

HETEROPOLIKWASY, NOWY ROZDZIAŁ KATALIZY HETEROGENICZNEJ

Adam Bielański

*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni Polskiej Akademii Nauk,
30-239 Kraków, ul. Niezapominajek*

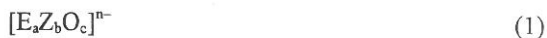
Ze względu na funkcje katalizatorów, w katalizie heterogenicznej wyróżnia się zwykle dwa ich rodzaje: katalizatory reakcji kwasowo-zasadowych oraz katalizatory reakcji redokso- wych. W pierwszym wypadku centrami katalitycznie aktywnymi są centra kwasowe typu Brönsteda lub Lewisa (rzadziej zajmujemy się centrami zasadowymi), w drugim – centrami aktywnymi są atomy zdolne do wymiany elektronów z zaadsorbowaną cząsteczką. Do katali- zatorów kwasowo-zasadowych należą m.in. odpowiednio spreparowane zeolity i glinokrze- miany, a także aktywny tlenek glinu, do katalizatorów redoksowych natomiast – metale i liczne tlenki metali grup przejściowych. Heteropolikwasy (HPK) i ich sole mogą działać, zależnie od swojego składu chemicznego, jako katalizatory kwasowo-zasadowe lub katalizatory redokso- we. Często zdolne są spełniać obie funkcje równocześnie.

O tym, że związki te mogą stanowić ciekawe katalizatory było wiadomo już w latach pięćdziesiątych. Jednak dopiero w 1972 r., gdy w Japonii opatentowano i wprowadzono do przemysłu pierwszy proces wykorzystujący katalizatory tego rodzaju, zainteresowano się bliżej ich własnościami fizykochemicznymi. Wyraźny przełom nastąpił w 1982 r., kiedy uruchomio- no – również w Japonii – instalację do katalitycznego utleniania metakroleiny na heteropoli- związkach. Zestawienie najwcześniej wprowadzonych do przemysłu procesów katalitycznych opartych na tego rodzaju katalizatorach zawiera tabela I [1]. Obecnie uważa się je za kataliza- tory, które mogą odegrać znaczącą rolę w przyszłym rozwoju katalizy homo- i heterogenicz- nej.

Tabela I. Przykłady zastosowań heteropolizwiązków w katalizie przemysłowej wg [1]

Reakcja	Faza, w której występuje reagent	Data wprowadzenia
Uwodnienie propenu	ciekła	1972
Utlenianie metakroleiny	gazowa	1982
Uwodnienie izobutenu	ciekła	1984
Uwodnienie n-butenu	ciekła	1985
Polimeryzacja tetrahydrofuranu	ciekła	1987

Nazwa heteropolizwiązki obejmuje heteropolikwasy i ich sole o anionie, którego skład wyraża następująca formuła:

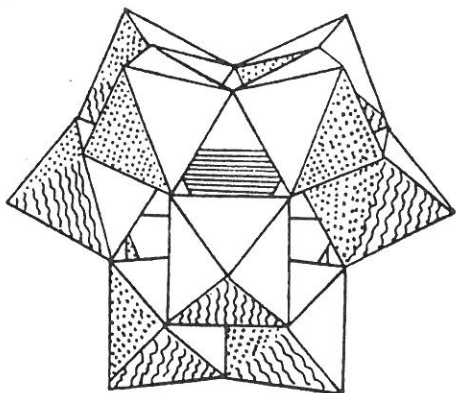


gdzie Z oznacza tzw. poliatom tworzący oktaedry koordynacyjne $[ZO_6]$. Warunkiem ich trwałości jest występowanie poliatomu na IV stopniu utlenienia lub wyższym oraz wykazywa-

nie w tym stanie promienia jonowego zawartego między 53 a 70 pm [2]. Warunki te spełniają Mo^{6+} , W^{6+} , Os^{4+} , V^{5+} , Nb^{5+} i Ta^{5+} .

Atom E w formule (1) oznacza atom „obcy”, heteroatom, spełniający w kompleksowym anionie rolę atomu centralnego, który jest otoczony 4, 8 lub 12 atomami tlenu wchodzącymi równocześnie w skład oktaedrów $[\text{ZO}_6]$.

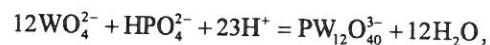
Zidentyfikowano osiem różnych struktur anionów heteropolikwasów. Wśród nich najważniejsza, ze względu na największą trwałość termiczną, jest struktura dodekaheteropolikwasów, $[\text{EZ}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, zwana strukturą Keggina. Jak dotąd, tylko ten rodzaj heteropolizwiązków znalazł zastosowanie w katalizie. W anionie o strukturze Keggina można wyróżnić 12 oktaedrów $[\text{ZO}_6]$, które łącząc się krawędziami tworzą zespoły złożone z trzech oktaedrów. Zespoły takie są połączone ze sobą wspólnymi narożami tlenowymi, tak jak to przedstawia rysunek 1. Heteroatom E znajduje się w środku anionu otoczony czterema atomami tlenu, z których każdy należy do innego zespołu trzech oktaedrów $[\text{ZO}_6]$.



Rys. 1. Struktura jednostki Keggina

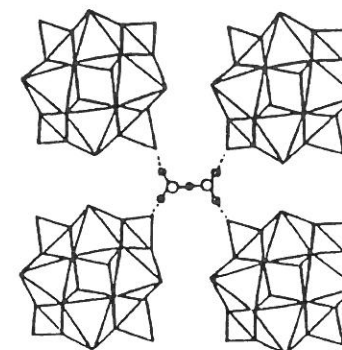
Anion heteropolikwasu tworzący odrębną jednostkę jest zwykle określany jako struktura pierwszorzędowa. Strukturę drugorzędową tworzą aniony rozmieszczone w przestrzeni razem z odpowiadającymi im protonami lub innymi kationami oraz cząsteczkami wody krystalizacyjnej, której zawartość może być różna, zależnie od warunków. W temperaturze pokojowej i w atmosferze nasyconej pary wodnej liczba cząsteczek H_2O przypadających na jeden anion może wynosić nawet około 30. Na rysunku 2 przedstawiono strukturę drugorzędową sześciowodnego kwasu wolframo-fosforowego $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Na jeden proton przypadają dwie skoordynowane wokół niego cząsteczki H_2O . Jony hydroniowe łączą się za pośrednictwem wiązań wodorowych z tlenami kompleksowych anionów.

