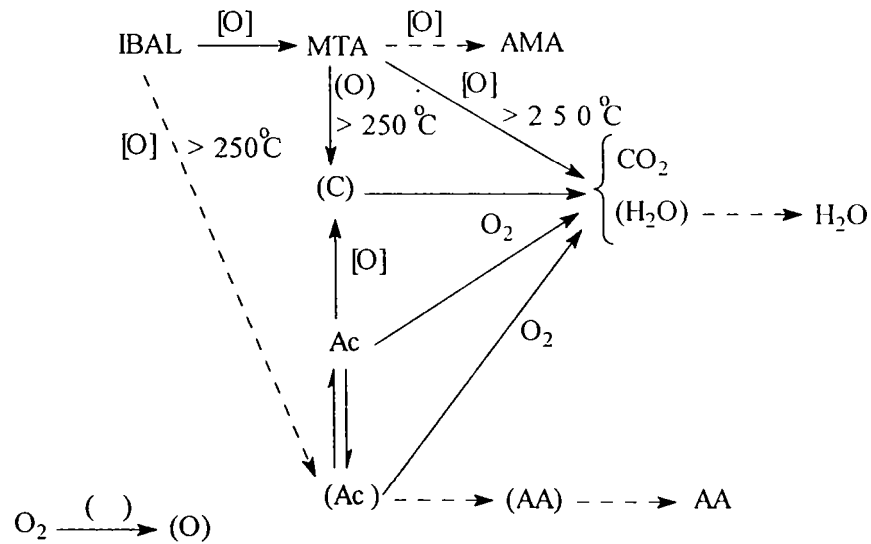


Figura 3.26. Mecanism de reacție al oxidării izobutiraldehidei propus de Müller și Hofmann: IBAL: Izobutiraldehidă; MTA- Metacroleină; AMA- Acid metacrilic; Ac- Acetonă; AA-acid acetic

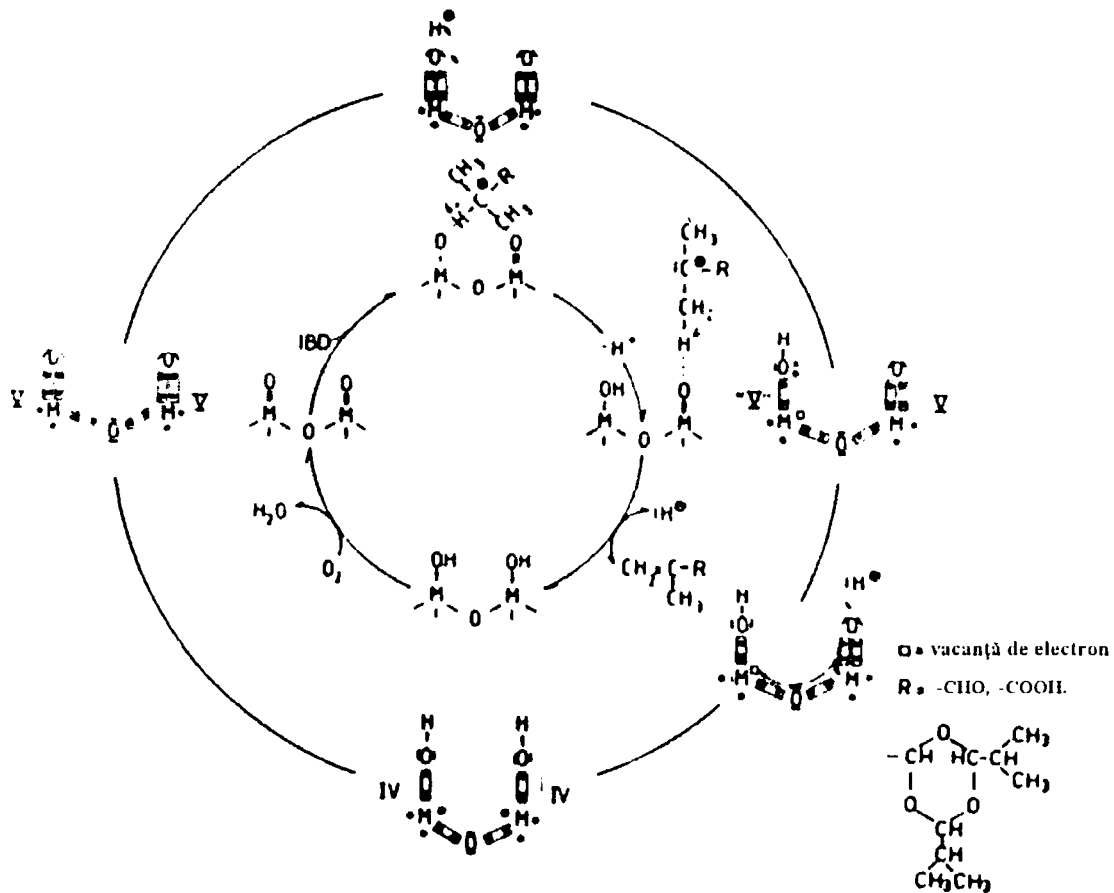


Figura 3.27. Mecanism propus de Kürzinger, Emig și Hofmann pentru oxidehidrogenarea IBAL(IBM) sau AIBU pe HPV<sub>2</sub>M

K.Kürzinger și H.Hofmann [55] propun pentru oxidarea IBAL un mecanism asemănător cu cel propus de Otake și Onoda pentru oxidehidrogenarea AIBU. Mecanismul prezentat în figura 3.27 include și observația că la temperaturi sub 200° C pe catalizator se produce trimerizarea IBAL și astfel este protejată gruparea carbonilică, producându-se doar reacția de dehidrogenare oxidativă cu trecerea IBAL în MTA.

Investigațiile prin metoda reacției în pulsuri pe catalizator HPV<sub>2</sub>M au arătat că există un optim al selectivității față de MTA, respectiv AMA, în funcție de temperatură, la oxidehidrogenarea IBAL sau AIBU [55].

Astfel, la ODH izobutiraldehidei maximul selectivității față de MTA este situat la cca. 205 - 210° C, iar maximul față de AMA la cca. 255 - 260° C, figura 3.28. La temperaturi de peste 225° C cresc cantitățile de produși de oxidare înaintată, ca de exemplu CO<sub>x</sub>, iar AIBU nu mai apare printre produșii de reacție, probabil în urma transformării lui în AMA.

În cazul ODH acidului izobutiric maximul selectivității față de AMA este situat la cca. 250° C, iar această selectivitate descrește sensibil dacă gazul purtător este înlocuit cu aer, în schimb crește randamentul în acetonă (figura 3.29). În plus, este de remarcat scăderea randamentului în acetonă cu creșterea temperaturii, concomitent cu creșterea randamentelor în propenă și acid acetic până la 300°C, după care încep să scadă. În mod similar ca la ODH izobutiraldehidei, descreșterea randamentelor în produși de oxidare parțială este însoțită de creșterea randamentelor în produși de oxidare înaintată.

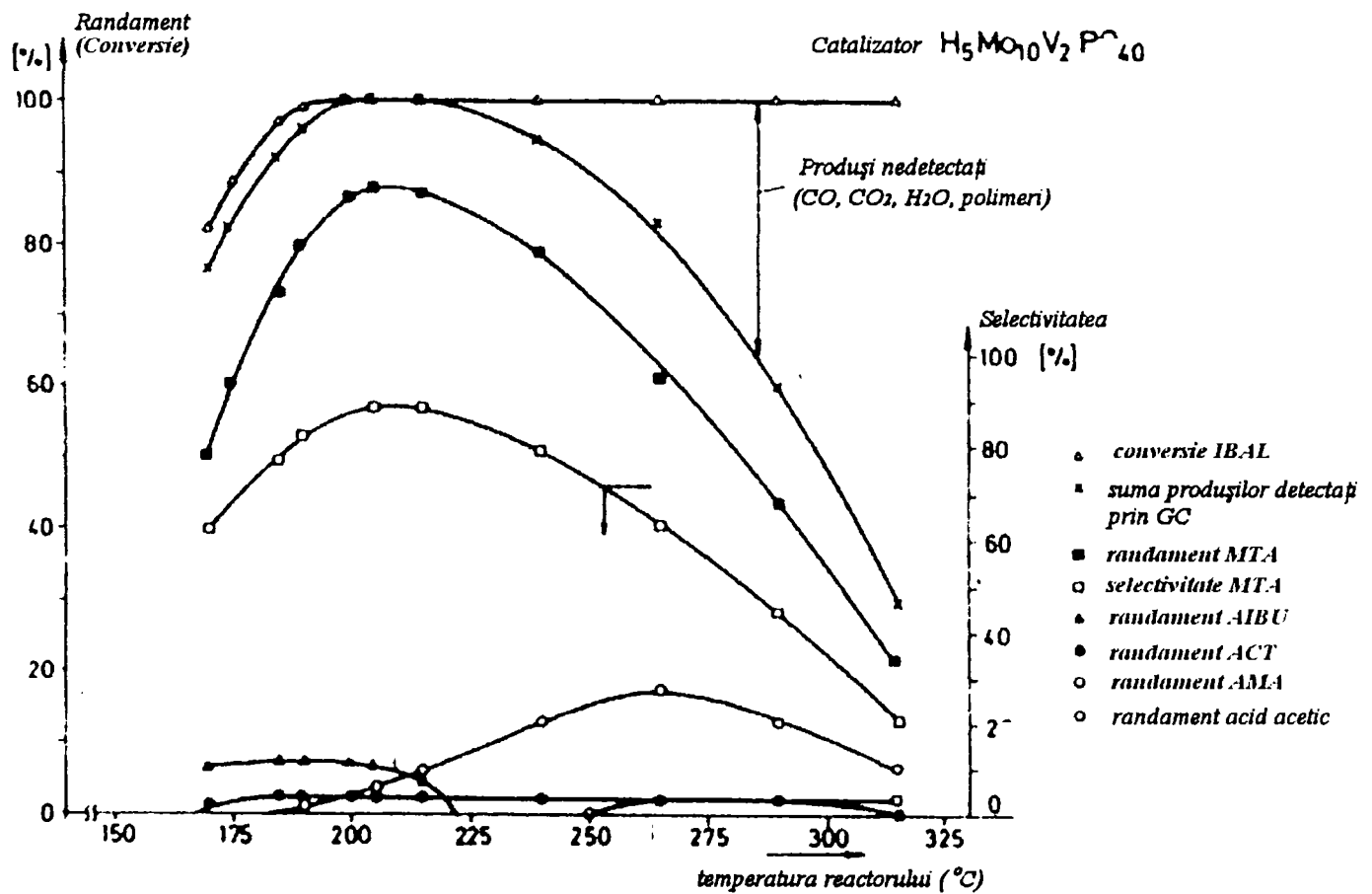


Figura 3.28. Conversia, selectivitatea (sau randamentul) în reacția de oxidehidrogenare a izobutiraldehidei (IBAL) (gaz purtător N<sub>2</sub>) debit = 30 ml/min, volum puls = 0,5 μL IBAL): MTA-metacroleină, AIBU-acid izobutiric, AMA-acid metacrilic



Cantitățile mai mici de produși secundari de reacție, ca acetona, acidul acetic și propena, formate la ODH izobutiraldehidei față de ODH acidului izobutiric sunt explicate prin trimerizarea IBAL, ceea ce blochează practic reacția de oxidare a grupării carbonil și formarea mai departe a acetonei, acidului acetic sau propenei conform mecanismelor descrise anterior [55].

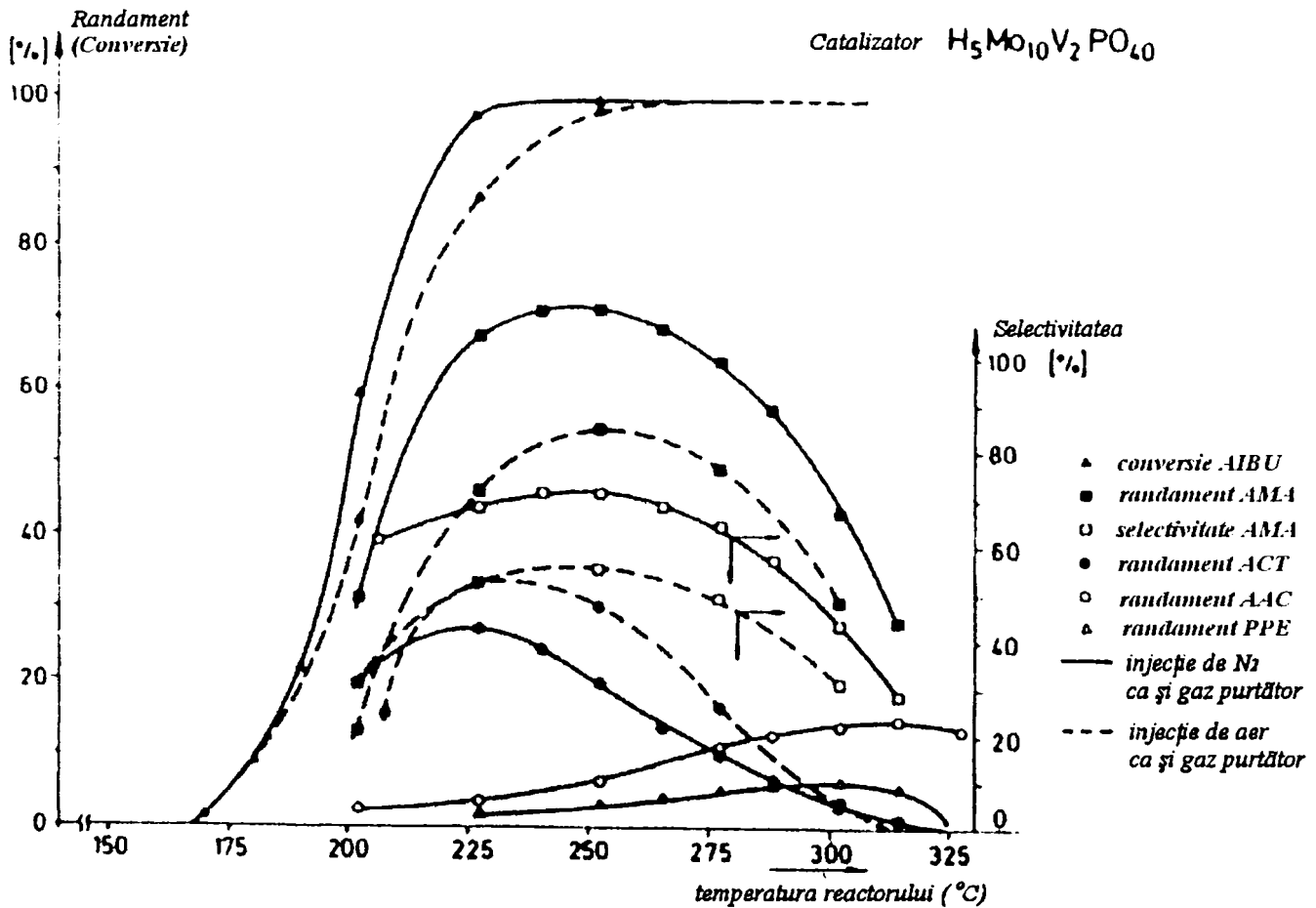


Figura 3.29. Conversia, selectivitatea (sau randamentul) în reacția de oxidehidrogenare a acidului izobutiric (AIBU) (gaz purtător  $N_2$ , debit=30 ml/min, volum puls=0,6  $\mu$ L AIBU).

Reacția de dehidrogenare oxidativă pe catalizator HPC este favorizată de prezența grupării  $\alpha$  – metil, deoarece s-a observat că acești catalizatori nu sunt eficienți în ODH acidului propionic [4].

Dehidrogenarea oxidativă a AIBU se presupune că poate decurge printr-un intermediar comun pentru reacțiile de formare a ACT și AMA pe baza raportului ACT/AMA și selectivității față de PPE [34,38]. Există două variante ale acestui mecanism, prima elaborată de Otake și Onoda care se bazează pe ruperea heterolitică a legăturilor, iar a doua variantă propusă de Akimoto și colaboratorii care se bazează pe ruperea homolitică a legăturilor, ca în cazul oxidării alilice. Mecanismul este redat în figura 3.30 și cuprinde ca etape principale: adsorbția AIBU, descompunerea AIBU adsorbit la PPE, CO și  $H_2O$  pe centri acizi Brönsted și formarea unui intermediar – In care trece în ACT dacă se adaugă un oxigen al rețelei la atomul de carbon,  $C^*$ , sau AMA printr-o a doua dehidrogenare cu oxigen din rețea [34].

Se observă în acest caz o acțiune competitivă a centrilor acizi Brönsted cu centrul de oxidare dehidrogenativă, în contrast cu ODH metacroleinei unde există o cooperare între cele două funcții ale catalizatorului [36].

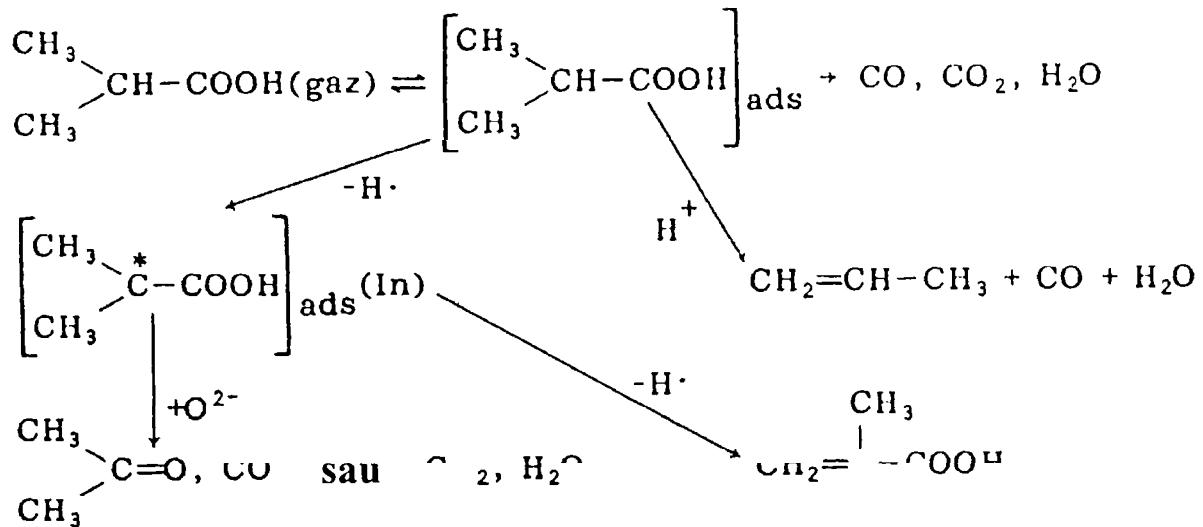


Figura 3.30. Schema de reacție pentru dehidrogenarea oxidativă a AIBU prin mecanism homolitic.

### 3.7.7 Cinetica reacțiilor de oxidare pe heteropolicompuși

Oxidarea CO, H<sub>2</sub>, oxidarea dehidrogenativă a unor substanțe organice ca IBAL și AIBU sunt reacții redox care se încadrează în modelul dezvoltat de Mars-van Krevelen pentru oxidarea unor hidrocarburi aromatice și a SO<sub>2</sub> pe catalizatori conținând oxizi de vanadiu.

Modelul redox presupune participarea oxigenului din rețea sau a oxigenului chemosorbit la reacția de oxidare și reoxidarea catalizatorului cu oxigen din faza gazoasă conform relațiilor [74]:



Modelul matematic elaborat de Mars von Krevelen presupune că viteza de oxidare a reactantului este proporțională cu fracția centrilor activi în stare oxidată și cu presiunea parțială a hidrocarburi:

$$r = kP_{\text{HC}}(1 - \theta) = \frac{k^*}{\beta} P_{\text{O}_2}^n \theta, \quad (3.19)$$

unde semnificația simbolurilor literare este: r – viteza de reacție, k – constanta de viteză a reacției de oxidare a hidrocarburi, k\* – constanta de viteză a reacției de reoxidare a catalizatorului, P<sub>HC</sub> – presiunea parțială a hidrocarburi, θ – fracția centrilor activi în stare redusă, β – moli O<sub>2</sub> consumați per mol de hidrocarbură reacționată, P<sub>O<sub>2</sub></sub> – presiunea parțială a oxigenului.

Această ecuație este valabilă în stare staționară când consumul de oxigen din rețeaua catalizatorului este egal cu oxigenul preluat în rețea din faza gazoasă. Consumul de oxigen din rețea generează vacanțe de oxigen, iar procesul de reoxidare al catalizatorului înseamnă completarea acestor vacanțe.

Din ecuația (3.19) se deduce formula pentru calculul θ:

$$\theta = \frac{kP_{HC}}{kP_{HC} + (k^*/\beta)P_{O_2}^n} \quad (3.20)$$

care prin introducere în ecuația 3.19, egalitatea a doua, dă următoarea relație pentru viteza de reacție:

$$r = \frac{1}{\left(\beta/k^*P_{O_2}^n\right) + (1/kP_{HC})} \quad (3.21)$$

Dacă viteza de reoxidare este mult mai mare decât cea de oxidare,  $k^*/\beta \gg k$ , pentru  $n=1$ , atunci viteza procesului de oxidare este proporțională cu concentrația (presiunea parțială) a hidrocarburii:

$$r = k P_{HC} \quad (3.22)$$

Modelul redox poate fi verificat prin metoda reacției în pulsuri periodice, prin această metodă se introduc alternativ reactantul și oxigenul și fiecare etapă este analizată separat, ca în figura 3.31 [75].

Modelul matematic poate fi dedus presupunând că procesul decurge printr-un mecanism de oxidare-reducere:

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_r \theta P_r \quad (3.23)$$

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_{ox} (1 - \theta) P_{ox} \quad (3.24)$$

unde  $k_r$ ,  $k_{ox}$  sunt constantele de viteză ale proceselor de reducere, respectiv reoxidare a catalizatorului,  $\theta$  - fracția centrilor activi în stare oxidată,  $t$  este timpul, iar  $P_r$  și  $P_{ox}$  sunt presiunile parțiale ale reactantului, respectiv oxigenului. Când pulsurile din ambele procese conțin cantități egale de reactant, cantitatea de produs oxidat  $M$  per puls este dată de relația:

$$M = (\theta_{ox} - \theta_r) 2t_p \quad (3.26)$$

unde  $\theta_{ox}$  și  $\theta_r$  sunt fracțiile inițiale ale centrilor activi în stare oxidată și redusă pentru pulsul reducător, respectiv pulsul oxidant, iar  $t_p$  este durată unui puls.

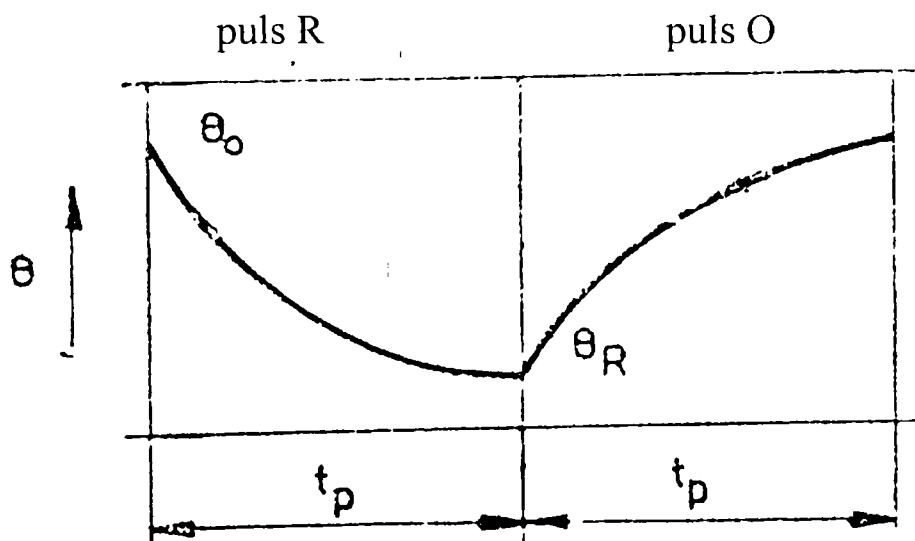


Figura 3.31. Dependența concentrației oxigenului pe suprafață în funcție de timp

pe durata unui puls de reactant, respectiv de oxigen.

Prin integrarea ecuațiilor (3.23) și (3.24) în raport de  $\theta$  și înlocuirea  $\theta_{ox}$  și  $\theta_r$  din ecuația (3.26) se obține expresia:

$$M = \frac{[1 - \exp(-k_{ox} P_{ox} t_p)] [1 - \exp(-k_r P_r t_p)]}{2t_p \{1 - \exp[-(k_{ox} P_{ox} + k_r P_r) t_p]\}} \quad (3.27)$$

Când  $t_p$  tinde spre zero, ecuația 3.27 devine:

$$\lim_{t_p \rightarrow 0} M = \frac{k_{ox} \frac{P_{ox}}{2} \frac{P_r}{2}}{k_{ox} \frac{P_{ox}}{2} + k_r \frac{P_r}{2}} \quad (3.28)$$

analogă cu ecuația 3.21, pentru  $n = 1$ , dacă

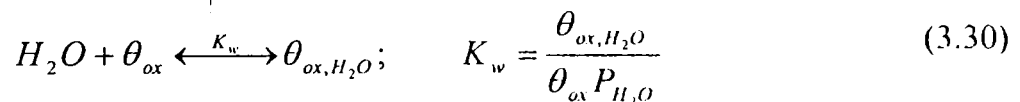
$$r = \frac{1}{\beta / k * P_{O_2} + 1 / k P_{HC}} = \frac{(k * / \beta) k P_{HC}}{(k * / \beta) P_{O_2} + k P_{HC}} \quad (3.29)$$

$P_{O_2}$  și  $P_{HC}$  sunt înlocuite cu presiunile normalizate  $P_{O_2}/2$  și  $P_r/2$  (presiunile normalizate = presiunile parțiale din metoda în flux continuu de reactant înmulțite cu  $t_p/2t_p$ ).

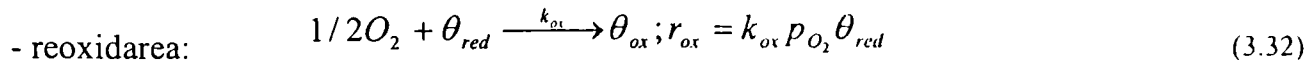
Se poate deci concluziona că rezultatele obținute prin tehnica reacției în pulsuri periodice sunt identice cu acelea obținute în sistem dinamic cu condiția normalizării presiunilor parțiale și extrapolării duratei pulsului la zero [75].

Pe baza mecanismului propus de Akimoto și colaboratorii, prezentat în figura 3.30, O.Watzenberger și G.Emig [58] au elaborat un model cinetic care ia în considerare efectul inhibitor al vaporilor de apă asupra adsorbției AIBU conform relațiilor următoare:

- echilibrul de adsorbție al  $H_2O$ :



- formarea produșilor de reacție:



Se presupune că echilibrul de adsorbție al apei este stabilit, deci  $d(\theta_{ox, H_2O})/dt = 0$  și că în condiții staționare viteza de formare a produșilor ( $r_{prod} = r_{red}$ ) este egală cu viteza de completare a oxigenului consumat ( $r_{ox}$ ). Deasemenea se presupune că numărul de centri activi rămâne constant ( $\theta_{ox} + \theta_{red} + \theta_{ox, H_2O} = 1$ ).

În aceste condiții se obține ecuația:

$$r_{prod} = \frac{k_{ox,i} P_{O_2} k_{red,i} P_{AIB}}{k_{ox,i} P_{O_2} (1 + k_{w,i} P_{H_2O}) + k_{red,i} P_{AIB}} \quad (3.33)$$

Pentru cei 3 produși de reacție, AMA, ACT și PPE, această ecuație conduce la ecuații ale vitezelor de reacție cu câte trei parametri cinetici fiecare.

Pentru simplificarea ecuațiilor se poate presupune că valoarea  $k_{w,i}$  este aceeași în toate situațiile, pentru că adsorbția competitivă a apei influențează formarea fiecărui produs în același mod. Analiza de regresie, cu o singură valoare a  $k_w$  pentru toate cele 3 ecuații, dă ca rezultat  $k_w = 1,97 \cdot 10^{-4}$  care fitează foarte bine datele experimentale.

Determinarea ordinului de reacție s-a făcut cu ajutorul unui model de discriminare prin analiza de regresie ajungându-se la concluzia că datele experimentale sunt cel mai bine descrise de ordine de reacție egale cu 1 pentru presiunile parțiale ale AIBU,  $O_2$  și  $H_2O$ . Pe baza observațiilor că propena se formează pe centri acizi Brønsted, iar centrii de oxidare nu sunt implicați direct în formarea propenei și a calculelor care arată o relație de proporționalitate între propenă și presiunea parțială a AIB, deasemenea că formarea propenei este inhibată de apă în același mod ca și AMA, respectiv ACT, a rezultat următorul set de ecuații:

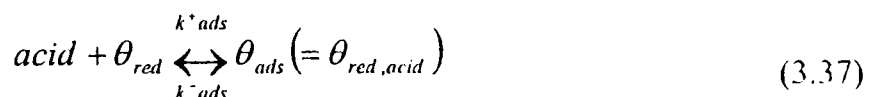
$$r_{AMA} = \frac{k_{ox,AMA} P_{O_2} k_{red,AMA} P_{AIB}}{k_{ox,AMA} P_{O_2} (1 + k_w P_{H_2O}) + k_{red,AMA} P_{AIB}} \quad (3.34)$$

$$r_{ACT} = \frac{k_{ox,ACT} P_{O_2} k_{red,ACT} P_{AIB}}{k_{ox,ACT} P_{O_2} (1 + k_w P_{H_2O}) + k_{red,ACT} P_{AIB}} \quad (3.35)$$

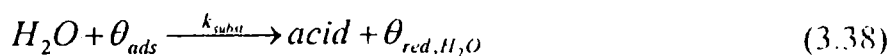
$$r_{PPE} = \frac{k_{PPE} P_{AIB}}{1 + K_w P_{H_2O}} \quad (3.36)$$

În timpul reacției este consumat oxigenul rețelei și în consecință catalizatorul va conține două tipuri diferite de centri activi: centri activi reduși (una sau mai multe vacanțe de  $O^2$ ) și centri activi oxidați. Numărul centrilor activi reduși este mai mare la rapoarte mai mici  $O_2/AIB$ . În acest caz AIB și AMA se vor adsorbi pe acești centri reduși și va fi blocată reoxidarea lor cu rezultatul imediat al scăderii activității catalitice. Introducerea apei provoacă desorbția acizilor adsorbiți și restabilirea activității catalitice conform reacțiilor:

adsorbție și desorbție:



desorbție datorită apei:



În condiții staționare fracția de centri activi ocupați este constantă, iar viteza procesului de desorbție indus de apă ( $r_{subst}$ ) este mult mai mare decât viteza procesului de autodesorbție ( $r_{ads}$ ). De aceea, fracția de centri activi este:

$$\theta_{activ} \cong \frac{\theta_{red}}{\theta_{red} + \theta_{ads}} = \frac{1}{1 + \frac{K_{ads} P_{acid}}{1 + P_{H_2O}}}; K = \frac{k^+_{ads}}{k_{subst}} \quad (3.39)$$

Înlocuirea  $P_{acid}(P_{AIB} + P_{AMA})$  cu  $P_{AIB}$  nu modifică rezultatele calcului, dar simplifică relațiile de calcul a vitezelor de formare. Astfel, în final se obțin relațiile:

$$r_{AMA} = \frac{k_{ox,AMA} P_{O_2} k_{red,AMA} P_{AIB}}{k_{ox,AMA} P_{O_2} (1 + K_w P_{H_2O}) + k_{red,AMA} P_{AIB}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{K_{ads} P_{AIB}}{1 + P_{H_2O}}} \quad (3.40)$$

$$r_{ACE} = \frac{k_{ox,ACT} P_{O_2} k_{red,ACT} P_{AIB}}{k_{ox,ACT} P_{O_2} (1 + K_w P_{H_2O}) + k_{red,ACT} P_{AIB}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{K_{red} P_{H_2O}}{1 + P_{H_2O}}} \quad (3.41)$$

$$r_{PPE} = \frac{k_{PPE} P_{AIB}}{1 + K_w P_{H_2O}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{K_{red} P_{H_2O}}{1 + P_{H_2O}}} \quad (3.42)$$

care descriu cinetica reacțiilor de formare a produșilor de reacție importanți.

Pentru oxidehidrogenarea IBAL literatura studiată nu furnizează un model cinetic.

Viteza oxidării catalitice a  $H_2$  la  $350^\circ C$  în cazul sărurilor de Cs variază în următoarea ordine:

$$HPM > Cs_{2,85}PM > Cs_1PM > Cs_2PM > Cs_3PM \quad (3.43)$$

iar în cazul sărurilor de Na ordinea este următoarea:

$$HPM > NaPM > Na_2PM > Na_{2,85}PM > Na_3PM \quad (3.44)$$

așa cum se poate observa și în figura 3.32

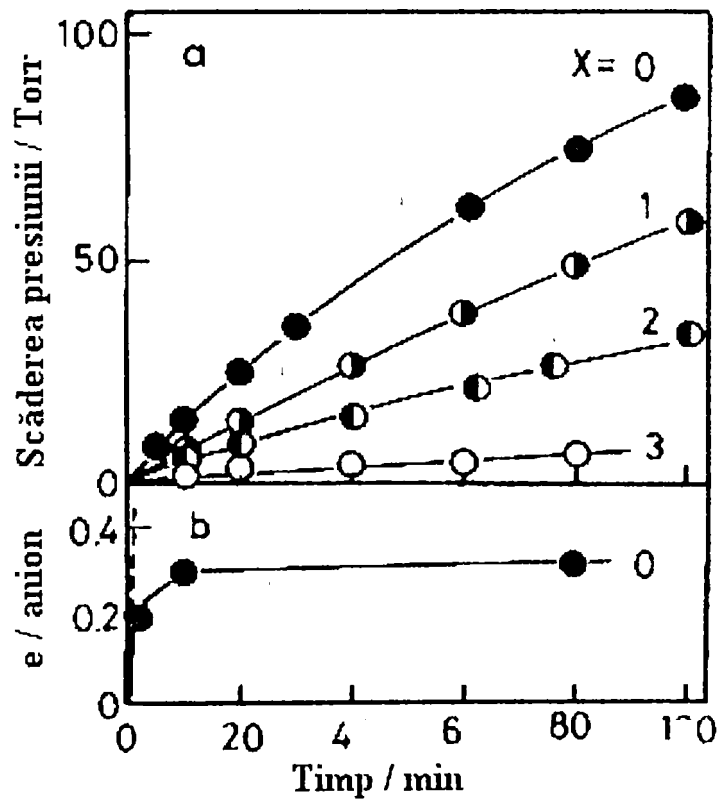


Figura 3.32. Descreșterea presiunii amestecului  $H_2-O_2$  și reducerea catalizatorului la oxidarea catalitică a  $H_2$  peste  $Na_3H_{3-x}PMo_{12}O_{40}$  la  $350^\circ C$  (sistem închis cu recirculare). Linia întreruptă: reducerea cu  $H_2$

Reducerea catalitică este mai lentă și se oprește la cca. 0,3 e/U.K. Rezultatele unor cicluri repetate au fost identice, ceea ce arată că nu s-a produs dezactivarea catalizatorului. Expresia dedusă pentru viteza de reacție este [73].

$$r_{\text{ox-H}_2} = P_{\text{H}_2}^{0.7-1.0} P_{\text{O}_2}^{0-0.3} \quad (3.45)$$

Reprezentarea grafică a vitezelor de reducere, respectiv de reoxidare, a catalizatorilor HPC, funcție de gradul de reducere (la 350° C) furnizează curbe de genul celor din figura 3.33

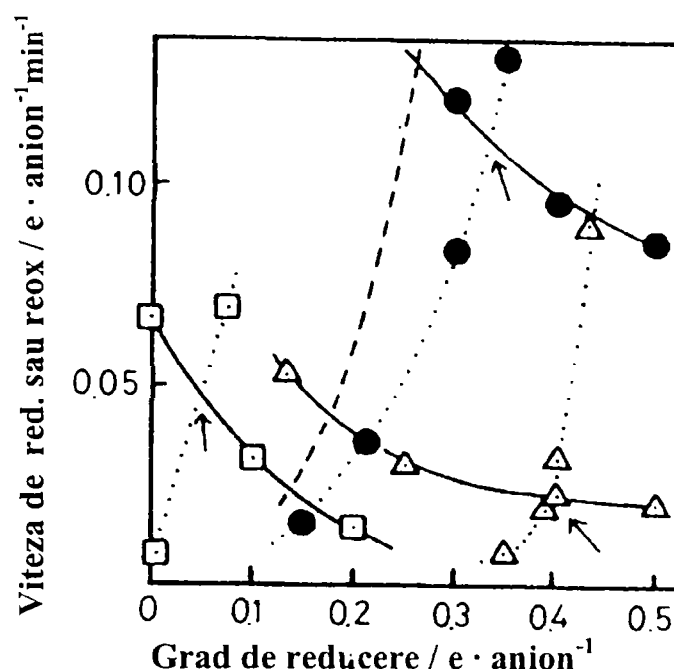


Figura 3.33. Vitezele de reducere și reoxidare ale HPC funcție de gradul de reducere (la 350° C) ●, Δ reprezintă cicluri redox ale reducerii HPM, respectiv Na<sub>2</sub>HPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> cu 0,5 e/U.K.; □ reprezintă cicluri redox ale reducerii Cs<sub>2,85</sub>PM cu 1 e/U.K. Liniile pline: viteza reducerii; Liniile punctate: viteza reoxidării; Liniile întrerupte: viteza reoxidării după pre-reducerea HPM cu 0,3 e/U.K.

S-a constatat că vitezele la punctele de încrucișare a curbelor care unesc punctele reprezentând vitezele reducerii, cu cele care unesc punctele reprezentând vitezele reoxidării sunt chiar vitezele procesului catalitic de oxidare a H<sub>2</sub>, așa cum rezultă din tabelul 3.12 [73].

Tabel 3.12. Viteza oxidării catalitice a H<sub>2</sub> și gradul de reducere în stare staționară

	HPM	NaPM	Na <sub>2</sub> PM	Na <sub>3</sub> PM	Cs <sub>2,85</sub> PM	Cs <sub>3</sub> PM
r(cat) <sup>a</sup>	0,13	0,054	0,026	0,0043	0,053	0,011
r=r(H <sub>2</sub> )=r(O <sub>2</sub> ) <sup>a</sup>	0,11	0,045	0,018	0,0035	0,048	0,019
Gradul de reducere, obs.	0,30	0,22	-	-	-	0,05
e/U.K. calc.	0,33	0,25	0,40	0,15	0,04	0,05

a. e · anion<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>

### 3.7.8 Dezactivarea catalizatorilor HPC în reacții de oxidare

Dezactivarea relativ rapidă a catalizatorilor de tip HPC utilizați în reacții de oxidare este problema principală care împiedică utilizarea lor industrială. De aceea studiul mecanismului dezactivării are la bază nu doar un interes științific, ci și un interes economic, în scopul găsirii unor soluții de stabilizare a activității catalitice.

În principal există două tipuri de dezactivare, o dezactivare reversibilă datorită schimbărilor în starea de oxidare și alta ireversibilă, care se produce într-un timp mai lung, datorită pierderii de molibden [56].

Primul tip de dezactivare a fost observat pentru catalizatori HPC cu diverse compoziții [33,34,38,76]. Această dezactivare care apare repede poate fi descrisă de o ecuație exponențială de tipul:

$$a = a_r + a_0 e^{-bt} \quad (3.46)$$

unde  $a_r$  este activitatea catalitică "reziduală" după descreșterea rapidă, iar "a" este activitatea globală, presupunându-se un model cinetic de ordin pseudo-unu. Viteza de reacție la început scade exponențial cu timpul de reacție până la apropierea valorii "a" de valoarea  $a_r$ , după care scăderea devine lineară. Acest domeniu de scădere lineară corespunde dezactivării ireversibile [56].

Primul tip de dezactivare poate fi eliminat prin reoxidare cu  $O_2$ , dar pentru a se atinge activitatea inițială este necesară prezența apei alături de oxigen [62]. Dezactivarea este și rezultatul distrugerii structurii cristaline de tip Keggin, iar apa joacă un rol important în limitarea procesului de descompunere a U.K. și de reconstrucție a structurii [12,61]. Pe baza acestei observații s-a încercat un procedeu în două trepte; în prima treaptă are loc reducerea catalizatorului, iar în a doua reoxidarea catalizatorului. Chiar în aceste condiții care reproduc starea inițială de oxidare a catalizatorului, s-a observat după un număr de cicluri o scădere a activității catalitice care este ireversibilă [62]. Studiile efectuate arată că dezactivarea ireversibilă, de durată lungă, se datorează în principal pierderii de molibden sub formă de diverse specii în stare gazoasă [43,56]. Astfel, se știe că  $MoO_3$ :

- sublimează la temperaturi înalte, deci are o presiune de vapori relativ mare;
- formează cu CO în anumite condiții  $Mo(CO)_6$  în stare gazoasă;
- devine mai volatil în prezența  $H_2O$ ;
- din catalizatorul Fe-Mo-O se pierde în timpul oxidării metanolului.

Pierderea de Mo din catalizatorul Fe-Mo-O la oxidarea metanolului este cauza majoră a dezactivării acestui catalizator [77-79]. Conținutul de  $MoO_3$  liber scade puternic în catalizatorul situat în zona "fierbinte" a țevilor reactorului, acolo unde se produce reacția de oxidare și se depune pe catalizatorul cu temperatură mai redusă sau formează în zonele reci ale instalației depozite sub formă de "whiskers". Zona de reacție se mută pe lungimea tubului, în sensul deplasării reactanților pe măsura dezactivării catalizatorului [80].

Pe baza datelor de literatură și a experimentelor efectuate presiunile parțiale ale speciilor de Mo în faza gazoasă au valorile date în tabelul 3.13.

Tabel 3.13. Presiunile parțiale ale compușilor volatili conținând Mo în faza gazoasă<sup>d</sup>

Sursa de molibden, condițiile de lucru, observații	$P_{Mo}(Pa)$
Volatilizarea din catalizatorul HPV <sub>2</sub> M în condiții experimentale [56] <sup>b</sup>	0,05-0,39
Sublimarea $MoO_3$ , calculat [*]	$2 \cdot 10^{-8}$
Formarea $Mo(CO)_6$ , calculat pentru $P_{CO} = 0,4 Pa$ [**]	$10^{-25}$
Formarea $MoO_2(OH)_2$ , calculat pentru $P_{H_2O} = 2kPa$ [***]	$2 \cdot 10^{-4}$
Volatilizarea din catalizatorul Fe-Mo-O la interacția cu metanol, calculat [78] <sup>c</sup>	0,056
Volatilizarea din catalizator HPA la interacția cu:	
- metanol, experimental [56] <sup>c</sup>	0,067
- acetonă, experimental [56] <sup>c</sup>	0,08
- acid izobutiric, experimental [56] <sup>c</sup>	0,06-0,16
- acid metanoic, experimental [56] <sup>c</sup>	0,14-0,17



a-  $P_{\text{total}} = 101,3 \text{ kPa}$ ; debit total = 1,5 mol/h;  $T = 590 \text{ K}$ , cu excepția unde este specificată altă valoare ;b-  $T = 580\text{-}630 \text{ K}$ ;  $P_{\text{AIB, intrare}} = 3 \text{ kPa}$ ;  $P_{\text{AIB, ieșire}} = 0,5 \pm 1 \text{ kPa}$ ,  $P_{\text{AMA}} \approx 1,5 \text{ kPa}$ ; c-  $P_x = 1 \text{ kPa}$  ( $x = \text{AIB, AMA, ACT}$  sau metanol)

\* O.Kubashevski, and C.B.Alcock, "Metallurgical Thermo Chemistry", Pergamon Press, Oxford, 1979, p.366

\*\* G.Pilcher, M.J.Ware, and D.A.Pittam, J.Less-Common Met.42, 1975, 223

\*\*\* J.Burten, J.Catal. 10, 1968, 188

Se observă că efectul metanolului asupra catalizatorilor HPA este asemănător cu cel asupra catalizatorului Fe-Mo-O. Mecanismul prin care se formează compuși volatili ai Mo în faza gazoasă nu este cunoscut. Se presupune că este legat de prezența grupărilor hidroxil în compușii organici respectivi. În cazul ODH acidului izobutiric aceste specii volatile ale Mo se formează prin interacția cu acidul izobutiric și cu acidul metacrilic. Se propune pentru eliminarea ambelor tipuri de dezactivare presaturarea amestecului reactant cu molibden prin trecerea lui peste un strat de  $\text{MoO}_3$  la temperaturi de  $300 - 320^\circ \text{C}$  [56].

În cazul catalizatorilor HPA care conțin cupru, dezactivarea se datorează pe lângă pierderea de molibden la suprafața catalizatorului și formării de aglomerări mari de oxid de cupru pe suprafață. Catalizatorul dezactivat are pe suprafață aglomerări de oxizi de cupru, molibden și vanadiu fără proprietăți sinergice și care izolează practic catalizatorul de mediul de reacție [43].

### 3.8 Stabilitatea termică

În general, descompunerea termică duce la dezactivarea catalizatorilor, de aceea cunoașterea mecanismului acestui proces prezintă o importanță deosebită. Pe baza acestor studii pot fi alese condițiile de lucru pentru catalizatori (temperatura, compoziția mediului de reacție etc.) prin care să se evite descompunerea termică. Studiul descompunerii termice a heteropolioxoacizilor, în mod deosebit,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ (HPM), (HPM),  $\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (HPVM) și sărurilor lor prezintă un interes deosebit pentru cataliză deoarece servește la evaluarea stabilității termice. Analiza termogravimetrică este una dintre metodele cele mai des folosite în acest scop [12-14,16-18,30,80,81], întrucât distrugerea structurii Keggin a multor heteropolicompuși poate fi urmărită prin pierderea de masă cauzată de eliminarea apei de constituție și amoniacului în cazul sărurilor de amoniu (acompaniate de efecte endoterme), respectiv prin reoxidarea  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  și  $\text{Mo}^{\text{V}}$  (acompaniată de un efect exoterm).

Cea mai utilizată metodă de studiu este analiza termogravimetrică în regim neizoterm, deoarece este simplă și s-au înregistrat progrese importante în depășirea unor dificultăți de aplicare în cinetica reacțiilor chimice. Trebuie menționat că în cinetica neizotermă accesul la mecanismul de reacție este dificil, și ca atare, există multe critici privind utilitatea abordării cineticii neizoterme. O parte a acestor dificultăți poate fi înlăturată printr-o construcție adecvată a aparaturii și prin serii de experimente cu modificarea câte unui parametru în fiecare experiment (concentrația reactantului, cantitatea de diluent solid, viteza de încălzire, masa probei, presiunea) [82].

Cu toate aceste precauții în practică nu poate fi evitată suprapunerea unor procese sau desfășurarea în etape mai mult sau mai puțin distincte a unor procese în timpul reacțiilor în stare solidă. Reacțiile de descompunere ale solidelor nu fac excepție din acest punct de vedere. Astfel, chiar în cazul cunoscutei reacții de descompunere a  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  s-a găsit că mărimea particulelor și viteza de încălzire exercită influențe profunde asupra cineticii,

ajungându-se ca la viteze de încălzire mari să se separe descompunerea în două etape cinetice [83].

Pe de altă parte, metodele de calcul a parametrilor cineticii au fiecare limitele lor datorate aproximărilor necesare simplificării relațiilor de calcul sau imposibilității aplicării lor în unele situații. Valori corecte ale parametrilor cinetici se obțin în urma verificării concordanței acestora prin mai multe metode, ca și prin aplicarea mai multor viteze de încălzire în cadrul aceleiași metode, precum și utilizarea unor metode bazate pe ecuații cinetice generale (cum este cea elaborată de Ozawa). Acuratețea valorilor parametrilor cinetici este dată de acuratețea datelor experimentale pe de o parte și de modelul matematic (formele concrete ale funcției de conversie și integralei de conversie) [84].

Metoda Ozawa permite calcularea energiei de activare din panta dreptei, obținută prin reprezentarea grafică a punctelor de conversie egală de coordonate  $(1/T, \log a)$ , unde "a" este viteza de încălzire în grade Celsius/min, iar T este temperatura absolută, K. Evident, este nevoie de cel puțin trei viteze de încălzire pentru obținerea dreptelor de conversii egale. Dacă pe domeniul de conversii studiat mecanismul este același, dreptele sunt paralele. În cazul schimbării mecanismului se modifică panta dreptelor. A doua etapă în aplicarea metodei Ozawa este găsirea formei integralei de conversie,  $F(\alpha)$ , care corespunde mecanismului reacției. În acest scop se trasează curbele teoretice  $\log F(\alpha)$  funcție de  $(1 - \alpha)$  pentru diferite forme ale  $F(\alpha)$ , respectiv diferite ordine de reacție unde este cazul, compatibile cu mecanismul de reacție presupus. O cale de discriminare între diferite  $F(\alpha)$  este descrisă în metoda Flynn-Wall, foarte asemănătoare cu metoda Ozawa, în care se calculează energia de activare din panta dreptelor rezultate din reprezentarea grafică a  $\log a$  funcție de  $1/T$  pentru  $\alpha_i = \text{const.}$  (la fel ca în metoda Ozawa), iar factorul preexponențial A se calculează din valoarea ordonatei la origine pentru dreptele respective, conform relațiilor:

$$\log F(\alpha) = \log \frac{AE}{R} - \log a - 2,315 - 0,457 \frac{E}{RT} \quad (3.47)$$

$$\log a = \log \frac{AE}{R} - \log F(\alpha = \text{const}) - 2,315 - 0,457 \frac{E}{RT} \quad (3.48)$$

Pentru  $1/T = 0$  din relația 3.48 se poate afla A cu ajutorul ecuației :

$$\log A = \log a + \log F(\alpha = \text{const}) + 2,315 - \log \frac{E}{R} \quad (3.49)$$

Relația  $F(\alpha)$  dacă este compatibilă cu datele experimentale dă o dreaptă prin reprezentarea grafică a valorii funcției  $F(\alpha)$  față de inversul temperaturii absolute ( $1/T$ ), în conformitate cu relația (3.47), iar energia de activare obținută este egală cu cea calculată anterior. Această cale de discriminare este rapidă pentru că folosește valorile dintr-o singură termogramă realizată la o anumită viteză de încălzire a [84].

O metodă interesantă care permite calculul parametrilor cinetici și o fină discriminare între diferite modele cinetice este propusă în [85], pe baza ecuațiilor:

$$F(\alpha) = \frac{ZRT^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) e^{-E/RT} \quad (3.50)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{Z e^{-E/RT}}{\beta} \cdot f(\alpha) \quad (3.51)$$

unde  $\beta$  este viteza de încălzire iar  $Z$  este factorul preexponențial.

Prin substituirea  $e^{-E/RT}$  cu expresia echivalentă din (3.51) și neglijarea termenului  $2RT/E$  se obține:

$$f(\alpha) \cdot F(\alpha) = \frac{RT^2}{E} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \quad (3.52)$$

Liniaritatea curbei rezultate din reprezentarea grafică a produsului  $f(\alpha) \cdot F(\alpha)$  funcție de  $T^2 \cdot d\alpha/dT$  ne asigură că  $F(\alpha)$  respectivă este bine aleasă, iar energia de activare se obține prin împărțirea  $R$  la panta dreptei.

O metodă modernă de evaluare a datelor experimentale ale analizei termice neizoterme este modelarea computațională, care direct prin prelucrarea datelor TG/DTG, DSC, etc. simulează reacțiile în stare solidă fie prin abordarea cineticii formale, fie utilizând metode statistice.

Metodele statistice de modelare a proceselor în stare solidă cu dezvoltarea în timp și spațiu dau relații complicate între efectele observate și gradul de transformare  $\alpha$ , ceea ce complică sarcina de a găsi funcția  $f(\alpha)$  din datele experimentale termice [86].

O caracteristică a reacțiilor înrudite, în special în stare solidă, este existența cu mare frecvență a unei relații de corelare liniară între factorul preexponențial și energia de activare, cu forma:

$$\log A = a \cdot E + b \quad (3.53)$$

unde  $a$  și  $b$  sunt două constante caracteristice unei anumite serii de reacții [84].

Reacțiile de descompunere a HPM și HPVMM sunt reacții înrudite, diferența dintre cei doi compuși fiind doar un  $\text{Mo}^{6+}$  substituit cu  $\text{V}^{5+}$ , deci este de așteptat ca energiile de activare și factorii preexponențiali obținuți la diferite viteze de încălzire cu diverse forme ale integralei de conversie să se coreleze liniar conform relației (3.53).

Pe baza efectului de compensare se deduce existența unei temperaturi izocinetice  $T_i$ , pentru care toate constantele cinetice ale reacțiilor din seria respectivă sunt egale și care se calculează cu relația:

$$T_i = \frac{1}{2,303 R \cdot a} \quad (3.54)$$

Semnificația fizică a constantelor  $a$  și  $b$  a fost dovedită doar în câteva cazuri dar, deoarece acești parametri se mențin constanți pentru o familie de curbe, în vreme ce  $E$  și  $A$  se modifică de la o curbă la alta, reacțiile de descompunere pot fi mai riguros caracterizate prin intermediul acestora.

Parametrii cinetici determinați prin metodele analizei termice trebuie folosiți cu mare prudență pentru compararea proprietăților unor compuși diferiți, în condiții foarte clar definite și când s-a stabilit semnificația fizico-chimică a acestora pe baza unui model cinetic bine fundamentat [87,88]

### 3.9 Bibliografie

1. M. P. Souchay "Polyanions et polycations", Gautier Villars Editeurs, Paris, 1963
2. M. T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer Verlag Berlin, 1983
3. Gh. Marcu, "Chimia Modernă a Elementelor Metalice", Ed. Tehnică, 1993

4. M. Misono, *Catal Rev.*, 1987, **29**, 263-321
5. J. Jeannin, G. Hervé and A. Proust, *Inorg. Chim. Acta*, 1992, **189**, 319-336
6. N. Mizuno and M. Misono, *J.Mol.Catal*, 1994
7. J. Haber, *Catalysis-Science and Technology*, vol.2
8. G. M. Brown, M. R. Noe-Spirlet, W. Busing and H. A. Levy, *Acta Cryst.*, 1977, **B33**, 1038 – 1046; M.- R. Spirlet and W. R. Busing, *Acta Cryst.*, 1978, **B34**, 907-910
9. R. Strandberg, *Acta Chem.Scand.*, 1975, **A29**, 359-364; C. J. Clark and D. Hall, *ActaCryst.*, 1976, **B32**, 1545-1547
10. B.Herzog, W.Bensch, Th.Ilkenhans, R.Schlögl and N. Deutsch, *Catal.Lett.*, 1993, **20**, 203-219
11. G.A.Tsigdinos s.a., *Inorg.Chem.*, 1968, **7**, 437-441
12. C.Rocchiccioli s.a., *J.Chem. Soc.Faraday Trans.*, 1991, **87**, 3913-3920
13. E.Cadot, Catherine Marchal, M. Fournier, A. Teze and G. Herve, in: "Polyoxometalates:From Platonic Solid to Anti-retroviral Activity", eds. M. T. Pope and A. Müller (Kluwer , Amsterdam) 1993, 315-326
14. C.Marchal, *J.Chem.Soc.Farady Trans.*, 1993, **89**, 3301-3306
15. V.Sasca, A.Popa and M.Stefanescu, *Chem.Bull. "Politehnica" Univ. (Timisoara)*, 1998, **43 (57)**, p.275-284
16. V.Sasca, M.Stefanescu and A.Popa, *J.Therm. Anal. Cal.*,1999, **56**, 569-578
17. V.Sasca, A.Popa and Simona Crisan, *Chem.Bull. "Politehnica"*, Univ.Timisoara, 1998, **43 (57)**, 285-290
18. B.Taouk, D.Ghoussoub, A.Bennani, E.Crusson, M.Rigole, A.Aboukais, R.Decressain, M.Fournier and M.Guelton, *J.Chim.Phys.*, 1992, **89**, 435-444
19. J.B.Moffat, *J.Mol.Catal.*, 1989, **52**, 169-191
20. N.Mizuno, M. Tateishi and M. Iwamoto, *J.Catal.*, 1996, **163**, 87-94
21. N.Mizuno and M.Misono, *Chem.Rew.*, 1998, **98**, 199-217
22. M.Misono, *Proc.10 th Int.Congr.Catal.*, Budapest, 1992: Elsevier, Amsterdam, 1993, p.69-217
23. B.B.Bardin, S.V.Bordawekar, M.Neurock and R.J.Davis, *J.Phys.Chem. B*, 1998, **102**, 10817-10825
24. F.Cavani, *Catal.Today*, 1998, **41**, 73-86
25. Nadine Essayem, R.Frety, Gisele Coudurier, and J.C.Vedrine, *J.Chem.Soc. Faraday Trans*, 1997, **93 (17)**, 3243-3248
26. F.Cavani, E.Etienne, M.Favaro, A.Galli, and F.Trifirò, *Catal.Lett.*, 1995, **32**, 215-226
27. Daniele Casarini, Gabriele Centi, P.Jiru, Virginia Lena, and Zdena Tvaruzkova, *J.Catal.*, 1993, **143**, 325-344
28. P.A.Jacobs, "Characterization of Heterogeneous Catalysts", Ed. by F.Delannay, 1984, p.367-404
29. R.J.Gorte, *Catal.Lett.*, 1999, **62**, 1-13
30. Linda C.Jozefowicz, H.G.Karge, Evgenya Vasylieva, and J.B.Moffat, *Microporous Mater.*, 1993, **1**, 313-322
31. J.B.Moffat, *Appl.Catal: A: General*, 1996, **146**, 65-86
32. V.S.Nayak and J.B.Moffat, *Appl.Catal.*, 1989, **47**, 97-113
33. M.Akimoto, K.Shima, H.Ikeda and E.Echigoya, *J.Catal.*, 1984, **86**, 173-186
34. M.Akimoto, H.Ikeda, A.Okabe and E.Echigoya, *J.Catal.*, 1984, **89**, 196-208
35. B.K.Hodnett and J.B.Moffat, *J.Catal.*, 1985, **91**, 93-103
36. N.Mizuno and M.Misono, *Chem.Rev*, 1998, **98 (1)**, 199-217

37. V.Sasca, N.Jaeger, A.Popa, Dana Martin, H.Wellmann, N.Doca, *Proc. of Int. Symp. of Heterogeneous Catalysis*, Varna, Bulgaria, 23-27 Sept. 2000, 543-548
38. M.Akimoto, Y.Tsuchida, K. Sato and E. Echigoya, *J.Catal.*, 1981, **72**, 83-94
39. Catherine Marchal-Roch, R.Bayer, J.F.Moisan, A.Tézé and G.Hervé, *Topics in Catal.*, 1996, **3**, 407-419
40. Catherine Marchal-Roch, Nathalie Laronze, Nathalie Guillou, A. Tézé and G.Hervé, *Appl.Catal. A*, 2000, **199**, 33-44
41. Catherine Marchal-Roch, Nathalie Laronze, Nathalie Guillou, A. Tézé and G.Hervé, *Appl.Catal. A*, 2000, **203**, 143-150
42. G.Centi, J.L.Nieto, C.Iapalucci, K.Brückman and E.M.Serwicka, *Appl.Catal.* 1989, **46**, 197-212
43. Emilie Blouet-Crusson, Monique Rigole, M.Fournier, A.Aboukais, F.Daubrege, G.Hecquett and M.Guelton, *Appl.Catal. A*, 1999, **178**, 69-83
44. I.V.Kozhevnikov, A.Sinnema, H.van Bekkum and M.Fournier, *Catal.Lett.*, 1996, **41**, 153-157
45. M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltchef and L. P. Kazanski, *Chem.Phys.Lett.*, 1994, **223**, 297-300
46. Y.Ono, in "Perspectives in Catalysis", Eds.J.M.Thomas and K.I.Zamaraev, Blackwell Sci.Publ., London, 1992, 431
47. S.Albonetti, F.Cavani and F.Trifiro, *Catal.Lett.*, 1995, **30**, 253-262
48. F.Cavani, M.Koutyrev and F.Trifiro, *Catal.Today*, 1995, **24**, 365-368
49. F.Cavani, M.Koutyrev and F.Trifiro, *Catal.Today*, 1996, **28**, 319-333
50. N.Mizuno, M.Tateishi and M.Iwamoto, *Appl.Catal. A*, General, 1995, **128**, L165-L170
51. N.Mizuno and D.-J.Suh, *Appl.Catal. A: General*, 1996, **128**, L249-L254
52. N.Mizuno, D.-J.Suh, W.Han and Kudo, *J.Mol.Catal. A: Chemical*, 1996, **114**, 309-317
53. N.Mizuno, M.Tateishi and M.Iwamoto, *Appl.Catal. A: General*, 1994, **118**, L1-L4
54. G.Busca, F.Cavani, E.Etienne, E.Finocchio, A.Galli, G.Selleri and F.Trifiro, *J.Mol. Catal. A: Chemical*, 1996, **114**, 343-359
55. K.Kürzinger, G.Emig and H.Hofmann, *Proc. 8<sup>th</sup> Int.Congr. Catal.*, Berlin, 1984, 499-507
56. O.Watzenberger, G.Emig and D.Lynch, *J.Catal.*, 1990, **124**, 247-258
57. G.B.Garvey and M.Moffat, *J.Catal.*, 1991, **132**, 100-116
58. O.Watzenberger and G.Emig, "New Developments in Selective Oxidation By Heterogeneous Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis", vol.72, Elsevier, Science Publishers B.V., 1992, p.71-80
59. S.Albonetti, F.Cavani and F.Trifiro, "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III", Eds.Guisnet et.al., Elsevier, Amsterdam, 1993, p.471-478
60. S.Albonetti, F.Cavani, F.Trifiro, M.Gazano, M.Koutyrev, F.C.Aissi, A.Aboukais and M.Guelton, *J.Catal.*, 1994, **146**, 491-502
61. Th.Ilkenhans, B.Herzog, Th.Braun and R.Schlögl, *J.Catal.*, 1995, **153**, 275-292
62. L.Weismantel, J.Stöckel and G.Emig, *Appl.Catal. A: General*, 1996, **137**, 129-147
63. R.Bayer, Catherine Marchal-Roch, F.X.Lin, A.Tezé and G.Herve, *J.Mol.Catal. A: Chemical*, 1996, **114**, 277-286
64. K.Y.Lee, S.Oishi, H.Igarashi and M.Misono, *Catal.Today*, 1997, **33**, 183-189
65. Catherine Marchal-Roch, N.Laronze, R.Villaneau, Nathalie Gouilou, A. Tezé and G.Hervé, *J.Catal.*, 2000, **190**, 173-181
66. E.Muller, H.Hoffmann, *Chem.Eng.Sci.*, 1987, **42**, 1705-

67. V.Sasca, A.Popa, Gabriela Suru and N.Doca, *Ann.Univ.Timisoura*, ser.chem., 1997, **6**, 147-152
68. G.Emig, K.Uihlein and C.-J.Häcker, "New Developments in Selective Oxidation II", Eds. V.Cortes Corberan and S.Vic Bellon, Elsevier Science B.V., 1994, p 243-251
69. M.Ai, *J.Catal.*, 1981, **67**, 110-117
70. F.Kern, St.Ruff and G.Emig, *App.Catal.A: General*, 1997, **150**, 143-151
71. F.Cavani, A.Tanguy, F.Trifiro and M.Koutyrev, *J.Catal.*, 1998, **174**, 231-241
72. S.Kasztelan, G.B.Garvey and J.M.Moffat, *New Frontiers in Catalysis, Proc.10<sup>th</sup> Int.Congr.Catal.*, 1992, Budapest, Eds. L.Guczzi et.al, Elsevier Sci.Publ.B.V., 1993, p.1105-1114
73. M.Misono, N.Mizuno and T.Komaya, *Proc. 8<sup>th</sup> Int.Congr.Catal.*, V, Berlin, 1984, Verlag Chemie-Dechema, V487-V498
74. C.N.Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice", Mc Grow-Hill Book Comp., New York-St.Louis-San Francisco, 1980
75. N.I.Ionescu and Monica Caldararu, "Heterogeneous Selective Oxidation of Lower Olefins", Editura Academiei Române, București, 1993
76. M.Ai, *Proc. 8<sup>th</sup> Int.Congr.Catal.*, Berlin, 1984, p.V475-487
77. B.I.Popov, V.N.Bibin, G.K.Boreskov, *Kinet.Katal.*, 1976, **17**, 371-380
78. S.Peirs et J.M.Leroy, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 1972, **4**, 1241-1245
79. J.C.J.Bar, N.Buriesci and M.Petrera, *Z.Phys.Chem. N.F.S.*, 1982, **132**, 201-212
80. J. B. Black, N. J. Clayden, P. L. Gai, J. D. Scott, E. M. Serwicka and J. B. Moffat, *J.Catal.*, 1987, **106**, 1-15
81. K. Bruckman, M. Che, J. Haber and J. M.Tatibouet, *Catal. Lett.*, 1994, **25**, 225-240
82. E. Koch, *J.Therm. Anal.*, 1988, **33**, 1259-1261
83. M. Mulokozi and E. Lugwisha, *J.Therm. Anal.*, 1991, **37**, 583-596
84. E. Segal, D. Fatu, "Introducere în cinetica neizotermă", Ed.Academiei , București, 1983
85. A. B. Phadnis and V.V. Desphande, *Therm.Acta*, 1983, **62**, 361-367
86. I. N. Beckman, A.V.Zheleznov and V.Balik, *J.Therm. Anal.*, 1991, **37**, 1479-1495
87. M. Maciejewski, *J.Therm. Anal.*, 1988, **33**, 1269-1277
88. J. Behnisch and H. Zimmermann, *J.Therm. Anal.*, 1988, **33**,1267-1268

## **PARTEA a II-a**

# **STUDIU ASUPRA SINTEZEI ȘI PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE ALE UNOR HETEROPOLICOMPUȘI CU STRUCTURA KEGGIN ÎN CORELARE CU ACTIVITATEA CATALITICĂ ÎN REACȚII DE TIP REDOX**

## **CAPITOL 4**

# **PREPARAREA SI CARACTERIZAREA FIZICO- CHIMICA A UNOR HETEROPOLICOMPUSI CU STRUCTURA KEGGIN**



#### 4.1. Prepararea heteropoliacizilor 12- molibdofosforic și 11-molibdo-1-vanadofosforic

Metodele de preparare se bazează pe formarea heteropolianionului din soluțiile apoase puternic acidificate ale oxoanionilor simpli și heteroatomilor necesari (în general, sub formă de săruri alcaline sau ale amoniului), urmată de extracția cu eter a heteropolianionului (HPA). Extracția cu eter se bazează pe afinitatea foarte mare a HPA pentru solvenți oxigenați cu care formează un lichid uleios dens. La extracție cu exces de eter se formează 3 straturi; stratul de sus care conține eter saturat cu apă, stratul de la mijloc care conține apă și stratul de jos format din ulei eterat dens, cu puțină apă [1,2]. Pentru obținerea heteropoliacizilor 12-molibdofosforic(HPM) și 11-molibdo-1-vanadofosforic(HPVM) este necesară utilizarea reactanților în proporție stoichiometrică.

În mod concret HPM a fost preparat din soluție 0,1 M de  $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{27} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , p.a. produs de "Reactivul" București, soluție 1M de  $\text{H}_2\text{PO}_4$ , obținută din  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% p.a. "Reactivul" București, iar acidificarea s-a făcut cu  $\text{HNO}_3$  p.a. S-au făcut 3 sinteze pentru verificarea metodei. 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  $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{27} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  și 12,5 ml soluție 1M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Pentru acidificare s-au utilizat 10-15 ml  $\text{HNO}_3$  p.a. În prima soluție încălzită la  $70^\circ \text{C}$ , 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 heteropolianionului la forma  $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$  sau la alte forme, mergând până la  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

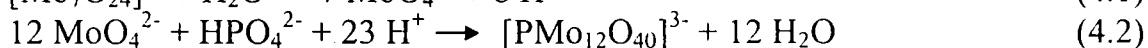
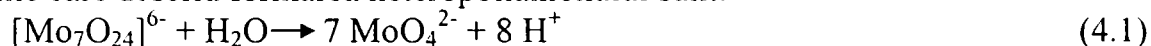
A fost încercată și prepararea prin metoda hidrotermală pornind de la  $\text{MoO}_3$  și  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , care se fierb împreună în soluție apoasă, timp de 2-3 h. După fierbere se obține o soluție de culoare galbenă care se filtrează și se tratează cu eter în exces, apoi se separă stratul de jos format din ulei eterat al HPM. La o sinteză s-au folosit 35 g  $\text{MoO}_3$  p.a., "Reactivul" București și 1,15 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85 % p.a., "Reactivul" București.. 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  $\text{HNO}_3$  conc. până ce culoarea s-a stabilizat la galben, în final soluția s-a adus la sec pe baia de apă (temperatura băii  $70^\circ \text{C}$ ).

La prepararea prin metoda Tsigdinos[3] a HPVM s-a lucrat cu cantități de reactivi din care la randament teoretic de 100% trebuiau să se obțină 89 g HPVM. Astfel, au fost amestecate soluțiile obținute prin dizolvarea a 7,1 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  în 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  distilată și a 6,1 g  $\text{NaVO}_3$  în 100 ml (ultima dizolvare s-a făcut la cald). După răcirea amestecului, la acesta s-au adăugat 5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  96 %, "Reactivul" București, iar apoi 133 g  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  sub agitare și răcire. În final s-au adăugat încă 85 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  96 % sub agitare puternică. S-a format o soluție de culoare roșie care a fost răcită la temperatura camerei. Din soluție HPVM a fost extras cu eter etilic într-o pâlnie de separare. Uleiul eterat care conține HPVM, situat în partea inferioară a pâlniei de separare, a fost trecut într-un vas de barbotare unde eterul a fost eliminat prin barbotare de aer. În vasul de barbotare a rămas un solid de culoare orange, care a fost dizolvat în 50 ml apă. Cristalizarea HPVM din această soluție s-a făcut prin evaporare lentă la temperatura camerei. În final s-au obținut cristale mari, hexagonale, de culoare roșie. Pentru eliminarea impurităților concentrate în restul de soluție din faza finală a cristalizării, s-a procedat la o spălare rapidă a cristalelor. Cristalele în această fază conțin 29-32  $\text{H}_2\text{O}$ , care se pierde în primele ore rapid, apoi mai lent. Conținutul de apă, după păstrare la temperatura camerei cca. 2 săptămâni, se stabilizează la 12-14  $\text{H}_2\text{O}$  (determinat prin analiza termogravimetrică, vezi subcapitolul 4.3).

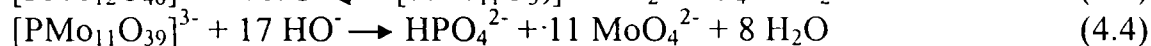
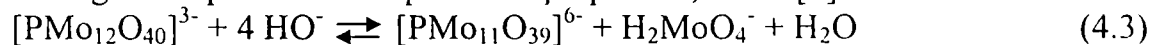
O altă metodă de preparare utilizată a fost cea hidrotermală, descrisă în literatură [4]. S-a lucrat cu cantități de 3-4 ori mai mari decât cele folosite în [4] și cu un timp dublu de reacție în autoclavă. Astfel, un amestec stoichiometric de:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85 % (3,46 g),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (2,73 g)

și MoO<sub>3</sub> (43,2 g) în 450 ml H<sub>2</sub>O distilată a fost încălzit la 80° C, sub agitare, timp de 6 h. După răcire, soluția a fost decantată și filtrată, apoi a fost concentrată pe baie de apă, la 85° C până la apariția cristalelor. În continuare cristalizarea HPVM s-a făcut la 50° C, într-o etuvă pentru a obține direct forma cristalizată cu 13-14 H<sub>2</sub>O.

Reacțiile care descriu formarea heteropolianionului sunt:



Reacții de degradare posibile dacă pH-ul crește peste 1,5 sunt [1]:



Operațiile corespunzătoare sintezei HPM sunt prezentate în figura 4.1:

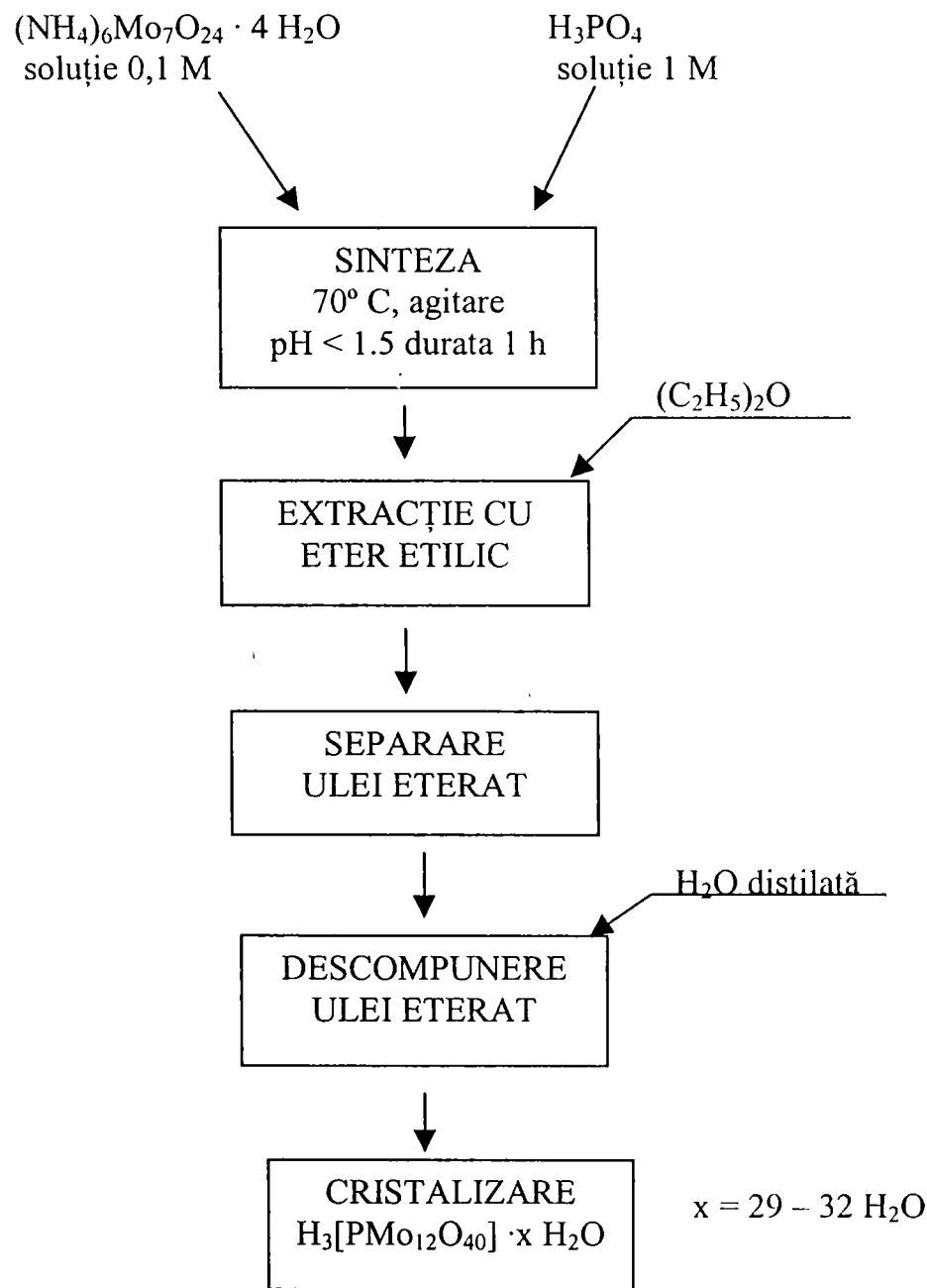


Figura 4.1. Schema operațiilor la prepararea HPM

HPM rezultat din sinteză este de culoare galbenă, cristalizat cu 29-32 H<sub>2</sub>O. O parte din apă se pierde extrem de repede; conținutul de apă se stabilizează prin păstrare la temperatura camerei la 12-14 H<sub>2</sub>O (determinarea conținutului de apă s-a făcut prin analiza termogravimetrică, vezi subcapitolul 4.3). Randamentul exprimat în acid anhidru a fost de 94-96 %, ceea ce înseamnă că practic Mo și P se regăsesc aproape total în produsul final.

La metoda hidrotermală teoretic din sinteză trebuie să rezulte 40 g de H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. Randamentul sintezei a fost de 88 %, deoarece nu tot MoO<sub>3</sub> a reacționat, o parte s-a pierdut prin filtrarea soluției S-au obținut cristale de acid de culoare galbenă. Randamentul metodei poate fi mărit prin fierbere sub presiune în autoclavă.

HPVM a fost sintetizat prin metoda Tsigdinos [3]. Metoda cuprinde operațiile prezentate în figura 4.2.

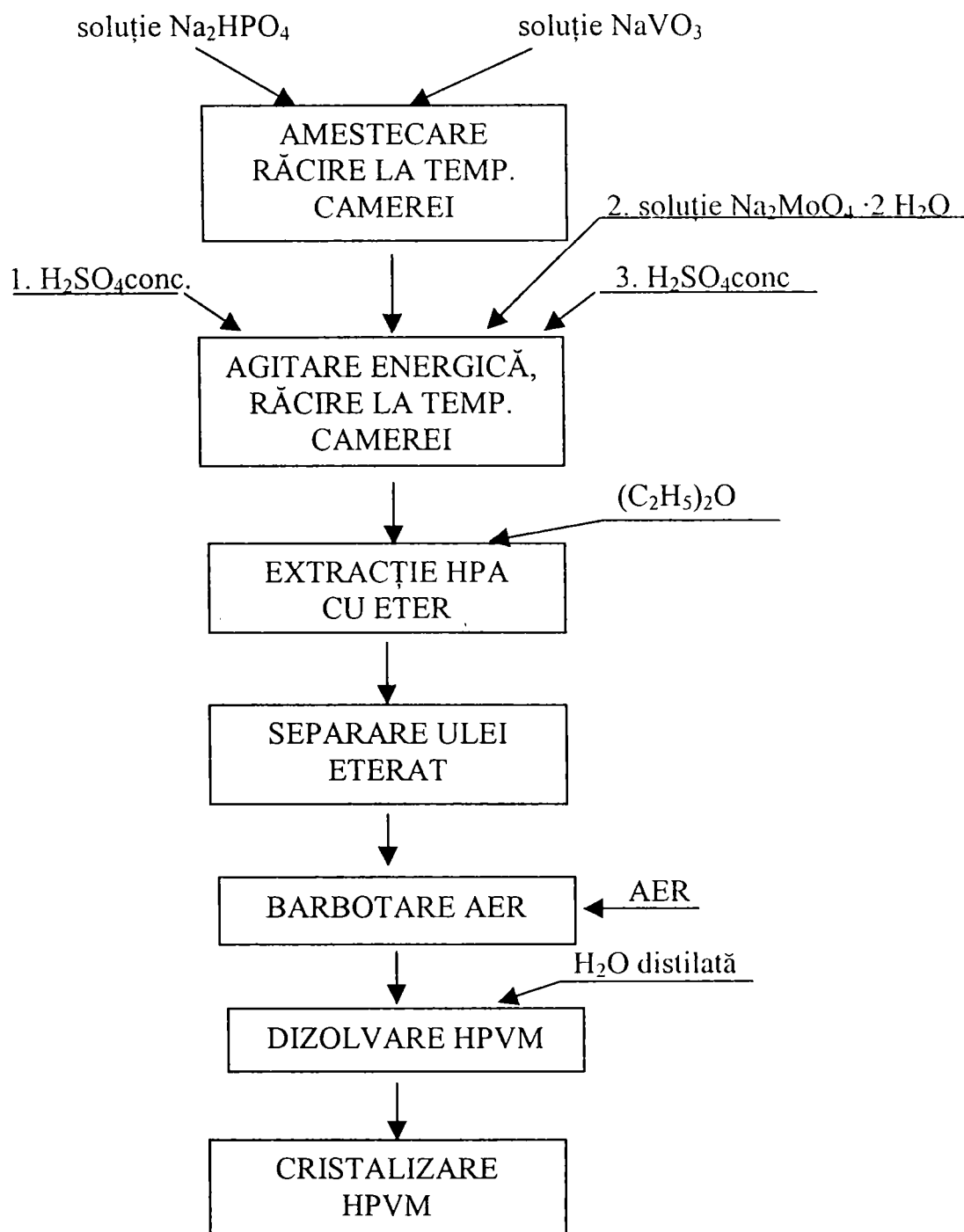


Figura 4.2. Schema operațiilor la sinteza HPVM după metoda Tsigdinos

Randamentul obținut la cele 4 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  $H_2SO_4$  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 [4] 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 sărurilor 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 spatulelele metalice dând produși de culoare albastru închis ai  $V^{IV}$ .

#### **4.2. Prepararea sărurilor de amoniu, potasiu și cesiu ale heteropoliacizilor 12-molibdofosforic și 11-molibdo-1-vanadofosforic**

La sinteza sărurilor s-a utilizat metoda standard de precipitare din soluțiile acizilor HPM și HPVM cu săruri ale cationilor respectivi [5]. Sărurile folosite au fost  $NH_4Cl$ ,  $KCl$  și  $CsNO_3$ , pentru solubilitatea lor și caracterul acid sau neutru, evitându-se astfel descompunerea heteropolianionului Keggin, stabil la pH 1,5.

S-au dizolvat 10 g de HPM sau HPVM în 100 ml de apă și s-a adăugat cantitatea stoichiometrică din clorură (sau azotat) a cationului respectiv dizolvată în 25 ml  $H_2O$ , sub agitare și încălzire ușoară. Paharul Berzelius în care s-a aflat sarea a fost spălat de câteva ori cu cantități mici de apă distilată care s-a adăugat soluției acidului pentru recuperarea totală a cationului. Dacă după oprirea agitării și răcirea soluției precipitatele s-au depus și soluția de deasupra a fost limpede, s-a trecut la filtrare și spălarea precipitatelor cu apă distilată rece. Precipitatele cu aspect de gel au fost încălzite ușor sub agitare lentă, intermitentă, până la îmbătrânirea lor și separarea lor ușoară (cca. 2 săptămâni). Precipitatele au fost în continuare uscate în etuvă la 80° C și păstrate în exicator.

Compoziția teoretică a sărurilor preparate, alături de cea rezultată din analiza termogravimetrică, analiza cantitativă a K și Cs din filtrat prin spectrometrie de adsorbție atomică, respectiv analiza cantitativă a conținutului de heteropoliacid nereacționat din filtrat prin UV-Vis, este prezentată în tabelul 4.1. Se observă din tabel că în trei cazuri, și anume al sărurilor duble de amoniu și cesiu (A3 și A5) și al sării duble de amoniu și potasiu (A6), nu s-au obținut compozițiile așteptate, deși s-au introdus reactanții în cantități stoichiometrice.

Tabel 4.1. Compoziția teoretică și cea determinată prin analize a sărurilor de  $\text{NH}_4$ ,  $\text{K}^+$  și  $\text{Cs}^+$ , exprimată sub forma  $\text{A}_n\text{H}_{3-n}[\text{PM}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , respectiv  $\text{A}_n\text{H}_{4-n}[\text{PVM}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , unde  $\text{A} = \text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  sau  $\text{Cs}^+$

Simbol	Compoziție teoretică	Compoziția determinată	Randamentul sintezei, %
A0	$(\text{NH}_4)_3[\text{PM}] \cdot x_0 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_3[\text{PM}] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	94
A1	$(\text{NH}_4)_3\text{H}[\text{PVM}] \cdot x_1 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_3\text{H}[\text{PVM}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	81
A2	$(\text{NH}_4)_2\text{KH}[\text{PVM}] \cdot x_2 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{KH}[\text{PVM}] \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$	77
A3	$(\text{NH}_4)_2\text{CsH}[\text{PVM}] \cdot x_3 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_{1,5}\text{CsH}_{1,5}[\text{PVM}] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	81
A4	$(\text{NH}_4)_3\text{K}[\text{PVM}] \cdot x_4 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_{2,5}\text{KH}_{0,5}[\text{PVM}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	91
A5	$(\text{NH}_4)_3\text{Cs}[\text{PVM}] \cdot x_5 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_{1,5}\text{CsH}_{1,5}[\text{PVM}] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	87
A6	$\text{K}_3\text{H}[\text{PVM}] \cdot x_6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_3\text{H}[\text{PVM}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	60
A7	$\text{Cs}_3\text{H}[\text{PVM}] \cdot x_7 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_3\text{H}[\text{PVM}] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	50
A8	$\text{Cs}_3[\text{PM}] \cdot x_8 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_3[\text{PM}] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	92
A9	$\text{Cs}_4[\text{PVM}] \cdot x_9 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_4[\text{PVM}] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	91

O explicație posibilă ar fi instalarea în soluție, în timp, a unui echilibru între  $\text{Cs}^+$  și  $\text{NH}_4^+$ , respectiv  $\text{K}^+$  și  $\text{NH}_4^+$ , care duce la valorile rapoartelor cationilor din sărurile respective, în acord cu studiile întreprinse de Mc Garvey și J.B.Moffat [5] asupra sărurilor HPM de amoniu, potasiu și cesiu. Astfel, prin schimb cationic a ionului  $\text{NH}_4^+$  din  $(\text{NH}_4)_3\text{PM}$  cu  $\text{K}^+$ , respectiv  $\text{Cs}^+$  din soluții 0,1 M de azotați, s-a constatat că se tinde spre un echilibru; după 6 reacții de schimb raportul  $\text{NH}_4^+/\text{K}^+$  modificându-se de la 2,17/0 la 1,44/1,23, iar raportul  $\text{NH}_4^+/\text{Cs}^+$  modificându-se de la 2,17/0 la 1,30/1,53. În general amoniul și potasiul sunt înlocuite în proporție de 50-60 %, fiecare de către cesiu, iar cesiul este înlocuit numai în proporție de 5 % de către amoniu și de cca. 9 % de către potasiu. Rezultă că, sărurile duble ale ionului amoniu cu  $\text{K}^+$  și  $\text{Cs}^+$  vor conține cantități mai mici din acest cation decât cele prevăzute din calcul, așa cum se observă în cele trei cazuri amintite anterior. În plus, la încălzire amoniul se descompune parțial și părăsește soluția sub formă de amoniac.

Cel mai mic randament a fost obținut în cazul sărurilor de  $\text{K}^+$ , din cauza solubilității lor sensibil mai mari decât a sărurilor de  $\text{NH}_4^+$  și  $\text{Cs}^+$ .

### 1.3. Studiul descompunerii termice a heteropolicompusilor prin analiza termogravimetrică în regim neizoterm

#### 1.3.1. Studiul descompunerii termice a heteropoliacizilor 12- molibdofosforic și 11-molibdo-1-vanadofosforic

Analiza termogravimetrică s-a efectuat cu un derivatograf MOM Budapesta, tip D, cu viteze de încălzire cuprinse între  $1,25 \pm 10^\circ \text{C/min}$ , creuzete ceramice și creuzete de Pt cu talere, în atmosfera statică de aer. Masa probei a fost cuprinsă între 100 mg și 800 mg, cu diluare ( cuarț cu dimensiuni de 0,1 – 0,25 mm) și fără diluare. În cazul HPM s-a recurs pentru determinări cinetice la depunerea acidului pe cuarț.

Cele mai edificatoare și reproductibile curbe termice pentru determinarea conținutului de apă de cristalizare și a celei de constituție, ca și a proceselor de descompunere, s-au obținut pentru viteza de încălzire de  $2,5^\circ \text{C/min}$ , 300 mg masa probei și creuzet cu talere de Pt.

Pentru studiul cineticii procesului de descompunere a acizilor anhidri ( pierderea apei de constituție) masa probei a fost redusă la 100 mg, iar în cazul HPM, pentru reducerea influenței procesului exoterm de reoxidare a  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  și  $\text{Mo}^{\text{V}}$  asupra procesului endoterm al pierderii apei de constituție, s-au depus 100 mg acid pe 1 g cuarț granulat, cu diametrul cuprins între 0,1 și 0,25 mm. Cea mai bună metodă de depunere s-a dovedit a fi umectarea cu soluție apă-alcool etilic 1:1 și amestecului mecanic rezultat din presărarea celor 100 mg HPM pe cuarțul așezat pe talerele de Pt. HPM este dizolvat foarte repede și soluția „îmbracă” practic particulele de cuarț. Prin uscare la  $40^\circ \text{C}$ , timp de 24 h, se ajunge la masa inițială a amestecului mecanic, iar acidul este sub formă de peliculă care îmbracă bucățile de cuarț.

Curbele caracteristice analizei termice neizoterme furnizate de derivatograf sunt prezentate în figura 4.3.

