

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

GIOVANNI FARNÈ, ENRICO RUBINO

**Influenza del tempo e della temperatura di  
pretrattamento sulla distribuzione di forza dei centri  
acidi superficiali di catalizzatori a base di  
Silice-Allumina**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 43 (1967), n.5, p. 352–356.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

[<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1967\\_8\\_43\\_5\\_352\\_0>](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_43_5_352_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.** — *Influenza del tempo e della temperatura di pretrattamento sulla distribuzione di forza dei centri acidi superficiali di catalizzatori a base di Silice-Allumina* (\*). Nota di GIOVANNI FARNÈ ed ENRICO RUBINO, presentata (\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Infrared spectra of the ethyl acetate adsorbed on commercial silica-alumina catalyst, are thoroughly examined in the stretching frequency range of C = O bond. The spectra appear to depend, as to number and intensity of bands, on pretreatment temperature and time.

The data thus obtained are discussed in terms of acid strength of catalyst, and is brought into evidence some anomaly of behaviour of the samples at higher temperatures.

In una precedente Nota [1] fu esaminato il comportamento spettroscopico u.r. di acetato di etile adsorbito su un campione di Silice-Allumina commerciale, evacuato per 1/2 ora a temperature comprese tra 25 e 300°C; i due tipi di manifestazioni spettrali osservate in quell'occasione furono riferiti a due differenti forme di adsorbimento, delle quali l'una localizzabile sugli ossidrili superficiali del catalizzatore, e l'altra su siti aprotonici o di Lewis. Poiché tuttavia è possibile che più alte temperature e più lunghi tempi di evacuazione del campione (quali sovente realizzati nelle esperienze di numerosi AA.) (cfr. ad esempio 2, 3, 4) conducano a sensibili modificazioni dello spettro u.r. delle specie adsorbite, abbiamo voluto ora riesaminare l'adsorbimento di acetato di etile su campioni trattati più drasticamente che nella precedente esperienza (fino a 800°C per 8 ore e 10<sup>-5</sup> torr). Sarà così possibile da un lato completare i dati già pubblicati [1], e dall'altro precisare alcune singolarità di comportamento del catalizzatore [5] [6] a temperature abitualmente impiegate nella pratica industriale (tra 300 e 600°C).

#### DATI SPERIMENTALI.

Campioni di due catalizzatori commerciali di Silice-Allumina al 13% di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rispettivamente della « Grace & Co » e della « Ketjen ») sono stati evacuati a 10<sup>-5</sup> torr (direttamente nella cella spettroscopica [1]) alle temperature di 150, 300, 500 e 800°C e per un tempo di 0,5 ore (campioni A) e 8 ore (campioni B). Dopo raffreddamento ciascun campione è stato posto a contatto con acetato di etile gassoso a 20 torr; dopo 0,5 ore si è nuovamente

(\*) Lavoro eseguito presso il Centro Studi di Chimica Applicata del Consiglio Nazionale delle Ricerche - Genova, diretto dal Prof. G. B. Bonino.

(\*\*) Nella seduta del 14 novembre 1967.

evacuata la cella a  $10^{-4}$  torr e si sono registrati gli spettri a  $80^{\circ}\text{C}$  delle specie adsorbite.

In fig. 1 e 2 (campioni attivati rispettivamente 0,5 e 8 ore) sono riportati i risultati ottenuti limitatamente alla zona di frequenze della oscillazione  $\nu_{c=0}$  dell'acetato di etile.