Heteropolikwasy otrzymuje się w środowiskach silnie kwaśnych, np.



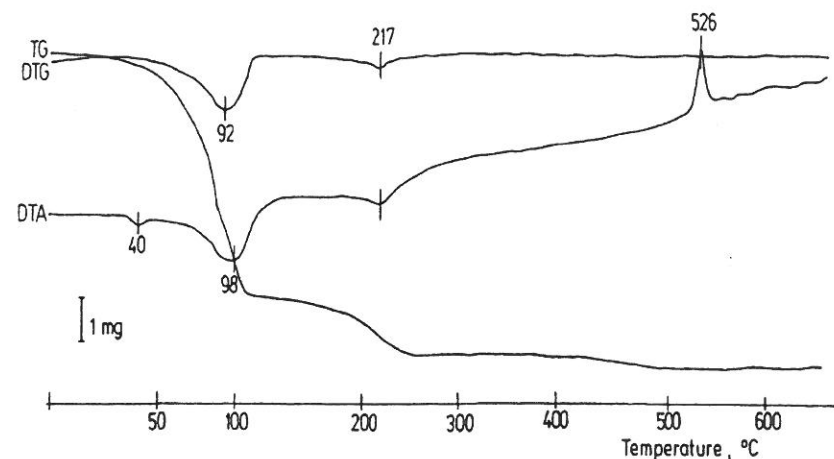
ich sole natomiast uzyskuje się w wyniku reakcji wolnych kwasów z węglanami lub chlorkami odpowiednich metali. Heteropolikwasy należą do najsilniejszych kwasów. W roztworach wodnych ulegają całkowitej dysocjacji. Stałym heteropolikwasom przypisuje się w skali Hammeta

wartości H_0 około -13, zbliżone do wartości wykazywanych przez tzw. superkwasy, jak np. $\text{SbF}_5/\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, dla których H_0 wynosi około -14 [2]. O wysokiej mocy kwasowej świadczy fakt występowania w stałych hydratách protonów w postaci jonów hydroniowych.



Rys. 2. Struktura dwunasto- i sześciowodratów kwasu dodekawolframofosforowego

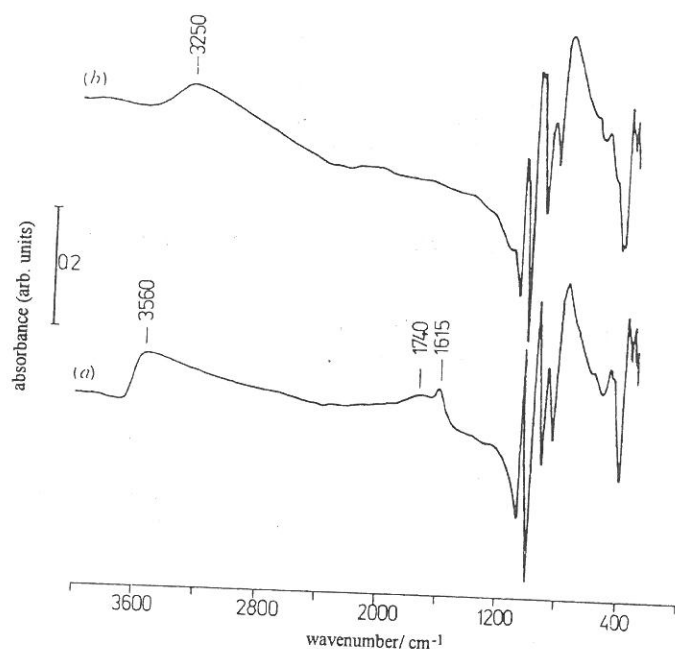
Cząsteczki wody w krystalohydratach HPK mogą być łatwo oddawane w czasie ogrzewania. Bezwodny kwas z łatwością wchłania je ponownie.



Rys. 3. Analiza termiczna $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ [3]

Na rysunku 3 przedstawiono przebieg rozkładu termicznego $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ [3]. Krzywa TG na wykresie przedstawia zmiany masy próbki, obserwowane w czasie ogrzewania z szybkością 5 deg/min. Na krzywej różnicowej analizy termicznej DTA, w temperaturze

40 °C pojawia się pierwszy efekt endotermiczny, który odpowiada topnieniu hydratu, a właściwie rozpuszczaniu się heteropolikwasu we własnej wodzie krystalizacyjnej. Następny efekt endotermiczny około 100 °C wiąże się z wrzeniem tego roztworu oraz wydzielaniem czterohydratu trwałego aż do temperatury około 180 °C. Powyżej tej temperatury próbka traci wodę krystalizacyjną (efekt endotermiczny w 217 °C) dając bezwodny kwas ulegający dehidroksylacji w pobliżu temperatury 500 °C. W tworzeniu oddawanych w tym etapie cząsteczek wody uczestniczą atomy tlenu jednostek Keggina, co powoduje ich zdefektowanie. Zdefektowane struktury ulegają następnie nieodwracalnemu rozkładowi na WO_3 i SiO_2 , co zaznacza się efektem egzotermicznym na krzywej DTA w 550 °C.