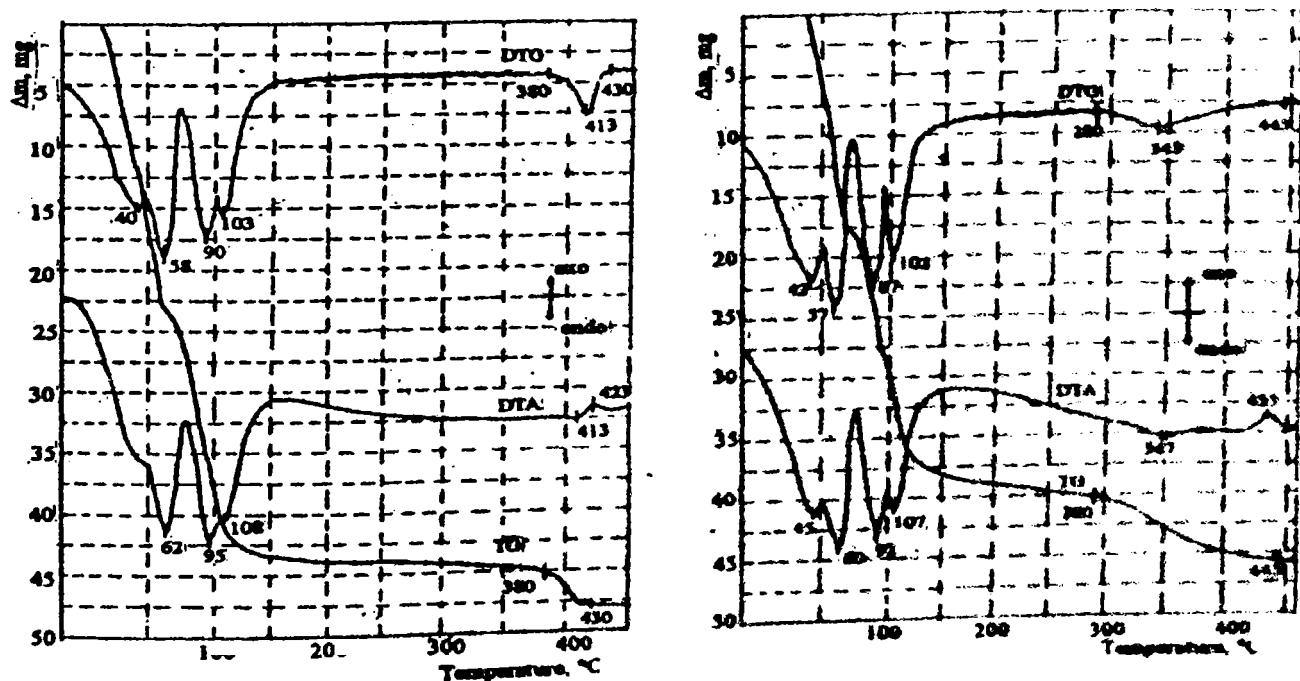


Figura 4.3. Curbele termice ale probelor: a) HPM și b) HPVM (masa probei = 300 mg, viteza de încălzire =  $2,5^\circ \text{C/min}$ , creuzet Pt)

Rezultatele experimentale confirmă datele de literatură care susțin că în urma sintezei rezultă în general specii cu grad de hidratare ridicat (29-32 H<sub>2</sub>O) care apoi trec la temperatura camerei după câteva săptămâni în cristalohidrați stabili cu 13-14 H<sub>2</sub>O [6,7,9,11-15]. 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<sup>IV,V</sup> (însoțit de efect exoterm). Aceste procese, domeniile de temperatură, efectele termice și temperaturile caracteristice, pentru viteze de încălzire diferite, sunt prezentate în tabelele 4.2 și 4.3.

Tabelul 4.2. Procesele și temperaturile caracteristice curbelor termice ale descompunerii HPM·xH<sub>2</sub>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 <sub>2</sub> O	20-37/28	(-)30
	Idem/(-) 4.2 H <sub>2</sub> O	37-60/48	(-)50
	Idem/(-) 4.7 H <sub>2</sub> O	60-90/82	(-)85
	Idem/(-) 4.3 H <sub>2</sub> O	90-120/95	(-)95
	Descompunere HPM/(-)1.5 H <sub>2</sub> O Reoxidare Mo <sup>IV,V</sup> /+ zO <sub>2</sub>	370-420/402 -	(-)397 (+)413
2/ x=20.5 300 mg, 2.5°/min, Creuzet cu talere de Pt	Dehidratare/(-) 6.5 H <sub>2</sub> O	20-45/40	-
	Idem/(-) 5 H <sub>2</sub> O	45-70/58	(-)62
	Idem/(-) 5 H <sub>2</sub> O	70-100/90	(-)95
	Idem/(-) 4 H <sub>2</sub> O	100-150/103	(-)108
	Descompunere HPM/(-)1.5 H <sub>2</sub> O Reoxidare Mo <sup>IV,V</sup> /+ zO <sub>2</sub>	375-430/413 -	(-)413 (+)423
3/ x=20.6 300 mg, 5°/min Creuzet cu talere de Pt	Dehidratare/(-) 7 H <sub>2</sub> O	20-5-/45	(-)48
	Idem/(-) 5.5 H <sub>2</sub> O	50-78/60	(-)67
	Idem/(-) 4.5 H <sub>2</sub> O	78-106/98	(-)103
	Idem/(-) 3.6 H <sub>2</sub> O	106-170/113	(-)115
	Descompunere HPM/(-)1.5 H <sub>2</sub> O Reoxidare Mo <sup>IV,V</sup> /+ zO <sub>2</sub>	390-450/420 -	(-)429 *
4/ x=15.2 300 mg, 10°/min Creuzet cu talere de Pt	Dehidratare/(-) 7 H <sub>2</sub> O	20-80/65	(-)70
	Idem/(-) 4.3 H <sub>2</sub> O	80-110/103	(-)120
	Idem/(-) 3.9 H <sub>2</sub> O	110-170/112	-
	Descompunere HPM/(-)1.5 H <sub>2</sub> O Reoxidare Mo <sup>IV,V</sup> /+ zO <sub>2</sub>	395-450/420 -	(-)425 *

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

Tabelul 4.3. Procesele și temperaturile caracteristice curbelor termice descompunerii  $\text{HPVM} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

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/ $x=19$ 300 mg. 1.25°/min Creuzet cu talere de Pt	Dehidratare/(-) 6H <sub>2</sub> O Idem/(-) 4.2 H <sub>2</sub> O Idem/(-) 4.2 H <sub>2</sub> O Idem/(-) 4.6 H <sub>2</sub> O Descompunere HPVM/(-) 2H <sub>2</sub> O Reoxidare V <sup>IV</sup> , Mo <sup>IV,V</sup> /+ zO <sub>2</sub>	20-43/- 43-70/58 70-95/90 95-150/103 280-440/340 -	- (-)60 (-)92 (-)107 (-)340 (+)430
2/ $x=22.7$ 300 mg, 2.5°/min, Creuzet cu talere de Pt	Dehidratare/(-) 9.5 H <sub>2</sub> O Idem/(-) 4.5 H <sub>2</sub> O Idem/(-) 4.5 H <sub>2</sub> O Idem/(-) 4 H <sub>2</sub> O Descompunere HPVM/(-)2 H <sub>2</sub> O Reoxidare V <sup>IV</sup> , Mo <sup>IV,V</sup> /+ zO <sub>2</sub>	20-50/42 50-67/57 67-95/87 95-150/102 280-450/343 -	(-)45 (-)60 (-)92 (-)107 (-)347 (+)435
3/ $x=19.5$ 300 mg, 5°/min Creuzet cu talere de Pt	Dehidratare/(-) 11 H <sub>2</sub> O Idem/(-) 4.4 H <sub>2</sub> O Idem/(-) 4 H <sub>2</sub> O Descompunere HPVM/(-)2 H <sub>2</sub> O Reoxidare V <sup>IV</sup> , Mo <sup>IV,V</sup> /+ zO <sub>2</sub>	20-5-/55 70-102/97 102-170/113 280-450/350 -	(-)64 (-)100 (-)117 (-)355 (+)439
4/ $x=29.5$ 300 mg, 10°/min Creuzet cu talere de Pt	Dehidratare/(-) 21 H <sub>2</sub> O Idem/(-) 4.5 H <sub>2</sub> O Idem/(-) 4 H <sub>2</sub> O Descompunere HPVM/(-)2 H <sub>2</sub> O Reoxidare V <sup>IV</sup> , Mo <sup>IV,V</sup> /+ zO <sub>2</sub>	20-80/60 80-105/100 105-180/112 280-460/350 -	(-)70 (-)120 - (-)355 (+)450

Studii anterioare indică existența unor cristalohidrați cu 24, 14H<sub>2</sub>O (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 14 molecule de apă [14], respectiv că HPM și HPVM cu 13 H<sub>2</sub>O sunt convertiți la 60-80° C într-un intermediar instabil (probabil cubic) cu 7-8 H<sub>2</sub>O, care în continuare este transformat între 100 - 350° C în formă anhidră (tetragonală) [8].

În ultima lucrare citată se susține că apa de hidratare în cazul HPVM se pierde între 20 și 180° C, cu maxime DTG la 105, 135 și 160° C.

Din cele două tabele, 4.2 și 4.3, 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  $a = 1,25^\circ \text{C/min}$  intervalul de temperatură este 370 - 420° C, iar la  $a = 10^\circ \text{C/min}$  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 4.2, 4.3 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 H<sub>2</sub>O, 13-14 H<sub>2</sub>O, 8-9 H<sub>2</sub>O și 3-4 H<sub>2</sub>O). Deasemenea 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. Pierderea de masă în acest interval de temperatură (150 - 280° C) constă în eliminarea de O<sub>2</sub> din structura Keggin și corespunde la cea 0,4 - 0,6 at.O/U.K. Rezultă că fiecare U.K. primește probabil 1e<sup>-</sup> și ca urmare V<sup>5+</sup> trece în V<sup>4+</sup>. 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.

În final, HPM se transformă în P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> și MoO<sub>3</sub>, iar HPVM în P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> și V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Calculul masei pierdute în ambele cazuri confirmă prezența a 3, respectiv 4H<sup>+</sup> în moleculele celor doi acizi (2,94H<sup>+</sup> în HPM și 3,96H<sup>+</sup> în HPVM). Se remarcă temperaturile sensibil mai mari la care se produce reoxidarea Mo<sup>IV,V</sup> rezultat din descompunerea HPVM față de HPM (cu 15 - 25° C), ceea ce arată o stabilitate termică mai ridicată a unei părți din HPVM.

În scopul clarificării mecanismului descompunerii acizilor anhidri, deci a procesului de pierdere a apei de constituție, s-a recurs la metodele izoconversionale Ozawa, respectiv Flynn-Wall, care așa cum s-a arătat anterior furnizează în prima fază date asupra mecanismului reacției și totodată permit calcularea parametrilor cinetici fără utilizarea unei funcții de conversie. Pentru aceasta s-au trasat curbele  $\alpha = f(T)$ , corespunzătoare procesului de pierdere a apei de constituție, pentru vitezele de încălzire de 1,25; 2,5; 5 și 10° C/min la ambii acizi și care sunt prezentate în figurile: 4.4 și 4.5.

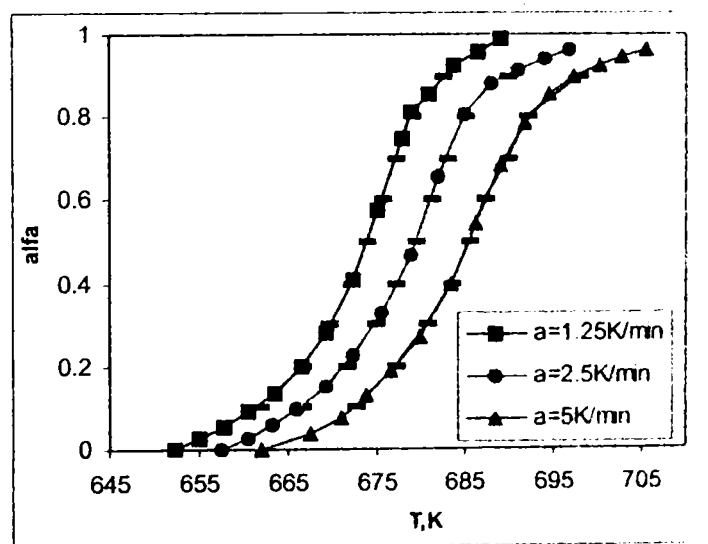


Fig.4.4. Curbele  $\alpha = f(T)$  pentru HPM(liniuțele "—" marchează pe curbe punctele de conversii egale)

În cazul HPM curba pentru viteza de încălzire  $a = 10^{\circ}$  C/min nu a fost utilizată, deoarece la această viteză se suprapun procesele de pierdere a apei de constituție cu cel de

reoxidare (primul cu efect endoterm, al doilea cu efect exoterm) și se influențează reciproc, astfel ca valorile parametrilor cinetici calculate din această curbă sunt afectate de erori mari.

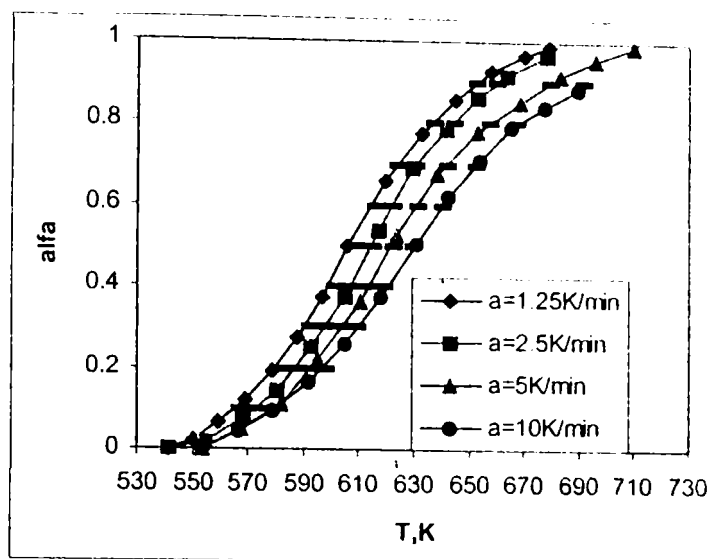


Fig.4.5. Curbele  $\alpha = f(T)$  pentru HPVM(liniuțele “-“ marchează pe curbe punctele de conversii egale)

Reprezentarea grafică a  $\lg \alpha$  funcție de inversul temperaturii absolute pentru  $\alpha = \text{const}$  (de la 0,1 la 0,9) dă familiile de drepte prezentate în figurile 4.6 și 4.7.

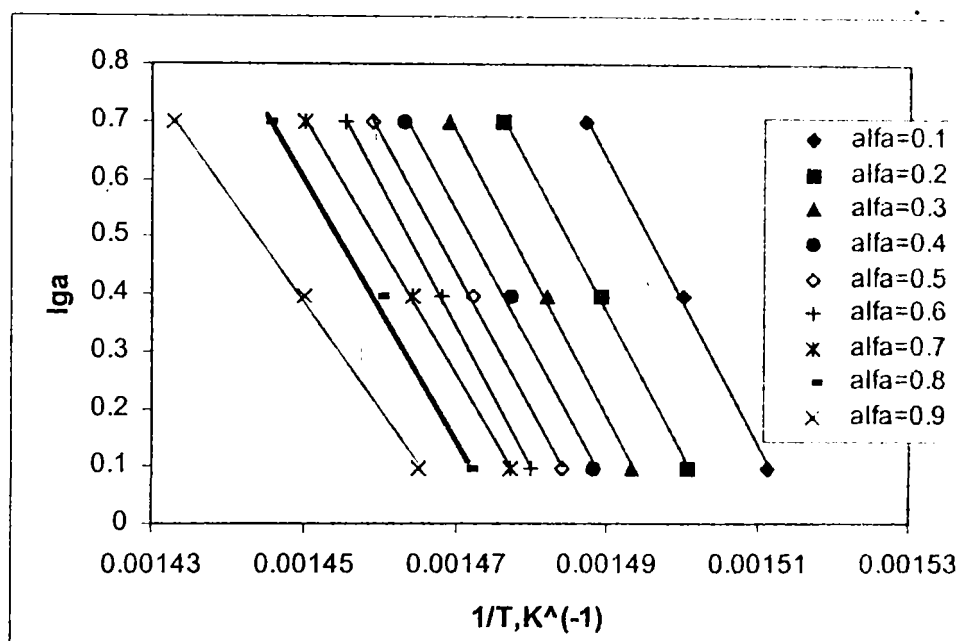


Fig.4.6 Dreptele isoconversionale ale pierderii apei de constituție pentru HPM la diferite viteze de încălzire (1,25; 2,5; 5 K/min).

Pantele dreptelor cu  $\alpha = 0,1 \div 0,80$  variază în jurul valorii de 24700 cu  $\pm 10 \%$ , deci se poate considera ca în acest domeniu de grade de transformare ( $0,1 \leq \alpha \leq 0,8$ ) mecanismul de reacție este unitar.

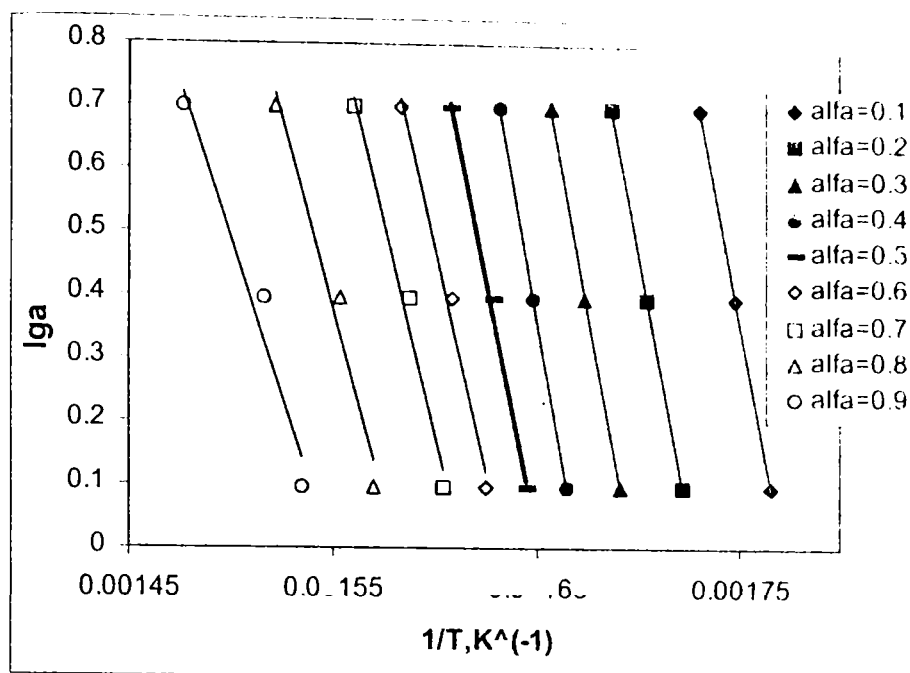


Fig.4.7. Dreptele isoconversionale ale pierderii apei de constituție pentru HPVM la diferite viteze de încălzire (1,25; 2,5; 5 și 10 K/min)

În cazul HPVM( $\alpha = 0,1 \div 0,80$ ) variația pantelor indică două domenii distincte, primul pentru  $0,1 \leq \alpha \leq 0,5$  și al doilea pentru  $0,5 \leq \alpha \leq 0,8$ , deoarece valoarea medie a pantei de cca. 14800 pentru

$0,1 \leq \alpha \leq 0,8$  variază cu mai mult de  $\pm 20\%$ , pe când în interiorul fiecărui interval de grade de conversie menționat, variația este sub  $\pm 10\%$ . Valorile energiei de activare calculate din pantele dreptelor variază în mod similar, conform tabel 4.4.

Tabelul 4.4. Parametrii cinetici calculați pe baza metodelor izoconversionale Ozawa și Flynn-Wall

alfa	HPM				HPVM			
	Ea, kJ/mol	A, min <sup>-1</sup>	T, K	k(T), min <sup>-1</sup>	Ea, kJ/mol	A, min <sup>-1</sup>	T, K	k(T), min <sup>-1</sup>
0.1	453.7	2.91E+34	666.7	4.83E-02	310.7	2.08E+25	572.1	5.80E-04
0.2	448.0	1.12E+34	671.6	9.48E-02	310.9	1.65E+25	586.8	2.30E-03
0.3	452.3	2.6E+34	674.8	1.49E-01	322.1	1.24E+26	597.7	5.80E-03
0.4	434.4	9.66E+32	677	1.79E-01	324.5	1.4E+26	606.8	1.08E-02
0.5	434.9	1.1E+33	679.3	2.40E-01	292.2	1.45E+23	614.2	1.40E-02
0.6	445.0	7.26E+33	681.2	3.28E-01	260.6	1.91E+20	621.8	1.77E-02
0.7	404.8	4.56E+30	683	3.18E-01	241.4	3.33E+18	630.1	2.41E-02
0.8	409.5	1.05E+31	685	3.93E-01	219.6	2.73E+16	643.5	3.13E-02
0.9	339.8	2.73E+25	689.6	3.41E-01	177.9	6.32E+12	659.6	4.22E-02

( simbolul literar E este 10 la puterea indicată de numărul după semnele + sau - )

Factorul preexponențial și constanta de viteză sunt calculate cu funcția de conversie  $F(\alpha) = 3[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$  și cu valorile  $E_a$  din tabel, pentru temperaturile corespunzătoare. În vederea stabilirii mecanismului descompunerii au fost testate șapte funcții de conversie care

corespund principalelor mecanisme de reacție specifice solidelor, în special reacțiilor de descompunere.

Mecanismele de reacție posibile și funcțiile de conversie corespondente sunt prezentate în tabelul 4.5.

Tabelul 4.5 Formele funcțiilor de conversie pentru principalele mecanisme de reacție posibile la descompunerea solidelor

Mecanismul de reacție	$f(\alpha)$	$F(\alpha)$
a) Reacție la limita de separare a fazelor:		
- model sferă care se contractă	$f1 = (1 - \alpha)^{2/3}$	$F1 = 3[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$
- model cilindru care se contractă	$f2 = (1 - \alpha)^{1/2}$	$F2 = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$
b) Control difuzie		
- model difuzie bidimensională Valensi	$f3 = [-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$F3 = \alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$
- model difuzie tridimensională Jander	$f4 = (1 - \alpha)^{1/3} [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$F4 = 3/2 [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
- model difuzie tridimensională Brounstein – Ginstling	$f5 = [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$F5 = 3/2 [1 - 2/3 \alpha - (1 - \alpha)^{2/3}]$
c) Ordin de reacție		
- model ordin de reacție n=1	$f6(1) = 1 - \alpha$	$F6(1) = -\ln(1 - \alpha)$
- model ordin de reacție n 1	$f6(n) = (1 - \alpha)^n$	$F6(n) = [1 - (1 - \alpha)^{1-n}] / (1-n)$
d) Nucleația și creșterea nucleelor		
- modelul germenilor care se ramifică și interacționează, Prout-Tompkins	$f7 = 1 - \alpha$	$F7 = \ln[\alpha / (1 - \alpha)]$

Reprezentarea grafică a  $\log F(\alpha)$  față de  $1/T$  conform relației (3.48) ne dă o dreaptă dacă funcția de conversie este cea potrivită. Cu valorile pantei acestei drepte și ordonatei la intersecția axei  $\log F(\alpha)$  cu dreapta s-au calculat energiile de activare și factorii preexponențiali.

Valorile energiilor de activare și coeficienții de corelare ai dreptelor de regresie sunt prezentați în tabelele 4.6 și 4.7. Ecuația Prout-Tompkins a fost încercată pentru viteza de încălzire de  $2,5^\circ \text{C/min}$  unde a dat valorile de  $40 \text{ kJ/mol}$  în cazul HPVM, respectiv  $109,3 \text{ kJ/mol}$  pentru HPM, mult sub valorile obținute prin metoda Ozawa, motiv pentru care nu a mai fost încercată la celelalte viteze de încălzire.

În cazul HPM metoda integrală Flynn-Wall, pentru toate vitezele de încălzire, în domeniul de grade de conversie  $\alpha = 0,1 \div 0,8$  dă drepte de regresie lineară cu coeficienți de corelare,  $R^2$  egali sau mai mari cu  $0,995$ , cu excepția funcției de conversie a ordinului de reacție pentru  $n = 2$ , unde coeficienții de corelare sunt mai mici.

În general pentru aceeași funcție de conversie, valorile energiei de activare scad cu creșterea vitezei de încălzire, sunt relativ apropiate la aceeași viteză de încălzire pentru mecanismele „reacție la limita de separare a fazelor”, (F1, F2) și modelul ordinului de reacție (F6) pentru  $n=1$ , respectiv pentru mecanismul „control difuzie” (F3, F4, F5). Valorile energiei de activare cele mai apropiate de valoarea obținută prin metoda Ozawa,  $E_a = 429 \pm 25 \text{ kJ/mol}$ , corespund mecanismului de reacție la limita de separare a fazelor, în special modelului „cilindru care se contractă” (F2), cu valori ale  $E_a$  cuprinse în domeniul  $E_a = 440 \div 484 \text{ kJ/mol}$ , funcție de viteza de încălzire.

Tabel 4.6. Valorile energiilor de activare si factorilor preexponențiali calculate prin metodele izoconversionale Ozawa, Flynn-Wall propriu-zise și cu forme diferite ale integralelor de conversie la descompunerea HPM

Funcții de conversie	F-W (int.)				O, F-W (izc.) $E_a$ , kJ/mol/A, s <sup>-1</sup>
	$E_a$ , kJ/mol /R <sup>2</sup>			A**, s <sup>-1</sup>	
	1,25grd./min	2,5 grd./min	5 grd./min	2,5 grd./min	
F1*	506/0.9993	487.3/0.9998	460.6/0.9972	1.75E+37	429±25
F2*	484.3/0.9997	466.4/0.9994	440.3/0.9959	2.43E+35	
F3*	924.4/0.9996	889.5/0.9982	838.8/0.9937	9.37E+68	
F4*	1012/0.9995	980.6/0.9998	922.2/0.9972	9.11E+75	
F5*	953.4/0.9997	937.6/0.9998	865.1/0.9949	8.03E+40	
F6* n=1.0	552/0.9974	532.4/0.9989	506.1/0.9987	1.20E+47	
n=1.5	627.9/0.9921	607.7/0.9934	562.9/0.9977	9.35E+53	
n=2.0	711.9/0.9834	692.0/0.9840	699.6/0.9836	2.01E+0.8	

\* 0.1  $\alpha \leq 0.81$ ; \*\* pentru a=2.5 grd/min, iar simbolul literar E este 10 la puterea indicată de numărul după semnele + sau - .

Tabel 4.7. Valorile energiilor de activare si factorilor preexponențiali calculate prin metodele izoconversionale Ozawa, Flynn-Wall propriu-zise și cu forme diferite ale integralelor de conversie la descompunerea HPVM

Funcții de conversie*	F-W(int)				O, F-W(izc.) $E_a$ , kJ/mol/A, s <sup>-1</sup>		
	$E_a$ , kJ/mol /R <sup>2</sup>			A**, s <sup>-1</sup>			
	1,25 grd./min	2,5 grd./min	5 grd./min	2,5 grd./min			
F1	a	115.1/0,9927	115.5/0,9981	117.7/0,9933	5,23E+0.8	a) 308±16	
	b	55.1/0,9989	54.1/0,9985	43.9/0,9977	4,15E+03		
F2	a	112.1/0,9917	118.3/0.9963	114.3/0.9921	8.67E+0.8		
	b	48.4/0,9974	46.0/0.9925	36.7/0.9921	8.89E+02		
F3	a	218.2/0,9932	216.1/0.9966	221.9/0.9906	7.35E+16		
	b	80.0/0,9904	75.4/0.9925	58.6/0.9906	7.47E+04		
F4	a	230.2/0,9927	231.0/0.9981	235.3/0.9933	6.27E+17		b) 240±20.5
	b	113.7/0,9989	108.1/0.9985	87.8/0.9977	1.81E+07		
F5	a	222.2/0,9912	220.5/0.9972	226.4/0.9916	7.20E+16		
	b	90.8/0,9962	85.9/0.9954	67.8/0.9919	2.03E+05		
F6 n=1.0	a	121.2/0,9946	127.5/0.9986	130.9/0.9959	6.39E+09		
	b	76.5/0,9989	73.3/0.9999	61.6/0.9988	1.76E+05		
n=1.5	a	130.9/0,9966	137.3/0.9996	139.6/0.9981	5.28E+10		
	b	114.3/0,9941	110.2/0.9982	96.9/0.9923	2.65E+08		
n=2.0	a	141.1/0.9979	147.8/0.9994	148.9/0.9993	5.14E+11		
	b	161.3/0.988	155.8/0.9949	141.3/0.9839	2.66E+12		

\* unde literele a și b indică domeniul  $\alpha$ : a)  $0.1 \leq \alpha \leq 0.54$ , b)  $0.5 \leq \alpha \leq 0.92$ ; \*\* pentru a=2.5 grd/min, iar simbolul literar E este 10 la puterea indicată de numărul după semnele + sau - .

Reprezentarea grafică a relației (3.53) cu valorile din 4.6, prezentată în figura 4.8, pune în evidență existența efectului de compensare ca și gruparea perechilor de valori  $E_a$ ,  $\lg A$  în două zone, una care conține modele tip „reacție” și cealaltă cu modele „control difuzie”. Practic, se poate spune că toate punctele se așează pe o singură dreaptă, diferențele între pante la cele trei viteze de încălzire fiind foarte mici ( $a = 0,0791$ ;  $0,0786$ ;  $0,0774$ ). Din așezarea punctelor pe dreaptă se pare că valorile  $E_a$  și  $A$  pentru viteza de încălzire de  $1,25^\circ \text{C}/\text{min}$  sunt ceva mai mari decât ar fi de așteptat.

Ecuția dreptei comune pentru toate vitezele de încălzire este:

$$\lg A = 0,0783 E - 0,8029, \quad R^2 = 0,9988 \quad (4.5)$$

Temperatura izocinetică calculată cu relația (3.54) dă valoarea:  $T_i = 670.0 \text{ K}$

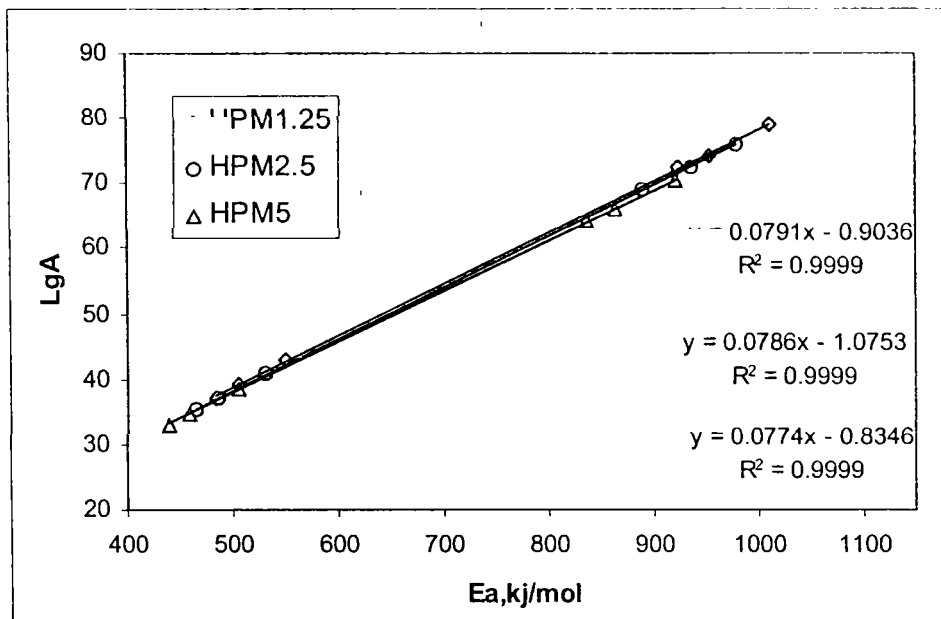


Figura 4.8 Efectul de compensare între parametrii cinetici din tabelul 4.6

Constantele de viteză calculate pentru temperatura de  $675 \text{ K}$  cu valorile  $E_a$  și  $A$  din tabelul 4.6 au valorile prezentate în tabelul 4.8.

Tabel 4.8. Constantele de viteză la  $675 \text{ K}$  pentru descompunerea termică a HPM funcție de forma integralei de conversie și de viteza de încălzire

Integrala de conversie	k HPM, $\text{min}^{-1}$		
	$a=1.25^\circ \text{C}^*$	$a=2.5^\circ \text{C}^{**}$	$a=5^\circ \text{C}^{***}$
F1	0.461	0.194	0.0933
F2	0.380	0.114	0.0659
F3	2.433	0.491	0.0836
F4	2.098	0.383	0.0535
F5	0.905	0.246	0.0342
F6(1)	0.723	0.274	0.104
F6(1.5)	1.540	0.609	0.172
F6(2)	3.635	1.182	0.00057
F7	-	0.615	-

\* $\alpha=0.60$ ; \*\* $\alpha=0.30$ ; \*\*\* $\alpha=0.16$

Se observă din tabel că cele mai apropiate valori ale  $k$  față de calculate pe baza valorilor  $E_a$  și  $A$  determinate prin metoda Ozawa (tabelul 4.2), sunt pentru formele F1 și F2 ale integralei de conversie, la viteza de încălzire de  $2,5^\circ \text{ C/min}$ .

Reprezentarea grafică a  $k$  pentru integrala de conversie F1 funcție de  $T$  și  $\alpha$ , prezentată în figurile 4.9, respectiv 4.10, pune în evidență o variație puternică a constantei de viteză cu viteza de încălzire. Pentru aceeași viteză de încălzire evoluția cu temperatura este de tip Arrhenius. În cazul reprezentării grafice a  $k$  în funcție de  $\alpha$  se suprapun curbele la vitezele de încălzire de  $2,5$  și  $5^\circ \text{ C/min}$ , ceea ce înseamnă că în realitate constantele de viteză nu depind de viteza de încălzire, ci de gradul de transformare al probei la un moment dat. Constantele de viteză cresc cu gradul de transformare pentru că crește temperatura, între aceste mărimi existând o relație de dependență:  $\alpha = f(T)$ , de formă sigmoidală.

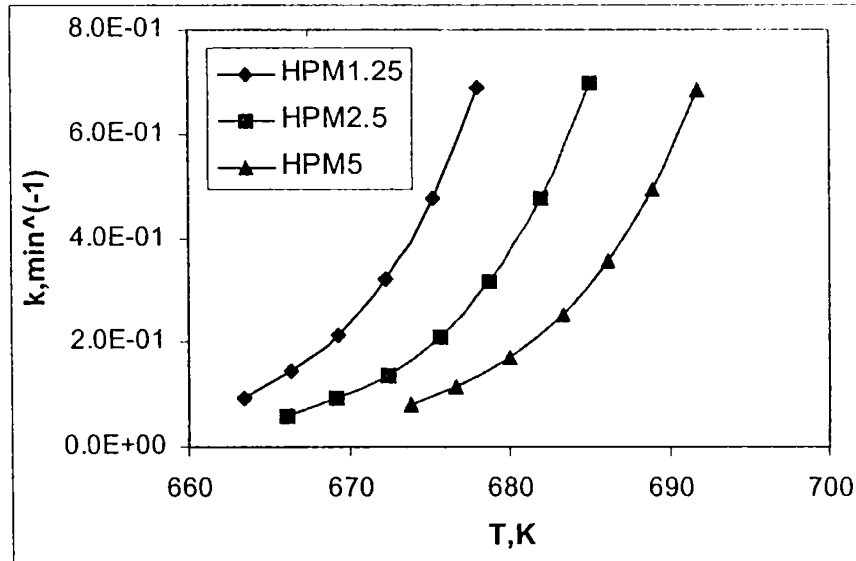


Figura 4.9 Variația constantei de viteză în funcție de viteza de încălzire și temperatură la descompunerea termică a HPM (integrala de conversie F1)

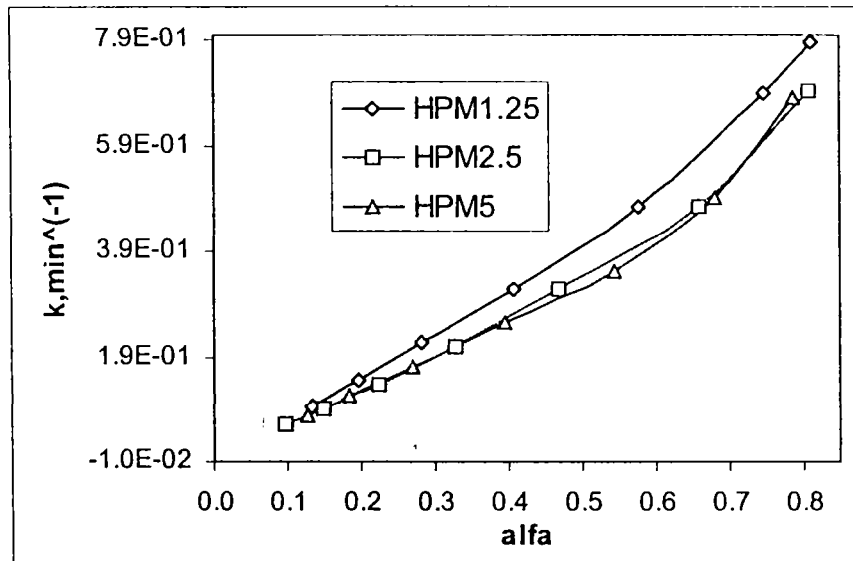


Figura 4.10 Variația constantei de viteză în funcție de gradul de transformare la descompunerea termică a HPM (integrala de conversie F1)

Metode de discriminare între modele cinetice bazate pe relația (3.52) aplicată pentru integrala de conversie F1 pune în evidență modificarea mecanismului de reacție la diferite grade de transformare în funcție de viteza de încălzire, așa cum se observă în figura 4.11.

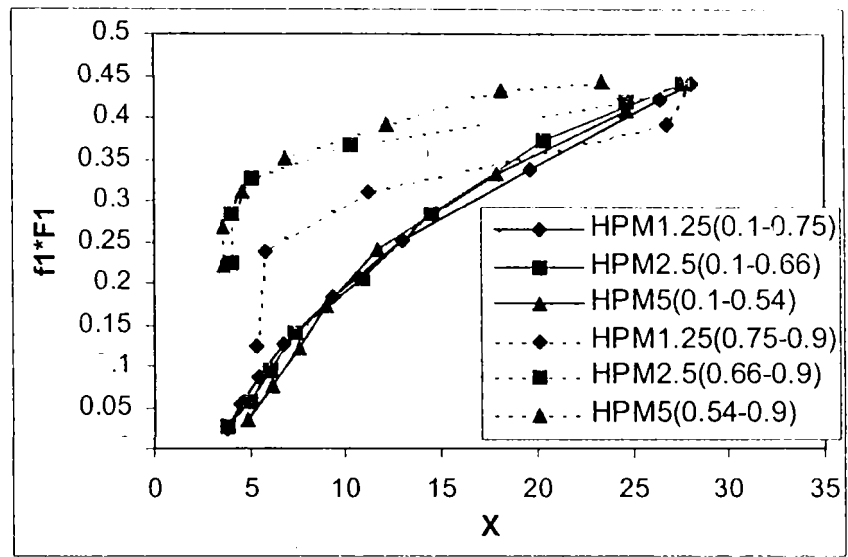


Figura 4.11 Reprezentarea grafică a relației (3.52) pentru descompunerea termică a HPM cu integrala de conversie F1 la diferite viteze de încălzire

Dacă aplicăm numai criteriul linearității propus de autori, atunci așa cum se vede în figura 4.12 ar trebui să considerăm modelele de „control difuzie”, Valensi (F3) sau Ginstling - Brounstein (F5) ca cele mai potrivite. Dacă, examinăm însă și valorile energiei de activare calculate din pantele dreptelor de regresie, atunci modelul „cilindru care se contractă” satisface relativ mulțumitor condiția de linearitate și furnizează o energie de activare apropiată de cea obținută prin metoda Ozawa.

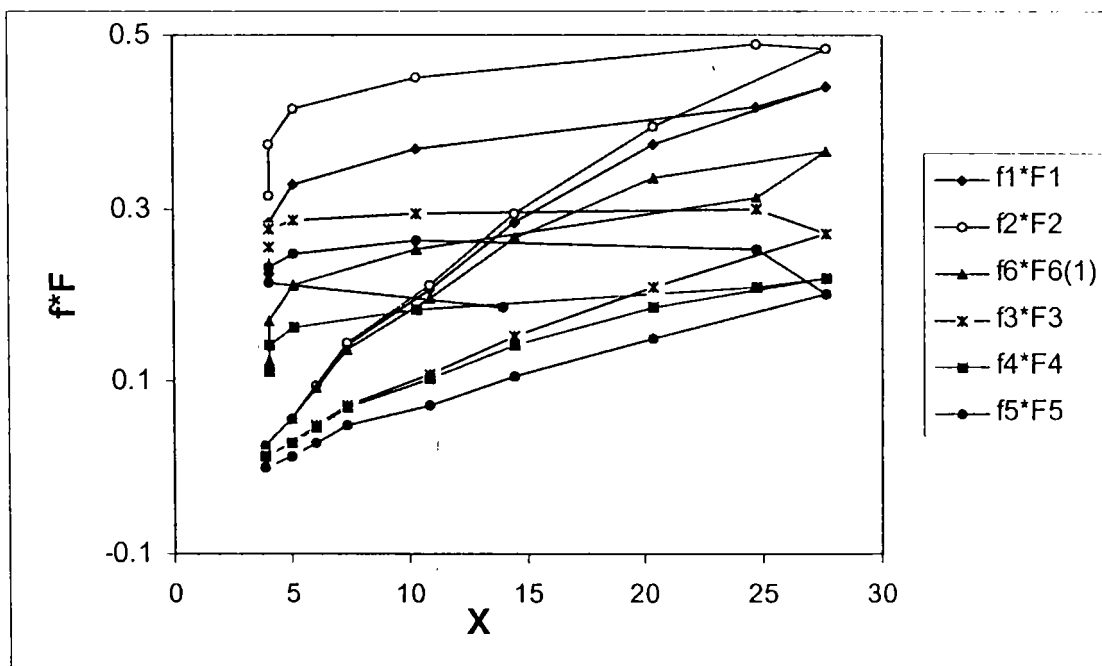


Figura 4.12 Reprezentarea grafică a relației (3.52) pentru descompunerea termică a HPM cu integralele de conversie F1 – F6 la  $a = 2,5^\circ \text{C/min}$



În cazul HPVM trasarea dreptelor de regresie prin punctele corespunzătoare perechilor de valori ( $\log F(\alpha)$ ,  $1/T$ ) pune în evidență două intervale de linearitate, unul pentru  $\alpha = 0,1 \div 0,50$ , iar celălalt pentru  $\alpha = 0,5 \div 0,92$ . Cele două drepte de regresie corespunzătoare celor două domenii de grade de transformare conduc la energii de activare diferite pe cele două domenii, așa cum rezultă din tabelul 4.7. Nici o valoare a energiei de activare obținută în acest mod nu corespunde cu cele calculate prin metoda Ozawa ( $E_{a(a)} = 308 \pm 16$  kJ/mol pentru  $\alpha = 0,1 \div 0,5$ , respectiv  $E_{a(b)} = 240 \pm 20,5$  kJ/mol pentru  $\alpha = 0,5 \div 0,8$ ). Scăderea valorii energiei de activare cu creșterea vitezei de încălzire, remarcată în cazul HPM, se observă numai pentru  $\alpha = 0,5 \div 0,92$ , dar gruparea valorilor energiei de activare în funcție de mecanismul de reacție este similară.

Astfel pentru funcțiile corespunzătoare mecanismelor „reacție la limita de separare a fazelor” (F1, F2) și „ordinului de reacție” (F6), pentru  $n = 1$ , se obțin valori apropiate ale  $E_a$ , la fel pentru funcțiile care descriu mecanismul „control difuzie” (F3, F4, F5). În primul caz valorile  $E_{a(a)}$  sunt situate în domeniul 100-130 kJ/mol, iar în cel de al doilea în domeniul 200-235 kJ/mol, ambele mult diferite față de domeniul de valori pentru  $E_a = 308 \pm 16$  rezultate din metoda Ozawa.

În cazul HPVM prin reprezentarea grafică a relației (3.53) pentru valorile din tabelul 4.7 avem două situații, una pe domeniul  $\alpha = 0,1 \div 0,5$ , prezentată în figura 4.13 și alta pentru domeniul  $\alpha = 0,5 \div 0,9$ , prezentată în figura 4.14. Pe primul domeniu se observă gruparea amintită a valorilor  $E_a$  ca și existența efectului de compensare. Valorile pantelor dreptelor de regresie ( $a = 0,0799$ ;  $0,785$ ;  $0,0778$ ) sunt foarte apropiate și practic egale cu cele pentru HPM. Trasarea unei singure drepte de regresie duce la relația de corelare:

$$\lg A = 0,0788 E - 0,3436, \quad R^2 = 0,997 \quad (4.6)$$

care practic se suprapune cu cea descrisă de relația (4.5).

Temperatura izocinetică calculată cu relația (3.54) este:  $T_i = 665,8$  K, foarte apropiată de  $T_i$  pentru HPM (670,0 K).

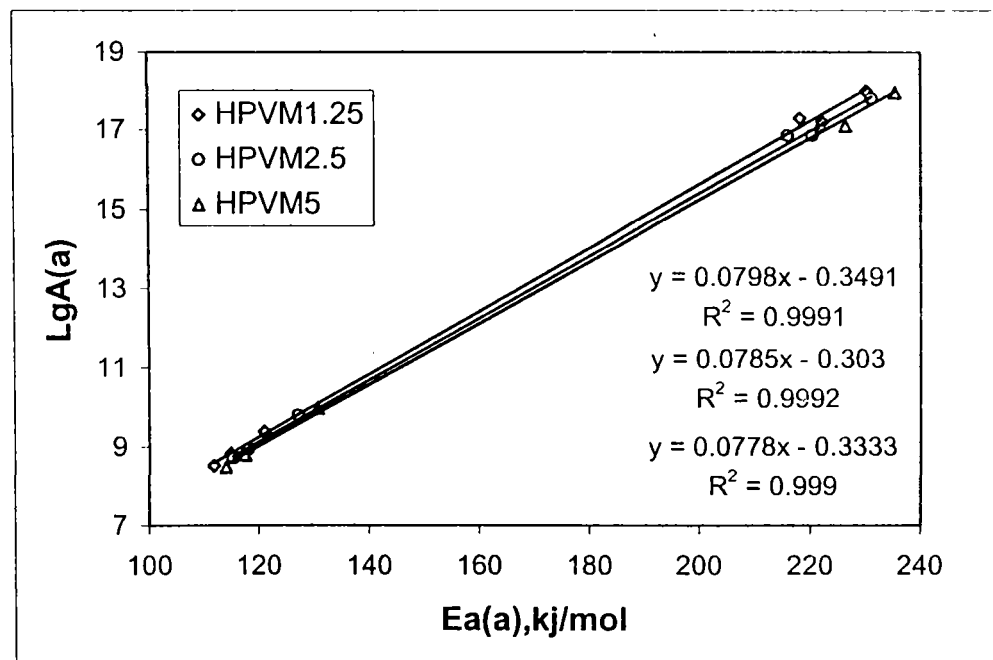


Figura 4.13 Efectul de compensare între parametrii din tabelul 4.7, domeniul de grade de transformare „a”

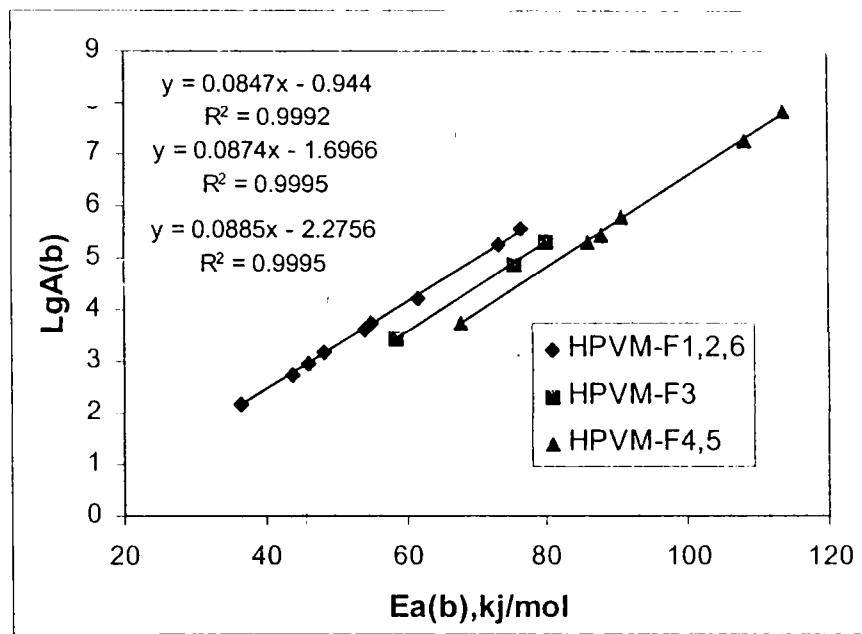


Figura 4.14 Efectul de compensare între parametrii cinetici din tabelul 4.7, domeniul de grade de transformare „b”.

De remarcat în figura 4.14 corelarea liniară riguroasă, cu  $R^2 > 0,999$ , obținută pentru perechile de valori  $E_a - \lg A$ , calculate cu integrale de conversie corespunzătoare unor mecanisme asemănătoare (model „ reacție” F1, F2, F6, respectiv difuzie F3 și F4, F5), față de celelalte două situații din figurile 4.8 și 4.13 unde s-a obținut o corelare liniară la fel de riguroasă pentru punctele aparținând aceleiași viteze de încălzire, indiferent de forma integralei de conversie. Valoarea pantei diferă sensibil, cu peste 20 %, față de HPM, respectiv HPVM(a).

Dacă reprezentăm pe același grafic toate perechile de valori  $E_a$ ,  $\lg A$ , se obține rezultatul prezentat în figura 4.15.

Constantele de viteză calculate cu valorile  $E_a$  și  $A$  din tabelul 4.7, pentru temperatura de 600 K pe domeniul de grade de transformare „a”, respectiv 645 K pe domeniul de grade de transformare „b”, sunt prezentate în tabelul 4.10.

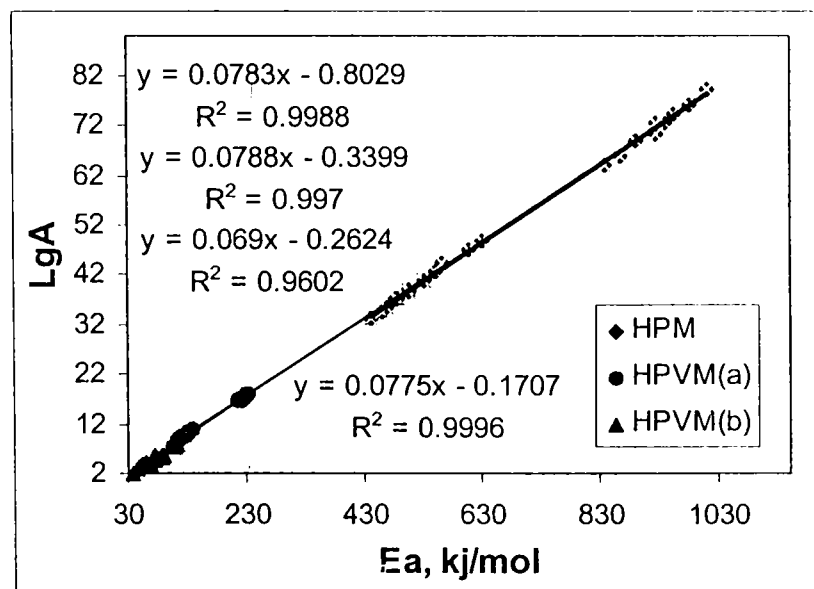


Figura 4.15 Efectul de compensare între parametrii cinetici din tabelele 4.6 și 4.7

Tabel 4.10 Constantele de viteză la descompunerea termică a HPVM funcție de forma integralei de conversie și viteza de încălzire.

INTEGRALA DE CONVERSIE	k* [HPVM(a)], min <sup>-1</sup>				k** [HPVM(b)], min <sup>-1</sup>		
	a=1.2 <sup>o</sup> C/ 5 min	a=2.5 <sup>o</sup> C/ min	a=5 <sup>o</sup> C/ min	a=10 <sup>o</sup> C/ min	a=1.25 <sup>o</sup> C/ min	a=2. <sup>o</sup> C/ min	a=5 <sup>o</sup> C/ min
F1	5.30E-02	3.96E-02	3.00E-02	2.69E-02	1.79E-01	1.61E-01	1.51E-01
F2	5.11E-02	3.73E-02	2.93E-02	2.50E-02	1.74E-01	1.55E-01	1.53E-01
F3	1.52E-02	8.53E-03	5.14E-03	3.39E-03	6.26E-02	5.34E-02	4.53E-02
F4	6.28E-03	3.60E-03	2.10E-03	5.89E-04	3.53E-02	2.79E-02	1.95E-02
F5	5.42E-03	3.44E-03	1.83E-03	7.98E-04	2.46E-02	2.02E-02	1.64E-02
F6(1)	5.85E-02	4.30E-02	3.19E-02	2.64E-02	2.20E-01	1.87E-01	1.55E-01
F6(1.5)	6.67E-02	4.72E-02	3.58E-02	1.59E-02	3.44E-01	2.73E-01	1.89E-01
F6(2)	7.90E-02	5.76E-02	4.08E-02	3.24E-02	6.85E-01	5.12E-01	2.71E-01
alfa	0.39	0.32	0.27	0.22	0.85	0.81	0.73

\* la 600 K; \*\* la 645 K; simbolul literar E este 10 la puterea indicată de numărul după semnele + sau - .

Singurele valori ale k, care sunt foarte apropiate de cele calculate pe baza valorilor E<sub>a</sub> și A determinate prin metoda Ozawa (tabelul 4.5), sunt cele pentru integralele de conversie cu forma F3, respectiv F4 (tabelul 4.10), ambele la viteza de încălzire de 2,5<sup>o</sup> C/min. Dealtfel pe domeniul „a” de grade de conversie și energiile de activare pentru modelul de „control difuzie” sunt mai apropiate de valorile determinate prin metoda Ozawa, mai precis sunt mai mici cu cca. 25 – 30 %, în timp ce valorile energiilor de activare pentru modelele tip „reacție” sunt cu cca. 40 – 60 % mai mici.

Observațiile făcute pentru HPM privind variația constantelor de viteză cu viteza de încălzire și temperatura, respectiv cu gradul de transformare sunt valabile și în cazul HPVM, așa cum se poate vedea în figurile 4.15 și 4.16.

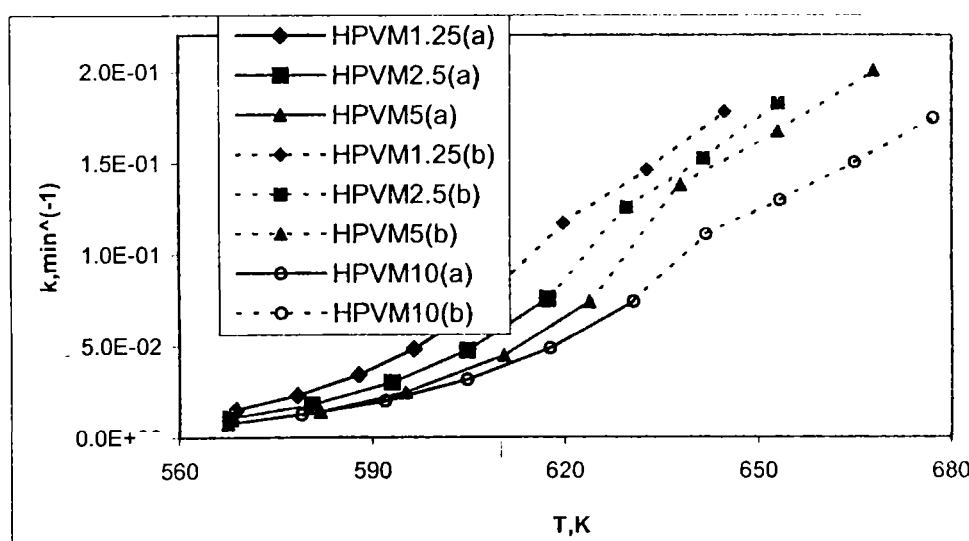


Figura 4.15 Variația constantei de viteză la descompunerea termică a HPVM ( $\alpha=0,1\div 0,9$ ) funcție de viteza de încălzire și temperatură, pentru integrala de conversie F1.

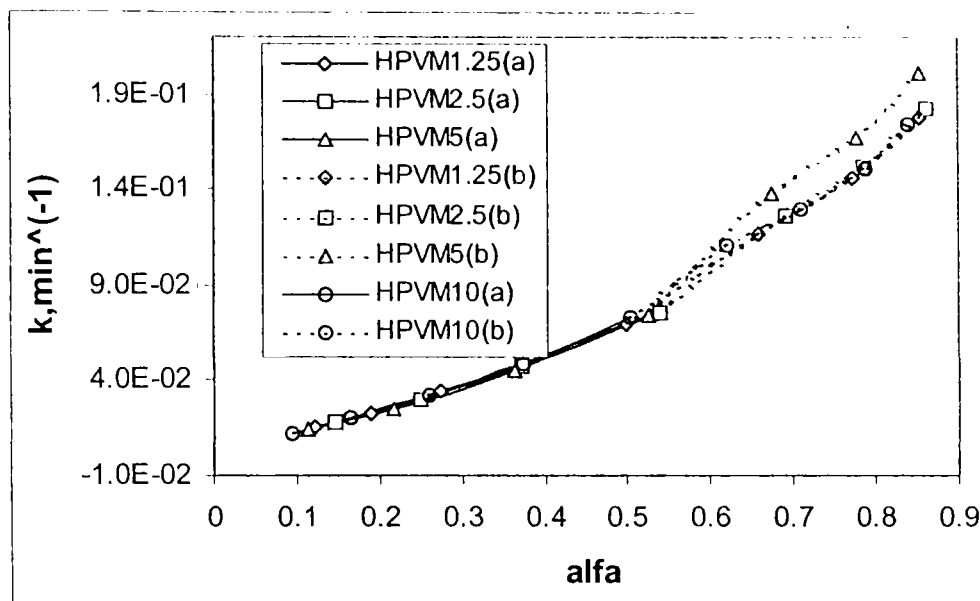


Figura 4.16 Variația constantei de viteză la descompunerea termică a HPVM ( $\alpha=0,5\div 0,9$ ) funcție de gradul de transformare pentru integrala de conversie F1.

În special, suprapunerea foarte bună a curbelor din figura 4.16, cu excepția punctelor pentru viteza de încălzire de  $2,5^{\circ} \text{C/min}$  pe domeniul de grade de transformare „b” (cauzată probabil de o eroare experimentală), confirmă că modificarea constantelor de viteză se datorează temperaturii și nu vitezei de încălzire. O concluzie a acestui fapt ar fi că mecanismul nu se modifică funcție de vitezele de încălzire utilizate nici în cazul HPM, nici al HPVM.

Metoda de discriminare între modelele cinetice bazată pe relația (3.52), aplicată pentru integrala de conversie F1, la diferite viteze de încălzire, furnizează curbele prezentate în figura 4.17.

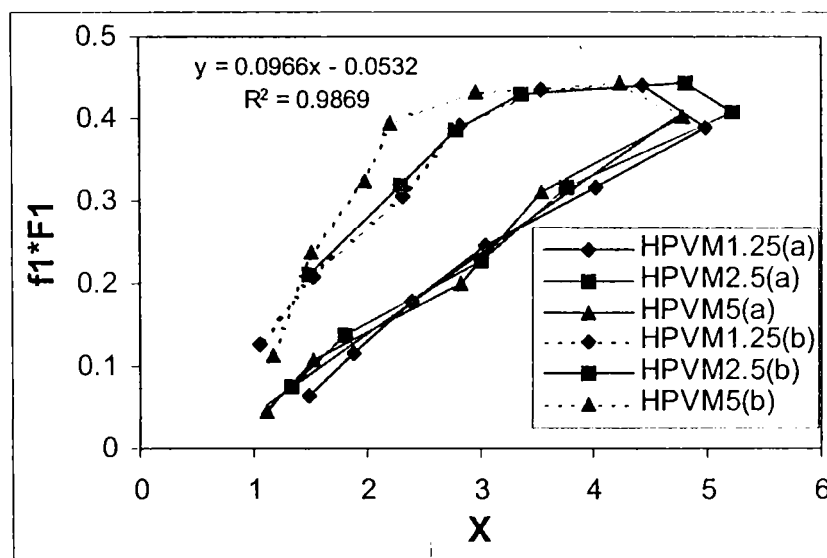


Figura 4.17 Reprezentarea grafică a relației (7) pentru descompunerea termică a HPVM cu integrala de conversie F1 la diferite viteze de încălzire.

În figura 4.17 se observă că punctele din domeniul de grade de transformare „a”, pentru cele trei viteze de încălzire, se așează pe o dreaptă. Panta dreptei furnizează energia de activare  $E_a = 88,5 \text{ kJ/mol}$ , apropiată de cea calculată în aceleași condiții cu metoda Flynn-

Wall. În aceeași figură 4.17 se poate remarca schimbarea de direcție a curbelor la  $\alpha=0,50\div 0,55$  pentru toate vitezele de încălzire, ceea ce reprezintă o confirmare a schimbării mecanismului la  $\alpha = 0,5$ .

Reprezentarea grafică a aceleiași relații (3.52) pentru descompunerea termică a HPVM la viteza de încălzire de  $2,5^\circ \text{ C/min}$  pentru diferite forme ale integralei de conversie ar trebui să indice mecanismul probabil.

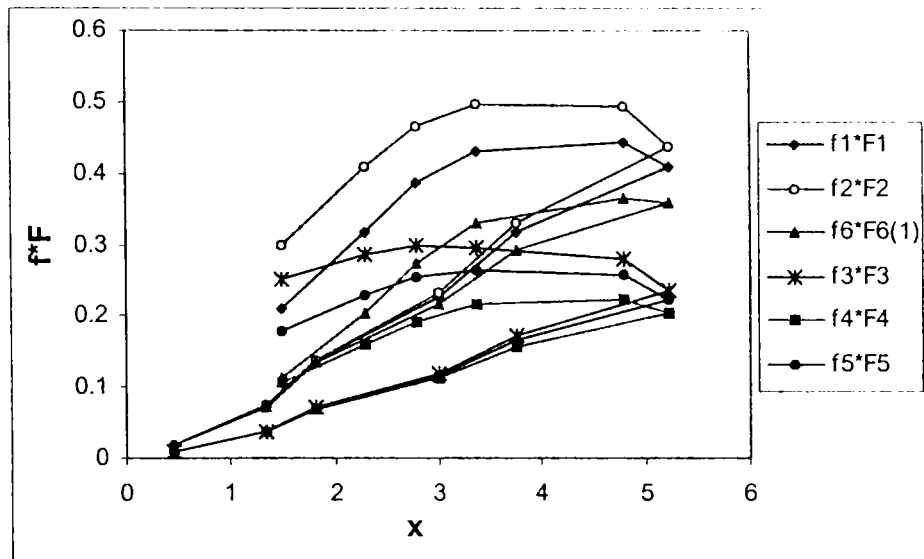


Figura 4.18. Reprezentarea grafică a relației (3.52) pentru descompunerea termică a HPVM, la viteza de încălzire de  $2,5^\circ \text{ C/min}$ , cu diferite forme ale integralei de conversie.

În domeniul de grade de transformare „a” integralele de conversie dau corelări lineare cu  $R^2 > 0,992$ , cu excepția F6 care pentru  $n = 1$  dă  $R^2 = 0,9848$  și care scade cu creșterea ordinului de reacție. Rezultă că prin aplicarea singurului criteriu prevăzut de această metodă nu se poate stabili care este mecanismul real, la fel și în cazul HPM. Dacă luăm în considerare și valoarea energiei de activare, atunci integralele de conversie corespundente modelelor de „control difuzie” furnizează valori mai apropiate de cea obținută prin metoda Ozawa, cea mai apropiată valoare fiind cea obținută cu modelul „difuzie tridimensională Jander”:  $E_a=204,8 \text{ kJ/mol}$ .

### 4.3.2 Studiul descompunerii termice a săruri de amoniu, potasiu și cesiu ale heteropoliacizilor 12- molibdofosforic și 11-molibdo-1-vanadofosforic

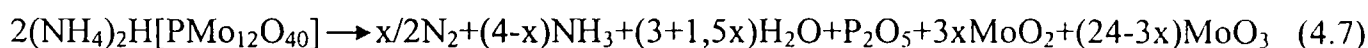
Comportarea termică a sărurilor a fost studiată la vitezele de încălzire de 2,5 și 10°C/min, cu cantități de probă de 300 până la 800 mg, în creuzete ceramice și de Pt cu talere, în atmosferă statică de aer, pe același aparat ca și în cazul heteropoliacizilor HPM și HPVM.

Procesele și temperaturile caracteristice observate prin analiza curbelor termice sunt prezentate în tabelul 4.11.

Se remarcă cantitățile mai mici de apă de cristalizare față de acizi după păstrare la temperatura camerei timp de peste două săptămâni, cele mai mici pierderi fiind caracteristice sărurilor care conțin  $K^+$ , iar cele mai mari pentru sărurile de  $Cs^+$ . O parte din apa de cristalizare, 6 molecule în cazul HPM și HPW, se presupune că au un rol structural definit, formând cu protonii ioni  $[H_5O_2]^+$  (16, 17). Pe baza acestei observații este de așteptat ca sărurile neutre să conțină o cantitate mai redusă de apă de cristalizare decât acizii HPM și HPVM cu 6, respectiv 8 molecule.

Pentru toate sărurile limita superioară de temperatură pentru pierderea apei de cristalizare s-a considerat temperatura de 170° C, deși așa cum rezultă din figurile 4.20 și 4.12 curba TG este în scădere și după 170° C. S-a procedat în acest mod, deoarece pierderea de masă în intervalul 170 - 370° C nu poate fi împărțită riguros între oxigen și apă care se elimină concomitent. În general, cantitatea de apă care se elimină în acest interval de temperatură este sub 1 H<sub>2</sub>O/U.K., funcție de porozitatea probei respective.

În privința descompunerii sărurilor anhidre se disting două comportamente: unul caracteristic sărurilor conținând ionul amoniu și celălalt al sărurilor care conțin numai cationii  $K^+$  și  $Cs^+$ . În prima situație se constată un pronunțat proces de reducere în timpul descompunerii termice, datorat oxidării  $NH_3$  la  $N_2$  cu oxigen din rețea, conform reacției:



urmat de reoxidarea  $Mo^{4+}$  și  $Mo^{5+}$  la  $Mo^{6+}$  :



Procesul de reoxidare este însoțit de un puternic efect exoterm, cu maximumul situat, în toate cazurile, la temperaturi cuprinse între 450 și 458° C (curba DTA). De remarcat că la sărurile HPVM reoxidarea se observă și pe curbele TG și DTG, deoarece viteza de reoxidare este mai mică decât la sărurile HPM (știut fiind că vanadiul ridică temperatura necesară reoxidării) și ca urmare procesul de reoxidare se termină ceva mai târziu, când temperatura este mai ridicată. În tabelul 4.11 nu a fost evidențiat acest proces pentru că nu se poate evalua cantitativ, iar pierderea finală de masă nu este influențată de reducere, întrucât curba DTG este practic o dreaptă după reoxidare, ceea ce înseamnă că s-a ajuns la o stare stabilă, așa cum se observă în figurile 4.20 și 4.21.

Viteza procesului de descompunere în cazul sărurilor acide care conțin cationul  $NH_4^+$ , se modifică cu creșterea temperaturii, iar la cca. 420° C este vizibilă o schimbare de pantă, atât pe prima ramură a curbei DTG cât și pe curba TG. În prima porțiune procesul care are loc este

Tabelul 4.11 Procesele și temperaturile caracteristice ale curbelor termice la descompunerea în regim neizoterm a sărurilor de amoniu, potasiu și cesiu ale HPM și HPVM (m = 300 mg, a = 2,5°C/min, creuzet Pt cu talere, atmosfera statică de aer)

Simbol probă	Formula moleculară	Procesul/(-)Produs de descompunere sau (+)reactant	Domeniul de temperatură al picurilor DTG, °C/ Temperatura picurilor DTG, °C	Temperatura picurilor DTA, °C (+) exo, (-) endo
0	1	2	3	4
A0	$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Dehidratare/- 4 H <sub>2</sub> O Dehidratare/- 3 H <sub>2</sub> O Eliminare O <sub>2</sub> /-yO <sub>2</sub> Descompunere*/-1,5 H <sub>2</sub> O; - 3 NH <sub>3</sub> Reoxidare Mo <sup>IV,V</sup> /+ zO <sub>2</sub> Degradare UK la oxizi	20 - 60/50 60 - 170/75 170-420/- 420 - 460/450 - -	(-) 51 (-) 82 - - (+) 455 -
A1	$(\text{NH}_4)_3\text{HPV}\text{Mo}_{11}\text{O}_{40} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Dehidratare/- 2 H <sub>2</sub> O Dehidratare/- 3 H <sub>2</sub> O Eliminare H <sub>2</sub> O și O <sub>2</sub> /-xH <sub>2</sub> O, yO <sub>2</sub> , Descompunere*/-0,5 H <sub>2</sub> O; -3NH <sub>3</sub> , -1,5 H <sub>2</sub> O Reoxidare V <sup>IV</sup> , Mo <sup>IV,V</sup> /+ zO <sub>2</sub> Degradare UK la oxizi	20 - 55/40 55 - 170/75 170 - 370 370 - 420/- 420 - 460/445 **/458 -	(-) 45 (-) 85 - - - (+) 458 -
A2	$(\text{NH}_4)_2\text{KHPV}\text{Mo}_{11}\text{O}_{40} \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$	Dehidratare/- 1,4 H <sub>2</sub> O Dehidratare/- 2,6 H <sub>2</sub> O Eliminare H <sub>2</sub> O și O <sub>2</sub> /-xH <sub>2</sub> O, yO <sub>2</sub> Descompunere*/-0.5 H <sub>2</sub> O; -2NH <sub>3</sub> , -1H <sub>2</sub> O Reoxidare V <sup>IV</sup> , Mo <sup>IV,V</sup> /+z O <sub>2</sub> Degradare UK la oxizi	20 - 55/40 55 - 170/75 170 - 370/- 370 - 425/- 425 - 460/445 ** /457 -	(-) 45 (-) 85 - - - (+) 457 -
A3	$(\text{NH}_4)_{1,5}\text{CsH}_{1,5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Dehidratare/- 3 H <sub>2</sub> O Dehidratare/- 4 H <sub>2</sub> O Eliminare H <sub>2</sub> O și O <sub>2</sub> /-xH <sub>2</sub> O, yO <sub>2</sub> , Descompunere*/0.75 H <sub>2</sub> O; -1.5NH <sub>3</sub> , -0,75 H <sub>2</sub> O Reoxidare V <sup>IV</sup> , Mo <sup>IV,V</sup> /+ zO <sub>2</sub> Degradare UK la oxizi	20 - 60/45 60 - 170/75 170 - 350 360 - 415/- 415 - 465/445 **/458 -	(-) 50 (-) 80 - - - (+) 458 -

0	1	2	3	4
A4	$(\text{NH}_4)_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{KPVMo}_{11}\text{O}_{40} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Dehidratare/- 4 H <sub>2</sub> O Eliminare H <sub>2</sub> O și O <sub>2</sub> /- xH <sub>2</sub> O, yO <sub>2</sub> , Descompunere*/-0.25 H <sub>2</sub> O; -2,5 NH <sub>3</sub> , -1.25H <sub>2</sub> O Reoxidare V <sup>IV</sup> , Mo <sup>IV,V</sup> / +z O <sub>2</sub> Degradare UK la oxizi	20 -- 170/70 170 350/- 360 – 430/- 430 – 470/445 **/457 - -	(-) 80 - - - (+) 457 -
A5	$(\text{NH}_4)_{1,5}\text{CsH}_{1,5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Dehidratare/- 5 H <sub>2</sub> O Eliminare H <sub>2</sub> O și O <sub>2</sub> /- xH <sub>2</sub> O, yO <sub>2</sub> , Descompunere*/-0.75 H <sub>2</sub> O; -1,5NH <sub>3</sub> , -0,75 H <sub>2</sub> O Reoxidare V <sup>IV</sup> , Mo <sup>IV,V</sup> / + zO <sub>2</sub> Degradare UK la oxizi	20 – 170/60 250 – 340 350 – 415/- 415 – 460/435 **/450 - -	(-) 75 - - - (+) 455 -
A6	$\text{K}_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Dehidratare/- 2 H <sub>2</sub> O Eliminare H <sub>2</sub> O și O <sub>2</sub> /- xH <sub>2</sub> O, yO <sub>2</sub> , Descompunere parțială/- 0.5 H <sub>2</sub> O Degradare UK la oxizi	20 – 170/70 170 – 375/- 375 – 500/- peste 500	(-) 75 - - -
A7	$\text{Cs}_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Dehidratare/- 7 H <sub>2</sub> O Eliminare H <sub>2</sub> O și O <sub>2</sub> /- xH <sub>2</sub> O, yO <sub>2</sub> , Descompunere parțială/- 0.5 H <sub>2</sub> O Degradare UK la oxizi	20 – 170/48 170 – 390/- 420 – 500/- peste 500	(-) 53 - - -
A8	$\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Dehidratare/- 9 H <sub>2</sub> O Eliminare H <sub>2</sub> O și O <sub>2</sub> /- xH <sub>2</sub> O, yO <sub>2</sub> , Degradare UK la oxizi	20 – 170/47 170 – 500 peste 500	(-) 53 - -
A9	$\text{Cs}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Dehidratare/- 9 H <sub>2</sub> O Eliminare H <sub>2</sub> O și O <sub>2</sub> /- xH <sub>2</sub> O, yO <sub>2</sub> , Degradare UK la oxizi	20 – 170/40 170 – 500 peste 500	(-) 47 - -

\*O parte din NH<sub>3</sub> este chemosorbit și oxidat la N<sub>2</sub> cu oxigen din rețea, iar în o parte din cationii Mo<sup>VI</sup> și V<sup>V</sup> sunt reduși la Mo<sup>IV,V</sup>, respectiv V<sup>IV</sup>.

\*\*Nu se poate delimita începutul procesului de reoxidare de sfârșitul procesului de descompunere cu reducere.



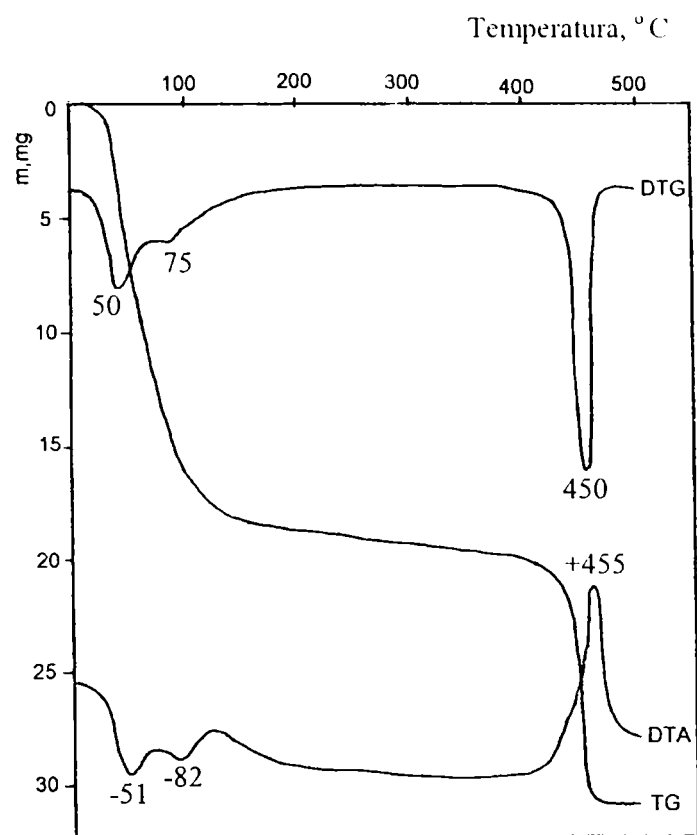


Figura 4.20 Curbele termice la descompunerea  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

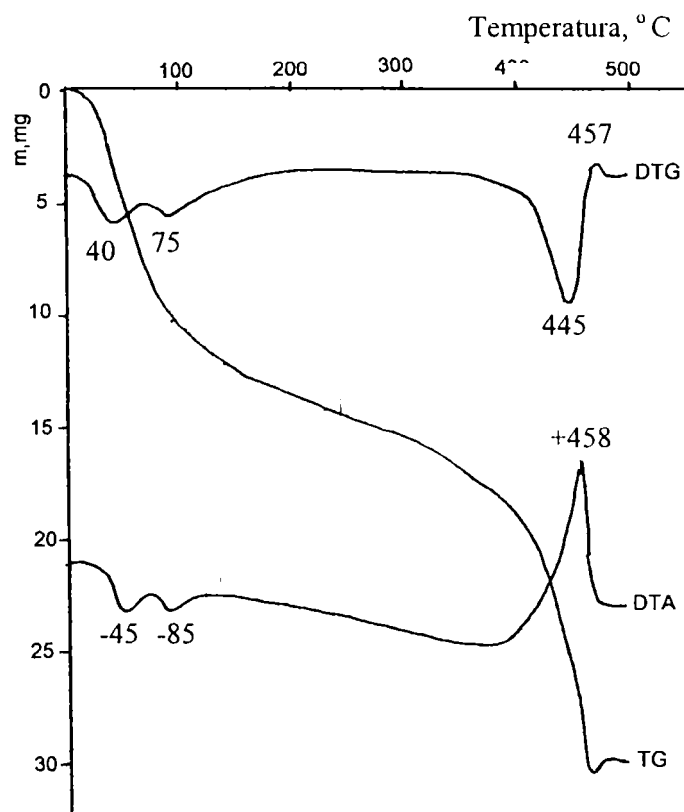


Figura 4.21 Curbele termice la descompunerea  $(\text{NH}_4)_3\text{HPVMO}_{11}\text{O}_{40} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

eliminarea apei de constituție provenite din aciditatea Bronsted, iar în a doua este eliminarea de  $\text{NH}_3$  și  $\text{H}_2\text{O}$  din descompunerea amoniului cu producerea reacției (4.7).

Sărurile de potasiu sau cesiu ale HPM și HPVVM acide și neutre prezintă la descompunere curbele termice caracteristice trasate în figurile 4.22 și 4.23. În afara pierderii

de masă cauzată de eliminarea apei de cristalizare și efectului endoterm care însoțește acest proces, se mai observă pe curba TG (din figura 4.22) o scădere mai pronunțată în domeniul de temperatură de 400 - 450° C, datorată pierderii apei de constituție.

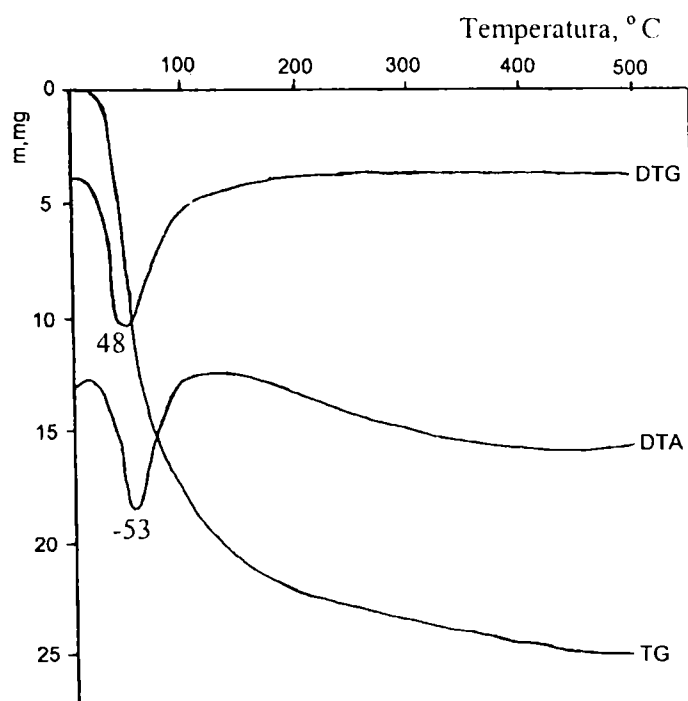


Figura 4.22. Curbele termice la descompunerea  $Cs_3HPVMO_{11}O_{40} \cdot 7 H_2$

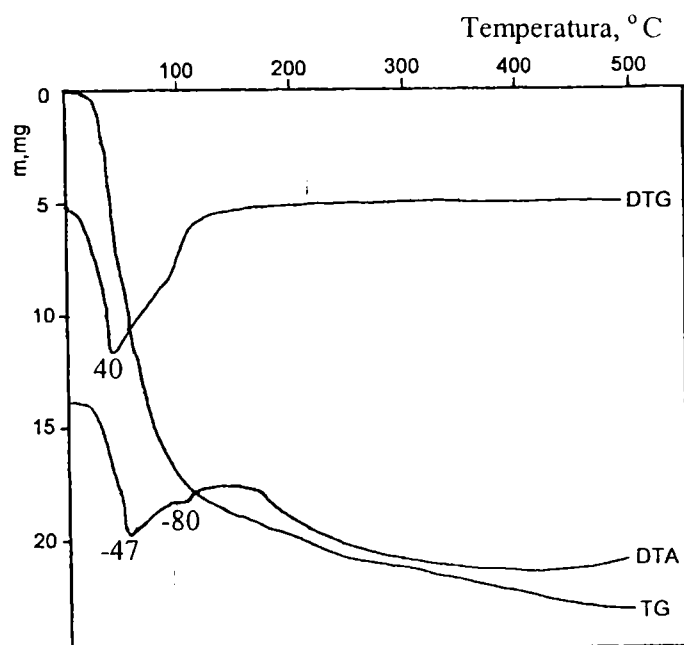


Figura 4.23 Curbele termice la descompunerea  $Cs_4PVMoO_{40} \cdot 9 H_2O$

Alura descendentă a curbelor TG la temperaturi de peste 170° C arată că și în aceste cazuri se produce o eliminare de  $O_2$  și de apă din pori, singurele procese care pot conduce la această pierdere ușoară, dar continuă de masă.

Distrugerea structurii Keggin și trecerea în oxizi nu se observă pe curbele termice la sărurile neutre conținând numai contracationii  $K^+$  și  $Cs^+$ , deoarece nu apar pierderi de masă sau efecte termice sesizabile prin metoda aplicată.

Se poate afirma, pe baza curbelor termice a descompunerii sărurilor care conțin ionul amoniu și a sărurilor acide, că stabilitatea termică a sărurilor este mai mare decât a acizilor corespunzători.

Pe de altă parte se poate spune că sărurile acide ale HPM și HPVM nu sunt foarte stabile în comparație cu heteropoliacizii corespunzători, cu excepția  $Cs_3HPVM$ , la care pierderea apei de constituție începe la  $360 - 370^\circ C$ , la fel ca în cazul HPM. Astfel se confirmă indirect că la HPVM începe pierderea apei de constituție la  $270^\circ C$  ca urmare a expulzării vanadiului din U.K. sub formă de  $VO^{2+}$ , fenomen blocat parțial de prezența contracationilor în cazul  $Cs_3HPVM$  și al sărurilor în general.

## 4.4. Studiul heteropolicompușilor prin spectroscopie IR

### 4.4.1. Analizarea heteropolicompușilor prin IR în pastila de KBr

Spectroscopia IR este una din cele mai puternice instrumente de studiu a HPC, deoarece acești compuși prezintă o serie de benzi de vibrație caracteristice, care se constituie în adevărate "amprente", ce fac posibilă: identificarea compușilor, elucidarea structurii, evidențierea influențelor temperaturii, reducerii, reoxidării, chemosorbției unor substanțe [1,3,8,9,12,19 – 29], cu alte cuvinte se pot studia majoritatea transformărilor suferite de HPC în procesul catalitic.

Primele investigații prin analiza IR au urmărit verificarea purității celor doi heteropoliacizi HPM și HPVM și efectul introducerii unui atom de V în U.K. asupra structurii și comportării termice. În acest scop s-au înregistrat spectrele IR, ale probelor inițiale (hidrații cristalului cu 12-14 H<sub>2</sub>O) și spectrele probelor tratate termic, după cum urmează:

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. Tratamentele termice au fost efectuate într-un cuptor cu mufă cu reglarea automată a temperaturii printr-un regulator tip 1-RT-96 (IAEM – Timișoara), precizie ± 1 %, în atmosfera statică de aer.

Înregistrarea spectrelor IR a probelor s-a făcut prin introducerea lor în matrice de KBr (5 mg proba/1 g KBr), sub formă de disc, cu un aparat tip Specord 71 IR (Karl Zeiss Jena) în domeniul 4000 – 650 cm<sup>-1</sup>, iar spectrele probelor: 1. 270° C/ 4 h; 2. 300° C/4 h; 3. 330° C/4 h; 5. 380° C/4 h; 6. 410° C/10 h și 7. 450° C/4 h, au fost înregistrate încă o dată cu un aparat Specord M 80 (Karl Zeiss Jena) și un aparat Shimadzu IR 460. Temperaturile tratamentelor termice au fost alese pe baza analizei termogravimetrice.

Spectrele IR ale sărurilor HPM și HPVM la temperatura camerei au fost înregistrate pe probe pregătite la fel ca și la heteropoliacizi, cu un aparat tip Specord 71 IR (Karl Zeiss Jena) în domeniul 4000 – 650 cm<sup>-1</sup>, iar spectrele la temperaturile 20, 200, 250, 300, 350 și 350 °C cu un aparat Biorad FTS 60 A pe domeniul 4000-400 cm<sup>-1</sup>, cu reglarea temperaturii incintei în care este fixată proba și reglarea debitelor a diferite gaze(s-a lucrat cu debit de Ar de 200 ml/min).

Următorul studiu IR a avut scopul determinării influenței conținutului de vapori de apă din mediul de reacție asupra stabilității termice a HPM și HPVM. Pentru aceasta, probe de HPM și HPVM au fost încălzite timp de 4 h, la 380° C și 410° C în curent de aer uscat și aer umed (raport aer : H<sub>2</sub>O = 2 : 1), într-un reactor cu baie de săruri topite cu reglarea automată a temperaturii (realizată cu un regulator tip 1-RT-96 (IAEM Timișoara). Spectrele IR ale acestor probe, pregătite în același mod ca în cazul anterior, au fost înregistrate cu aparatul Specord 80 M (Karl Zeiss Jena).

Pentru identificarea exactă a benzilor principalului produs de descompunere s-a înregistrat și spectrul MoO<sub>3</sub> în aceleași condiții ca a celor doi acizi.

O imagine reală a efectelor proceselor catalitice asupra HPC se obține prin tehnici de analiză IR "in situ" care necesită o formă specială a probelor. O problemă dificilă a fost obținerea acestor probe din heteropolicompușii respectivi, fasonate sub formă de discuri cu grosimea sub 1mm, sau probe de HPC depuse în strat subțire pe un suport transparent pentru fascicolul de raze IR care să permită înregistrarea spectrului IR de transmisie. Altă cale încercată pentru analiza IR "in situ" a fost obținerea spectrelor de reflexie difuză ale HPC sub formă de pulbere. Aceste spectre nu s-au obținut într-o formă utilizabilă din cauza absorbției puternice a radiației de către atomii de Mo, rezultând benzi de reflexie slab conturate. Încercările de fasonare a HPC sub formă de disc suficient de subțire (sub 1 mm

grosime) au eşuat. Încercările de realizare a unor probe de HPC depuse pe suport au reuşit. Depunerea s-a făcut pe suport din KBr (obţinut prin presarea în matriţă, la cca. 2 at) cu ajutorul unei site cu dimensiunea ochiurilor de 20 µ, urmată de presarea probei la cca. 3 at. Spectrele IR ale probelor realizate astfel au fost înregistrate pe un aparat Biorad FTS 60, "in situ", la diferite temperaturi, diferite grade de reducere ca H<sub>2</sub> şi CO, respectiv la diferite stadii ale reoxidării.

M.Fournier ş.a. [20] pe baza studiilor întreprinse susţin că legăturile M-O<sub>t</sub>, M-O<sub>pc</sub>-M, M-O<sub>pm</sub>-M şi P-O<sub>i</sub>-M se manifestă prin benzi trasate clar, care pot fi atribuite vibraţiilor de întindere (indiferent de unele cuplaje posibile), astfel: M-O<sub>t</sub>, banda de absorbţie în regiunea 1000-960 cm<sup>-1</sup>; M-O<sub>pc</sub>-M, 910-840 cm<sup>-1</sup>; M-O<sub>pm</sub>-M, 800-860 cm<sup>-1</sup> şi P-O<sub>i</sub>-M, 11080-1060 cm<sup>-1</sup>. Atribuirea corectă a benzilor de adsorbţie vibraţiei legăturilor cu cea mai mare contribuţie la maximele respective este esenţială pentru o interpretare corectă a spectrelor. O comparaţie între atribuirile făcute de diferiţi autori este prezentată în tabelul [4.11].