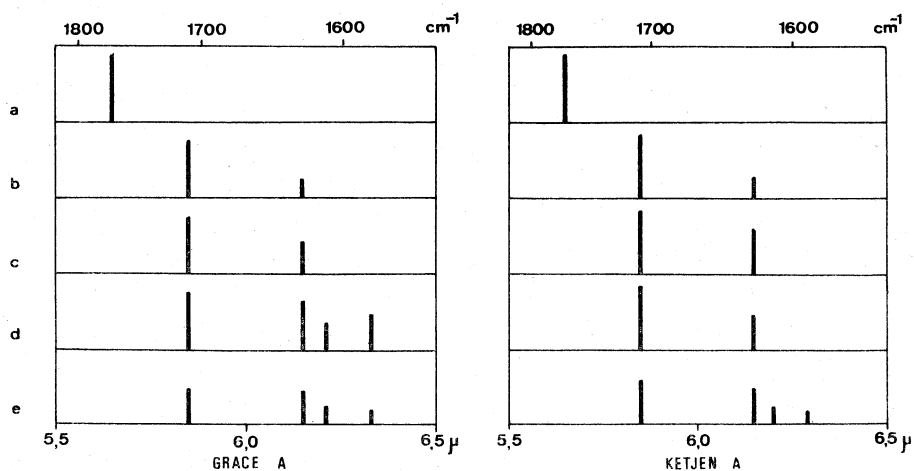


Fig. 1. - Spettri ultrarossi di acetato di etile gas (a), e adsorbito su campioni attivati 0,5 h a  $150^{\circ}\text{C}$  (b),  $300^{\circ}\text{C}$  (c),  $500^{\circ}\text{C}$  (d),  $800^{\circ}\text{C}$  (e).

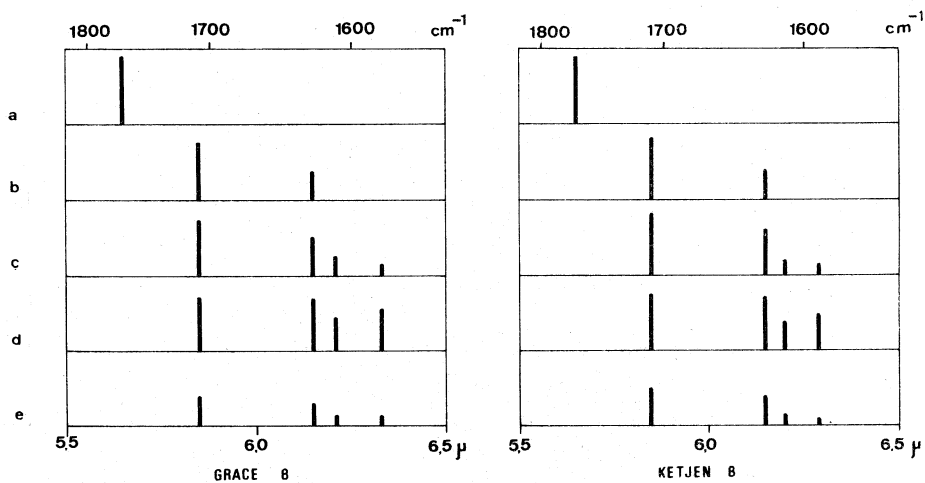


Fig. 2. - Spettri ultrarossi di acetato di etile gas (a), e adsorbito su campioni attivati 8 h a  $150^{\circ}\text{C}$  (b),  $300^{\circ}\text{C}$  (c),  $500^{\circ}\text{C}$  (d),  $800^{\circ}\text{C}$  (e).

Gli spettri u.r. sono stati registrati con le tecniche altrove descritte [1], mediante uno spettrografo Perkin-Elmer 21 a reticolo dotato di espansore della scala delle ordinate. L'acetato di etile era un prodotto Erba RP per analisi.

## DISCUSSIONE.

In una precedente Nota [1] osservammo che l'adsorbimento di acetato di etile su campioni trattati per 1/2 ora a 150 e 300°C conduceva alla formazione sullo spettro dell'adsorbato (tra 2000 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) di due componenti con centro a 1729 e 1626  $\text{cm}^{-1}$ ; queste furono attribuite alla oscillazione  $\nu_{e=0}$  di molecole interagenti rispettivamente con ossidrili superficiali e siti aprotonici e la loro intensità relativa apparve dipendere dalla temperatura di evacuazione.