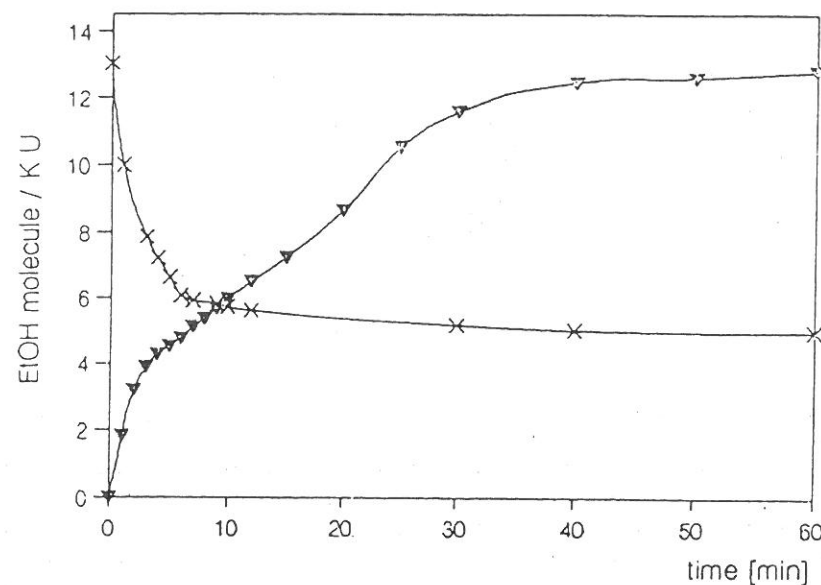


Rys. 4. Widmo FTIR kwasu dodekamolibdenofosforowego uwodnionego (a) i odwodnionego (b) wg [4]; $\nu(\text{P}-\text{O}_a)$ 1056 cm^{-1} , $\nu(\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo})$ 890 cm^{-1} , $\nu(\text{Mo}=\text{O}_d)$ 960 cm^{-1} , $\nu(\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo})$ 780 cm^{-1}

Rysunek 4 przedstawia widma FTIR kwasu molibdenofosforowego, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, w formie hydratu (a) oraz po usunięciu wody krystalizacyjnej [4]. Wynika z niego, że pasma o częstości poniżej 1100 cm^{-1} , charakterystyczne dla jednostek Keggina, których interpretację podano w pracy [5], po odwodnieniu pozostają niemal identyczne, co wskazuje na zachowanie nie zmienionej struktury pierwszorzędowej. Zmiany zaznaczają się natomiast w strukturze drugorzędowej – znika pasmo drgań deformacyjnych cząsteczki wody z maksimum występującym przy częstości równej 1615 cm^{-1} oraz pasmo o częstości 1740 cm^{-1} , przypisywane jonom hydroniowym. Szerokie pasmo z maksimum występującym przy $\nu=3560$ cm^{-1} , przypisywane cząsteczkom wody związanym wiązaniem wodorowym, przesuwa się natomiast w kierunku niższych wartości częstości i osiąga wartość 3250 cm^{-1} . Wobec usunięcia wody, pasmo to

przypisano wiązaniom wodorowym utworzonym między sąsiadującymi ze sobą jednostkami Keggina.

Rozkład termiczny hydratów – jak już powiedziano – jest odwracalny: odwodniony heteropolikwas wchłania zarówno parę wodną, jak i pary innych polarnych substancji: pirydynę, etanol i inne alkohole, a także chłonie gazowy amoniak. Nie ulegają natomiast sorpcji substancje niepolarne: węglowodory nasycone, benzen, toluen itp.

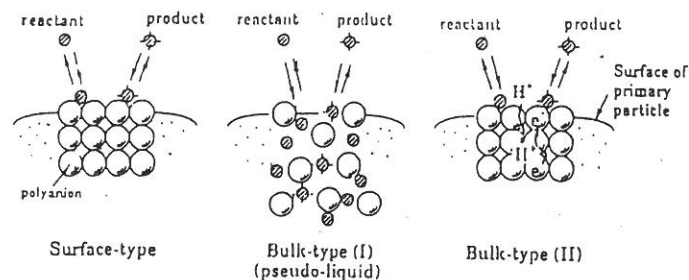


Rys. 5. Kinetyka sorpcji (krzywa oznaczona symbolem ∇) i desorpcji (krzywa oznaczona symbolem \times) par etanolu na $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$; $t = 20$ °C, $p = 20$ Tr wg [6]

Na rysunku 5 jest przedstawiony przebieg sorpcji etanolu [6] przez odwodniony $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ w temperaturze pokojowej ($p = 20$ Tr). Początkowo sorpcja jest bardzo szybka, ulega jednak spowolnieniu po wchłonięciu 4 cząsteczek etanolu na 1 jednostkę Keggina. Końcowa wartość sorpcji odpowiada pochłonięciu około 13 cząsteczek alkoholu na 1 anion. W produkcie dominuje więc dwunastoalkoholat. W toku odgazowywania próbki (nadal w temperaturze pokojowej) uzyskuje się sześćalkoholat. Według obserwacji Okuhary i wsp. [7] heteropolikwasy fosforowe mają tendencję do wytwarzania struktur zawierających $3n$ ($n = 1, 2, 3, 4$) cząsteczek solwatujących na jeden anion.

Łatwość penetracji wnętrza krystalitów heteropolikwasów przez cząsteczki polarne przypomina w pewnym stopniu łatwość dyfuzji w cieczach. Istotnie, współczynniki dyfuzji w heteropolikwasach są podobnego rzędu, jak współczynniki dyfuzji białek w roztworach wodnych. Badacze japońscy stan taki określają nazwą „stan pseudociekły” [1]. Zjawisko to ma istotne znaczenie dla mechanizmu reakcji katalitycznych zachodzących przy udziale krystalicznych heteropolikwasów. Cząsteczki polarne w odróżnieniu od niepolarnych, które mogą reagować tylko na powierzchni krystalitów, ulegają przemianom katalitycznym także w głębi sieci przestrzennej. Prowadzi to do wyróżnienia reakcji katalitycznych typu powierzchniowego oraz reakcji typu objętościowego I (typ pseudociekłowy). Należy jednak zauważyć, że w reakcji cząsteczek pozostających tylko na powierzchni mogą uczestniczyć protony i elektrony

migrujące z głębi fazy stałej. Ten rodzaj reakcji katalitycznej jest określany jako reakcje katalityczne typu objętościowego II. Istotę opisanych typów reakcji ilustruje rysunek 6 [2].