Se poate observa din tabelul 4.12 că maximum de absorbţie de la 1060 cm<sup>-1</sup> este atribuit vibraţiei ν Mo-O<sup>4</sup> (Mo-O<sub>t</sub>) în [30], în timp ce în [3] şi [19] este atribuit vibraţiei P-O<sub>a</sub> (P-O<sub>i</sub>-M). Pe baza datelor de literatură şi a datelor experimentale proprii, interpretarea spectrelor IR s-a făcut în conformitate cu atribuirea benzilor prezentată în tabelul 4.13.

Tabelul 4.12. Atribuirea maximelor de absorbţie pentru HPM, HPVM şi MoO<sub>3</sub>

G.A. Tsigdinos şi C.H. Halada[3]		M.P.Rabette şi D. Olivier[30]				A.B.Kiss ş. a.[31]		C. Rocchiccioli-Deltcheff ş. a. [19]		
HPM, HPVM/ Vibraţia		MoO <sub>3</sub>	Vibraţia	HPM	Vibraţia	MoO <sub>3</sub>	Vibraţia	HPM	HPVM	Vibraţia
3400-3300	νH <sub>2</sub> O									
1610-1650	δH <sub>2</sub> O									
1055-1100	P-O			1080 1060	ν <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> νMo-O <sup>4</sup>	995	νMo-O(I)	1059vs	1072 sh 1052 vs	ν <sub>as</sub> P-O <sub>a</sub>
1000-900	Mo=O	990	νMo-O <sup>4</sup>	970	(XMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ) <sub>3sch</sub>			979sh 961vs	980 sh 958 vs	ν <sub>as</sub> M-O <sub>d</sub>
850-700	Mo-O-Mo	870 820	νMo-O <sup>2</sup> -Mo νMo-O <sup>2</sup> -Mo	880	νMo-O <sup>2</sup> -Mo	880 820	νMo-O-Mo	895m 880sh	885 m	ν <sub>as</sub> M-O <sub>b</sub> -M
				795	νMo-O <sup>3</sup>			798vs	790 vs	ν <sub>as</sub> M-O <sub>c</sub> -M
				510	ν <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	600	νMo-O(V)	590	590	δ P-O
		550 500	δ Mo-O <sup>1</sup> -Mo δ Mo-O <sup>1</sup> -Mo	470	Mo-O <sup>1</sup>	485	δ Mo-O-Mo			
		375 355	δ Mo-O <sup>2</sup> -Mo	380	δ Mo-O <sup>2</sup> -Mo					
				340	δMoO <sub>6</sub>					
		290	δ Mo-O <sup>2</sup> -Mo	260	δ Mo-O <sup>2</sup> -Mo					

HPM, HPVM - O<sup>1</sup> ≡ O<sub>a</sub> - interior, leagă PO<sub>4</sub> cu M<sub>3</sub>O<sub>12</sub>  
 O<sup>2</sup> ≡ O<sub>b</sub> - leagă două M<sub>3</sub>O<sub>12</sub>  
 O<sup>3</sup> ≡ O<sub>c</sub> - leagă două MO<sub>6</sub> în interiorul a M<sub>3</sub>O<sub>12</sub>  
 O<sup>4</sup> ≡ O<sub>d</sub> - terminal

MoO<sub>3</sub> - O(I) cifra de coordinare O=1  
 O(V) - cifra de coordinare O=5  
 O<sup>1</sup>, O<sup>11</sup> - leagă trei atomi Mo  
 O<sup>2</sup>, O<sup>12</sup> - leagă doi atomi Mo

Tabelul 4.13. Atribuirea maximelor de absorbție din spectrele IR ale HPM, HPVM și MoO<sub>3</sub>

Numărul de undă* al maximului benzii de absorbție	Atribuirea maximelor de absorbție	Mărimea și forma benzii de absorbție**	Compușii în care au fost observate benzile de absorbție
280	$\delta$ (Mo-O <sub>pc</sub> -Mo)	f.s.	HPM, HPVM
290	$\delta$ (Mo-O <sup>2</sup> -Mo)	m	MoO <sub>3</sub>
356	$\delta$ (MoO <sub>6</sub> )	md	HPM, HPVM
355	$\delta$ (Mo-O <sup>2</sup> -Mo)	s	MoO <sub>3</sub>
375		m	
380	$\delta$ (Mo-O <sub>pm</sub> -Mo)	m	HPM, HPVM
462	$\delta$ (Mo-O <sub>pc</sub> -Mo)	s	HPM, HPVM
485	$\delta$ (Mo-O-Mo)	m	MoO <sub>3</sub>
520	$\delta$ (P-O <sub>i</sub> )	s	HPM, HPVM
590-600	$\delta$ (P-O <sub>i</sub> )	s	HPM, HPVM
600	$\nu$ (Mo-O)	m(f.l)	MoO <sub>3</sub>
780-800	$\nu_{as}$ (Mo-O <sub>pm</sub> -Mo)	f.m.	HPM, HPVM
820	$\nu_{as}$ (Mo-O-Mo)	s	MoO <sub>3</sub>
870-880	$\nu_{as}$ (Mo-O-Mo)	m	MoO <sub>3</sub>
865-895	$\nu_{as}$ (Mo-O <sub>pc</sub> -Mo)	m	HPM, HPVM
960-970	$\nu_{as}$ (Mo-O <sub>i</sub> )	f.m.	HPM, HPVM
980	$\nu_{as}$ (Mo-O <sub>i</sub> ); $\nu_{as}$ (V-O <sub>i</sub> )	u.m.	HPM, HPVM
990	$\nu_{as}$ (Mo-O)	f.m.	MoO <sub>3</sub>
1030	$\nu_{as}$ (PO <sub>4</sub> )	f.s. ÷ md***	Vanadofosfați
1064	$\nu_{as}$ P-O <sub>i</sub> (Mo)	f.m.	HPM, HPVM
1080	$\nu_{as}$ P-O <sub>i</sub> (V)	um.	HPVM

\* poate varia cu  $\pm 5\%$  față de valoarea dată

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

\*\*\* variază funcție de gradul de descompunere al heteropolianionului între limitele respective

Benzile caracteristice HPC cu structura Keggin pe bază de Mo se situează în domeniul 1100 – 650 cm<sup>-1</sup>, așa cum se observă în figura 4.24. Introducerea unui atom de V în locul unuia de molibden produce o despărțire a benzii de vibrație corespunzătoare legăturii P-O<sub>i</sub>-M cu rezultatele: apariția unui umăr la 1080 cm<sup>-1</sup>, care arată că interacția V-O<sub>i</sub> în legătura P-O<sub>i</sub>-V este slabă și întărirea umărului de la ~ 980 cm<sup>-1</sup>, care corespunde vibrației  $\nu_{as}$ (V-O<sub>i</sub>), situat pe banda cu frecvența de 960 cm<sup>-1</sup> corespunzătoare vibrației  $\nu_{as}$ (Mo-O<sub>i</sub>). Reducerea și dispariția acestor umeri înseamnă că V<sup>5+</sup> a fost expulzat parțial din U.K. fie ca VO<sup>+</sup><sub>2</sub>, fie ca VO<sup>2+</sup>. Acest proces se produce prin încălzirea HPVM la temperaturi de peste 200° C și poate fi observat prin modificarea spectrelor IR.

Descompunerea termică a HPM și HPVM este redată de spectrele IR care se modifică funcție de temperatura și de durata tratamentului termic conform datelor din tabelele 4.13 și 4.14.

Cu creșterea temperaturii spectrelor celor doi acizi devin toate mai asemănătoare, practic la temperaturi de peste 300° C spectrele IR sunt aproape identice, fapt observabil atât în tabelele 4.14 și 4.15 , cât și în figura 4.25.

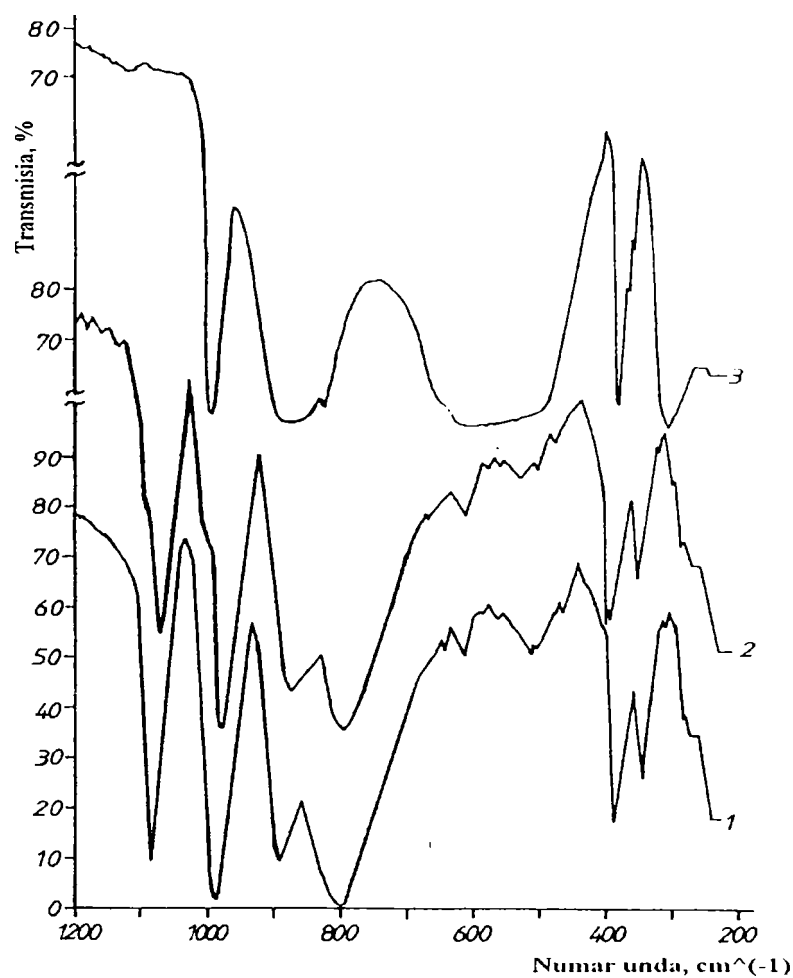


Figura 4.24. Spectrele IR ale HPM (1) și HPVM (2) cu 12-14 H<sub>2</sub>O și al MoO<sub>3</sub> (3) (disc de KBr)

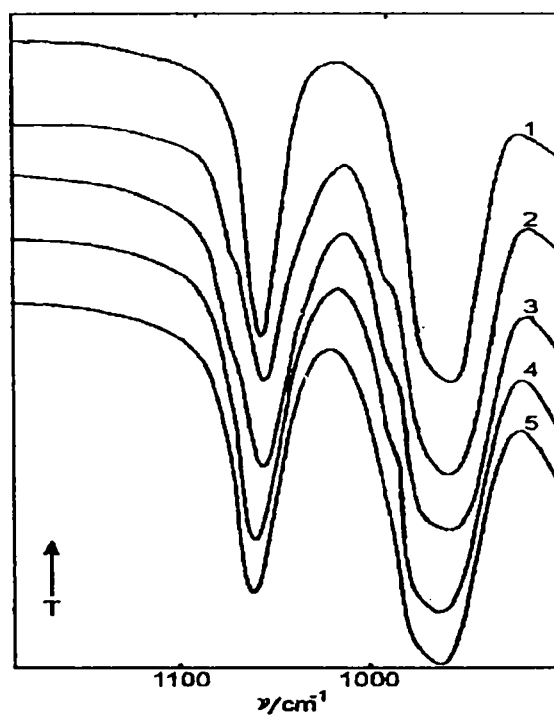


Figura 4.25. Modificarea benzilor de absorbție  $\nu_{as}(P-O_i)$  și  $\nu_{as}(Mo-O_t)$  prin înlocuirea unui atom de Mo cu unul de V și după încălzire la diferite temperaturi (disc de KBr): 1.HPM; 2.HPVM; 3.HPVM, 250 °C; 4.HPVM, 300 °C; 5.HPVM, 350 °C.

Tabel 4.14. Influența temperaturii asupra maximelor de absorbție ale HPM (disc KBr)

HPM-12-14 H <sub>2</sub> 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 <sub>3</sub>		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

La temperaturi de peste 380° C benzile caracteristice ale HPM dispar și apar benzile caracteristice ale MoO<sub>3</sub>, iar la 450° C se observă doar benzile MoO<sub>3</sub>. În cazul HPVM la 410° C, benzile lui caracteristice sunt încă prezente dar la încălzirea peste această temperatură aceste benzi dispar și devin preponderente benzile caracteristice ale MoO<sub>3</sub>.

Rezultatele analizelor IR concordă bine cu datele din literatură, în special [12,19], 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 [12]. Aceste diferențe se pot datora tehnicii de lucru diferite, depunere pe plăci de ZnSe sau NaCl, față de înglobarea probei în matrice de KBr.

De asemenea, aceiași autori au constatat că o dată cu pierderea apei de cristalizare și compactarea structurii HPC se produce o deplasare a maximelor de absorbție. Primul fenomen provoacă descreșterea numărului de undă al maximului benzilor de absorbție care interacționează cu H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> sau H<sup>+</sup>, 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  $\nu(\text{Mo}-\text{O}_l)$  datorată interacțiunii cu U.K. din apropiere se observă doar în cazul HPVM (creștere de la 960 la 968 cm<sup>-1</sup>), iar descreșterea numărului de undă al  $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{O}_{\text{pc}}-\text{Mo})$  în urma localizării protonului pe O<sub>pc</sub> nu se observă la nici unul din cei doi acizi.



Tabel 4.14. Influența temperaturii asupra maximelor de absorbție ale HPVM (disc KBr)

HPM-12-14 H <sub>2</sub> 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.	
		↓		↓	↓		↓		↓		↓	↓	
		990 f.m.		880 f.m.(l)	820 s		600 f.m.(f.l.)	485 s(i)	375 m	355 s(i)		290 f.m.	

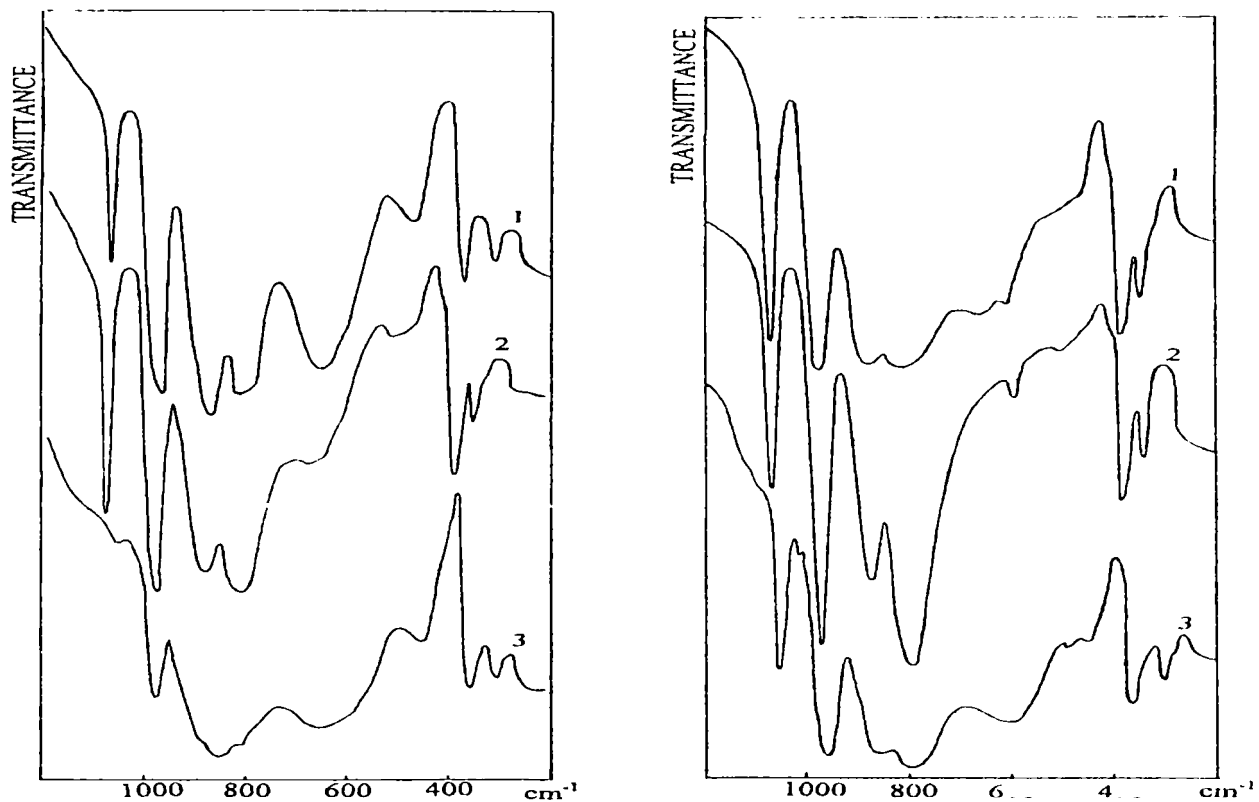
Legendă: f.m. – foarte mare, m – mare, md – mediu, s- slab, f.s. – foarte slab, um – umăr, (l) – larg, (f.l.) – foarte larg, (i) – îngust

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).

Instabilitatea termică a acestor compuși la temperaturi din domeniul utilizării în cataliză pune problema găsirii unor condiții de lucru care să limiteze acest efect al temperaturii. Prezența vaporilor de apă constituie un inhibitor al descompunerii termice și un factor de reconstrucție al structurii Keggin. Spectrele IR ale probelor HPM și HPVM încălzite în curent de aer uscat și aer umed sunt prezentate în figurile 4.26 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 absența apei în aceleași condiții de temperatură și durată a tratamentului se observă apariția benzilor caracteristice MoO<sub>3</sub> și reducerea sau dispariția celor caracteristice heteropolianionilor cu structura Keggin. În curent de aer uscat degradarea se produce mai repede, în special în cazul HPM unde după numai patru ore apar pregnant benzile caracteristice MoO<sub>3</sub>.

Sărurile celor doi heteropoliacizi prezintă aceleași benzi caracteristice, în domeniul 1150 – 550 cm<sup>-1</sup>, cu mici variații în funcție de contracationi (tabel 4.16).



a)

b)

Figura 4.26. Spectrele IR ale HPM (a) și HPVM (b) după tratament termic la 410° C în condițiile: 1 - 4 h, curent de aer uscat; 2 - 4 h, curent de aer umidificat (aer: H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub>=2:1); 3 - 10 h, atmosferă statică de aer.

Tabel 4.16. Maximele de absorbție caracteristice ale sărurilor HPM și HPVM în domeniul 1150 – 550 cm<sup>-1</sup>

	$\nu_{as}(P-O_i)$	$\nu_{as}(Mo-O_t)$	$\nu_{as}(Mo-O_{pc}-Mo)$	$\nu_{as}(Mo-O_{pm}-Mo)$	$\delta(P-O_i)$
A0	1064	964	864	804	600
A1	1060	960	860	784	596
A2	1060	968	864	800	596
A3	1060	972	868	804	596
A4	1064	964	864	784	600
A5	1060	964	864	788	596
A6	1064	964	864	808	600
A7	1060	964	864	788	600
A8	1064	964	868	808	600
A9	1064	964	864	796	596

Analiza IR confirmă că în urma sintezei sărurilor structura Keggin a heteropoliacizilor s-a păstrat intactă, neobservându-se alte benzi în afara celor prezentate în tabelul 4.16, în domeniul menționat. Benzile de la 1060 – 1064 și 964 – 972 în cazul sărurilor HPVM prezintă umerii caracteristici vanadiului inclus în structura Keggin. Sărurile care conțin ionul amoniu se remarcă printr-o bandă puternică, caracteristică, la cca. 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Apa conținută în săruri, ca și în acizi dă o bandă de absorbție largă,  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ , situată la 3300  $\text{cm}^{-1}$  și alta mai mică,  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  la 1610 – 1650. Pentru exemplificare sunt prezentate în figura 4.27 spectrele a trei săruri, înregistrate pentru probe în matrice de KBr, pe un aparat Biorad FTS 60 A, în laboratoarele Universității din Bremen.

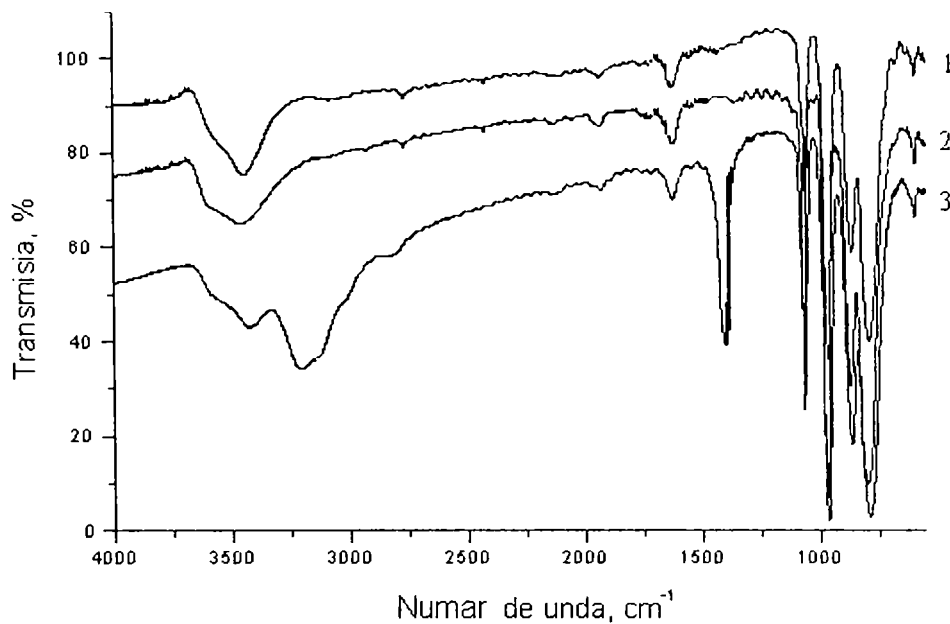


Figura 4.27. Spectrele  $\text{Cs}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (2),  $\text{Cs}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot y \text{H}_2\text{O}$  (1) și  $(\text{NH}_4)_3\text{H}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot z \text{H}_2\text{O}$  (3), la temperatura camerei (disc KBr).

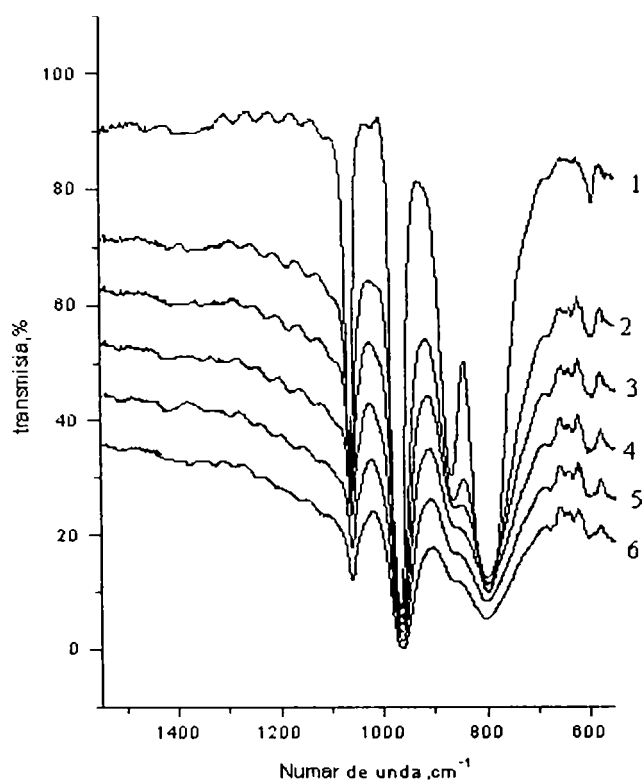
Spectrele IR ale unor săruri, înregistrate la temperatura în domeniul 20 - 400° C, sunt prezentate în figura 4.28a,b,c. Toate cele 3 săruri își păstrează structura Keggin până la 400° C, dar benzile sării de amoniu se diminuează mai mult ca intensitate decât ale sărurilor de Cs.

Umerii caracteristici V inclus în U.K., de la ~ 1080, respectiv ~ 980  $\text{cm}^{-1}$ , se diminuează cu creșterea temperaturii și nu se mai observă în spectrele probelor încălzite peste 300° C. În urma încălzirii probelor se observă pe lângă diminuarea intensității maximelor de absorbție și o ușoară deplasare a maximului benzii de absorbție de la ~ 870  $\text{cm}^{-1}$  spre numere de undă mai mici, fenomen semnalat în literatură, dar neobservat în cazul acizilor din cauza rehidratării acestora în timpul pregătirii probelor prin înglobare în matrice de KBr.

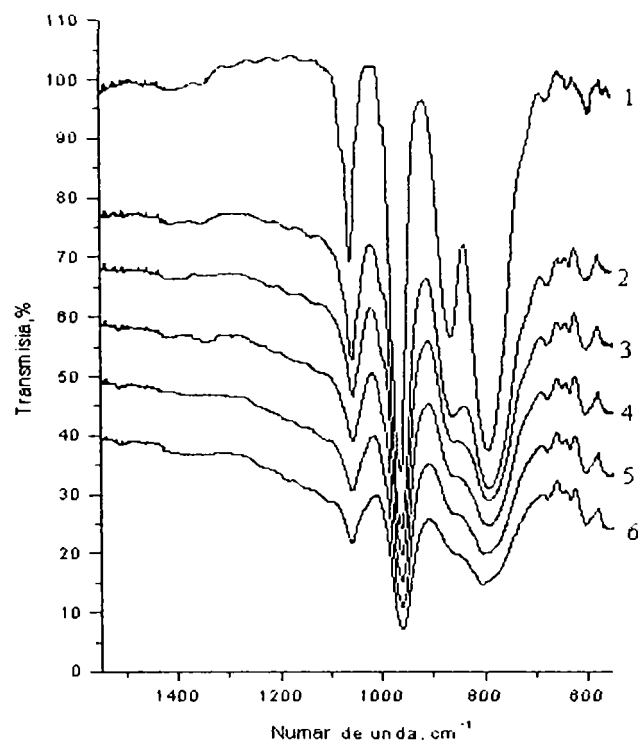
Înglobarea HPC în matricea de KBr, în cazul proceselor de descompunere din care rezultă substanțe volatile, alterează rezultatele analizei IR prin întârzierea proceselor datorită rezistenței la difuziune a stratului de KBr și unor reacții în stare solidă între HPC și KBr la temperaturi mai ridicate.

Spectrele IR ale HPM și HPVM depuși pe suport de KBr la diferite temperaturi, sub flux de Ar (200 ml/min), sunt prezentate în figura 4.29 a, b. Se observă o amplitudine mai redusă a benzilor față de spectrele înregistrate în KBr, dar evoluția cu temperatura urmează aceeași tendință de reducere a înălțimii maximelor de absorbție. În plus se observă descreșterea numărului de undă al maximului vibrației  $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}_{\text{-pc}}\text{-Mo})$  cu creșterea temperaturii. Faptul că la temperaturi de 350 - 400° C după 1 h nu apar benzile  $\text{MoO}_3$  corespunde cu studiile în KBr. Deasemenea, benzile HPM sunt sensibil mai reduse ca înălțime decât ale HPVM, la temperaturi mai ridicate, în conformitate cu concluziile bazate pe

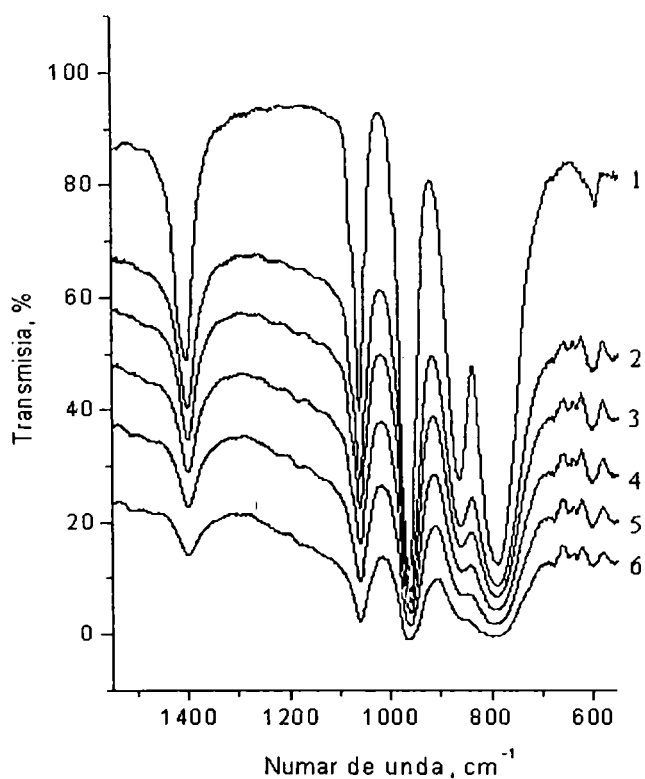
analiza IR în KBr, care arată degradarea mai rapidă a U.K. din HPM cu creșterea temperaturii și a duratei tratamentului termic.



a)



b)



c)

Figura 4.28. Spectrele IR ale sărurilor a)  $\text{Cs}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ; b)  $\text{Cs}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot y \text{H}_2\text{O}$  și c)  $(\text{NH}_4)_3 \text{H}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , (în KBr) la temperaturile: 1. 20°C; 2. 200°C; 3. 250°C; 4. 300°C; 5. 350°C; 6. 400°C

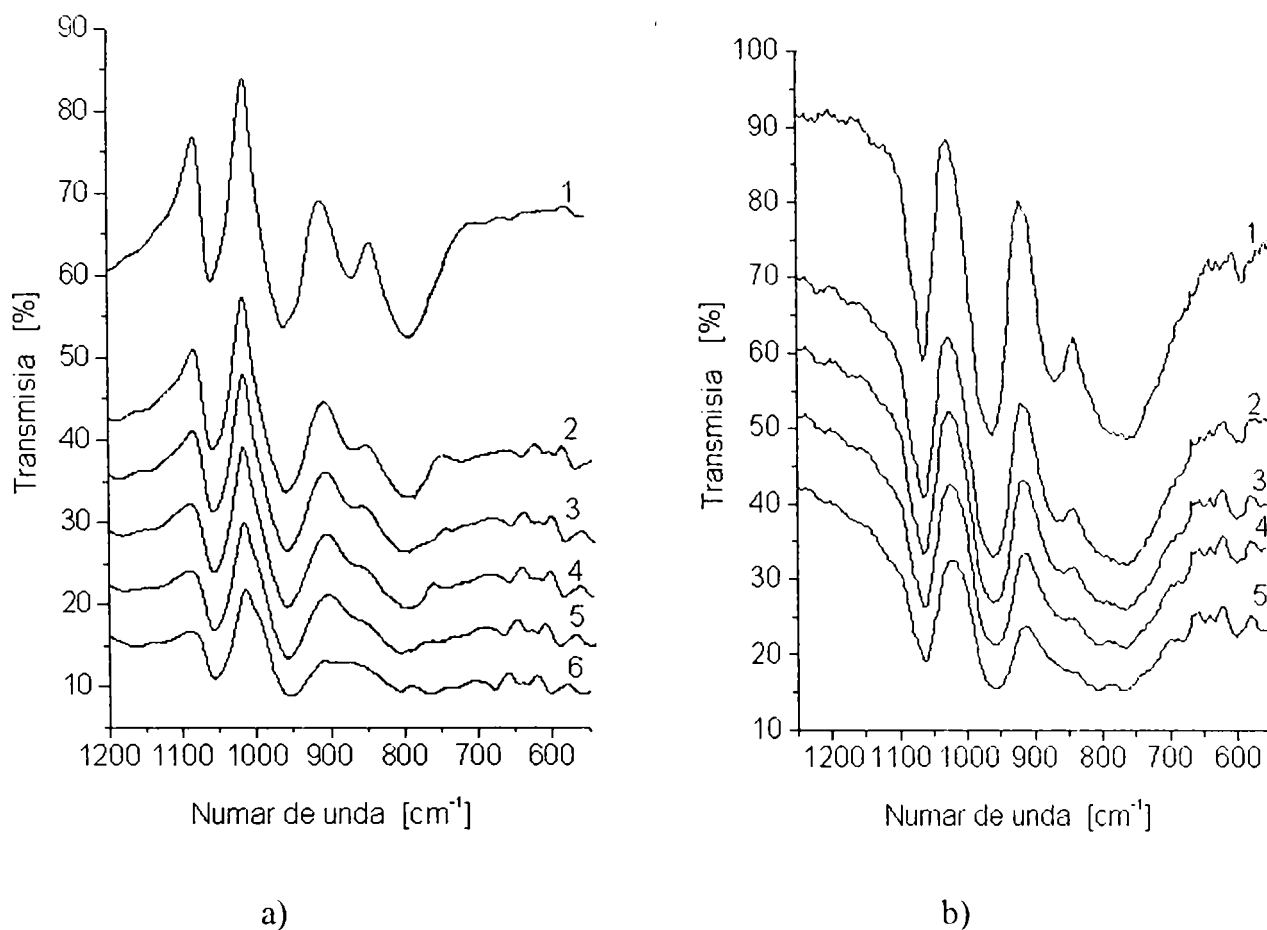


Figura 4.29. Spectrele IR ale HPM (a) și HPVM (b), depuși pe suport de KBr 1. 20°C; 2. 200°C; 3. 250°C; 4. 300°C; 5. 350°C; 6. 400°C, după 1 h.

Spectrele IR ale  $(\text{NH}_4)_3 \text{HPVMO}_{11}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{A}_1)$  înregistrate în aceleași condiții, la temperatura camerei și temperaturi cuprinse între 250 - 400° C, sunt prezentate în figura 4.30. Se observă comparativ cu spectrele înregistrate în KBr o înălțime mai redusă a maximelor de absorbție. Chiar luând în considerare această observație, aspectul general al spectrelor funcție de temperatură arată că prin această tehnică se obțin spectre aproape identice cu cele în KBr, dar la temperaturi mai joase cu cel puțin 50° C. Această tehnică descrie cu mai multă acuratețe comportarea termică, chiar dacă sensibilitatea este mai slabă decât în cazul tehnicii cu înglobarea în KBr. Astfel, se observă apariția unei benzi noi la cca.  $1030 \text{ cm}^{-1}$ , care probabil semnaleză apariția unor produși de descompunere, și anume vanadofosfați, care dau benzi cu intensitate mare chiar în cantități mici [12]. Banda caracteristică ionului amoniu ( $\sim 1405 \text{ cm}^{-1}$ ) se reduce ca amplitudine cu temperatura, iar la temperaturi peste 300° C, după o încălzire timp de 1 h, nu se mai observă. O comportare termică asemănătoare prezintă toate sărurile care conțin amoniu alături de K și Cs în diferite rapoarte (A2 – A5).

În figura 4.31 care prezintă spectrele IR ale  $(\text{NH}_4)_2 \text{KHPVMO}_{11}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$  se remarcă apariția benzii la cca.  $1030 \text{ cm}^{-1}$ , la temperaturi începând cu 300° C și descreșterea numărului de undă corespunzător maximului benzii  $\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O}_{\text{pc}}\text{-Mo})$ . Apariția benzii de la  $1030 \text{ cm}^{-1}$  a mai fost observată în spectrul IR al HPVM calcinat 10 h la 410° C (vezi figura 4.26).

Acesta este încă un argument pentru avantajele tehnicii IR de înregistrare a spectrelor "in situ" pentru probe depuse pe suport de KBr.

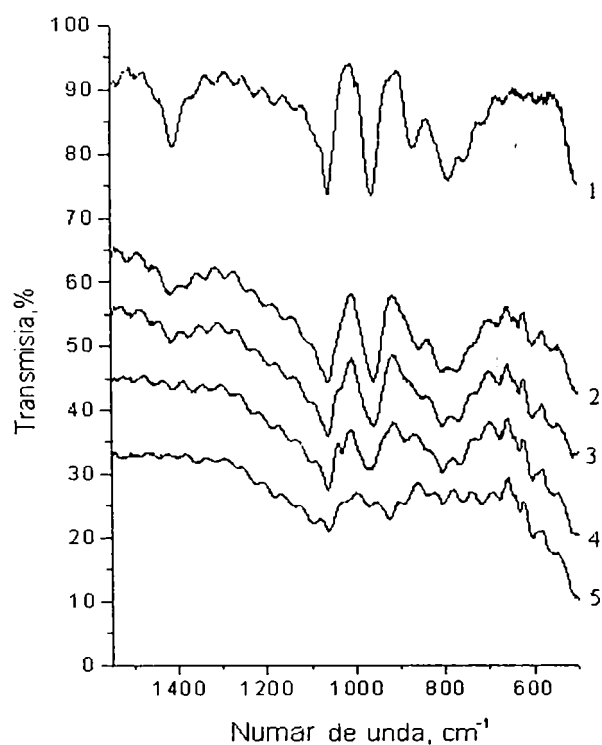


Figura 4.30. Spectrele IR ale  $(\text{NH}_4)_3\text{H}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (depus pe suport de KBr), la temperaturile: 1. 20°C; 2. 150°C; 3. 200°C; 4. 250°C; 5. 300°C; 6. 350°C; 7. 400°C

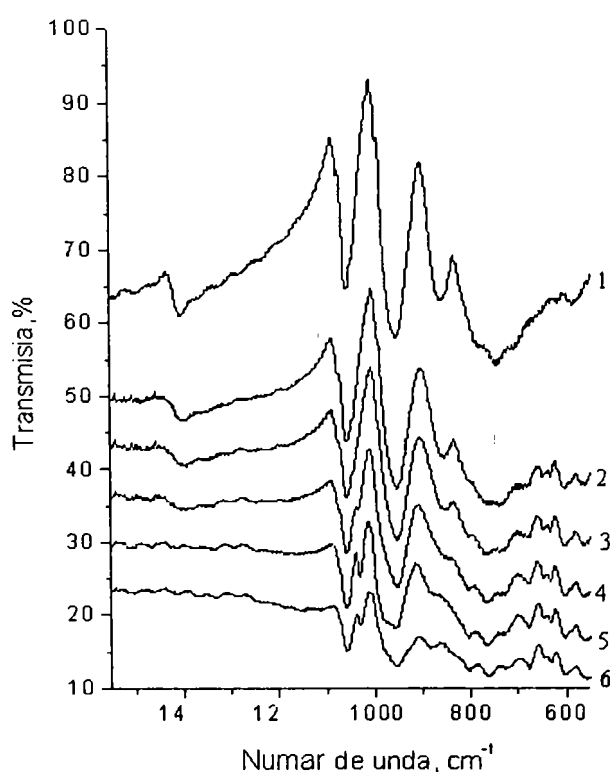


Figura 4.31. Spectrele IR ale  $(\text{NH}_4)_2\text{KH}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (depus pe suport de KBr) la temperaturile: 1. 20°C; 2. 150°C; 3. 200°C; 4. 250°C; 5. 300°C; 6. 350°C; 7. 400°C

Sărurile monoacide și neutre care conțin numai cationii  $\text{K}^+$  și  $\text{Cs}^+$  au o comportare termică asemănătoare. Un exemplu este cel din figura 4.32, unde sunt reprezentate spectrele IR ale  $\text{Cs}_3\text{H}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Spre deosebire de sărurile HPM care conțin amoniu, în spectrele acestor săruri nu se observă banda caracteristică vanadofosfaților (la  $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ ), ceea ce înseamnă că degradarea U.K. se produce în mai mică măsură cu creșterea temperaturii. Reducerea HPC cu  $\text{H}_2$  și  $\text{CO}$  duce la modificări importante ale

spectrelor. Cei doi heteropoliacizi reduși cu CO în aceleași condiții dau spectre IR apropiate. Modificările observate în urma reducerii sunt: diminuarea înălțimii benzilor caracteristice, lărgirea benzilor, practic dispariția benzii de la  $865 - 870 \text{ cm}^{-1}$  și apariția unei benzi largi la  $550 - 600 \text{ cm}^{-1}$ . În cazul HPM, așa cum se observă în figura 4.33 apare un umăr la cca.  $1000 \text{ cm}^{-1}$  prin splitarea  $\nu_{\text{as}}(\text{P-O}_i)$  ca rezultat al unei distorsiuni slabe a tetraedrului  $\text{PO}_4[12]$  și care dispare în urma reoxidării. Spectrul probei reoxidate nu este identic cu cel inițial, dar nu se poate afirma că reoxidarea nu este completă, ci mai degrabă că în urma menținerii timp îndelungat la  $300^\circ \text{ C}$  apar modificări structurale care nu dispar numai în prezența  $\text{O}_2$ . Banda largă de la  $550 - 600 \text{ cm}^{-1}$  dispare.

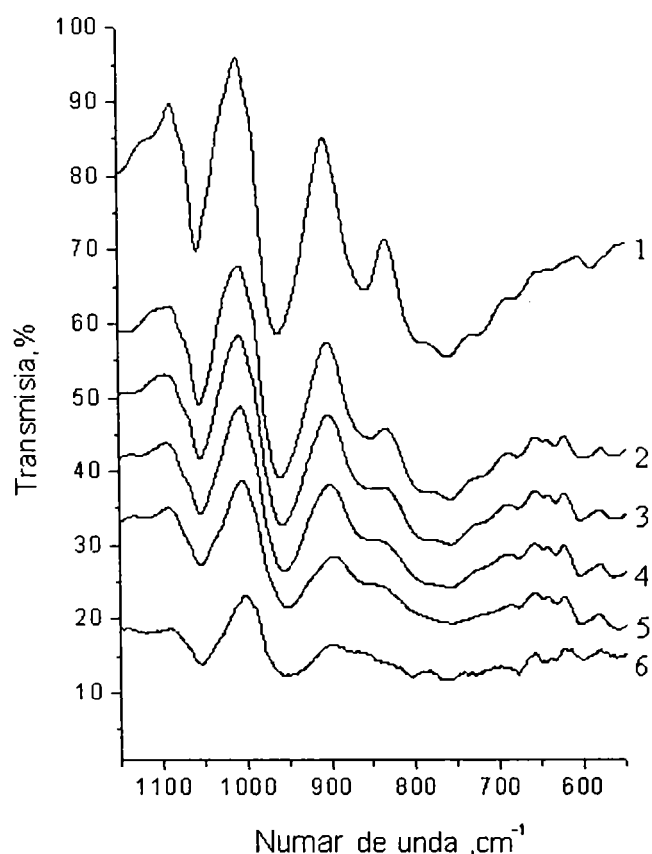


Figura 4.32. Spectrele IR ale  $\text{Cs}_3\text{H}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (depus pe suport de KBr) la temperaturile de: 1.  $20^\circ \text{C}$ ; 2.  $150^\circ \text{C}$ ; 3.  $200^\circ \text{C}$ ; 4.  $250^\circ \text{C}$ ; 5.  $300^\circ \text{C}$ ; 6.  $350^\circ \text{C}$ ; 7.  $400^\circ \text{C}$

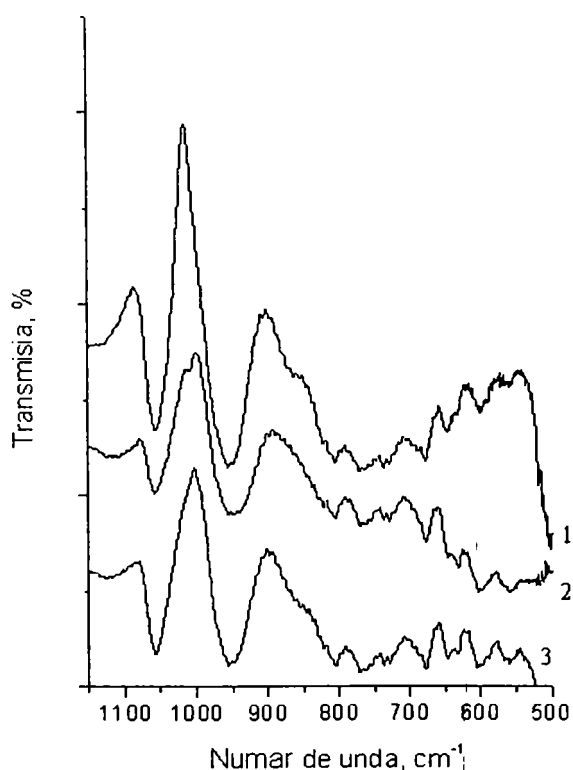


Figura 4.33. Spectrele IR ale HPM la  $300^\circ \text{ C}$ : 1. după 1 h, în Ar, debit  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ ; 2. după 4 h reducere cu CO 100 %, debit  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ ; 3. după reoxidare cu  $\text{O}_2$  5 % în Ar; debit total  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Sărurile care conțin amoniu (A0, A1, A2, A3, A4, A5) dau spectre IR asemănătoare la reducerea cu CO. Modificările importante în spectre sunt aceleași ca la heteropoliacizi, cu excepția benzii de la  $550 - 600 \text{ cm}^{-1}$ . În plus, la sărurile HPVM la proba reoxidată apare banda caracteristică vanadofosfaților la  $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ , așa cum se poate observa în figura 4.34.

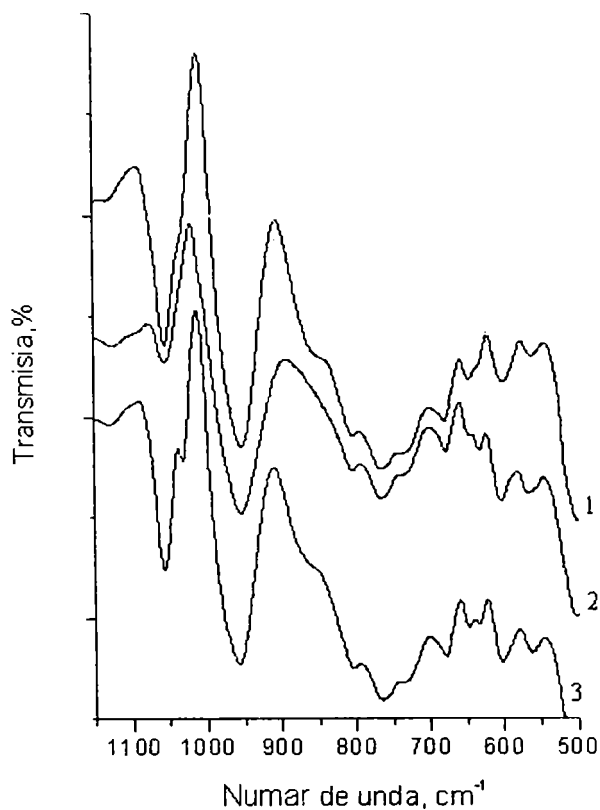


Figura 4.34. Spectrele IR ale  $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{CsH}_{1,5}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$  la  $300^\circ \text{C}$ : 1. după 1 h, în Ar; 2. după 4 h reducere cu CO; 3. după 1 h reoxidare cu  $\text{O}_2$  50 % în Ar; toate debitele de gaz au fost de  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

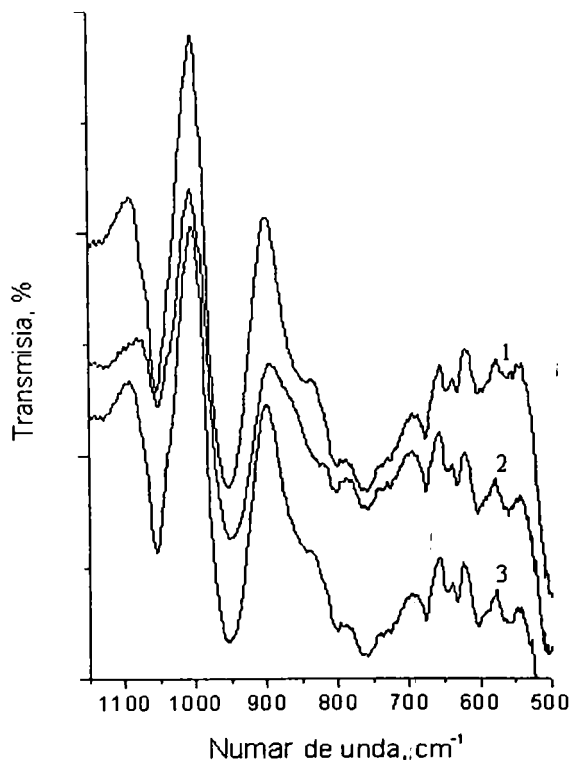


Figura 4.35. Spectrele IR ale  $\text{Cs}_3\text{H}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$  la  $300^\circ \text{C}$ : 1. după 1 h, în Ar; 2. după 4 h reducere cu CO; 3. după 1 h reoxidare cu  $\text{O}_2$  50 % în Ar; toate debitele de gaz au fost de  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ .



Faptul că în proba reoxidată apare banda de la  $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$  arată că o cantitate de sare s-a descompus cu formare de vanadofosfați. Cu această deosebire, spectrul probei reoxidate este foarte asemănător cu cel inițial.

Sărurile monoacide ale K și Cs sunt cele mai rezistente la reducere/reoxidare, deoarece chiar dacă în urma reducerii spectrele prezintă modificări importante observate la acizi și la sărurile care conțin amoniu, în spectrele probei reduse și reoxidate nu se observă apariția unor benzi noi ale unor produși de descompunere. Mai mult, în urma reducerii/reoxidării sărurilor HPVM de K sau Cs în spectre se păstrează umărul caracteristic vanadiului de la  $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ , ceea ce înseamnă că structura U.K. a rămas intactă, ca exemplu sunt spectrele  $\text{Cs}_3\text{H}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_4]$  din figura 4.35.

Reducerea cu hidrogen este mai energetică decât cea cu CO în aceleași condiții. În cazul sărurilor care conțin amoniu benzile caracteristice după reducere se diminuează mult ca intensitate, iar după reoxidare benzile caracteristice se întăresc puțin, deci refacerea structurii este parțială. În figurile 4.36 și 4.37 sunt prezentate spectrele  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ , respectiv  $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{CsH}_{1,5}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$  care ilustrează comportarea descrisă. De remarcat este apariția unei benzi largi, puternice în spectrul probei reduse, la  $550 - 600 \text{ cm}^{-1}$  și care nu se mai observă în spectrul probei reoxidate.

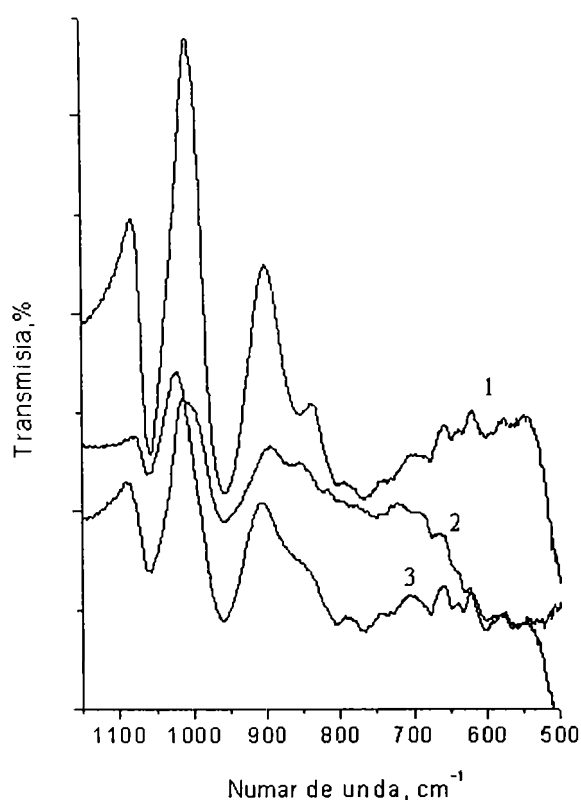


Figura 4.36. Spectrele IR ale  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ , la  $300^\circ \text{C}$ : 1. după 1 h în Ar; 2. după 4 h reducere cu  $\text{H}_2$  100 %; 3. după 1 h reoxidare cu  $\text{O}_2$  50 % în Ar; debitele de gaze au fost de  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

O comportare puțin diferită prezintă sărurile de Cs și K ale HPM și HPVM în acord cu cele observate la reducerea cu CO. Astfel spectrele IR ale  $\text{Cs}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  și  $\text{Cs}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$  în urma reducerii prezintă un aspect asemănător ca la reducerea cu CO. Benzile scad ca intensitate, se lărgesc, iar banda de la  $\sim 865 - 870 \text{ cm}^{-1}$  dispare și apare o bandă largă, puternică, la  $550 - 600 \text{ cm}^{-1}$ . În urma reoxidării spectrele probelor se apropie ca aspect de cele inițiale, așa cum se poate observa în figurile 4.38 și 4.39.

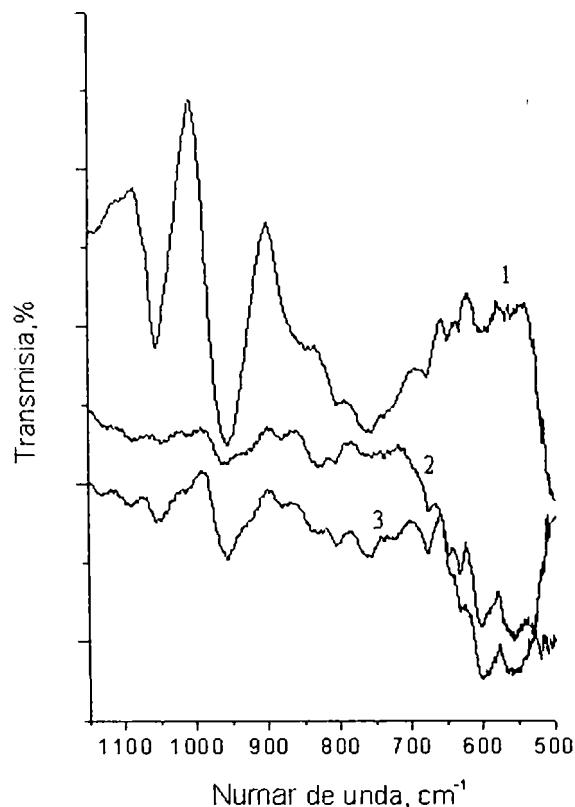


Figura 4.37. Spectrele IR ale  $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{CsH}_{1,5}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$  la  $300^\circ\text{C}$ : 1. după 1 h în Ar 2. după 4 h reducere cu  $\text{H}_2$  100 %; 3. după 1 h reoxidare cu  $\text{O}_2$  50 % în Ar; debitele de gaze au fost de  $200\text{ cm}^3/\text{min}$ .

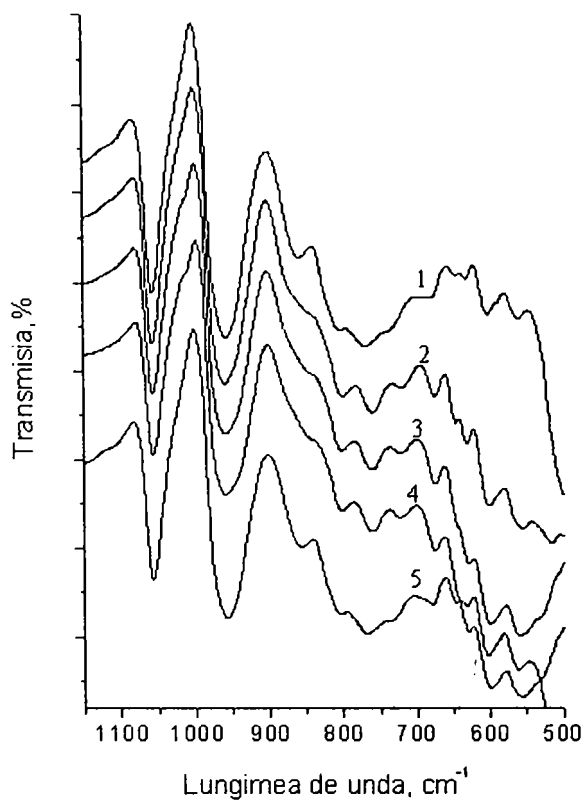


Figura 4.38. Spectrele IR ale  $\text{Cs}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  la  $300^\circ\text{C}$ : 1. după 1 h în Ar; 2. după 10 min. reducere cu  $\text{H}_2$  100%; 3. după 1 h reducere cu  $\text{H}_2$ ; 4. după 4 h reducere cu  $\text{H}_2$  100%; 5. după reoxidare timp de 1 h cu  $\text{O}_2$  50% în Ar; debite gaze =  $200\text{ cm}^3/\text{min}$ .

Reducerea cu  $\text{H}_2$  a sărurilor de cesiu și potasiu la temperatura de  $300^\circ\text{C}$  pare să tindă spre un echilibru, după un timp ne mai observându-se modificări importante în spectre (vezi figura 4.38).

În schimb, în cazul heteropoliacizilor și al sărurilor care conțin ionul amoniu reducerea cu  $H_2$ , la  $300^\circ C$ , duce în timp la degradarea ireversibilă a acestor compuși. Acest tip de comportare la reducerea cu  $H_2$  este ilustrat în figura 4.40.

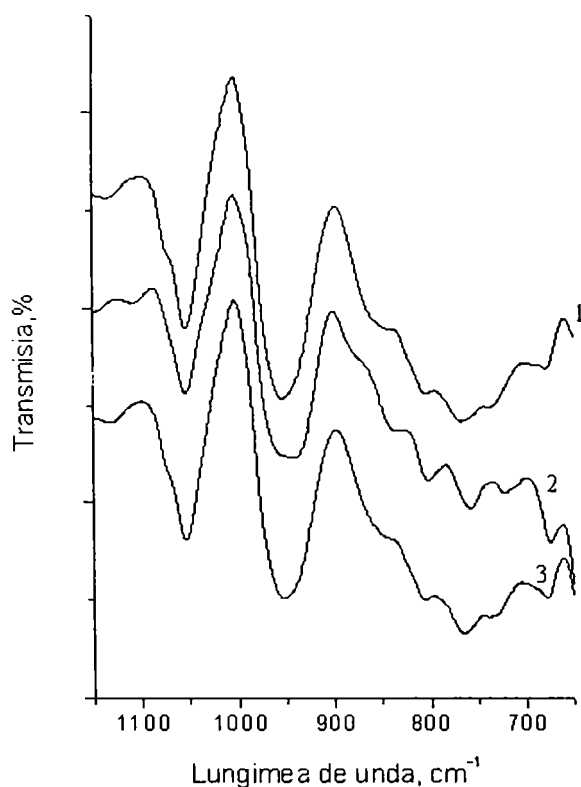


Figura 4.39. Spectrele IR ale  $Cs_4[PVMo_{12}O_{40}]$  la  $300^\circ C$ : 1. după 1 h în Ar; 2. după 4 h reducere cu  $H_2$  100 %; 3. după 1 h reoxidare cu  $O_2$  50 % în Ar; debitele de gaze au fost de  $200\text{ cm}^3/\text{min}$ .

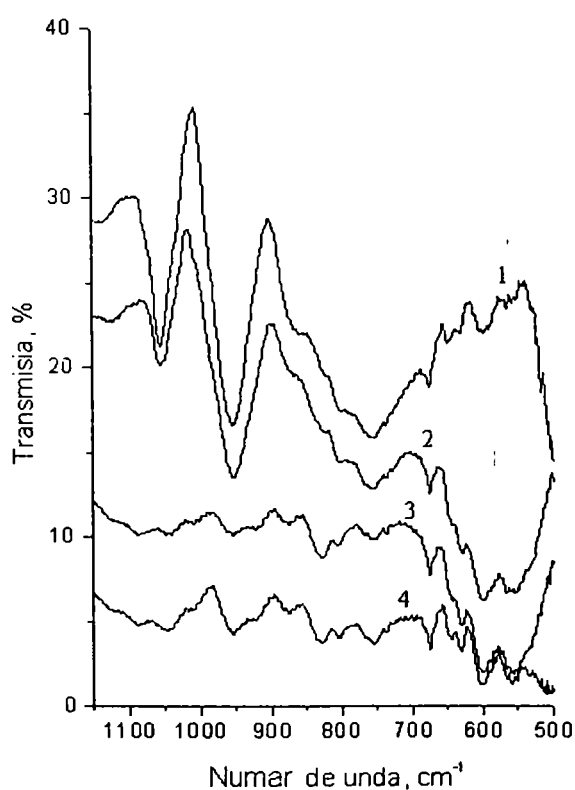


Figura 4.40. Spectrele IR ale  $(NH_4)_2KH[PVMo_{11}O_{40}]$  la  $300^\circ C$ : 1. după 1 h în Ar; 2. după 1 h reducere cu  $H_2$  100%; 3. după 4 h reducere cu  $H_2$  100%; 4. după 1 h reoxidare cu  $O_2$  50% în Ar; debitele de gaz =  $200\text{ cm}^3/\text{min}$ .

#### 4.5. Studiul heteropolicompușilor prin spectroscopie UV-Vis

Metoda UV-Vis în soluție a fost utilizată pentru punerea în evidență a formării HPVM (deoarece acest compus prezintă o bandă caracteristică de absorbție la cca. 310 nm [3] care nu se găsește în spectrul HPM) și pentru determinarea cantitativă a HPVM nereacționat la prepararea sărurilor prin precipitare.

În acest scop au fost preparate soluții de concentrație  $10^{-4}$  M de HPM și HPVM și s-au înregistrat spectrele lor cu un aparat SPECORD M 42 (Carl Zeiss Jena) între 240 și 520 nm. Spectrul UV-Vis al HPVM are maximul bandei caracteristice la 312 nm, figura 4.41.

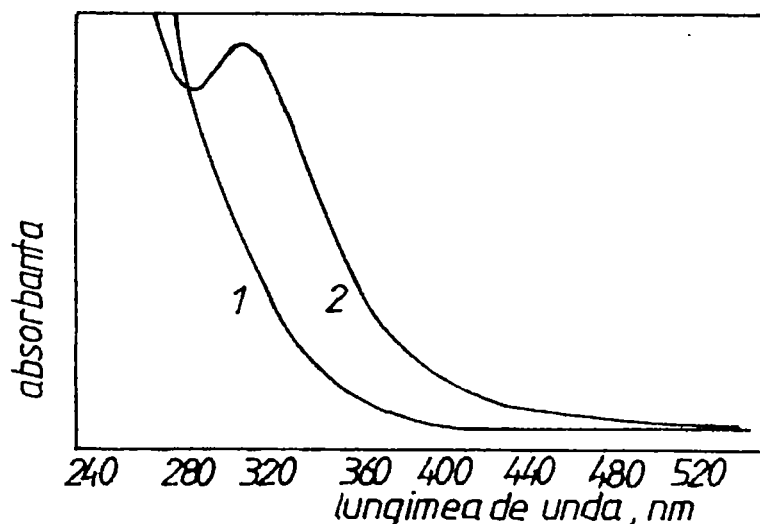


Figura 4.41. Spectrele UV-Vis ale soluțiilor de concentrație  $10^{-4}$  M ale HPM și HPVM.

HPC în stare solidă furnizează spectre de reflexie difuză în ultraviolet-vizibil, UV-Vis (DRS), cu benzi caracteristice (ligand-metal charge transfer, LMCT, intervalence charge transfer, IVCT) care se modifică în funcție de gradul de condensare (dimensiunea polianionului), efectul polarizator al contracationului, dimensiunea cationului, simetria generală și cel mai puțin în funcție de simetria locală [1,34], respectiv de cifra de oxidare a cationilor [1,35,36,37,38]. Rezultă că în spectrele UV-Vis (DRS) se observă influența tuturor factorilor care duc la modificările enumerate mai sus, ca: înlocuirea Mo cu V, înlocuirea protonilor cu diverși cationi, pierderea apei de cristalizare și împachetarea mai strânsă a U.K., reducerea Mo și V.

Înregistrările de spectre au fost efectuate pe probe de formă cilindrică cu masa de cca. 100 mg, plasate în camera de reacție cu "Praying Mantis" a unui spectrometru Cary 4. Camera de reacție era prevăzută cu: -dispozitiv de reglare a temperaturii, - legătură la o instalație de vacuum ( $\sim 10^{-4}$  torr vid maxim), - legături de introducere și dispozitive de reglare automată a debitelor de gaze (Ar, CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>). Spectrele probelor au fost înregistrate: în aer la 30° C, în Ar la diferite temperaturi (în general la 250, 300, 350 C) și după reducere cu CO, respectiv reoxidare cu O<sub>2</sub> la aceleași temperaturi.

Încălzirea probelor până la temperatura de lucru s-a făcut cu viteza de 10° C/min, în atmosferă de O<sub>2</sub> (20% în Ar), deoarece s-a observat că încălzirea în Ar duce la o reducere a probelor și în consecință la scăderea reflectanței (închidere la culoare).

După înregistrarea spectrului în aer la 30° C, probele au fost degazate timp de cca. 30 min. sub vacuum (presiunea de  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  torr). Între operațiile de reducere cu CO și reoxidare cu O<sub>2</sub>, instalația a fost spălată cu Ar. În timpul reducerii, respectiv reoxidării, s-a înregistrat reflectanța probelor în funcție de timp, la lungimea de undă constantă de 620 nm. Această valoare a fost aleasă pe baza unor experimente preliminare de reducere cu H<sub>2</sub> care au pus în

evidență o reducere maximă a reflectanței cu creșterea temperaturii și cu durata reducerii la această lungime de undă.

Spectrele soluțiilor de HPVM preparat prin metodele descrise în cap. 4.1 au prezentat maximul de absorbție caracteristic la cca. 310 nm. Analiza cantitativă a pierderilor de HPVM la sinteza sărurilor lui prin metoda UV-Vis în soluție a necesitat determinarea curbei de calibrare concentrație HPVM- absorbantă la  $\lambda = 312$  nm, după care au fost determinate absorbanțele soluțiilor de la filtrarea precipitatelor. Valorilor absorbanțelor le corespund pe curba de calibrare valori ale concentrațiilor în HPVM, cu care s-au calculat cantitățile de HPVM din fiecare filtrat. Rezultatele au servit la verificarea randamentelor la sinteza sărurilor.

Spectrele de reflectanță ale heteropolicompușilor în stare solidă obținute prin metoda UV-Vis (DRS) au fost transformate în spectre ale funcției Kubelka – Munk (FKM) conform relației [39]:

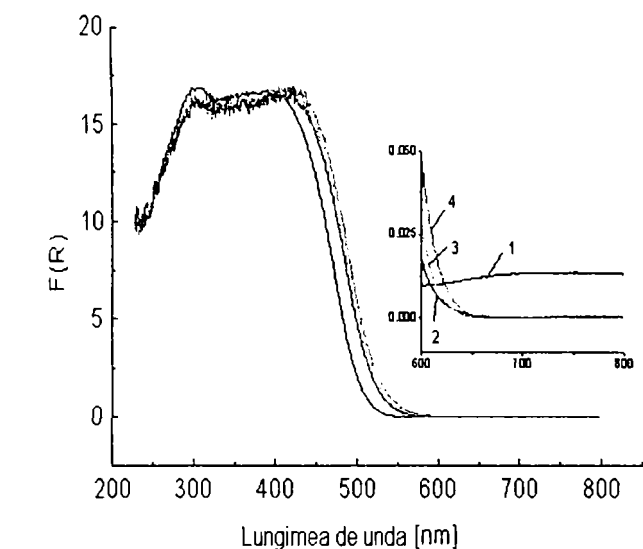
$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (4.9)$$

în care  $F(R_{\infty})$  este funcția KM, iar  $R_{\infty}$  este reflectanța probei presupusă de grosime infinită (transmisie = 0).  $R_{\infty}$  a probei se calculează cu relația următoare, dată în prospectul aparatului Cary 4:

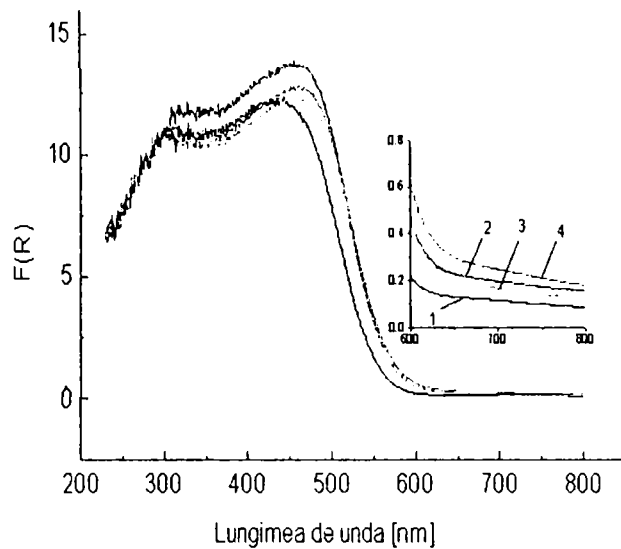
$$R_{\infty} = R_{\infty}^{pr} \left( \frac{S_{pr.(cr)}}{S_{pr.(cr)}^{30,aer}} \cdot \frac{S_{pr.ref.(PM)}^{aer}}{S_{st.ref.1(PM)}^{aer}} \right) - R_{\infty}^B \left( \frac{S_{pr.ref.2(PM)}^{aer}}{S_{st.ref.2(PM)}^{aer}} \right) \quad (4.10)$$

în care: primul termen  $R_{\infty}^{pr}$  este reflectanța probei corectată, iar al doilea  $R_{\infty}^B$  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 BaSO<sub>4</sub> sau L.O.T. 75 înregistrat ca spectrul anterior;  $S_{pr.ref.2(PM)}^{aer}$  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 (4.6) are rolul de eliminare a absorbției materialului de bază. Întrucât, în cazul nostru materialul de bază și proba sunt identice, termenul  $R_{\infty}^B$  nu se ia în calcul.

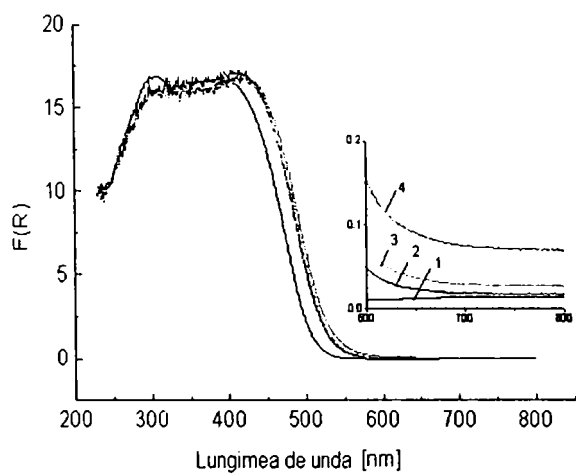
În spectrele descrise prin funcția KM ale HPM și HPVM, prezentate în figura 4.42 se pot observa benzile datorate transferului de sarcină ligand – metal, LMCT ( $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ ,  $O^{2-} \rightarrow V^{5+}$ ) cu maxime la 305 – 310 nm, HPM și 315 – 325 nm, HPVM, funcție de temperatura de încălzire. Banda este largă și prezintă un al doilea maxim situat la cca. 390 – 420 nm la HPM și 440 – 460 nm la HPVM ca urmare a dimensiunii mici a contracationului ( $H^+$ ) și a descreșterii distanței între U.K. (compactarea structurii) prin încălzire. Deplasarea acestui al doilea maxim al benzii spre valori mai mari ale lungimii de undă este mai accentuată la HPVM deoarece acesta are o structură mai dezordonată decât a HPM, iar prin pierderea apei de cristalizare se produce o compactare și interacțiune mai mare între U.K. având în vedere, în



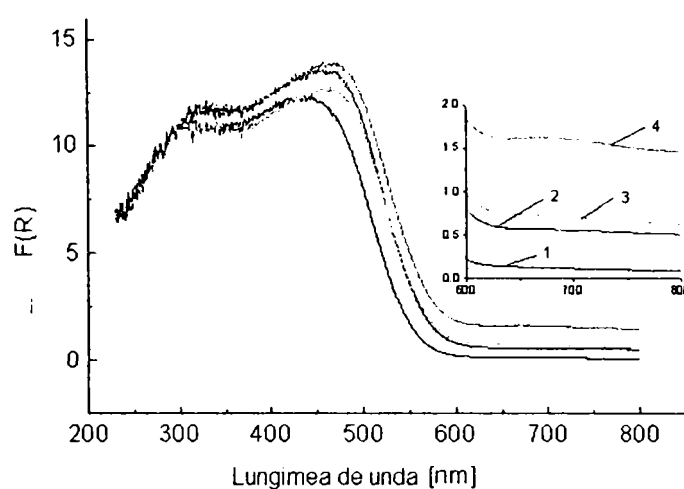
a)



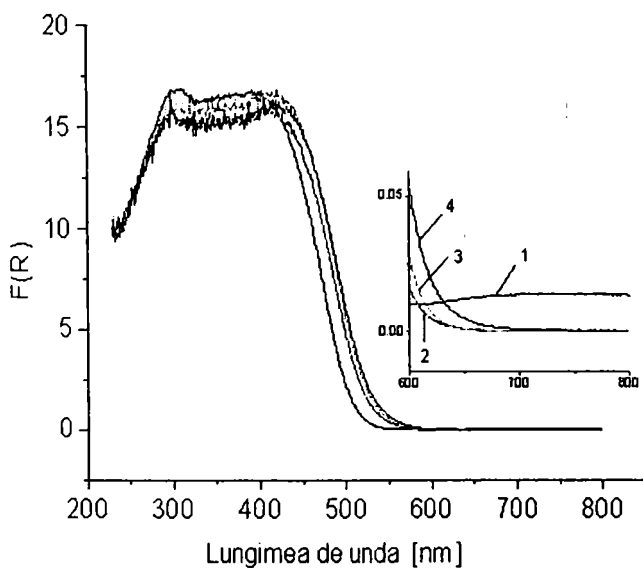
d)



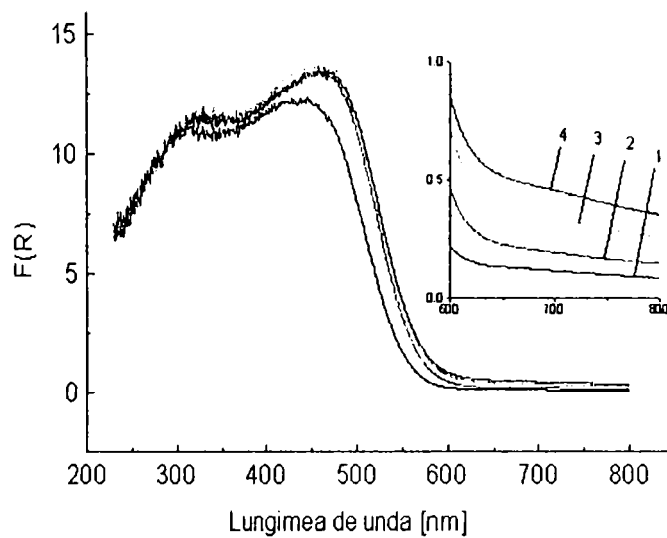
b)



e)



c)



f)

Figura 4.42. Variația funcției Kubelka-Munk în raport cu lungimea de undă pentru HPM(a-c), HPVM(d-f) la temperaturile: 1. 30; 2. 250; 3. 30; 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 O<sub>2</sub>.

plus, migrarea vanadiului în spațiile dintre U.K. și chiar legarea U.K. prin -V-O-V-, în acord cu rezultatele publicate de alți cercetători[1,34,36].

În spectrele probelor reduse ale HPVM este prezentă o bandă situată în zona 550 – 800 nm (figura 4.42, HPVM (b)), cu maximul la cca. 700 nm, atribuită transferului de sarcină intervalențe (IVCT):  $V^{4+}$ ,  $Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+}$ ,  $V^{5+}$  [1,38]. Alți autori atribuie banda numai transferului de sarcină intervalențe:  $V^{4+} \rightarrow Mo^{6+}$  și situează maximul la cca. 625 nm [25], 645 nm [35], 700 nm [37], respectiv  $Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+}$  cu maximul la cca. 700 nm[36]. În zona respectivă a spectrului se observă o creștere a valorilor funcției KM în urma încălzirii HPVM, ceea ce arată o ușoară reducere ca rezultat al eliminării de  $O_2$  observată prin analiza termogravimetrică. În spectrele HPM se observă de asemenea o creștere a valorii F(R) fără apariția unui maxim pe curbe datorată gradului relativ mic al reducerii. De remarcat că HPM și HPVM la temperatura de 30° C conțin mici cantități de cationi reduși. HPM prin încălzire în Ar cu 20 %  $O_2$  se reoxidează aproape complet, în timp ce HPVM se mai reduce prin încălzire (figura 4.42 a, d). În aceleași condiții de reducere (temperatură, timp) HPVM se reduce mai ușor, dar se reoxidează mai greu, așa cum se observă din spectrele probelor reduse și reoxidate (figura 4.42 e, f). HPM se reoxidează complet, în vreme ce HPVM se reoxidează doar parțial, conținutul de specii reduse ale Mo și V fiind mai mare la temperaturi mai ridicate, în concordanță cu concluziile analizei IR.

În spectrele heteropolioxosărurilor(HPOS) celor doi acizi banda LMCT este mai îngustă și prezintă doar maximul de la 305 – 310 nm, după cum se observă în figura 4.43. Explicația poate fi gradul mai înalt de simetrie al structurii cristaline al sărurilor (cubică) și caracterul mai slab polarizator al contracationilor prezenți, spre deosebire de  $H^+$ .

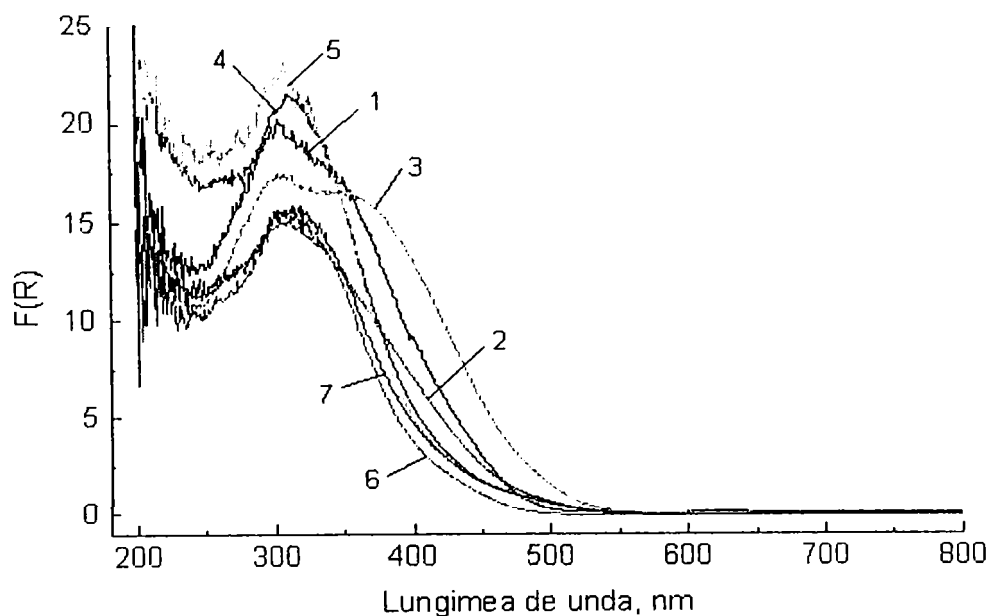
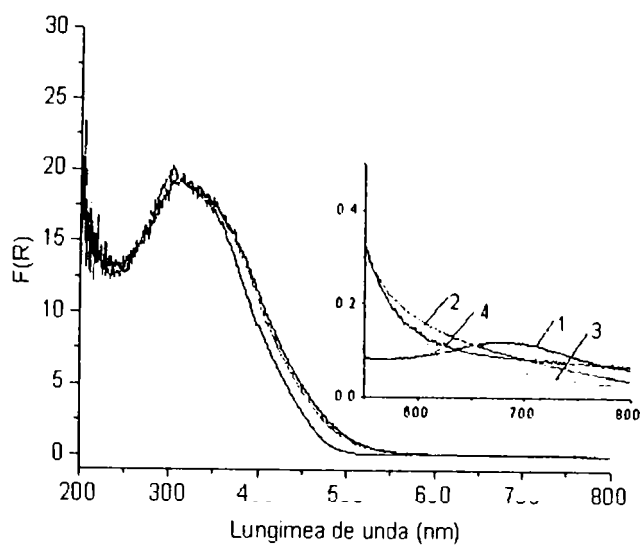
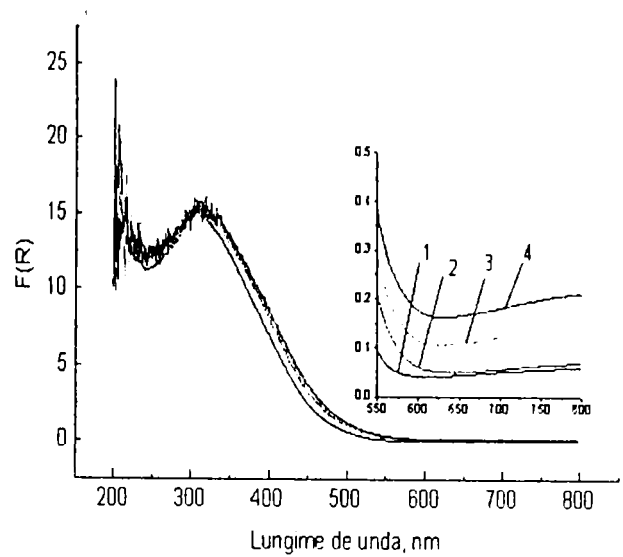


Figura 4.43. Variația funcției KM în raport cu lungimea de undă la 30° C, în aer: 1.  $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \cdot 7 H_2O$ ; 2.  $(NH_4)_3H[PVMo_{11}O_{40}] \cdot 6 H_2O$ ; 3.  $(NH_4)_2KH[PVMo_{11}O_{40}] \cdot 4,5 H_2O$ ; 4.  $(NH_4)_{1,5}H_{1,5}Cs[PVMo_{11}O_{40}] \cdot 7 H_2O$ ; 5.  $Cs_3[HPVMo_{11}O_{40}] \cdot 7 H_2O$ ; 6.  $Cs_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 9 H_2O$ ; 7.  $Cs_4[PVMo_{11}O_{40}] \cdot 9 H_2O$ ; 8.  $(NH_4)_4[PVMo_{11}O_{40}] \cdot 10 H_2O$

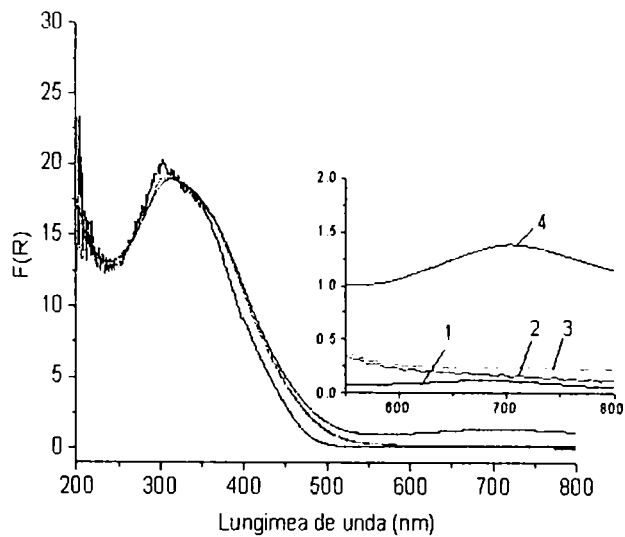
Excepție face  $(NH_4)_2KH[PVMo_{11}O_{40}] \cdot 4,5 H_2O$  unde apare și al doilea maxim al benzii LMCT la ~355 nm. Această lărgire și deplasare a benzii se pare că se datorează efectului conjugat al  $H^+$  și  $V^{5+}$  asupra simetriei U.K. Ionul  $NH_4^+$  prin disociere poate genera protoni, motiv pentru care sarea de amoniu a HPVM are un spectru UV-Vis (DRS) apropiat de al acidului. Prin introducerea  $Cs^+$  în locul  $H^+$  sau  $NH_4^+$  scade acțiunea de polarizare asupra  $O^{2-}$  și interacțiunea între U.K. care se aranjează într-o structură cubică cu un înalt grad de simetrie. Sarea de amoniu a HPM prezintă doar o ușoară lărgire a benzii LMCT,



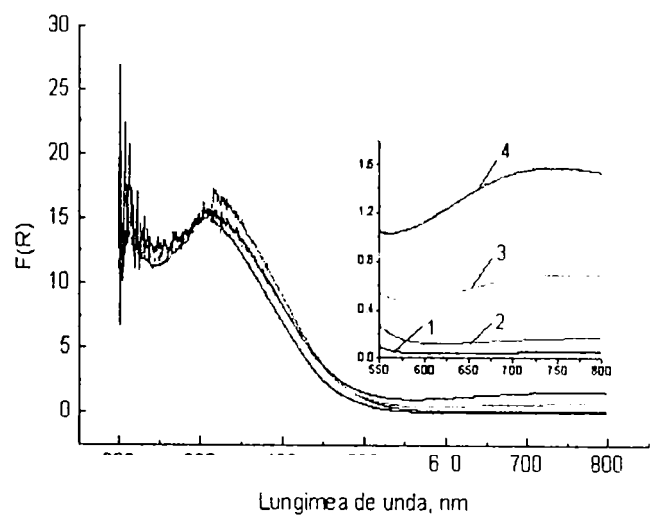
a)



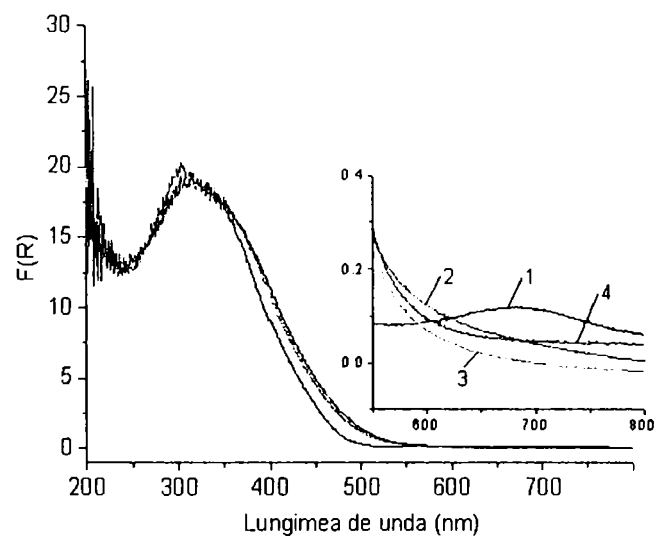
d)



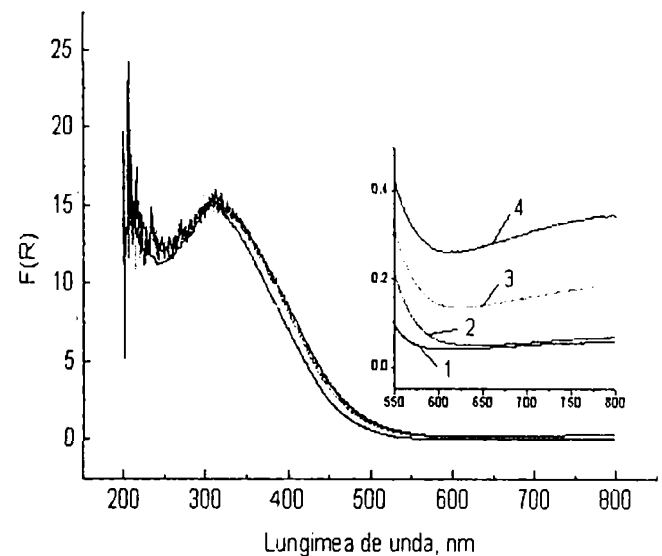
b)



e)



c)



f)

Figura 4.44. Variația funcției KM în raport cu lungimea de undă pentru  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (a-c) și  $(\text{NH}_4)_3\text{H}[\text{PVMoO}_{11}\text{O}_{40}]$  (d-e) la temperaturile de:  $30^\circ\text{C}$  (1);  $250^\circ\text{C}$  (2);  $300^\circ\text{C}$  (3) și  $350^\circ\text{C}$  (4), unde semnificația simbolurilor literare este: a,d – în curent de Ar,  $40\text{ cm}^3/\text{nm}$ ; b,e – după reducere cu CO; c,f – după reoxidare cu  $\text{O}_2$ .



în concordanță cu supoziția făcută asupra cauzelor care produc lărgirea și splitarea benzii LMCT.

Modificările în spectrele UV-Vis (DRS) ale sărurilor de amoniu ale HPM și HPVM în funcție de temperatură, reducerea cu CO și reoxidarea cu O<sub>2</sub> se pot observa în figura 4.44. Banda IVCT din zona 550 – 880 este prezentă chiar în spectrul probelor inițiale la 30°C cu un maxim la 680 nm în (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, respectiv spre 800 nm în (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>]. Reducerea cu CO produce creșterea intensității acestei benzi, la sarea acidului HPVM este mai puternică în aceleași condiții (figura 4.44 b, e), la fel ca la HPVM față de HPM. Reoxidarea (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>4</sub> este completă, spre deosebire de (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H[PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>] unde reoxidarea este parțială la temperaturi de peste 250° C, așa cum rezultă din compararea spectrelor din figura 4.44 (a cu c și d cu f). Din analiza aspectului spectrelor UV-Vis (DRS) rezultă asemănarea în comportarea la reducere-reoxidare a celor două săruri de amoniu cu părinții acizi.

