
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIANFRANCO FABBRI, GIOVANNI FARNÈ

Sull'adsorbimento di acetaldeide su catalizzatori di silice allumina a temperature superiori a quella ambiente

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.2, p. 260–263.
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_2_260_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Sull'adsorbimento di acetaldeide su catalizzatori di silice allumina a temperature superiori a quella ambiente*^(*). Nota di GIANFRANCO FABBRI e GIOVANNI FARNÉ, presentata^(**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — An examination of the infrared spectra, in the C=O stretching region, of the acetaldehyde adsorbed on silica alumina, detected, on a catalyst at 200° C, the appearance of a band referable to adsorbed crotonaldehyde. After studying the intensity of this band in function of the temperature, we have to come to the conclusion that crotonaldehyde is present, in an adsorbed form, only when the catalyst is at a higher temperature than the room.

In precedenti Note [1] [2] [3] abbiamo esaminato gli spettri ultrarossi dei prodotti di adsorbimento di una serie di aldeidi alifatiche sature su catalizzatore di silice allumina. I dati riportati in quelle occasioni mostrano che, dopo trattamento del catalizzatore con i gas a varie condizioni di temperatura e successivo raffreddamento, i prodotti di adsorbimento presenti risultavano in ogni caso di due tipi, un primo che può considerarsi corrispondente a deboli modificazioni delle molecole gassose libere e debolmente legate alla superficie catalitica (le componenti C=O ad esse riferibili risultano solo leggermente spostate rispetto a quelle registrabili sulle speci gassose e si annullano di intensità per il solo effetto del vuoto), ed un secondo, che, in base alle posizioni delle relative bande C=O, assai spostate rispetto a quelle dei gas liberi, deve considerarsi il prodotto di più profonde perturbazioni. In ognuno dei casi esaminati le componenti riferibili a questo secondo tipo di prodotto di adsorbimento non mostravano poi diminuzione di intensità neppure dopo riscaldamento del catalizzatore sotto vuoto spinto a 300° C, e ciò può stare ad indicare l'esistenza di forti interazioni adsorbente-adsorbato.

Riferiamo qui alcuni nuovi risultati registrati sul sistema silice-allumina/acetaldeide a temperature intorno ai 200° C.

METODI SPERIMENTALI.

Gli spettri sono stati registrati con i metodi sperimentali descritti in precedenti note [1] [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9] con uno spettrografo Perkin Elmer 21 con ottica in salgemma. Il catalizzatore era costituito da silice allumina al 13% Al₂O₃ di provenienza commerciale e l'acetaldeide era prodotto Erba puro per analisi.

(*) Lavoro eseguito al Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R., diretto dal prof. G. B. Bonino.

(**) Nella seduta dell'8 gennaio 1966.

RISULTATI.

In fig. 1 sono riportati gli spettri registrati nella zona delle oscillazioni di valenza C=O, sul sistema acetaldeide/silice allumina a temperatura ambiente (*a*), sullo stesso a 200° C (*b*), e sul sistema crotonaldeide/silice allumina a temperatura ambiente (*c*). In Tabella I sono riportate le frequenze dei massimi rilevati.

TABELLA I.

COMPOSTO	ν (cm ⁻¹)		
Acetaldeide adsorbita a 20° C	1700 <i>ff</i>		1630 <i>ff</i>
Acetaldeide adsorbita a 200° C	1700 <i>dd</i>	1670 <i>f</i>	1630 <i>ff</i>
Crotonaldeide adsorbita a 20° C	1700 <i>dd</i>	1670 <i>ff</i>	1630 <i>ff</i>

Un confronto tra gli spettri (*a*) e (*b*) di fig. 1 mostra in primo luogo come le variazioni nelle condizioni di temperatura verificate nell'esperienza porti a notevoli modificazioni nella struttura dello spettro. In particolare, nel caso in esame, si osserva sullo spettro passando dal campione a temperatura ambiente a quello a 200° C una netta diminuzione di intensità della componente a 1700 cm⁻¹ e la comparsa di una nuova banda, a 1670 cm⁻¹, coincidente con uno degli assorbimenti rilevabili sul sistema crotonaldeide/silice allumina. Per quanto riguarda il primo fatto, si può osservare che esso conferma ulteriormente la assegnazione della banda ad una forma adsorbita debolmente legata alla superficie catalitica, come se si trattasse di molecole adsorbite fisicamente.