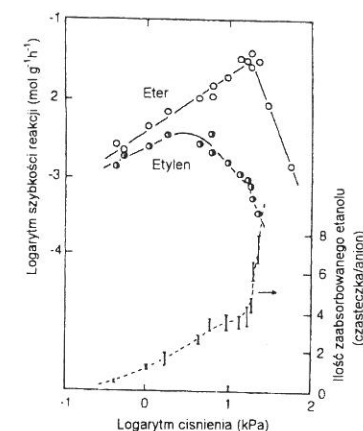
Rys. 6. Typy reakcji katalitycznych na heteropolikwasach [2]

Przejdźmy teraz do omówienia mechanizmów niektórych dobrze zbadanych reakcji katalitycznych zachodzących na heteropolizwiązkach.

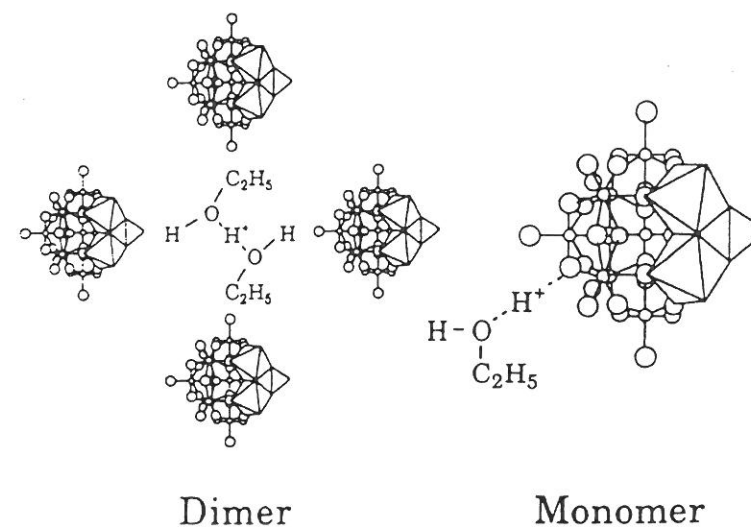
Uczeni japońscy badali katalityczną konwersję alkoholu etylowego na przykładzie kwasu dodekawolframofosforowego $H_3PW_{12}O_{40}$. Jest to reakcja typu objętościowego I (pseudocieczowego) i dla wyjaśnienia jej przebiegu obok badań katalitycznych istotne były badania sorpcji i termodesorpcji etanolu oraz produktów jego konwersji: eteru dietylowego i etylenu, a także określenie stanu cząsteczek ulegających sorpcji. Badania widm IR oraz NMR zaadsorbowanych cząsteczek etanolu doprowadziły do stwierdzenia przez Lee i wsp. [8], że w objętości pojawiają się dimery $(C_2H_5OH)_2H^+$, trimery $(C_2H_5OH)_3H^+$ oraz oligomery $(C_2H_5OH)_nH^+$ (rys. 7). Ważnych informacji o mechanizmie konwersji etanolu na $H_3PW_{12}O_{40}$ dostarczyły badania wpływu szybkości konwersji oraz ilości alkoholu ulegającego sorpcji w zależności od jego ciśnienia w fazie gazowej. Rysunek 8 wskazuje, że początkowo szybkość tworzenia obu produktów rośnie równoległe ze wzrastającą zawartością zaabsorbowanego alkoholu, po przekroczeniu jednak zawartości około 3 cząsteczek etanolu na jeden anion wydajność etylenu zaczyna się obniżać ze wzrostem ciśnienia. Analogiczne załamanie krzywej wyrażającej szybkość tworzenia eteru następuje po osiągnięciu ciśnienia nieco powyżej 1 kPa, począwszy od którego następuje gwałtowny wzrost ilości zaabsorbowanego etanolu. Tego rodzaju nietypowe zachowanie można wyjaśnić, jeżeli się przyjmie, że przemianie na produkty reakcji ulegają tylko monomer i dimer: pierwszy – na etylen, drugi – na eter dietylowy. Nieaktywny jest oligomer $(C_2H_5OH)_nH^+$, który staje się dominującą formą po zaabsorbowaniu około czterech cząsteczek C_2H_5OH na jeden anion heteropolikwasu. Schemat reakcji jest przedstawiony na rysunku 9.

Zgodnie z mechanizmem reakcji, proponowanym przez Lee i współpracowników, obydwie produkty dehydratacji etanolu powstają w objętości kryształitów HPK. Mamy więc do czynienia z reakcją w fazie pseudocieczkowej. Niemniej jednak można sądzić, że szybkość dyfuzji polarnej i większej cząsteczki eteru w heteropolikwasie będzie mniejsza niż szybkość dyfuzji małej i niepolarniej cząsteczki etylenu. Można więc sobie wyobrazić sytuację, że stworzone zostaną warunki, w których główna ilość oddawanego eteru będzie pochodzić z warstw bliższych powierzchni. Taki punkt widzenia pozwala na zinterpretowanie wyników badania kon-

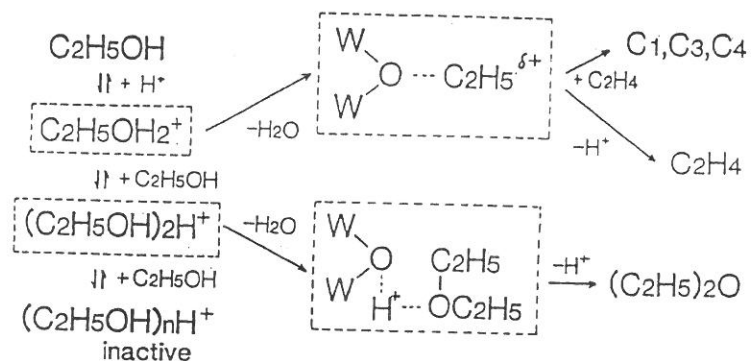
wersji etanolu na próbkach $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{11}VO_{40}$ oraz $H_3PMo_{10}V_2O_{40}$, na których oprócz produktów odwodnienia, C_2H_4 i $(C_2H_5)_2O$, powstaje również aldehyd octowy, produkt odwodnienia reakcji redoksowej [9].