Pe baza comparării spectrelor sărurilor de cesiu (Cs<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> și Cs<sub>4</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>) din figura 4.45 se pot face următoarele afirmații:

- Cs<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> se reduce mai puțin decât (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> și mai mult decât H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>;

- Cs<sub>4</sub>PVMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> se reduce mai puțin decât H<sub>4</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub> și (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>HPVMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>;

- Cs<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> se reoxidează aproape total, la fel ca H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>;

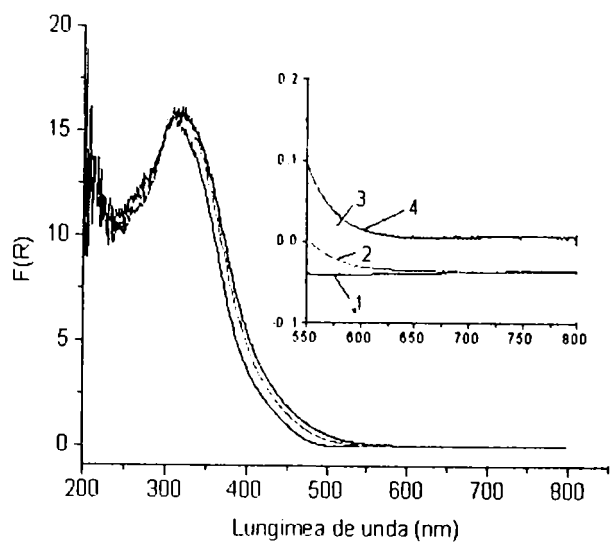
- Cs<sub>4</sub>PVMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> se reoxidează aproape complet la temperaturile de 250° C și 300° C (grad de reducere mici) și parțial la 350° C (grad de reducere ridicat). Rezultă că cesiul înrăutățește în mod evident capacitatea de reducere și îmbunătățește capacitatea de reoxidare. Există neconcordanțe aparente cu această concluzie, de exemplu faptul că Cs<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>4</sub> se reduce mai mult decât H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, care poate fi explicat prin diferența mare între suprafețele specifice ale celor două substanțe, 60 – 70 m<sup>2</sup>/g față de 4 – 7 m<sup>2</sup>/g, ceea ce compensează viteza de reducere mai mică a sării. În cazul Cs<sub>4</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>4</sub> în comparație cu H<sub>4</sub>PVMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> diferența între suprafețele specifice este mult mai mică (~ 30 m<sup>2</sup>/g față de ~ 5-6 m<sup>2</sup>/g la 300° C) și predomină efectul Cs.

Efectul cuplurilor de cationi K<sup>+</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> și Cs<sup>+</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> în săruri monoacide ale HPVM asupra curbelor FKM vs lungimea de undă se poate observa în figura 4.46. Comportarea redox a acestor săruri este foarte asemănătoare cu a sărurilor de amoniu. Nu se pot trage concluzii clare privind influența potasiului, respectiv cesiului alături de ionii de amoniu asupra proprietăților redox din compararea acestor spectre.

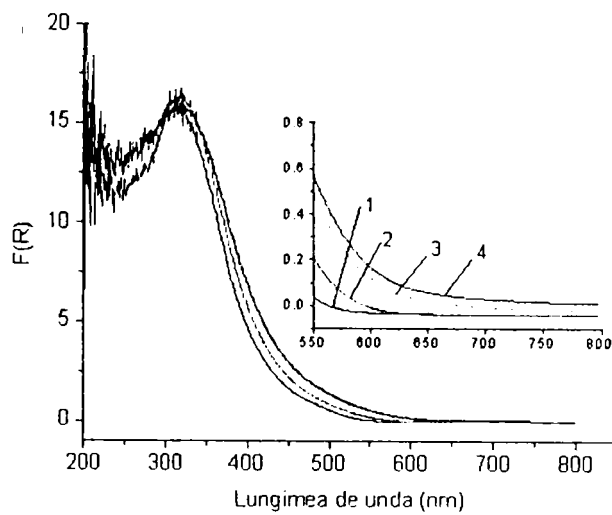
În ansamblu, se observă o corelare a gradului de reducere, respectiv reoxidare cu temperatura: - în toate cazurile gradul de reducere crește cu temperatura la care se desfășoară procesul; - gradul de reoxidare scade cu creșterea temperaturii la care are loc reoxidarea cu excepția reoxidării (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PM la temperatura de 300° C.

Se poate presupune o corelare a gradului de reducere cu mărimea suprafeței specifice, dar care nu poate fi pusă clar în evidență din examinarea spectrelor obținute prin reprezentarea funcției KM vs lungimea de undă. Aceste spectre sunt utile pentru: -caracterizarea HPC prin prezența benzilor electronice caracteristice; -stabilirea influenței compoziției și cifrei de oxidare asupra stării electronice, -determinarea energiei benzii de conducție din latura de joasă energie a benzii LMCT.

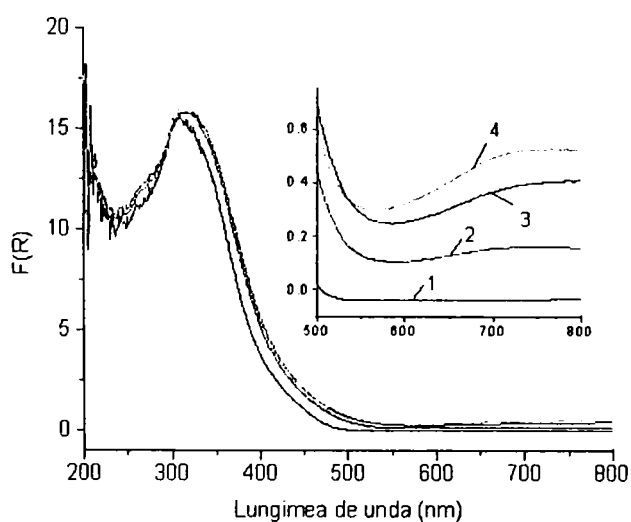
Spectrele UV-Vis (DRS) ale unor probe de HPM și HPVM reduse în urma testării activității catalitice în reacția de oxidare a IBAL prin tehnica reacției în pulsuri confirmă atribuirea bandei situată în domeniul 550-800 nm transferului de sarcină între V<sup>4+</sup>, Mo<sup>5+</sup> Mo<sup>6+</sup>, V<sup>5+</sup>. Astfel, în spectrul HPVM redus la 250 °C (cca. 0.5 e<sup>-</sup>/UK), în care specia redusă predominantă este V<sup>4+</sup>, maximul benzii IVCT este la 740 nm, iar în spectrul HPM redus la 300 °C(cca. 1.5 e<sup>-</sup>/UK), în care specia redusă este în exclusivitate Mo<sup>5+</sup>, aceeași bandă are maximul la 645 nm.



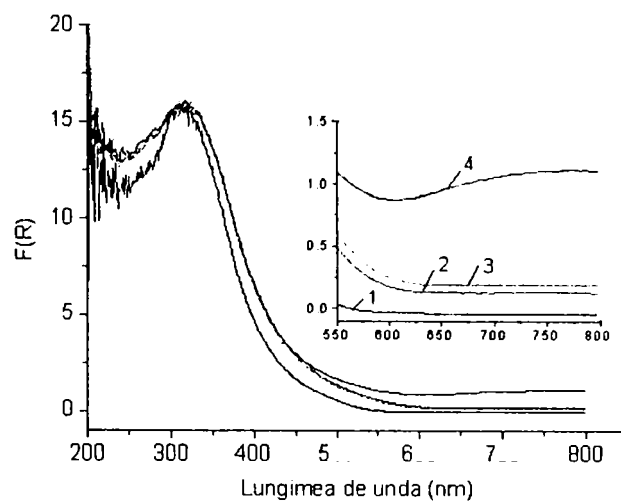
a)



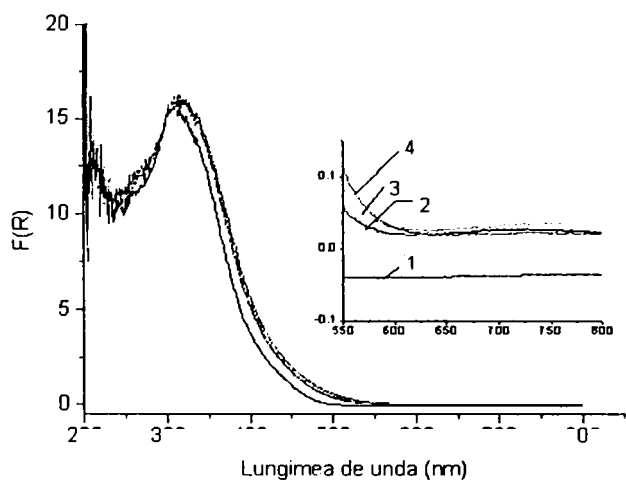
d)



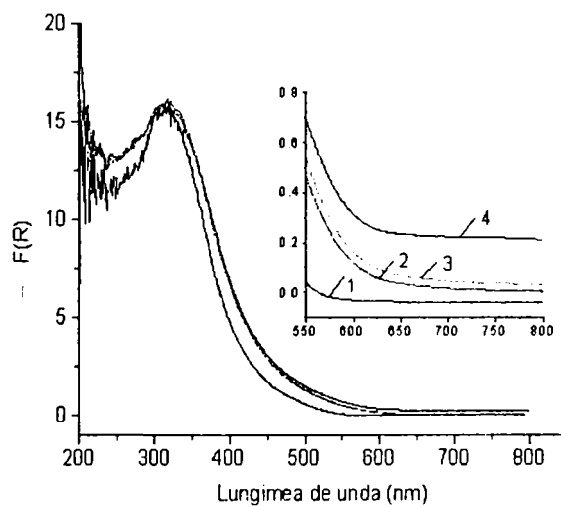
b)



e)

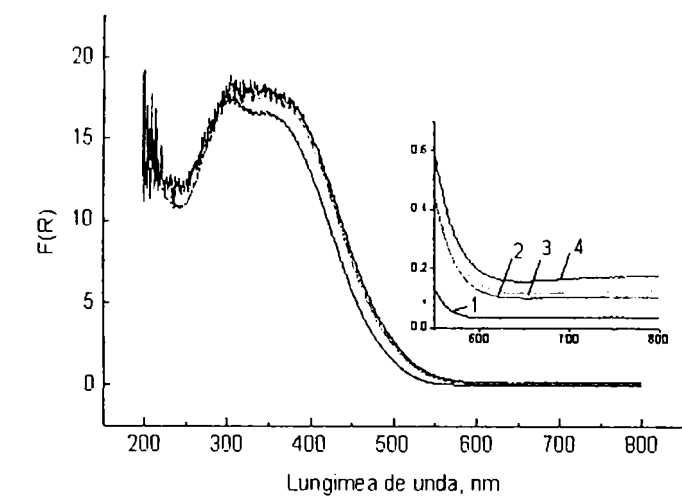


c)

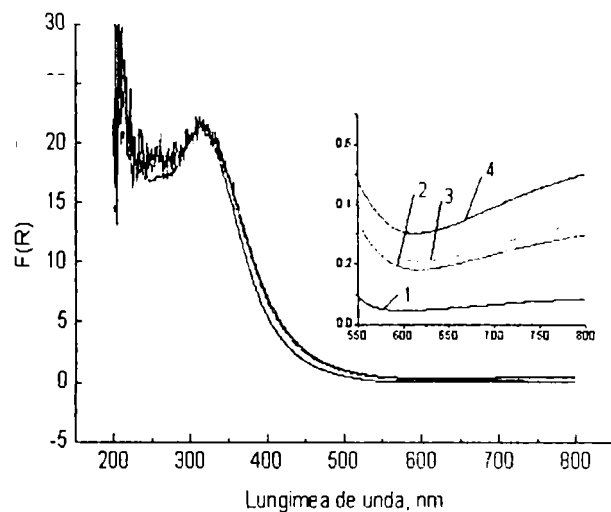


f)

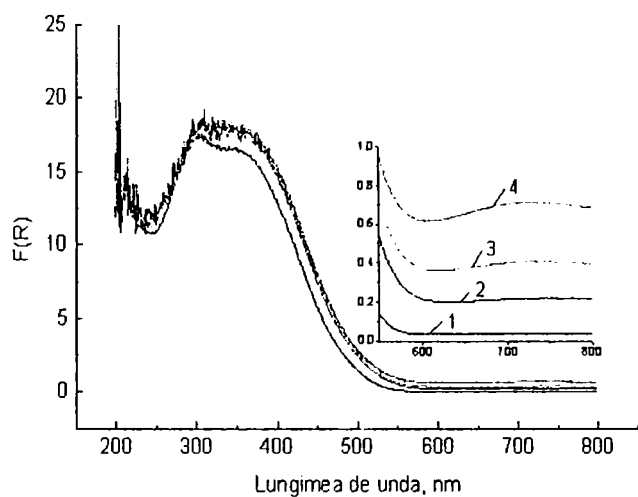
Figura 4.45. Variația funcției Kubelka-Munk în raport cu lungimea de undă pentru  $\text{Cs}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  și  $\text{Cs}_4[\text{PVMO}_{11}\text{O}_{40}]$  la temperaturile de:  $30^\circ\text{C}$  (1);  $250^\circ\text{C}$  (2);  $300^\circ\text{C}$  (3) și  $350^\circ\text{C}$  (4), unde semnificația simbolurilor literare este: a,d – în curent de Ar,  $40\text{ cm}^3/\text{min}$ ; b,e – după reducere cu CO; c,f – după reoxidare cu  $\text{O}_2$ .



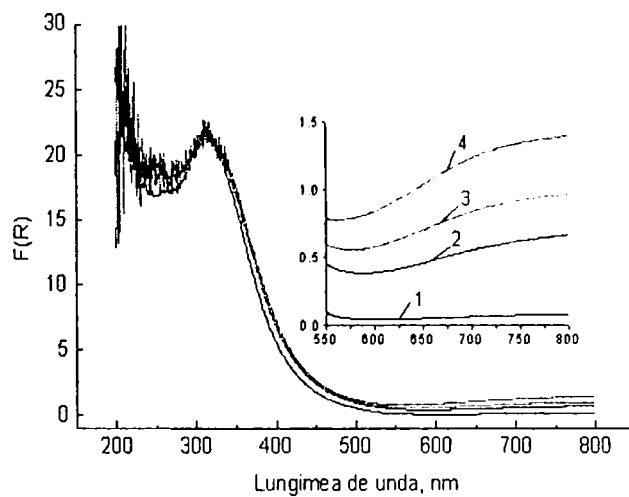
a)



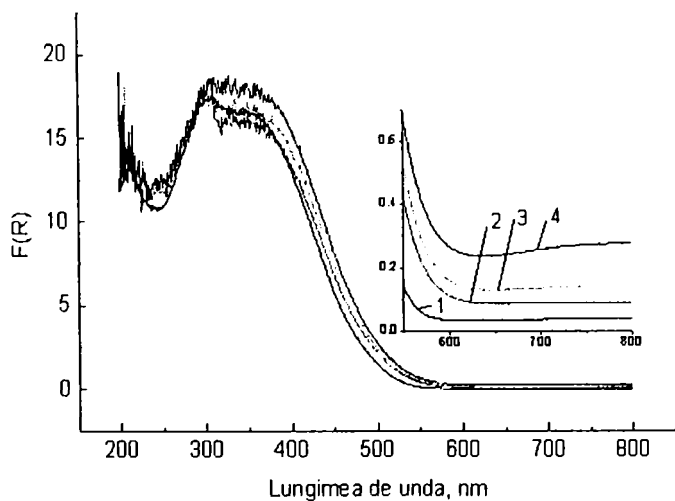
d)



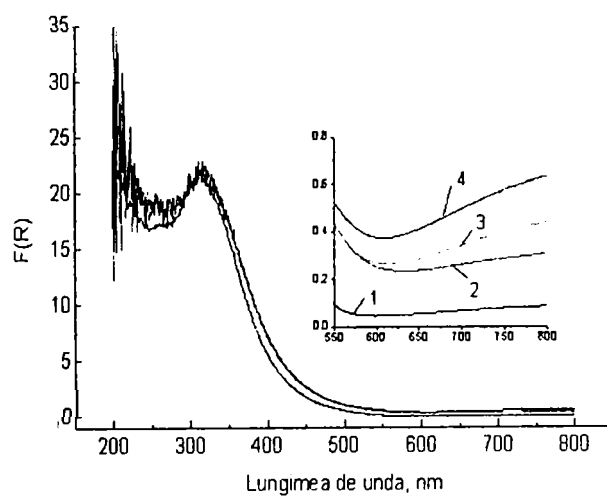
b)



e)



c)



f)

Figura 4.46. Variația funcției Kubelka–Munk pentru  $(\text{NH}_4)_2\text{KH}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$  și  $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{CsH}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$  la temperaturile de: 30°C (1); 250°C (2); 300°C(3) și 350°C(4), unde semnificația simbolurilor literare este: a, d – în curent de Ar, 40 cm<sup>3</sup>/nm; b, e – după reducere cu CO; c,f – după reoxidare cu O<sub>2</sub>.

#### 4.6. Studiul structurii heteropolicompușilor prin analiza difractometrică RX

Analizele difractometrice RX ale compușilor obținuți au avut ca prim scop verificarea rezultatelor sintezelor prin compararea spectrelor de difracție ale HPC obținuți cu cele date în literatură pentru compuși similari [6,8,10,16,17,23,27-39,40]. Un al doilea obiectiv al analizei difractometrice a fost studierea comportării termice a HPC prin modificările în spectrele Rx. Un ultim obiectiv, dar cel mai important, a fost identificarea fazelor prezente și determinarea structurii lor, în condiții apropiate cu cele de reacție, adică "in situ" în domeniul de temperaturi 250° C - 400° C .

Spectrele RX ale compușilor sintetizați au fost înregistrate în pulbere, cu un aparat DRON 3, în următoarele condiții: radiația Cu K $\alpha$ , I = 30 mA, U = 40 kV, la temperatura camerei, iar comportarea termică a fost urmărită prin înregistrarea spectrelor "in situ", în aceleași condiții, dar după încălzire și menținere timp de 2 ore la temperaturile de: 250° C, 300° C, 400° C și 470° C. Aceste temperaturi au fost alese ținând cont de rezultatele analizei termice și de temperaturile la care se testează activitatea catalitică.

Spectrele HPM și HPVM cu 29 – 32 H<sub>2</sub>O, sistem de cristalizare cubic, [14,16] se modifică repede până se ajunge la cristalohidratul cu 24 H<sub>2</sub>O [3,15,24], după care în decurs de câteva zile, la temperatura camerei, acesta trece în cristalohidratul cu 12-14 H<sub>2</sub>O, sistem de cristalizare triclinic, stabil la temperatura camerei. Spectrele de difracție ale acestor cristalohidrați ai HPM și HPVM cu 12 – 14 H<sub>2</sub>O sunt date în figura 4.47. Difractograma HPVM 12 – 14 H<sub>2</sub>O prezintă un număr mai mare de linii decât a HPM 12-14 H<sub>2</sub>O datorită

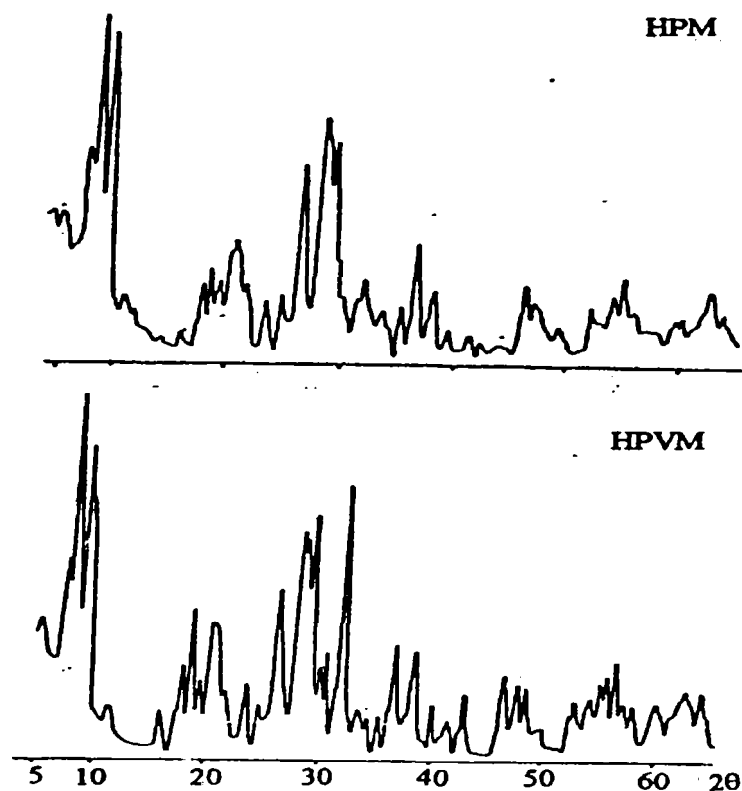


Figura 4.47. Difractogramele RX ale HPM 12-14 H<sub>2</sub>O și HPVM 12-14 H<sub>2</sub>O

unei structuri mai dezordonate, ca rezultat al împachetării mai puțin simetrice a U.K. ușor deformat prin înlocuirea unui atom de vanadiu cu unul de molibden.

Specetrele RX ale sărurilor celor doi acizi sunt mai simple și corespund sistemului de cristalizare cubic. Diferențele între spectrele sărurilor HPM și HPVM sunt extrem de mici, așa cum se poate observa în figura 4.48.

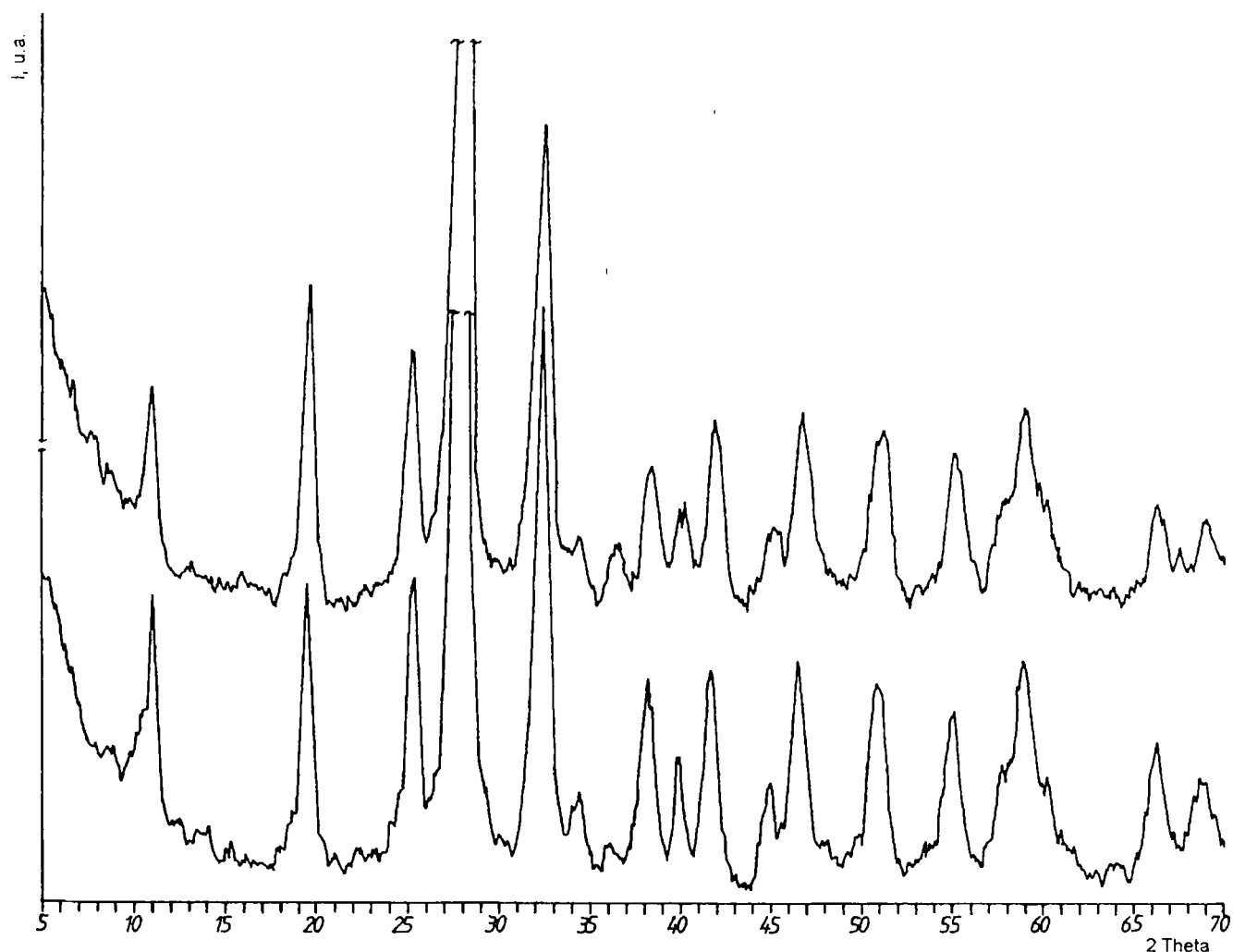


Figura 4.48. Difractogramele RX ale  $\text{Cs}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  și  $\text{Cs}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Deoarece pentru cataliza de oxidare HPVM și sărurile lui prezintă un interes mai mare, studiul comportării cu temperatura s-a focalizat asupra acestora. Astfel, în literatură se afirmă că activitatea catalitică se corelează cu forma anhidră a acizilor și sărurilor, și mai specific pentru reacția de oxidehidrogenare a AIBU la AMA, cu existența unei faze cubice de sare de vanadiu [15] în HPVM în domeniul de temperatură 280 - 417° C.

La analiza spectrelor de difracție RX ale HPVM în funcție de temperatură, figura 4.49, nu se observă formarea unei faze cubice, ci doar trecerea de la sistemul de cristalizare triclinic la cel tetragonal (pe baza datelor din tabelul 4.17). Între 250° C și 300° C se poate spune că faza tetragonală (acidul anhidru) este stabilă.

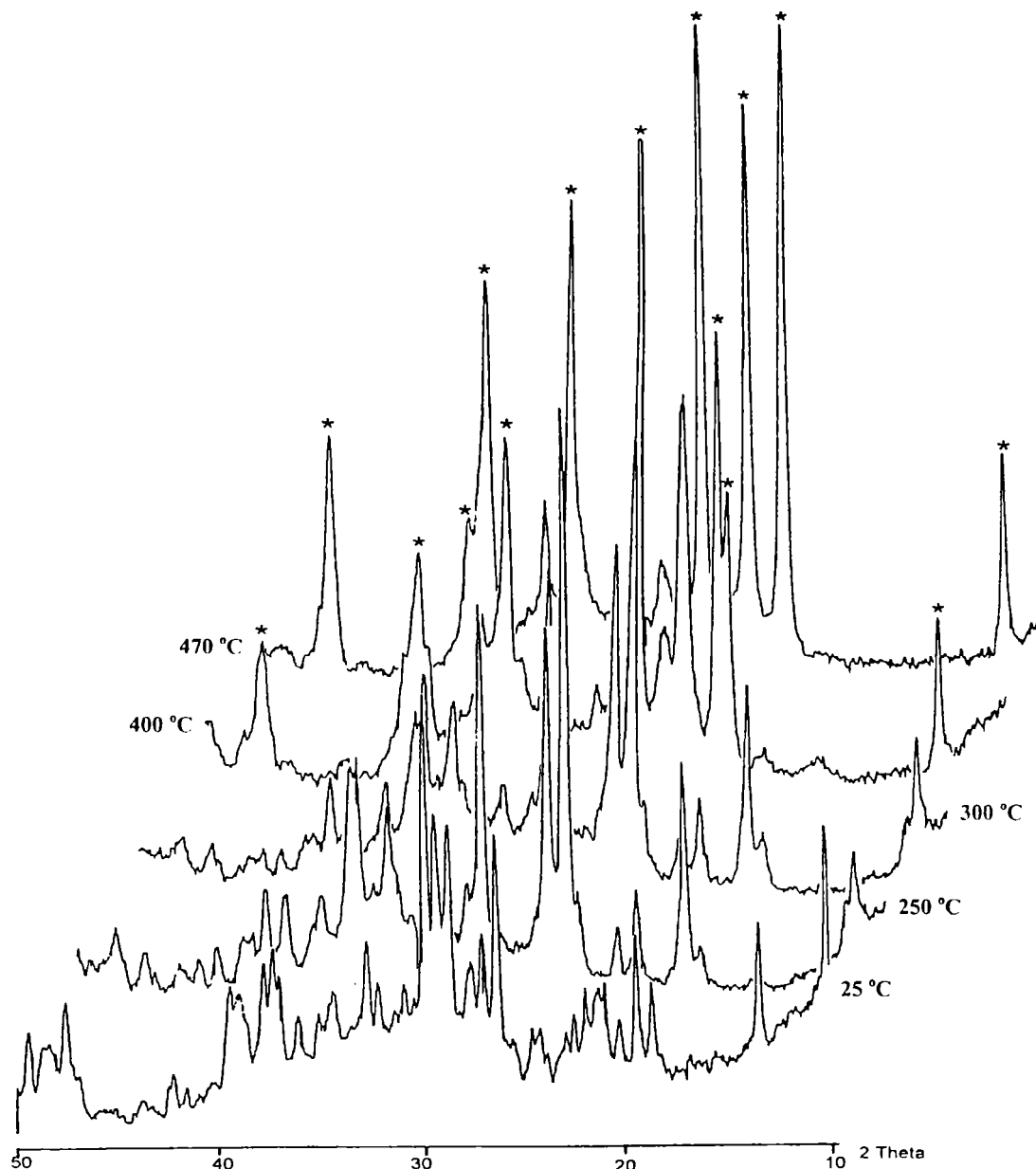


Figura 4.49. Difractogramele RX ale HPVM·12 - 14 H<sub>2</sub>O funcție de temperatură, înregistrate “in situ” după menținere timp de 2 h la temperatura respectivă (\* linii caracteristice MoO<sub>3</sub> ortorombic )

La 400° C apar liniile caracteristice MoO<sub>3</sub> ortorombic, dar se mențin încă 3 linii caracteristice ale HPVM, însă linia cu  $I_{\max} = 100\%$  este mult diminuată. La 470° C nu se mai observă decât liniile caracteristice ale MoO<sub>3</sub>. Liniile la unghiuri mici nu se observă din cauza construcției camerei de reacție (între 5 și 10° C).

Sărurile acizilor cristalizează în sistemul cubic, inclusiv sarea de vanadil a HPM, care se caracterizează prin valorile de indexare date în tabelul 4.18.

Sărurile de cesiu nu-și modifică sistemul de cristalizare în domeniul de temperatură investigat, și sunt stabile termic, inclusiv la 470° C. Se confirmă astfel rezultatele analizei termogravimetrice care arată că până la 500° C aceste săruri sunt stabile. În spectrele de difracție prezentate în figura 4.50 se observă modificări minore cu creșterea temperaturii, mai pregnante la unghiuri mici în difractogramele RX de la 30° C și 250° C, ca urmare a pierderii apei de cristalizare.

Tabel 4.17. Liniile observate și planurile corespondente în difractogramele RX ale HPVM anhidru (faza C) [15]

2θ	Valoarea d	T	O	H
		hkl	hkl	hkl
10.668	8.2861	201	101	102
11.114	7.9547	002	020	110
15.437	5.7353	311	201	202
18.283	4.8485	400	102	104
19.065	4.6513	203	221	212
19.332	4.5876	330	300	300
21.452	4.1389	402	202	204
22.353	3.974	004	320	220
24.23	3.6702	204	222	214
24.838	3.5817	403	132	312
25.784	3.4525	224	003	006
28.634	3.115	611	150	321
29.032	3.0731	404	142	314
29.721	3.0035	334	340	410
31.187	2.8655	622	402	404
32.406	2.7605	603	303	306
33.191	2.6969	711	422	324
33.65	2.6612	405	501	324
34.373	2.6069	116	323	226
35.24	2.5447	730	104	108
35.547	2.5234	722	521	422
36.933	2.4318	624	502	415
37.396	2.4028	810	512	512
38.703	2.3246	821	522	424
39.737	2.2665	605	343	416
40.369	2.2324	751	314	335
40.91	2.2041	803	620	520
42.136	2.1428	910	144	318
42.978	2.1027	920	460	336
43.665	2.0712	804	005	0010
45.665	1.985	913	125	435

*Notă.* Indexarea este dată pentru sistemele tetragonal (T), ortorombic (O) și hexagonal (H). Parametrii celulelor elementare sunt: (T)  $a = 19.394$  pm,  $c = 15.992$  pm; (O)  $a = 13.763$  pm,  $b = 15.909$  pm,  $c = 10.377$  pm; (H)  $a = 15.893$  pm,  $c = 20.719$  pm.

Sărurile de amoniu și amoniu-potasiu, respectiv amoniu-cesiu sunt mai puțin rezistente la temperatură. Astfel, deja la  $300^{\circ}\text{C}$  în spectrul de difracție al  $(\text{NH}_4)_2\text{KH}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 4-5$

H<sub>2</sub>O, se observă o linie caracteristică MoO<sub>3</sub> și reduceri sensibile ale intensității liniilor caracteristice structurii cubice. La 400°C predomină liniile MoO<sub>3</sub>, iar la 470°C se mai observă doar 3 linii ale structurii cubice cu intensitățile mult diminuate. Stabilitatea lor termică este superioară HPVM, deoarece la 400°C sunt încă prezente majoritatea liniilor caracteristice structurii cubice a sării.

O particularitate de comportament prezintă sărurile de amoniu și cesiu la care intensitățile liniilor de difracție cresc în spectrul RX de la 250 față de cel de la 25°C, și în special faptul că majoritatea intensităților liniilor de difracție cresc în spectrele de la 300°C și 400°C față de cel de la 250°C, figura 4.51.

Tabel 4.18. Liniile observate și planurile de reflexie corespondente la faza D (sare de vanadil) [15]

hkl	2θ	Valorile d
110	10.777	8.202
111	13.209	6.697
200	15.264	5.8
211	18.722	4.736
220	21.651	4.101
300	22.982	3.867
310	24.243	3.668
222	26.597	3.349
321	28.773	3.1
400	30.807	2.9
330	32.726	2.734
331	33.65	2.661
420	34.551	2.594
421	35.432	2.531
332	36.294	2.473
422	37.969	2.368
510	39.582	2.275
511	40.369	2.232
432	41.905	2.154
521	42.656	2.118
440	44.127	2.051

$$A = 11.6[\text{Å}] \quad V = 1560.9$$

Se observă din datele prezentate în tabelul 4.19 că se produc și modificări ale unghiurilor la care apar liniile. Explicația ar putea fi trecerea unei părți din (NH<sub>4</sub>)<sub>1,5</sub>CsH<sub>1,5</sub>[PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>] în sare de vanadil, fenomen observat la acest tip de săruri în [28].

În sprijinul acestei presupunerii vin datele din tabelele 4,19 și 4.20 care arată o concordanță foarte bună între spectrele de difracție ale (NH<sub>4</sub>)<sub>1,5</sub>CsH<sub>1,5</sub>[PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>] · 7 H<sub>2</sub>O la 300 și 400°C și spectrul de difracție al sării de vanadil.



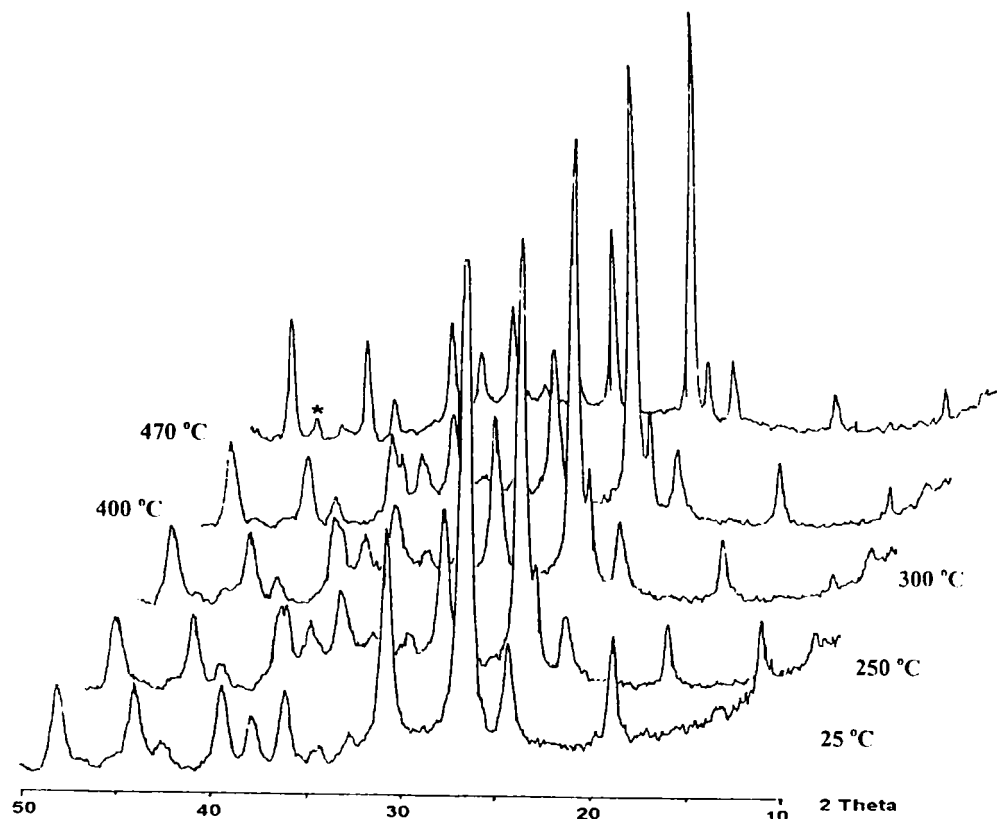


Figura 4.50 Difractogramele RX ale  $\text{Cs}_3\text{H}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  în funcție de temperatură înregistrate “in situ” după 2 h de menținere la temperatura respectivă (\*linii caracteristice  $\text{MoO}_3$  ortorombic)

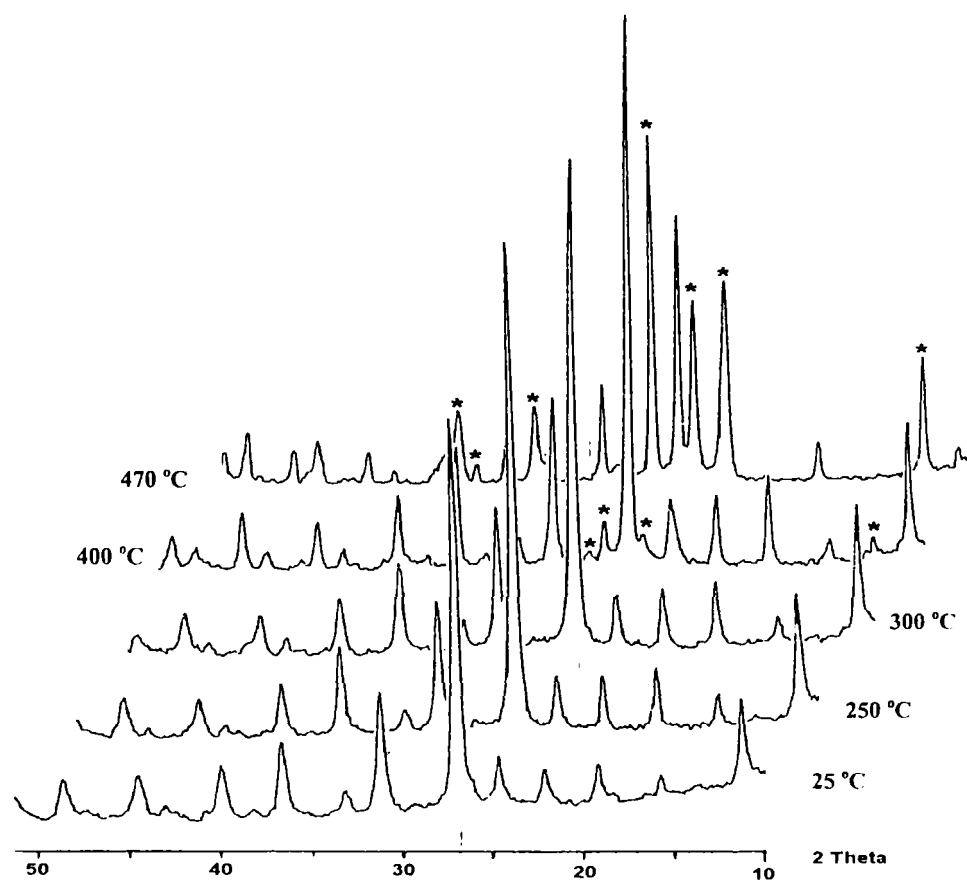


Figura 4.51. Difractogramele RX ale  $(\text{NH}_4)_{1.5}\text{CsH}_{1.5}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  în funcție de temperatură, înregistrate “in situ”, după 2 h de menținere la temperatura respectivă (\*linii caracteristice  $\text{MoO}_3$  ortorombic)

Tabel 4.19. Variația unghiurilor și a intensităților liniilor de difracție RX în funcție de temperatură la:

1.  $(\text{NH}_4)_2\text{KH}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{-}5 \text{ H}_2\text{O}$ ; 2.  $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{CsH}_{1,5}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$

		1												2											
25° C		250° C		300° C		400° C		470° C		25° C		250° C		300° C		400° C		470° C							
2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I						
11,3	36	11,1	51,0	11,1	52,0	10,9	54,0	8,0	10,9	10,9	63,0	10,7	61,0	11,2	36,0	10,8	13,0	-	-						
-	-	-	-	-	-	12,9*	-	12,8*	-	-	-	-	-	-	-	12,5*	-	12,8*	-						
15,7	9,0	15,4	13,0	15,4	11,0	15,3	9,0	-	-	15,4	24,5	15,3	25,0	15,6	16,0	15,2	7,0	-	-						
19,2	16,0	18,8	26,0	18,7	28,0	18,6	39,0	15,0	18,6	18,8	16,5	18,7	17,0	19,1	15,0	18,5	6,0	-	-						
22,2	15	21,6	24,0	21,6	25,0	21,5	30,0	-	-	21,8	47,0	21,5	46,5	21,9	39,0	21,4	13,0	-	-						
-	-	-	-	-	-	-	-	23,6*	-	-	-	-	-	-	-	23,4*	-	23,6*	-						
24,7	22,0	24,4	25,0	24,4	23,0	24,2	28,0	-	-	24,4	14,0	24,2	13	24,5	12,0	-	-	-	-						
-	-	-	-	-	-	25,6*	-	25,5*	-	-	-	-	-	25,7*	-	25,2*	-	25,5*	-						
27,0	174	26,6	218,0	26,5	218,0	26,25	247,0	118,0	26,25	26,8	206	26,5	206,0	26,8	179	26,3	53	26,7	17						
-	-	-	-	-	-	27,5*	-	27,5*	-	-	-	-	-	-	-	27,3*	-	27,6*	-						
31,2	54	30,9	59,0	30,8	63,0	30,6	75,0	42,0	30,4	31,0	48,0	30,7	48,0	31,0	51	30,5	15	31	6						
-	-	-	-	-	-	34,2*	-	34,2*	-	-	-	-	-	-	-	33,8*	-	34,2*	-						
36,6	33	36,3	39,0	36,3	39,0	36,8	53,0	37,4*	37,4*	36,5	39,0	36,2	43,5	36,4	46	36,0	12	35,5	11						
-	-	-	-	-	-	38,3*	-	38,3*	-	-	-	-	-	-	-	38,3*	-	38,5*	-						
39,9	24	39,5	23,0	39,4	24,0	39,2	32,0	38,8	38,8	39,8	20	39,4	24	39,7	25	-	-	-	-						

Tabel 4.20. Indexarea difractogramelor RX pe pulbere din faza  $\Lambda$   $((\text{NH}_4)_{69}(\text{VO})_{12}[\text{PMo}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}]_{12}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_{11})$  [28]

2 $\theta$ (obs)	d (obs)	hkl	Intensitatea (I max, mm)
10.703	8.26	110	88
13.125	6.74	111	2
15.160	5.84	200	20
18.619	4.76	211	11
21.524	4.125	220	30
24.099	3.690	310	6
26.433	3.369	222	100
28.586	3.120	321	4
30.609	2.918	400	19
32.512	2.752	330	6
34.347	2.609	420	3
36.071	2.4880	332	21
39.329	2.2891	510	9
40.133	2.2450	511	1
41.663	2.1661	432	1
42.389	2.1306	521	2
43.840	2.0634	440	7
44.538	2.0327	441	1
46.654	1.9453	600	3
48.007	1.8936	611	6
49.315	1.8464	620	1
49.991	1.8230	621	1
50.645	1.8010	541	5
51.932	1.7593	622	4
54.429	1.6844	444	3
55.628	1.6509	710	10
58.030	1.5881	721	3
59.190	1.5597	642	1
60.342	1.5327	730	1
62.605	1.4826	651	8
64.837	1.4369	741	5

Sarea de potasiu și amoniu prezintă toate liniile de difracție importante ale sării cubice de vanadil, dar la unghiuri ușor deplasate spre valori mai mari. În plus, deja la 300° C apar linii ale MoO<sub>3</sub> ortorombic, iar la 400° C acestea predomină. Rezultă de aici că trecerea în sare de vanadil are loc concomitent cu o descompunere a U.K. și ca rezultat această fază se găsește într-o cantitate mai mică în sarea de amoniu-potasiu în domeniul ei de existență (280 - 417° C).

Valorile tabelate ale unghiurilor și a intensităților liniilor de difracție din spectrele de difracție RX ale Cs<sub>3</sub>H[PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>] · 7H<sub>2</sub>O și Cs<sub>4</sub>[PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>] · 7 H<sub>2</sub>O arată o concordanță foarte bună între spectre (Tabelul 4.21).

Tabel 4.21. Variația unghiurilor și a intensităților liniilor de difracție RX în funcție de temperatură pentru:

1. Cs<sub>3</sub>H[PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>] · 7 H<sub>2</sub>O (din figura 4.50); 2. Cs<sub>4</sub>[PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>] · 9 H<sub>2</sub>O

												1												2											
25° C		250° C		300° C		400° C		470° C		25° C		250° C		300° C		400° C		470° C		25° C		250° C		300° C		400° C		470° C							
2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I						
11,2	30,0	11,4	11,0	11,3	11,0	11,3	7,0	4,0	4,0	11,2	4,0	11,2	10,0	11,1	7,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-						
13,6	7,0	13,4	7,5	13,4	7,5	13,3	13,0	14,0	14,0	13,4	11,0	13,4	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-						
19,0	48	19,3	28,0	19,3	28	19,3	28	19,1	16	19,3	32,0	19,0	29,0	19,0	22,0	18,8	21,0	18,8	12,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-						
24,5	42,5	24,5	25,0	24,6	29,0	24,5	30,0	24,4	28,0	24,6	33,0	24,4	30,0	24,4	26,0	24,2	30,0	24,2	20,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
-	-	26,1	46,5	26,1	50,0	25,8	46,0	25,8	27,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
26,6	215	26,8	195	26,8	200	26,7	203	26,7	185	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
30,7	99	31,0	68,0	31,1	72,0	30,8	67,0	30,8	81,5	26,8	212,0	26,5	213,0	26,5	203,0	26,4	193,0	26,5	152,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
32,8	13	32,8	9,0	32,9	10,0	32,9	9,5	32,8	14,0	31,1	79,0	30,9	61,0	30,8	65,0	30,7	61,0	30,6	59,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
34,7	5	34,7	9,0	34,6	8,0	34,6	6,0	34,6	8,0	33,0	6,0	32,7	8,0	32,7	7,5	32,6	9,0	32,5	9,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
36,4	34	36,4	28,0	36,4	30,0	36,4	33,0	36,4	43,0	34,7	7,0	34,6	7,0	34,5	7,0	34,4	6,0	34,4	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
38,0	23	38,0	14,0	38,0	14,0	37,9	18,0	37,8	24,0	36,5	19,0	36,2	16,0	36,2	22,0	36,0	32,0	36,0	30,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
-	-	39,2	25,0	39,2	24,0	39	20,0	38,7*	15,0	38,2	17,0	37,8	15,0	37,7	14,0	37,7	18,0	37,7	21,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
39,6	37	39,5	27,0	39,6	28	39,6	33,0	39,4	42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	39,6	23,0	39,5	21,0	39,4	21,0	39,2	29,0	39,2	32,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				

Pe baza comparării acestor date cu cele din tabelele 4.17 și 4.20 se poate concluziona că aceste săruri au o structură cubică bine definită. Sarea monoacidă,  $\text{Cs}_3\text{H}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$  trece parțial în sare de vanadil, deoarece se observă creșterea intensităților unora dintre liniile care apar la unghiuri apropiate de liniile caracteristice ale structurii cubice a sării de vanadil, în spectrele de la temperaturile de 300 și 400° C, și în special a liniei de  $I_{\text{max}}=100\%$  care crește de la 195 nm la 203 nm prin creșterea temperaturii de la 250° C la 400°C, în vreme ce în spectrul  $\text{Cs}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$  aceeași linie descrește de la 213 nm la 193 nm prin creșterea temperaturii de la 250° C la 400° C.

În cazul HPVM valorile unghiurilor și a intensităților liniilor de difracție din spectrele de difracție RX de la temperaturile de 300 și 400° C din figura 4.49 nu dezvăluie existența fazei cubice (sarea de vanadil a HPM) așa cum se afirmă în [15]. O explicație posibilă ar fi că la 300° C cantitatea formată este încă prea mică pentru a fi sesizată prin analiza difractometrică, iar la 400° C în spectru predomină liniile  $\text{MoO}_3$  ortorombic; liniile prezente caracteristice structurii HPVM nedescompus nu permit discriminarea între structura tetragonală și cea cubică.

#### 4.7. Studiul texturii heteropolicompușilor

Parametrii descriptori ai texturii compușilor sintetizați au fost aleși dintre cei stabiliți de IUPAC ținând cont de caracteristicile acestei clase de compuși. Astfel parametrul descriptor principal este suprafața specifică, determinată prin metoda BET, prin adsorbție de  $N_2$ . Un alt parametru descriptor este dimensiunea medie a cristalitelor. Aceasta a fost calculată cu relația lui Scherer din semilățimea picurilor din difractograme. Chiar dacă valoarea este destul de relativă, modificarea ei în funcție de compoziție și temperatură dă tendința reală de variație cu parametrul respectiv. Un aspect complementar al texturii este morfologia suprafeței care a fost observată prin microscopie electronică de baleiaj.

Măsurătorile de suprafețe specifice s-au efectuat cu un aparat Micromeritics ASAP 2000, "in situ", la temperaturile de 250, 300 și 350° C. Înainte de introducerea azotului probele au fost încălzite la temperatura de lucru și degazate la o presiune de  $10^{-5}$  mbar timp de 2h.

Difractogramele probelor de HPC utilizate pentru determinarea dimensiunii medii a cristalitelor sunt cele înregistrate în condițiile menționate în subcapitolul 4.6.

Imagini ale suprafețelor particulelor de HPC au fost realizate cu un microscop electronic TESLA BS 340, scop în care o suspensie a probei respective de HPC în  $CCl_4$  a fost depusă pe un disc de grafit cu suport de Al.

Suprafețele specifice ale heteropolicompușilor preparați alături de valori ale suprafețelor specifice ale unor compuși similari indicate în literatură sunt date în tabelul 4.22.

Din tabel se observă discrepanțe mari între valorile indicate în literatură. Explicația este simplă și a fost dedusă din determinările proprii. S-au obținut, de exemplu pentru HPM și HPVM valorile de 3,93, respectiv 1,72 ale suprafeței specifice când probele au fost încălzite la 250° C, 2h într-un cuptor și în aparatul de determinare a suprafețelor specifice s-a făcut doar degazarea la  $10^{-5}$  mbar, spre deosebire de 7-7,8  $m^2/g$  când inclusiv încălzirea s-a făcut în aparatul respectiv. Acești compuși adsorb foarte repede vapori de apă din atmosferă și astfel se blochează o parte din centrii de adsorbție. De aici rezultă ca regulă că între mai multe valori ale suprafeței specifice "cele mai mari sunt mai probabile". O altă sursă de erori constă în determinarea suprafețelor specifice după tratamente termice la temperaturi ridicate și durate de timp mari, situație în care HPC sunt cel puțin parțial descompuși, ca atare se obține suprafața specifică a unui amestec neomogen de HPC nedescompus,  $MoO_3$ , etc. O altă sursă importantă de diferențe între suprafețele specifice este metoda de preparare și pregătire a probelor. Pe baza acestor considerații dintre datele proprii din tabelul 4.23, valorile suprafețelor specifice a  $(NH_4)_2KH[PVM]$  la 300° C (15,7/17,4  $m^2/g$ ) și  $Cs_3PM$  la 250° C și 350° C (82,1/84,0 și 78,13/78,6) probabil sunt eronate. În primul caz valoarea trebuie să fie situată între 41 și 54  $m^2/g$ , iar în al doilea caz valorile trebuie să fie: prima în jur de 150  $m^2/g$ ; a doua în jur de 130  $m^2/g$ . Valoarea de 28,8  $m^2/g$  pentru  $(NH_4)_4PVM$  este credibilă deoarece în urma neutralizării complete suprafața specifică se reduce drastic, fenomen observat la sărurile de cesiu ale HPVM.

Reprezentarea grafică a suprafețelor specifice, după aplicarea corecțiilor menționate, din figura 4.52, ilustrează mai bine deosebirile între compuși.

Tabel 4.22. Suprafețele specifice determinate prin metoda BET, adsorbție de N<sub>2</sub>, m<sup>2</sup>/g: a) determinări proprii; b) din literatură

Simbol HPC/ Simbol probă	a) Temperatura, ° C			b) Suprafața specifică/temperatura, ° C, durata tratamentului termic, h			
	250	300	350				
H <sub>3</sub> PM/HPM	7,29/ 7,00	-	-	[43]	[44]	[6]	[46]
H <sub>4</sub> PVM/HPVM	7,77/ 7,48	-	-	[43]	[34]	[46]	[8]*
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PM/A0	71,75/ 70,35	60,84/ 60,88	51/-	[44]	[45]	[27]	[8]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> HPVM/A1	75,3/ 74,5	60,71/ 60,85	57,57/ 57,18	[8]*			
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> KHPVM/A2	51,04/ 53,99	15,7/ 17,4	41,95/ 40,95				
(NH <sub>4</sub> ) <sub>1,5</sub> CsH <sub>1,5</sub> PVM/A3	78,90/ 78,60	54,3/ 54,5	41,47/ 41,38	[29]**			
(NH <sub>4</sub> ) <sub>1,5</sub> CsH <sub>1,5</sub> PVM/A5	111,8/ 111,7	85,3/ 85,74	64,68/ 64,74				
Cs <sub>3</sub> HPVM/A7	227,1/ 226,9	184,6 182,6	186,9/ 185,1	[41]			
Cs <sub>3</sub> PM/A8	82,1/ 84,0	135,7/ 133,6	78,13/ 78,6	[44]	[45]	[40]	
Cs <sub>4</sub> PVM/A9	81,5/ 83,0	45,99/ 46,79	2.5	[41]	[40]	[29]	

\* suprafețele specifice ale sărurilor de vanadil, respectiv vanadil și amoniu în care VO<sup>2+</sup> substituie H<sup>+</sup> și NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

\*\* suprafețele specifice ale sărurilor derivate din (NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>[PMo<sub>11</sub>V<sup>IV</sup>O<sub>40</sub>] prin substituția NH<sub>4</sub><sup>+</sup> cu 1 Cs, respectiv 4 Cs.

Analiza valorilor valorilor suprafețelor specifice duce la următoarele concluzii:

- suprafața specifică a HPM și HPVM variază între 4-8 m<sup>2</sup>/g în funcție de metoda de preparare și de pregătire a probelor. Variația cu temperatura în domeniul 250 - 350° C nu poate fi importantă pentru HPVM, unde peste 280° C vanadiul iese din U.K. sub formă de VO<sup>2+</sup> și stabilizează structura, dar pentru HPM depășirea temperaturii de 300° C, timp mai lung, duce la descompunere și reducerea drastică a suprafeței;

-sărurile de amoniu, amoniu-potasiu și amoniu-cesiu au suprafețe specifice cuprinse între 50 – 112 m<sup>2</sup>/g la 250° C, respectiv 40 – 65 m<sup>2</sup>/g la 350° C. Toate prezintă o reducere a suprafeței specifice cu temperatura;

-sărurile de cesiu au cele mai mari suprafețe specifice, iar dintre acestea, Cs<sub>3</sub>HPVM are cea mai mare suprafață. O comportare aparte o are Cs<sub>4</sub>[PVM] care posedă o suprafață specifică mult mai mică și care se reduce drastic cu creșterea temperaturii, la 350° C este de cca. 2 m<sup>2</sup>/g.

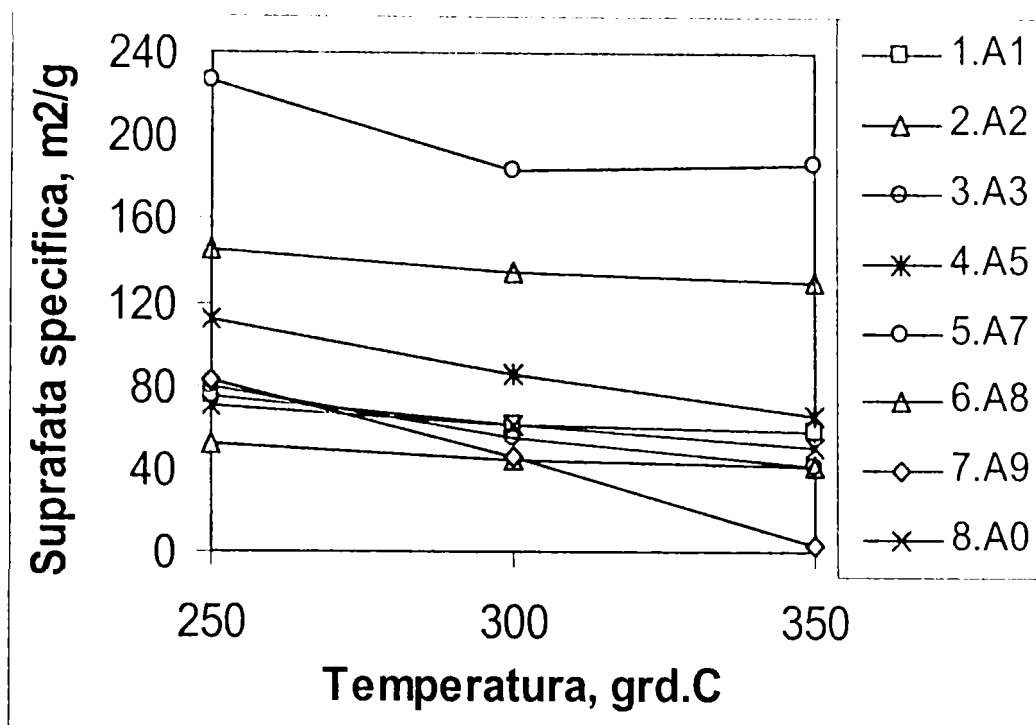


Figura 4.52 Suprafețele specifice funcție de temperatură determinate prin metoda BET, adsorbție de N<sub>2</sub> la 77 K: 1. (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>HPVM; 2. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>KH[PVM]; 3. (NH<sub>4</sub>)<sub>1,5</sub>CsH<sub>1,5</sub>[PVM]; 4. (NH<sub>4</sub>)<sub>1,5</sub>CsH<sub>1,5</sub>[PVM]; 5. Cs<sub>3</sub>H[PVM]; 6. Cs<sub>3</sub>PM; 7. Cs<sub>4</sub>PVM; 8. (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>PVM

Dimensiunea medie a cristalitelor a fost determinată cu relația lui Scherer [45,46, 47]:

$$A = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4.7)$$

unde A este mărimea medie a cristalitelor în micrometri,  $\beta$  este semilățimea picului de difracție în radiani și  $\theta$  este unghiul de reflexie la care apare picul de difracție respectiv. Au fost preferate picurile care se găsesc în toate difractogramele în funcție de temperatură ale unui compus, sau în cât mai multe. Deoarece nu s-a putut face o prelucrare pe calculator a picurilor pentru corecția formei acestora în scopul eliminării efectelor zgomotului de fond, calculele s-au făcut pentru 2-3 picuri din difractogramele fiecărui compus ca să se obțină date mai sigure.

În figura 4.53 se prezintă dimensiunea medie a cristalitelor în funcție de temperatură. Se observă o descreștere a dimensiunii cristalitelor HPVM, cu o relativă zonă de constantă între 250 și 300°C. Cristalitele sărurilor își modifică mai puțin dimensiunea în zona 25-300°C, iar peste 300°C, spre deosebire de HPVM, dimensiunea lor medie crește. Dimensiunile cristalitelor variază în domeniul de temperatură 25-400°C între 150-300 Å. La dimensiuni ale cristalitelor sub 1000 Å se produce lățirea liniilor de difracție cu unghiul de reflexie, cu cât sunt mai mici cristalitele, cu atât sunt mai lățite liniile. Pe de altă parte lățirea liniilor poate fi produsă și de microdeformațiile datorate tensiunilor de gradul II (deformațiile care se modifică la trecerea de la un microsector la altul) [47]. Se observă o lățire semnificativă a liniilor de difracție corespondente ale celor două săruri de cesiu față de HPVM și sărurile de amoniu-cesiu, respectiv amoniu-potasiu în acord cu modificarea dimensiunilor cristalitelor, dar corelarea liniară între tangenta unghiurilor de reflexie și lățimea liniilor de difracție (specifică dimensiunilor mici ale cristalitelor) este la fel de bună ca între secanta unghiurilor de reflexie și lățimea liniilor de difracție (specifică microtensiunilor), deci nu se poate trage o concluzie clară asupra cauzei lățirii liniilor cu unghiul de difracție.



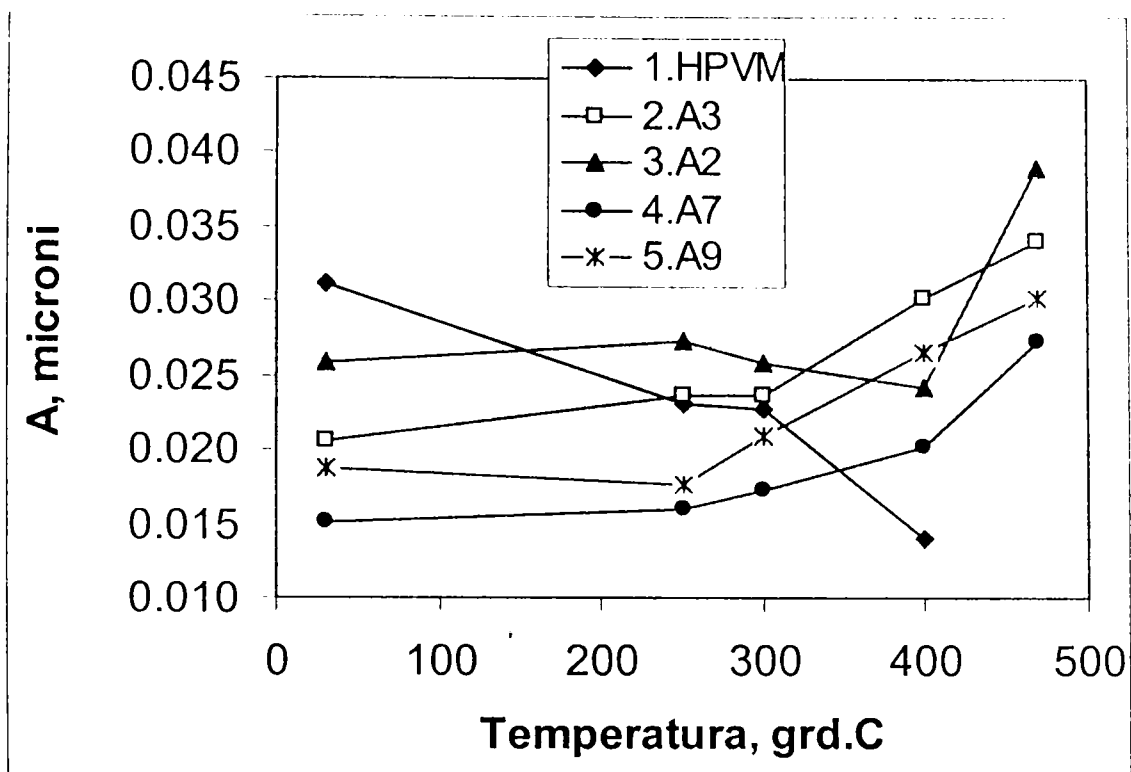


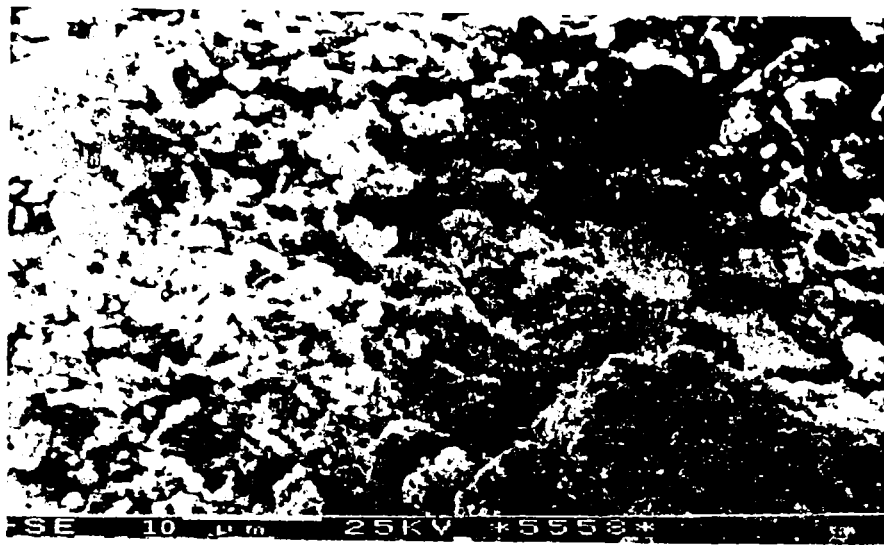
Figura 4.53. Dimensiunea medie a cristalitelor ( $A$ ,  $\mu$ ) în funcție de temperatură: 1. HPVM · 12 – 14  $H_2O$  ( $2\theta = 13.1$ ); 2.  $(NH_4)_{1,5}CsH_{1,5}PVM \cdot 7 H_2O$  ( $2\theta = 13.5$ ); 3.  $(NH_4)_2KH[PVM] \cdot 4-5 H_2O$  ( $2\theta = 13.4$ ); 4.  $Cs_3H[PVM] \cdot 7 H_2O$  ( $2\theta = 13.3$ ); 5.  $Cs_4[PVM] \cdot 9 H_2O$  ( $2\theta = 13.5$ )

Porozitatea HPC variază între limite destul de largi în funcție de compoziție și de temperatură. Acizii sunt practic lipsiți de porozitate, suprafața lor specifică fiind expresia suprafeței externe, iar sărurile prezintă tipuri de porozitate dependentă în special de contracțiuni (microporozitate și-sau mezoporozitate)[41, 44].

Reducerea suprafeței specifice și a dimensiunilor cristalitelor cu creșterea temperaturii la HPM și HPVM confirmă datele de literatură, deasemeni suprafețele specifice mari ale sărurilor în comparație cu cei doi acizi, în special a unor săruri de cesiu, arată clar existența unei porozități apreciabile.

Heteropoliacizii HPM și HPVM sunt bine cristalizați, fapt pus în evidență de imaginile obținute prin microscopie electronică, din care sunt prezentate spre exemplificare cele din figura 4.54 a, b, c. Se observă cristale cu forme regulate, de diferite mărimi, dar și aglomerate fără o formă definită rezultate probabil în urma tratamentelor termice de pregătire a probelor, deoarece din sinteze se obțin cristale cu dimensiuni de ordinul milimetrilor și chiar al centimetrilor la cristalizările prin evaporarea soluțiilor la temperatura camerei.

Studiul suprafeței sărurilor prin microscopia electronică de baleiaj pune în evidență existența unor agregate policristaline de forme și mărimi diverse. Astfel se pot observa agregate cu dimensiuni de 1-2  $\mu$ , dar și de 10-20  $\mu$ , figura 4.55 a,b.



a)

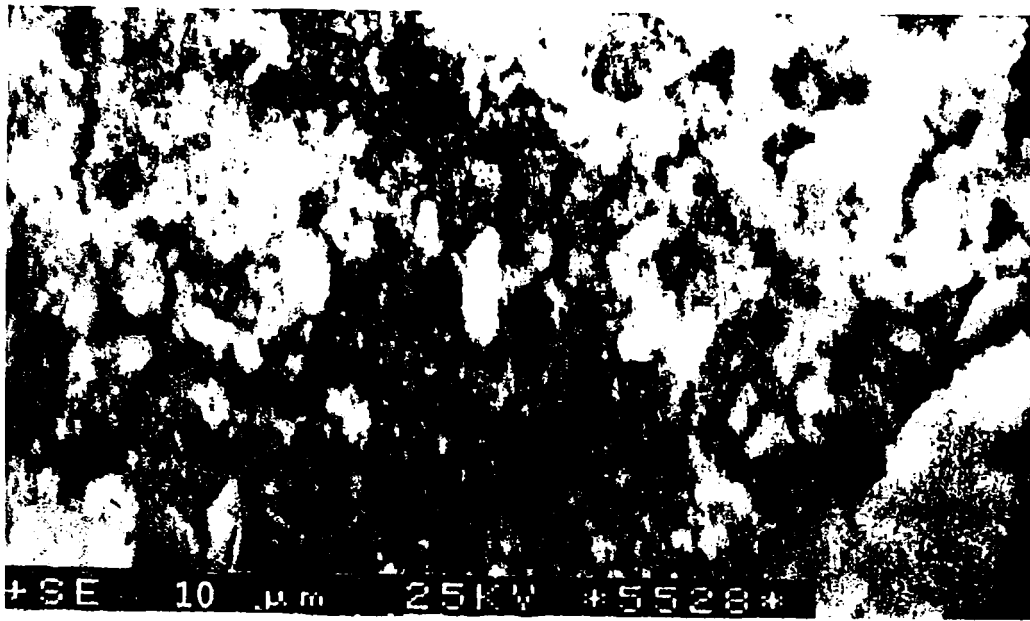


b)

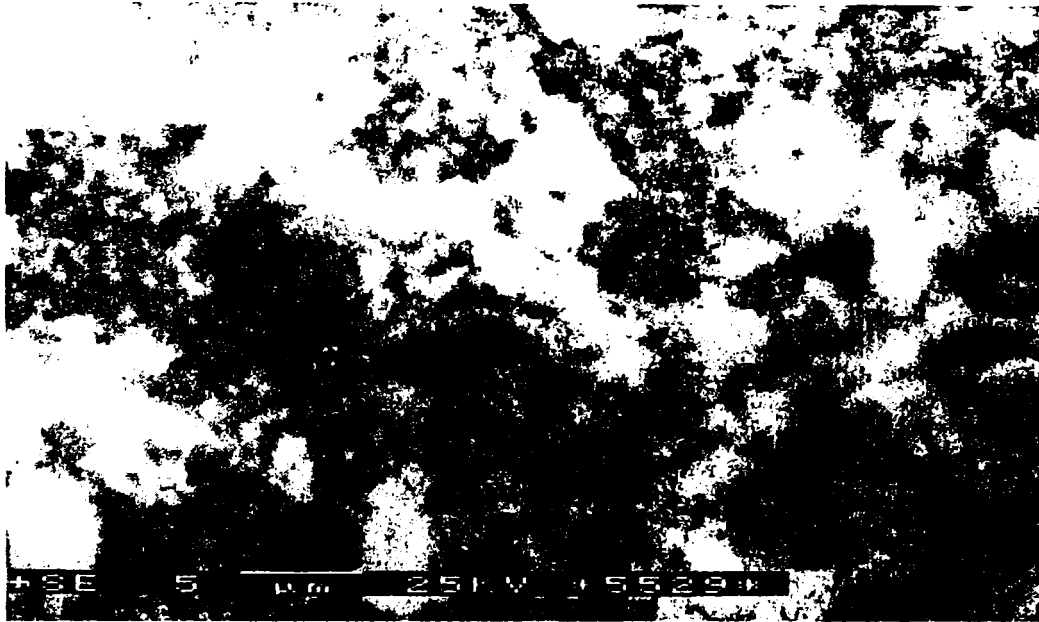


c)

Figura 4.54. Morfologia suprafeței HPM determinată prin microscopie electronică de baleiaj: a) mărire de 2500; b), c) mărire de 5000, în zone diferite ale probei



a)



b)

Figura 4.55. Morfologia suprafeței  $\text{Cs}_3\text{H}[\text{PVM}]$  determinată prin microscopie electronică de baleiaj: a) mărire de 2500 ori; b) mărire de 5000 ori

#### 4.8. Determinarea acidității heteropolicompușilor

Metodele utilizate pentru determinarea acidității sunt adsorbția de amine, respectiv termodesorbția de amine programată termic. Schema bloc a instalației de laborator prezentată în figura 4.56 are elementele constitutive necesare pentru tehnica reacției în pulsuri. De menționat este utilizarea a două asemenea instalații care diferă prin tipul de detector al gazcromatografului, într-un caz detector FID, iar în celălalt TCD (catarometru).

Micreactorul este din oțel inoxidabil, de concepție proprie, cu detaliile constructive prezentate în figura 4.57. Cantitatea de catalizator care se poate introduce în reactor este de la cca. 100 mg la 1 g, fiind limitată maxim 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-IAEM 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. Cantitatea de probă utilizată pentru determinarea acidității a fost de 100 mg pentru HPM și HPVM și de 200 mg pentru săruri, sub formă granulată, cu dimensiunile cuprinse între 0,09 – 0,25 mm. Probele au fost încălzite la 250° C, respectiv 300° C, timp de 2 h, înainte de introducerea în reactor.

N-butilamina (NBA), de puritate p.a., a fost introdusă sub formă de pulsuri în evaporator (3.) în cantitate de 10, 5 sau 3  $\mu$ l, funcție de gradul de adsorbție pe proba solidă. În apropierea atingerii punctului de saturație, pulsurile au fost de 3  $\mu$ l pentru o precizie și acuratețe mai mare a măsurătorii. Gazcromatografele utilizate au fost de tipul CGHF 18.3 cu detector TCD și CROMATRON cu detector FID. În primul caz gazul purtător a fost argonul, debitul de cca. 32-34  $\text{cm}^3/\text{min}$ , separarea s-a făcut pe coloană cu  $\varnothing_{\text{int}} = 4$  mm, lungime = 2 m, umplută cu CROMOSORB WAW + CARBOWAX 10 M, 15 % + KOH, 2 %, temperatura pe coloană 180° C, curent la detector = 180 mA. În gazcromatograful cu 2 FID-uri, gazul purtător a fost azotul, debit cca. 34-35  $\text{cm}^3/\text{min}$ ., coloanele de separare de  $\varnothing_{\text{int}} = 4$  mm, lungime = 2 m, umplute cu CROMOSORB 103, temperatura pe coloană 240° C.

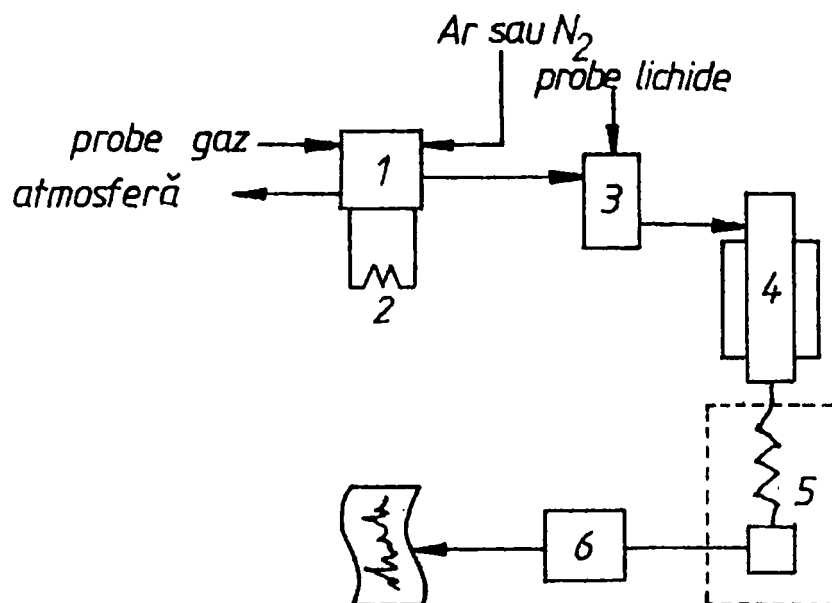


Fig. 4.56. Schema instalației de laborator pentru determinări de activitate catalitică în pulsuri cromatografice de reactant: 1. Robinet cu șase căi; 2 - buclă de luat probe gazoase; 3. - evaporator pentru probe lichide; 4. - micreactor cu cuptor electric de încălzire; 5. - gazcromatograf; 6. - integrator.

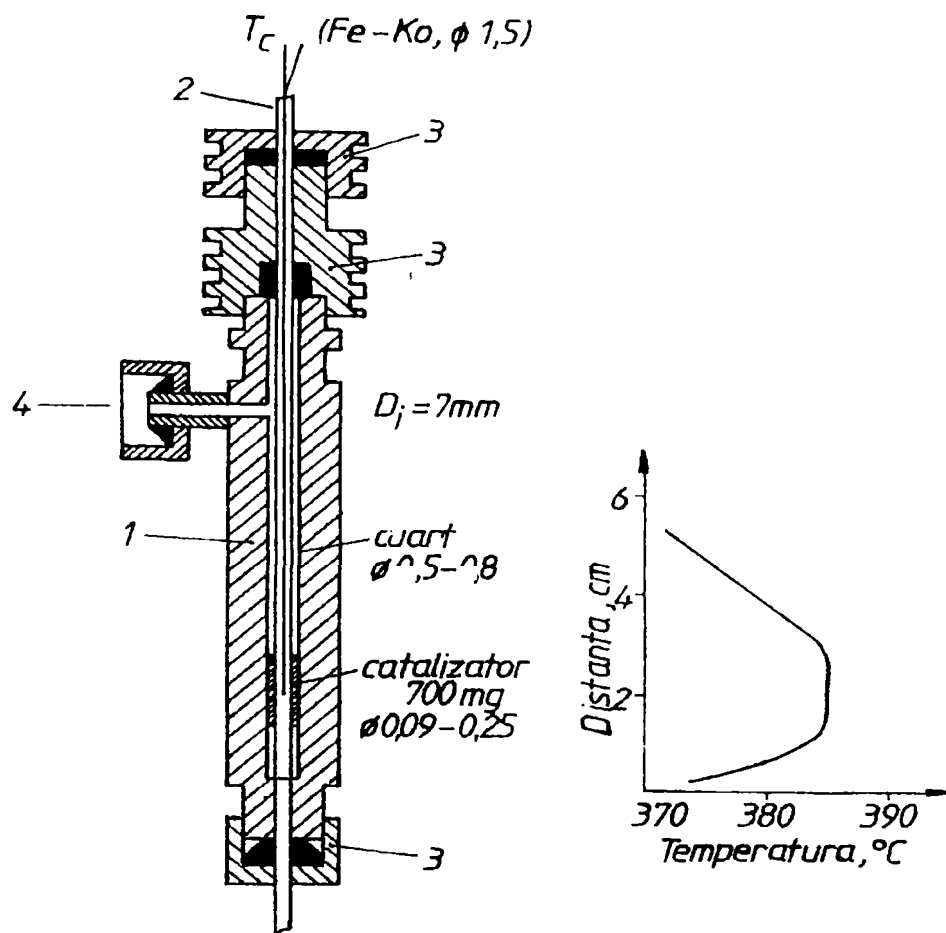


Fig. 4.57. Microreactor tubular cu strat fix de catalizator: 1. corp reactor din oțel inoxidabil, Dext = 14 mm; 2. teaca termocuplu din oțel inoxidabil, Dext = 3mm; 3. piese de etanșare; 4. racord intrare; 5. țeava ieșire, oțel inoxidabil, Dext = 3mm.

Calibrările au dat ca factori de răspuns  $3,355 \cdot 10^{-5}$   $\mu\text{moli NBA/U.A.}$  pentru catarometru, respectiv  $1,873 \cdot 10^{-4}$   $\mu\text{moli NBA/U.A.}$  pentru FID.

Fiecare determinare a cuprins o încălzire a probei de catalizator în microreactor la temperatura la care a fost tratat termic ( $150^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$  sau  $300^\circ\text{C}$ ) timp de 1 h pentru a înlătura umiditatea preluată în decursul manipulării la cântărirea și introducerea în reactor, după care temperatura a fost reglată la  $100^\circ\text{C}$  și s-au introdus pulsuri de NBA, de regulă 1-2 de  $10\mu\text{l}$ , 2-4 de  $5\mu\text{l}$  și 5-6 de  $3\mu\text{l}$  pentru HPM și HPVM, respectiv 1-2 pulsuri de  $5\mu\text{l}$  și 5-6 pulsuri de  $3\mu\text{l}$  pentru săruri, cu pauze de 5-8 minute între pulsuri.

În final, după ce a existat certitudinea atingerii gradului de saturare al solidului și a atingerii stării de echilibru (linia de bază a revenit la valoarea inițială), se face termodesorbția programată termic a NBA adsorbite prin ridicarea temperaturii cu cca.  $10^\circ\text{C/min}$ , până la  $300^\circ\text{C}$ , respectiv  $350^\circ\text{C}$ .

Această procedură practic limitează consumul NBA la adsorbția stoichiometrică pe centrul acizi Brönsted, întrucât se lucrează cu probe de heteropolicompuși complet dehidratate.

Aciditatea unui anumit heteropolicompuș variază în principal funcție de gradul de hidratare, compoziția atmosferei cu care este în contact, 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. Reactantul este în acest caz molecula “sondă”. Dintre substanțele utilizate în mod obișnuit ca molecule “sondă”, au fost alese aminele alifatiche. Motivația este rezultatul observației ca ionii alchil-amoniu formați prin protonarea aminelor pe centrul acizi Brönsted reacționează într-un domeniu îngust de temperatură în DPT, printr-o reacție similară eliminării Hoffman, așa cum se arată în continuare [10]:



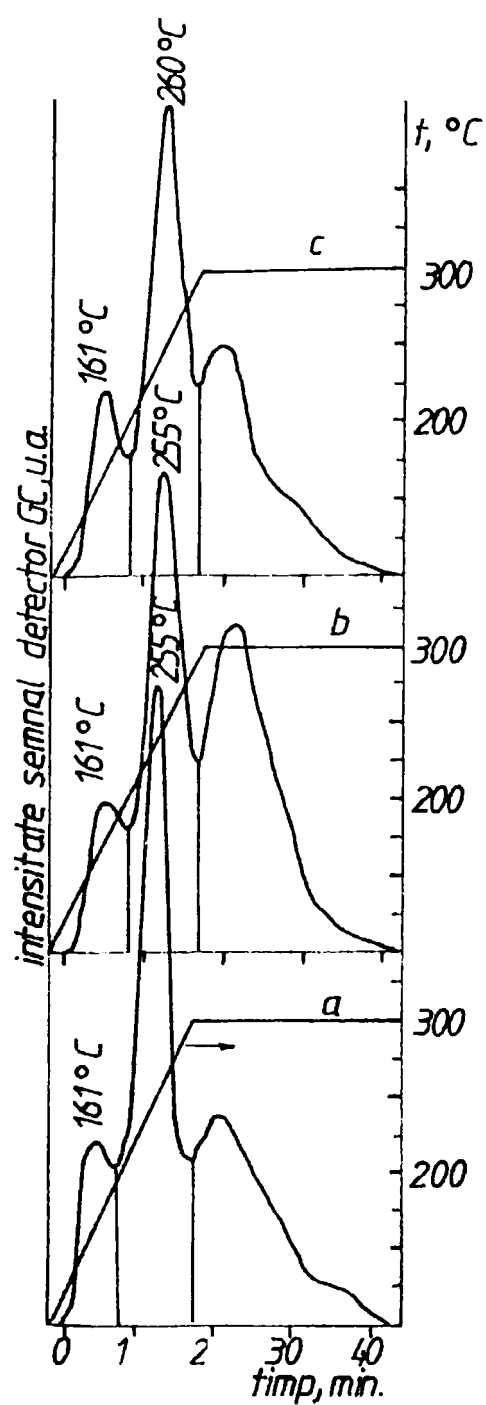
Amina aleasă este n – butilamina (NBA) care prin termodesorbție trece în butenă. Aceasta la rândul ei se poate chemosorbi pe centrul activ și poate fi transformată în produși de oxidare.

Calcularea cantității de NBA adsorbită, prin diferența dintre cantitatea introdusă și cantitatea neadsorbită pusă în evidență, la fiecare puls este destul de imprecisă și laborioasă pentru că implică: o foarte bună reproductibilitate a pulsurilor, o integrare identică a picurilor și etanșeitatea septurilor la 8-10 injecții.

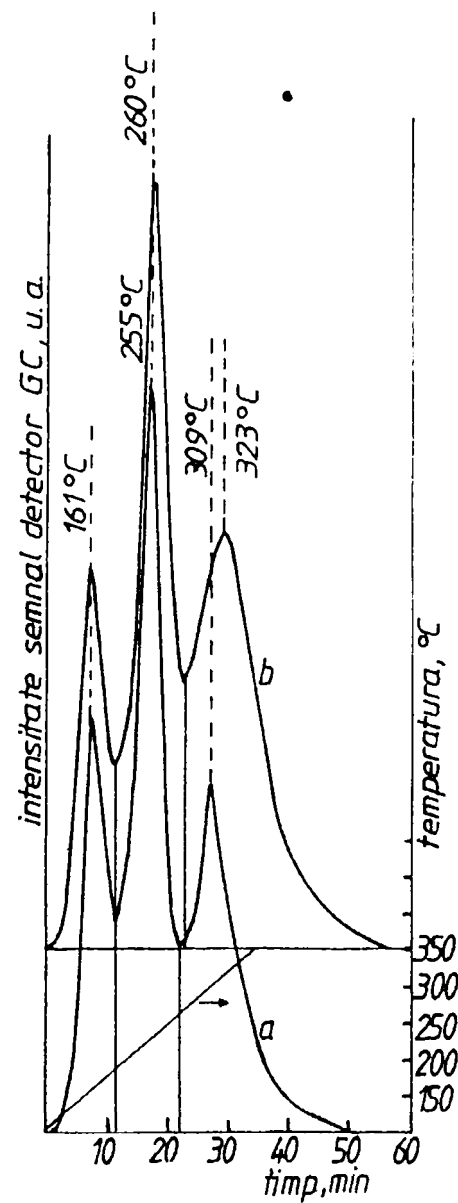
La termodesorbție se obțin curbe cu 3 maxime pe ambele instalații. Rezultatele obținute pe GC-FID se pot observa în figura 4.58 A. Picul al treilea atinge maximul când deja temperatura este staționară. Pentru determinarea temperaturii la care se atinge maximul acestui pic la ridicarea liniară a temperaturii s-a ridicat limita maximă a temperaturii de desorbție la 350°C, iar pentru verificarea micșorării acidității Bronsted prin pierdere de apă de constituție probele au fost încălzite la 150°C, conform procedurii descrise. Curbele de desorbție obținute sunt prezentate în figura 4.58 B. Temperaturile maximelor 1 și 2, sunt aceleași ca la determinările anterioare: 161°C pentru primul pic la ambii acizi, iar pentru picul 2 temperaturile sunt de 255°C la HPM, respectiv 260°C la HPVM. Temperaturile maximului 3 sunt de 309°C la HPM, respectiv 323°C la HPVM. Ariile picurilor 2 și 3 ale HPM 150 și HPVM 150 sunt mai mari decât ale HPM 300 și respectiv HPVM 250, ceea ce înseamnă că încălzirea timp mai îndelungat a HPM la 300°C, respectiv a HPVM la 250°C și peste aceste temperaturi produce pierderea de protoni prin eliminarea unei cantități de apă de constituție.

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 acizi Brönsted, luând în calcul 3 H<sup>+</sup>/U.K., atunci prin raportarea ariilor obținute pentru HPM 300, HPVM 250 și HPVM 300 la aceasta se poate calcula numărul de protoni pe U.K. HPM 150 poate fi luat ca referință, cu un conținut de 3H<sup>+</sup>/U.K., deoarece acesta își pierde protonii doar la temperaturi de peste 250° C. Din calcul rezultă că în cazul HPVM 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.

Existența celor 3 maxime poate fi explicată fie prin 3 afinități diferite ale protonului față de atomii de oxigen din U.K., de unde derivă trei energii de adsorbție a NBA pe centrul Brönsted respectivi, fie prin formarea la desorbție a trei produși de reacție preponderenți, în funcție de temperatura de desorbție. În orice variantă, trebuie să existe un maxim al desorbției care în cazul celor 2 acizi, HPM și HPVM, corespunde cu picul din mijloc, care are cea mai mare înălțime.