La nuova banda che compare a 1670 cm⁻¹ coincide nella posizione con quella caratteristica per il C=O della crotonaldeide adsorbita sulla superficie del catalizzatore; questa aldeide insatura si dovrebbe perciò formare sul catalizzatore a spese di due molecole di aldeide acetica. È nota d'altra parte la possibilità di condensazione dell'acetaldeide a crotonaldeide su vari catalizzatori come cloruro di zinco, acetato di sodio ecc. [10], ed è anche sostenuta da Dürkopf e Schlangk [11] come fase intermedia per la reazione aldeidi-ammoniaca. Questi tipi di reazione condotti su catalizzatore acido vengono interpretati ammettendo la formazione intermedia di un enolo [12] [13].

Per la accettazione di una tale ipotesi è però necessario ammettere che la crotonaldeide così formata si non rappresenti in presenza di acetaldeide un prodotto definitivo di adsorbimento, ed insieme che la condensazione dell'acetaldeide a crotonaldeide su silice allumina possa avvenire solo a temperature superiori a quella ambiente. Queste condizioni possono infatti render conto dell'assenza della componente riferibile a crotonaldeide adsorbita su sistemi a temperatura ambiente.

C. Huggueny, L. de Morgues, Y. Trambouze, M. Prettre [14] hanno recentemente dimostrato che l'acetaldeide a contatto con silice allumina a 185°C fornisce come prodotti principali acqua e crotonaldeide. A queste conclusioni gli Autori citati sono giunti analizzando cromatograficamente

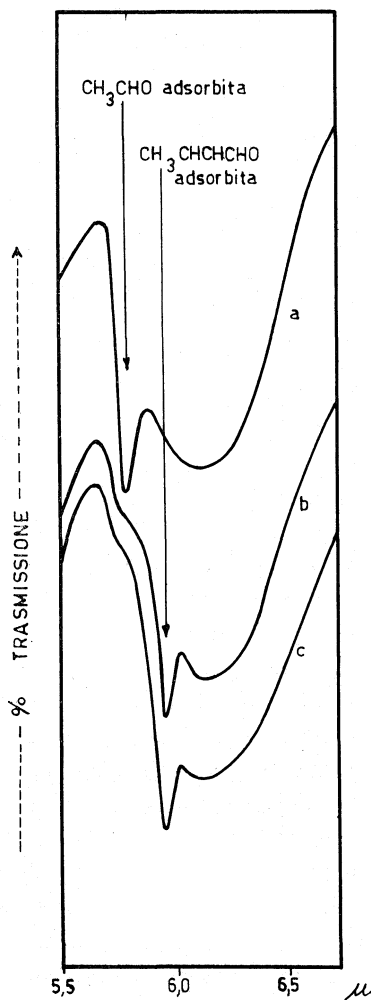


Fig. 1.

- (a) Acetaldeide adsorbita su silice allumina a 20°C . (b) Acetaldeide adsorbita su silice allumina a 200°C .
 (c) Crotonaldeide adsorbita su silice allumina a 20°C .

i gas presenti nel sistema dopo un certo tempo di contatto tra aldeide acetica e catalizzatore. Questo fatto sarebbe dunque confermato dalle nostre esperienze nello spettro ultrarosso.

Ringraziamo vivamente il prof. G. B. Bonino per averci proposto la ricerca, per le utili discussioni ed i mezzi messi a disposizione.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. B. BONINO e G. FABBRI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 35, 218 (1963).
- [2] G. FABBRI e F. GESMUNDO, « Ann. Chim. », 52, 1327 (1962).
- [3] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, « Ann. Chim. », 55, 46 (1965).
- [4] G. B. BONINO, O. SALVETTI e G. FABBRI, « Ann. Chim. », 52, 828 (1962).
- [5] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e G. FABBRI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 35, 222 (1963).
- [6] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 36, 178 (1964).
- [7] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 36, 481 (1964).
- [8] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 37, 424 (1964).
- [9] A. BERTOLUZZA e G. FABBRI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 37, 432 (1964).
- [10] E. H. RODD, *Chemistry of Carbon Compounds*, vol. I, A. Elsevier, New York (1951).
- [11] « Ber. », 21, 294 (1888); Cfr. anche E. KLINGSBERG, *Pyridine*, Parte I cap. 2, Interscience (1960).
- [12] B. TCHOUBAR, *Mécanismes Reactionnels en chimie organique*, Dunot, Paris (1960).
- [13] D. J. CRAM e G. S. HAMMOND, *Chimica Organica*, Piccin, Padova (1962).
- [14] C. HUGUENY, L. DE MOWGUES, Y. TRAMBOUZE e M. PRETTRE, « Bull. Soc. Chim. France », 497, 501 (1965).