Rys. 7. Szybkość tworzenia eteru dietylowego i etylenu z etanolu na $H_3PW_{12}O_{40}$ oraz ilość zaabsorbowanego alkoholu; obydwie wielkości są przedstawione w zależności od ciśnienia par etanolu w 403 K [8]



Rys. 8. Struktura protonowanego dimeru $(C_2H_5OH)_2H^+$ oraz monomeru $(C_2H_5OH)H^+$ [8]



Rys. 9. Schemat reakcji dehydratacji etanolu w pseudociekłej fazie [8]

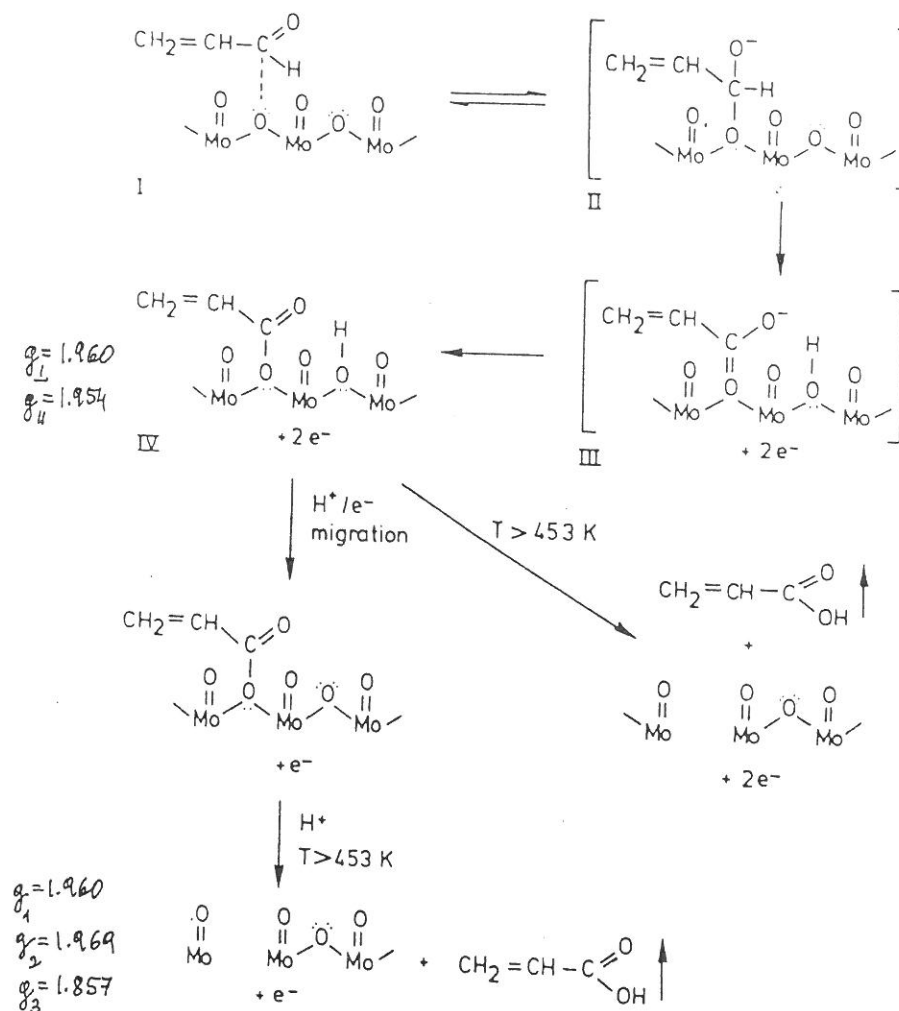
Jak wskazuje tabela II, w temperaturze 240 °C ilości powstającego eteru są praktycznie takie same dla wszystkich trzech próbek, ilości C_2H_4 i CH_3CHO zmieniają się analogicznie i maleją wraz ze wzrostem liczby produktów w cząsteczce heteropolikwasu. Ten ostatni efekt można wyjaśnić twierdzeniem, że wzrost liczby protonów prowadzi do silniejszego związania anionów większą liczbą wiązań wodorowych, co oczywiście musi utrudniać dyfuzję cząsteczek C_2H_4 i CH_3CHO tworzących się głównie w objętości.