A)



B)

Figura 4.58 A,B. Curbele de desorbție termică ale n-butil aminei de pe HPM și HPVM, la viteza de încălzire de 10°C/min: a)desorbție 100-300°C(a-HPM300, b-HPVM 250, c- HPVM 300); b)desorbție 100-350°C(a-HPM 150, HPVM 150)

În cazul al doilea însă nu se mai pot face afirmații de natură cantitativă asupra acidității HPM și HPVM prin desorbție, dar se poate concluziona comparând ariile celor 3 picuri, fiecare cu cel corespondent, că în cazul HPVM 250 ultimul maxim este semnificativ mai mare, probabil corespunzător NBA adsorbită pe protonii cei mai puternic legați (temperatura maximumul peste 300° C), iar în cazul HPM 300, al doilea maxim este mai pronunțat, corespunzător H<sup>+</sup> mai slab legați

(temperatura de desorbție pentru maxim cca. 255° C). Cu alte cuvinte în HPM există mai mulți protoni legați cu o energie medie față de HPVM, iar în HPVM există mai mulți protoni puternic legați. În ansamblu se poate spune că cei doi acizi sunt de tărie apropiate, HPVM este ceva mai tare, îndeosebi la temperaturi joase. Această observație este în acord cu concluziile din [48] și contrazice afirmațiile că tăria acidă scade prin înlocuirea molibdenului cu vanadiu [49].

Se pune problema cum se poate clarifica fără a recurge la spectrometria de masă dacă cele 3 maxime se datorează: 1. formării a trei compuși diferiți, funcție de domeniul de temperatură pe care se produce desorbția; 2. tăriei diferite a legăturii  $\text{HC}_4\text{H}_6\text{NH}_3^+ \dots \text{PM}^-$ , respectiv  $\text{HC}_4\text{H}_6\text{NH}_3^+ \dots \text{PVM}^-$  corespondente celor 3 tipuri de oxigen din U.K. de care este legat protonul; 3. coexistenței variantelor 1 și 2 și suprapunerii efectelor. O metodă mai dificilă de a discerne între cele 3 variante este analiza GC a produșilor de desorbție.

În cazul sărurilor la desorbție se obțin curbele prezentate în figura 4.59. Se remarcă în general prezența aceluiași maxime ca și la acizi, dar mult mai reduse ca intensitate și în mod deosebit absența unora, ca în cazul A8 și A9 (sărurile neutre de cesiu ale HPM și HPVM) a maximului al treilea, respectiv al maximelor doi și trei.

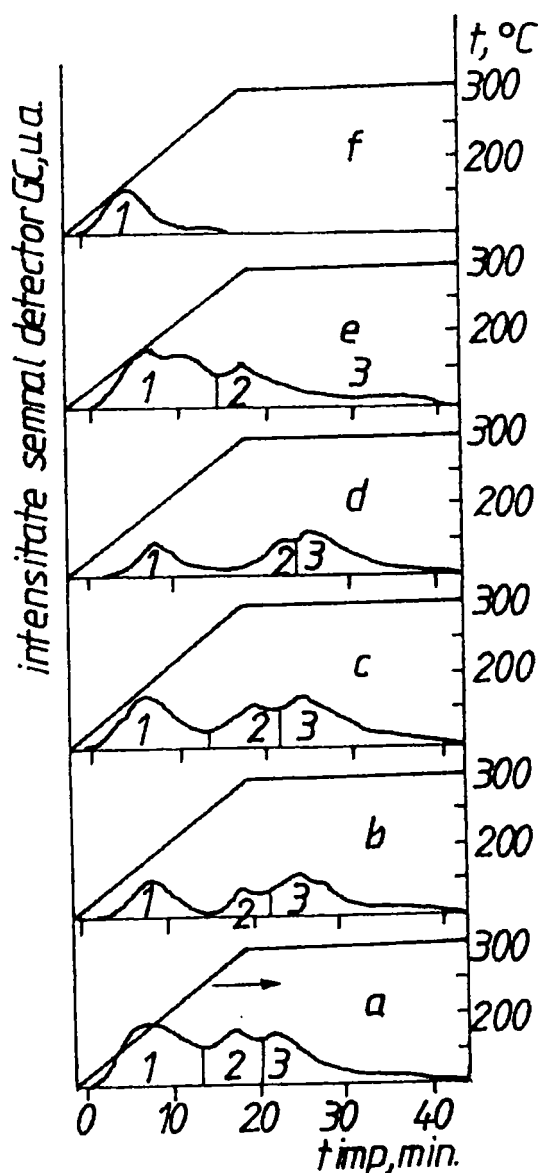


Fig.4.59. Curbele de desorbție termică ale n-butilaminei, viteză de încălzire 10° C/min., debit gaz purtător 35 cm<sup>3</sup>/min. a) A0-250(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PM); b) A1-250 (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> HPVM); c) A3-250 (NH<sub>4</sub>)<sub>1.5</sub>CsH<sub>1.5</sub>PVM); d) A5-250 (NH<sub>4</sub>)<sub>1.5</sub>CsH<sub>1.5</sub>PVM); e) A8-250 (Cs<sub>3</sub>PM); f) A9-250 (Cs<sub>4</sub>PVM)



Numărul de protoni din U.K. ale sărurilor calculat ca și la acizi prin adsorbția NBA, respectiv prin desorbția NBA, este cel dat în tabelul 4.23. În același tabel este prezentat numărul de protoni din sărurile hidratate 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 și sărurilor lui diferențele între valorile acidității determinate prin cele două metode sunt semnificative, ceea ce se explică, așa cum am arătat anterior, prin expulzarea vanadiului din U.K. sub formă de  $VO^{2+}$  și substituirea protonilor în urma tratamentului termic. 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 a sărurilor lui acide.

Reducerea maximului al treilea în cazul  $Cs_3PM$  250 și dispariția maximelor doi și trei în cazul  $Cs_4PVM$  250 pledează pentru o corespondență a acestor maxime cu desorbția funcție de tăria legăturilor formate între amină și centrii acizi. Astfel în sărurile de cesiu, cationul  $Cs^+$  se fixează în primul rând pe atomii de oxigen cu sarcina negativă mai mare și ca atare pentru protoni rămân atomii de oxigen cu sarcina negativă mai mică, de care NBA va fi legată mai slab în urma adsorbției. Deci, desorbția se va face aici la temperatură mai joasă și în consecință apare doar primul maxim sau primul și al doilea, așa cum rezultă din curbele de termodesorbție ale NBA pentru cele două săruri menționate.

Totodată se remarcă sensibilitatea mult mai mare a metodelor bazate pe gaz-cromatografie față de metoda termogravimetrică. Astfel, prin ultima metodă nu s-a putut evidenția aciditatea sărurilor considerate neutre (A0, A8, A9), dar tehnica reacției în pulsuri (TRP) și DPT au permis măsurarea acestei acidități mici (Tabel 4.23).

Tabel 4.23. Aciditatea Bronsted a HPM și HPVM și a unora dintre sărurile lor de amoniu și cesiu, în stare hidratată și anhidră.

Proba	Compusul hidratat	$H^+/*$ / UK	Compusul anhidru**	$H^+/*$ U.K.	
				Prin adsorbție***	Prin desorbție
HPM	$H_3PM \cdot 12,5 H_2O$	2,94	$H_3PM$ 300	2,20/2,38	1,9
A0	$(NH_4)_3PM \cdot 7 H_2O$	-	$(NH_4)_3PM$ 250	0,32/0,40	0,30
A8	$Cs_3PM \cdot 9 H_2O$	-	$Cs_3PM$ 250	0,35/0,28	0,21
HPVM	$H_4PVM \cdot 13 H_2O$	3,94	$H_4PVM$ 250	3,21/3,00	2,75
			$H_4PVM$ 300	2,73/-	2,19
A1	$(NH_4)_3HPVM \cdot 6 H_2O$	1,03	$(NH_4)_3HPVM$ 250	0,19/-	0,17
A3	$(NH_4)_{1,5}CsH_{1,5}PVM \cdot 7H_2O$	1,5	$(NH_4)_{1,5}CsH_{1,5}PVM$ 250	0,36/0,33	0,25
A5	$(NH_4)_{1,5}CsH_{1,5}PVM \cdot 5H_2O$	1,5	$(NH_4)_{1,5}CsH_{1,5}PVM$ 250	0,34/0,29	0,19
A9	$Cs_4PVM \cdot 9 H_2O$	-	$Cs_4PVM$ 250	0,18/0,14	0,08

\* 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° C 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/TCD, la temperatura de 100° C în microreactor.

Suprafața foarte mică a maximelor de desorbție de pe heteropolioxosăruri (HPOS) față de heteropoliacizi, deși activitatea lor catalitică este în general de același ordin de mărime, iar în unele cazuri activitatea catalitică a HPOS este mult mai mare, arată că cele trei maxime nu sunt rezultatul formării preferențiale a trei produși de reacție și a desorbției lor funcție de temperatură. Rezultă în mod cert că maximele corespund desorbției de pe trei tipuri de centri acizi de tărie diferite, în dezacord cu concluziile din [23] și în acord cu afirmațiile din [48] privind efectul diferit al interacțiunii amoniacului adsorbit transformat în amoniu asupra benzilor de vibrație ale legăturilor Mo-O<sub>t</sub>, Mo-O<sub>pc</sub>-Mo și Mo-O<sub>pm</sub>-Mo, funcție de poziționarea acestuia.

## 4.9. Concluzii

1. Metodele de preparare bazate pe formarea heteropolianionului Keggin în soluție apoasă la pH puternic acid, extracția cu eter a heteropolicompusului și în final cristalizarea din soluție apoasă sunt laborioase, dar compușii obținuți sunt bine cristalizați și de puritate ridicată.

2. Heteropoliacizii HPM și HPVM se obțin prin sinteză în forme hidratate cu 29-32 molecule de apă, iar sărurile lor de amoniu, potasiu și ceriu se obțin în forme hidratate cu 7-15 H<sub>2</sub>O. La temperatura camerei, heteropolicompușii pierd din apa de hidratare și trec în câteva zile în forme mai stabile:

- HPM și HPVM în forma cristalizată cu 12-14 H<sub>2</sub>O;
- sărurile în forme cristalizate cu 4-8 H<sub>2</sub>O.

3. Metoda hidrotermală de sinteză a heteropolicompușilor este simplă, dar pentru obținerea unor produși puri este nevoie de recristalizări repetate ale acestora, deci nu se poate aplica decât heteropolicompușilor solubili.

4. Prepararea sărurilor prin precipitare din soluții apoase nu pune probleme în cazul cationilor NH<sub>4</sub><sup>+</sup> și Cs<sup>+</sup>, dar sărurile cationului K<sup>+</sup> sunt mai ușor solubile și precipitarea este greu de controlat. În general, precipitatele sunt formate din cristale foarte fine și spălarea lor este greoaie. Prin această metodă nu se pot obține săruri neutre, deoarece precipitarea se face în mediu puternic acid și sarea formată va conține o cantitate reziduală de protoni.

5. A fost pusă în evidență la heteropoliacizi pierderea apei de hidratare în patru etape, corespunzătoare existenței a 4 cristalohidrați, conținând 19-24 H<sub>2</sub>O, 12-14 H<sub>2</sub>O, 8-9 și 3-5 H<sub>2</sub>O. Primul cristalohidrat pierde apa chiar la temperatura camerei și trece în cristalohidratul stabil cu 12-14 H<sub>2</sub>O. Heteropoliacizii după dehidratare au tendința de a lua apa, chiar din atmosferă, pentru a-și reface structura cristalohidratului cu 12-14 H<sub>2</sub>O.

6. După pierderea apei de hidratare și până la pierderea apei de constituție se produce o pierdere de masă, mică în cazul HPM și mai mare în cazul HPVM, fenomen observat și la sărurile lor, datorită probabil degajării de H<sub>2</sub>O și O<sub>2</sub> care nu este înlocuit cu oxigen din atmosferă în aceeași măsură. Acest proces duce la reducerea V<sup>5+</sup> la V<sup>4+</sup>, respectiv a Mo<sup>6+</sup> la Mo<sup>5+</sup>.

7. Domeniul de stabilitate termică al heteropoliacizilor poate fi considerat 150-280° C pentru HPVM și 150-380° C pentru HPM. În cazul HPVM deși descompunerea acidului anhidru începe la o temperatură mai joasă cu cca. 100° C decât în cazul HPM, procesul de descompunere se termină la o temperatură mai ridicată cu cca. 15-20° C deoarece vanadiul părăsește structura Keggin sub formă de VO<sup>2+</sup> și grăbește eliminarea H<sup>+</sup> sub formă de apă, dar produce concomitent stabilizarea structurii preluând rolul H<sup>+</sup> și astfel crește temperatura la care descompunerea este completă.

8. În general sărurile conțin mai puțină apă de cristalizare decât acizii, în concordanță cu rolul structural al unor molecule de apă de cristalizare legate de protoni [16, 17], care se împrăștiează în urma substituirii protonilor cu alți contracationi. Cea mai mică cantitate de apă de cristalizare s-a observat la K<sub>3</sub>HPVM, 4H<sub>2</sub>O și cea mai mare la Cs<sub>3</sub>PM și Cs<sub>4</sub>PVM, 9H<sub>2</sub>O.

9. Sărurile acide ale HPVM își pierd protonul sub formă de apă de constituție la temperaturi mai înalte decât heteropoliacidul cu 80-100 °C, probabil din cauză că ieșirea vanadiului din U.K. este blocată și întârziată de prezența contracationilor.

10. Descompunerea sărurilor care conțin ionul NH<sub>4</sub><sup>+</sup> are loc cu eliminare de NH<sub>3</sub> și H<sub>2</sub>O la temperaturi de 415-420 °C. Amoniacul reacționează parțial cu oxigenul din rețea și formează N<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O concomitent cu reducerea Mo<sup>6+</sup> și V<sup>5+</sup> la Mo<sup>5+</sup> sau Mo<sup>4+</sup>, respectiv la V<sup>4+</sup>. Reoxidarea este un proces puternic exoterm care are loc concomitent cu distrugerea U.K. și formarea de oxizi (MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

11. Analiza cinetică a curbelor TG de la descompunerea HPM și HPVM prin metodele izoconversionale Ozawa, Flynn-Wall și cu utilizarea unor forme diferite ale funcțiilor de conversie sugerează existența a două mecanisme diferite de descompunere termică a celor doi acizi. În cazul HPM pare probabil un mecanism de reacție cu avansarea interfeței de reacție „model cilindru care se contractă”, valabil de la gradul de transformare  $\alpha = 0,1$  până la  $\alpha = 0,8$ . Acest domeniu se reduce substanțial cu creșterea vitezei de încălzire, fapt observabil prin metoda Phadnis-Deshpande. În cazul HPVM pe domeniul de grade de transformare  $\alpha = 0,1-0,5$  este probabil un mecanism de reacție tip control difuzie, „model difuzie bidimensională Valensi” sau „tridimensională Jander”, dar valorile energiei de activare obținute pe baza acestor modele sunt cu 30-35 % mai mici decât valorile obținute cu metoda izoconversională propriu-zisă. Trebuie remarcat că domeniul de valabilitate nu se restrânge marcant cu creșterea vitezei de încălzire. Probabil după reducerea  $V^{5+}$  la  $V^{4+}$ , acesta trece în formă de coordinare specifică (tetraedrică), realizabilă prin migrarea sub formă de  $VO^{2+}$  între U.K. Eliminarea de apă care însoțește acest proces este posibilă dacă doi protoni sunt legați la doi oxigeni situați pe o muchie comună a două octaedre, fie la doi oxigeni amplasați în colțuri vecine sau unul pe muchie, iar celălalt pe un colț aflat în vecinătate. Procesul de descompunere al HPVM, dacă pentru simplificare se consideră că în urma eliminării de oxigen molecular se reduce numai  $V^{5+}$ , poate fi rezumat conform schemei prezentate în figura 4.19:

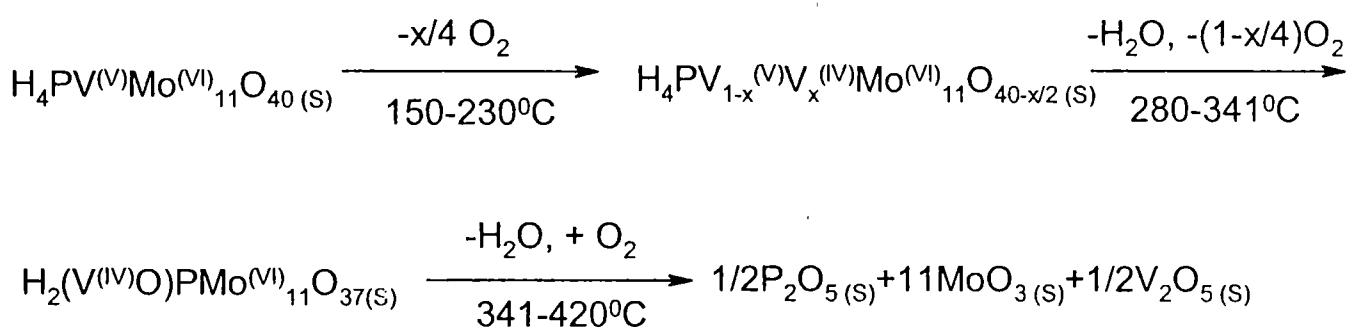


Figura 4.19. Schema descompunerii termice a HPVM anhidru în aer

. Procesul de migrare al  $VO^{2+}$  având loc la temperatură relativ joasă, acesta poate fi etapa limitativă de viteză. Acest proces nu se încadrează în modelele de difuzie care stau la baza elaborării ecuațiilor cinetice uzuale, și ca atare valorile energiilor de activare calculate cu funcțiile de conversie deduse din aceste modele diferă substanțial de valoarea energiei obținută prin metoda izoconversională. În plus, probabil  $VO^{2+}$  care leagă U.K. îndeplinește și un rol de releu de transfer electroni de la U.K. din care a plecat o moleculă de oxigen și a lăsat  $3e^-$  (unul a fost captat de  $V^{5+}$ ) la alte U.K. și astfel este favorizată trecerea  $V^{5+}$  în  $VO^{2+}$  în toate U.K.

12. O explicație pentru existența efectului de compensare ar putea fi cea dată de Garn care consideră că factorul comun al reacțiilor cu E.C. este existența unei reacții principale care rămâne nealterată și în care un parametru, considerat drept factor secundar, modifică variația vitezei de reacție cu temperatura. În acest caz factorul secundar ar putea fi difuzia  $VO^{2+}$  între U.K. și care produce eliminarea protonilor sub formă de  $H_2O$  (reacția principală). Reacția secundară în acest caz dictează viteza de reacție constituind etapa limitativă de viteză.

13. În cazul HPM descompunerea se produce la o temperatură cu cca.  $100^\circ \text{C}$  mai mare, când în urma eliminării de  $O_2$  se formează suficient  $Mo^{4+}$ , care poate îndeplini rolul  $V^{4+}$ , de echilibrare a sarcinii electrice și de transfer de electroni, trecând în sfera exterioară U.K., deoarece temperatura este suficient de ridicată ca să se producă reducerea/reoxidarea molibdenului cu viteze apreciabile. În acest caz difuzia are loc cu viteza suficient de mare, astfel că etapa limitativă de viteză devine reacția principală, iar modelul cinetic este „cilindru

care se contractă”, plauzibil și prin forma de bastonașe a cristalelor. Rezultă că valoarea energiei de activare de  $429 \pm 25 \text{ kJ/mol}$  necesară formării apei este mai mare decât energia de activare de  $308 \pm 16 \text{ kJ/mol}$  necesară expulzării vanadiului din UK sub formă de  $\text{VO}^{2+}$ .

14. Benzile caracteristice ale HPC din spectrul IR permit identificarea acestui tip de compuși în limita de detecție a metodei IR de 5%. Modificarea mărimii, formei și deplasarea maximului benzilor caracteristice constituie indicații valoroase asupra compoziției și structurii acestor compuși.

15. Înlocuirea unui atom de vanadiu cu unul de molibden în U.K. se observă prin cei doi umeri situați pe benzile  $\nu_{\text{as}}(\text{P-O}_t)$  și  $\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O}_t)$ , care se reduc ca intensitate cu temperatura și dispar la temperaturi de peste  $300^\circ\text{C}$ , după cca. 1 h, datorită expulzării vanadiului din U.K. Acești umeri sunt mai bine evidențiați la săruri, deoarece ieșirea vanadiului din U.K. la HPVM se face pe fondul eliminării de apă formată din  $\text{H}^+$  și  $\text{O}^{2-}$ , pe când în săruri cationii respectivi asigură echilibrul de sarcini electrice al U.K. și nu este nevoie ca  $\text{VO}^{2+}$  să preia rolul  $\text{H}^+$ .

16. Limita de temperatură a existenței UK în cei doi acizi în stare anhidră stabilită prin studiul IR, considerată a fi temperatura de la care procesele de degradare devin ireversibile, este de  $380^\circ\text{C}$  pentru HPM și  $410^\circ\text{C}$  pentru HPVM. De menționat că aceste limite se referă la încălzirea timp de câteva ore (maxim 10 h), deoarece s-a observat că procesul de degradare în absența apei nu este unul de echilibru, că acesta progresaază cu o viteză dependentă de temperatură. Stabilitatea termică a acestor compuși în domeniul de temperaturi de interes pentru cataliza ( $250 - 350^\circ\text{C}$ ) poate fi realizată prin prezența apei în mediul de reacție.

17. Spectrele IR arată că sărurile acizilor sunt în general mai stabile decât acizii. Sărurile de amoniu au o stabilitate termică apropiată de a acizilor, în vreme ce sărurile monoacide de cesiu prezintă cea mai bună stabilitate; chiar la  $400^\circ\text{C}$  se observă benzile caracteristice, fără a apărea benzile unor produși de descompunere. Sărurile de amoniu se descompun prin încălzire, banda caracteristică ionului amoniu dispăre la temperaturi peste  $300^\circ\text{C}$ .

18. În urma încălzirii HPC se produce o diminuare considerabilă a intensității benzilor caracteristice cu creșterea temperaturii, fără să apară benzi ale unor produși de descompunere până la temperaturi de  $300^\circ\text{C}$ . O explicație a acestei comportări ar putea fi apariția fenomenului de delocalizare al electronilor rezultați din pierderea de  $\text{O}_2$ . Această delocalizare, ca și cantitatea de  $\text{O}_2$  eliminată din U.K. crește cu temperatura [15, 20]. Se știe că delocalizarea bipolaronică (un singur electron produce modificări minore în spectrele IR) dată de cuplarea bipolaronului cu vibrațiile legăturii Cr în punte produce o lărgire a acestor benzi și o creștere a fondului, deci o reducere a intensității benzilor. Acest fenomen se produce și la reducerea HPC.

19. Modificările în spectrele IR la încălzire furnizează informații asupra transformărilor suferite ce către heteropolicompuși: - deplasarea maximului benzii  $\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O}_{\text{pc}}-\text{Mo})$  spre numere de undă mai mici arată fixarea preferențială a protonului pe  $\text{O}_{\text{pc}}$ , respectiv a contracationilor din săruri, o dată cu pierderea apei de cristalizare; - dispariția benzii  $\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O}_{\text{pc}}-\text{Mo})$  la reducerea cu  $\text{CO}$  și  $\text{H}_2$  și reapariția ei după reoxidare indică participarea preferențială a  $\text{O}_{\text{pc}}$  în procesele redox; - reducerea severă duce la modificări structurale care nu pot fi înlăturate prin simpla reoxidare cu  $\text{O}_2$ .

20. Sărăcirea U.K. în oxigen, prin reducere avansată cu  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  sau  $\text{NH}_3$  rezultat din descompunerea ionului amoniu, produce în spectrele IR apariția unui maxim larg de intensitate mare la  $550 - 600 \text{ cm}^{-1}$ , caracteristic  $\text{MoO}_3$ . În literatură este cunoscută proprietatea Mo de a forma compuși oxidici nestoichiometrici de tipul  $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$  sau  $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-3}$ , datorită fenomenului cunoscut sub denumirea de “foarfecele cristalografic”, bazat pe capacitatea octaedrilor  $\text{MoO}_6$  de a se lega între ele prin colțuri sau prin muchii [32]. Aceste

structuri lacunare rezultate din reducere sunt bogate în energie și trec în structuri mai stabile [33]. În procesul de reoxidare este preluat oxigen din mediul de reacție, iar structura se reorganizează în forma inițială cu rezultatul dispariției benzii de la  $550 - 600 \text{ cm}^{-1}$ . Această proprietate permite “structurilor foarfece” să insereze oxigen în molecule organice în procesele catalitice de oxidare selectivă. Desorbția produșilor de oxidare nu crează vacanțe de oxigen, ceea ce ar necesita o energie considerabilă, ci concomitent cu desorbția se produce rearanjarea octaedrelor, o operație cu un consum mai mic de energie [32].

21. Reoxidarea duce la completarea cu oxigen, dar se pare că aceasta nu este totală, iar cu creșterea temperaturii gradul de completare al vacanțelor de oxigen este mai mic.

22. Spectrele UV-Vis ale soluțiilor apoase ale HPVM prezintă o bandă de absorbție caracteristică la cca. 310 nm care permite identificarea și dozarea cantitativă a acestuia..

23. Analiza UV-Vis (DRS) furnizează informații asupra modificării compoziției structurii și stării de oxidare a HPC. Prelucrarea datelor UV-Vis (DRS) sub formă de funcții Kubelka-Munk, între care și concentrația de specii reduse există o relație de proporționalitate, permite evaluarea cantitativă a reducerii.

24.. Experimentele UV-Vis (DRS) efectuate “in situ” reproduc practic condițiile de utilizare a catalizatorilor, ceea ce conferă un grad mare de credibilitate datelor experimentale și totodată posibilitatea utilizării rezultatelor în predicția comportării catalitice.

25. Introducerea unui vanadiu în U.K. în locul unui molibden produce modificări importante în simetria polianionului, ca și în proprietățile redox:

- lărgirea benzii LMCT și deplasarea maximului de la  $\sim 310 \text{ nm}$  la  $\sim 320 \text{ nm}$ ; întărirea și deplasarea celui de-al doilea maxim al benzii în domeniul  $440 - 460 \text{ nm}$  (față de  $390 - 420$  la HPM);

- creșterea puternică a capacității de reducere și înrăutățirea celei de reoxidare; deplasarea echilibrului la reoxidare cu creșterea temperaturii spre grade mai mici de reoxidare.

26. Contracationii își manifestă influența asupra spectrelor Kubelka-Munk prin intermediul proprietăților polarizatoare, astfel:

- $\text{H}^+$  determină lărgirea benzii de la  $310 \text{ nm}$  și deplasarea acesteia spre lungimi de undă mai mari;

- $\text{NH}_4^+$  exercită într-o măsură mai mică aceeași acțiune asupra benzii de la  $310 \text{ nm}$  ca și  $\text{H}^+$ , probabil prin protonii care se formează în urma unei disocieri parțiale a cationului, iar pe de altă parte produce o rearanjare a U.K. într-o structură mai simetrică (cubică);

- $\text{Cs}^+$  contracarează influența  $\text{H}^+$  și  $\text{NH}_4^+$  asupra interacțiunilor ligand-metal ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{5+}$ ) și duce la o structură cubică cu un înalt grad de simetrie. Ca urmare banda LMCT se îngustează și are un singur maxim la cca.  $\sim 310 \text{ nm}$  în toate sărurile care conțin Cs, chiar în prezența  $\text{H}^+$  sau  $\text{NH}_4^+$ ;

- $\text{K}^+$  exercită aceeași influență ca și  $\text{Cs}^+$ . Prezența unui umăr la lungimea de undă de cca  $370 \text{ nm}$  arată existența unei cantități de HPVM în sare.

27. Banda din spectrul UV-Vis(DRS) situată în domeniul  $550-800 \text{ nm}$  corespunde transferului de sacină între cationi cu cifre de oxidare diferite, în speță :  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ .

28. Influența contracationilor asupra proprietăților redox este importantă și se manifestă în următoarele direcții:

- Amoniu mărește gradul de reducere și scade gradul de reoxidare;

- Potasiul și cesiul reduc gradul de reducere și îl măresc pe cel de reoxidare;

- Mărirea suprafețelor specifice și implicit a capacității de reducere/reoxidare pentru reacțiile de tip “suprafață”.

29. Curbele de variație a reflectivității la lungime de undă constantă în funcție de timp descriu creșterea, respectiv micșorarea concentrației speciilor reduse ale cationilor  $\text{Mo}^{6+}$  și  $\text{V}^{5+}$  și pot fi utilizate la studiul cineticii reducerii, respectiv reoxidării.

30. HPC sintetizați au structuri cristaline specifice: - HPM și HPVM cu 29-32  $\text{H}_2\text{O}$  au structura cubică, iar cu 12-14  $\text{H}_2\text{O}$  au structura monoclinică, stabilă la temperatura camerei; - sărurile se obțin cu 7-15  $\text{H}_2\text{O}$  cu structura cubică, în timp trec în cristalohidrați stabili la temperatura camerei cu 4-9  $\text{H}_2\text{O}$  și aceeași structură.

31. Dintre HPC cu vanadiu cea mai mare stabilitate termică o au sărurile de Cs care își mențin structura cubică intactă la 470 °C, iar cea mai proastă, HPVM care la 400 °C este în mare parte descompus.

32. Rezultatele analizei difractometrice confirmă informațiile obținute prin analiza termică și interpretările spectrelor IR și UV-VIS (DRS) privind stabilitatea structurii U.K.

34. În domeniul de temperatură 250-300 °C toți compușii au o structură cristalină bine definită:

- HPM, HPVM - structură tetragonală;
- sărurile - structură cubică.

35. Sarcă de vanadil a HPM, cu structura cubică, care se formează prin încălzirea HPVM și a sărurilor lui peste 280 °C, iar la peste 417 °C nu mai există, nu a fost observată în HPVM, dar a fost pusă în evidență în săruri acide, cea mai mare cantitate în  $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{CsH}_{1,5}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$  la temperaturile de 300 și 400 °C și în mai mică cantitate în  $(\text{NH}_4)_2\text{KH}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$  și  $\text{Cs}_3\text{H}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$  la aceleași temperaturi.

36. Coroborarea analizei termice cu analiza difractometrică confirmă că  $\text{Cs}_3\text{H}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  este sarcă cu structura cubică fără defecte, care la descompunere are un singur minim pe curbele DTA și DTG pentru procesul de eliminare al apei de cristalizare (figura 4.22), ceea ce înseamnă că toată apa este legată cu aceeași tărie, în acord cu concluziile studiului [41]. Sunt respinse astfel ipotezele că sărurile de cesiu ar fi amestecuri de acid liber și sare de cesiu cu acidul crescut epitaxial pe sare, sau că ar fi un amestec de săruri acide și neutre.

37. Suprafața specifică a HPC depinde foarte mult de gradul de hidratare și poate fi determinată corect numai prin încălzire "in situ" la temperaturi între 150 – 200° C, pentru eliminarea completă a apei de cristalizare fără a afecta structura primară Keggin, deci se determină suprafața specifică a HPC în forma anhidră;

38. Suprafața specifică este influențată foarte mult de natura contracationului și de proporția în care se află; cele mai mari suprafețe specifice la temperaturi între 250 - 350° C le au sărurile  $\text{Cs}_3\text{PM}$  și  $\text{Cs}_3\text{HPVM}$  cu valori cuprinse între 130 – 230  $\text{m}^2/\text{g}$ , iar cele mai mici cei doi acizi HPM, HPVM și  $\text{Cs}_4\text{PVM}$  care la temperaturi de peste 300° C au suprafețe specifice cu valori cuprinse între ~ 1  $\text{m}^2/\text{g}$  și 8  $\text{m}^2/\text{g}$ .

39. Încălzirea la temperaturi din domeniul 250 - 350° C produce în general reducerea suprafețelor specifice, dar în cazul  $\text{Cs}_4\text{PVM}$  micșorarea suprafeței este drastică, la 300° C este cca. ½ din cea de la 250° C și se explică prin instabilitatea structurii Keggin a sărurilor neutre ale HPVM.

40. Dimensiunea medie a cristalitelor care compun agregatele policristaline este cea mai mare pentru acizi, cca. 0,035  $\mu$  și cea mai mică pentru  $\text{Cs}_3\text{HPVM}$ , cca. 0,015  $\mu$ . Cristalitele sunt grupate în agregate microcristaline de dimensiuni variate, de la 1–2  $\mu$  la 10 – 20  $\mu$ , de forme lamelară sau aciculară în acizi și de formă sferică în săruri.

41. Dimensiunea medie a cristalitelor este influențată de temperatură astfel:

-în cazul acizilor scade între 25 – 250° C (probabil scade până se elimină apa de cristalizare, ~ 150° C), este aproape constantă între 250° C - 300° C (probabil începând cu 150° C) și scade puternic peste 300° C;

- în cazul sărurilor se modifică puțin cu temperatura în domeniul 25 - 300° C, peste 300° C crește, cu excepția sării de amoniu-potasiu care peste 300° C înregistrează o scădere, apoi o creștere. Reducerea dimensiunilor cristalitelor cu temperatura la acizi se explică în prima fază prin compactarea structurii în urma eliminării apei de cristalizare, iar peste 300° C prin descompunerea U.K. din straturile exterioare ale cristalitelor. Creșterea dimensiunii cristalitelor sărurilor la temperaturi de peste 300° C se poate datora descompunerii în primul rând a cristalitelor de dimensiuni mici și creșterii proporției cristalitelor de dimensiuni mari.

42. Acizii sunt practic lipsiți de porozitate, suprafața lor specifică fiind expresia suprafeței externe, deoarece se produce atât reducerea suprafeței specifice cât și a dimensiunilor cristalitelor cu creșterea temperaturii, pe când sărurile prezintă tipuri de porozitate dependentă în special de contracationi, ceea ce explică suprafețele specifice mari ale sărurilor în comparație cu cei doi acizi, în special a unor săruri de cesiu.

43. Metodele de studiere a acidității prin tehnica reacției în pulsuri -TRP și termodesorbția programată termic-DPT cuplate cu analiza gaz-cromatografică a produșilor de desorbție se completează reciproc. Prima permite alegerea temperaturii optime de adsorbție și stabilirea cantității de substanță „sondă” chemosorbită, deci aciditatea, 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 prin aria maximelor respective.

44. Curbele de desorbție arată existența unor centri acizi de tărie diferite caracterizați prin temperaturile la care se ating maximele de desorbție: 161°C, 255°C și 309°C pentru HPM, respectiv 161°C, 260°C și 323°C pentru HPVM. Tăria acidă a celor doi acizi este aproximativ egală, deoarece temperaturile la care apar cele 3 maxime de desorbție nu sunt mult diferite, doar la maximum al treilea diferența este notabilă.

Observația vine în contradicție cu lucrări anterioare care susțin că aciditatea scade prin substituirea molibdenului cu vanadiu, respectiv că amplasarea protonilor este fie numai la  $O_p$  și echivalența celor două tipuri de  $O_p$ , fie numai la  $O_i$ , ceea ce ar duce deasemenea la aceeași tărie a legăturilor pentru toți protonii.

În privința comportamentului cationilor rezultă că în sărurile de amoniu există centri acizi de tărie diferite, ca în cazul acizilor HPM și HPVM, iar în sărurile cu conținut mare de  $Cs^+$  există numai centri acizi slabi sau centri acizi slabi și centri acizi de tărie medie, funcție de conținutul în  $Cs^+$ .

45. Aciditatea Bronsted a HPC studiată scade prin încălzire la temperaturi începând cu 250 °C, în special a celor care conțin  $V^{5+}$ , deoarece vanadiul iese din UK ca  $VO^{2+}$  și favorizează eliminarea protonilor sub formă de apă.

46. Determinările de aciditate ale acestor HPC trebuie efectuate “in situ”, în condiții cât mai apropiate de cele în care sunt utilizați în diferite reacții, pentru că sunt mai mulți factori care pot modifica aciditatea inițială în mod semnificativ(temperatura, presiunea parțială a apei în mediul de reacție, respectiv, gradul de reducere).

#### 4.10. Bibliografie

1. M. T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer Verlag Berlin, 1983.
2. M. P. Souchay, "Polyanions et polycations", Gautier Villars Editeurs, Paris, 1963.
3. G. A. Tsigdinos, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 437-441.
4. F. Kern, St. Reif, and G. Emig, *Appl. Catal.*, 1997, 150, 143-151.
5. G. B. Mc Garvey and J. B. Moffat, *J. Catal.*, 1991, 130, 483-497.



6. J. B. Black, N. J. Clayden, P. L. Gai, J. D. Scott, E. M. Serwicka and J. B. Moffat, *J. Catal.*, **1987**, *106*, 1-15
7. Linda C. Jozefowicz, H. G. Karge, Evgenya Vasylieva, and J. B. Moffat, *Microporous Mater.*, **1993**, *1*, 313-322
8. Catherine Marchal, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, *89*, 3301-3306.
9. E. Cadot, Catherine Marchal, M. Fournier, A. Teze and G. Herve, in: "Polyoxometalates: From Platonic Solid to Anti-retroviral Activity", eds. M. T. Pope and A. Müller (Kluwer, Amsterdam) **1993**, 315-326
10. V. Sasca, A. Popa and Simona Crisan, *Chem. Bull. "Politehnica"*, Univ.Timisoara, **1998**, *43(57)*, 275-282.
11. V. Sasca, M. Stefanescu and A. Popa, *J. Therm. Anal. Cal.*, **1999**, *56*, 569-578.
12. C. Rocchiccioli, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, *87*, 3913-3920.
13. B. Taouk, D. Ghossoub, A. Bennani, E. Crusson, M. Rigole, A. Aboukais, R. Decressain, Fournier and M. Guelton, *J. Chim. Phys.*, **1992**, *89*, 435-444.
14. B. Herzog, W. Bensch, Th. Ilkenhans and R. Schlögl, *Catal.Lett.*, **1994**, 225-240.
15. Th. Ilkenhans, B. Herzog, Th. Braun and R. Schlögl, *J.Catal.*, **1995**, *153*, 275-292.
16. C. J. Clark and D. Hall, *Acta Cryst.*, **1976**, *B32*, 1545-1547
17. G. M. Brown, M. R. Noe-Spirlet, W. Busing and H. A. Levy, *Acta Cryst.*, **1977**, *B33*, 1038 – 1046; M.- R. Spirlet and W. R. Busing, *Acta Cryst.*, **1978**, *B34*, 907-910.
18. M. Akimoto, H. Ikeda, A. Okabe and E. Echigoya, *J. Catal.*, **1984**, *89*, 196-208.
19. C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Frank and R. Thouvenot, *Inor. Chem.*, **1983**, *22*, 207-214.
20. M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltchef and L. P. Kazanski, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *223*, 297-300.
21. G. B. Mc Garvey, N. J. Taylor and J. B. Moffat, *J. Mol. Catal.*, **1993**, *80*, 59-73.
22. K. Bruckman, M. Che, J. Haber and J. M. Tatibouet, *Catal. Lett.*, **1994**, *25*, 225-240.
23. S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiro, M. Gazano, M. Koutyrev, F. C. Aissi, A. Aboukais and M. Guelton, *J. Catal.*, **1994**, *146*, 491-502.
24. V. Sasca, A. Popa and Simona Crişan, *Bull. "Politehnica"*, Univ. (Timișoara), **1998**, *43(57)*, 285-290.
25. Daniele Casarini, Gabriele Centi, P. Jiru, Virginia Lena, and Zdena Tvaruzkova, *J. Catal.*, **1993**, *143*, 325-344.
26. G. Busca, F. Cavani, E. Etienne, E. Finocchio, A. Galli, G. Selleri and F. Trifiro, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1996**, *114*, 343-359.
27. Catherine Marchal-Roch, N. Laronze, R. Villaneau, N. Gonillou, A. Tezé and G. Hervé, *J. Catal.*, **2000**, *190*, 173-181.
28. Catherine Marchal-Roch, Nathalie Laronze, Nathalie Guillou, A. Tézé and G.Hervé, *Appl. Catal. A*, **2000**, *199*, 33-44.
29. Catherine Marchal-Roch, Nathalie Laronze, Nathalie Guillou, A. Tézé and G.Hervé, *Appl. Catal. A*, **2000**, *203*, 143-150.
30. M. P. Rabbette et Daniele Olivier, *Rev. Chim. Min.*, **1970**, *7*, 181-192.
31. A. B. Kiss, S. Holly and E. Held, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **1972**, *72*, 147-164.
32. J. Haber, "Catalysis-Science and Technology", vol. 2, Eds. Y. R. Anderson and M. Boudart, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, **1983**.
33. J. B. Goodenough, "Les oxides des metaux de transition", Gautier-Villars Editeur, Paris, **1973**.

34. M. Fournier, Catherine Louis, M. Che., P. Chaquin and D. Masure, *J. Catal.*, **1989**, *119*, 400-414.
35. Gabriele Centi, Virginia Lena and F. Trifiro, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **1990**, *86(15)*, 2775-2782.
36. F. Cavani, A. Tanguy, F. Trifiro and M. Koutirev, *J. Catal.*, **1998**, 231-241.
37. L. Weismantel, J. Stöckel, G. Emig, *Appl. Catal.A*, **1996**, *137*, 129-147.
38. Gabriele Centi, J. L. Nieto, C. Iapalucci, K. Brückman and E. M. Serwicka, *Appl. Catal.* **1989**, *46*, 197-212
39. W. Wm. Wenlandt and H. G. Hecht, "Reflectance Spectroscopy", Eds. P. J. Elving, I. M. Kolthoff, Interscience Publishers, New York/London/Sidney, **1966**.
40. S. Albonetti, F. Cavani and F. Trifiro, *Catal. Lett.*, **1995**, *30*, 253-262.
41. K. Y. Lee, S. Oishi, H. Igarashi and M. Misono, *Catal.Today*, **1997**, *33*, 183-189.
42. S. Berndt, D. Herein, F. Zemlin, E. Beckmann, G. Weinberg, J. Schütze, G. Mestel and R. Schlögl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1998**, *102*, 763-774.
43. M. Akimoto, Y. Tsuchida, K. Sato and E. Echigoya, *J. Catal.*, **1981**, *72*, 83-94.
44. J. B. Moffat, *J. Mol. Catal.*, **1989**, *52*, 169-191.
45. B. E. Warren, "X-Ray Diffraction", Addeson-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachusetts, **1969**.
46. B. K. Vainstein, "Cristalografia modernă – Simetria cristalelor. Metodele cristalografiei structurale" Ed. Științifică și Enciclopedică, București, **1989**.
47. I. I. Ioffe, L. M. Pismen, "Cataliza eterogenă în ingineria chimică", Ed.Tehnică, București, **1967**.
48. A. Bielanski, Ana Malecka and Ludmila Kubelkova, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1989**, *85(9)*, 2847-2856.
49. E. M. Servicka, E. Broclavik, K. Bruckmann and J. Haber, *Catal. Lett.*, **1989**, *2*, 351-360.

## **CAPITOL 5**

### **ACTIVITATEA CATALITICA A UNOR HETEROPOLICOMPUSI CU STRUCTURA KEGGIN SI CORELAREA ACESTEIA CU PROPRIETATILE LOR FIZICO-CHIMICE**

## 5.1 Introducere

Cinetica reacțiilor de oxidare a unor substanțe organice pe catalizatori din clasa heteropolicompușilor cu structura Keggin pe bază de Mo și P prezintă caracteristicile tipice ale reacțiilor redox cu mecanism Mars-van Krevelen, deoarece există cele două etape specifice: - 1)etapa de reducere a catalizatorului cu oxidarea concomitentă a reactantului cu oxigen din rețeaua catalizatorului; - 2)etapa de reoxidare a catalizatorului cu oxigen din faza gazoasă. Studiul celor două etape se poate face separat prin: - tehnica reacției în pulsuri- TRP, când procesele sunt urmărite prin analiza gaz-cromatografică a produșilor de reacție după ficare puls; - în flux continuu de reactant, fie prin prelevarea de probe din produșii de reacție cu o frecvență stabilită, fie prin urmărirea modificării unor caracteristici ale catalizatorului în funcție de gradul de reducere, respectiv de gradul de reoxidare, etc. La studiul cineticii redox și al evaluării proprietăților redox în acest mod este recomandată utilizarea unor reacții simple ca reacții test, de exemplu oxidarea H<sub>2</sub> sau CO.

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-Vis(DRS) permite studiul cineticii acestor procese și concomitent a modificărilor în starea de oxidare a catalizatorilor. Utilizarea ca reactant a CO în acest caz este justificată de:- tipul "suprafață" al reacției, în concordanță cu tehnica de urmărire; - imposibilitatea producerii unor reacții secundare; -obținerea de informații asupra cineticii producerii CO<sub>2</sub> prin oxidarea CO;- reacția este mult mai puțin energetică decât reducerea cu H<sub>2</sub>, deci poate fi mai ușor controlată și urmărită.

Pe de altă parte, avantajele obținerii acidului metacrilic-AMA printr-o reacție de oxidehidrogenare a izobutiralhidei-IBAL ( prezentate în cap.1 și 3), ca și proprietățile catalitice speciale ale HPC în astfel de reacții, recomandă proiectarea de catalizatori performanți din această clasă de compuși pentru transformarea IBAL în AMA. Reacția de oxidehidrogenare a izobutiralhidei la acid metacrilic pe catalizatori din clasa HPC este avantajos să fie studiată prin TPR, deoarece analiza cantitativă a produselor de reacție se realizează cel mai ușor prin această metodă.

## 5.2. Studiul cineticii reducerii cu CO și reoxidării cu O<sub>2</sub> al unor heteropolicompuși prin spectroscopia UV-Vis (DRS)

Existența unor relații de proporționalitate lineară sau logaritmică între concentrația unei substanțe colorate și reflectanță sau funcția KM, pentru a anumită lungime de undă specifică, este cunoscută în spectroscopia UV-Vis [1,2]. Măsurători de reflectanță la reducerea cu H<sub>2</sub> și CO a HPM și HPVM, la lungimea de undă de 620 nm, au arătat o dependență lineară a funcției KM, FKM, de timp. Rezultă logic că între intensitatea benzii IVCT (situată în domeniul 550 – 800 nm din spectrul UV-Vis (DRS)) exprimată în valori ale FKM și concentrația speciilor reduse de Mo și V din heteropolicompușii studiați trebuie să existe o relație de proporționalitate lineară.

Cinetica reacției de reducere cu CO este descrisă de relații de tipul (3.19) în care în locul P<sub>HC</sub> s-a introdus P<sub>CO</sub>:

$$r = k \cdot P_{CO} \cdot (1-\theta) \quad (5.1)$$

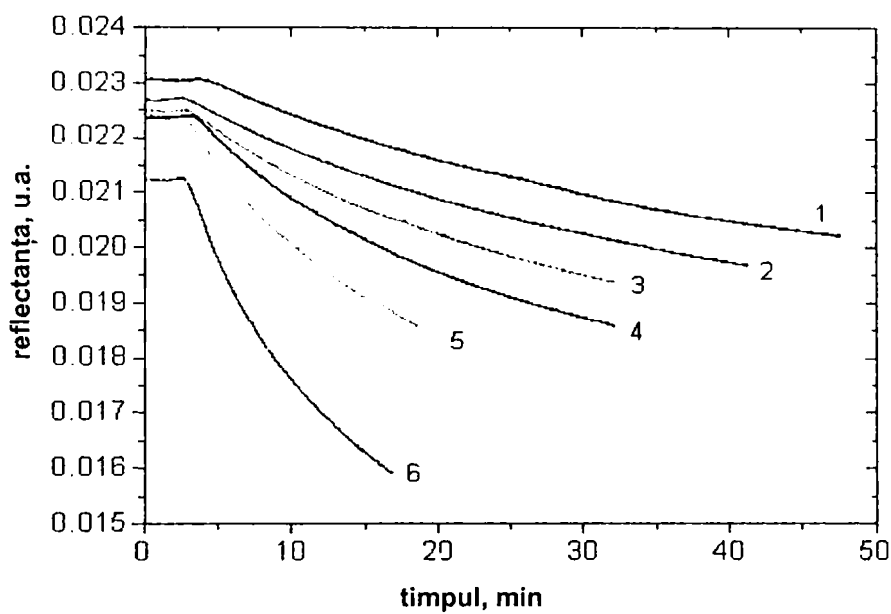
Intrucât P<sub>CO</sub> este constantă, iar  $1-\theta = k' \cdot t$ , rezultă că viteza variază linear cu timpul:

$$r = k \cdot P_{CO} \cdot k' \cdot t = k'' \cdot t, \quad (5.2)$$

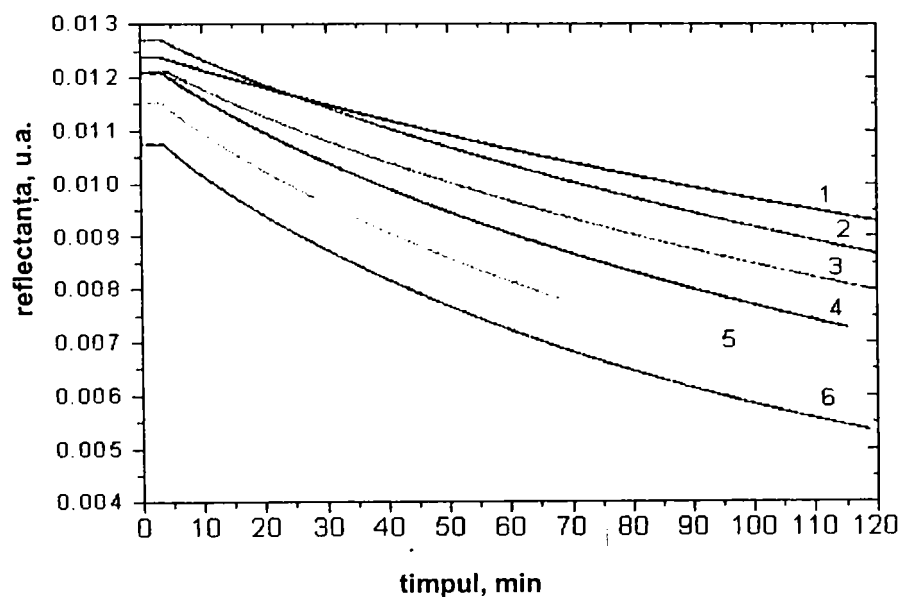
unde viteza de reacție se poate calcula prin raportarea FKM sau a gradului de transformare-  $\alpha$  la timp. Gradul de transformare se calculează prin împărțirea valorilor FKM din spectrul UV-

Vis(DRS) al unci probe la valoarea FKM din spectrul aceleiași probe la 623 K (pentru care reducerea cu CO se presupune că atinge gradul maxim(100%) la timp infinit). In acest scop se determină reflectanța probei reduse la 623 K, timp infinit, prin fitarea curbei experimentale cu ecuații de forma:  $y = y_0 + Ae^{-(x-x_0)/t}$  (5.3), unde  $y$  este  $R_\infty$ ,  $x$  este timpul,  $y_0$  este valoarea reflectantei la  $x \rightarrow \infty$ , iar  $A$  și  $t$  sunt coeficienți constanți pentru care coeficientul de corelare  $R^2$  are valoarea maximă. Transformarea reflectantei în funcția KM se face cu relația (4.5), Cap. 4.5.

Curbele reflectanță-timp la lungimea de undă constantă de 620 nm înregistrate conform procedurii descrise în cap.4.5. sunt de genul celor prezentate în figurile 5.1 a,b.



a)

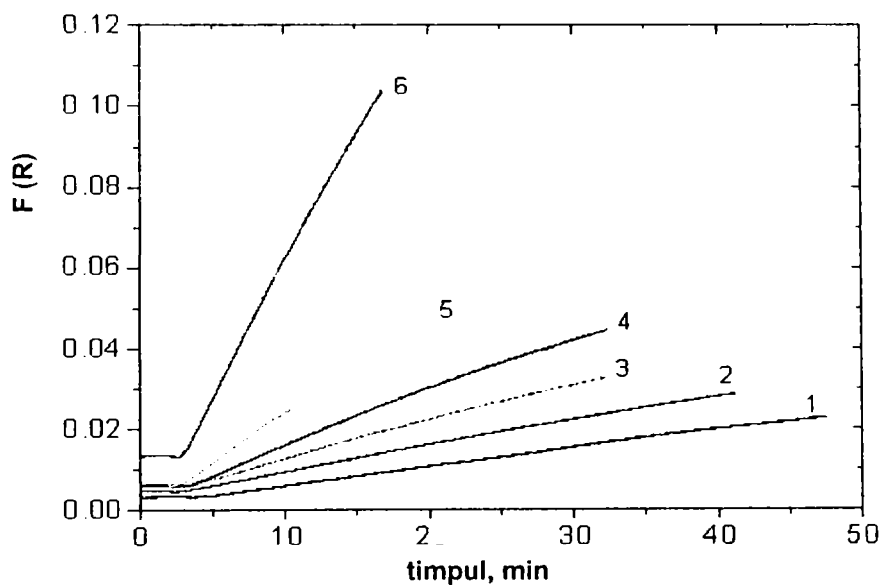


b)

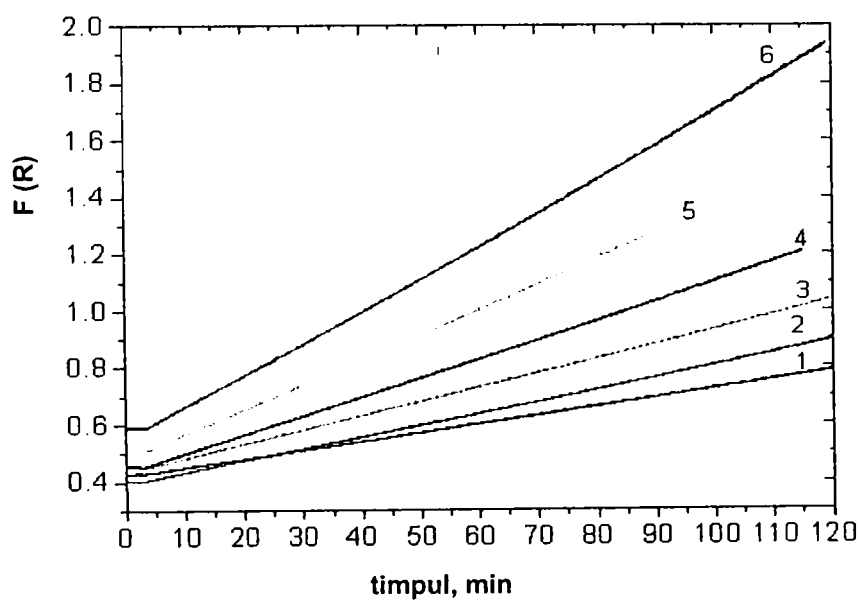
Figura 5.1 a,b: Variația reflectanței în timpul reducerii cu CO în funcție de timp temperatură: a) HPM (1.508 K; 2.523 K; 3.538 K; 4. 553 K; 5.573 K; 6.623 K); b) HPVM ( 1. 523 K; 2.538 K; 3. 553 K; 4.573 K; 5.598 K; 6.623 K ).

Se observă că HPM are valorile inițiale ale reflectanței aproape duble față de HPVM și că toate curbele tind spre o valoare limită minimă a reflectanței. Această valoare limită a reflectanței se micșorează cu creșterea temperaturii, ceea ce arată un grad de reducere mai avansat la temperaturi mai mari.

Reprezentarea grafică a valorilor FKM (corespunzătoare curbelor din figura 5.1 a,b) în raport de timp arată existența unor relații lineare între aceste mărimi în domeniul studiat al avansării reacției de reducere, așa cum rezultă din figura 5.2 a,b.



a)



b)

Figura 5.2 a,b. Reprezentarea grafică a variației valorilor FKM în timpul reducerii cu CO în funcție de timp și temperatură: a) HPM; b) HPVM (la temperaturile din fig. 5.1 a,b).

Reoxidarea heteropolicompușilor reduși cu CO s-a făcut cu un amestec de  $O_2:Ar$  cu compoziția 10:90 în cazul HPM, respectiv 50:50 în cazul HPVM, pentru atingerea unor grade de reoxidare maxime în durate de timp apropiate. Procedura de lucru este descrisă în capitolul 4.5.

La reoxidare se obțin curbe ale reflectanței în funcție de timp ca în figura 5.3 a,b. Se observă viteza mare a procesului în primele minute, după care viteza scade puternic și atinge o valoare mică care se menține destul de mult în timp. Ca urmare ultima porțiune a curbelor este aproape lineară.

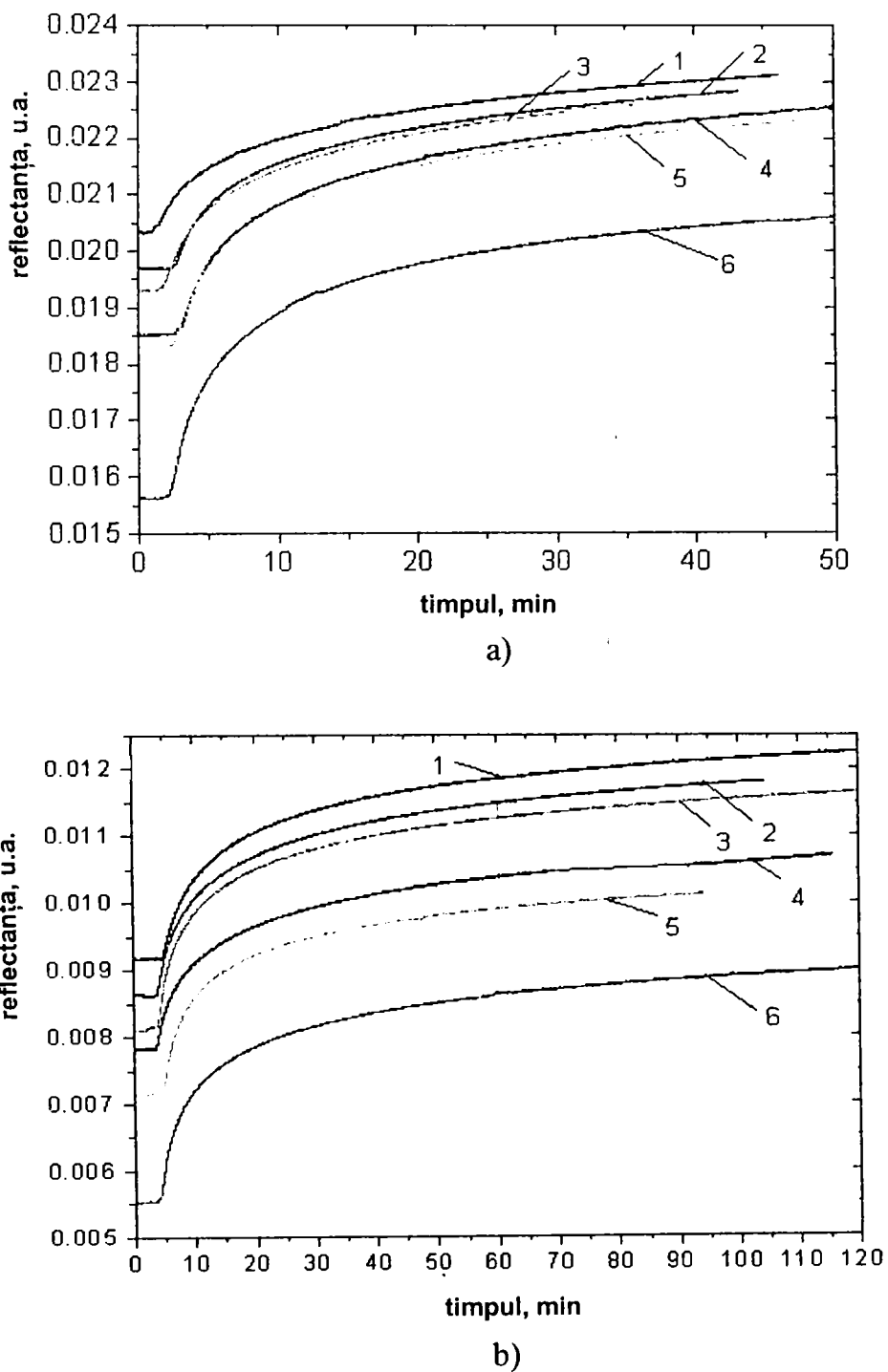
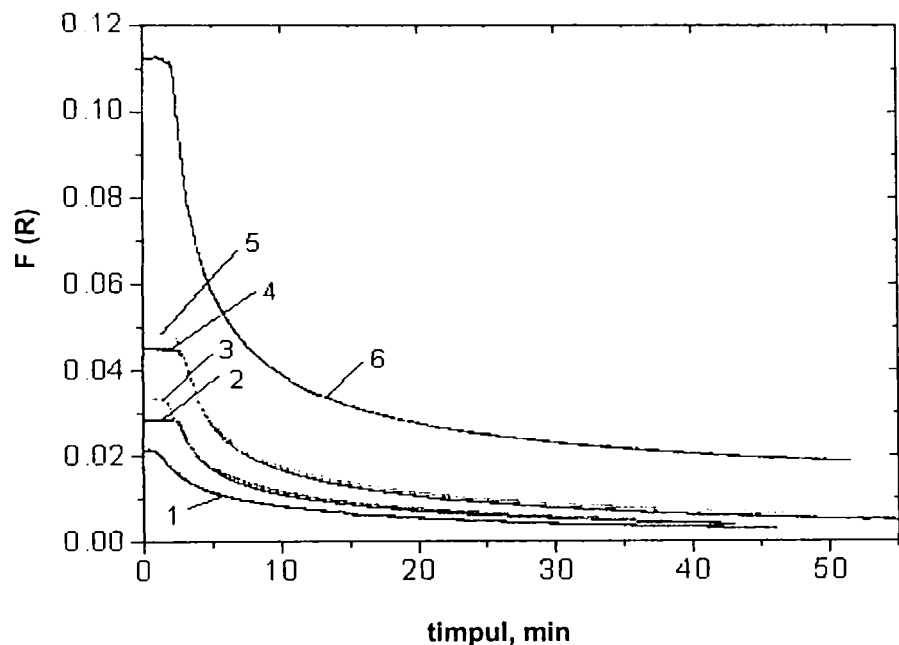
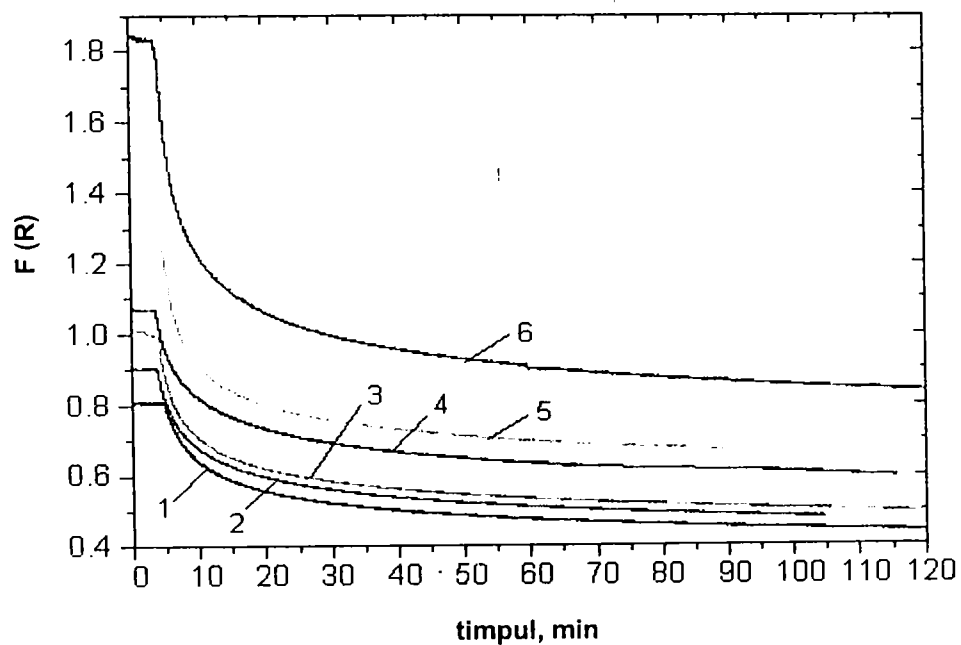


Figura 5.3 a,b. Variația reflectanței în timpul reoxidării cu  $O_2$  în funcție de timp și temperatură: a) HPM; b) HPVM ( la temperaturile din fig.5.1a,b).

Transformarea curbelor reflectanță vs. timp ale reoxidării în curbe ale FKM vs. timp nu duce la forme lineare ca în cazul reducerii cu CO, ci la curbe cu alură asemănătoare celor inițiale, dar tip imagine în oglindă (fig. 5.4 a,b). Acest gen de curbe pledează pentru reversibilitatea procesului de reducere – reoxidare la care reducerea în prezența unui agent reducător se desfășoară cu viteză constantă, în vreme ce reoxidarea în prezența oxigenului își micșorează aparent viteza la apropierea de starea de oxidare corespunzătoare echilibrului termodinamic.



a)



b)

Figura 5.4. a,b. Variația valorilor FKM în timpul reoxidării cu  $O_2$  în funcție de timp și temperatură : a) HPM; b) HPVM ( la temperaturile din fig.5.1 a,b).



Reoxidarea este descrisă de o relație de forma (3.19) din care se ajunge la o formă identică cu (5.2). Dacă în cazul reducerii, dată fiind dependența lineară a  $F(R)$  de timp, viteza de reacție este chiar panta dreptei, în cazul reoxidării nici una dintre ecuațiile vitezei de reacție testate (ordin de reacție, difuzie) nu corelează datele experimentale. Din acest motiv calcularea parametrilor cineticii cu relația (5.2) este posibilă numai pe prima porțiune lineară a curbelor unde viteza de reacție este chiar panta dreptei. Energia de activare aparentă,  $E_a$  a fost calculată cu ajutorul formei logaritmice a relației (2.19) în care toți termenii independenți de temperatură sunt grupați în  $A'$ :

$$\ln r = \ln A' - E/R \cdot 1/T, \quad (5.4)$$

Prin reprezentarea grafică a  $\ln r$  în funcție de  $1/T$  se obțin drepte cu panta (-)  $E/R$ , așa cum se observă în figurile 5.5 și 5.6.

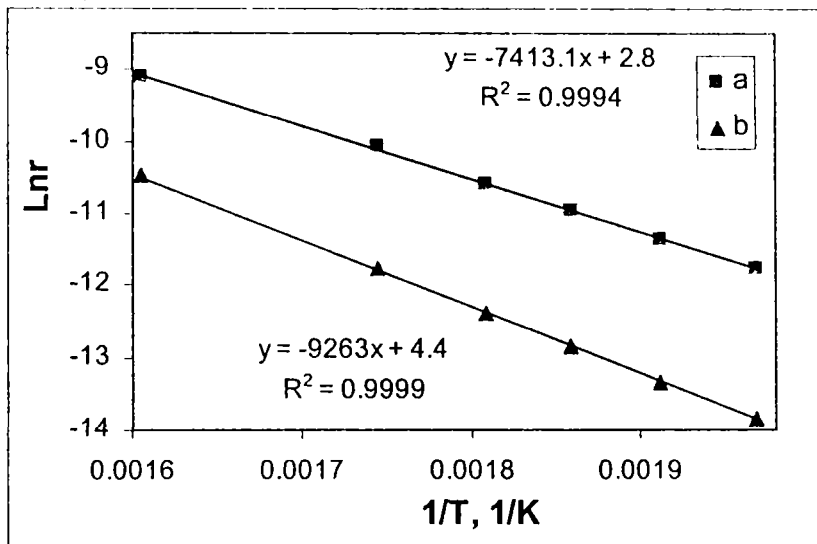


Figura 5.5 . Reprezentarea grafică a relației (5.4) pentru reducerea HPM cu CO: a) fără raportarea vitezei de reacție la suprafața specifică; b) cu raportarea vitezei de reacție la suprafața specifică.

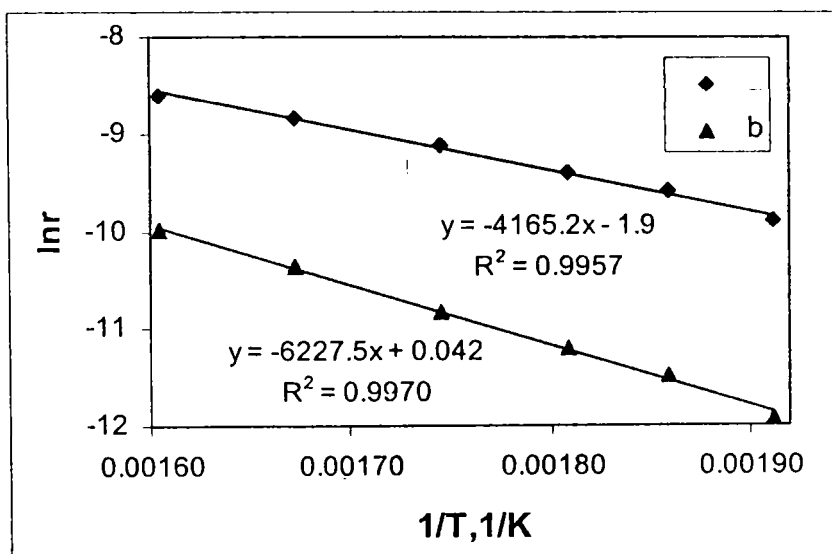


Figura 5.6 Reprezentarea grafică a relației (5.4) pentru reducerea HPVM cu CO: a) fără raportarea vitezei de reacție la suprafața specifică; b) cu raportarea vitezei de reacție la suprafața specifică.

Rezultatele calculelor cinetice în cazul reducerii cu CO sunt prezentate în tabelul 5.1.

Tabel 5.1. Parametrii cinetici ai reducerii cu CO a heteropolicompușilor studiați (calculați cu relația  $\ln r = \ln A - E/R \cdot T$ , unde  $r = F(R)/t$ ): a) fără raportarea vitezelor de reacție la suprafața specifică; b) cu raportarea vitezelor de reacție la suprafața specifică (s.sp.).

	Temp., K	a				b			
		r, 1/s	Ea, kJ/mol	A, 1/s	R <sup>2</sup>	r/(s.sp.), g/s*mp	Ea, kJ/mol	A, 1/s	R <sup>2</sup>
HPM	508	7.75E-06	61.3	16.65	0.9994	9.69E-07	76.6	79.30	0.9999
	523	1.14E-05				1.60E-06			
	538	1.72E-05				2.64E-06			
	553	2.50E-05				4.17E-06			
	573	4.17E-05				7.58E-06			
	623	1.11E-04				2.78E-05			
HPVM	523	5.03E-05	34.5	0.152	0.9957	6.62E-06	51.5	1.040	0.9970
	538	6.80E-05				1.03E-05			
	553	8.25E-05				1.38E-05			
	573	1.09E-04				1.98E-05			
	598	1.44E-04				3.19E-05			
	623	1.85E-04				4.62E-05			
A0	523	2.60E-04	36.4	1.20	0.9997	3.69E-06	45.1	0.1220	0.9990
	573	5.32E-04				8.77E-06			
	623	1.01E-03				1.97E-05			
A1	523	9.65E-05	41.7	1.433	0.9619	1.28E-06	52.0	0.2030	0.9650
	553	1.43E-04				2.10E-06			
	573	2.29E-04				3.76E-06			
A2	523	2.10E-05	68.1	127.4	0.9882	4.00E-07	74.5	10.86	0.9899
	553	3.78E-05				7.77E-07			
	573	7.32E-05				1.63E-06			
	623	2.50E-04				6.02E-06			
A3	523	5.93E-05	42.5	1.177	0.9717	7.51E-07	60.0	0.8470	0.9828
	573	1.75E-04				3.22E-06			
	623	2.83E-04				6.84E-06			
A5	523	3.15E-05	52.2	5.988	0.9841	2.81E-07	67.2	1.654	0.994
	553	7.27E-05				7.36E-07			
	573	1.09E-04				1.28E-06			
	623	2.22E-04				3.42E-06			
A7	523	1.60E-04	66.6	855.2	0.9859	7.05E-07	72.1	13.95	0.9773
	553	4.39E-04				2.14E-06			
	573	7.86E-04				4.28E-06			
	623	1.91E-03				1.03E-05			

Din tabel rezultă următoarea ordine crescătoare a energiilor de activare calculate pe baza vitezelor de reacție fără raportarea lor la suprafața specifică a compușilor respectivi:

$$\text{HPVM} < \text{A0} < \text{A1} < \text{A3} < \text{A5} < \text{HPM} < \text{A7} < \text{A2} \quad (5.5)$$

În cazul raportării vitezelor de reacție la suprafața specifică ordinea care rezultă pentru energiile de activare este următoarea:

$$A0 < HPV M < A1 < A3 < A5 < A7 < A2 < HPM \quad (5.6)$$

Singura modificare majoră în urma raportării vitezelor de reacție la suprafața specifică este trecerea HPM în poziția ultimă a șirului, cu cea mai mare energie de activare.

Dacă așezăm vitezele de reacție (calculate cu valorile FKM) în ordine descrescătoare, raportarea lor la suprafața specifică modifică complet ordinea. Astfel, la 573 K avem următoarele situații:

$$A0 > A7 > A1 > A3 > HPV M > A5 > A2 > HPM \quad (5.7)$$

fără raportarea vitezelor de reacție la suprafețele specifice, respectiv

$$HPV M > A0 > HPM > A7 > A1 > A3 > A2 > A5 \quad , \quad (5.8)$$

cu raportarea r la suprafețele specifice.

În varianta de calcul a vitezelor de reacție pe baza gradului de transformare-  $\alpha$  valorile și deci și ordinea în care se așează energiile aparente de activare sunt aceleași, cu excepția celei a A7 care este puțin mai mare. În schimb, valorile vitezelor de reacție se modifică sensibil, deasemenea ordinea în care se așează. Astfel, la 573 K vitezele de reacție împărțite la suprafețele specifice se așează în următoarea ordine:

$$HPM > A0 > HPV M > A1 > A5 > A3 > A2 > A7 \quad (5.9)$$

Înlocuirea unui atom de molibden cu unul de vanadiu în HPM are ca efect micșorarea drastică a energiei de activare a reacției de reducere a noului compus, HPV M (de la 61,3 kJ/mol la 34,5 kJ/mol), fapt remarcat și explicat prin rolul de rezervor de electroni al  $V^{5+}$  [3,4]. Înlocuirea protonilor din HPV M cu  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$  produce modificări importante ale energiei aparente de activare. Aceasta crește cu descreșterea electronegativității contracationului sau mediei aritmetice a electronegativității contracationilor componenți ai heteropolicompușilor cu vanadiu:

$$HPV M > A1 > A3 \cong A5 > A2 > A7, \quad (5.10)$$

așa cum rezultă din corespondența între ordinea descrisă de relația (5.6) și cea din șirul descrescător al electronegativităților contracationilor (5.10). Electronegativitățile cationilor luate în considerare sunt: - pentru cationii alcalini cele calculate de Y. Zháng [5,6]; - pentru grupul  $NH_4^+$  au fost calculate conform [6]; - pentru mai mulți contracationi s-a calculat media aritmetică a electronegativităților. Această legătură între electronegativitatea contracationilor și energia aparentă de activare a reacției de reducere provine din influența contracationilor asupra tăriei legăturilor Mo – Op – Mo și a fost observată în cazul sărurilor neutre ale HPM cu cationi alcalini de către M. Akimoto ș.a. [4].

Sarea neutră de amoniu a HPM are o energie de activare la reducerea cu CO mai mică decât acidul, în contradicție cu regula observată de corelare invers proporțională a electronegativității contracationilor cu energiile aparente de activare. O explicație a acestei

anomalii ar fi concentrarea protonilor remanenti în straturile de la suprafața cristalitelor rezultând astfel o îmbrăcare a cristalitelor sării într-o peliculă de acid, cu o structură cu un număr mare de defecte, deci un acid cu unii atomi de oxigen mai mobili. În cazul sărurilor HPVM aciditatea Brönsted remanentă este sensibil mai mică după tratamente termice la peste 250° C datorită înlocuirii parțiale a H<sup>+</sup> cu VO<sup>2+</sup> (vezi cap. 4.8). Ca urmare eventuala concentrare a H<sup>+</sup> în straturile de la suprafață este blocată de ieșirea vanadiului din U.K. cu predilecție în aceste straturi de unde se elimină mai ușor H<sub>2</sub>O formată prin reacția protonilor cu oxigen din rețea.

Vitezele de reacție scad cu descreșterea electronegativității contracationilor, așa cum rezultă din corespondența între ordinea descrisă de relațiile (5.9) și (5.10). În mod aparent cele mai mici viteze de reacție ale reducerii cu CO, exprimate ca  $r = \alpha/t$  și raportate la suprafețele specifice, le prezintă sărurile HPVM care conțin cationii K<sup>+</sup> și Cs<sup>+</sup>. Cele mai mari viteze de reacție se întâlnesc la HPM și la sarea lui de amoniu, A0, așa cum se poate observa din figura 5.7.

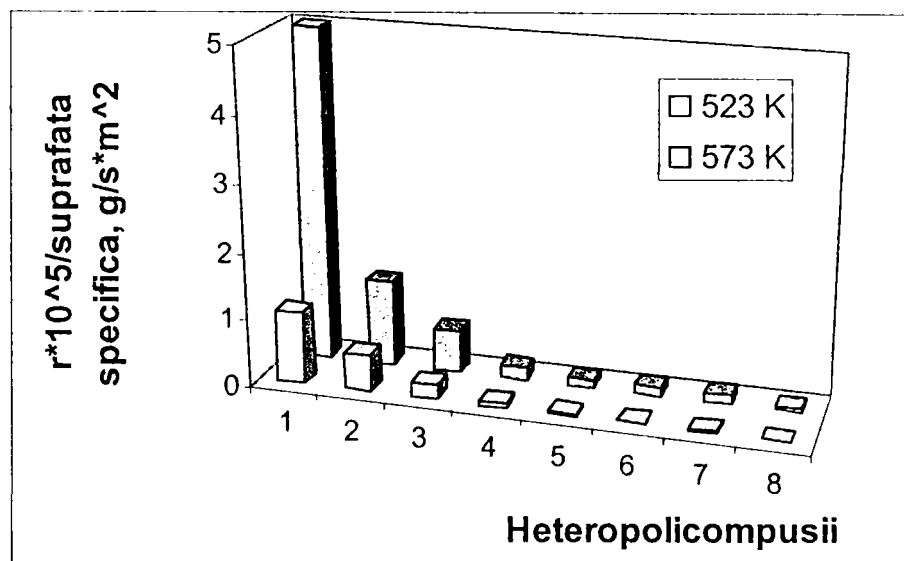


Figura 5.7. Vitezele de reacție ale reducerii cu CO raportate la suprafețele specifice în funcție de temperatură pentru: 1.HPM; 2.A0 ; 3.HPVM; 4.A1; 5.A2; 6.A3; 7.A5; 8.A7.

Introducerea valorilor energiilor aparente de activare și a termenului A', obținute din aplicarea relației (5.4) pentru valorile vitezelor de reacție rezultate la reducerea cu CO ( $r = \alpha/t$ ), în relația:

$$\ln A = a \cdot E + b \quad (5.11)$$

care descrie efectul de compensare, relevă existența unei relații de corelare lineară între  $E_a$  și  $\lg A'$  cu câteva abateri, așa cum se observă în figura 5.8. Având în vedere că avem aceeași reacție și compuși solizi înrudiți manifestarea unui efect de compensare conform unor autori este normală [8,9]. Pe de altă parte A' nu are o semnificație fizică clară, dar existența corelării între A' și  $E_a$  este indubitabilă. Abaterile apar pentru cei doi acizi, care au cea mai mare aciditate Brönsted, și pentru A0 care are cea mai mare aciditate remanentă dintre săruri (după calcinare). În acest ultim caz protonii care dau aciditatea Brönsted pot fi concentrați în straturile superficiale ale cristalitelor, așa cum am presupus anterior, ceea ce face ca suprafața să se comporte asemănător acizilor. Efectul de compensare pare să fie real deoarece temperatura izocinetică este

situată la extremitatea superioară a domeniului de temperatură investigat ( $T_i = 594$  K, respectiv  $T_i = 625$  K), iar între energiile de activare există diferențe destul de mari.

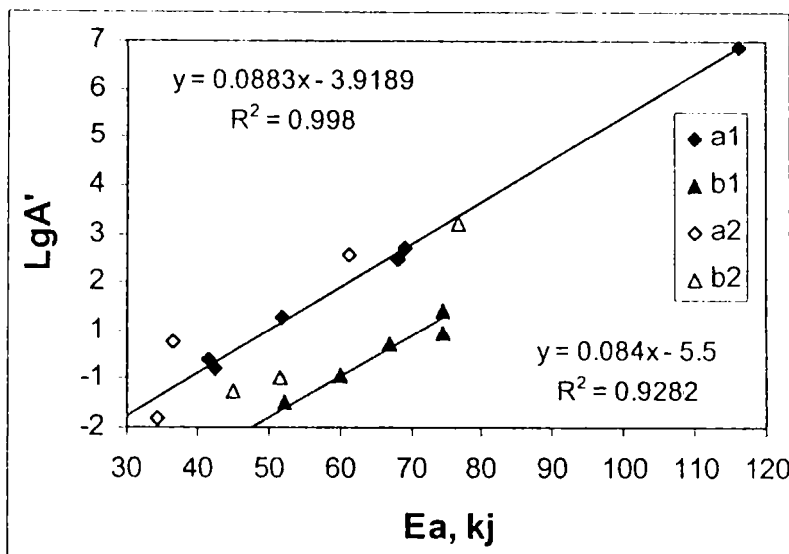


Figura 5.8. Reprezentarea grafică a  $\lg A'$  în funcție de valorile  $E_a$  a reacției de reducere cu CO calculate cu valorile  $r$  (a1-2), respectiv valorile  $r$  raportate la suprafețele specifice (b1-2): a1) A3, A1, A5, A2, A7, A10; a2) HPVM, A0, HPM; b1) A1, A3, A5, A2, A7; b2) A0, HPVM, HPM; (în ordinea crescătoare a  $E_a$  în fiecare serie)

O mențiune aparte trebuie făcută pentru HPVM la care se constată o anomalie în variația  $\ln r$  funcție de  $1/T$ . Între temperaturile de 553 K și 573 K apare o ruptură a dreptelor respective cu translatarea spre valori mai mici ale  $\ln r$  a segmentului dreptei corespunzător temperaturilor mai înalte. Fenomenul se observă în figura 5.9. Este cunoscut că în acest interval de temperatură

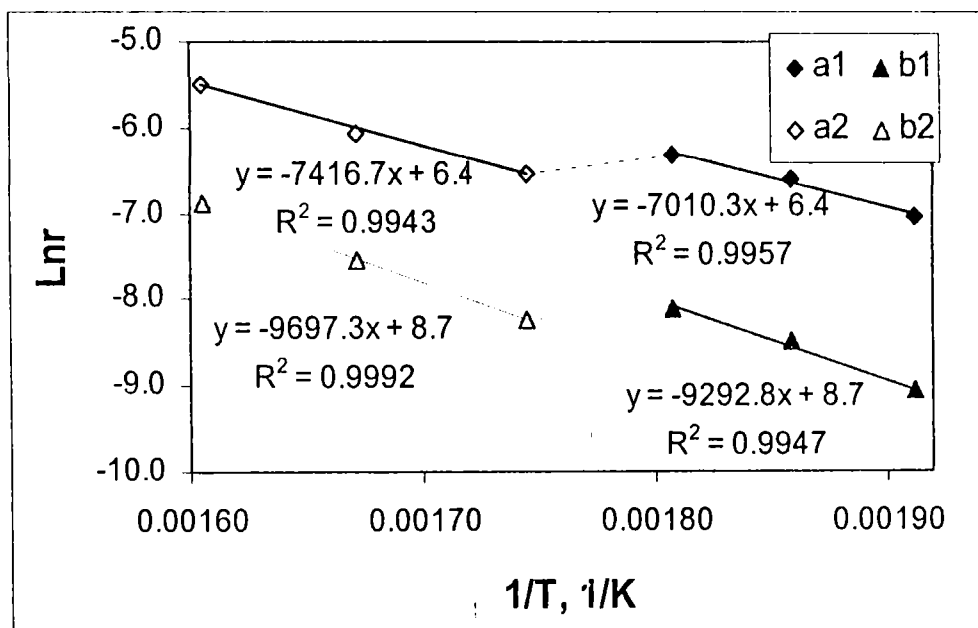


Figura 5.9. Reprezentarea grafică a relației (5.4) pentru calculul  $E_a$  a reacției de reoxidare cu oxigen a HPVM (a1-2 – vitezele de reacție fără raportarea la suprafețele specifice; b1-2 – vitezele de reacție raportate la suprafețele specifice).

HPVM suferă o modificare de structură. Trecerea la o structură mai stabilă, mai compactă cu o suprafață specifică mai mică poate produce acest fenomen. Pantele celor două segmente rezultate

Tabel 5.2. Parametrii cinetici ai reoxidării cu O<sub>2</sub> a heteropolicompușilor studiați (calculați pe baza relației  $\ln r = \ln A' - E/R \cdot 1/T$ , unde  $r = F(R)/t$ ): a) fără raportarea vitezelor de reacție la suprafețele specifice; b) cu raportarea vitezelor de reacție la suprafețele specifice.

HPC	Temperatura	a				b			
		r	Ea	A'	R <sup>2</sup>	r	Ea	A'	R <sup>2</sup>
	K	1/s	kJ/mol	1/s		g/s*mp	kJ/mol	1/s	
HPM	508	7.40E-05				9.25E-06			
	523	1.07E-04				1.51E-05			
	538	1.27E-04	45.3	3.5	0.9966	1.95E-05	60.6	16.9	0.9971
	553	1.73E-04				2.89E-05			
	573	2.51E-04				4.56E-05			
	623	5.50E-04				1.38E-04			
HPVM	523	8.82E-04				1.16E-04			
	538	1.34E-03	58.0	592.6	0.9943	2.02E-04	76.9	6166	0.9992
	553	1.82E-03				3.04E-04			
	573	1.46E-03				2.66E-04			
	598	2.35E-03	61.4	598.1	0.9957	5.22E-04	80.3	5885	0.9947
	623	4.14E-03				1.03E-03			
A0	523	3.04E-04				4.31E-06			
	573	7.19E-04	55.5	104.7	0.9781	1.18E-05	64.2	11	0.9802
	623	2.42E-03				4.75E-05			
A1	523	1.88E-03				2.49E-05			
	553	5.23E-03	55.2	724.3	0.9707	7.70E-05	62.7	55.4	0.9773
	573	6.01E-03				9.84E-05			
	623	1.57E-02				2.74E-04			
A2	523	9.375E-04				1.79E-05			
	553	2.727E-03	73.8	25565	0.9957	5.60E-05	80.3	2177	0.9957
	573	4.741E-03				1.05E-04			
	623	1.472E-02				3.55E-04			
A3	523	2.26E-03				2.86E-05			
	573	3.71E-03	39.0	16.8	0.9465	6.82E-05	56.4	12.09	0.9774
	623	9.75E-03				2.36E-04			
A5	523	1.56E-03				1.40E-05			
	553	2.18E-03	43.8	35.5	0.9816	2.21E-05	58.7	9.8	0.9831
	573	3.49E-03				4.08E-05			
	623	7.59E-03				1.17E-04			
A7	523	2.42E-03				1.07E-05			
	573	2.97E-02	137.5	1.40E+11	0.9961	1.60E-04	143.4	2.45E+10	0.9983
	623	4.04E-01				2.20E-03			
A8	523	4.10E-04				4.90E-06			
	573	1.88E-03	77.4	23600	0.9998	2.35E-05	79.1	424.2	0.9998
	623	7.25E-03				9.26E-05			

din reprezentarea grafică a  $\ln r$  în funcție de  $1/T$  sunt ușor diferite, deci avem două energii de activare, una pentru domeniul 523 – 553 K, iar cealaltă pentru domeniul 573 – 623 K, cu valori foarte apropiate. Reducerea  $V^{5+}$  la  $V^{4+}$  favorizează ieșirea vanadiului din UK și trecerea de la structura tetragonală la cea cubică la temperaturi mai joase. Rezultă că la temperaturi peste 553 K se vor reoxida probe cu o structură cubică cu o suprafață specifică mai mică. În mod logic constantele de viteză vor fi mai mici decât dacă structura ar fi rămas neschimbată, ceea ce explică datele experimentale.

Energiile aparente ale reacției de reoxidare calculate din vitezele de reacție pentru porțiunea lineară a curbelor  $F(R) = f(t)$ , respectiv  $\alpha = f(t)$  sunt extrem de apropiate. Valorile vitezelor de reacție ( $r = F(R)/t$ ), împreună cu ale  $E_a$  și termenului  $A'$  sunt date în tabelul 5.2.