Durante le esperienze u.r. cui la presente Nota si riferisce, per i campioni A mantenuti a 150 e 300°C sono stati ottenuti risultati simili ai precedenti; per i campioni B trattati a 150°C si è notata, rispetto ai campioni A, una intensificazione della componente a 1626  $\text{cm}^{-1}$  mentre per quelli trattati a 300°C si è avuta la formazione a più basse frequenze di un largo assorbimento caratterizzato da due massimi a 1610 e 1580  $\text{cm}^{-1}$  (Grace) e 1615 e 1590  $\text{cm}^{-1}$  (Ketjen) (fig. 2).

Ora, studi di diversi AA. (cfr. ad esempio [7] [8] [9]) hanno mostrato che l'interazione dell'acetato di etile con accettori solidi a carattere acido di Lewis conduce all'apparizione, nello spettro u.r. del composto di addizione ottenuto, di un assorbimento (assegnato alla oscillazione di valenza  $\nu_{e=0}$  dell'estere) la cui frequenza è compresa tra 1700 e 1570  $\text{cm}^{-1}$ , risultando tanto minore quanto maggiore è la forza acida dei singoli accettori. In accordo con tali assegnazioni e con le nostre precedenti osservazioni relative alla frequenza del carbonile di gas adsorbiti su solidi [1, 10, 11, 12, 13, 14], le due nuove bande da noi registrate a più basse frequenze (fig. 2) possono essere attribuite anch'esse alla oscillazione  $\nu_{e=0}$  di molecole di acetato adsorbite (tramite il gruppo carbonilico) su due diversi tipi di centri acidi di Lewis, i quali appaiono, sulla base delle frequenze misurate [7], più forti di quelli creati per semplice evacuazione di 1/2 ora a 300°C.

Recenti esperienze termogravimetriche condotte presso questo Centro Studi [15] su alcuni catalizzatori di Silice-Allumina hanno mostrato che il riscaldamento ad una data temperatura dà luogo, nel tempo, ad una lieve ma continua diminuzione di peso del campione, riferibile probabilmente al progressivo desorbimento di molecole ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , etc.) dalla superficie del solido. Poiché le molecole più lentamente desorbite sono probabilmente quelle legate ai centri acidi più forti, è possibile ammettere che proseguendo il riscaldamento si rendano via via disponibili per l'adsorbimento della base, centri a forza acida crescente, rendendo conto in tal modo delle differenze descritte per i campioni A e B.

Dalle fig. 1 e 2, si rileva che se il comportamento dei campioni trattati a 150 e 300°C è, almeno qualitativamente, indipendente dal tipo di catalizzatore studiato (Grace e Ketjen), per i campioni trattati a 500°C sussistono differenze sostanziali a seconda della provenienza commerciale del catalizzatore. Mentre infatti lo spettro del campione A « Grace » risulta simile, a

parte differenze nella intensità delle bande, a quello del corrispondente campione B, il campione A della « Ketjen » rivela, rispetto al campione B, l'assenza delle componenti a  $1615$  e  $1590\text{ cm}^{-1}$  (fig. 1 e 2). Queste componenti risultano assenti anche se prima del riscaldamento a  $500^\circ\text{C}$  il campione « Ketjen » è stato trattato per 8 ore a  $300^\circ\text{C}$ , in condizioni sufficienti cioè per far apparire sullo spettro dell'adsorbato (fig. 2) le due componenti stesse.

In una precedente Nota [5] osservammo, su diverso catalizzatore commerciale, che il riscaldamento a  $500^\circ\text{C}$  conduceva alla condensazione di ossidrili interni e alla migrazione dell'acqua formata verso la superficie del solido, su cui, dipendentemente dalle condizioni sperimentali, restava adsorbita per interazione coi centri acidi. Notammo altresì come il fenomeno non si realizzasse con la Silice-Allumina della « Grace & Co ».