Tabela II. Przemiany etanolu (ilość etanolu jest wyrażona w $g \cdot 10^{-4}$)

Próbka	C_2H_4	$(C_2H_5)_2O$	CH_3CHO	suma
$H_3PMo_{12}O_{40}$	0.225	0.452	0.198	0.875
$H_3PMo_{11}VO_{40}$	0.202	0.478	0.104	0.784
$H_3PMo_{10}V_2O_{40}$	0.152	0.458	0.094	0.704

Niezależność ilości powstającego eteru od próbki może być zrozumiała jeśli przyjmiemy, że przy jednakowym traktowaniu próbek miały one bardzo zbliżone rozmiary i właściwości powierzchni, na której wytwarzała się znaczna część eteru. Jako przykład katalizacyjnej reakcji redoksowej na heteropolizwiązkach może posłużyć reakcja utleniania akroleiny na $K_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ($2.5 \leq x \leq 3$), której mechanizm był badany w pracach [10–12]. W katalizatorach otrzymanych przez częściowe zobojętnienie kwasu dodekamolibdenofosforowego – jak stwierdzono – mamy do czynienia z krystalitami soli potasowej $K_3PMo_{12}O_{40}$, pokrytymi cienką warstwą niezobojętnionego kwasu. W układzie takim wyraźnie wzrasta trwałość termiczna $H_3PMo_{12}O_{40}$. Dla poznania mechanizmu reakcji katalizacyjnej decydujące okazały się badania adsorpcji akroleiny na katalizatorze, śledzone metodą EPR i FTIR. W temperaturze pokojowej, w widmie IR próbki uprzednio odgazowanej, po zaadsorbowaniu akroleiny z fazy gazowej pojawiały się pasma identyczne z pasmami akroleiny ciekłej, co wskazywało na dominującą adsorpcję fizyczną. Widmo ulegało zmianie, jeśli adsorpcja była przeprowadzana w 110 °C: pozostawało silne pasmo o częstotliwości 1715 cm^{-1} charakterystyczne dla grupy karbo-

nylowej i pojawiało się nowe pasmo o częstotliwości 1260 cm^{-1} , przypisane asymetrycznym drganiom układu $O=C-O_a$, w którym O_a oznacza mostkowy atom tlenu w jednostce Keggina.



Rys. 10. Mechanizm utleniania akroleiny na katalizatorach molibdenofosforanowych [12]

Analiza zmian intensywności pasm charakterystycznych dla jonu $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ wskazała, że atom O_a jest mostkowym atomem tlenu. Zmniejszała się bowiem intensywność pasm o częstotliwościach 870 i 790 cm^{-1} , odpowiadających drganiom układów $Mo-O-Mo$, zawierających tlen mostkowy, podczas gdy pozostawała bez zmiany intensywność pasma o częstotliwości 960 cm^{-1} charakterystycznego dla układu $Mo=O_t$, w którym atom tlenu O_t jest atomem terminalnym oktaedru $[MoO_6]$. Wytworzenie się w czasie chemisorpcji układu $O=C-O_a$ jest tym bardziej prawdopodobne, że na mostkowych atomach tlenu jest zlokalizowany większy ładunek ujemny niż na

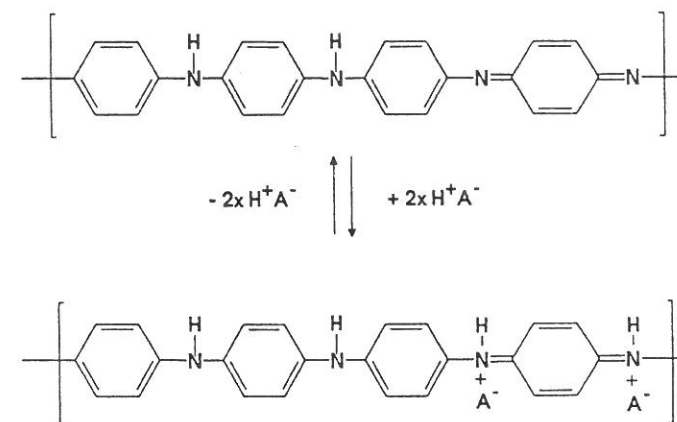
atomach O_t , są więc one najbardziej nukleofilowe; równocześnie wiązanie $C=O$ w akroleinie jest spolaryzowane w ten sposób, że atom węgla stanowi dodatni biegun dipola.

Chemisorpcji akroleiny odpowiada sygnał EPR o wartości stałej $g = 1.957$, zidentyfikowany jako sygnał pochodzący od elektronu zlokalizowanego na niezdefektowanej jednostce Keggina, to znaczy na jednostce Keggina zredukowanej przez wprowadzenie jednego elektronu, nie pozbawionej jednak żadnego ze swoich atomów tlenu. Dopiero po ogrzaniu do temperatury powyżej $180\text{ }^\circ\text{C}$ pojawia się nowy asymetryczny sygnał EPR o wartościach $g_1 = 1.960$, $g_2 = 1.969$ i $g_3 = 1.857$, odpowiadający zredukowanej jednostce Keggina, która utraciła jeden atom tlenu. Oznacza to, że zaabsorbowana (chemisorbcja) cząsteczka akroleiny ulegając desorpcji „zabrała” ze sobą mostkowy atom tlenu tworząc wolną cząsteczkę kwasu akrylowego. Tego rodzaju mechanizm (mechanizm Marsa i Van Krevelena) został potwierdzony na drodze badań izotopowych. W toku reakcji katalitycznej, po desorpcji cząsteczki kwasu akrylowego następuje szybkie ponowne utlenianie katalizatora tlenem, wprowadzonym w mieszaninie reagentów.

Podane tu, w wielkim skrócie, rozważania prowadzą do schematu reakcji utleniania akroleiny, przedstawionego na rysunku 10. Analogiczny mechanizm jest przyjmowany również dla reakcji utleniania metakroleiny do kwasu metakrylowego.