Ordinea crescătoare în care se așează energiile aparente de activare a reacției de reoxidare calculate cu vitezele de reacție fără raportare la suprafața specifică, respectiv cu raportare la suprafața specifică, este:

$$A3 < A5 < HPM < A1 < A0 < HPVM < A2 < A8 < A7 \quad (5.12)$$

$$A3 < A5 < HPM < A1 < A0 < HPVM < A8 < A2 < A7 \quad (5.13)$$

După cum se observă singura deosebire constă în inversarea pozițiilor A2 cu A8.

Vitezele de reacție ale procesului de reoxidare pe porțiunea lineară a curbelor  $F(R) = f(t)$ , respectiv  $\alpha = f(t)$  sunt în general de 5 – 15 ori mai mari decât vitezele de reacție ale procesului de reducere cu CO, cu excepția A0 unde diferența este mai mică. Rezultă că procesul catalitic trebuie condus în domeniul de viteze de reoxidare superioare celor de reducere ca să se evite reducerea avansată a catalizatorilor și astfel să se preîntâmpine dezactivarea catalizatorilor.

Compararea valorilor vitezelor de reacție ale procesului de reoxidare ( $r = \alpha/t$ ) oferă câteva informații utile. Astfel din figura 5.10 se poate observa că HPM are viteze de reacție mult superioare HPVM la toate temperaturile. Influența contracationilor nu este însă foarte clară. Cei doi acizi au vitezele de reacție mai mari decât sărurile lor, sărurile de cesiu au vitezele de reacție mai mari decât cele de amoniu (deși energiile lor de activare sunt mai mari), sarea de amoniu și potasiu are viteza de reoxidare mai mare decât sărurile de amoniu și cesiu.

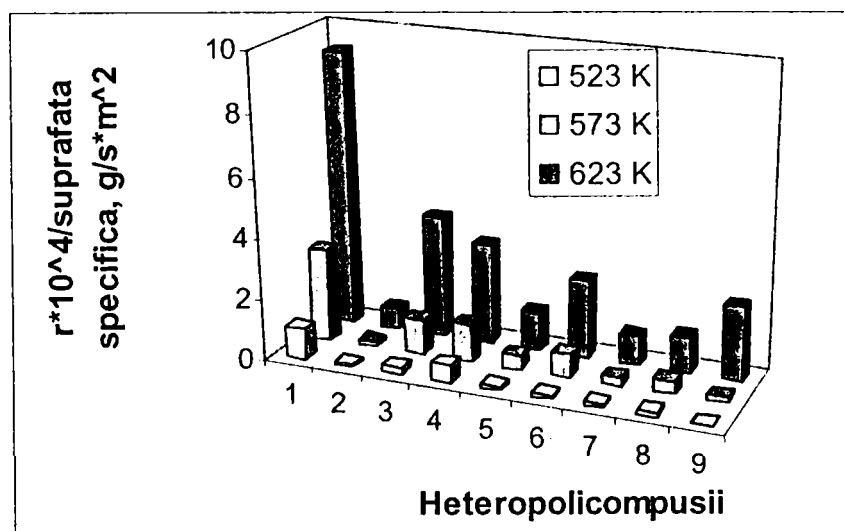


Figura 5.10. Vitezele de reacție ale reoxidării cu oxigen (calculate cu relația  $r = \alpha/t$  și raportate la suprafețele specifice) în funcție de temperatură, pentru: 1. HPM; 2. A0; 3. A8; 4. HPVM; 5. A1; 6. A2; 7. A3; 8. A5; 9. A7.

Dacă influența pozitivă asupra reoxidării a  $\text{Cs}^+$  comparativ cu  $\text{NH}_4^+$  este evidentă, influența cuplurilor de contracationi  $\text{NH}_4^+ - \text{K}^+$  și  $\text{NH}_4^+ - \text{Cs}^+$  nu este clară.

Reprezentarea grafică a relației (5.11) pune în evidență existența unui efect de compensare, prezentat în figura 5.11. Temperaturile izocinetice calculate pe baza relațiilor de linearitate între  $\lg A'$  și  $E_a$  au valorile de 542 K, respectiv 587 K. Este mai credibilă prima valoare, deoarece împărțirea constantelor de viteză cu suprafețele specifice introduce o eroare în plus în determinarea  $E_a$  și  $A'$ , dată fiind o oarecare incertitudine în măsurarea suprafețelor specifice.

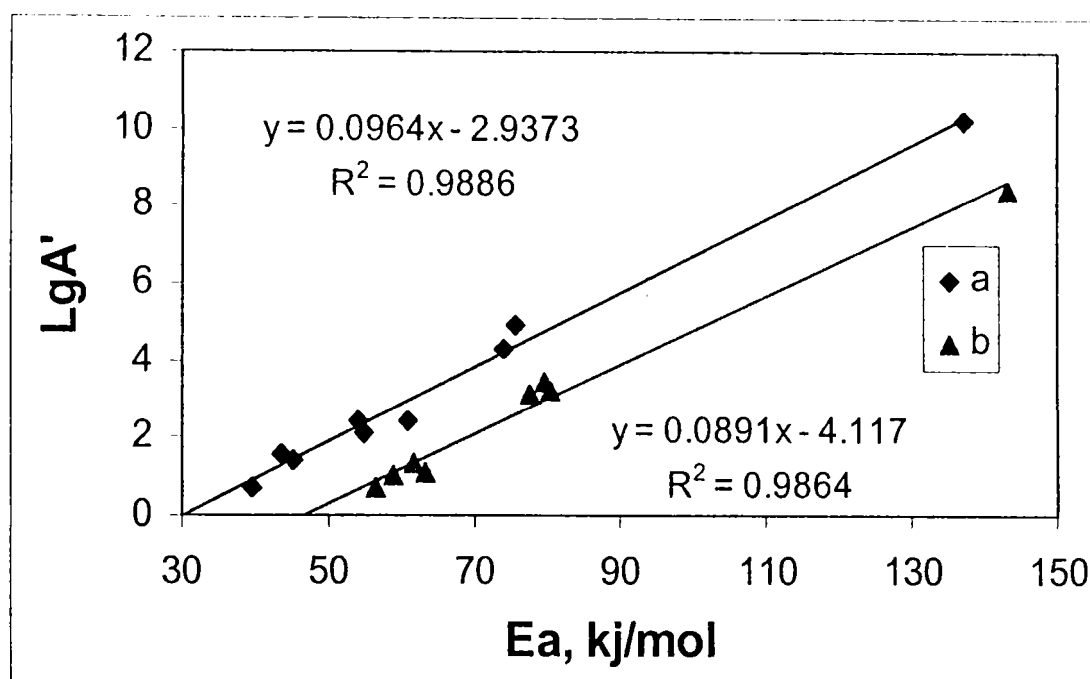


Figura 5.11. Reprezentarea grafică a  $\lg A'$  în funcție de valorile  $E_a$  a reacției de reoxidare: a)  $E_a$  calculate cu vitezele de reoxidare fără raportare la suprafețele specifice; b)  $E_a$  calculate cu vitezele de reoxidare împărțite la suprafețele specifice, pentru heteropolicompușii din tab. 5.2

Această valoare se situează în prima parte a domeniului de temperatură investigat, iar între valorile energiilor de activare există diferențe mari, deci efectul de compensare este probabil real. Unii autori susțin că peste temperatura izocinetică reacțiile mai rapide au energii de activare mai mari [8] sau că centrii activi de joasă energie (cu energie de activare mare) dacă sunt mai numeroși imprimă genul de comportare observat la sărurile de cesiu [10].

Dacă cele două reacții, de reducere cu  $\text{CO}$  și de reoxidare cu  $\text{O}_2$  sunt de același tip, în acest caz de tip "suprafață", între vitezele de reacție ale celor două reacții pentru toți catalizatorii trebuie să existe o corelare liniară, conform celor expuse în capitolul 3.7.5. Din figura 5.12 se observă că la 523 K punctele se așează pe o dreaptă, cu excepția celor corespunzătoare catalizatorilor HPM și A0, iar la 573 K punctele corespunzătoare HPM și A0 se distanțează mai mult de celelalte. Probabil această corelare liniară a vitezelor de reacție este valabilă pentru compuși foarte asemănători, de exemplu toți catalizatorii care conțin polianionul  $[\text{PVM}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ .



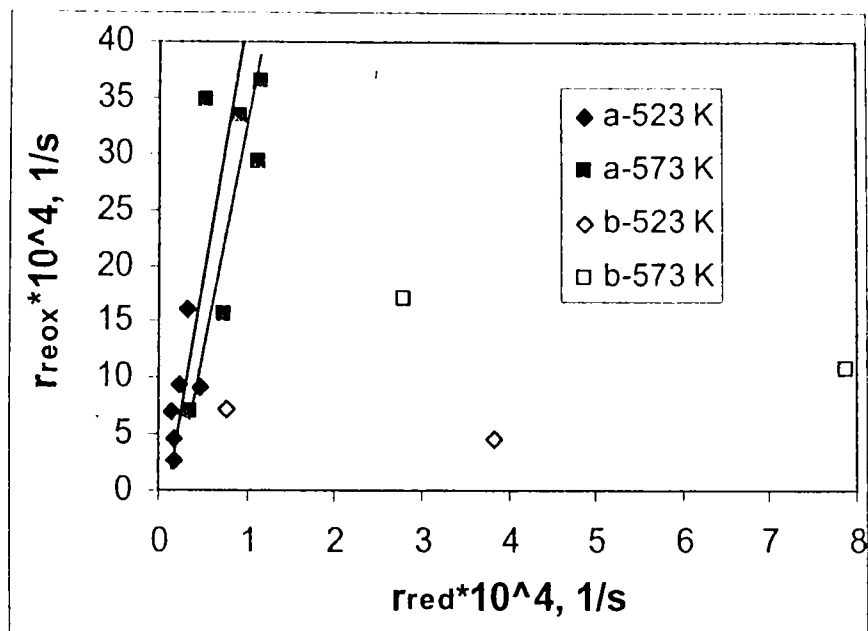


Figura 5.12. Reprezentarea grafică a vitezelor de reacție ale reoxidării cu oxigen a heteropolimerilor reduși cu CO: a) HPVM; A1; A2; A3; A5; A7; b) HPM; A0.

Rezultă că valorile energiilor aparente de activare obținute prin metoda UV – Vis(DRS) sunt afectate puțin de modul de exprimare al vitezei de reacție și pot fi utilizate pentru evaluarea capacităților redox ale heteropolimerilor studiați. În schimb, valorile vitezelor de reacție care pot fi utilizate pentru aprecierea capacității redox sunt cele calculate cu relația  $r = \alpha/t$  după raportarea la suprafața specifică, cu mențiunea valabilității comparării acestora numai în cadrul unui grup de heteropolimeri cu același tip de polianion. O explicație probabilă pentru această ultimă limitare este dată de modul specific în care se comportă cationii componenți, de exemplu vanadiul care acționează ca un rezervor de electroni sau ca un releu de transfer de electroni, și astfel creează impresia falsă a avansării mai lente a reducerii suprafeței heteropolimerilor care-l conțin.

### 5.3 Studiul oxidării izobutiraldehidei prin tehnica reacției în pulsuri

Studiul oxidării IBAL pe HPC a fost făcut în principal prin tehnica reacției în pulsuri – TRP. Echipamentul de laborator utilizat este descris în [14] și în cap.4.8. Din cauza numărului mare de produși de reacție, cu proprietăți foarte diferite, pentru analiza lor cantitativă a fost nevoie de testarea fiecărui catalizator pe cele două instalații (una cu GC dotat cu detector de conductivitate termică, cealaltă cu GC dotat cu detector de ionizare în flacără) în condiții similare [15].

Gaz-cromatograful cu catarometru a fost prevăzut cu o coloană cu umplutură cu caracteristicile:  $\Phi_{int} = 4$  mm, lungime = 3 m, umplutura PORAPAK Q 80-100 mesh. Gazul purtător a fost Ar, cu debitul de cca. 32-35 cm<sup>3</sup>/min și temperatura de 180° C. În aceste condiții au fost separați următorii produși de reacție: oxid de carbon – CO, dioxid de carbon – CO<sub>2</sub>, apa – H<sub>2</sub>O, formaldehida – FAL, propenă– PPE, acetona – ACT, acidul acetic – AAC, izobutiraldehida – IBAL, metacroleina – MTA, acizii izobutiric – AIBU și metacrilic – AMA împreună.

Gaz – cromatograful cu două detectoare FID a fost prevăzut cu o coloană cu caracteristicile:  $\Phi_{int} = 4$  mm, lungimea = 2 m, umplutura CROMOSORB WAW / 15 % CARBOWAX 20 M + 1,5 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 80 – 100 mesh. Gazul purtător a fost N<sub>2</sub> cu debitul de 32 – 35 cm<sup>3</sup>/min. Separarea s-a făcut cu programare de temperatură de la 60° C la 200° C, cu viteza de încălzire de 30° C/min. În aceste condiții s-au separat acidul izobutiric-AIBU și acidul metacrilic-AMA. Semnalul detectoarelor a fost înregistrat și prelucrat cu un integrator tip Thermo Separation Products – SP4400.

Catalizatorii au fost calcinați timp de 4 h la temperaturile de testare într-un cuptor electric cu mufă, în atmosferă statică de aer, apoi au fost fasonați prin presare. Tabletele de formă cilindrică au fost sfărâmate și prin sortare a fost sortată fracțiunea cu dimensiunile cuprinse între 0.09-0.25 mm.

În microreactor s-au introdus 500 mg de catalizator, pe un strat de cuarț cu dimensiunea granulelor de 0.25-0.5 mm după care microreactorul a fost umplut cu granule de cuarț de dimensiunea menționată anterior. Înainte de fiecare experiment catalizatorul a fost încălzit la temperatura de testare, cca. 2 h, în curent de gaz purtător.

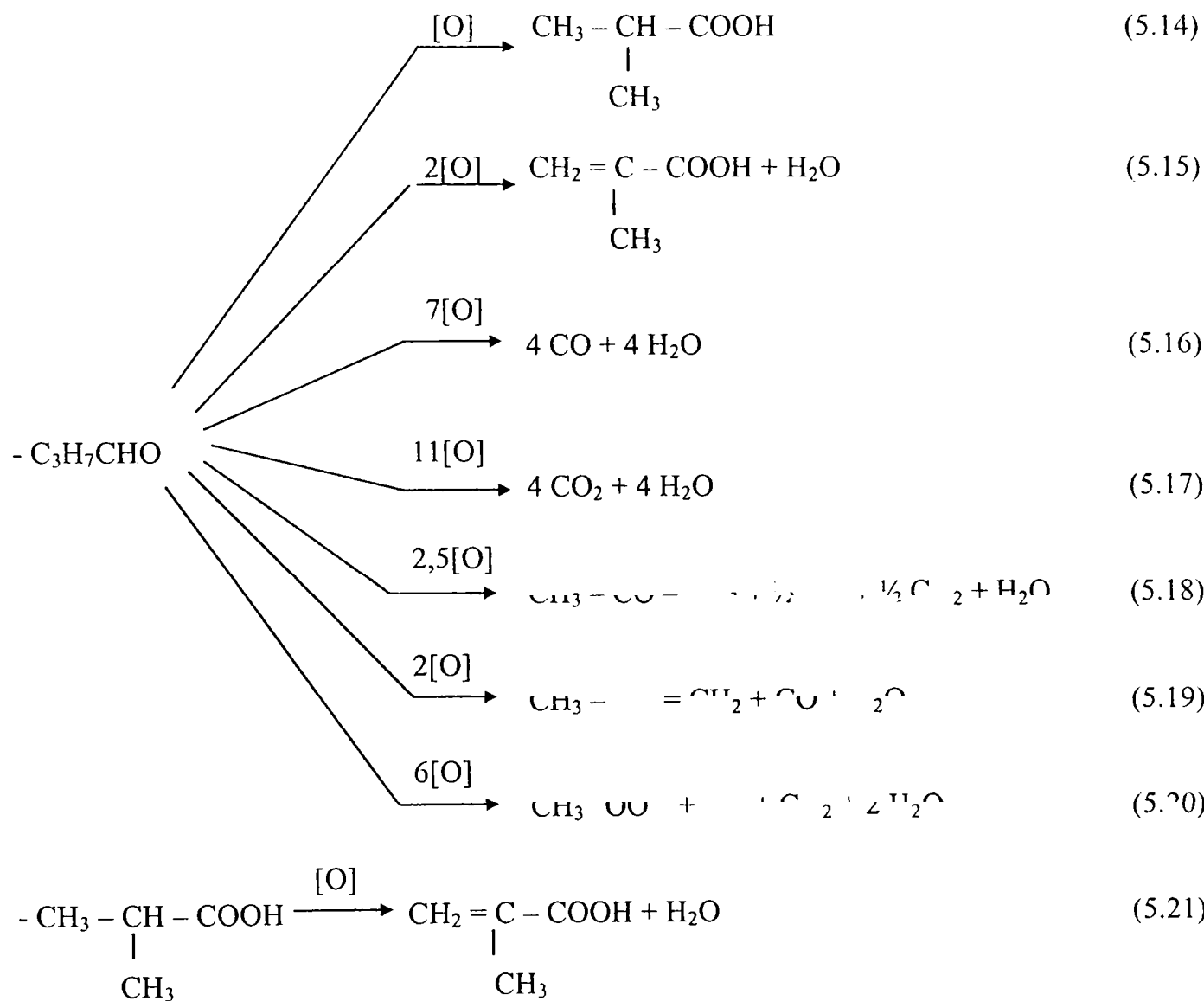
Testarea activității catalitice a constat din injectarea a 6 pulsuri de IBAL de câte 5 μl fiecare și analiza gaz-cromatografică a produșilor de reacție după fiecare puls. În continuare catalizatorul a fost reoxidat cu aer, în flux continuu la temperatura de testare respectivă, până când analiza aerului la ieșire din microreactor a indicat absența CO și CO<sub>2</sub>. Activitatea catalitică a catalizatorului reoxidat a fost testată prin injectarea a 3-6 pulsuri de IBAL în aceleași condiții ca la începutul experimentului.

Temperaturile la care s-au efectuat testele de activitate catalitică au fost de 523, 553, 573 K pentru toți compușii studiați și în plus, 663 K pentru HPM. Aceste temperaturi au fost alese astfel ca vitezele de reacție să fie suficient de mari, iar diferența între ele să fie apreciabilă pentru a se asigura variații măsurabile cu o acuratețe bună. Alt argument în favoarea temperaturilor alese este stabilitatea termică și prezervarea structurii Keggin a HPC la aceste temperaturi, așa cum arată analizele termogravimetrice (cap.4.3), IR (cap.4.4) și difractometrice (cap.4.6).

Interpretarea cromatogramelor pentru fiecare puls de reactant (identificarea produșilor de reacție și determinarea lor cantitativă) s-a făcut pe baza timpilor de retenție și curbelor de calibrare pentru toate picurile din cromatogramă. Timpii de retenție au fost determinați experimental pentru principalii produși de reacție ai oxidării IBAL indicați în literatură [16-18],

după care s-a procedat la confruntarea lor cu timpii de retenție din cromatogramele pulsurilor de reactant. După identificarea corespondenței fiecărui pic cu un produs de reacție, pe baza curbelor de calibrare, s-au calculat cantitățile corespunzătoare în μmoli.

Calculul cantității de IBAL reacționată și al consumului de oxigen din rețeaua catalizatorilor s-a făcut pe baza următorului set de ecuații:



Relația de calcul a IBAL transformat conform reacțiilor de mai sus este:

$$\text{IBAL}_{(r)} = (\text{CO} + \text{CO}_2 - \text{PPE} - \text{ACT} - 2 \text{AAC})/4 + \text{AIBU} + \text{AMA} + \text{PPE} + \text{ACT} + \text{AAC} \quad (5.22)$$

Diferența între cantitatea de IBAL introdusă și cantitatea de IBAL reacționată este IBAL adsorbită, rămasă pe catalizator și care blochează o parte din centrii activi:

$$\text{IBAL}_{(ads)} = \text{IBAL}_{(int)} - \text{IBAL}_{(r)} \quad (5.23)$$

Aceasta,  $IBAL_{ads}$ , înglobează și producții de reacție readsorbiți puternic pe catalizator, care nu se desorb la temperatura de reacție.

Consumul de oxigen din rețeaua catalizatorului se calculează cu relația :

$$O_{(r)} = 1,75(CO - PPE - 0,5 ACT - AAC) + 2,75(CO_2 - 0,5 ACT - AAC) + AIBU + 2 AMA + PPE + 2,5 ACT + 6 AAC \quad (5.24)$$

Cantitatea de apă rezultată din reacție se poate calcula cu relația:

$$H_2O_{(r)} = AMA + CO + CO_2 \quad (5.25)$$

Conversia IBAL, selectivitățile față de AMA, AIBU, oxizi de carbon, etc. se calculează cu relațiile (2.1), respectiv (2.2) prezentate în capitolul 2.

Gradul de reducere al catalizatorilor a fost calculat cu relația:

$$\alpha_i = \frac{\sum O_{r(i)}}{2n} \quad (5.26)$$

unde  $O_{r(i)}$  este numărul de microatomi – gram oxigen scos din rețeaua catalizatorului în urma reacțiilor în timpul pulsului  $i$ ,  $\sum O_{r(i)}$  este cantitatea totală de oxigen scos din catalizator până la pulsul  $i$  inclusiv, iar  $n$  este numărul de micromoli din heteropolicompușul respectiv care se află în 500 mg de probă. Acest număr se înmulțește cu 2 deoarece în literatură, în urma unor studii de reducere cu  $H_2$  și diverse substanțe organice, s-a ajuns la concluzia că la o reducere de peste 4 e<sup>-</sup>/U.K. devine reactiv și  $O_t$  [11,12], iar la o reducere de peste 5 e<sup>-</sup>/UK procesul de reducere devine ireversibil [20], deci maxim doi atomi de oxigen de tip  $O_b$  din fiecare U.K. pot participa la ciclul redox reversibil. Curbele experimentale  $\alpha = f(\text{număr ordine puls})$  sunt prezentate în figura 5.13.

Determinarea valorii maxime a gradului de reducere reversibilă la un număr infinit de pulsuri s-a făcut prin fitarea curbelor de reducere  $O_{r(i)} = f(\text{număr puls})$  cu relația (5.3), unde  $y$  este  $O_{r(i)}$ ,  $x$  este numărul de pulsuri,  $y_0$  este valoarea  $O_{r(i)}$  pentru  $x \rightarrow \infty$ , iar  $A$  și  $t$  sunt coeficienți constanți la care coeficientul de corelare are valoarea maximă.

Din tabelul 5.3 se observă că numărul de atomi-gram de oxigen disponibil calculați considerând o reducere de 4 e<sup>-</sup>/U.K. este confirmat în 5 din cele 10 cazuri de valorile obținute pentru  $y_0$  prin fitarea curbelor experimentale la temperatura de 573 K, iar în celelalte cinci cazuri valorile obținute sunt cu 20 – 30 % mai mari sau mai mici.

În același tabel 5.3 sunt date gradele de reducere atinse la 573 K după 6 pulsuri. Analiza acestor valori ca și a curbelor din figura 5.11 certifică mobilitatea mai mare a oxigenului din HPVM și compușii săi în comparație cu HPM și compușii lui. Concordanța între cantitatea de oxigen disponibil pentru oxidare la 573 K calculată prin fitarea curbelor experimentale și cea stabilită pe baza ipotezei reducerii cu 4 e<sup>-</sup>/U.K. iese mai bine în evidență în figura 5.14. Se observă că abaterile de la curba “a” se distribuie de o parte și de alta ceea ce ar putea să însemne că se datorează unor erori experimentale.

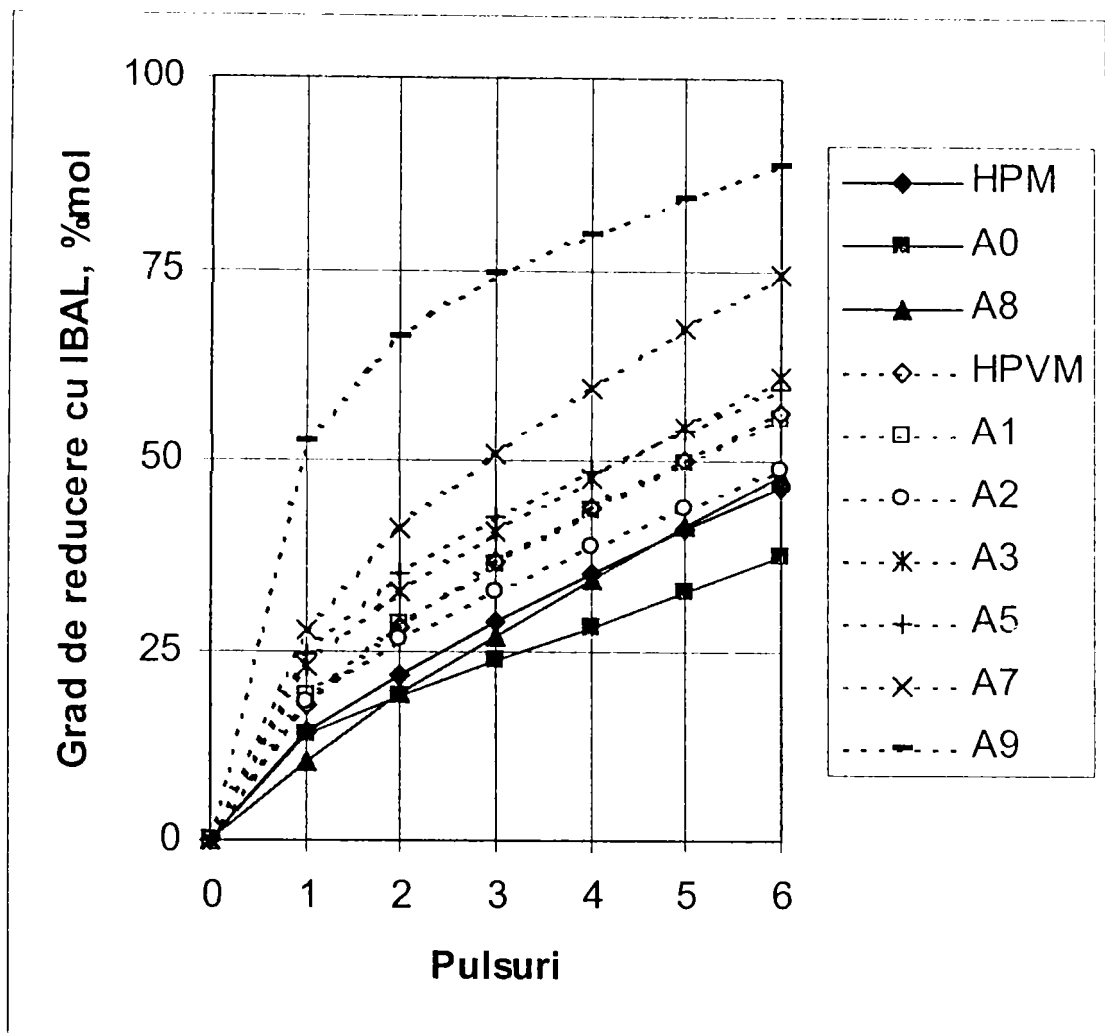


Figura 5.13. Curbele reducerii cu IBAL ale unor HPC (la temperatura de 573 K).

TABEL 5.3. Gradul de reducere al unor HPC după 6 pulsuri de IBAL la 573 K și cantitățile de oxigen disponibil: a) 20/UK; b) y0 din relația 5.3

Formula moleculară	Simbol probă	a	b	ALFA
		microat.gr.	microat.gr.	% mol
H3PM	HPM	486	503	46.4
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PM	A0	500	647	36.8
Cs <sub>3</sub> PM	A1	516	505	55.6
H <sub>4</sub> PVM	HPVM	496	470	56.3
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> HPVM	A1	516	505	55.6
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> KHPV	A2	517	419	48.8
(NH <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> 5CsH <sub>1</sub> 5PVM	a3	484	594	61.2
(NH <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> 5CsH <sub>1</sub> 5PVM	A5	480	391	59.5
Cs <sub>3</sub> HPVM	A7	421	464	78.8
Cs <sub>4</sub> HPVM	A9	404	409	94.0

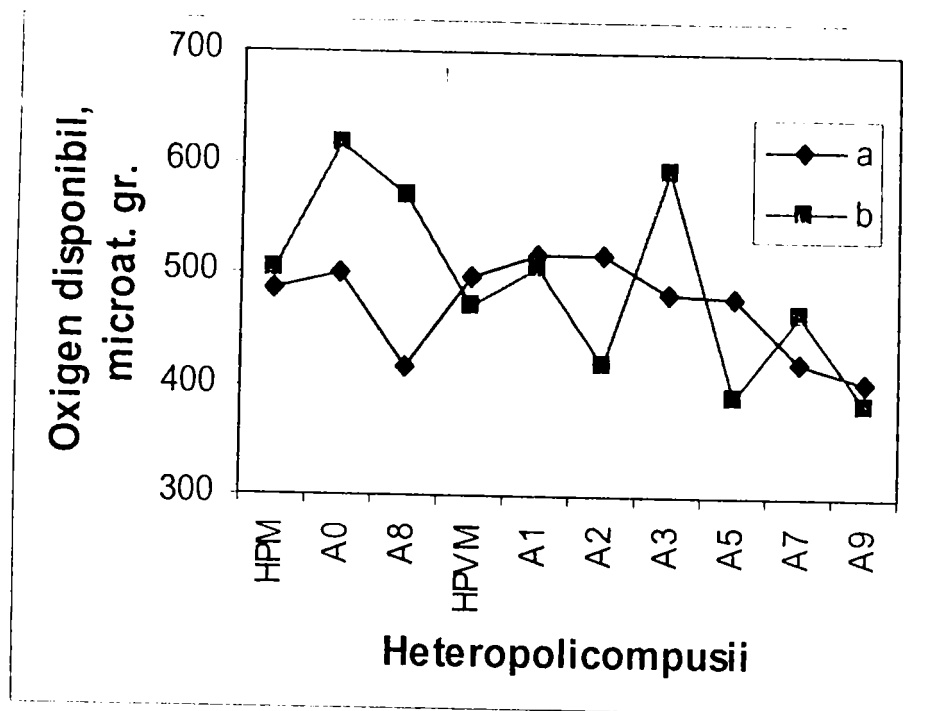


Figura 5.14. Variația cantității de oxigen disponibil la oxidarea IBAL la 573 K: a)  $y_0$  din relația 5.3; b) 2 O/U.K.

Mobilitatea oxigenului din rețeaua catalizatorilor poate fi apreciată prin analiza cinetică a curbelor de reducere  $\alpha = f(t)$ . În acest scop este necesară transformarea curbelor  $\alpha = f(\text{număr de ordine puls})$  în curbe  $\alpha = f(t)$ . Durata unui puls s-a calculat pe baza următoarelor considerații:

- cantitatea de IBAL introdusă real este de 5,5  $\mu\text{l/puls}$ ;
- IBAL conține cca. 1 %  $\text{H}_2\text{O}$
- densitatea IBAL = 0,79  $\text{g/cm}^3$
- masa molară a IBAL = 72,1

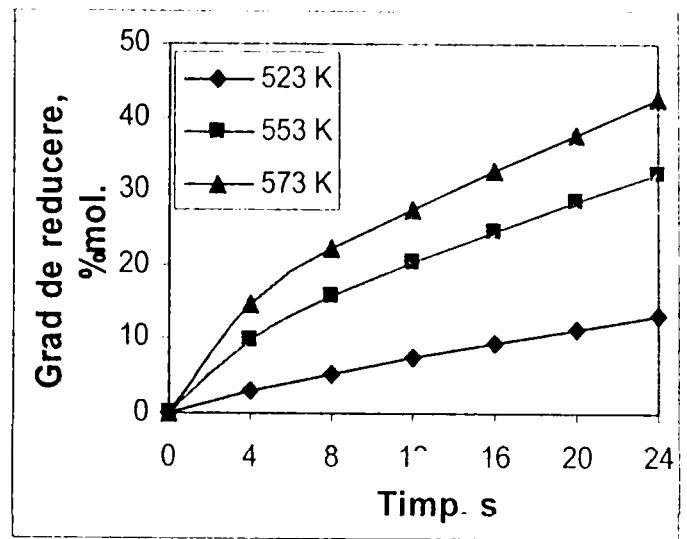
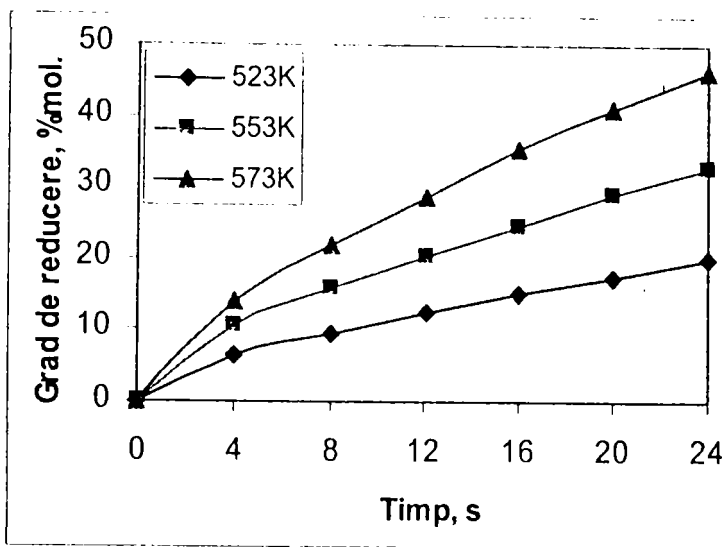
Rezultă că un puls conține 59  $\mu\text{moli}$  de IBAL.

Durata pulsului în condiții normale de temperatură și presiune este:

$$t_p = \frac{V_{\text{IBAL}(g)}}{Q_{g.p}} = \frac{59 \cdot 10^{-3} \cdot 22,4}{33,3/60} = 2,38s \quad (5.27)$$

unde:  $V_{\text{IBAL}(g)}$  este volumul IBAL în stare gazoasă;  $Q_{g.p.}$  este debitul de gaz purtător ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ). La temperaturile de testare de 523, 553 și 573 K și o presiune de cca. 1,20 ata pe microreactor se obțin următoarele durate ale pulsurilor:  $t_{p523} = 3,8$  s;  $t_{p553} = 4,02$  s;  $t_{p573} = 4,16$  s.

Pentru simplificarea calculului s-a considerat o durată medie a pulsurilor de 4 s. Se obțin astfel curbe de genul celor prezentate în figura 5.14 a,b.



a)

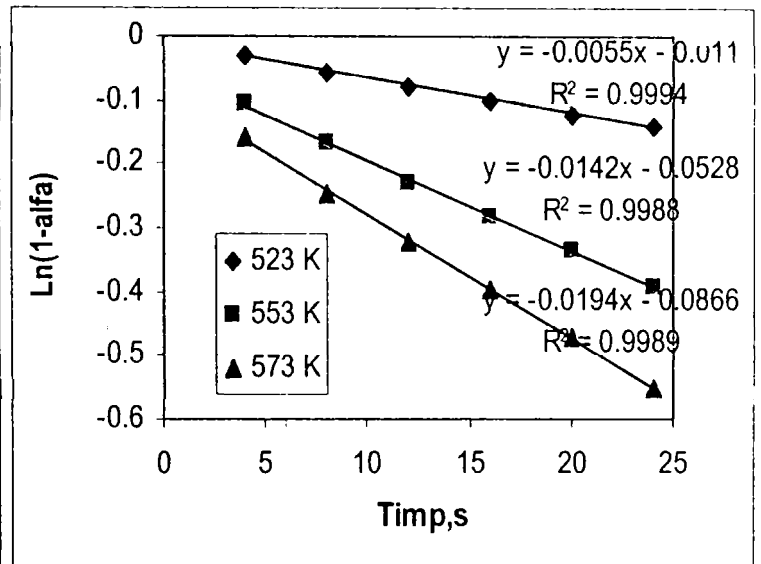
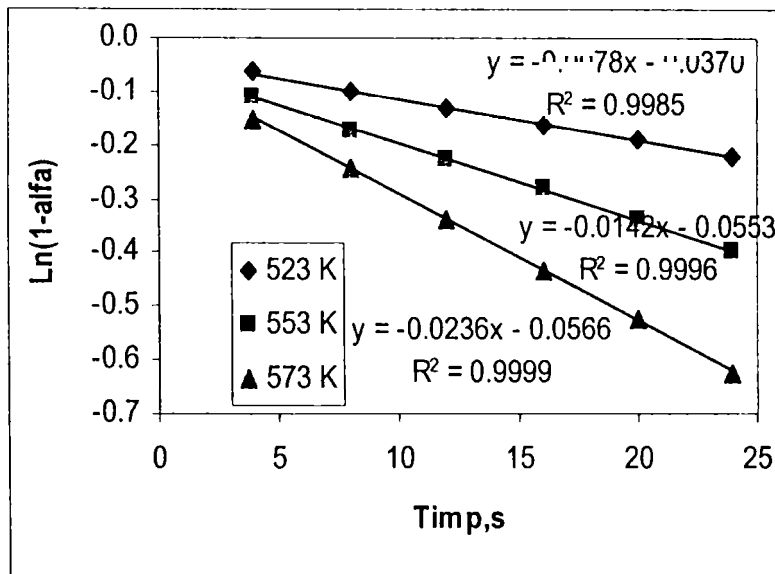
b)

Figura 5.14 a,b. Variația gradului de reducere al HPC la oxidarea IBAL în funcție de temperatură și timp: a) HPM proaspăt; b) HPM reoxidat.

O fitare foarte bună a datelor la aplicarea unor modele cinetice s-a obținut cu relația:

$$\ln(1 - \alpha) = -kt, \quad (5.28)$$

model tip “ordin de reacție” ( în acest caz ordin de reacție 1), în care  $\alpha$  este gradul de reducere corespunzător fiecărui puls (%mol),  $t$  este durata cumulată a pulsurilor pentru o anumită valoare a  $\alpha$  ( s ),  $k$  este constanta de viteză. Se obțin drepte de genul celor prezentate în figura 5.15 a,b.



a)

b)

Figura 5.15 a,b. Reprezentarea grafică a relației  $\ln(1 - \alpha) = -kt$ : a) HPM proaspăt; b) HPM reoxidat

Se observă că prin punctele corespunzătoare fiecărui puls trec drepte de regresie cu coeficienți de corelare de peste 0,99. Panta acestor drepte este constanta de viteză,  $k$ . Cu ajutorul ecuației lui Arrhenius s-au calculat energiile aparente de activare și factorii preexponențiali.

Valorile parametrilor cinetici ai reducerii catalizatorilor cu IBAL determinate astfel sunt prezentate în tabelul 5.4.

**Tabel 5.4. Parametrii cinetici ai reducerii cu IBAL a heteropolicompușilor studiați**

Simbol probă	Tempe- ratura	$k \cdot 10^3$	$E_a$	A	$R^2$	$k \cdot 10^3$	$E_a$	A	$R^2$
	K	mol/s	kJ/mol	1/s		mol/s	kJ/mol	1/s	
HPM	523	7,76	54,4	$2,2 \cdot 10^3$	0,9927	5,50	63,8	$1,4 \cdot 10^4$	0,9720
	553	14,24				14,20			
	573	23,56				19,39			
HPVM	523	6,34	79,5	$6,0 \cdot 10^5$	0,9994	5,80	76,7	$3,0 \cdot 10^5$	0,9906
	553	17,70				17,10			
	573	31,30				26,60			
A0	523	8,70	29,7	8,1	0,9630	10,10	54,1	$2,6 \cdot 10^3$	0,9554
	553	11,50				16,50			
	573	16,10				31,10			
A1	523	8,50	62,9	$1,7 \cdot 10^4$	0,9995	-	-	-	-
	553	19,10				-			
	573	30,00				-			
A2	523	6,50	63,1	$1,4 \cdot 10^4$	0,9849	-	-	-	-
	553	16,20				-			
	573	22,60				-			
A3	523	7,10	79,1	$6,2 \cdot 10^5$	0,9848	-	-	-	-
	553	22,51				-			
	573	33,90				-			
A5	523	5,45	87,5	$3,3 \cdot 10^6$	0,9846	-	-	-	-
	553	19,27				-			
	573	30,56				-			
A7	523	12,01	75,6	$4,4 \cdot 10^5$	0,9962	-	-	-	-
	553	28,68				-			
	573	55,70				-			
A8	523	5,80	74,6	$1,4 \cdot 10^4$	0,9448	9,40	55,1	$2,82 \cdot 10^3$	0,9066
	553	11,00				14,10			
	573	27,10				29,90			
A9	523	6,74	121,3	$8,63 \cdot 10^9$	0,9735	3,70	100,4	$4,38 \cdot 10^7$	0,9995
	553	17,60				13,50			
	573	85,90				27,80			

Valori asemănătoare ale parametrilor cinetici se obțin și prin utilizarea relației:

$$\alpha = kt \quad (5.29)$$

care corespunde mecanismului de reacție de tip “deplasarea interfeței de reacție” și presupune un ordin de reacție 0. Această tratare a datelor experimentale duce în general la coeficienți de corelare mai mici, în special la temperatura de 573 K. Modelul cinetic al ordinului de reacție  $n=1$  rezultă și din relația (5.1) dacă  $r$  se înlocuiește cu expresia  $d\theta/dt$ , iar  $P_{HC}$  cu  $P_{IBAL}$ :

$$d\theta/dt = k \cdot P_{IBAL} \cdot (1-\theta), \quad (5.30)$$

și se fac operațiile matematice de separare a variabilelor și integrare a relației astfel obținute:



$$-\ln(1-\theta) = k \cdot P_{IBAL} \cdot t, \quad (5.31)$$

unde  $P_{IBAL}$  este constantă, deci:

$$\ln(1-\theta) = -k \cdot t, \quad (5.32)$$

practic identică cu relația (5.28).

Gradul de reducere al probelor în domeniul cinetic studiat variază între limitele prezentate în tabelul 5.5.

Tabelul 5.5. Valorile limită ale gradului de reducere a probelor pe domeniul de studiu al cineticii reducerii reversibile la temperaturile de 523 și 573 K ( în general după pulsurile 1, respectiv 6).

Simbol probă	Gradul de reducere, $\alpha$ , % mol( $\alpha_{523} / \alpha_{573}$ )	
	Pulsul 1	Pulsul 6
HPM	6/14	20/46
A0	10*/12	22/37
A8	2,5/9	13/47
HPVM	4/18	15/56
A1	13*/18	24/56
A2	9*/21	18/33
A3	8/22	20/61
A5	4/24	14/59
A7	23*/30	37/71**
A9	48*/69*	53/89*

Observații: \* valoare a gradului de reducere după pulsul 2; \*\* valoare a gradului de reducere după pulsul 5

Rezultă din tabel că pentru A9 parametrii cinetici s-au determinat pe un domeniu de grade de reducere foarte mari în comparație cu majoritatea probelor, iar A7 se află într-o situație intermediară între A9 și celelalte probe din acest punct de vedere. Din acest motiv valorile parametrilor cinetici ai A9 și A7 calculate astfel nu pot fi utilizate pentru compararea mobilității oxigenului.

În scopul unei comparații a parametrilor cinetici pentru a obține o scară a mobilității oxigenului pe această bază, parametrii cinetici ai A7 și A9 au fost calculați cu ecuația (5.30) între punctul de coordonate (0,0) și punctul cu coordonatele (timp, grad de reducere) corespunzătoare pulsului 1. Energia aparentă de activare obținută astfel pentru A9 este de 12,5 kJ/mol, iar pentru A7 este de 27,5 kJ/mol. Aceste valori pot fi afectate de erori considerabile, dar nu mai mult de ( $\pm$ ) 30 %, așa cum rezultă din compararea  $E_a$  din tabelul 5.4 cu valorile  $E_a$  calculate ca mai sus (de exemplu pentru HPM,  $E_a = 40$  kJ/mol față de 54,4 kJ/mol; pentru HPVM,  $E_a = 79,7$  kJ/mol față de 79,5 kJ/mol; pentru A2,  $E_a = 54,6$  kJ/mol față de 63,1 kJ/mol; pentru A3,  $E_a = 57,7$  kJ/mol față de 79,1 kJ/mol; pentru A5,  $E_a = 89,1$  kJ/mol față de 87,5 kJ/mol; pentru A8,  $E_a = 61,2$  kJ/mol față de 74 kJ/mol). Așezarea heteropolicompușilor în ordinea descrescătoare a  $E_a$  (cu valorile din tabelul 5.4, iar pentru A7 și A9 cu valorile specificate mai sus) furnizează următoarea scară descrescătoare a mobilității oxigenului:

$$A9 < A7 < A0 < HPM < A1 \cong A2 < A8 < A3 \cong HPVM < A5 \quad (5.33)$$

Variația constantelor de viteză ale reducerii cu IBAL funcție de natura heteropolicompuzilor și temperatură este ilustrată în figura 5.16.

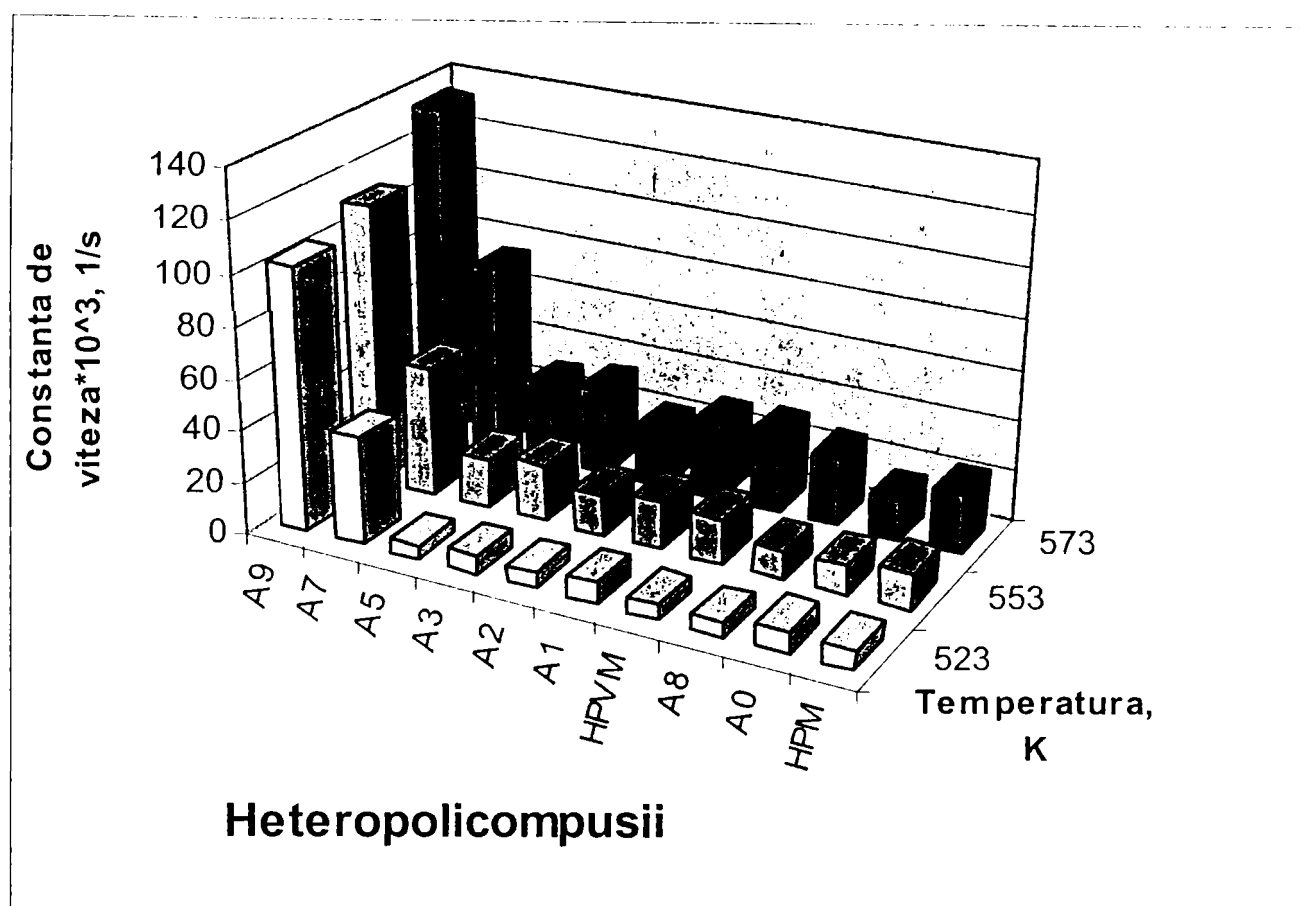


Figura 5.16. Variația vitezelor de reacție ale reducerii cu IBAL în funcție de natura heteropolicompuzilor și de temperatură

La temperatura de 573K ordinea descrescătoare a constantelor de viteză este următoarea:

$$A9 > A7 > A3 > A5 \cong A1 > HPVM > A2 > HPM > A8 \cong A0 \quad (5.34)$$

Se observă că la sfârșitul șirului se află sărurile HPM și HPM, iar la început grupul format din HPOS ale HPVM, în care cele mai mari constante de viteză se întâlnesc la sărurile de cesiu și, în mod deosebit, se remarcă valorile foarte mari ale constantelor de viteză pentru sarea neutră de cesiu a HPVM.

Această comportare a sărurilor de cesiu poate fi explicată prin influența  $Cs^+$  asupra structurii. Sarea monoacidă de Cs este cea mai stabilă sare, dar în același timp datorită mărimii cationului  $Cs^+$  distanțele în rețea între U.K. sunt mai mari decât la celelalte săruri. Sarea neutră de Cs are o structură cu defecte care generează instabilitatea structurii [22]. O explicație ar putea fi că distanțele mai mari între U.K. facilitează pătrunderea în volum a moleculelor polare (de exemplu acidul izobutiric format pe suprafață) iar defectele rețelei creează oportunități suplimentare. Pătrunderea în volum a moleculelor polare beneficiază și de posibilitatea de acomodare a structurii la moleculele respective [23]. O altă explicație mai simplă ar fi că din

cauza instabilității rețelei oxigenul este cedat mai ușor, ceea ce este mai plauzibil. Aspectele menționate duc la valorile mari ale constantelor de viteză comparativ cu ceilalți heteropolicompuși.

Între vitezele de reacție ale reducerii cu IBAL și cele ale reducerii cu CO pentru temperaturile de reacție utilizate corelarea este foarte slabă, deci reacțiile nu sunt de același tip.

Ordinea în șirul  $E_a$  nu corespunde cu cea din șirul constantelor de viteză decât pentru A7 și A9, probabil din cauza complexității proceselor care au loc la reducerea cu IBAL. Procesul poate fi mai bine caracterizat de relația de linearitate observată între  $E_a$  și  $\lg A'$ , așa cum se poate observa în figura 5.17.

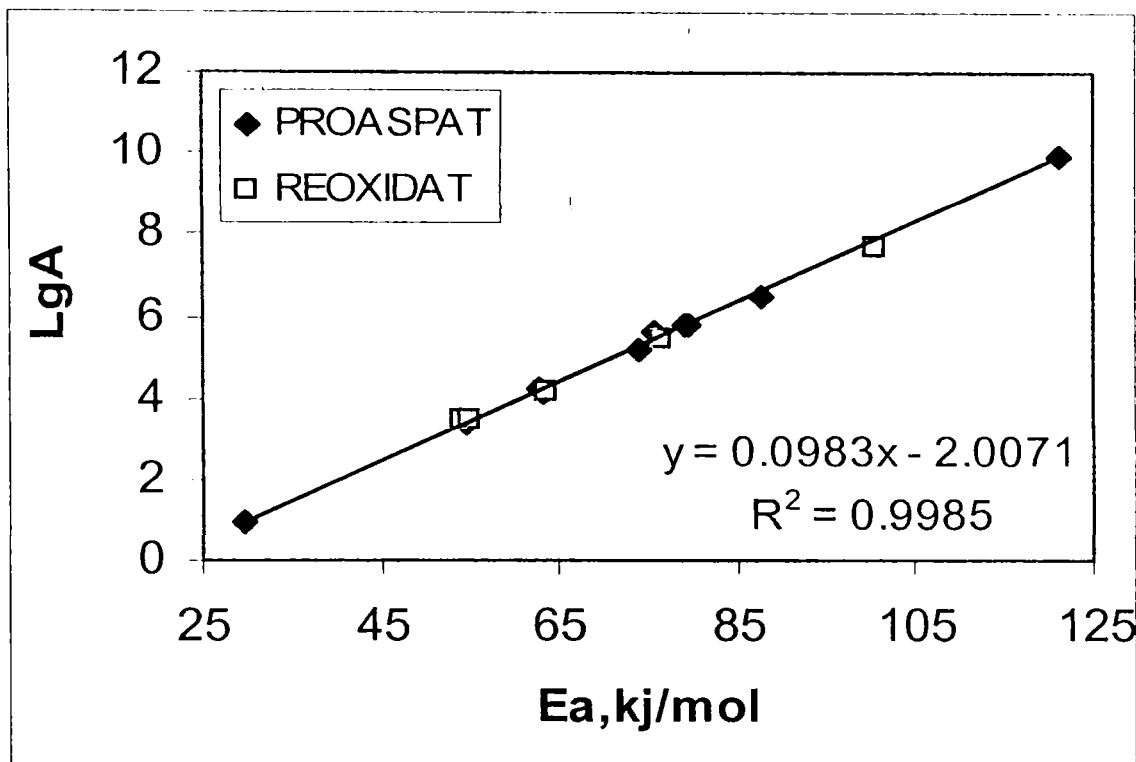
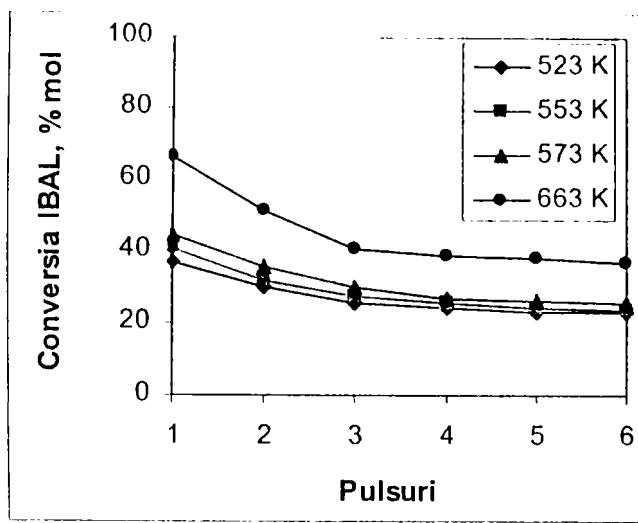


Figura 5.17. Reprezentarea grafică a  $\lg A'$  funcție de  $E_a$  cu valorile din tabelul 5.4

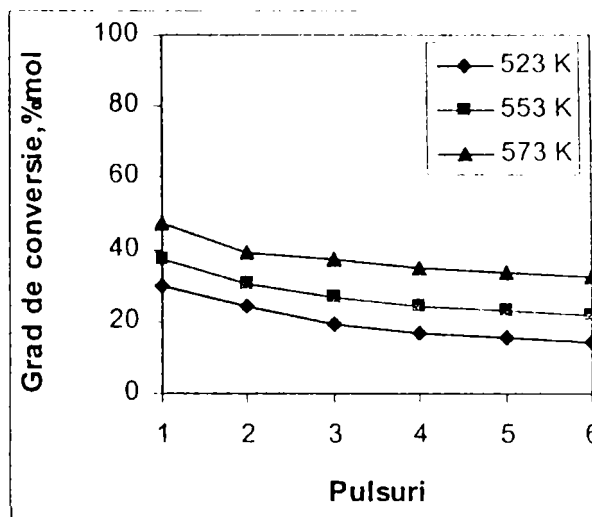
Calculul temperaturii izocinetice duce la valoarea de 531,6 K, apropiată de limita minimă a domeniului de determinări cinetice (523 K).

În decursul reducerii catalizatorilor cantitatea de IBAL transformată variază cu natura heteropolicompușilor, temperatura și numărul de pulsuri.

Reprezentarea grafică a conversiei IBAL (calculată cu relația (2.1) din cap.2 în care în locul  $n_i$ , respectiv  $n_j$  se utilizează ariile picurilor cromatografice corespunzătoare numărului de moli introduși, respectiv diferența între aria corespunzătoare  $n_j$  și aria IBAL nereacționată pentru fiecare puls de reactant) funcție de numărul de ordine al pulsului respectiv, începând cu pulsul 1, furnizează curbe de genul celor prezentate în figura 5.18, la care se observă o creștere substanțială cu temperatura.



a)



b)

Figura 5.18 a,b. Variația conversiei IBAL funcție de numărul de ordine al pulsurilor de reactant la temperaturile de 523, 553 și 573 K: a)HPM; b)HPVM

Curbele conversiei IBAL pentru sărurile cu suprafețe specifice mari (A7, A8), pentru sărurile de amoniu ale celor doi acizi (A0, A1) și pentru sarea neutră de Cs a HPV (A9), se remarcă prin inversarea totală sau parțială a variației valorilor conversiei cu temperatura, așa cum se poate observa în figura 5.19 a,b.

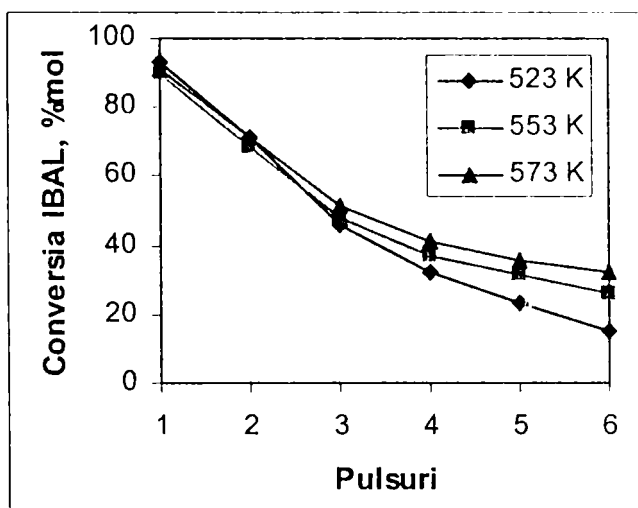
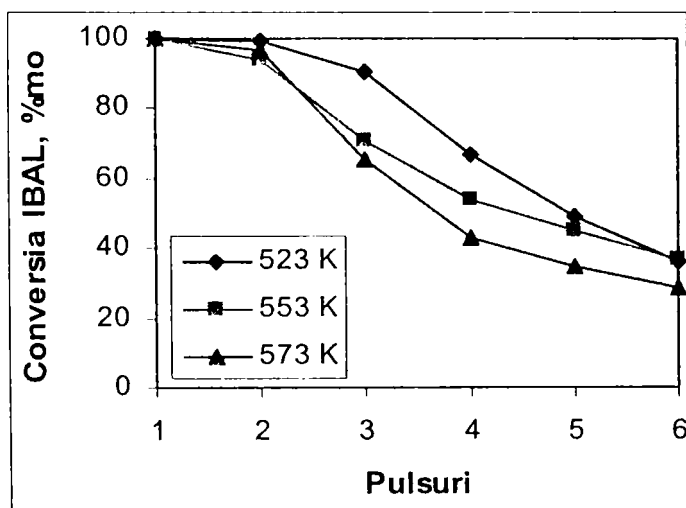


Figura 5.19 a,b. Variația conversiei IBAL funcție de numărul de ordine al pulsurilor de reactant la temperaturile de 523, 553 și 573 K.

Explicația constă în adsorbția la temperaturi mai mici a unor cantități mari de IBAL care nu se desorb în cursul analizei produșilor de reacție. Fenomenul a fost pus în evidență prin desorbție programată termică – DPT, care a constat din încălzirea probelor din microreactoare, după analiza GC a ultimului puls de reactant, până la 350° C, cu viteza de cca. 10° C/min. și înregistrarea semnalului detectorului GC. S-au obținut curbe cu un singur maxim având aria proporțională cu cantitățile de produși de reacție desorbiți.

Conversia IBAL pe sărurile HPM și HPVM este aproape de 100 % la primul puls de reactant și scade puternic la pulsurile 2 și 3, ajungând la pulsurile 5,6 la valori ale conversiei

apropiate de cele pe HPM și HPVM. Pentru exemplificare se prezintă în figura 5.20 variația conversiei la 573 K în funcție de numărul de ordine al pulsurilor pentru heteropolicompușii studiați.

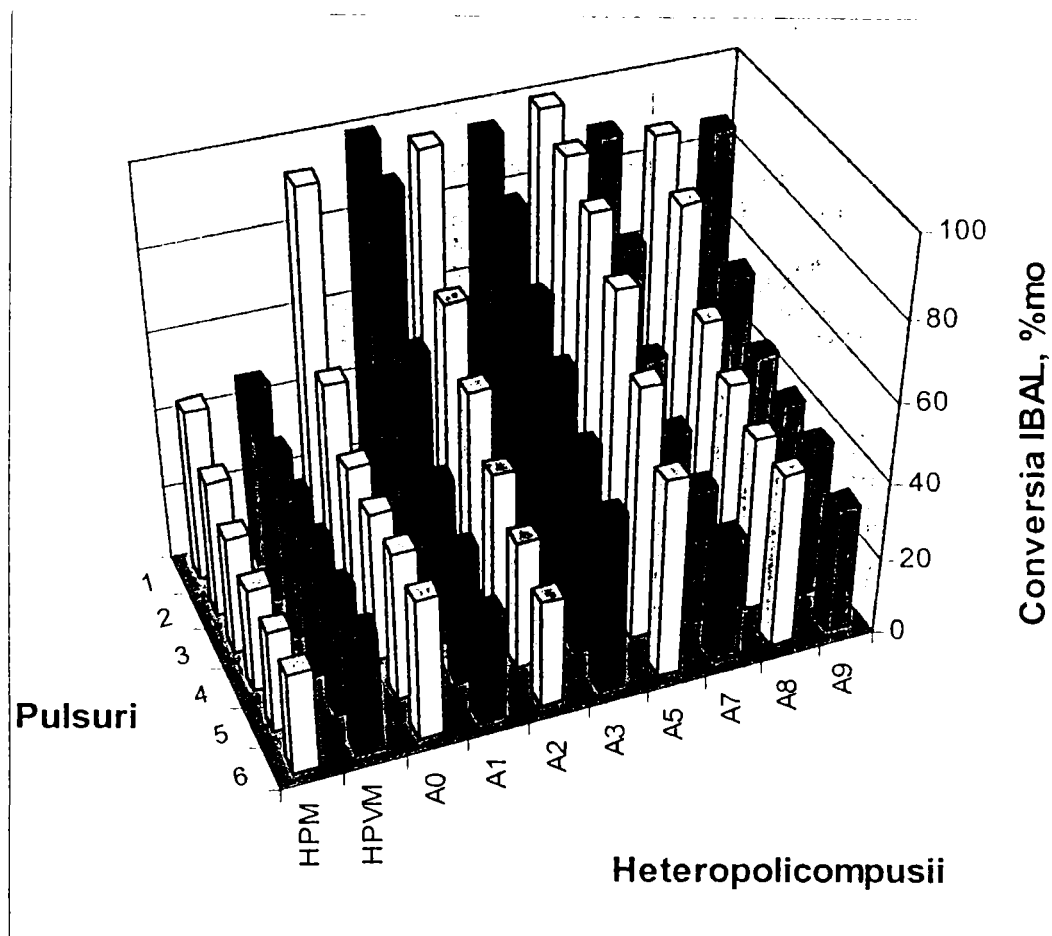


Figura 5.20. Variația conversiei IBAL la 573 K în funcție de numărul de ordine al pulsurilor de reactant pe heteropolicompușii studiați

Această diferență mare între valorile conversiilor pe HPM, HPVM și cea de pe sărurile lor se datorează în cea mai mare parte chemosorbției puternice a unor cantități mari de IBAL și produși de reacție pe săruri, care nu se desorb la temperatura respectivă de testare și, ca urmare, nu se regăsesc între produșii de reacție. O ilustrare a variației cantității de IBAL adsorbită în funcție de suprafața specifică a HPC și de temperatura de reacție este prezentată în figura 5.21. Se observă o creștere a cantității de IBAL adsorbită cu mărirea suprafeței specifice a HPC până la valoarea de  $75 \text{ m}^2/\text{g}$  la 523 K, respectiv până la  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  la 573 K, după care cantitatea de IBAL adsorbită este relativ constantă, cu excepția probelor A7 și A9 care adsorb cantități de IBAL mult mai mici față de ceilalți heteropolicompuși.

Produsul de reacție principal dorit este acidul metacrilic (AMA), dar alături de el se obțin produși de reacție secundari ca: acidul izobutiric (AIBU), metacroleina (MTA), acetona (ACT), acidul acetic(AAC), oxizii de carbon ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ).

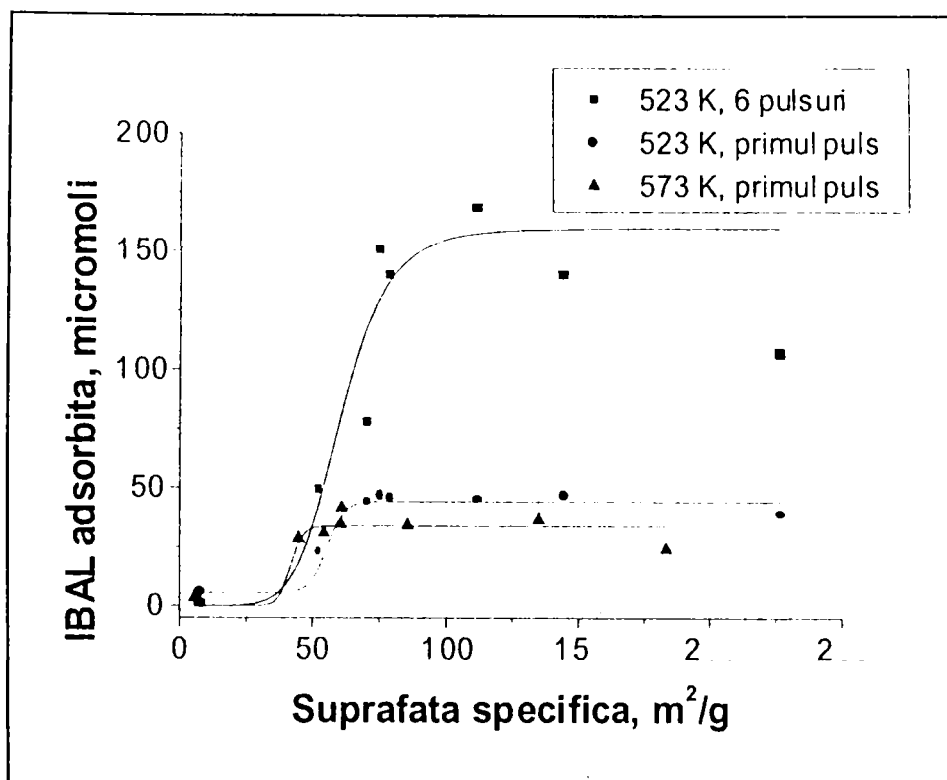
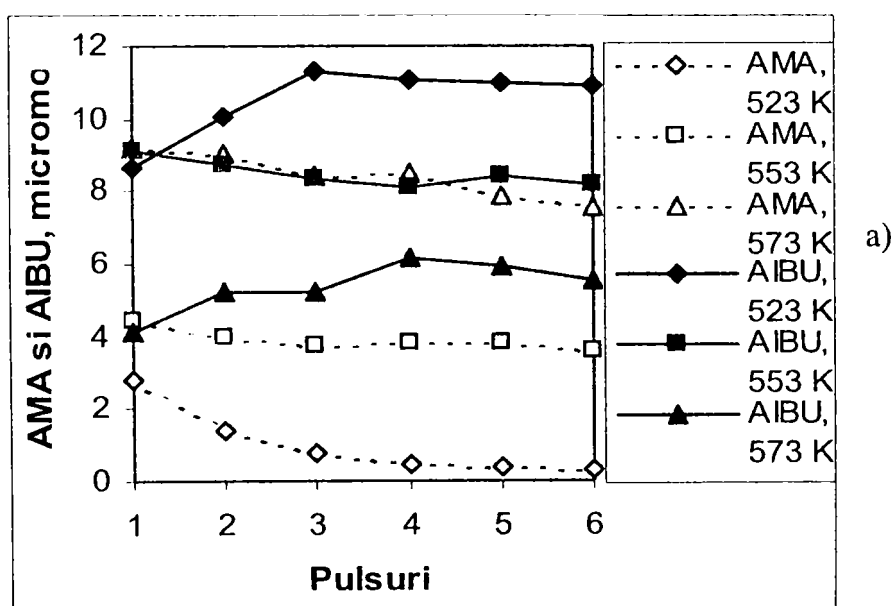


Fig.5.21. Variația cantității de IBAL adsorbită funcție de suprafața specifică a HPC la temperaturile de 523 K și 573 K.

Urmărirea variației cantităților de AMA și AIBU în funcție de temperatura și numărul de pulsuri relevă diferențe de comportament importante între heteropolimeri. Astfel, pe cei doi heteropoliacizi ( HPM și HPVM ) și sărurile lor de amoniu (A0 și A1) cantitățile de AIBU produse scad cu creșterea temperaturii în timp ce cantitățile de AMA cresc. Din figura 5.22 a,b se poate observa că scăderea cantității de AIBU este însoțită de creșterea cantității de AMA și în mod deosebit că pe HPVM cantitățile de AMA sunt mai mari în detrimentul AIBU, comparativ cu HPM. La celelalte săruri nu se mai observă o legătură atât de clară între cantitățile produse de AMA și AIBU, dar în general heteropolimerii care produc cele mai mici cantități de AMA, produc cele mai mari cantități de AIBU, cu excepția A9 care produce atât cele mai mici cantități atât de AMA, cât și de AIBU.



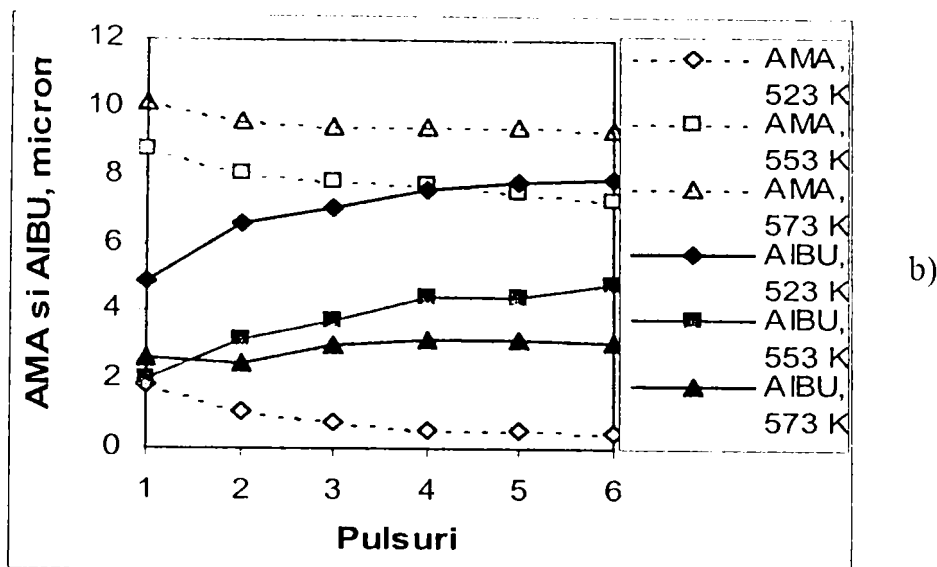


Figura 5.22 a,b. Variația cantităților de AMA și AIBU în funcție de temperatura și numărul de ordine al pulsurilor: a) HPM; b) HPVM

Această comportare a heteropolicompușilor studiați este ilustrată în figura 5.23 a,b pentru temperatura de 553 K. Din aceeași figură se poate observa că în majoritatea cazurilor cantitățile de AMA și AIBU se modifică puțin pentru pulsurile 4 – 6.

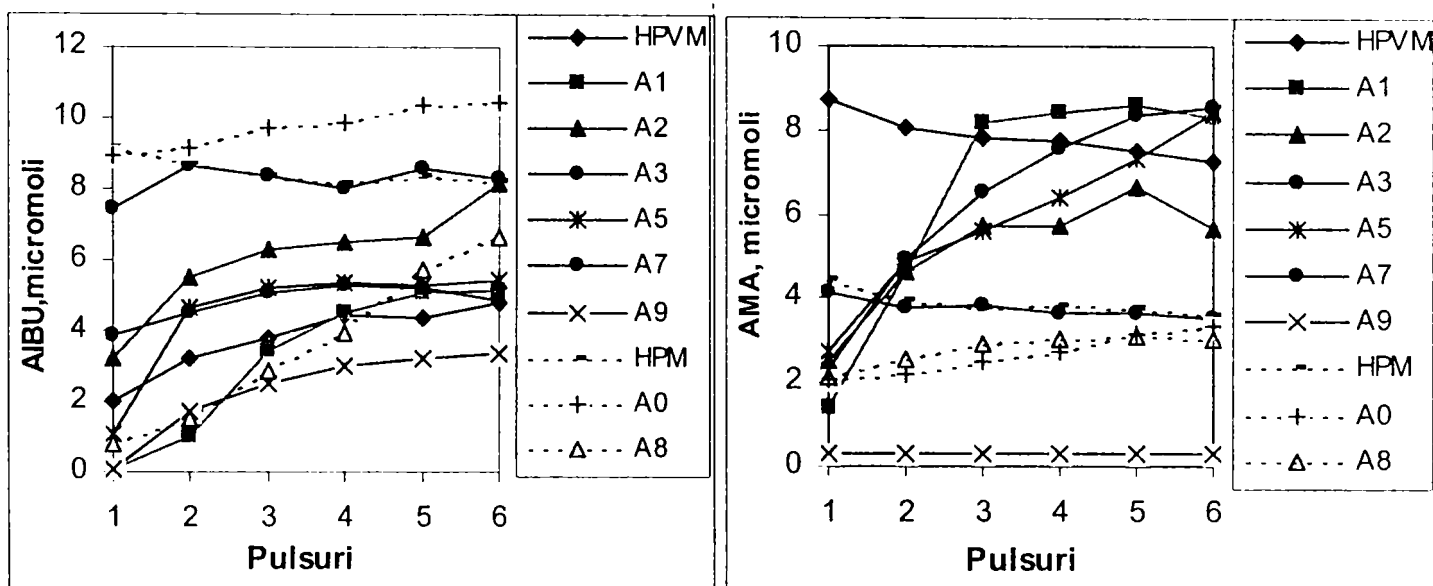


Figura 5.23 a,b. Variația cantităților de AMA și AIBU produse la 553 K pe heteropolicompușii studiați în funcție de numărul de pulsuri: a) AIBU; b) AMA

Selectivitatea pentru pulsurile 4-6 variază de asemenea puțin, deoarece atât conversia cât și cantitățile de AMA și AIBU nu se modifică semnificativ pentru aceste pulsuri, de aceea pentru comparația selectivităților HPC a fost utilizată media selectivității celor trei pulsuri, reducându-se astfel influența unor erori experimentale.

Selectivitatea HPC reoxidați față de AIBU și AMA este apropiată de a HPC proaspeți așa cum rezultă din figura 5.24 a,b.

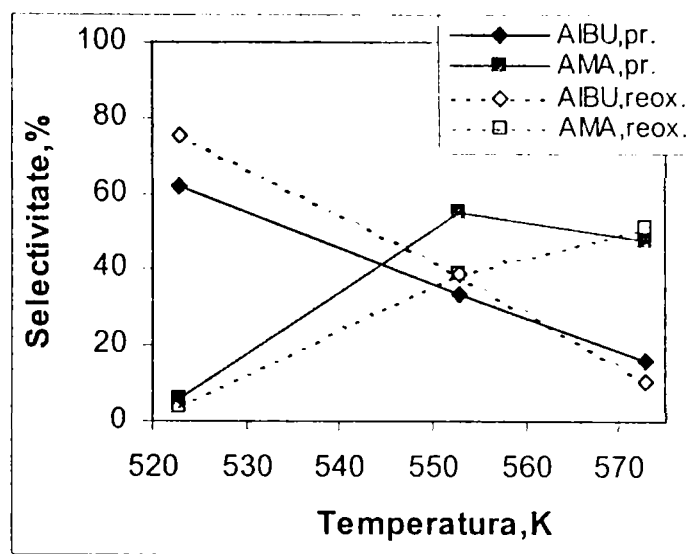
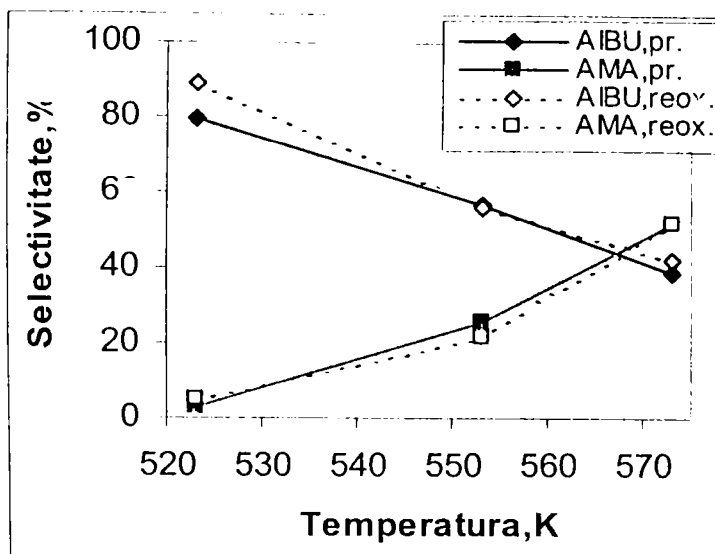


Figura 5.24 a,b. Variația selectivităților față de AMA și AIBU cu temperatura pentru: a) HPM; b) HPVM ( pr = proaspăt, reox = reoxidat)

De remarcat este că HPVM proaspăt prezintă selectivitatea maximă față de AMA la 553 K. La toate sărurile HPVM care conțin amoniu (A1, A2, A3, A5) creșterea selectivității cu temperatura pare să fie de formă clopot, cu un maxim situat între 553 și 573 K, în concordanță cu rezultatele cercetărilor lui Kürzinger și Hofmann [16].

Cinetica formării AMA a fost studiată pornind de la variația mediei cantităților de AMA formate pentru pulsurile 4-6 funcție de temperatură, pe baza aceluiași considerente ca la compararea selectivităților.

Utilizând mediile cantităților de AMA produse la pulsurile 4-6 s-a calculat viteza reacției de formare a AMA cu formula:

$$r_{AMA} = \frac{n_{AMA}}{m_{cat} \cdot \tau_c} \cdot \frac{T_t}{273} \cdot \frac{1}{P}, \quad (5.35)$$

în care:  $r_{AMA}$  este viteza de oxidare la AMA a IBAL;  $n_{AMA}$  este media numărului de micromoli de AMA produși la pulsurile 4-6 pentru temperatura  $T_t$ ;  $m_{cat}$  este masa probei de catalizator în grame,  $\tau_c$  este timpul de contact în secunde;  $T_t$  este temperatura absolută de testare în grade Kelvin;  $P$  este presiunea absolută în microreactor exprimată în atmosfere.

Expresia cinetică a vitezei de reacție a formării AMA conform modelului Mars-van Krevelen, descris în capitolul 3, ținând cont de ipoteza formării AMA via AIBU, este:

$$r_{AMA} = k \cdot P_{AIBU} (1 - \theta), \quad (5.36)$$

în care:  $k$  este constanta de viteză a reacției de oxidare a IBAL la AMA;  $P_{IBAL}$  este presiunea parțială a IBAL;  $\theta$  este fracția centrilor activi în stare redusă. Cantitățile de AIBU variază puțin la pulsurile 4-6 deci  $P_{AIBU}$  are valori aproximativ egale, rezultă că  $r_{AMA}$  ar trebui să se modifice cu  $(1 - \theta)$  la temperatură constantă. Întrucât  $r_{AMA}$  pentru pulsurile 4-6 este aproape constantă, rezultă că fracția centrilor activi în producerea AMA nu se modifică sensibil de la un puls la altul și de aici rezultă că :

$$r_{AMA} = k \cdot k' = k'', \quad (5.37)$$



unde  $k'$  înglobează produsul  $P_{AIBU} \cdot (1 - \theta)$ , iar  $k''$  este chiar viteza de reacție determinată experimental. Energia de activare aparentă,  $E_a$  a fost calculată cu ajutorul formei logaritmice a relației (5.4) în care  $A'$  grupează termenii independenți de temperatură

Valorile obținute pentru  $E_a$  și  $A'$  sunt prezentate în tabelul 5.6.

Tabel 5.6. Parametrii cinetici ai reacției de formare a AMA pe heteropolicompușii studiați: a) HPC proaspeți; b) HPC reoxidați

Simbol probă	Temperatura	a				b			
		$r_{AMA} \cdot 10^3$	$E_a$	$A'$	$R^2$	$r_{AMA} \cdot 10^3$	$E_a$	$A'$	$R^2$
		K	mol/s·g	kJ/mol	1/s	mol/s·g	kJ/mol	1/s	
HPM	523	1,25				1,55			
	553	12,90	158,2	$1,04 \cdot 10^{10}$	0,9813	11,83	144,9	$5,64 \cdot 10^8$	0,9904
	573	28,50				27,26			
HPVM	523	1,60				1,27			
	553	25,90	158,6	$1,50 \cdot 10^{10}$	0,9096	23,0	165,4	$6,74 \cdot 10^{10}$	0,9352
	573	33,80				34,6			
A0	523	4,50				4,03			
	553	10,70	78,0	$2,79 \cdot 10^2$	0,9922	13,0	77,5	$2,55 \cdot 10^2$	0,975
	573	22,00				18,5			
A1	523	9,30							
	553	29,18	81,8	$1,5 \cdot 10^3$	0,9917	-	-	-	-
	573	47,20							
A2	523	5,71							
	553	20,80	84,9	$1,91 \cdot 10^3$	0,9739	-	-	-	-
	573	30,50							
A3	523	6,20							
	553	28,20	90,5	$7,9 \cdot 10^3$	0,9345	-	-	-	-
	573	35,80							
A5	523	5,54							
	553	25,50	80,7	$7,63 \cdot 10^2$	0,8609	-	-	-	-
	573	25,60							
A7	523	5,37							
	553	12,50	71,9	$8,34 \cdot 10^1$	0,9977	-	-	-	-
	573	23,00							
A8	523	4,55				4,17			
	553	10,60	85,3	$1,53 \cdot 10^2$	0,9746	11,0	91,1	$5,21 \cdot 10^3$	0,9866
	573	26,40				26,8			
A9	523	0,154				0,170			
	553	1,09	157,1	$8,8 \cdot 10^8$	1,000	1,00	147,9	$1,14 \cdot 10^8$	0,9991
	573	3,66				3,37			

Din tabel se observă valorile mici ale coeficienților de corelare pentru HPC la care selectivitatea prezintă un maxim în intervalul de temperatură studiat, efectul fiind cel mai pronunțat la HPVM, A3 și A5. O activitate catalitică superioară de oxidare selectivă fie la AMA, fie la AIBU, la temperatura de 553 K, este prezentă însă la toate sărurile HPVM, cu excepția sării neutre de cesiu (A9). Singura explicație posibilă este că activitatea catalitică superioară în oxidarea selectivă la această temperatură pe catalizatorii proaspeți se datorează modificărilor structurale și de compoziție care se produc prin ieșirea vanadiului din U.K. sub formă de  $VO^{2+}$ .

Pe de altă parte, selectivitatea superioară comparativ cu HPM, ca și valorile constantelor de viteză ale formării AMA pe cei doi acizi, în condițiile unor energii aparente de activare a reacției de formare AMA practic egale (158,2 respectiv 158,6 kJ/mol), sugerează fie existența unui număr mai mare de centri activi la HPV, fie o frecvență mai mare a procesului de ODH pe centru activ. Mecanismele de reacție propuse în literatură includ ca etapă de transformare a IBAL în AMA formarea MTA (vezi cap.3, figura 3.26 și 3.27). Analiza variației cantităților de AIBU și AMA produse în funcție de temperatură și numărul de ordine al pulsurilor, ca și a variației selectivităților în aceleași condiții (figura 5.21 a,b; figura 5.22 a,b și figura 5.23 a,b) sugerează mai degrabă ca etapă intermediară formarea AIBU, care în continuare suferă ODH la AMA. La sărurile HPM și HPV faptul că AMA se formează din AIBU iese mai puțin în evidență deoarece centrii acizi se găsesc în cantitate mai mică și ca atare viteza de reacție este limitată de numărul mic al acestora.

Calcularea “turnover number” (TON) prin raportarea cantităților medii de AMA ( $n_{AMA}$ , moli) pentru pulsurile 4-6 la numărul de UK din probă ( $n$ , moli) și la durata pulsului ( $t_p$ , s), conform relației:

$$TON = \frac{n_{AMA}}{n \cdot t_p} \quad (5.38)$$

dă numărul de molecule de AMA produse pe U.K. și unitatea de timp.

Reprezentarea grafică a  $\ln(TON)$  în funcție de  $1/T$  și trasarea dreptelor de regresie corespunzătoare ca în figura 5.25, arată o corelare bună între aceste valori, cu excepția HPV, A3 și A5, exact ca la calculul  $E_a$  a reacției de formare a AMA prezentat anterior (tabel 5.6).

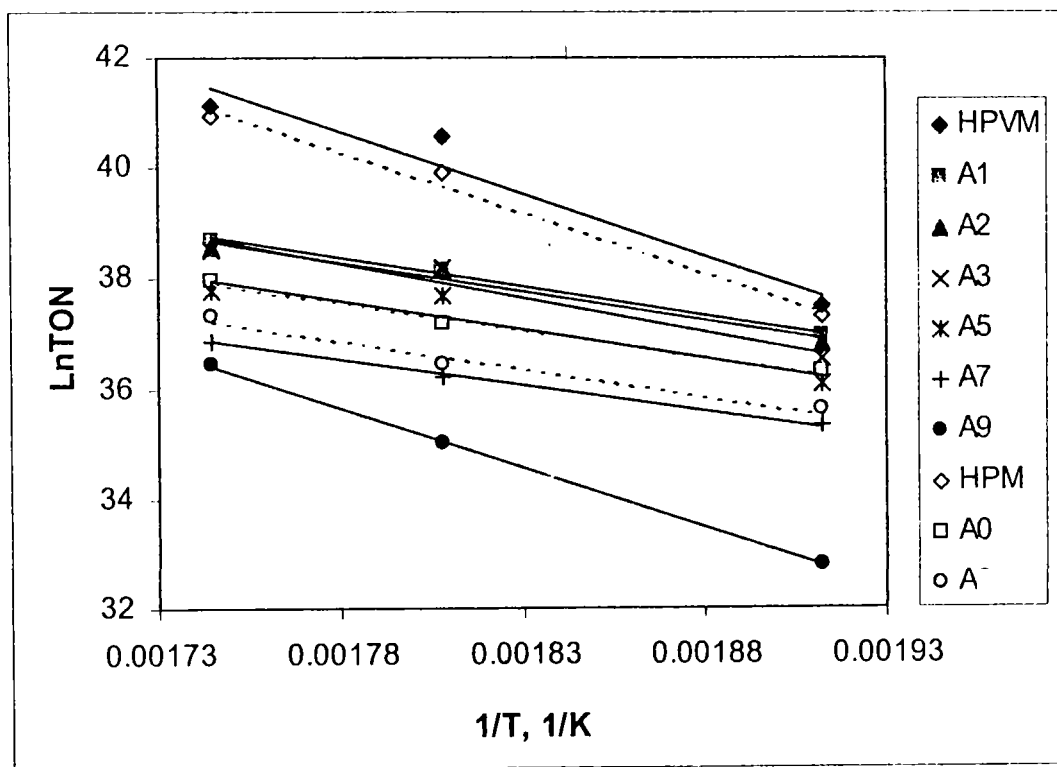


Figura 5.25. Reprezentarea grafică a  $\ln(TON)$  în funcție de inversul temperaturii absolute ( $TON$  calculat pentru AMA)

Considerând că panta acestor drepte de regresie este ( - )  $E_a/R$ , iar ordonata la origine este  $\ln A$ , cu aceste valori s-au calculat  $E_a$  și  $A$ . Valorile TON, ale  $E_a$  și  $A$  obținute pe această cale sunt date în tabelul 5.7.

Tabel 5.7. Parametrii cinetici ai reacției de formare a AMA pe HPC studiați

Simbol probă	Temperatura, K	TON · 10 <sup>5</sup> , molecule/UK·s	$E_a$ , kJ/mol	$A$ , s <sup>-1</sup>	$R^2$
HPM	523	39	154,2	$1,15 \cdot 10^{12}$	0,9801
	553	384			
	573	820			
HPVM	523	49	154,2	$1,63 \cdot 10^{12}$	0,9045
	553	755			
	573	950			
A0	523	138	73,5	$3,00 \cdot 10^4$	0,9914
	553	309			
	573	615			
A1	523	276	77,4	$1,57 \cdot 10^5$	0,9906
	553	819			
	573	1279			
A2	523	168	80,6	$2,07 \cdot 10^5$	0,9669
	553	583			
	573	813			
A3	523	196	86,0	$8,79 \cdot 10^5$	0,9276
	553	507			
	573	1031			
A5	523	176	76,2	$8,56 \cdot 10^4$	0,8461
	553	769			
	573	744			
A7	523	195	67,4	$1,07 \cdot 10^4$	0,9975
	553	429			
	573	763			
A8	523	167	81,0	$1,98 \cdot 10^5$	0,9720
	553	369			
	573	884			
A9	523	6	153,0	$1,17 \cdot 10^{11}$	
	553	39			
	573	126			

Valorile  $E_a$  sunt apropiate de cele prezentate în tabelul 5.6. Valorile TON pentru HPM și HPVM nu sunt mult diferite de ale sărurilor lor, deci rezultă că prin mărirea suprafeței specifice nu crește numărul centrilor activi implicați în reacția de oxidehidrogenare.