W praktyce oraz w licznych badaniach podstawowych, heteropolizwiązki są nanoszone na odpowiednie nośniki, najczęściej tlenek glinu, glinokrzemiany, dwutlenek tytanu. W naszych badaniach jako nośniki zastosowaliśmy polimery skoniugowane, domieszkowane heteropolikwasami. Poliacetylen, polipirol i polianilina tworzą obojętne łańcuchy polimerowe, które przez odpowiednie zabiegi: utlenianie – w dwóch pierwszych przypadkach, protonacja – w trzecim zyskują ładunek dodatni (i nabierają własności półprzewodnikowych). Ładunek ich zostaje zubożony przez wprowadzane równocześnie do polimeru aniony. Schemat domieszkowania kwasem H^+A^- utlenionej formy polianiliny, zwanej poliemeraldyną, przedstawia rysunek 11. W naszym wypadku czynnikiem protonującym były heteropolikwasy. Można je wprowadzać w jednym zabiegu obejmującym polimeryzację, a następnie – w toku kolejnego zabiegu (np. działanie roztworem heteropolikwasu w acetonitrylu) – przeprowadzać protonowanie (synteza dwuetapowa). W pierwszym wypadku otrzymuje się produkt, w którym domieszka jest rozmieszczona w całej objętości polimeru, w drugim – produkt, w którym domieszka znajduje się głównie na powierzchni oraz w warstwie do powierzchni bezpośrednio przylegającej. Badania widm w podczerwieni wykazują, że w obu wypadkach zostaje zachowane charakterystyczne widmo jednostki Keggina. Obserwowane przesunięcia częstości rzędu kilku cm^{-1} wskazują jednak na pewne oddziaływanie anionów HPK z matrycą polimerową [13, 14].

Badania metodą spektrometrii fotoelektronów XPS wskazały w niedomieszkowanej polianilinie istnienie pasm odpowiadających energii wiązania elektronów azotu N 1s z maksimami wypadającymi przy wartościach 398.4, 399.4 oraz 401.2 eV. Pierwsze z nich odpowiada iminowemu atomom azotu ($=N-$), drugie – aminowemu ($-NH-$), a trzecie, najniższe – sprotonowanemu atomowi azotu. W rezultacie protonowania HPK następował znaczny wzrost natężenia pasma z maksimum przy 401.2 eV oraz zmniejszenie intensywności pasma, którego maksimum wypada przy 394.8 eV, co potwierdza protonowanie iminowych atomów azotu. Ta sama metoda pozwoliła wyróżnić w próbkach domieszkowanych trzy rodzaje atomów tlenu: tlen w jonie tlenkowym (pasma O 1s przy 530.55 eV), tlen w grupach OH (pasma 532.05 eV) oraz – w małych ilościach – tlen w zaadsorbowanych cząsteczkach wody (pasma 533.55 eV). Obecność grup OH tłumaczy znaczną aktywność katalizatorów w reakcji odwadniania etanolu. Są to niewątpliwie silnie kwasowe grupy OH obecne w cząsteczkach HPK znajdujących się na powierzchni polimeru.



Rys. 11. Protonowanie poliemeraldyny

Tabela III. Wydajność konwersji etanolu (wyrażona jako ilość etanolu w gramach $\cdot 10^{-4}$), zużytego na wytworzenie danego produktu w przeliczeniu na 1 g heteropolikwasu

Katalizator	t $^\circ\text{C}$	C_2H_4	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	CH_3CHO	Suma
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ bez nośnika	240	0.39	0.76	0.32	1.45
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/$ polianilina (dwuetapowo)	240	0.93	0.94	6.08	7.95
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ * bez nośnika	320	4.67	1.35	2.10	8.12
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/$ polianilina (jednoetapowo)	300	1.18	ślady	3.55	4.73

* Ponadto $0.32 \cdot 10^{-4}$ i $0.28 \cdot 10^{-4}$ g etanolu zużyto na wytworzenie CH_4 i C_2H_6 .

Dane przedstawione w tabeli III wskazują, że użycie nośnika daje w wypadku katalizatora $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (dwuetapowego), katalizator kilkakrotnie bardziej aktywny, jeśli aktywność odniesiemy do tej samej ilości HPK. Szczególnie wyraźnie zaznacza się przy tym wzrost selektywności w stosunku do aldehydu octowego, która zmienia się od 22% do 76%. Katalizator wykazuje znaczną aktywność już w temperaturze około $200\text{ }^\circ\text{C}$. Wprowadzenie HPK metodą jednoetapową daje katalizator o obniżonej aktywności, w tym wzrost selektywności w stosunku do aldehydu octowego, która zmienia się od 22% do 76%. Katalizator wykazuje znaczną aktywność już w temperaturze około $200\text{ }^\circ\text{C}$. Wprowadzenie HPK metodą jednoetapową daje katalizator o obniżonej aktywności w stosunku do czystego $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Dla uzyskania dających się dobrze zmierzyć wydajności reakcji katalitycznej konieczne było podniesienie temperatury aż do $300\text{ }^\circ\text{C}$. Różnice w zachowaniu się obu katalizatorów są wynikiem odmiennego rozmieszczenia domieszki w objętości i na powierzchni polimeru. Warto tutaj nadmienić, że również w wypadku dwuetapowego katalizatora $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ na poliacetylenie [15] następo-

wał znaczny (17-krotny) wzrost aktywności całkowitej, a obniżenie jej było obserwowane na katalizatorze jednoetapowym $H_3PMO_{12}O_{40}$ na polipirolu [16]. Katalizatory zawierające kwasy wolframokrzemowy i wolframofosforowy, a więc wolfram VI trudniej ulegający redukcji niż molibden VI, wykazują na ogół małą selektywność typu redoksoowego.

Podsumowanie

Katalizatory na osnowie heteropolizwiązków, zarówno wolne kwasy, jak i ich sole, stanowią nowy rodzaj katalizatorów heterogenicznych o ciekawych własnościach fizykochemicznych. Poświęca się im obecnie wiele uwagi z tego powodu, że znalazły już wiele zastosowań praktycznych, jak i ze względu na to, iż sądzi się, że badania nad nimi mogą doprowadzić do zaproponowania dalszych sposobów ich wykorzystania.

Stosując różny skład anionów, a więc wprowadzając różne poli- i heteroatomy, możemy wpływać zarówno na własności kwasowo-zasadowe, jak i redoksoowe [1].