Între vitezele de reacție a formării AMA și vitezele de reacție a formării AIBU (calculate pe baza relației (5.35), în care în locul  $n_{AMA}$  s-a utilizat  $n_{AIBU}$  obținut prin însumarea cantităților de AIBU cu AMA pe baza ipotezei că AMA provine din AIBU) corelarea este foarte slabă, prin urmare cele două reacții nu sunt de același tip. O explicație posibilă ar fi că oxidarea IBAL la AIBU se produce pe suprafață cu oxigenul cel mai slab legat care se poate pierde ușor la

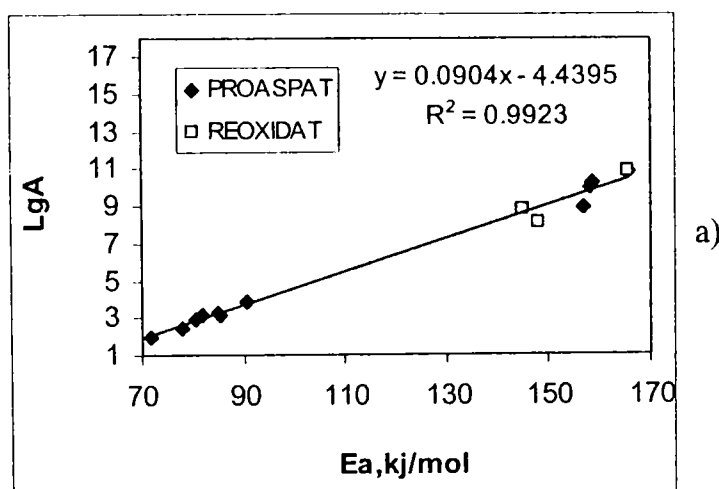
temperatura respectivă de reacție . Valorile mici ale energiilor aparente de activare ale reacției de formare a AIBU comparativ cu cele ale formării AMA sunt un argument în favoarea acestei ipoteze. Suprafața proiecției unei U.K. în plan este de cca.  $144 \text{ \AA}^2$  [23]. La 573 K se obțin pentru numărul de U.K. de pe suprafața HPC și pentru numărul total de molecule de AIBU formate prin oxidarea IBAL valorile specificate în tabelul 5.8.

Tabel 5.8. Numărul total de U.K. din probă comparativ cu numărul U.K. din planul suprafeței probelor de HPC și cu numărul de molecule de AIBU produse

Simbol probă	U.K. din probă $\cdot 10^{-18}$	U.K. pe suprafața probei $\cdot 10^{-18}$	Total molecule AIBU (6 pulsuri) $\cdot 10^{-18}$
HPM	146,18	1,91	9,81
HPVM	149,37	1,91	7,95
A0	150,50	21,08	8,48
A1	155,15	21,18	6,94
A2	155,60	15,62	8,29
A3	145,82	18,89	7,40
A5	152,60	29,68	6,75
A7	126,72	63,70	8,46
A8	125,30	46,80	7,56
A9	121,78	15,97	6,36

Compararea numărului de molecule de AIBU produse cu numărul U.K. din planul suprafeței arată că dacă reacția se produce pe suprafață, în cazul HPM și HPVM, este necesar transferul de oxigen din straturile mai profunde pentru oxidarea IBAL la AIBU. Întrucât valorile vitezelor de reacție a formării AIBU sunt foarte apropiate, deși suprafețele specifice diferă mult, (de exemplu  $r_{\text{AIBU}}$  la 573 K variază între  $3,94 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s.g}$  pe  $\text{Cs}_4\text{PVM(A9)}$  și  $5,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s.g}$  pe  $(\text{NH}_4)_3\text{PM(A0)}$ , pe când suprafețele specifice au valori de la 5,5 la  $183 \text{ m}^2/\text{g}$ ) rezultă că mărimea suprafeței specifice nu influențează semnificativ viteza de reacție, cu toate că reacția este considerată de tipul pe “suprafață” conform literaturii.

O corelare foarte bună a fost pusă în evidență între valorile energiilor aparente de activare ale reacției de formare a AMA și  $\lg A$ , atât pentru valorile date în tabelul 5.6 cât și pentru cele din tabelul 5.7, după cum se observă din figura 5.26 a,b.



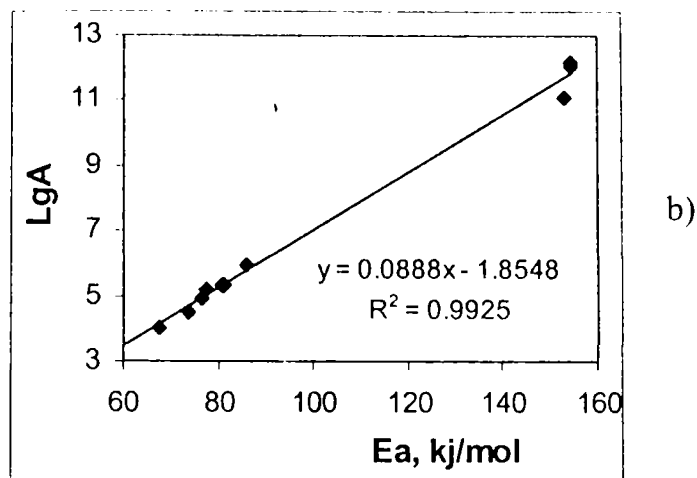


Figura 5.26 a,b. Reprezentarea grafică a  $\lg A'$  în funcție de  $E_a$ : a)  $E_a$ ,  $A'$  din tabelul 5.6; b)  $E_a$ ,  $A'$  din tabelul 5.7.

Valorile temperaturilor izocinetice calculate cu valorile pantelor dreptelor de regresie din figura 5.25 a,b sunt de 578,0 K, respectiv de 589,1 K.

Valoarea medie a cantităților de AMA pentru pulsurile 4-6 se corelează printr-o curbă de tip clopot (funcția Gauss) cu energia de activare a reacției de reducere a HPC cu IBAL. Rezultă că există o valoare a  $E_a$  pentru care cantitatea de AMA produsă este maximă (68,1 kJ/mol la temperatura de 553 K, respectiv 58,2 kJ/mol la 573 K pentru HPVM și sărurile lui). Un rezultat foarte apropiat, dar cu o fitare mai slabă a datelor, se obține pentru perechile de valori  $E_a - S_{AMA}$ . Pentru HPM și sărurile lui fitarea datelor s-a făcut cu funcția polinomială de gradul 2. În figura 5.27 sunt prezentate curbele de fitare pentru temperaturile de 553 și 573 K. Singurele puncte care se abat puternic de la curbele de fitare sunt cele corespunzătoare A2.

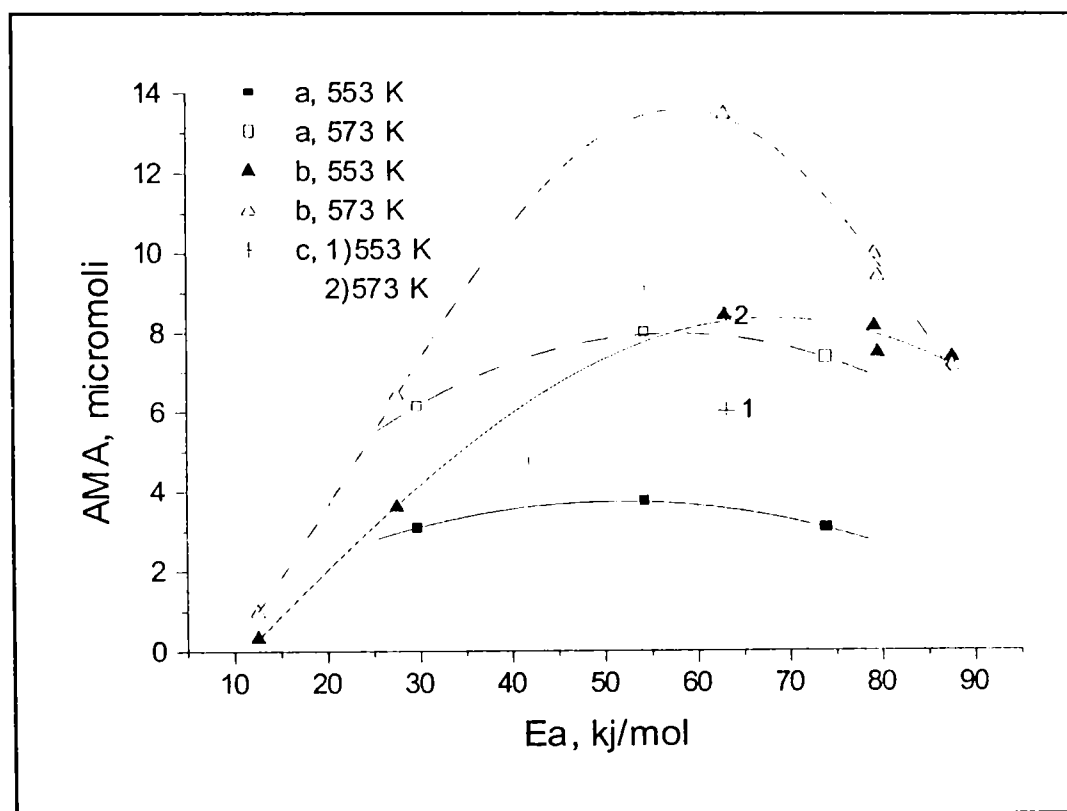


Figura 5.27. Curbele variației cantității de AMA funcție de  $E_a$  a reacției de reducere cu IBAL a următorilor heteropolimpuși: a) HPM, A0, A8; b) HPVM, A1, A3, A5, A7; c) A2.

Din această corelare se poate deduce legătura între mobilitatea oxigenului din rețea și selectivitatea pentru AMA. O selectivitate mare față de AMA presupune o anumită tărie a legăturilor Mo – O, deoarece mecanismul reacției de ODH presupune extracția a doi atomi de hidrogen din R – COOH sau R – CHO de către oxigenul rețelei și transformarea Mo – O în Mo – OH, conform mecanismului prezentat în figura 3.27 din cap.3. Dacă legătura Mo – O este slabă se rupe la temperatura de reacție cu eliberarea de O și nu se produce captarea H<sup>+</sup>, dacă legătura Mo – O este foarte puternică se formează o legătură Mo – OH puternică, iar centrul activ respectiv poate rămâne blocat. Regenerarea activității centrilor activi pe care s-au format grupări hidroxilice, respectiv Mo<sup>6+</sup> s-a redus la Mo<sup>5+</sup>, se face prin eliminare de apă și reoxidare cu O<sub>2</sub> a Mo<sup>5+</sup> sau transfer de O<sup>2-</sup> de la U.K. vecine, respectiv de electroni spre acestea.

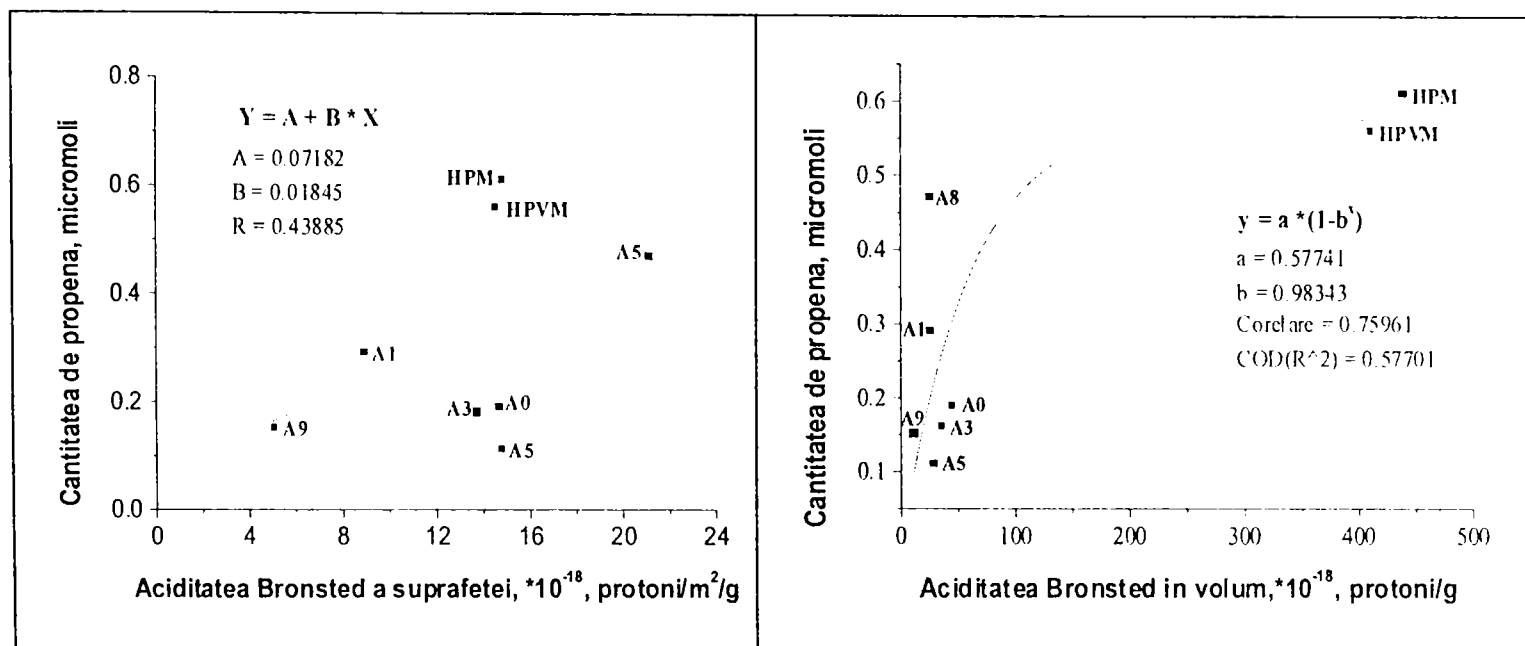
Reacția de oxidare a IBAL la AIBU, respectiv AMA este însoțită de reacții secundare care dau în principal ACT, AAC, PPE și CO<sub>x</sub>, conform reacțiilor (5.16) – (5.20). Cantitățile de acetonă produse pe cei doi heteropoliacizi (HPA) scad cu creșterea numărului de pulsuri, puternic după pulsul 1 la HPM, respectiv după pulsurile 1,2 la HPVM și puțin după pulsul 3. La temperatura de 553 K se observă un maxim al selectivității, ca și la formarea AMA. În general, pe HPVM se produce mai multă ACT decât pe HPM. Propena crește de la pulsul 1 la 2 pentru ambii HPA după care se menține relativ constantă. La HPM se înregistrează un maxim de selectivitate la 553 K, iar la HPVM selectivitatea crește puternic la 573 K comparativ cu selectivitatea la 553 K. Cu excepția temperaturii de 573 K, cantitățile de PPE produse pe cei doi HPA sunt foarte apropiate. Cantitățile de acid acetic scad puternic de la un puls la altul pe HPM, iar selectivitatea maximă se atinge la temperatura de 553 K. Acidul acetic pe HPVM la temperaturi de 553 K și 573 K se formează în cantități neglijabile. Cantitățile de acetonă pe heteropolioxosăruri (HPOS) sunt mai mici decât cele obținute pe HPA, cu excepția Cs<sub>4</sub>PVM (A9) pe care se obțin cantități cu mult mai mari comparativ cu ceilalți HPC, așa cum rezultă din tabelul 5.9.

Tabel 5.9. Variația cantității de acetonă (μmoli) la 573 K în funcție de numărul de pulsuri pentru HPC studiați.

Simbol proba	Numar de ordine puls					
	1	2	3	4	5	6
HPM	2.05	1.64	1.44	0.78	0.59	0.67
A0	0.00	0.10	0.15	0.31	0.47	0.53
A8	0.55	0.83	0.78	0.81	0.55	0.55
HPVM	2.77	2.76	1.86	1.62	1.21	0.99
A1	0.00	0.00	0.09	0.11	0.42	0.27
A2	0.00	0.09	0.49	0.55	0.96	0.57
A3	0.00	0.00	0.10	0.13	0.12	0.11
A5	0.00	0.02	0.03	0.04	0.04	0.04
A7	0.66	0.48	0.20	0.18	0.18	0.29
A9	17.44	7.34	5.05	3.37	3.51	2.41

Se remarcă cantitățile neglijabile de ACT (practic zero) obținute pe HPOS care conțin ionul amoniu pentru primul puls (A0 A1, A2, A3 și A5). Cantitățile mari de acetonă formate pe Cs<sub>4</sub>PVM sugerează participarea unor centri bazici în mecanismul formării acetonei, în acord cu mecanismul propus de Ai [24] și completat de alți cercetători [25, 26, 27].

Propena se formează pe HPOS în cantități mai mici față de HPA. Deși majoritatea studiilor publicate propun formarea propenei prin interacția moleculelor chemosorbite de AIBU sau IBAL cu centrul acizi Brönsted [3, 16, 24, 25, 26, 27], nu s-a observat o dependență clară între aciditatea Brönsted a suprafeței sau a întregului volum al HPC și cantitatea de PPE formată în reacție, așa cum se observă din figura 5.28 a,b.



a)

b)

Figura 5.28 a,b. Variația cantității de PPE în funcție de aciditatea Brönsted: a) aciditatea suprafeței; b) aciditatea în volum

Totuși, curba de corelare a cantității de PPE cu aciditatea Brönsted arată o scădere abruptă a cantității de PPE când se atinge o valoare limită a acidității situată între  $70 - 100 \cdot 10^{18}$  protoni/g, ceea ce corespunde la  $0,24 - 0,33 \text{ H}^+/\text{U.K.}$  Literatura descrie o descreștere bruscă a producției de PPE, respectiv AMA, când sunt substituiți mai mult de  $2\text{H}^+$  cu  $\text{Cs}^+$  în HPM, respectiv mai mult de  $3\text{H}^+$  în HPVM [26]. Această neconcordanță se datorează probabil faptului că în studiul respectiv s-a considerat aciditatea inițială a probelor și nu aciditatea Brönsted la temperatura de reacție ca în studiul de față.

Cantitățile de CO și CO<sub>2</sub> care se formează în reacțiile care au loc la interacția IBAL cu HPC studiate depind în principal de temperatura de reacție, de starea de oxidare a compușilor și de compoziția acestora.

Astfel, cantitățile de CO și CO<sub>2</sub> cresc cu temperatura și scad drastic de la pulsul 1 la pulsul 2, după care cu creșterea numărului de pulsuri la temperaturi joase rămân aproape constante, iar la temperaturi mai ridicate scad lent. HPC reoxidați prezintă în general aceeași comportare, dar cantitățile de CO și CO<sub>2</sub> sunt mai mici, ceea ce arată că în urma reducerii/reoxidării apar modificări față de starea inițială a HPC. Aceste observații sunt ilustrate în figura 5.29 a,b.

a)

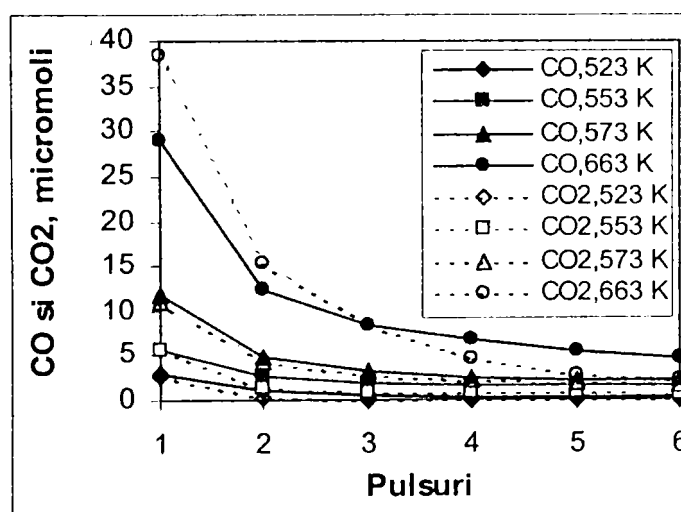
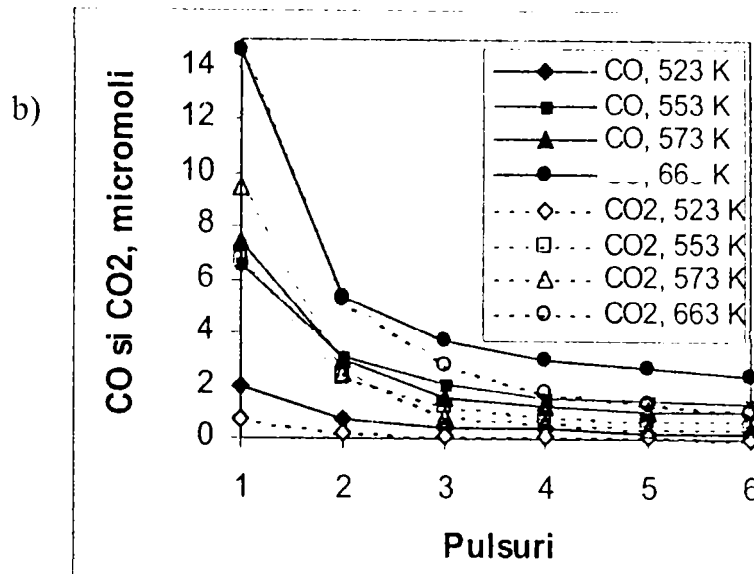
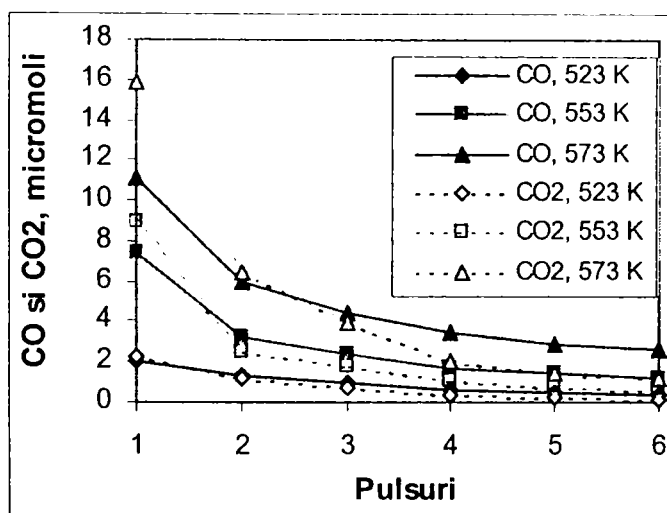


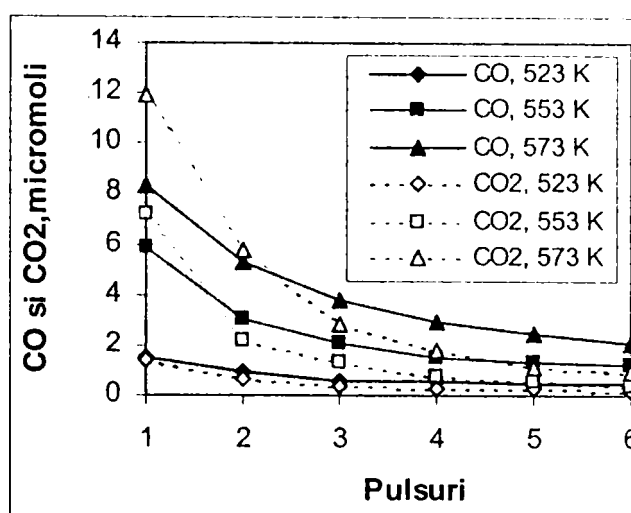
Figura 5.29 a,b. Cantitățile de CO și CO<sub>2</sub> formate pe HPM la oxidarea IBAL: a) proaspăt, b) reoxidat.



Raportul CO : CO<sub>2</sub> este apropiat de 1 și se modifică în favoarea CO<sub>2</sub> la temperaturi mari și oxidare completă a Mo din HPC (vezi figura 5.28 a). Înlocuirea unui atom de Mo cu unul de V în HPM produce mărirea cantităților de CO și CO<sub>2</sub> în favoarea celui din urmă, așa cum se observă în figura 5.30 a,b.



a)



b)

Figura 5.30 a,b. Cantitățile de CO și CO<sub>2</sub> formate pe HPVM la oxidarea IBAL: a) proaspăt, b) reoxidat.

Sărurile celor doi acizi prezintă o variație asemănătoare a cantităților de CO și CO<sub>2</sub> în funcție de temperatura și numărul de pulsuri, cu deosebirea că la primul puls se formează cantități egale sau mai mici de CO<sub>x</sub> în raport cu gradul de reoxidare.

O influență majoră asupra reacției de oxidare totală o are aciditatea suprafeței HPC. Reprezentarea grafică a cantității de CO<sub>x</sub> funcție de aciditatea suprafeței specifice arată o variație după o relație de tip exponențial care este prezentată în figura 5.31. Această influență a acidității Bronsted se exercită probabil în procesul de desorbție al produșilor de reacție, deoarece o desorbție rapidă împiedică oxidarea totală, iar protonii se știe că favorizează desorbția produșilor de reacție.



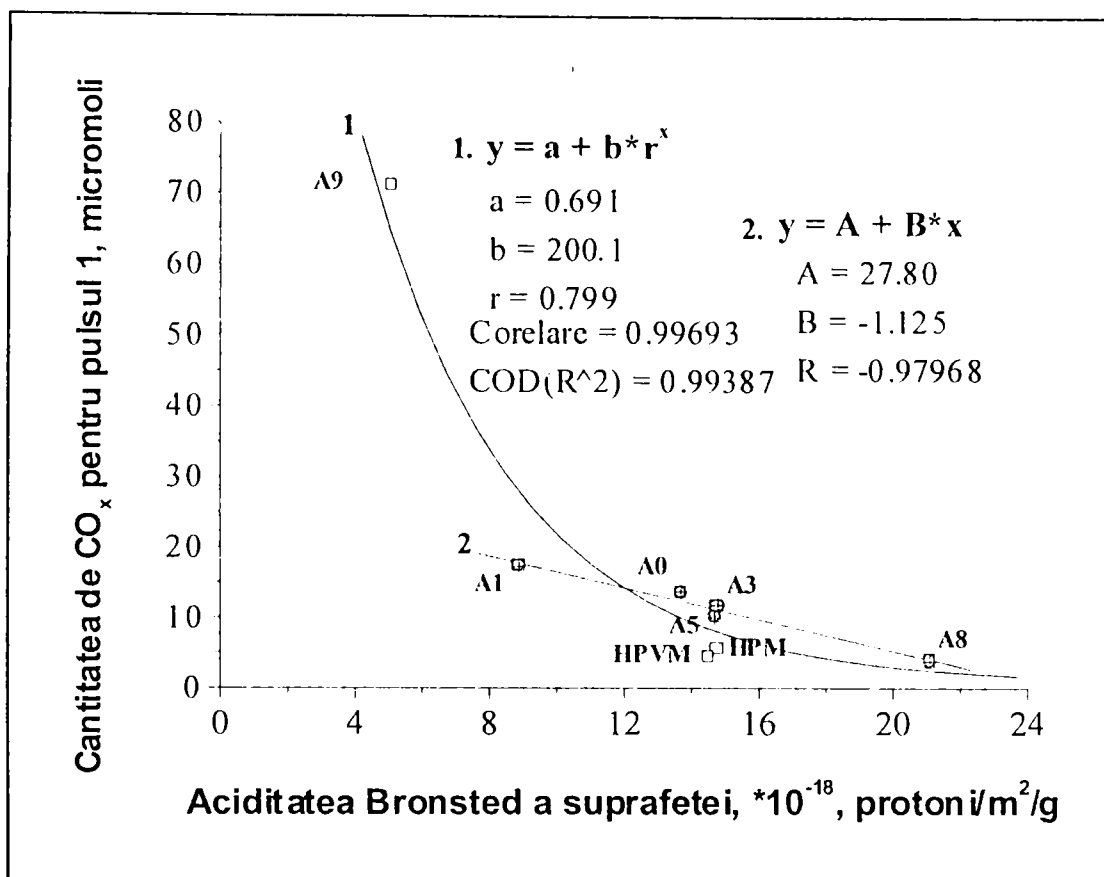


Figura 5.31. Variația cantității de  $CO_x$  pentru pulsul 1 de IBAL la 523 K în funcție de aciditatea Brønsted a suprafeței următorilor HPC: A9, A1, A3, A0, HPVM, HPM, A5, A8 (enumerati în ordinea crescătoare a acidității suprafețelor).

Formarea  $CO_x$  este influențată de prezența vanadiului în HPC. Astfel, HPVM și sărurile derivate dau cantități mai mari de  $CO_x$  decât HPM și sărurile echivalente ale acestuia. Acțiunea favorizantă a vanadiului este estompată sau, dimpotrivă, reliefată mai puternic de aciditatea suprafeței HPC.

Scăderea drastică a cantității de  $CO_x$  la pulsul 2 față de pulsul 1 și scăderea lentă sau moderată la pulsurile următoare poate fi cauzată de pierderea rapidă a oxigenului situat în vecinătatea centrilor activi pe care se produc reacțiile cu formare de CO și  $CO_2$ , ca și de faptul că acești centri activi implicați în reacțiile respective se află pe suprafață. O reacție “în volum” cu participarea tuturor centrilor activi ar avea ca rezultat o scădere gradată a selectivității față de  $CO_x$  de la un puls la altul. Nu este exclusă nici blocarea centrilor activi în reacția de oxidare totală sau în reacțiile cu formare de ACT, AAC, etc. prin chemosorbția puternică a IBAL la primele pulsuri.

Pe baza variației gamei și cantităților de produși de reacție în reacția de oxidare a IBAL pe HPC cu participarea exclusivă a oxigenului din rețea se poate presupune pentru formarea AMA mecanismul prezentat în figura 5.32.

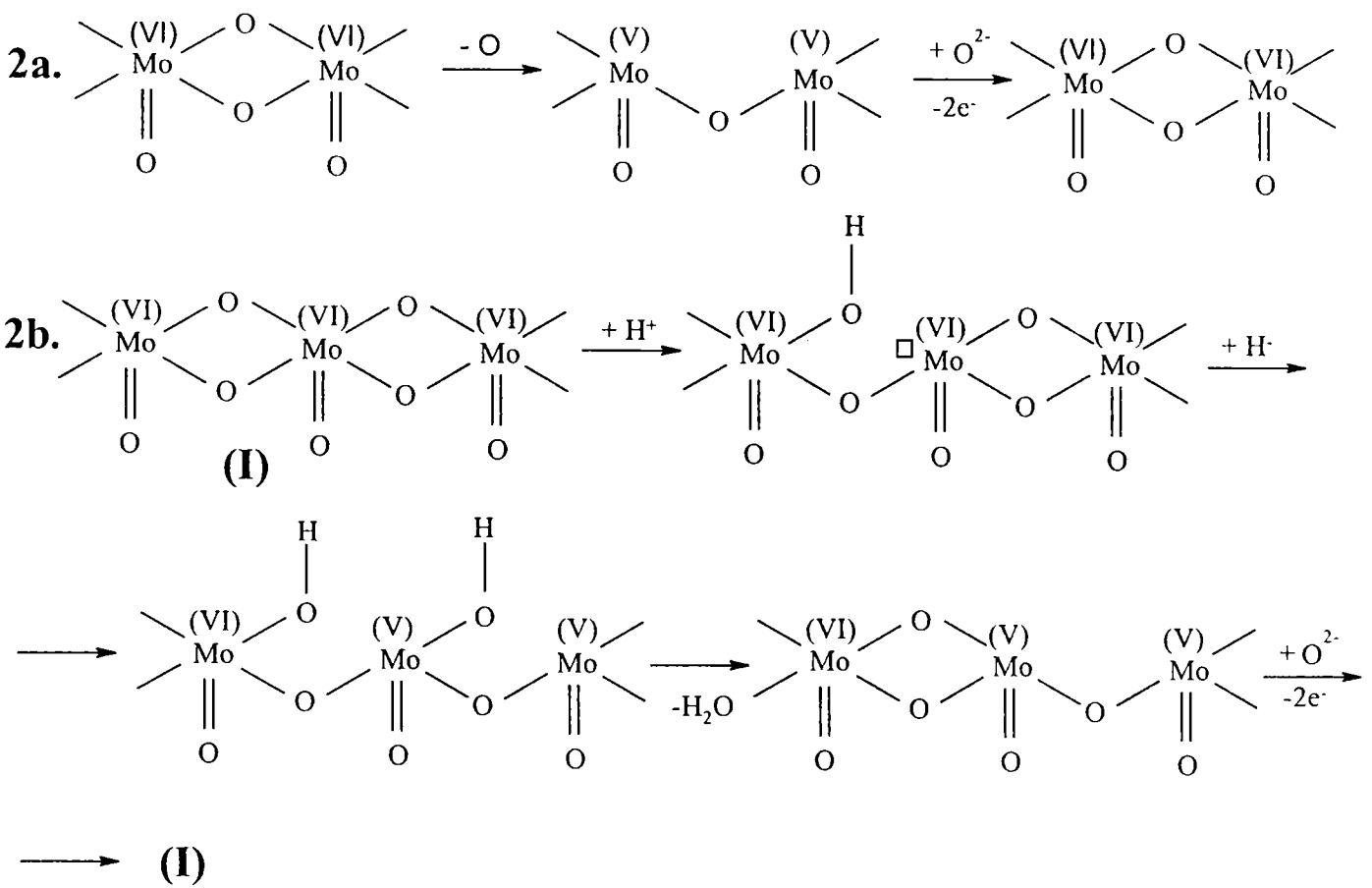
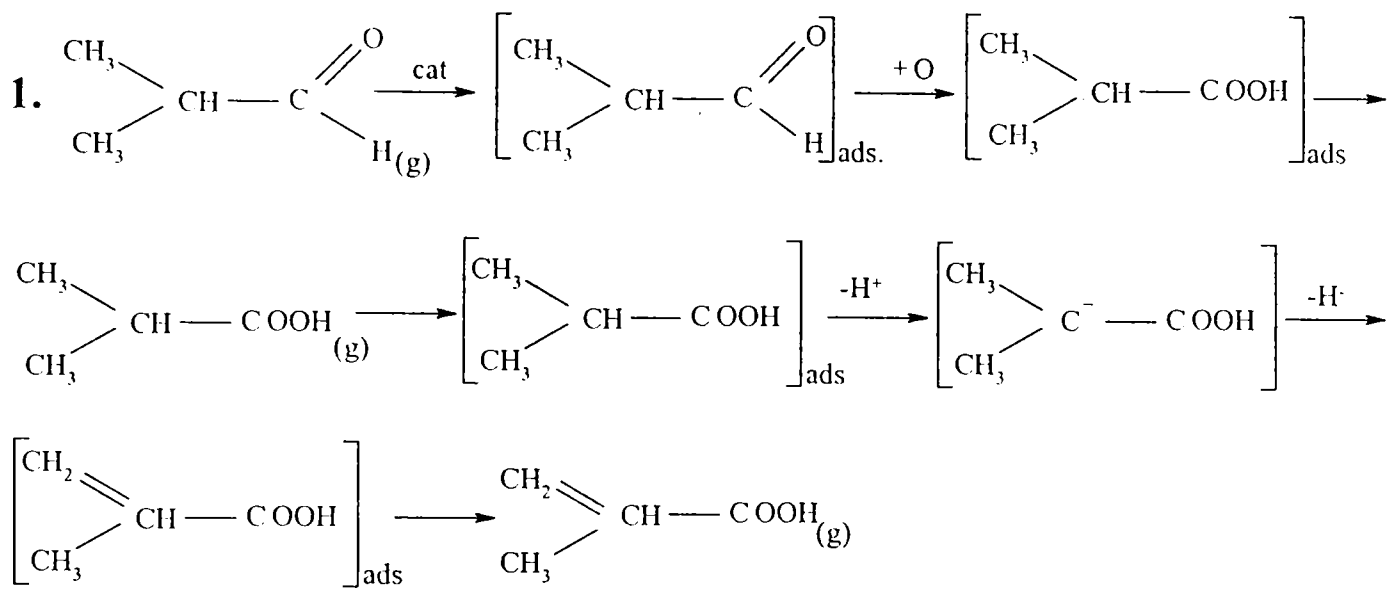


Figura 5.32. Mecanismul formării AMA din IBAL prin oxidare pe HPC în absența oxigenului în faza gazoasă

Reacțiile notate cu 1. descriu procesul de transformare al izobutiraldehidei în acid metacrilic via acid izobutiric, iar reacțiile notate cu 2a., respectiv 2b., descriu transformările catalizatorilor la oxidarea izobutiraldehidei la acid izobutiric, respectiv a oxidehidrogenării acidului izobutiric la acid metacrilic.

În acest mecanism nu se regăsește influența acidității Brønsted asupra selectivității față de AMA, dar așa cum rezultă din datele prezentate în figura 5.23 b privind cantitățile de AMA produse pe HPC și coroborate cu cele din tabelul 4.23 referitor la aciditatea Brønsted a HPC, există o legătură între selectivitatea față de AMA și aciditatea Bronsted. . Astfel, absența acidității Brønsted sau valoarea ei foarte mică duce la activitate catalitică și selectivitate mult diminuate în reacția de ODH la AMA.

## 5.4 Studiul oxidării izobutiraldehidei prin metoda în flux continuu

Unii cercetători contestă datele obținute prin metoda reacției în pulsuri pe care nu o consideră o metodă potrivită de investigare a unor procese nestaționare, cu două etape, ca oxidarea acidului izobutiric pe catalizatori heteropoliacizi [33].

În scopul verificării datelor obținute prin tehnica reacției în pulsuri (TRP) au fost testați HPM și HPVM la temperaturi apropiate de cele utilizate în TRP cu metoda în flux continuu (MFC) utilizând un reactor de tip integral cu pat fix de catalizator. Totodată, prin utilizarea unor rapoarte diferite între IBAL și H<sub>2</sub>O raportul O<sub>2</sub> : IBAL fiind menținut constant în amestecul de reacție, s-a studiat influența apei asupra activității și selectivității celor doi HPA.

Schema bloc a instalației de testare, de concepție proprie, și reactorul sunt prezentate în figura 5.33 (a,b).

Reglarea debitelor de gaze (aer și azot) se realizează cu bucle de reglare cu elemente pneumatice de joasă presiune, dozarea IBAL se face prin saturarea azotului cu vapori prin barbotare în IBAL<sub>(1)</sub> la o anumită temperatură, iar a H<sub>2</sub>O prin introducerea în amestecul reactant, înainte de reactor direct în traseul încălzit la cca 60-70 °C, dintr-o biuretă prin intermediul unor rezistențe hidraulice. Debitul de apă se reglează prin modificarea presiunii pernei de aer din biuretă în intervalul 50-100 mm Hg. Modificarea nivelului apei din biuretă afectează nesemnificativ debitul, deoarece înălțimea coloanei de apă se modifică în cursul unui experiment cu maxim 2 cm, ceea ce față de presiunea de 100 mm Hg reprezintă cca 1,5%.

Amestecurile de reactanți utilizate au conținut reactanții în rapoartele: 1. IBAL : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1,5 : 0; 2. IBAL : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1,5 : 0,5; 3. IBAL : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1,5 : 1.

Debitul amestecului de reacție a fost de cca 150 cmc/min de unde rezultă că IBAL reprezintă cca 5% vol iar O<sub>2</sub> cca 7,5% vol. După trecerea prin reactor amestecul de reacție conținând produși de reacție este trecut printr-un sistem de răcire-condensare la temperaturi de 2 °C și contorizat înainte de evacuarea în atmosferă. Instalația este prevăzută cu ștuțuri pentru prelevarea de probe de condens și probe de gaz. Componenta principală a instalației este reactorul de tip integral, construit din oțel inoxidabil, cu diametrul interior de 25mm. În reactor cca 5 cmc de catalizator cu  $\Phi = 0,1-0,25$  este depus între două straturi de granule de cuarț cu  $\Phi = 0,25-0,5$ . Reactorul este imersat într-o baie de săruri topite la care se reglează temperatura cu un regulator de tip IRT96-AEM Timișoara, care primește semnalul de temperatură de la un termocuplu montat pe peretele băii de săruri. Au fost înregistrate continuu temperaturile din baia de săruri și temperaturile în stratul de catalizator la partea de sus, la mijloc, și la partea de jos.

Modul de operare a instalației a fost următorul:

- 1 – a fost reglată temperatura în baia de săruri pentru a atinge temperaturile dorite în reactor și s-a așteptat până la stabilizarea lor;
- 2 – au fost reglate debitele de aer și azot și evacuate în atmosferă printr-un traseu de by-pass al reactorului;
- 3 – a fost introdusă în condensator o cantitate de 2 ml de metanol;
- 4 – au fost reglate temperaturile în dozatorul de IBAL (pentru realizarea concentrației fixate de IBAL în azot) și în sistemul de condensare și s-a așteptat până la stabilizarea lor;
- 5 – după ce toate debitele și temperaturile s-au încadrat în valorile stabilite pentru testare, amestecul de reacție a fost introdus în reactor;
- 6 – din oră în oră au fost luate probe de condens și de gaz pentru analiză și s-a introdus o altă cantitate de 2 ml de metanol în condensator;
- 7 – după 5 ore de funcționare instalația a fost oprită și a fost spălat sistemul de răcire-condensare produși de reacție cu 2 ml de metanol.

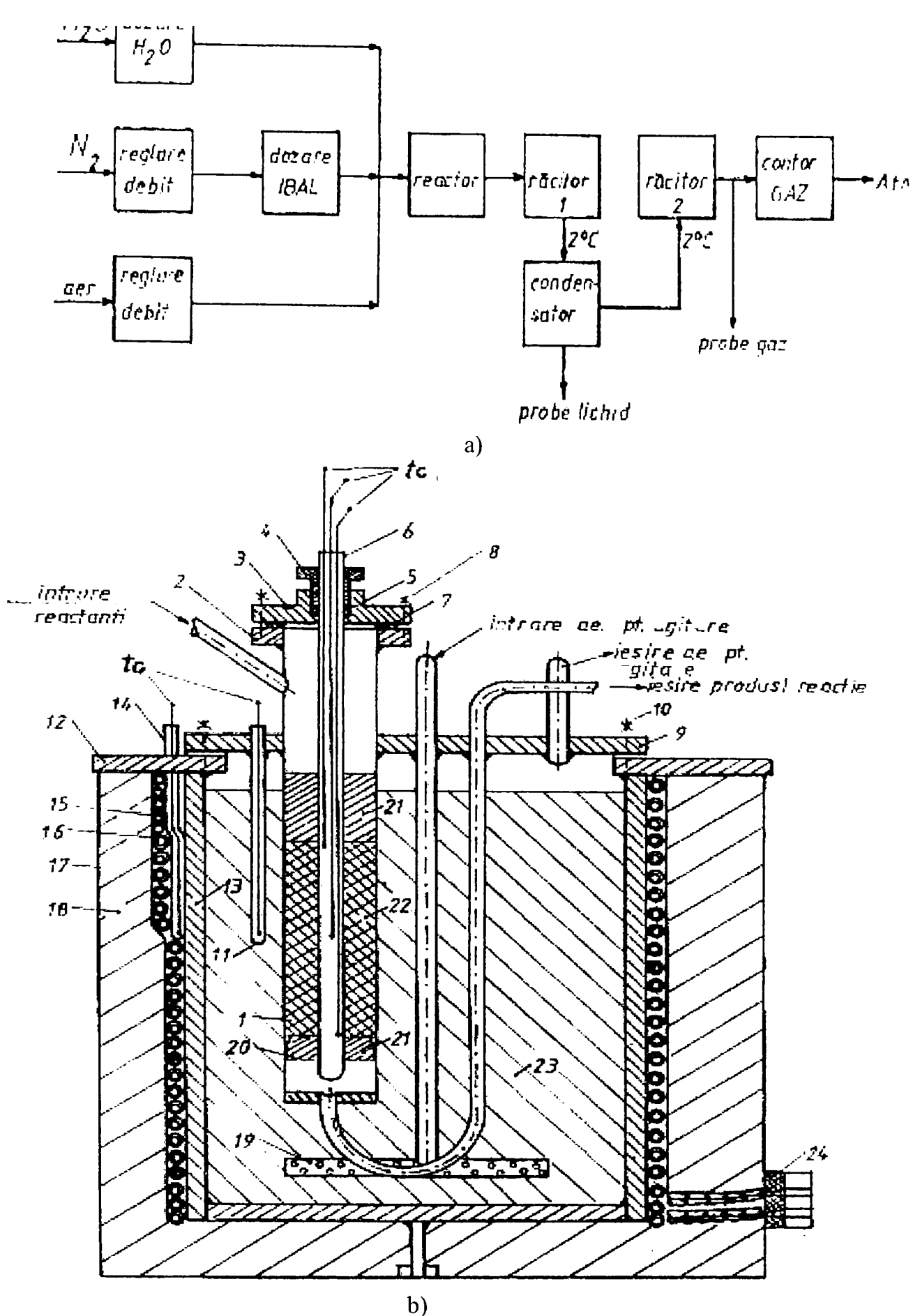


Fig. 5.33. a) Schema bloc a instalației de testare a activității catalitice prin metoda în flux continuu de reactanți; b) Reactor cu pat fix de catalizator: 1.corp reactor din oțel inoxidabil,  $\Phi_{ext}$  32x2.5 mm; 6.teacă termocupluri reactor; 11.teacă termocplu săruri; 13.baic săruri; 14.teacă termocplu; 15.rezistență electrică; 19.dispozitiv barbotare aer; 20.placă perforată; 21. strat de granule sticlă; 22.strat de catalizator; 23.amestec săruri ; tc-termocupluri Fe-Ko

Pe baza rezultatelor analizelor gaz-cromatografice, cu metodele și formulele de calcul prezentate în capitolul 5.3, a fost alcătuit bilanțul de materiale. Din datele bilanțului de materiale au fost calculate conversia IBAL, selectivitățile față de AMA, AIBU, ACT, AAC și CO<sub>2</sub> și vitezele de reacție ale formării AIBU și AMA. Alți produși de reacție nu depășesc 5% din suma celor enumerați. CO nu a putut fi pus în evidență deoarece picul lui se suprapune în cromatogramă cu picul dat de N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> (N<sub>2</sub> reprezintă 80-85% volum în amestecul de reacție) dar având în vedere cantitățile de CO<sub>2</sub> (cca 0,1% vol), de care nu poate diferi mult, afectează nesemnificativ bilanțul de carbon.

Calcululele au fost făcute cu programul Microsoft Excel și se prezintă sub forma unor tabele ca cel din figura 5.34. Se observă că în acest caz diferența între cantitatea de IBAL intrată (IBALint) și cantitatea de IBAL nereacționată (IBAL nr) împreună cu cea transformată în produși de reacție (IBAL r), notată cu IBALies, este sub 1%, deci practic pe catalizator nu au rămas IBAL sau produși de reacție puternic chemosorbiți

Timp, h	Aria IBAL gaz, u.a.	Aria IBAL condens, u.a.	IBAL gaz, micrm	IBALcond., micrm	IBALgaz/h, milim	Vcond, ml
1	46800	64000	1.44	1.97	0.16	2.28
2	50900	187500	1.57	5.78	0.18	3.52
3	52800	183500	1.63	5.65	0.19	3.34
4	67000	197800	2.06	6.09	0.24	3.32
5	62300	287400	1.92	8.85	0.22	3.28
	Spalare	195900		6.03	Spalare	2.23
Total		1116100			0.98	
FIBAL= 0.0000308				Debit gaz = 142.5		cmc/min
				Debit azot = 88.4		cmc/min
IBALcond/, h, milim	IBALint, milim	Conversia IBAL, %	Aria CO2 gaz, u.a.	CO2gaz, milim	Select. CO2, %	Aria AIBU cond., u.a.
3.59	20.16	81.38	10800	0.089	0.14	75300
4.07	20.16	78.95	10500	0.086	0.14	352500
3.78	20.16	80.36	10000	0.082	0.13	336800
4.05	20.16	78.77	9900	0.081	0.13	347100
5.81	20.16	70.12	10000	0.082	0.15	315900
Total	100.82	77.92			Spalare	284200
21.28	7.53					
		Fco2 = 0.000072		FAIBU = 0.0000375		
AIBUcond. milim	Select. AIBU, %	Aria AMA cond., u.a.	AMAcond., milim	Select. AMA, %	Aria ACT gaz, u.a.	Aria ACT cond., u.a.
6.04	36.81	26300	2.32	14.16	10700	24000
9.31	58.45	132100	3.49	21.91	11000	51000
8.44	52.07	135000	3.38	20.87	10000	45700
8.64	54.41	144100	3.59	22.59	12100	45300
7.77	54.96	128000	3.15	22.27	10100	46200
		Spalare	112000	Spalare		41900
		FAMA = 0.0000375	FACT= 0.000036			

mmim	ACT, %		milim	AAC, %		
1.11	6.77	25000	1.79	10.90		
1.34	8.40	122000	2.80	17.59		
1.14	7.04	124400	2.71	16.72		
1.13	7.13	106300	2.30	14.49		
1.13	8.01	111300	2.38	16.83		
		97500				
FAAC = 0.0000326						
Timp, h	Aria H2O cond., u.a.	H2Ocond., milim	CO2, milim	ACT, milim	AAC, milim	AIBU, milim
1	1300000	10.55	0.089	1.11	1.79	6.04
2	3600000	45.11	0.086	1.34	2.80	9.31
3	3100000	36.86	0.082	1.14	2.71	8.44
4	2700000	31.91	0.081	1.13	2.30	8.64
5	2600000	30.36	0.082	1.13	2.38	7.77
Spalare	2500000	19.85	0.332	4.74	10.19	34.16
Fapa = 0.0000178		174.64				
AMA, milim	IBAL nr, milim	IBAL r, milim	IBALies, milim	IBALint, milim	VrAIBU, mmoli/g*s	VrAMA, mmoli/g*s
2.32	3.75	11.26	15.02	20.16	4.45E-04	9.17E-05
3.49	4.24	16.93	21.18	20.16	6.68E-04	1.38E-04
3.38	3.96	15.67	19.63	20.16	6.18E-04	1.33E-04
3.59	4.28	15.66	19.94	20.16	6.18E-04	1.42E-04
3.15	6.03	14.43	20.46	20.16	5.70E-04	1.24E-04
13.61	18.51	62.70	81.21	80.66	6.19E-04	1.34E-04
Factor temp.	PAIBU, ata	Vrc(c)AMA, moli/g*s	VrpAMA, moli/g*s	Vrc(c)AIBU, moli/g*s	VrpAIBU, moli/g*s	
2.000	0.0280	4.58E-08		2.22E-07		
2.000	0.0421	6.88E-08		3.34E-07		
1.947	0.0390	6.86E-08		3.18E-07		
1.745	0.0390	8.11E-08		3.54E-07		
1.745	0.0359	7.12E-08		3.26E-07		
	0.0390	7.24E-08	8.57E-07	3.33E-07	1.78E-06	
		Vrc/Vrp = 11.83		Vrc/Vrp = 5.34		
Tc, K	1	592.5				
	2	592.5				
	3	592				
	4	590				
	5	590				
Tp, K		580				

Fig 5.34. Exemplu de calcul al: -bilanțului de materiale; -conversiei IBAL; -selectivităților față de AIBU, AMA, ACT, AAC, CO<sub>2</sub>; -vitezelor de reacție ale formării AIBU și AMA, la oxidarea IBAL în flux continuu de reactant, în care: : -  $v_{rc}$  este viteza reacțiilor de formare a AMA, respectiv AIBU în flux continuu de reactanți; -  $v_{rc(c)}$  este viteza reacțiilor de formare a AMA, respectiv AIBU în flux continuu de reactanți după corecția de temperatură;  $v_{rp}$  este viteza reacțiilor de formare a AMA, respectiv AIBU în regim de pulsuri de reactant (înmulțite cu raportul presiunilor parțiale,  $P_{cAIBU}/P_{pAIBU}$ ). Catalizator HPM, temperatura maximă = 592,5 K, raport IBAL:aer:apă = 1:1,5:0, debit total gaz = 142,5 cmc/min, masă catalizator = 5 g

Temperatura în reactor a crescut cu 5-24 °C la introducerea amestecului reactant în funcție de poziția punctului de măsură, compoziția amestecului reactant, temperatura inițială, și s-a modificat ușor în timpul celor 5 ore de testare, conform datelor din tabelul 5.10.

Tabelul 5.10. Temperaturile inițiale în stratul de catalizator și diferențele de temperatură,  $\Delta T = T_1 - T_0$ , unde  $T_1$  este temperatura după fiecare oră de funcționare, iar  $T_0$  este temperatura inițială în punctul respectiv.

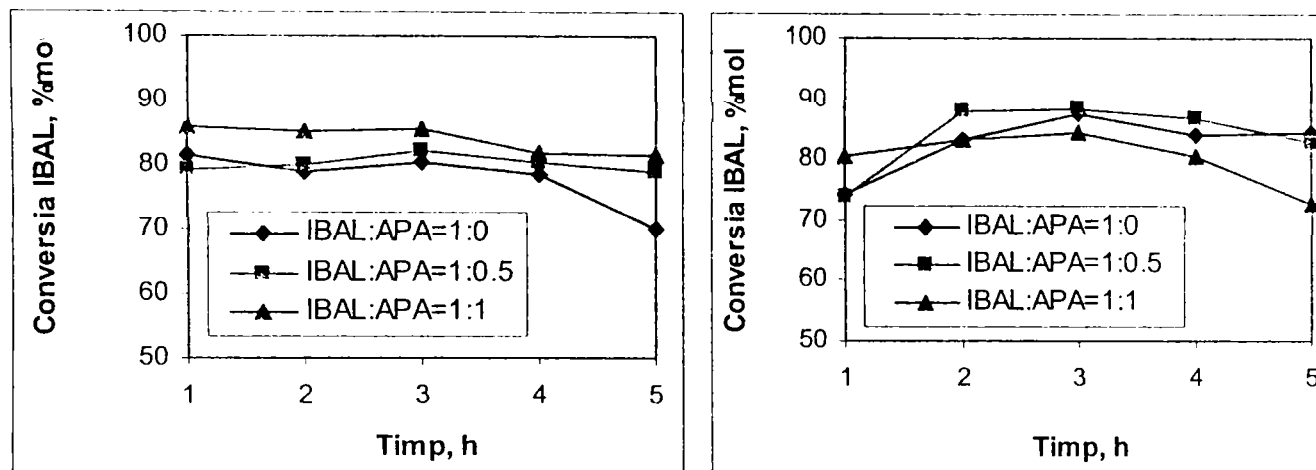
Catalizator/Raport IBAL:O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O	Temperaturile inițiale (T <sub>0</sub> ), K	$\Delta T$ , K					
		1h	2h	3h	4h	5h	
HPM	1:1,5:0	541	14	14	12	12,5	12
		539	23	22	19	20	20
		541	24	23	22,5	22	22
	1:1,5:0,5	546	9	7	3	5	1
		545	14	11	7	8	6
		546	6	3	3	0	-1
	1:1,5:1	551	11	7	8	8	7
		550	21	16	13	13	12
		551	16	11,5	12	11,5	11
	1:1,5:0	575,5	17	17	16,5	14,5	14,5
		574	17	18	18	16	16
		575	8	8	8	6	6
	1:1,5:0,5	575	10	9	9	8	8
		574	17	15	15	13	14
		575	11	10	10	8	10
	1:1,5:1	572	11	10,5	9	9	9
		571	18	16	15	15,5	16
		572,5	20,5	20	19,5	18,5	18,5
HPVM	1:1,5:0	543	22	18	16	19	15
		543	26	19	15	15	14
		543	28	20	8	8	8
	1:1,5:0,5	544	12	9	9	8	7,5
		543	18	10	10	7	9,5
		544	8,5	2	2	0,5	1
	1:1,5:1	544	14	17	17	17	16
		545	20	22	22	21	21
		544	16	19	19	17	16
	1:1,5:0	569	16	16	16	15	15
		568,5	21,5	22,5	21,5	20,5	19,5
		569,5	14,5	15,5	14,5	13,5	12,5
	1:1,5:0,5	578	6	7	8	7	7
		574	16	17	18	17	17
		575	11	11	12	9,5	10
	1:1,5:1	577	5	7	5	6	6
		576	14	15	13	15	15
		576	17	17	16,5	17	17

Cele mai mari creșteri de temperatură se semnalează după prima oră, la temperatura inițială de cca 553 K, pentru raportul IBAL : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1,5 : 0. În general, după o oră în reactor se stabilizează, înregistrându-se ulterior variații mici de temperatură de 1-2 grade. În cazul amestecurilor de reacție fără apă, cu excepția HPM 300 la temperaturi inițiale de 539-541 K, temperaturile maxime se înregistrează la punctele de măsură de la partea superioară ale catalizatorului (intrarea amestecului reactant în stratul de catalizator), respectiv mijlocul



stratului de catalizator, pe când la amestecurile bogate în apă (IBAL : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1,5 : 1), temperaturile maxime se înregistrează în punctele de măsură din mijlocul stratului de catalizator, respectiv la partea inferioară a stratului de catalizator (ieșirea amestecului de reactanți din stratul de catalizatori). Rezultă că apa preia o parte din căldura de reacție degajată în prima zonă de contact a amestecului de reacție cu stratul de catalizator și ca urmare temperatura crește mai puțin decât în cazul amestecului de reacție fără apă.

Conversiile după stabilizarea temperaturii în reactor, se modifică puțin, cu excepția valorilor după 5 ore de funcționare pentru raportul IBAL : H<sub>2</sub>O = 1 : 0 pe HPM, respectiv pentru raportul IBAL : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 pe HPVM, așa cum rezultă din figura 5.35a, b.



a)

b)

Fig. 5.35 a, b. Variația conversiei IBAL în funcție de timp pentru diferite rapoarte IBAL : H<sub>2</sub>O (conținut de oxigen constant, O<sub>2</sub> = 1,5 IBAL) la temperaturi inițiale în reactor de 573 ± 5 K: a) catalizator HPM; b) catalizator HPVM

Selectivitățile față de principalii produși de reacție, prezentate în figura 5.36a, b, diferă substanțial față de cele obținute prin TRP. Astfel, la temperaturi în reactor cuprinse între 583-593 K selectivitățile față de AIBU sunt mai mari (pentru raportul IBAL : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 0 selectivitatea pe HPM este de 55% față de 38%, iar pe HPVM este de 44,6% față de 15,9%), iar selectivitățile față de AMA sunt mai mici (pentru raportul IBAL : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 0 selectivitatea pe HPM este de 21,9% față de 52%, iar pe HPVM este de 35,3% față de 47,7%). Selectivitățile față de acetonă și acid acetic sunt mai mari decât cele determinate prin TRP. Catalizatorul HPM se remarcă prin selectivitatea mare față de AAC și constanța selectivităților față de ACT și AAC la modificarea raportului IBAL : H<sub>2</sub>O. În cazul catalizatorului HPVM selectivitatea față de AAC scade prin introducerea vaporilor de apă în amestecul de reacție și crește în mod proporțional selectivitatea față de ACT. Din analiza variației selectivităților se mai observă că dacă selectivitatea(S) față de AIBU scade, atunci crește selectivitatea față de AMA și dacă creșterea S<sub>AMA</sub> nu este egală cu scăderea S<sub>AIBU</sub>, atunci se observă o creștere a selectivității față de ACT sau AAC.

Aceste observații confirmă ipoteza formării AMA și ACT din același intermediar, respectiv AIBU<sub>ads</sub>, prezentată în subcapitolul 5.3. Pe de altă parte, rezultă ca probabilă formarea AAC din ACT în conformitate cu mecanismul oxidării IBAL propus de Muller și Hoffmann [34].

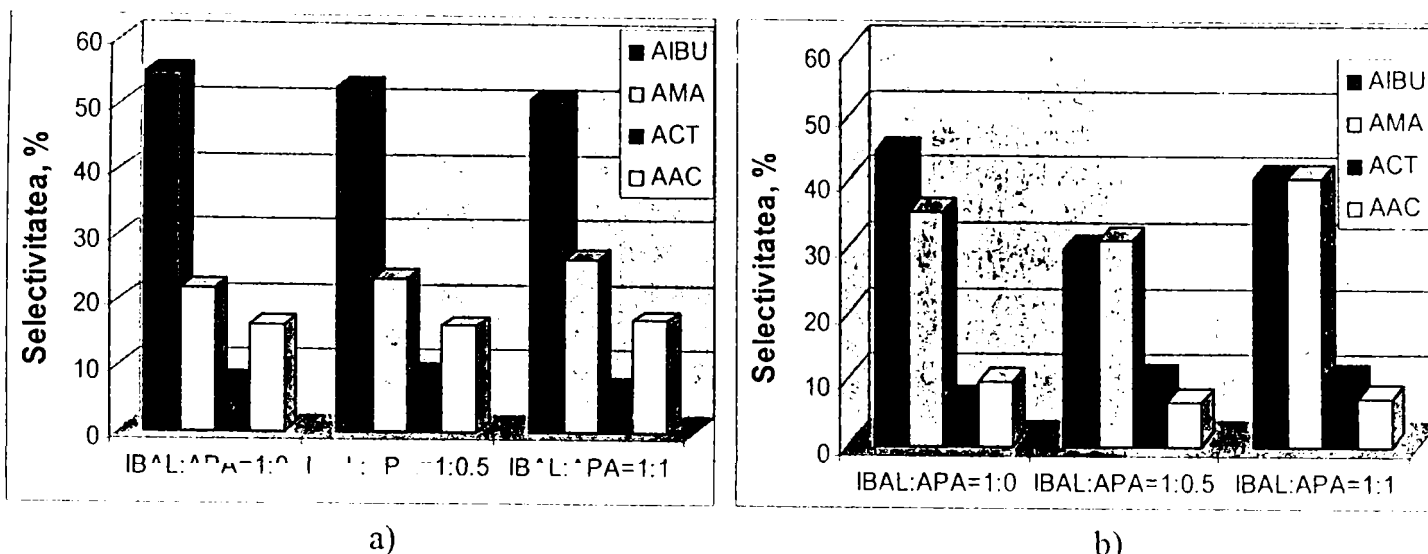


Figura 5.37a, b. Variația selectivității față de AMA, AIBU, ACT și AAC în reacția de oxidare a IBAL la temperaturi inițiale de  $573 \pm 5$  K pe catalizatori HPA: a) HPM; b) HPVM.

Modificările de selectivitate observate prin MFC față de TRP sunt normale și se datorează prezenței  $O_2$  în faza gazoasă. Viteza de oxidare a IBAL la AIBU trebuie să crească în prezența  $O_2$  în faza gazoasă pentru că pe suprafață concentrația oxigenului activ este mai ridicată și pentru că reacția de oxidare are loc și în faza gazoasă, ca urmare selectivitatea față de AIBU este mai mare. Pe de altă parte numărul centrilor activi de oxidare (bazici) este mai mare în prezența oxigenului, deci va crește viteza reacției de oxidare a  $AIBU_{ads}$  la ACT și AAC. Deoarece HPM se reoxidează mai ușor decât HPVM, numărul acestor centri activi de oxidare se menține mai mare la HPM, deci este normal ca selectivitatea față de ACT și AAC să fie mai mare pe HPM decât pe HPVM.

Vitezele de reacție ale formării AMA și AIBU au fost calculate cu relații de tipul (5.30). În scopul comparării vitezelor de reacție determinate prin TRP cu cele determinate prin MFC acestea trebuie aduse în condiții egale de temperatură și presiuni parțiale ale reactanților. Corecțiile s-au făcut pornind de la forma ecuațiilor cinetice (3.19), (3.31) astfel:

- valorile vitezelor de reacție determinate prin TRP au fost înmulțite cu raportul presiunilor parțiale ale reactanților: - cu  $\frac{P_{IBAL(MFC)}}{P_{IBAL(TRP)}}$  pentru  $r_{AIBU}$ , respectiv cu  $\frac{P_{AIBU(MFC)}}{P_{AIBU(TRP)}}$  pentru  $r_{AMA}$ ;

- valorile vitezelor de reacție determinate cu MFC au fost împărțite cu un factor de temperatură pentru a fi aduse la valorile corespunzătoare temperaturilor de reacție măsurate la TRP. Valorile vitezelor de reacție astfel corectate sunt prezentate în tabelul 5.11.

Tabel 5.11. Vitezele de reacție ale formării AIBU și AMA prin oxidarea IBAL pe HPM și HPVM (determinate prin TRP și MFC).

Metoda experimentală	Compoziția amestecului reactant: IBAL:O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O	Temperatura de reacție, K	Viteza de reacție a formării AIBU, moli/g·s		Viteza de reacție a formării AMA, moli/g·s	
			HPM	HPVM	HPM	HPVM
TRP*	1 : 0 : 0	553	$1,52 \cdot 10^{-6}$	$1,47 \cdot 10^{-6}$	$3,56 \cdot 10^{-7}$	$7,73 \cdot 10^{-7}$
		573	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$6,16 \cdot 10^{-7}$	$1,30 \cdot 10^{-6}$
MFC**	1 : 1,5 : 0	553	$2,14 \cdot 10^{-7}$	$2,85 \cdot 10^{-7}$	$3,35 \cdot 10^{-8}$	$9,73 \cdot 10^{-8}$
		573	$3,33 \cdot 10^{-7}$	$3,88 \cdot 10^{-7}$	$7,24 \cdot 10^{-8}$	$1,42 \cdot 10^{-7}$

\*vitezele de reacție au fost corectate prin înmulțire cu raportul între presiunile parțiale de IBAL, respectiv AIBU ( $P_{(MFC)}/P_{(TRP)}$ );

\*\*vitezele de reacție au fost corectate prin împărțire la factorul de temperatură pentru a fi aduse la valorile corespunzătoare temperaturilor din tabel.

Valorile mult mai mici ale vitezelor de reacție în condiții staționare, chiar și în prezența oxigenului în amestecul de reacție pot fi explicate în primul rând prin diferența între starea suprafeței catalizatorului în cele două situații. Dacă în cazul TRP suprafața se curăță între două pulsuri, în condiții staționare doar o parte a suprafeței este liberă la un moment dat, și în consecință numai o fracție din centrii activi sunt disponibili. În plus, între două pulsuri, funcție de mărimea intervalului de timp, suprafața se reoxidează prin transfer de electroni și oxigen spre, respectiv dinspre interiorul granulelor. Deci TRP furnizează valori limită ale activității catalitice care trebuie verificate prin MFC.

Influența pozitivă a apei asupra vitezelor de formare ale AIBU și AMA se observă îndeosebi la raportul  $IBAL : O_2 : H_2O = 1 : 1,5 : 1$ , pentru temperatura de 553 K și este prezentată în figura 5.36a, b, c, d.

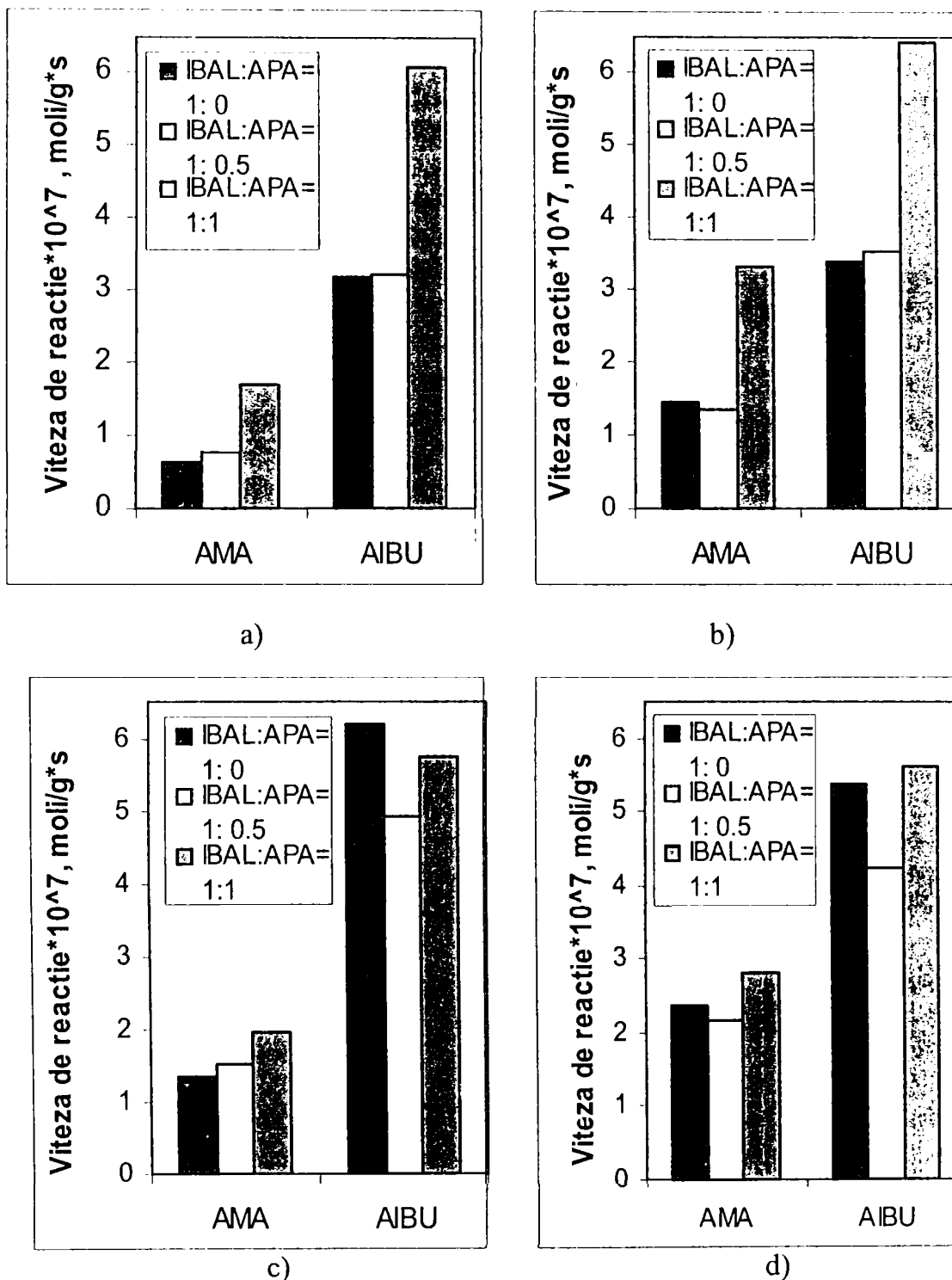


Figura 5.36a, b, c, d. Variația vitezelor de formare ale AMA și AIBU la temperaturile 553 și 573 K, funcție de raportul  $IBAL : H_2O$  în flux continuu de reactanți: a) HPM, 553 K; b) HPVM, 553 K; c) HPM, 573 K; d) HPVM, 573 K.

Mecanismul prin care apa îmbunătățește performanțele catalitice ale HPC se bazează pe proprietatea apei de a se absorbi pe centrii activi. Astfel, apa pe de o parte limitează adsorbția IBAL, AIBU, etc, iar pe de altă parte ușurează desorbția produșilor de reacție [35]. În plus, apa este ingredientul absolut necesar pentru reorganizarea structurilor Keggin defecte formate în urma reducerii și care prin reoxidare revin în prezența apei la structura inițială [28]. Datorită rolului complex al apei, și în special al adsorbției competitive cu substanțele organice, există o valoare optimă a raportului  $H_2O : IBAL$  sau  $AIBU$  cuprinsă între 1 și 2 [35].

Studiul dezactivării presupune teste de durată care sunt dificil de efectuat în condiții de laborator. Totuși în urma investigațiilor asupra activității catalitice și a examinării catalizatorilor după testele de activitate catalitică s-a observat că aceștia sunt parțial reduși. Dezactivarea care apare în urma reducerii poate fi eliminată prin reoxidare aproape total, așa cum arată experimentele prezentate în subcapitolele 5.2 și 5.3. Pe de altă parte, se știe că la catalizatorii pe bază de molibden apare o dezactivare în urma pierderii de molibden, descrisă în subcapitolul 3.7. Această dezactivare este de lungă durată și practic scoate din funcțiune catalizatorul. Un studiu asupra catalizatorului  $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot xMoO_3$  după utilizarea lui industrială la oxidarea metanolului a scos în evidență acest gen de dezactivare. S-a observat că cel mai afectat este catalizatorul aflat în „zonă fierbinte” a țevilor reactorului și că această zonă migrează în sensul de curgere al reactanților pe măsura dezactivării [34]. Rezultă că trebuie evitat, cât este posibil, formarea de zone cu temperatură mai ridicată în stratul de catalizator, deoarece temperatura mai ridicată favorizează volatilizarea molibdenului.

## 5.5. Concluzii

1. Cinetica reducerii, respectiv reoxidării catalizatorilor din clasa HPC cu structura Keggin, pe bază de Mo-V-P, poate fi urmărită ușor prin intermediul modificării reflectantei la lungimea de undă constantă de 620 nm în funcție de timp, prin tehnica UV-VIS (DRS), deoarece între cantitățile de catalizator redus (concentrațiile speciilor de cationi reduși) și valorile funcției de remisie Kubelka-Munk există o relație de proporționalitate.

2. Reducerea cu CO decurge asemănător reducerii cu ciclohexenă sau metacroleină până la  $2e^-/U.K$  [11,12], este reversibilă și decurge cu o viteză de reacție constantă până la acest grad de reducere. Cinetica reacției de reducere în domeniul de temperatură 523 – 623 K poate fi tratată ca cinetică de ordin zero. Reacția de reducere cu CO în domeniul de temperatură 523 – 623 K numai formal se încadrează într-o cinetică de ordin zero, deoarece determinările cinetice s-au efectuat la o aceeași presiune parțială a CO pentru  $H_3PM$  și HPOS derivate, respectiv la o altă presiune parțială a CO pentru  $H_4PVM$  și HPOS derivate, în realitate expresia vitezei de reacție are forma:  $r = k \cdot P_{CO} \cdot (1-\theta)$ .

3. Înlocuirea unui atom de molibden cu unul de vanadiu modifică substanțial proprietățile redox. Astfel, energia aparentă de activare a reducerii  $Mo^{6+}$  la  $Mo^{5+}$  scade de la 61,3 kJ/mol pentru HPM la 34,5 kJ/mol pentru HPVM, iar vitezele reacției de reducere a HPVM cu CO sunt de câteva ori mai mici decât ale reducerii HPM, datorită transferului de electroni de la U.K. de pe suprafață spre cele din interiorul cristalitelor prin intermediul vanadiului care joacă rolul de releu de transfer de electroni și menține un grad de reducere mai mic al suprafeței. Se demonstrează astfel că principalul rol al vanadiului în procesul de reducere este cel de releu de transfer de electroni între U.K.

4. Contracationii influențează de asemenea proprietățile redox ale HPC. Astfel, energiile de activare a reducerii cu CO cresc o dată cu descreșterea electronegativității contracationilor pentru compușii cu același polianion. Așezarea HPC în ordinea crescătoare a  $E_a$  dă următorul șir descrescător al reductibilității acestora:  $HPVM < A0 < A1 < A3 < A5 < HPM < A7 < A2$  (5.5) aceeași cu ordinea descrescătoare a electronegativităților contracationilor:  $HPVM > A1 > A3 > A5 > A2 > A7$  (5.10). Vitezele reacției de reducere scad în mod previzibil în același sens cu descreșterea electronegativității cationilor, cele mai mici valori aparținând sării  $Cs_3HPVM$  (A7). Acestea alcătuiesc următorul șir descrescător:  $HPM > A0 > HPVM > A5 > A3 > A2 > A7$  (5.9).

5. La reacția de reducere cu CO a HPC studiați se constată existența unui efect de compensare, probabil real, deoarece valorile energiilor aparente de activare sunt destul de mult diferite (de la 34,5 la 69,1 kJ/mol), iar temperatura izocinetică este situată la extremitatea domeniului de temperatură pe care s-au făcut determinările cinetice. Punctele corespunzătoare HPM, HPVM și  $(NH_4)_3PM$  se situează destul de departe de dreapta caracteristică. Acești compuși prezintă cele mai mari acidități Brønsted și este posibil ca aciditatea  $(NH_4)_3PM$  în straturile de la suprafață să fie apropiată de a acizilor din cauza concentrării protonilor reziduali în aceste straturi. Deci această abatere de la relația de linearitate poate fi cauzată de influența protonilor asupra tăriei legăturilor Mo-O.

6. Reoxidarea cu  $O_2$  a HPC reduși cu CO decurge în prima parte cu viteză mare, constantă, după care viteza de reoxidare aparent scade la apropierea de echilibrul termodinamic (de fapt crește viteza reacției inverse). Ca urmare, curbele experimentale transformate în curbe ale variației funcției KM descriu procesul de reoxidare propriu-zis numai pentru grade de reoxidare nu prea mari. De aceea a fost adoptată soluția utilizării porțiunii de început, cu aspect linear, a curbelor FKM vs timp pentru calculul parametrilor cinetici.

7. Prezența vanadiului în HPC reduce reoxidabilitatea acestora. Astfel, energia de activare aparentă a reacției de reoxidare crește de la 45,3 kJ/mol pentru HPM la 60,7 kJ/mol pentru HPVM, iar vitezele reacției de reoxidare a HPM sunt sensibil mai mari decât ale HPVM. La temperaturi peste 553 K vitezele reacției de reoxidare a HPVM sunt ceva mai mici decât ar rezulta din relația lui Arrhenius, probabil datorită trecerii de la sistemul tetragonal la cel cubic o dată cu expulzarea din U.K. a unei părți din vanadiu sub formă de  $VO^{2+}$ .

8. Influența contracationilor asupra reoxidării nu este clar pusă în evidență de valorile energiilor de activare. În mod neașteptat sărurile de cesiu ale HPM și HPVM au energii de activare mari ale reacției de reoxidare, iar  $Cs_3HPVM$  (A7) are cea mai mare energie aparentă de activare și cea mai mică constantă de viteză. Pe de altă parte, prezența  $Cs^+$  în  $(NH_4)_{1,5}CsH_{1,5}PVM$  (A3 și A5) reduce energia aparentă de activare comparativ cu sarea de amoniu  $(NH_4)_3HPVM$  (A1). Vitezele reacției de reoxidare dau o imagine ceva mai clară asupra reoxidabilității. Cele mai mari viteze de reoxidare se întâlnesc la cei doi acizi, apoi  $Cs_3PM$  (A8),  $(NH_4)_2KHPVM$  (A2) și iarăși în mod neașteptat cele mai mici viteze de reoxidare sunt ale reacției de reoxidare a  $Cs_3HPVM$  (A7). Singura explicație plauzibilă ar fi gradul mic de reducere al probelor din compusul A7 supuse reoxidării la temperaturi sub 623 K, de exemplu la 573 K grad de reducere, cca. 7-11% mol. față de probele din ceilalți HPC unde gradul de reducere s-a situat între 25-42% mol., în aceleași condiții. În consecință constantele de viteză pot fi afectate de erori mari din cauza domeniului restrâns pe care s-au făcut determinările în acest caz. Diferența apreciabilă între gradul de reducere la unele probe supuse reoxidării poate explica valorile contradictorii ale unor constante de viteză și implicit ale unor energii aparente de activare.

9. Vitezele reacției de reoxidare sunt apreciabil mai mari decât ale reducerii în domeniul de temperatură 523–623 K, dar pe măsură ce reacția avansează și se apropie de starea de oxidare stabilă termodinamic se produce micșorarea într-un timp scurt a vitezei de reoxidare, urmată de o scădere lentă până la atingerea stării de echilibru. În prima parte a procesului de reoxidare etapă limitativă de viteză poate fi chemosorbția disociativă a  $O_2$  la O, transferul de electroni de la  $Mo^{5+}$  la O sau difuzia de  $O^{2-}$  de la o UK la alta prin intermediul interacțiunii între o pereche de  $Mo(V)$  și  $Mo(VI)-O-Mo(VI)$  [12], respectiv prin intermediul entității lacunare V-O-V [13]

10. Variația lineară a logaritmului factorului preexponențial funcție de energiile aparente de activare a reacției de reoxidare evidențiază existența unui efect de compensare care poate fi real, deoarece temperatura izocinetică de 542 K este situată la începutul domeniului de temperatură pe care s-au făcut determinările, iar valorile energiilor aparente de activare sunt mult diferite (de la 56,5 la 143,2 kJ/mol).

11. Reacția de reoxidare cu  $O_2$  este de tipul “suprafață”, întrucât între vitezele acestei reacții și cele ale reacției de reducere cu CO, pe HPC provenind din același acid(HPVM), se observă o relație de corelare lineară.

12. Studiarea reacției de oxidare a IBAL pe HPC prin tehnica reacției în pulsuri (TRP) este avantajoasă pentru că reacția decurge prin mecanism Mars-van Krevelen. Acest tip de reacții redox permite studierea separată a proceselor de reducere și reoxidare a catalizatorilor, iar cea mai simplă și eficientă metodă de investigare este TPR. Avantajele și dezavantajele au fost prezentate în cap.2.

13. Oxidarea IBAL cu oxigen din rețeaua HPC conduce la o gamă largă de produși de reacție: acid metacrilic, acid izobutiric, oxizi de carbon, acetonă, acid acetic, propenă, apă și alții în cantități foarte mici. În decursul reacțiilor de oxidare ale IBAL la producții de reacție menționați, HPC se reduce reversibil până la  $4e^-/U.K.$  și pierde maxim  $2O/U.K.$ , la temperaturi de reacție care nu depășesc 573 K, în acord cu datele din literatură. Gradul de reducere al HPC după 6 pulsuri de IBAL, în condițiile de reacție menționate, la temperatura de reacție de 573 K a variat

în funcție de mobilitatea oxigenului din rețea de la 33 % pentru  $(\text{NH}_4)_2 \text{KHPVM}$  (A2) la 89 % pentru  $\text{Cs}_4\text{PVM}$  (A9).

14. Evoluția gradului de reducere cu IBAL a HPC în funcție de timp este descrisă cel mai bine de modelul cinetic al ordinului de reacție 1. Energiile aparente de activare a reducerii cu IBAL așezate în ordine crescătoare furnizează următoarea scară a mobilității oxigenului în ordine descrescătoare:

$$A9 < A7 < A0 < \text{HPM} < A1 \cong A2 < A8 < A3 \cong \text{HPVM} < A5 \quad (5.33)$$

destul de diferită de scara mobilității oxigenului la reducerea cu CO. Așezarea HPC în ordinea descrescătoare a valorii constantelor de viteză duce la formarea următorului șir:

$$A9 > A7 > A3 > A5 \cong A1 > \text{HPVM} > A2 > \text{HPM} > A8 \cong A0 \quad (5.34)$$

care diferă complet de șirul corespunzător la reducerea cu CO.

15. Energiile aparente de activare ale reducerii cu IBAL a HPC se corelează linear cu logaritmul factorului preexponențial, deci există un efect de compensare. Temperatura izocinetică este de 531,6 K, apropiată de temperatura cea mai mică la care s-au efectuat determinările experimentale (523 K), iar valorile energiilor de activare se înscriu într-un domeniu larg, de la 29,7 kJ/mol la 121,3 kJ/mol, ca urmare efectul de compensare este real cu un grad mare de probabilitate.

16. Conversia IBAL crește cu temperatura și scade cu numărul de pulsuri la HPA. Conversia IBAL pe HPOS se abate de la această comportare datorită adsorbției puternice a unor cantități importante de IBAL. Cantitățile de IBAL adsorbite la primul puls cresc cu creșterea suprafeței specifice a HPC până la cca. 79 m<sup>2</sup>/g la 523 K, respectiv până la 60 m<sup>2</sup>/g la 573 K, după care rămân relativ constante. Conversia IBAL pe HPM este cu câteva procente mai mare decât pe HPM, dar conversiile pe HPOS echivalente în conținut de cationi du diferă substanțial.

17. Formarea AMA din IBAL decurge în principal prin intermediul AIBU și nu al MTA. Această concluzie importantă se bazează pe observația că pe HPM, HPVM și HPOS de amoniu cantitatea de AMA crește cu temperatura de reacție în detrimentul AIBU. Dacă AMA s-ar forma pe altă cale, cantitățile de AIBU ar trebui să crească cu temperatura.

18. Pe HPOS mixte (amoniu-potasiu, amoniu-cesiu) cantitatea de AIBU nu crește cu temperatura sau crește puțin, iar pe HPOS cu 3 sau 4 cationi de Cs cantitatea de AIBU crește semnificativ cu temperatura. Creșterea cantității de AIBU cu temperatura este cea mai puternică pe  $\text{Cs}_4\text{PVM}$  care produce și cele mai mici cantități de AMA. Rezultă că în cazul HPOS care conțin numai contracationii K și Cs, selectivitatea față de AMA scade cu cât sarea este mai aproape de forma neutră. Sub acest aspect catalizatorii reoxidați prezintă aceeași comportare.

19. Selectivitatea față de AMA crește semnificativ prin înlocuirea unui atom de molibden cu unul de vanadiu. Efectul maxim asupra selectivității se observă la temperatura de 553 K la  $\text{H}_4\text{PVM}$  și la HPOS care conțin ionul amoniu. Asupra rolului vanadiului în reacțiile de oxidare pe HPC au fost emise mai multe ipoteze prezentate în literatură: rezervor de electroni [3], releu de transfer de electroni [29], promotor structural [28]. Ipoteza confirmată prin urmărirea variației gradului de reducere al  $\text{Mo}^{6+}$  la  $\text{Mo}^{5+}$  pe suprafață prin UV-Vis (DRS) este ipoteza rolului de releu de transfer de electroni între U.K. Efectul de creștere al selectivității cu precădere la 553 K nu a fost explicat în literatură. Probabil în jurul acestei temperaturi HPC care prezintă această proprietate se ajunge la raportul optim între centrul acizi și centrul de oxidare ca urmare a trecerii vanadiului din poziția de cation în U.K. în poziția de contracation între U.K.

20. În urma observației că variația cantităților de AMA cu numărul de pulsuri este mică la HPM și HPVM, iar la HPOS același lucru este valabil pentru pulsurile 4-6, se poate presupune că reacția decurge după o cinetică de ordin 0 față de fracția centrilor activi oxidați. Plecând de la această ipoteză, din care decurge concluzia că viteza de reacție este constantă, întrucât presiunea parțială a IBAL este aceeași pentru toate pulsurile și relativ constantă pe durata unui puls de viteză, au fost determinați parametrii cinetici aplicând relația lui Arhenius. Dacă în locul vitezelor de reacție exprimate în micromoli/g·s s-au utilizat valorile “turn over number”, TON, s-au obținut valori apropiate ale parametrilor cinetici (un centru activ a fost echivalat cu o UK).

21. Remarcabil este că pentru energiile aparente de activare ale reacției de formare a AMA se obțin practic aceleași valori (158,2 kJ/mol pentru HPM și 158,6 kJ/mol pentru HPVM prin prima metodă, respectiv 154,2 kJ/mol pentru ambii acizi pe baza TON). De aici se poate presupune că etapa determinată de viteză este legată de participarea unor atomi de oxigen din rețea legați cu aceiași tărie în ambii acizi. Rezultă că aceștia sunt cei legați de Mo.

22. O altă concluzie importantă reiese din valorile TON și ale vitezelor de reacție. Deși suprafețele specifice ale sărurilor sunt mai mari cu un ordin de mărime decât ale acizilor, valorile TON și ale vitezelor de reacție pe HPA, respectiv pe HPOS nu diferă decât într-o măsură mult mai mică. Rezultă că reacția de formare a AMA nu depinde de suprafața specifică, că la reacție participă centrii activi din întreg volumul HPC prin transfer de electroni și protoni.

23. Efectul de compensare este prezent, deoarece între  $E_a$  și  $\lg A'$  se constată existența unor relații de corelare lineară. Temperaturile izocinetice sunt de 578,0 K, respectiv 589,1 K, situate în afara domeniului temperaturilor de reacție în care s-au făcut calculele cinetice (523 – 573 K), deci efectul de compensare este probabil real.

24. Reacția de oxidare a IBAL la AIBU conform literaturii este o reacție de tipul “pe suprafață”, dar rezultatele experimentale nu arată o dependență de suprafață a vitezei de reacție. Energiile aparente de activare sunt mult mai mici decât cele de formare a AMA și se așează în ordinea crescătoare a valorilor într-un șir asemănător cu cel al mobilității oxigenului din HPC determinat prin reducerea cu IBAL. Valorile apropiate ale vitezelor de reacție la aceeași temperatură pentru toți HPC sunt încă un argument pentru ipoteza că această reacție decurge ușor, cu implicarea oxigenului slab legat de pe suprafață, oxigen cedat într-o cantitate dependentă în principal de temperatură. Alte ipoteze, ca de exemplu accesul limitat la suprafață al moleculelor de IBAL din cauza dimensiunii mici a porilor HPOS sau scăderea numărului de centri activi de oxidare la HPOS față de HPA, nu sunt plauzibile deoarece se observă o mărire a cantităților de IBAL adsorbite puternic (care nu se mai desorb la temperatura de reacție) cu creșterea suprafețelor specifice, deci suprafața este accesibilă, iar pentru reducerea drastică a numărului de centri activi de oxidare pe suprafață numai la HPOS nu sunt motive.