Centra katalitycznie aktywne są zlokalizowane na odrębnie występujących, skończonych anionach heteropolizwiązku. W tej sytuacji opisując przebieg reakcji katalitycznej możemy nawiązywać do dobrze określonego, niewielkiego stosunkowo, układu przestrzennego w katalizatorze.

Reakcje katalityczne są specyficzne w tym sensie, że mogą zachodzić jako reakcje powierzchniowe, objętościowe lub reakcje typu mieszanego.

Z punktu widzenia mechanizmu molekularnego reakcji nie bez znaczenia są własności atomów tlenu w jednostkach Keggina. Mają one charakter miękkich zasad i mogą stabilizować formy przejściowe powstające na powierzchni, tak jak to przyjęto w mechanizmie utleniania akroleiny.

Literatura

- [1] M. Misono, [in:] *New Frontiers in Catalysis*, Proc. 10th Int. Congr. on Catalysis 1992, Budapest. I. Gucci et al. (Editors), Elsevier 1993, p. 69
- [2] A. Corma, *Chem. Rev.*, **95** (1995) 559
- [3] A. Bielański, J. Poźniczek, M. Hasik, *J. Thermal Anal.*, **44** (1995) 717
- [4] A. Bielański, A. Małecka, L. Kubelkova, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **85** (1989) 2847
- [5] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thourenot, R. Franck, *Spectrochim. Acta, Part A*, **32** (1976) 587
- [6] A. Bielański, D. Kostrzewa, A. Małecka, *Bull. Pol. Acad. Chem.*, **43** (1995) 79
- [7] T. Okuhara, S. Tatematsu, K.Y. Lee, M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **62** (1989) 717
- [8] K. Y. Lee, T. Arai, S. Nakata, S. Asaoka, T. Okuhara, M. Misono, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 2836.
- [9] A. Bielański, J. Poźniczek, A. Małecka, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **41** (1990) 127
- [10] J. B. Black, N. J. Clayden, P. L. Gai, J. Scott, E. M. Serwicka, J. B. Goodenough, *J. Catal.*, **106** (1987) 1
- [11] J. B. Black, J. D. Scott, E. M. Serwicka, J. B. Goodenough, *J. Catal.*, **106** (1987) 16
- [12] E. M. Serwicka, J. B. Black, J. B. Goodenough, *J. Catal.*, **106** (1987) 23
- [13] M. Hasik, J. Poźniczek, Z. Piwowarska, R. Dziembaj, A. Bielański, A. Proń, *J. Mol. Catal.*, **89** (1994) 329

- [14] M. Hasik, A. Proń, J. Poźniczek, A. Bielański, Z. Piwowarska, K. Kruczała, R. Dziembaj, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90** (1994) 2099
- [15] J. Poźniczek, I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagórska, K. Kruczała, K. Dyrek, A. Bielański, A. Proń, *J. Catal.*, **132** (1991) 311
- [16] J. Poźniczek, A. Bielański, I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagórska, K. Kruczała, K. Dyrek, A. Proń, *J. Catal.*, **69** (1991) 223
- [17] A. Małecka, *Wiadomości Chem.*, **43** (1989) 51

Dyskusja

- Prof. H. Ratajczak: *Przedstawione reakcje są bardzo ciekawe i ważne, ponieważ zawierają w sobie dwa elementarne, niezwykle ważne procesy: równoczesne przeniesienie elektronu i przeniesienie protonu. Czy w tych układach procesy te są od siebie zależne, czy też są niezależne? Jaka jest kinetyka tych niezwykle szybkich procesów? I jeszcze krótki komentarz. Sądzę, że w zakresie drgań grupy OH, która występuje w tych układach, tworach bardzo silnie kwaśnych i w obecności wody znajdującej się w jednostkach Keggina, interpretacja widm podczerwonych jest błędna. Obserwowane w widmie maksima są prawdopodobnie związane z wodą słabo związaną, zaadsorbowaną na powierzchni. W prezentowanych układach powinna wystąpić praktycznie ciągła absorpcja w całym zakresie widma IR.*
- Prof. A. Bielański: Stosunek szybkości reakcji redoksowej do kwasowo-zasadowej zależy od składu katalizatora. Prowadzone badania dotyczą raczej selektywności reakcji w określonych kierunkach. Katalizatory można projektować, więc możliwe jest zmodelowanie procesów w taki sposób, by uzyskać równowagę obu reakcji.
- Prof. J. Ulański: *Polimery są układami niestabilnymi. W jakim stopniu są przydatne jako nośniki katalizatorów?*
- A. B.: Na ogół staramy się prowadzić reakcje katalityczne, które zachodzą w możliwie niskich temperaturach. W doświadczeniach nie przekraczaliśmy temperatury 300 °C. Wiemy, że stosowana polianilina jest trwała do około 400 °C. Reakcje w niższych temperaturach są ważne ze względów praktycznych. Obecnie przygotowujemy badania z udziałem węglowodorów nienasyconych i cząsteczek wody lub alkoholu metylowego, w wyniku których otrzymamy odpowiedni alkohol lub eter. Są wskazania, że właśnie będą to procesy przebiegające w znacznie niższych temperaturach.
- Prof. J. Hanuza: *Heteropolikwasy są bardzo silnie zdefektowane. W jaki sposób defekty wpływają na selektywność reakcji? W katalizie są reakcje jedno- i dwuelektronowe. Które z nich są preferowane przez heteropolikwasy?*
- A. B.: Tak, szczególnie kwasy molibdenowe wykazują zdolność do redukcji się, zwłaszcza jeśli zawierają – oprócz molibdenu – wanad. Znalazły zastosowanie techniczne przy produkcji metaakroleiny. W naszych badaniach staramy się stosować kwasy, które są niezredukowane bądź redukują się trudno, np. kwasy wolframowe. Na drugie pytanie nie umiem odpowiedzieć. Sądzę, że jeszcze dziś nikt nie potrafi.