25. Cantitatea de AMA formată și energia aparentă de activare a reducerii cu IBAL se corelează prin curbe gen clopot, ceea ce arată că există o valoare optimă a  $E_a$  pentru HPM și HPOS derivate, respectiv a  $E_a$  pentru HPVM și HPOS derivate. Această valoare este situată în domeniul  $62 \pm 7$  kJ/mol. Existența unei valori optime a  $E_a$  se explică prin rolul oxigenului în extragerea a doi atomi de hidrogen din molecula AIBU. Dacă acest oxigen este legat prea slab sau prea puternic de  $\text{Mo}^{6+}$ , atunci la temperatura de reacție se poate rupe legătura și oxigenul nu-și mai îndeplinește rolul de extragere a atomului de hidrogen sau dimpotrivă, legătura cu  $\text{Mo}^{6+}$  a grupării hidroxilice noi formate nu se rupe la temperatura de reacție și centrul activ respectiv este blocat.



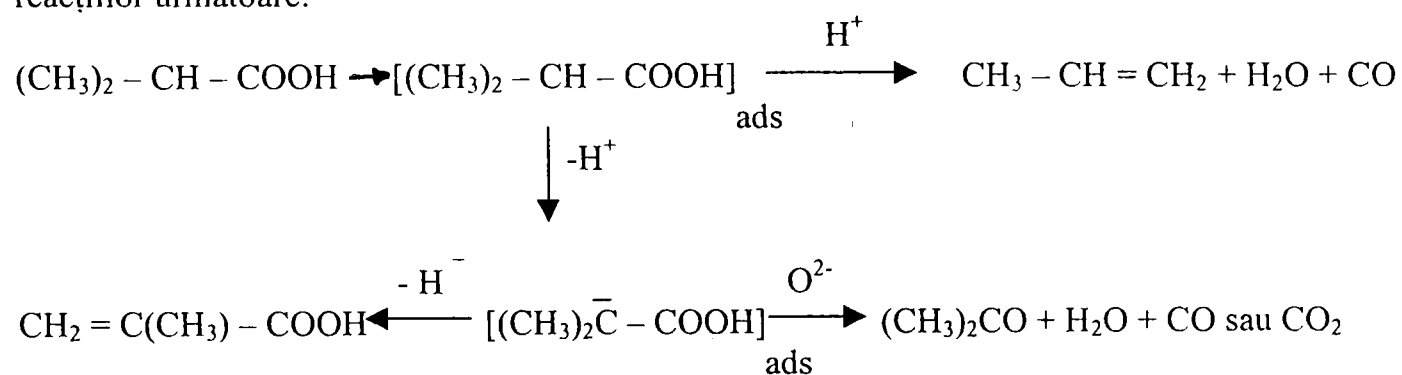
26. În reacția de oxidare a IBAL se formează alături de AMA și AIBU produși de oxidare totală (CO și CO<sub>2</sub>), respectiv de oxidare parțială, dintre care mai importanți sunt: ACT, PPE, AAC

.Cantitățile de CO<sub>x</sub> cresc prin înlocuirea unui atom de molibden cu unul de vanadiu. Între cantitățile de CO<sub>x</sub> și aciditatea Brönsted a suprafeței se constată o corelare după o relație de tip exponențial conform căreia scăderea acidității duce la creșterea exponențială a cantității de CO<sub>x</sub>. La HPOS studiate, cu excepția Cs<sub>4</sub>PVM (A9), se constată variația lineară a cantității de CO<sub>x</sub> cu aciditatea suprafeței. Influența acidității Brönsted se manifestă în favorizarea procesului de desorbție al produșilor de reacție și frânarea astfel a evoluției proceselor de oxidare spre oxidarea totală a produșilor de reacție. O dată cu sărăcirea în oxigen a HPC, pe măsura introducerii unor cantități noi de IBAL, cantitățile de CO<sub>x</sub> scad.

Acetona se formează în cantități mai mari pe HPC care dau cantități mici de AMA, cu excepția HPA pe care se formează cantități aproximativ egale de ACT. Cea mai mare cantitate de ACT se formează pe Cs<sub>4</sub>PVM, compusul cu cea mai mică aciditate Brönsted. Această comportare este în acord cu mecanismul de ODH a AIBU formulat de Akimoto ș.a. [3,4] în care se propune un compus intermediar comun din care se formează AMA și ACT. În prezența centrilor acizi și centrilor de oxidare (bazici) se formează AMA, iar în prezența numai a centrilor de oxidare se formează acetona. Ca urmare, cantitatea de acetona trebuie să scadă cu creșterea gradului de reducere al HPC, fapt confirmat experimental.

Cantitățile de propenă variază puțin cu gradul de reducere al HPC, în schimb se modifică substanțial cu variația acidității Brönsted în volum. Cantitatea de propenă descrește puternic când aciditatea Brönsted în volum scade sub o limită situată între 70-100 · 10<sup>18</sup> protoni/g, ceea ce înseamnă 0,24 – 0,33 H<sup>+</sup>/U.K. Se confirmă astfel că formarea propenei se produce prin interacția acidului izobutiric cu centrul acizi Brönsted, iar reacția este de tipul “în volum”.

27. Formarea acidului metacrilic prin oxidarea IBAL are ca primă etapă oxidarea IBAL la AIBU. AIBU este chemosorbit pe centri activi cu aciditate Lewis formându-se un intermediar organometalic din care se extrag doi atomi de hidrogen de către doi centri activi, fie prin rupere heterolitică a legăturilor C-H, [19,20,25,27], fie prin rupere homolitică [3,4,26]. Acetona și propena se formează din AIBU adsorbit dacă HPC nu posedă centri acizi, dar posedă centri bazici (oxidanți), respectiv dacă HPC nu posedă centri bazici, dar posedă centri acizi Brönsted, conform reacțiilor următoare:



Formarea AMA din AIBU are loc pe catalizatori care posedă atât centri acizi Lewis cât și centri bazici (oxidanți). Selectivitatea maximă față de AMA se atinge dacă proporția între cele două tipuri de centri este adecvată. Procesul de oxidehidrogenare presupune un transfer de electroni și de protoni de la centrul activ implicat în reacție spre alți centri activi. Vanadiul care îndeplinește rolul de releu de transfer de electroni, reglează și aciditatea Brönsted și Lewis prin plasarea lui ca și contracation între U.K. sub formă de VO<sup>2+</sup>. Legătura observată de către unii cercetători între formarea sării de vanadil a H<sub>3</sub>PM în H<sub>4</sub>PVM, cu structura cubică, și selectivitatea

rația de AMMA [28] întărește concluzia ca rolul principal al vanadiului este de releu de transfer de electroni, iar în subsidiar ajută la reglarea acidității și la menținerea structurii Keggin, respectiv la reconstrucția ei.

28. Determinările prin metoda în flux continuu de reactanți au confirmat în linii mari evaluările activității catalitice efectuate prin tehnica reacției în pulsuri:

- selectivitatea mai mare față de AMA pe HPVM;
- selectivitatea maximă față de AMA este la temperatura de 570-580 K;
- produșii de reacție observați sunt aceiași, dar cei favorizați de starea de oxidare avansată a catalizatorilor se găsesc în cantitate mai mare (acid izobutiric, acetonă, acid acetic).
- reoxidabilitatea HPM este superioară celei a HPVM;
- AMA și ACT se formează din același intermediar chemosorbit ( $\text{AIBU}_{\text{ads}}$ ).

29. Metoda MFC a permis studiul influenței compoziției amestecului reactant în special al apei, asupra activității și selectivității HPM și HPVM.

Apa în raportul IBAL :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1 : 1 îmbunătățește selectivitățile față de AIBU și AMA și mută creșterea de temperatură din reactor din prima zonă de contact a catalizatorilor cu amestecul reactant spre zona din mijloc și zona de ieșire din stratul de catalizator. Raportul IBAL :  $\text{O}_2$  = 1 : 1,5 a fost bine ales deoarece a permis funcționarea în regim staționar a reactorului.

30. Compararea vitezelor de reacție a formării AIBU și AMA obținute prin cele două metode, TRP și MFC (după corectarea valorilor pentru condiții egale de temperatură și presiuni parțiale reactanți), arată diferențe mari între valori (de cca. 5-15 ori mai mari pentru TRP), ceea ce scoate în evidență importanța stării în care se află suprafața catalizatorilor, în special ocuparea ei. În TRP suprafața este spălată continuu de către moleculele gazului purtător, deci reactantul va găsi o suprafață curată, pe când în cazul MFC, reactantul intră în competiție cu produșii de reacție pentru ocuparea unei poziții pe un centru activ. Valorile vitezelor de reacție determinate prin TRP sunt valori limită pentru condițiile respective.

31. Reacția de oxidare a IBAL în ansamblu este exotermă și necesită un control riguros al compoziției amestecului reactant pentru a evita creșterea temperaturii în reactor și concomitent creșterea cantității de produși de oxidare totală, ceea ce ar duce la escaladarea creșterii temperaturii. Pe de altă parte, se știe că la catalizatorii pe bază de molibden apare o dezactivare în urma pierderii de molibden, descrisă în subcapitolul 3.7. Această dezactivare este de lungă durată și practic scoate din funcțiune catalizatorul. Un studiu asupra catalizatorului  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{MoO}_3$  după utilizarea lui industrială la oxidarea metanolului a scos în evidență acest gen de dezactivare. S-a observat că cel mai afectat este catalizatorul aflat în „zona fierbinte” a țevilor reactorului și că această zonă migrează în sensul de curgere al reactanților pe măsura dezactivării [34]. Rezultă că trebuie evitat, cât este posibil, formarea de zone cu temperatură mai ridicată în stratul de catalizator, deoarece temperatura mai ridicată favorizează volatilizarea molibdenului. Celălalt gen de dezactivare care apare în urma reducerii poate fi eliminat prin reoxidare aproape total, așa cum arată experimentele prezentate în subcapitolele 5.2 și 5.3.

32. O concluzie cu caracter general este confirmarea ipotezelor care au stat la baza acestui studiu. S-a dovedit că heteropolicompușii cu structură Keggin cu elementele de bază ale matricei Mo și P sunt materiale de construcție pentru catalizatori performanți în reacții de oxidare, deoarece proprietățile redox și aciditatea pot fi controlate riguros, la nivel molecular.

## 5.6. Bibliografie

1. W. Wm. Wendlandt and H. G. Hecht, "Reflectance Spectroscopy", Interscience Publishers, New York/London/Sydney, 1966.
2. G. Körtum, "Reflexionsspektroskopie", Springer Verlag Berlin, 1969.
3. M. Akimoto, H. Ikedo, A. Okabe and E. Echigoya, *J. Catal.*, 1984, 89, 196-208.
4. M. Akimoto, Y. Tsuchida, K. Sato and E. Echigoya, *J. Catal.*, 1981, 72, 83-94.
5. Y. Zhang, *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 3886-3889.
6. Y. Zhang, *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 3889-3893.
7. Y. Mullay, "Estimation of Atomic and Group Electronegativities, Structure and Bonding" 66, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1987.
8. Ch. N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill Book Comp., New York – St. Louis – San Francisco, 1980.
9. E. I. Segal, Cornelia Idițoiu, N. Doca și D. Fătu, "Cataliză și catalizatori", vol.1, Editura Facla, Timișoara, 1986.
10. M. Schwab, G. Froment, J. Haber, A. J. Lecloux and, K. Tanabe, "Catalysis – Science and Technology", vol.2, Eds.: J. R. Anderson and M. Boudart, Akademie – Verlag, Berlin, 1983.
11. K. Eguchi, Y. Toyozawa, N. Yamazoe and T. Seyama, *J. Catal.*, 1983, 83, 32 – 41.
12. M. Misono, N. Mizuno, and T. Komaya *Proc. 8<sup>th</sup> Int. Congr. Catal.*, Berlin, 2-6 July 1984, V 487 – V 497.
13. Gabriele Centi, Virginia Lena and F. Trifiro, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1990, 86, 2775-2782.
14. V. Sasca, N. Doca, Gabriela Suru and A. Popa, *Ann. West Univ. Timisoara*, ser. chem., 1994, 3, 79-88.
15. V. Sasca, A. Popa, Gabriela Suru and N. Doca, *Ann West Univ. Timisoara*, ser. chem., 1997, 6, 147-152.
16. K. Kürzinger, G. Emig and H. Hofmann, *Proc. 8<sup>th</sup> Int. Congr. Catal.*, Berlin, 1989, V499-507.
17. E. Müller and H. Hofmann, *Chem. Eng. Sci.*, 1987, 42, 1705-1712.
18. J. Machek, J. Tichy and J. Svachula, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1993, 49, 209-214.
19. I. Kawafune and Gen-etsu Matsubayashi, *Inorg. Chim. Acta*, 1991, 188, 33-39.
20. Y. Ono, in "Perspectives in Catalysis", (Eds. J. M. Thomas and K. I. Zamaraev), Blackwell Sci. Publ. London, 1992, 431-
21. M. Misono, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 1987, 29, 269-321.
22. S. Berndt, D. Herein, F. Zemlin, E. Beckmann, G. Weinberg, J. Schutze, G. Mestl and R. Schlögl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1998, 102, 763-774.
23. K. Brückman, M. Che., J. Haber and J. M. Tatibouet, *Catal Lett.*, 1994, 25, 225-240.
24. M. Ai, *J. Catal.*, 1986, 98, 401-409.
25. G. B. Mc. Garvey and J. B. Moffat, *J. Catal.*, 1991, 132, 100-116.
26. K. Y. Lee, S. Oishi, H. Igarashi, M. Misono, *Catal. Today*, 1997, 33, 183-189.
27. C. Marchal-Roch, N. Laronze, R. Villanneau, N. Guillou, A. Tézé, and G. Hervé, *J. Catal.*, 2000, 190, 173-181.
28. Th. Ilkenhans, B. Herzog, Th. Braun and R. Schlögl, *J. Catal.*, 1995, 153, 275-292.
29. E. Cadot, Catherine Marchal, M. Fournier, A. Tézé and G. Hervé, "Polyoxometalates", M. T. Pope and A. Müller (eds), *Kluwer Academic Publishers*, 1993, 315-326.
30. N. Mizono, T. Watanabe, and M. Misono, *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 80-85.
31. S. Kasztelan, G. B. Mc Garvey and J. B. Moffat, *Proc. 10<sup>th</sup> Int. Congr. Catal.*, Budapest, 19-24 July 1992, Elsevier Science Publishers B. V., 1993, 1105-1117.

32. J. Machek, M. Grepl, V. Lochar, K. Handlin, P. Cicmanec and J. Tichy, *Chem.Papers*, **1996**, *50(5)*, 292-297.
33. L. Weismantel, J. Stöckel and G. Emig., *Appl. Catal. A*, **1996**, *137*, 129-147.
34. V. Sasca, I. Menessy, date nepublicate

## 6.1. Concluzii generale

1. Metodele de preparare bazate pe formarea heteropolianionului Keggin în soluție apoasă la pH puternic acid, extracția cu eter a heteropoliacidului și în final cristalizarea din soluție apoasă sunt laborioase, dar compușii obținuți sunt bine cristalizați și de puritate ridicată. Metoda hidrotermală de sinteză a heteropolicompușilor este simplă, dar pentru obținerea unor produși puri este nevoie de recristalizări repetate ale acestora, deci nu se poate aplica decât heteropolicompușilor solubili[136,137].

Prepararea sărurilor prin precipitare din soluții apoase ale heteropoliacizilor nu pune probleme în cazul cationilor  $\text{NH}_4^+$  și  $\text{Cs}^+$ , dar sărurile cationului  $\text{K}^+$  sunt mai ușor solubile și precipitarea este greu de controlat[127]. În general, precipitatele sunt formate din cristale foarte fine și spălarea lor este greoaie. Prin această metodă nu se pot obține săruri neutre, deoarece precipitarea se face în mediu puternic acid și sarea formată va conține o cantitate reziduală de protoni.

2. Spectrele IR și UV-Vis ale heteropolicompușilor prezintă benzi caracteristice prin care aceștia pot fi identificați și astfel se pot verifica rezultatele sintezelor. Spectrele IR constituie adevărate “amprente” și indică cu mare acuratețe prezența heteropolianionilor și poziționarea vanadiului în structura Keggin[127, 130]. Heteropolianionul  $[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$  poate fi deosebit față de heteropolianionul  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  și dozat cantitativ prin analiza UV-Vis în soluție datorită unei benzi caracteristice de absorbție la 312 nm[136]. Spectrele UV-Vis(DRS) ale heteropolicompușilor solizi oferă informații extrem de valoroase asupra compoziției, structurii și stării de oxidare a cationilor. Astfel, introducerea unui vanadiu în U.K. în locul unui molibden produce modificări importante în spectrele UV-Vis(DRS), ca de exemplu: lărgirea benzii LMCT și deplasarea maximului de la ~ 310 nm la ~ 320 nm; întărirea și deplasarea celui de-al doilea maxim al benzii în domeniul 440 – 460 nm (față de 390 – 420 la HPM). Contracationii își manifestă influența asupra spectrelor UV-Vis(DRS) prin intermediul proprietăților polarizatoare, astfel:

- $\text{H}^+$  determină lărgirea benzii de la 310 nm și deplasarea acesteia spre lungimi de undă mai mari;
- $\text{NH}_4^+$  exercită într-o măsură mai mică aceeași acțiune asupra benzii de la 310 nm ca și  $\text{H}^+$ , probabil prin protonii care se formează în urma unei disocieri parțiale a cationului, iar pe de altă parte produce o rearanjare a U.K. într-o structură mai simetrică (cubică);
- $\text{Cs}^+$  contracarează influența  $\text{H}^+$  și  $\text{NH}_4^+$  asupra interacțiunilor ligand-metal ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{5+}$ ) și duce la o structură cubică cu un înalt grad de simetrie. Ca urmare banda LMCT se îngustează și are un singur maxim la cca. ~ 310 nm în toate sărurile care conțin Cs, chiar în prezența  $\text{H}^+$  sau  $\text{NH}_4^+$ ;
- $\text{K}^+$  exercită aceeași influență ca și  $\text{Cs}^+$ . Prezența unui umăr la lungimea de undă de cca 370 nm arată existența unei cantități de HPVM în sare.

3. Heteropoliacizii 12-molibdofosforic(HPM) și 1-vanado11-molibdofosforic (HPVM) se obțin prin sinteză în forme hidratate cu 29-32 molecule de apă, iar sărurile lor de amoniu, potasiu și ceriu se obțin în forme hidratate cu 7-15  $\text{H}_2\text{O}$ . La temperatura camerei, heteropolicompușii pierd din apa de hidratare și trec în câteva zile în forme mai stabile: - HPM și HPVM în forma cristalizată cu 12-14  $\text{H}_2\text{O}$ ; - sărurile în forme cristalizate cu 4-9  $\text{H}_2\text{O}$ [127,136].

HPC sintetizați au structuri cristaline specifice: - HPM și HPVM cu 29-32  $\text{H}_2\text{O}$  au structura cubică, iar cu 12-14  $\text{H}_2\text{O}$  au structura monoclinică, stabilă la temperatura camerei; - sărurile cristalizate cu 7-12  $\text{H}_2\text{O}$  și cristalohidrații stabili la temperatura camerei cu 4-9  $\text{H}_2\text{O}$  au structura cubică[127,136].

Pierderea apei de hidratare la heteropoliacizii HPM și HPVM se produce în patru etape, corespunzătoare existenței a 4 cristalohidrați, conținând 19-24  $\text{H}_2\text{O}$ , 12-14  $\text{H}_2\text{O}$ , 8-9 și 3-5

H<sub>2</sub>O[136,137]. Primul cristalohidrat pierde apa chiar la temperatura camerei și trece în cristalohidratul stabil cu 12-14 H<sub>2</sub>O. Heteropoliacizii după dehidratare au tendința de a lua apa, chiar din atmosferă, pentru a-și reface structura cristalohidratului cu 12-14 H<sub>2</sub>O. Heteropolioxosărurile (HPOS) pierd apa de cristalizare în 1-2 etape[127]. După pierderea apei de hidratare și până la pierderea apei de constituție se produce o pierdere de masă, mică în cazul HPM și mai mare în cazul HPVM, fenomen observat și la sărurile acestora, datorită probabil degajării de H<sub>2</sub>O și O<sub>2</sub> care nu este înlocuit cu oxigen din atmosferă în aceeași măsură. Acest proces duce la reducerea V<sup>5+</sup> la V<sup>4+</sup>, respectiv a Mo<sup>6+</sup> la Mo<sup>5+</sup>.

4. Domeniul de stabilitate termică al heteropoliacizilor poate fi considerat 150-280° C pentru HPVM și 150-380° C pentru HPM. În cazul HPVM deși descompunerea acidului anhidru începe la o temperatură mai joasă cu cca. 100° C decât în cazul HPM, procesul de descompunere se termină la o temperatură mai ridicată cu cca. 15-20° C deoarece vanadiul părăsește structura Keggin sub formă de VO<sup>2+</sup> și grăbește eliminarea H<sup>+</sup> sub formă de apă, dar produce concomitent stabilizarea structurii preluând rolul H<sup>+</sup> și astfel crește temperatura la care descompunerea este completă. Expulzarea vanadiului din U.K. se observă în spectrele IR prin reducerea ca intensitate cu temperatura a celor doi umeri caracteristici situați pe benzile  $\nu_{as}(P-O_t)$  și  $\nu_{as}(Mo-O_t)$ . Acești umeri sunt mai bine evidențiați la săruri, deoarece ieșirea vanadiului din U.K. la HPVM este blocată de ceilalți contracationi care nu pot fi eliminați ca H<sup>+</sup> sub formă de apă[130,136,137].

Sărurile acide ale HPVM își pierd protonul sub formă de apă de constituție la temperaturi mai înalte decât heteropoliacidul cu 80-100 °C, probabil din cauză că ieșirea vanadiului din U.K. este blocată și întârziată de prezența contracationilor. Descompunerea sărurilor care conțin ionul NH<sub>4</sub><sup>+</sup> are loc cu eliminare de NH<sub>3</sub> și H<sub>2</sub>O la temperaturi de 415-420 °C. Amoniacul reacționează parțial cu oxigenul din rețea și formează N<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O concomitent cu reducerea Mo<sup>6+</sup> și V<sup>5+</sup> la Mo<sup>5+</sup> sau Mo<sup>4+</sup>, respectiv la V<sup>4+</sup>. Reoxidarea este un proces puternic exoterm care are loc concomitent cu distrugerea U.K. și formarea de oxizi (MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)[127].

Limita de temperatură a existenței UK în cei doi heteropoliacizi în stare anhidră stabilită prin studiul IR, considerată a fi temperatura de la care procesele de degradare devin ireversibile, este de 380°C pentru HPM și 410° C pentru HPVM. De menționat că aceste limite se referă la încălzirea timp de câteva ore (maxim 10 h), deoarece s-a observat că procesul de degradare în absența apei nu este unul de echilibru, că acesta progresează cu o viteză dependentă de temperatură. Stabilitatea termică a acestor compuși în domeniul de temperaturi de interes pentru cataliza (250 - 350° C) poate fi îmbunătățită prin prezența apei în mediul de reacție[130].

Spectrele IR arată că sărurile acizilor sunt în general mai stabile decât acizii. Sărurile de amoniu au o stabilitate termică apropiată de a acizilor, în vreme ce sărurile monoacide de cesiu prezintă cea mai bună stabilitate; chiar la 400° C se observă benzile caracteristice, fără a apărea benzile unor produși de descompunere. Amoniu se pierde prin încălzire, banda caracteristică ionului amoniu dispăre la temperaturi de peste 300° C.

În urma încălzirii HPC se produce o diminuare considerabilă a intensității benzilor de vibrație caracteristice cu creșterea temperaturii, fără să apară benzi ale unor produși de descompunere până la temperaturi de 300° C. O explicație a acestei comportări ar putea fi apariția fenomenului de delocalizare al electronilor rezultați din pierderea de O<sub>2</sub>. Modificările în spectrele IR la încălzire furnizează informații asupra transformărilor suferite ce către heteropolicompuși: - deplasarea maximului benzii  $\nu_{as}(Mo-O_{pc}-Mo)$  spre numere de undă mai mici arată fixarea preferențială a protonului pe O<sub>pc</sub>, respectiv a contracationilor din săruri, o dată cu pierderea apei de cristalizare; -reducerea intensității tuturor benzilor, în mod deosebit a benzilor corespunzătoare legăturilor în punte ale oxigenului.

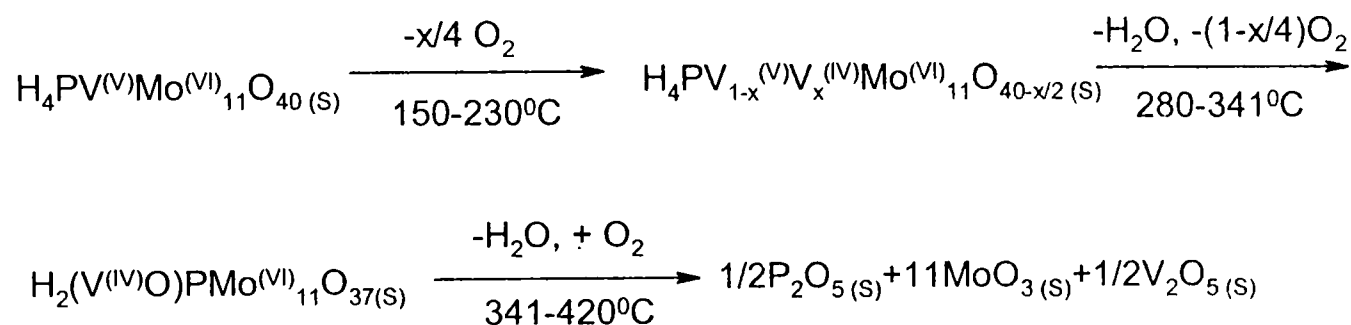
5. Rezultatele analizei difractometrice confirmă informațiile obținute prin analiza termică și interpretările spectrelor IR și UV-VIS (DRS) privind stabilitatea structurii U.K. În domeniul de temperatură 250-300 °C toți compușii au o structură cristalină secundară bine definită: - HPM, HPVM - structură tetragonală; - sărurile - structură cubică.

Sarea de vanadil a HPM, cu structura cubică, care se formează prin încălzirea HPVM și a sărurilor lui peste 280 °C și este limitată ca existență de temperatură (până la 417 °C) nu a fost observată în HPVM, dar a fost pusă în evidență în săruri acide, cea mai mare cantitate în A3((NH<sub>4</sub>)<sub>1,5</sub>CsH<sub>1,5</sub>[PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>]) la temperaturile de 300 și 400 °C și în mai mică cantitate în A2((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>KH[PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>]) și A7(Cs<sub>3</sub>H[PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>]) la aceleași temperaturi. Dintre HPC cu vanadiu cea mai mare stabilitate termică o au sărurile de Cs care își mențin structura cubică intactă la 470 °C, iar cea mai proastă, HPVM care la 400 °C este în mare parte descompus.

Coroborarea analizei termice cu analiza difractometrică confirmă că Cs<sub>3</sub>H[PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>].7H<sub>2</sub>O este sarea cu structura cubică fără defecte, care la descompunere are un singur minim pe curbele DTA și DTG pentru procesul de eliminare al apei de cristalizare, ceea ce înseamnă că toată apa este legată cu aceeași tărie. Sunt respinse astfel ipotezele că sărurile de cesiu ar fi amestecuri de acid liber și sare de cesiu cu acidul crescut epitaxial pe sare, sau că ar fi un amestec de săruri acide și neutre.

6. Analiza cinetică a curbelor TG de la descompunerea HPM și HPVM prin metodele izoconversionale Ozawa, Flynn-Wall[137] și cu utilizarea unor forme diferite ale funcțiilor de conversie sugerează existența a două mecanisme diferite de descompunere termică a celor doi acizi. În cazul HPM pare probabil un mecanism de reacție cu avansarea interfeței de reacție „model cilindru care se contractă”, valabil de la gradul de transformare  $\alpha = 0,1$  până la  $\alpha = 0,8$ . Acest domeniu se reduce substanțial cu creșterea vitezei de încălzire, fapt observabil prin metoda Phadnis-Deshpande. În cazul HPVM pe domeniul de grade de transformare  $\alpha = 0,1-0,5$  este probabil un mecanism de reacție tip control difuzie, „model difuzie bidimensională Valensi” sau „tridimensională Jander”, dar valorile energiei de activare obținute pe baza acestor modele sunt cu 30-35 % mai mici decât valorile obținute cu metoda izoconversională propriu-zisă. Trebuie remarcat că domeniul de valabilitate nu se restrânge marcant cu creșterea vitezei de încălzire. Probabil după reducerea V<sup>5+</sup> la V<sup>4+</sup>, acesta trece în formă de coordinare specifică (tetraedrică), realizabilă prin migrarea sub formă de VO<sup>2+</sup> între U.K..

Procesul de descompunere al HPVM, dacă pentru simplificare se consideră că în urma eliminării de oxigen molecular se reduce numai V<sup>5+</sup>, poate fi rezumat conform schemei:



. Procesul de migrare al VO<sup>2+</sup> având loc la temperatură relativ joasă, acesta poate fi etapa limitativă de viteză. Acest proces nu se încadrează în modelele de difuzie care stau la baza elaborării ecuațiilor cinetice uzuale, și ca atare valorile energiilor de activare calculate cu funcțiile de conversie deduse din aceste modele diferă substanțial de valoarea energiei

obținută prin metoda izoconversională. În plus, probabil  $VO^{2+}$  care leagă U.K. îndeplinește și un rol de releu de transfer electroni de la U.K. din care a plecat o moleculă de oxigen și a lăsat  $3e^-$  (unul a fost captat de  $V^{5+}$ ) la alte U.K. și astfel este favorizată trecerea  $V^{5+}$  în  $VO^{2+}$  în toate U.K. În cazul HPM descompunerea se produce la o temperatură cu cca.  $100^\circ C$  mai mare, când în urma eliminării de  $O_2$  se formează suficient  $Mo^{4+}$ , care poate îndeplini rolul  $V^{4+}$ , de echilibrare a sarcinii electrice și de transfer de electroni, trecând în sfera exterioară U.K, deoarece temperatura este suficient de ridicată ca să se producă reducerea/reoxidarea molibdenului cu viteze apreciabile. În acest caz difuzia are loc cu viteza suficient de mare, astfel că etapa limitativă de viteză devine reacția principală, iar modelul cinetic este „cilindru care se contractă”, plauzibil și prin forma de bastonașe a cristalelor. Rezultă că valoarea energiei de activare de  $429 \pm 25 \text{ kJ/mol}$  necesară formării apei este mai mare decât energia de activare de  $308 \pm 16 \text{ kJ/mol}$  necesară expulzării vanadiului din UK sub formă de  $VO^{2+}$ .

7. Structura terțiară a heteropoliacizilor se modifică în limite largi funcție de compoziție, temperatură, stare de oxidare. Suprafața specifică a HPC depinde foarte mult de gradul de hidratare și poate fi determinată corect numai prin încălzire “in situ” la temperaturi între  $150 - 200^\circ C$ , pentru eliminarea completă a apei de cristalizare fără a afecta structura primară Keggin, deci pentru a se determina suprafața specifică a HPC în forma anhidră. Suprafața specifică este influențată foarte mult de natura contracationului și de proporția în care se află; cele mai mari suprafețe specifice la temperaturi între  $250 - 350^\circ C$  le au sărurile  $A8(Cs_3PM)$  și  $A7(Cs_3HPVM)$  cu valori cuprinse între  $130 - 230 \text{ m}^2/\text{g}$ , iar cele mai mici cei doi acizi HPM, HPVM și  $A9(Cs_4PVM)$  care la temperaturi de peste  $300^\circ C$  au suprafețe specifice cu valori cuprinse între  $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$  și  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ . Încălzirea la temperaturi din domeniul  $250 - 350^\circ C$  produce în general reducerea suprafețelor specifice, dar în cazul  $Cs_4PVM$  micșorarea suprafeței este drastică, la  $300^\circ C$  este cca.  $\frac{1}{2}$  din cea de la  $250^\circ C$  și se explică prin instabilitatea structurii Keggin a sărurilor neutre ale HPVM.

Dimensiunea medie a cristalitelor care compun agregatele policristaline este cea mai mare pentru acizi, cca.  $0,035 \mu$  și cea mai mică pentru  $A7(Cs_3HPVM)$ , cca.  $0,015 \mu$ . Cristalitele sunt grupate în agregate microcristaline de dimensiuni variate, de la  $1 - 2 \mu$  la  $10 - 20 \mu$ , de forme lamelară sau aciculară în acizi și de formă sferică în săruri. Dimensiunea medie a cristalitelor este influențată de temperatură astfel:

- în cazul acizilor scade între  $25 - 250^\circ C$  (probabil scade până se elimină apa de cristalizare,  $\sim 150^\circ C$ ), este aproape constantă între  $250^\circ C - 300^\circ C$  (probabil începând cu  $150^\circ C$ ) și scade puternic peste  $300^\circ C$ ;

- în cazul sărurilor se modifică puțin cu temperatura în domeniul  $25 - 300^\circ C$ , peste  $300^\circ C$  crește, cu excepția sării de amoniu-potasiu care peste  $300^\circ C$  înregistrează o scădere, apoi o creștere. Reducerea dimensiunilor cristalitelor cu temperatura la acizi se explică în prima fază prin compactarea structurii în urma eliminării apei de cristalizare, iar peste  $300^\circ C$  prin descompunerea U.K. din straturile exterioare ale cristalitelor. Creșterea dimensiunii cristalitelor sărurilor la temperaturi de peste  $300^\circ C$  se poate datora descompunerii în primul rând a cristalitelor de dimensiuni mici și creșterii proporției cristalitelor de dimensiuni mari.

Acizii sunt practic lipsiți de porozitate, suprafața lor specifică fiind expresia suprafeței externe, deoarece se produce atât reducerea suprafeței specifice cât și a dimensiunilor cristalitelor cu creșterea temperaturii, pe când sărurile prezintă tipuri de porozitate dependentă în special de contracationi, ceea ce explică suprafețele specifice mari ale sărurilor în comparație cu cei doi acizi, în special a unor săruri de cesiu.

8. Aciditatea este una din proprietățile importante pentru cataliză ale heteropolicompușilor și cunoașterea valorii acesteia în condițiile de reacție este esențială



pentru descifrarea mecanismului catalitic, de aceea metodele de determinare a tipului de aciditate și mărimii acesteia trebuie să răspundă unor exigențe sporite. Metodele utilizate de studiere a acidității, tehnica reacției în pulsuri -TRP și termodesorbția programată termic-DPT cuplate cu analiza gaz-cromatografică a produșilor de desorbție, se completează reciproc. Prima permite alegerea temperaturii optime de adsorbție și stabilirea cantității de substanță „sondă” chemosorbită, deci aciditatea, 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 prin aria maximelor respective.

Curbele de desorbție arată existența unor centri acizi de tărie diferite caracterizați prin temperaturile la care se ating maximele de desorbție: 161°C, 255°C și 309°C pentru HPM, respectiv 161°C, 260°C și 323°C pentru HPVM. Tăria acidă a celor doi acizi este aproximativ egală, deoarece temperaturile la care apar cele 3 maxime de desorbție nu sunt mult diferite, doar la maximum al treilea diferența este notabilă. Observația vine în contradicție cu lucrări anterioare care susțin că aciditatea scade prin substituirea molibdenului cu vanadiu, respectiv că amplasarea protonilor este fie numai la  $O_p$  și echivalența celor două tipuri de  $O_p$ , fie numai la  $O_t$ , ceea ce ar duce deasemenea la aceeași tărie a legăturilor pentru toți protonii.

În privința comportamentului contracationilor rezultă că în sărurile de amoniu există centri acizi de tărie diferite, ca în cazul acizilor HPM și HPVM, iar în sărurile cu conținut mare de  $Cs^+$  există numai centri acizi slabi sau centri acizi slabi și centri acizi de tărie medie, funcție de conținutul în  $Cs^+$ .

Aciditatea Bronsted a HPC studiată scade prin încălzire la temperaturi începând cu 250°C, în special a celor care conțin  $V^{5+}$ , deoarece vanadiul iese din UK ca  $VO^{2+}$  și favorizează eliminarea protonilor sub formă de apă.

Determinările de aciditate ale acestor HPC trebuie efectuate “in situ”, în condiții cât mai apropiate de cele în care sunt utilizați în diferite reacții, pentru că sunt mai mulți factori care pot modifica aciditatea inițială în mod semnificativ (temperatura, presiunea parțială a apei în mediul de reacție, respectiv, gradul de reducere).

9. Proprietățile catalitice ale HPC în reacții de tip redox se bazează pe mobilitatea oxigenului legat de molibden din UK. La reducerea cu CO și  $H_2$  în spectrele IR se observă: -dispariția benzii  $\nu_{as}(Mo-O_{pc}-Mo)$  și reapariția ei după reoxidare, ceea ce indică participarea preferențială a  $O_{pc}$  în procesele redox; - modificări structurale care nu pot fi înlăturate prin simpla reoxidare cu  $O_2$  reducerea severă. Sărăcirea U.K. în oxigen, prin reducere avansată cu CO,  $H_2$  sau  $NH_3$  rezultat din descompunerea ionului amoniu, produce în spectrele IR apariția unui maxim larg de intensitate mare la 550 – 600  $cm^{-1}$ , caracteristic  $MoO_3$ . În literatură este cunoscută proprietatea Mo de a forma compuși oxidici nestoichiometrici de tipul  $Mo_nO_{3n-1}$  sau  $Mo_nO_{3n-3}$ , datorită fenomenului cunoscut sub denumirea de “foarfecele cristalografic”, bazat pe capacitatea octaedrilor  $MoO_6$  de a se lega între ele prin colțuri sau prin muchii [61]. Aceste structuri lacunare rezultate din reducere sunt bogate în energie și trec în structuri mai stabile [57]. În procesul de reoxidare este preluat oxigen din mediul de reacție, iar structura se reorganizează în forma inițială cu rezultatul dispariției benzii de la 550 – 600  $cm^{-1}$ . Această proprietate permite “structurilor foarfece” să insereze oxigen în molecule organice în procesele catalitice de oxidare selectivă. Desorbția produșilor de oxidare nu crează vacanțe de oxigen, ceea ce ar necesita o energie considerabilă, ci concomitent cu desorbția se produce rearanjarea octaedrelor, o operație cu un consum mai mic de energie [61].

10. Comportarea redox a heteropolicompușilor poate fi urmărită prin intermediul modificării intensității benzii din spectrul UV-Vis(DRS) situată în domeniul 550-800 nm care corespunde transferului de sacină între cationi cu cifre de oxidare diferite, în speță :  $V^{4+}, Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+}, V^{5+}$ . Curbele de variație a reflectanței la o lungime de undă constantă,

din domeniul menționat, în funcție de timp descriu creșterea, respectiv micșorarea concentrației speciilor reduse ale cationilor  $\text{Mo}^{6+}$  și  $\text{V}^{5+}$  și pot fi utilizate la studiul cineticii reducerii, respectiv reoxidării. În mod concret cinetica reducerii, respectiv reoxidării catalizatorilor din clasa HPC cu structura Keggin, pe bază de Mo-V-P, poate fi studiată prin intermediul modificării reflectantei la lungimea de undă constantă de 620 nm în funcție de timp, prin tehnica UV-VIS (DRS), după transformarea reflectantei în funcția Kubelka-Munk, deoarece între cantitățile de catalizator redus (concentrațiile speciilor de cationi reduși) și valorile acestei funcții există o relație de proporționalitate. În plus, experimentele UV-Vis (DRS) sunt efectuate "in situ" și reproduc practic condițiile de utilizare a catalizatorilor, ceea ce conferă un grad mare de credibilitate datelor experimentale și totodată posibilitatea utilizării rezultatelor în predicția comportării catalitice[127].

11. Reducerea cu CO decurge asemănător reducerii cu ciclohexenă sau metacroleină până la  $2e^-/\text{U.K}$  [48,95], este reversibilă și decurge cu o viteză de reacție constantă până la acest grad de reducere. Cinetica reacției de reducere în domeniul de temperatură 523 – 623 K poate fi tratată ca cinetică de ordin zero[127]. Reacția de reducere cu CO în domeniul de temperatură 523 – 623 K numai formal se încadrează într-o cinetică de ordin zero, deoarece determinările cinetice s-au efectuat la o aceeași presiune parțială a CO pentru HPM și HPOS derivate, respectiv la o altă presiune parțială a CO pentru HPVM și HPOS derivate, în realitate expresia vitezei de reacție are forma:  $r = k \cdot P_{\text{CO}} \cdot (1-0)$ .

12. Înlocuirea unui atom de molibden cu unul de vanadiu modifică substanțial proprietățile redox. Spectrele IR și UV-Vis(DRS) ale unor probe de HPC, reduse și reoxidate, arată că vanadiul produce creșterea puternică a capacității de reducere și înrăutățirea celei de reoxidare. Energia aparentă de activare a reacției de reducere cu CO, scade de la 61,3 kJ/mol pentru HPM la 34,5 kJ/mol pentru HPVM, iar vitezele reacției de reducere a HPVM cu CO sunt de câteva ori mai mici decât ale reducerii HPM, datorită transferului de electroni de la U.K. de pe suprafață spre cele din interiorul cristalitelor prin intermediul vanadiului care joacă rolul de releu de transfer de electroni și menține un grad de reducere mai mic al suprafeței. Se demonstrează astfel că principalul rol al vanadiului în procesul de reducere este cel de releu de transfer de electroni între U.K.

Confracationii influențează de asemenea proprietățile redox ale HPC. Compararea spectrelor IR și UV-Vis(DRS) ale unor probe de HPC, reduse și reoxidate, arată că: - amoniul mărește gradul de reducere și scade gradul de reoxidare; - potasiul și cesiul reduc gradul de reducere și îl măresc pe cel de reoxidare. Energiile de activare a reducerii cu CO cresc o dată cu descreșterea electronegativității confracationilor pentru compușii cu același polianion. Așezarea HPC în ordinea crescătoare a  $E_a$  dă următorul șir descrescător al reductibilității acestora:  $\text{HPVM} < \text{A0} < \text{A1} < \text{A3} < \text{A5} < \text{HPM} < \text{A7} < \text{A2}$  (5.5), [127] aceeași cu ordinea descrescătoare a electronegativităților confracationilor:  $\text{HPVM} > \text{A1} > \text{A3} > \text{A5} > \text{A2} > \text{A7}$  (5.10). Vitezele reacției de reducere scad în mod previzibil în același sens cu descreșterea electronegativității cationilor, cele mai mici valori aparținând sării  $\text{Cs}_3\text{HPVM}$  (A7). Acestea alcătuiesc următorul șir descrescător:  $\text{HPM} > \text{A0} > \text{HPVM} > \text{A5} > \text{A3} > \text{A2} > \text{A7}$  (5.9). Concluziile trase din compararea spectrelor concordă cu rezultatele comparării parametrilor cinetici.

13. Reoxidarea cu  $\text{O}_2$  a HPC reduși cu CO decurge în prima parte cu viteză mare, constantă, după care viteza de reoxidare aparent scade la apropierea de echilibrul termodinamic(de fapt crește viteza reacției inverse). Ca urmare, curbele experimentale transformate în curbe ale variației funcției KM descriu procesul de reoxidare propriu-zis numai pentru grade de reoxidare nu prea mari. De aceea a fost adoptată soluția utilizării porțiunii de început, cu aspect linear, a curbelor FKM vs timp pentru calculul parametrilor cinetici.

14. Prezența vanadiului în HPC reduce reoxidabilitatea acestora. Astfel, energia de activare aparentă a reacției de reoxidare crește de la 45,3 kJ/mol pentru HPM la 60,7 kJ/mol pentru HPVM, iar vitezele reacției de reoxidare a HPM sunt sensibil mai mari decât ale HPVM. La temperaturi peste 553 K vitezele reacției de reoxidare a HPVM sunt ceva mai mici decât ar rezulta din relația lui Arrhenius, probabil datorită trecerii de la sistemul tetragonal la cel cubic o dată cu expulzarea din U.K. a unci părți din vanadiu sub formă de  $\text{VO}^{2+}$ .

Influența contracationilor asupra reoxidării nu este clar pusă în evidență de valorile energiilor de activare. În mod neașteptat sărurile de cesiu ale HPM și HPVM au energii de activare mari ale reacției de reoxidare, iar A7 ( $\text{Cs}_3\text{HPVM}$ ) are cea mai mare energie aparentă de activare și cea mai mică constantă de viteză. Pe de altă parte, prezența  $\text{Cs}^+$  în A3 și A5 ( $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{CsH}_{1,5}\text{PVM}$ ) reduce energia aparentă de activare comparativ cu sarca de amoniu A1 ( $(\text{NH}_4)_3\text{HPVM}$ ). Vitezele reacției de reoxidare dau o imagine ceva mai clară asupra reoxidabilității. Cele mai mari viteze de reoxidare se întâlnesc la cei doi acizi, apoi A8 ( $\text{Cs}_3\text{PM}$ ), A2 ( $(\text{NH}_4)_2\text{KHPVM}$ ) și iarăși în mod neașteptat cele mai mici viteze de reoxidare sunt ale reacției de reoxidare a A7( $\text{Cs}_3\text{HPVM}$ ). Singura explicație plauzibilă ar fi gradul mic de reducere al probelor din compusul A7 supuse reoxidării la temperaturi sub 623 K, de exemplu la 573 K grad de reducere, cca. 7-11% mol. față de probele din ceilalți HPC unde gradul de reducere s-a situat între 25-42% mol., în aceleași condiții. În consecință constantele de viteză pot fi afectate de erori mari din cauza domeniului restrâns pe care s-au făcut determinările în acest caz. Diferența apreciabilă între gradul de reducere la unele probe supuse reoxidării poate explica valorile contradictorii ale unor constante de viteză și implicit ale unor energii aparente de activare.

Vitezele reacției de reoxidare sunt apreciabil mai mari decât ale reducerii în domeniul de temperatură 523 –623 K, dar pe măsură ce reacția avansează și se apropie de starea de oxidare stabilă termodinamic se produce micșorarea într-un timp scurt a vitezei de reoxidare, urmată de o scădere lentă până la atingerea stării de echilibru. În prima parte a procesului de reoxidare etapă limitativă de viteză poate fi chemosorbția disociativă a  $\text{O}_2$  la O, transferul de electroni de la  $\text{Mo}^{5+}$  la O sau difuzia de  $\text{O}^{2-}$  de la o UK la alta prin intermediul interacțiunii între o pereche de  $\text{Mo(V)}$  și  $\text{Mo(VI)-O-Mo(VI)}$ [95], respectiv prin intermediul entității lacunare V-O-V [41].

Reacția de reoxidare cu  $\text{O}_2$  este de tipul “suprafață”, întrucât între vitezele acestei reacții și cele ale reacției de reducere cu CO, pe HPC provenind din același acid(HPVM), se observă o relație de corelare lineară.

15. La reacția de reducere cu CO a HPC studiați se constată existența unui efect de compensare, probabil real, deoarece valorile energiilor aparente de activare sunt destul de mult diferite (de la 34,5 la 69,1 kJ/mol), iar temperatura izocinetică este situată la extremitatea domeniului de temperatură pe care s-au făcut determinările cinetice. Punctele corespunzătoare HPM, HPVM și A0 ( $(\text{NH}_4)_3\text{PM}$ ) se situează destul de departe de dreapta caracteristică. Acești compuși prezintă cele mai mari acidități Brønsted și este posibil ca aciditatea  $(\text{NH}_4)_3\text{PM}$  în straturile de la suprafață să fie apropiată de a acizilor din cauza concentrării protonilor reziduali în aceste straturi. Deci această abatere de la relația de linearitate poate fi cauzată de influența protonilor asupra tăriei legăturilor Mo-O.

Variația lineară a logaritmului factorului preexponențial funcție de energiile aparente de activare a reacției de reoxidare evidențiază existența unui efect de compensare care poate fi real, deoarece temperatura izocinetică de 542 K este situată la începutul domeniului de temperatură pe care s-au făcut determinările, iar valorile energiilor aparente de activare sunt mult diferite (de la 56,5 la 143,2 kJ/mol).

16. Proprietățile catalitice ale HPC au fost studiate în reacția de oxidare a IBAL pe HPC prin tehnica reacției în pulsuri (TRP)[126], care este este avantajoasă pentru că reacția decurge prin mecanism Mars-van Krevelen. Acest tip de reacții redox permite studierea separată a proceselor de reducere și reoxidare a catalizatorilor, iar cea mai simplă și eficientă metodă de investigare este TRP. Avantajele și dezavantajele au fost prezentate în cap.2. Oxidarea IBAL cu oxigen din rețeaua HPC conduce la o gamă largă de produși de reacție: acid metacrilic, acid izobutiric, oxizi de carbon, acetona, acid acetic, propenă, apă și alții în cantități foarte mici[127]. În decursul reacțiilor de oxidare ale IBAL la producții de reacție menționați, HPC se reduce reversibil până la  $4e^-/U.K.$  și pierde maxim  $2O/U.K.$ , la temperaturi de reacție care nu depășesc 573 K, în acord cu datele din literatură. Gradul de reducere al HPC după 6 pulsuri de IBAL, în condițiile de reacție menționate, la temperatura de reacție de 573 K a variat în funcție de mobilitatea oxigenului din rețea de la 33 % pentru A2 ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> KHPVM) la 89 % pentru A9 (Cs<sub>4</sub>PVM).

17. Evoluția gradului de reducere cu IBAL a HPC în funcție de timp este descrisă cel mai bine de modelul cinetic al ordinului de reacție 1. Energiile aparente de activare a reducerii cu IBAL așezate în ordine crescătoare furnizează următoarea scară a mobilității oxigenului în ordine descrescătoare:

$$A9 < A7 < A0 < HPM < A1 \cong A2 < A8 < A3 \cong HPVM < A5 \quad (5.33)$$

destul de diferită de scara mobilității oxigenului la reducerea cu CO. Așezarea HPC în ordinea descrescătoare a valorii constantelor de viteză duce la formarea următorului șir:

$$A9 > A7 > A3 > A5 \cong A1 > HPVM > A2 > HPM > A8 \cong A0 \quad (5.34)$$

care diferă complet de șirul corespunzător la reducerea cu CO.

18. Energiile aparente de activare ale reducerii cu IBAL a HPC se corelează linear cu logaritmul factorului preexponențial, deci există un efect de compensare. Temperatura izocinetică este de 531,6 K, apropiată de temperatura cea mai mică la care s-au efectuat determinările experimentale (523 K), iar valorile energiilor de activare se înscriu într-un domeniu larg, de la 29,7 kJ/mol la 121,3 kJ/mol, ca urmare efectul de compensare este real cu un grad mare de probabilitate.

19. Conversia IBAL crește cu temperatura și scade cu numărul de pulsuri la HPA. Conversia IBAL pe HPOS se abate de la această comportare datorită adsorbției puternice a unor cantități importante de IBAL. Cantitățile de IBAL adsorbite la primul puls cresc cu creșterea suprafeței specifice a HPC până la cca. 79 m<sup>2</sup>/g la 523 K, respectiv până la 60 m<sup>2</sup>/g la 573 K, după care rămân relativ constante. Conversia IBAL pe HPM este cu câteva procente mai mare decât pe HPM, dar conversiile pe HPOS echivalente în conținut de cationi diferă substanțial.

20. Formarea AMA din IBAL decurge în principal prin intermediul AIBU și nu al MTA. Această concluzie importantă se bazează pe observația că pe HPM, HPVM și HPOS de amoniu cantitatea de AMA crește cu temperatura de reacție în detrimentul AIBU. Dacă AMA s-ar forma pe altă cale, cantitățile de AIBU ar trebui să crească cu temperatura.

Pe HPOS mixte (amoniu-potasiu, amoniu-cesiu) cantitatea de AIBU nu crește cu temperatura sau crește puțin, iar pe HPOS cu 3 sau 4 cationi de Cs cantitatea de AIBU crește semnificativ cu temperatura. Creșterea cantității de AIBU cu temperatura este cea mai puternică pe A9(Cs<sub>4</sub>PVM) care produce și cele mai mici cantități de AMA. Rezultă că în cazul HPOS care conțin numai contracationii K și Cs, selectivitatea față de AMA scade

cu cât sarea este mai aproape de forma neutră. Sub acest aspect catalizatorii reoxidați prezintă aceeași comportare.

21. Selectivitatea față de AMA crește semnificativ prin înlocuirea unui atom de molibden cu unul de vanadiu. Efectul maxim asupra selectivității se observă la temperatura de 553 K la H<sub>4</sub>PVM și la HPOS care conțin ionul amoniu. Asupra rolului vanadiului în reacțiile de oxidare pe HPC au fost emise mai multe ipoteze prezentate în literatură: rezervor de electroni [6], releu de transfer de electroni [29], promotor structural [65]. Ipoteza confirmată prin urmărirea variației gradului de reducere al Mo<sup>6+</sup> la Mo<sup>5+</sup> pe suprafață prin UV-Vis (DRS) este ipoteza rolului de releu de transfer de electroni între U.K. Efectul de creștere al selectivității cu precădere la 553 K nu a fost explicat în literatură. Probabil în jurul acestei temperaturi HPC care prezintă această proprietate se ajunge la raportul optim între centrul acizi și centrul de oxidare ca urmare a trecerii vanadiului din poziția de cation în U.K. în poziția de contracation între U.K.

22. În urma observației că variația cantităților de AMA cu numărul de pulsuri este mică la HPM și HPVM, iar la HPOS același lucru este valabil pentru pulsurile 4-6, se poate presupune că reacția decurge după o cinetică de ordin 0 față de fracția centrilor activi oxidați. Plecând de la această ipoteză, din care decurge concluzia că viteza de reacție este constantă, întrucât presiunea parțială a IBAL este aceeași pentru toate pulsurile și relativ constantă pe durata unui puls de viteză, au fost determinați parametrii cinetici aplicând relația lui Arhenius. Dacă în locul vitezelor de reacție exprimate în micromoli/g·s s-au utilizat valorile “turn over number”, TON, s-au obținut valori apropiate ale parametrilor cinetici (un centru activ a fost echivalat cu oUK).

23. Remarcabil este că pentru energiile aparente de activare ale reacției de formare a AMA se obțin practic aceleași valori (158,2 kJ/mol pentru HPM și 158,6 kJ/mol pentru HPVM prin prima metodă, respectiv 154,2 kJ/mol pentru ambii acizi pe baza TON). De aici se poate presupune că etapa determinată de viteză este legată de participarea unor atomi de oxigen din rețea legați cu aceiași tărie în ambii acizi. Rezultă că aceștia sunt cei legați de Mo.

O altă concluzie importantă reiese din valorile TON și ale vitezelor de reacție. Deși suprafețele specifice ale sărurilor sunt mai mari cu un ordin de mărime decât ale acizilor, valorile TON și ale vitezelor de reacție pe HPA, respectiv pe HPOS nu diferă decât într-o măsură mult mai mică. Rezultă că reacția de formare a AMA nu depinde de suprafața specifică, că la reacție participă centrul activi din întreg volumul HPC prin transfer de electroni și protoni.

24. Efectul de compensare este prezent și pentru reacția de formare a AMA, deoarece între E<sub>a</sub> și lgA' se constată existența unor relații de corelare lineară. Temperaturile izocinetice sunt de 578,0 K, respectiv 589,1 K, situate în afara domeniului temperaturilor de reacție în care s-au făcut calculele cinetice (523 – 573 K), deci efectul de compensare este probabil real.

25. Reacția de oxidare a IBAL la AIBU conform literaturii este o reacție de tipul “pe suprafață”, dar rezultatele experimentale nu arată o dependență de suprafață a vitezei de reacție. Energiile aparente de activare sunt mult mai mici decât cele de formare a AMA și se așează în ordinea crescătoare a valorilor într-un șir asemănător cu cel al mobilității oxigenului din HPC determinat prin reducerea cu IBAL. Valorile apropiate ale vitezelor de reacție la aceeași temperatură pentru toți HPC sunt încă un argument pentru ipoteza că această reacție decurge ușor, cu implicarea oxigenului slab legat de pe suprafață, oxigen cedat într-o cantitate dependentă în principal de temperatură. Alte ipoteze, ca de exemplu accesul limitat la suprafață al moleculelor de IBAL din cauza dimensiunii mici a porilor

HPOS sau scăderea numărului de centri activi de oxidare la HPOS față de HPA, nu sunt plauzibile deoarece se observă o mărire a cantităților de IBAL adsorbite puternic (care nu se mai desorb la temperatura de reacție) cu creșterea suprafețelor specifice, deci suprafața este accesibilă, iar pentru reducerea drastică a numărului de centri activi de oxidare pe suprafață numai la HPOS nu sunt motive.

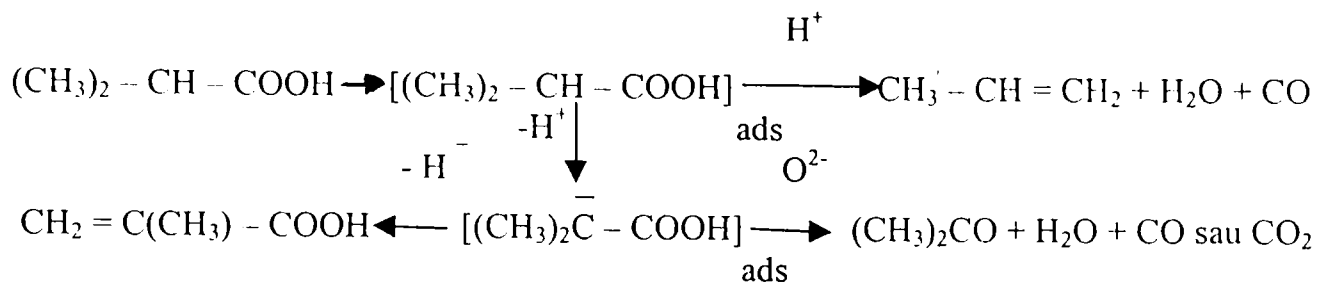
26. Cantitatea de AMA formată și energia aparentă de activare a reducerii cu IBAL se corelează prin curbe gen clopot, ceea ce arată că există o valoare optimă a  $E_a$  pentru HPM și HPOS derivate, respectiv a  $E_a$  pentru HPVM și HPOS derivate. Această valoare este situată în domeniul  $62 \pm 7$  kJ/mol. Existența unei valori optime a  $E_a$  se explică prin rolul oxigenului în extragerea a doi atomi de hidrogen din molecula AIBU. Dacă acest oxigen este legat prea slab sau prea puternic de  $Mo^{6+}$ , atunci la temperatura de reacție se poate rupe legătura și oxigenul nu-și mai îndeplinește rolul de extragere a atomului de hidrogen sau dimpotrivă, legătura cu  $Mo^{6+}$  a grupării hidroxilice noi formate nu se rupe la temperatura de reacție și centrul activ respectiv este blocat.

27. În reacția de oxidare a IBAL se formează alături de AMA și AIBU produși de oxidare totală ( $CO$  și  $CO_2$ ), respectiv de oxidare parțială, dintre care mai importanți sunt: ACT, PPE, AAC. Cantitățile de  $CO_x$  cresc prin înlocuirea unui atom de molibden cu unul de vanadiu. Între cantitățile de  $CO_x$  și aciditatea Brønsted a suprafeței se constată o corelare după o relație de tip exponențial conform căreia scăderea acidității duce la creșterea exponențială a cantității de  $CO_x$ . La HPOS studiate, cu excepția A9 ( $Cs_4PVM$ ), se constată variația lineară a cantității de  $CO_x$  cu aciditatea suprafeței. Influența acidității Brønsted se manifestă în favorizarea procesului de desorbție al produșilor de reacție și frânarea astfel a evoluției proceselor de oxidare spre oxidarea totală a produșilor de reacție. O dată cu sărăcirea în oxigen a HPC, pe măsura introducerii unor cantități noi de IBAL, cantitățile de  $CO_x$  scad.

Acetona se formează în cantități mai mari pe HPC care dau cantități mici de AMA, cu excepția HPA pe care se formează cantități aproximativ egale de ACT. Cea mai mare cantitate de ACT se formează pe  $Cs_4PVM$ , compusul cu cea mai mică aciditate Brønsted. Această comportare este în acord cu mecanismul de ODH a AIBU formulat de Akimoto ș.a. [3,4] în care se propune un compus intermediar comun din care se formează AMA și ACT. În prezența centrilor acizi și centrilor de oxidare (bazici) se formează AMA, iar în prezența numai a centrilor de oxidare se formează acetona. Ca urmare, cantitatea de acetonă trebuie să scadă cu creșterea gradului de reducere al HPC, fapt confirmat experimental.

Cantitățile de propenă variază puțin cu gradul de reducere al HPC, în schimb se modifică substanțial cu variația acidității Brønsted în volum. Cantitatea de propenă descrește puternic când aciditatea Brønsted în volum scade sub o limită situată între 70-100  $\cdot 10^{18}$  protoni/g, ceea ce înseamnă 0,24 – 0,33  $H^+/U.K.$  Se confirmă astfel că formarea propenei se produce prin interacția acidului izobutiric cu centrul acizi Brønsted, iar reacția este de tipul “în volum”.

28. Formarea acidului metacrilic prin oxidarea IBAL are ca primă etapă oxidarea IBAL la AIBU. AIBU este chemosorbit pe centri activi cu aciditate Lewis formându-se un intermediar organometalic din care se extrag doi atomi de hidrogen de către doi centri activi, fie prin rupere heterolitică a legăturilor C-H, [19,20,25,27], fie prin rupere homolitică [3,4,26]. Acetona și propena se formează din AIBU adsorbit dacă HPC nu posedă centri acizi, dar posedă centri bazici (oxidanți), respectiv dacă HPC nu posedă centri bazici, dar posedă centri acizi Brønsted, conform reacțiilor următoare:



Formarea AMA din AIBU are loc pe catalizatori care posedă atât centri acizi Lewis cât și centri bazici (oxidanți). Selectivitatea maximă față de AMA se atinge dacă proporția între cele două tipuri de centri este adecvată. Procesul de oxidehidrogenare presupune un transfer de electroni și de protoni de la centrii activi implicați în reacție spre alți centri activi. Vanadiul care îndeplinește rolul de releu de transfer de electroni, reglează și aciditatea Brønsted și Lewis prin plasarea lui ca și contracation între U.K. sub formă de  $\text{VO}^{2+}$ . Legătura observată de către unii cercetători între formarea sării de vanadil a HPM în HPVM, cu structura cubică, și selectivitatea față de AMA [28] întărește concluzia că rolul principal al vanadiului este de releu de transfer de electroni, iar în subsidiar ajută la reglarea acidității și la menținerea structurii Keggin, respectiv la reconstrucția ei.

29. Determinările prin metoda în flux continuu de reactanți (MFC) au confirmat în linii mari evaluările activității catalitice efectuate prin tehnica reacției în pulsuri:

- selectivitatea mai mare față de AMA pe HPVM;
- selectivitatea maximă față de AMA este la temperatura de 570-580 K;
- produșii de reacție observați sunt aceiași, dar cei favorizați de starea de oxidare avansată a catalizatorilor se găsesc în cantitate mai mare (acid izobutiric, acetonă, acid acetic).
- reoxidabilitatea HPM este superioară celei a HPVM;
- AMA și ACT se formează din același intermediar chemosorbit ( $\text{AIBU}_{\text{ads}}$ ).

30. Metoda MFC a permis studiul influenței compoziției amestecului reactant în special al apei, asupra activității și selectivității HPM și HPVM.

Apa în raportul IBAL :  $\text{H}_2\text{O} = 1 : 1$  îmbunătățește selectivitățile față de AIBU și AMA și mută creșterea de temperatură din reactor din prima zonă de contact a catalizatorilor cu amestecul reactant spre zona din mijloc și zona de ieșire din stratul de catalizator. Raportul IBAL :  $\text{O}_2 = 1 : 1,5$  a fost bine ales deoarece a permis funcționarea în regim staționar a reactorului.

31. Compararea vitezelor de reacție a formării AIBU și AMA obținute prin cele două metode, TRP și MFC (după corectarea valorilor pentru condiții egale de temperatură și presiuni parțiale reactanți), arată diferențe mari între valori (de cca. 5-15 ori mai mari pentru TRP), ceea ce scoate în evidență importanța stării în care se află suprafața catalizatorilor, în special ocuparea ei. În TRP suprafața este spălată continuu de către moleculele gazului purtător, deci reactantul va găsi o suprafață curată, pe când în cazul MFC, reactantul intră în competiție cu produșii de reacție pentru ocuparea unei poziții pe un centru activ. Valorile vitezelor de reacție determinate prin TRP sunt valori limită pentru condițiile respective.

32. Reacția de oxidare a IBAL în ansamblu este exotermă și necesită un control riguros al compoziției amestecului reactant pentru a evita creșterea temperaturii în reactor și concomitent creșterea cantității de produși de oxidare totală, ceea ce ar duce la escaladarea creșterii temperaturii. Pe de altă parte, se știe că la catalizatorii pe bază de molibden apare o dezactivare în urma pierderii de molibden, descrisă în subcapitolul 3.7. Această dezactivare este de lungă durată și practic scoate din funcțiune catalizatorul. Un studiu asupra catalizatorului  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{MoO}_3$  după utilizarea lui industrială la oxidarea metanolului a scos în evidență acest gen de dezactivare. S-a observat că cel mai afectat este catalizatorul aflat în „zona fierbinte” a țevilor reactorului și că această zonă migrează în sensul de curgere

al reactanților pe măsura dezactivării[128]. Rezultă că trebuie evitat, cât este posibil, formarea de zone cu temperatură mai ridicată în stratul de catalizator, deoarece temperatura mai ridicată favorizează volatilizarea molibdenului. Celălalt gen de dezactivare care apare în urma reducerii poate fi eliminat prin reoxidare aproape total, așa cum arată experimentele prezentate în subcapitolele 5.2 și 5.3. Probabil dezactivarea prin pierdere de molibden este impedimentul major în extinderea aplicării pe scară largă în industrie a unor procese catalitice de oxidare selectivă care utilizează catalizatori oxidici de acest tip.

33. O concluzie cu caracter general este confirmarea ipotezelor care au stat la baza acestui studiu. S-a dovedit că heteropolicompușii cu structură Keggin cu elementele de bază ale matricei Mo și P sunt materiale de construcție pentru catalizatori performanți în reacții de oxidare, deoarece proprietățile redox și aciditatea pot fi controlate riguros, la nivel molecular.

## 6.2. Bibliografie generală

1. M. Ai, *J. Catal.*, **1981**, *67*, 110-117
2. M. Ai, *J. Catal.*, **1986**, *98*, 401-409.
3. M. Ai, *Proc. 8<sup>th</sup> Int. Congr. Catal.*, Berlin, **1984**, p.V475-487
4. M. Ai and T. Ikawa, *J. Catal.*, **1975**, *40*, 203-211.
5. M. Ai and S. Suzuki, *J. Catal.*, **1973**, *30*, 362-371.
6. M. Akimoto, H. Ikeda, A. Okabe, and E. Echigoya, *J. Catal.*, **1984**, *89*, 196-208.
7. M. Akimoto, K. Shima, H. Ikeda and E. Echigoya, *J. Catal.*, **1984**, *86*, 173-186
8. M. Akimoto, Y. Tsukida, K. Sato and E. Echigoya, *J. Catal.*, **1981**, *72*, 83-94.
9. S. Albonetti, F. Cavani, M. Koutyrev and F. Trifiro, *3<sup>rd</sup> Int. Symp.- Preprint Poster*, CNRS – Portiers, **1993**, p.273-280.
10. S. Albonetti, F. Cavani and F. Trifiro, *Catal.Lett.*, **1995**, *30*, 253-262
11. S. Albonetti, F. Cavani and F. Trifiro, "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III", Eds. Guisnet et. al., Elsevier, Amsterdam, **1993**, p.471-478
12. S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiro, M. Gazano, M. Koutyrev, F. C. Aissi, A. Aboukais and M. Guelton, *J. Catal.*, **1994**, *146*, 491-502
13. R. B. Anderson, "Experimental Methods in Catalytic", Research, Academic Press, New York and London, **1968**.
14. J. C. J. Bar, N. Buriesci and M. Petrera, *Z. Phys. Chem. N. F. S.*, **1982**, *132*, 201-212
15. B. B. Bardin, S. V. Bordawekar, M. Neurock and R. J. Davis, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 10817-10825
16. R. Bayer, Catherine Marchal-Roch, F. X. Lin, A. Teze and G. Herve, *J. Mol.Catal. A: Chemical*, **1996**, *114*, 277-286
17. I. N. Beckman, A. V. Zheleznov and V. Balik, *J. Therm. Anal.*, **1991**, *37*, 1479-1495
18. J. Behnisch and H. Zimmermann, *J. Therm. Anal.*, **1988**, *33*, 1267-1268
19. S. Berndt, D. Herein, F. Zemlin, E. Beckmann, G. Weinberg, J. Schütze, G. Mestel and R. Schlögl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1998**, *102*, 763-774.
20. M. M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary, J. C. Lavalley, *Appl. Catal. A: General*, **1996**, *145*, 1-48.
21. A. Bielanski, Ana Malecka and Ludmila Kubelkova, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1989**, *85(9)*, 2847-2856.
22. J. B. Black, N. J. Clayden, P. L. Gai, J. D. Scott, E. M. Serwicka and J. B. Moffat, *J. Catal.*, **1987**, *106*, 1-15



23. Emilie Blouet-Crusson, Monique Rigole, M. Fournier, A. Aboukais, F. Daubrege, G. Hecquet and M. Guelton, *App. Catal*, **1999**, *178*, 69-83.
24. J. F. Brazdil, Dev. D. Suresh, and R. K. Grasselli, *J. Catal*, **1980**, *66*, 347-367.
25. S. Breiter and H.-G. Lintz, *Catal. Lett.*, **1994**, *24*, 343-348.
26. G. M. Brown, M. R. Noe-Spirlet, W. Busing and H. A. Levy, *Acta Cryst.*, **1977**, *B33*, 1038 – 1046; M.- R. Spirlet and W. R. Busing, *Acta Cryst.*, **1978**, *B34*, 907-910
27. K. Bruckman, M. Che, J. Haber and J. M. Tatibouet, *Catal. Lett.*, **1994**, *25*, 225-240
28. G. Busca, F. Cavani, E. Etienne, E. Finocchio, A. Galli, G. Selleri and F. Trifiro, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1996**, *114*, 343-359
29. E. Cadot, Catherine Marchal, M. Fournier, A. Teze and G. Herve, in: "Polyoxometalates: From Platonic Solid to Anti-retroviral Activity", eds. M. T. Pope and A. Müller (Kluwer , Amsterdam) **1993**, 315-326
30. S. R. G. Carrazan, C. Martin, V. Rives, R. Vidal, *Appl. Catal. A: General*, **1996**, 95-123.
31. J. J. Carberry, "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", McGraw – Hill Book Comp., New York – St. Louis – San Francisco, **1976**
32. Daniele Casarini, Gabriele Centi, P. Jiru, Virginia Lena, and Zdena Tvaruzkova, *J. Catal.*, **1993**, *143*, 325-344
33. F. Cavani, *Catal. Today*, **1998**, *41*, 73-86.
34. F. Cavani, Clara Comuzzi, G. Dolcetti, R. G. Finke, Arianna Lucchi, F. Trifiro, and A. Trovarelli, "Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation", ACS Symposium Series 638, Ed.: Barbara K. Warren and S. T. Oyama, *American Chemical Society*, Washington, DC, **1996**, 140-153.
35. F. Cavani, E. Etienne, M. Favaro, A. Galli, and F. Trifirò, *Catal. Lett.*, **1995**, *32*, 215-226
36. F. Cavani, E. Etienne, G. Hecquet, G. Selleri and F. Trifiro, in "Catalysis of Organic Reactions", Ed.: R. E. Malz, Jr., Marcel Dekker, Inc., New York –Basel-Hong Kong, **1996**, 107-117.
37. F. Cavani, M. Koutyrev and F. Trifiro, *Catal. Today*, **1995**, *24*, 365-368
38. F. Cavani, M. Koutyrev and F. Trifiro, *Catal. Today*, **1996**, *28*, 319-333
39. F. Cavani, A. Tanguy, F. Trifiro and M. Koutyrev, *J. Catal.*, **1998**, *174*, 231-241
40. Daniele Casarini, Gabriele Centi, P. Jiru, Virginia Lena, and Zdena Tvaruzkova, *J. Catal.*, **1993**, *143*, 325-344
41. Gabriele Centi, Virginia Lena and F. Trifiro, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **1990**, *86(15)*, 2775-2782.
42. Gabriele Centi, J. L. Nieto, C. Iapalucci, K. Brückman and E. M. Serwicka, *Appl. Catal.* **1989**, *46*, 197-212
43. C. J. Clark and D. Hall, *Acta Cryst.*, **1976**, *B32*, 1545-1547
44. B. Claudel, "La catalyse au laboratoire et dans l'industrie", Maison et C<sup>ie</sup> Editeurs, **1967**.
45. G. Comino, Antonella Gervasini, and V. Ragaini, *Catal. Lett.*, **1997**, 39-46.
46. D. R. Coulson, P. L. Mills, K. Kourtakakis, J. J. Leron, and L. E. Manzer, "New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis", vol.72, Eds. P. Ruiz and B. Delmon, Elsevier Science Publishers B.V., **1992** p.305-316.
47. D. R. Coulson, P. L. Mills, K. Kourtakakis, P. W. J. G. Wijnen, J. J. Lerou and L. E. Manzer, *Proc. of the 10<sup>th</sup> Int. Congr. on Catal.*, **1992**, Budapest, Eds. L. Guzzi et al., Elsevier Science Publishers B.V., **1993**, p.2015-2018.
48. K. Eguchi, Y. Toyozawa, N. Yamazoe and T. Seyama, *J. Catal.*, **1983**, *83*, 32 – 41.

49. G. Emig, K. Uihlein and C. J. Häcker, "New Developments in Selective Oxidation II", Eds. V. Cortes Corberan and S. Vic Bellon, Elsevier Science B.V., 1994, 243-251.
50. Nadine Essayem, R. Frety, Gisele Coudurier, and J. C. Vedrine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1997, 93(17), 3243-3248
51. M. Fournier, Catherine Louis, M. Che., P. Chaquin and D. Masure, *J. Catal.*, 1989, 119, 400-414.
52. M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltchef and L. P. Kazanski, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 223, 297-300
53. G. F. Froment and L. H. Hosten, "Catalysis – Science and Technology", J. R. Anderson and M. Boudart eds., Akademie – Verlag – Berlin, 1983.
54. G. B. Garvey and M. Moffat, *J. Catal.*, 1991, 132, 100-116
55. G. B. Garvey and J. B. Moffat, *J. Catal.*, 1991, 130, 483-497.
56. G. B. Mc Garvey, N. J. Taylor and J. B. Moffat, *J. Mol. Catal.*, 1993, 80, 59-73.
57. J. B. Goodenough, "Les oxides des metaux de transition", Gautier-Villars Editeur, Paris, 1973.
58. R. J. Gorte, *Catal.Lett.*, 1999, 62, 1-13
59. J. Haber, *Catal.Today*, 1997, 33, 119-137.
60. J. Haber, *Appl. Catal. A: General*, 1997, 157, 3-22.
61. J. Haber, "Catalysis-Science and Technology", vol. 2, Eds. Y. R. Anderson and M. Boudart, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1983.
62. B. Herzog, W. Bensch, Th. Ilkenhans and R. Schlögl, *Catal.Lett.*, 1994, 225-240.
63. B. Herzog, W. Bensch, Th. Ilkenhans, R. Schlögl and N. Deutsch, *Catal.Lett.*, 1993, 20, 203-219
64. B. K. Hodnett and J. B. Moffat, *J. Catal.*, 1985, 91, 93-103
65. Th. Ilkenhans, B. Herzog, Th. Braun and R. Schlögl, *J. Catal.*, 1995, 153, 275-292
66. I. I. Ioffe și L. M. Pismen, "Cataliza Eterogenă", Ed. Tehnică, București, 1967.
67. N. I. Ionescu and Monica Caldararu, "Heterogeneous Selective Oxidation of Lower Olefins", Editura Academiei Române, București, 1993.
68. P. A. Jacobs, "Characterization of Heterogeneous Catalysts", Ed. by F. Delannay, 1984, p.367-404
69. J. Jeannin, G. Hervé and A. Proust, *Inorg. Chim. Acta*, 1992, 189, 319-336
70. Linda C. Jozefowicz, H. G. Karge, Evgenya Vasylieva, and J. B. Moffat, *Microporous Mater.*, 1993, 1, 313-322
71. S. Kasztelan, G. B. Garvey and J. M. Moffat, New Frontiers in Catalysis, *Proc.10<sup>th</sup> Int.Congr.Catal.*, 1992, Budapest, Eds. L. Guzzi et. al, Elsevier Sci. Publ. B. V., 1993, p.1105-1114
72. D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.*, 1998, 98, 359-387.
73. I. Kawafune and Gen-etsu Matsubayashi, *Inorg. Chim. Acta*, 1991, 188, 33-39.
74. F. Kern, St. Ruff and G. Emig, *App. Catal.A: General*, 1997, 150, 143-151
75. A. B. Kiss, S. Holly and E. Held, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1972, 72, 147-164.
76. W. G. Klemperer and C. G. Wall, *Chem. Rev.*, 1998, 98, 297-306.
77. E. Koch, *J. Therm. Anal.*, 1988, 33, 1259-1261
78. G. Körtum, "Reflexionsspektroskopie", Springer Verlag Berlin, 1969.
79. I. V. Kozhevnikov, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1995, 37(2), 311-352.
80. I. V. Kozhevnikov, A. Sinnema, H. van Bekkum and M. Fournier, *Catal. Lett.*, 1996, 41, 153-157
81. K. Kürzinger, G. Emig and H. Hofmann, *Proc. 8<sup>th</sup> Int. Congr. Catal.*, Berlin, 1984, p. 499-507.
82. K. Y. Lee, S. Oishi, H. Igarashi and M. Misono, *Catal. Today*, 1997, 33, 183-189.
83. O. Levenspiel, "Tehnica reacțiilor în ingineria chimică", Ed.Tehnică, București, 1968.

84. J. Machek, M. Grepl, V. Lochar, K. Handlir, P. Cicmanec, and J. Tichy, *Chem. Papers*, **1996**, *50(5)*, 292-297.
85. J. Machek, J. Tichy and J. Švachula, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1993**, *49*, 209-214.
86. M. Maciejewski, *J. Therm. Anal.*, 1988, **33**, 1269-1277
87. Catherine Marchal, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, *89*, 3301-3306
88. Catherine Marchal-Roch, R. Bayer, J. F. Moisan, A. Tézé and G. Hervé, *Topics in Catal.*, **1996**, *3*, 407-419
89. Catherine Marchal-Roch, Nathalie Laronze, Nathalie Guillou, A. Tézé and G. Hervé, *Appl. Catal. A*, **2000**, *199*, 33-44
90. Catherine Marchal-Roch, Nathalie Laronze, Nathalie Guillou, A. Tézé and G. Hervé, *Appl. Catal. A*, **2000**, *203*, 143-150
91. Catherine Marchal – Roch, Nathalie Laronze, R. Villanneau, Nathalie Guillou, A. Tézé and G. Hervé, *J. Catal.*, **2000**, *190*, 173-181.
92. Gh. Marcu, "Chimia Modernă a Elementelor Metalice", Ed. Tehnică, **1993**
93. M. Misono, *Catal. Rev.*, **1987**, *29*, 263-321
94. M. Misono, *Proc. 10th Int. Congr. Catal.*, Budapest, **1992**, Elsevier, Amsterdam, **1993** p.69-217.
95. M. Misono, N. Mizuno and T. Komaya, *Proc. 8<sup>th</sup> Int. Congr. Catal.*, V, Berlin, **1984**, Verlag Chemie-Dechema, V487-V498
96. N. Mizuno and M. Misono, *J. Mol. Catal.*, **1994**, 313-342.
97. N. Mizuno and M. Misono, *Chem. Rev.*, **1998**, *98(1)*, 199-217.
98. N. Mizuno and D. - J. Suh, *Appl. Catal. A: General*, **1996**, *128*, L249-L254
99. N. Mizuno, D. - J. Suh, W. Han and Kudo, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1996**, *114*, 309-317
100. N. Mizuno, M. Tateishi and M. Iwamoto, *J. Catal.*, **1996**, *163*, 87-94.
101. N. Mizuno, M. Tateishi and M. Iwamoto, *Appl. Catal. A: General*, **1994**, *118*, L1-L4
102. N. Mizuno, M. Tateishi and M. Iwamoto, *Appl. Catal. A, General*, **1995**, *128*, L165-L170
103. N. Mizuno, T. Watanabe, and M. Misono, *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 80-85
104. J. B. Moffat, *Appl. Catal. A: General*, **1996**, *146*, 65-86
105. J. B. Moffat, *J. Mol. Catal.*, **1989**, *52*, 169-191
106. Y. Mullay, "Estimation of Atomic and Group Electronegativities, Structure and Bonding" 66, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, **1987**.
107. E. Müller and H. Hofmann, *Chem. Eng. Sci.*, **1987**, *42*, 1705-1712.
108. M. Mulokozi and E. Lugwisha, *J. Therm. Anal.*, **1991**, *37*, 583-596
109. Y. Murakami, în "Catalysis: Heterogenous and Homogenous", Eds.: B. Delmon and G. James, Elsevier, New York, **1975**, p.204-229.
110. I. G. Murgulescu, Tatiana Oncescu, E. Segal, "Introducere în chimia fizică", vol.II/2, Editura Academiei, **1981**.
111. V. S. Nayak and J. B. Moffat, *Appl. Catal.*, **1989**, *47*, 97-113
112. Y. Ono, in "Perspectives in Catalysis", Eds. J. M. Thomas and K. I. Zamaraev, Blackwell Sci. Publ., London, **1992**, 431
113. U. S. Ozkan, R. C. Gill and Marianne R. Smith, *Appl. Catal.*, **1990**, *62*, 105-117.
114. S. Peirs et J. M. Leroy, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1972**, *4*, 1241-1245
115. M. A. Pepera, J. L. Callahan, M. J. Desmond, E. C. Milberger, Patricia R. Blum, and N. J. Bremer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 4883-4892.
116. A. B. Phadnis and V. V. Desphande, *Therm. Acta*, **1983**, *62*, 361-367
117. E. Pincovschi, E. I. Sălcianu, *Rev. Chim.*, **1994**, *45*, 208-212.
118. M. T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer-Verlag, Berlin, **1983**

119. B. I. Popov, V. N. Bibin, G. K. Boreskov, *Kinet. Katal.*, **1976**, *17*, 371-380
120. R. Prasad, *Proc. 10 th Int. Congr. Catal.*, Budapest, **1992**: Elsevier, Amsterdam, **1993**, 1747-1750.
121. R. P. Rastogh, G. Singh, B. L. Dubey and C. S. Shukla, *J. Catal.*, **1980**, *65*, 25-30.
122. M. P. Rabette et Daniele Olivier, *Rev. Chim. Min.*, **1970**, *7*, 181-192.
123. C. Rocchiccioli, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, *87*, 3913-3920
124. C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Frank and R. Thouvenot, *Inor. Chem.*, **1983**, *22*, 207-214.
125. R. Del Rosso, C. Mazzocchia and P. Centola, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1978**, *9(1)*, 23-27.
126. V. Sasca, N. Doca, Gabriela Suru and A. Popa, *Ann. West Univ. Timisoara*, ser. chem., **1994**, *3*, 79-88.
127. V. Sasca, N. Jaeger, A. Popa, Dana Martin, H. Wellmann, N. Doca, *Proc. of Int. Symp. of Heterogeneous Catalysis*, Varna, Bulgaria, 23-27 Sept. **2000**, 543-548
128. V. Sasca și I. Menessy, date nepublicate
129. V. Sasca, A. Popa and Simona Crisan, *Chem. Bull. "Politehnica"*, Univ. Timisoara, **1998**, *43(57)*, 285-290
130. V. Sasca, A. Popa and Simona Crișan, *Bull. "Politehnica"*, Univ. (Timișoara), **1998**, *43(57)*, 285-290.
131. V. Sasca, A. Popa and N. Doca, *Ann. Univ. Timișoara*, ser. Chem., **1998**, *7*, 63-70.
132. V. Sasca, A. Popa, Gabriela Suru and N. Doca, *Ann. Univ. Timișoara*, ser. Chem., **1996**, *5*, 115-124.
133. V. Sasca, A. Popa, Gabriela Suru and N. Doca, *Ann. Univ. Timisoara*, ser. Chem., **1997**, *6*, 147-152
134. V. Sasca, A. Popa, Gabriela Suru and N. Doca, *Ann. Univ. Timișoara*, ser. Chem., **1997**, *6*, 153-160.
135. V. Sasca, A. Popa, Gabriela Suru and N. Doca, *Ann. Univ. Timișoara*, ser. Chem., **1997**, *6*, 161-168.
136. V. Sasca, A. Popa and M. Stefanescu, *Chem. Bull. "Politehnica"* Univ. (Timisoara), **1998**, *43(57)*, p.275-284
137. V. Sasca, M. Stefanescu and A. Popa, *J. Therm. Anal. Cal.*, **1999**, *56*, 569-578
138. C. N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice", Mc Graw-Hill Book Comp., New York – St. Louis – San Francisco, **1980**.
139. M. Schwab, G. Froment, J. Haber, A. J. Lecloux and, K. Tanabe, "Catalysis – Science and Technology", vol.2, Eds.: J. R. Anderson and M. Boudart, Akademie – Verlag, Berlin, **1983**.
140. E. Segal, D. Fatu, "Introducere în cinetica neizotermă", Ed. Academiei R.S.R., București, **1983**
141. E. Segal, Cornelia Idițoiu, N. Doca și D. Fătu, "Cataliză și Catalizatori", Ed. Facla, Timișoara, **1986**.
142. E. M. Servicka, E. Broclavik, K. Bruckmann and J. Haber, *Catal. Lett.*, **1989**, *2*, 351- 360.
143. M. P. Souchay "Polyanions et polycations", Gautier Villars Editeurs, Paris, **1963**
144. M. Stefanescu, V. Sasca and M. Mracec, *Rev. Roum. Chim.*, **2000**, *45 (12)*, 1073-1080
145. R. Strandberg, *Acta Chem. Scand.*, **1975**, *A29*, 359-364; C. J. Clark and D. Hall, *Acta Cryst.*, **1976**, *B32*, 1545-1547
146. G. D. Svoboda, J. T. Gleaves and P. L. Mills, "New Developments in Selective Oxidation II", Eds. V. Cortes Corberan and S. Vic Bellon, Elsevier Science B.V., **1994**, p.481-493.

147. B. Taouk, D. Ghossoub, A. Bennani, E. Crusson, M. Rigole, A. Aboukais, R. Decressain, M. Fournier and M. Guelton, *J. Chim. Phys.*, **1992**, *89*, 435-444
148. F. Trifiro and I. Pasquon, *J. Catal.*, **1968**, *12*, 412-416.
149. F. Trifiro, V. De Vecchi, and I. Pasquon, *J. Catal.*, **1969**, *15*, 8-16
150. F. Trifiro, S. Notarbartolo, and I. Pasquon, *J. Catal.*, **1971**, *22*, 324-332.
151. D. L. Trimm, "Design of Industrial Catalyst", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam – Oxford – New York, **1980**.
152. G. A. Tsigdinos, *Inorg. Chem.*, **1968**, *7*, 437-441
153. W. Ueda, Y. Moro-Oka, and T. Ikawa, **1981**, *70*, 409-417.
154. B. K. Vainstein, "Cristalografia modernă – Simetria cristalelor. Metodele cristalografiei structurale" Ed. Științifică și Enciclopedică, București, **1989**.
155. P. L. Villa, A. Szabo, and F. Trifiro, *J. Catal.*, **1977**, *47*, 122-133.
156. 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**.
157. B. E. Warren, "X-Ray Diffraction", Addeson-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachusetts, **1969**.
158. O. Watzenberger, G. Emig and D. Lynch, *J. Catal.*, **1990**, *124*, 247-258.
159. O. Watzenberger and G. Emig, "New Developments in Selective Oxidation By Heterogeneous Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis", vol.72, Elsevier, Science Publishers B.V., **1992**, p.71-80
160. L. Weismantel, J. Stöckel and G. Emig., *Appl. Catal. A*, **1996**, *137*, 129-147.
161. W. Wm. Wenlandt and H. G. Hecht, "Reflectance Spectroscopy", Eds. P. J. Elving, I. M. Kolthoff, Interscience Publishers, New York/London/Sidney, **1966**.
162. M. W. J. Wolfs and Ph. A. Batist, *J. Catal.*, **1974**, *32*, 25-36.
163. Y. Zhang, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 3889-3893.