Se ammettiamo che analogo processo si realizzi, come pure suggerito da AA. francesi [16], anche su catalizzatori della « Ketjen », le differenze descritte tra catalizzatori « Grace » e « Ketjen » trattati a  $500^\circ\text{C}$ , trovano una logica giustificazione. Mentre nei primi infatti all'aumentare della temperatura si può realizzare un progressivo disimpegno dei siti acidi superficiali, nei secondi a  $500^\circ\text{C}$  si ha la rioccupazione, da parte di molecole d'acqua migranti dall'interno, dei siti acidi superficiali più forti che non potranno quindi essere utilizzati per l'adsorbimento dell'acetato (fig. 1). Una conferma a tale ipotesi deriva dalla constatazione (fig. 2) che entrambi i campioni dei due catalizzatori trattati per 8 ore a  $500^\circ\text{C}$ , mostrano uno spettro dell'adsorbato simile (4 bande a  $1709$ ,  $1626$ ,  $1610$ ,  $1580\text{ cm}^{-1}$  e  $1709$ ,  $1626$ ,  $1615$ ,  $1590\text{ cm}^{-1}$  rispettivamente) giacché probabilmente la lunga attivazione ha permesso sia di esaurire il fenomeno di condensazione interna del campione « Ketjen » sia di desorbire le molecole di acqua migrate alla sua superficie.

Conducendo il pretrattamento dei campioni a temperature ancora più elevate ( $800^\circ\text{C}$ ) si può rilevare (fig. 1 e 2) che le componenti  $\nu_{c=0}$  delle specie adsorbite, pur restando invariate per numero e posizione, subiscono una diminuzione di intensità rispetto ai valori misurati su campioni evacuati a  $500^\circ\text{C}$ . Tale effetto (particolarmente accentuato per la componente a  $1709\text{ cm}^{-1}$  riferibile all'interazione di molecole di base con ossidrili superficiali [1]), appare più evidente per i campioni evacuati più a lungo (B) e risulta contemporanea ad una diminuzione della superficie specifica del solido misurata con azoto [15]. Tuttavia parallele esperienze termogravimetriche [15] condotte su campioni trattati a  $800^\circ\text{C}$  non sembrano giustificare il decremento dei centri accettori superficiali semplicemente sulla base di una variazione dell'area superficiale.

A questo proposito desideriamo notare che recenti esperienze rontgenografiche condotte presso questo Centro Studi [17] hanno rivelato su campioni mantenuti diverse ore a  $800^\circ\text{C}$ , alcune righe di diffrazione riferibili a modificazioni cristalline indotte nel catalizzatore dal prolungato trattamento termico. Sulla base di questi risultati parrebbe interessante indagare sull'esistenza di una eventuale correlazione tra l'apparire delle modificazioni strutturali suddette e la contemporanea diminuzione dei centri acidi di Lewis

osservata spettroscopicamente; ricerche sull'argomento sono in corso, e su di esse ci proponiamo di riferire in una prossima Nota.

Concludendo, desideriamo da ultimo ricordare come M. F. Lappert [8], studiando l'interazione dell'acetato di etile con numerosi accettori solidi di Lewis, abbia suggerito l'esistenza di una relazione tra forza acida dell'accettore e spostamento  $\nu_{C=O}$  della oscillazione di valenza del gruppo carbonilico dell'estere. Malgrado simile ipotesi non sia stata finora verificata da un opportuno confronto delle acidità termodinamiche (costanti di equilibrio) dei diversi acidi di Lewis con lo spostamento della frequenza carbonilica, essa si mostra tuttavia utile nell'interpretazione dei dati sperimentali sopra riportati. In particolare essa condurrebbe a suggerire l'uso dell'acetato di etile per caratterizzare, almeno qualitativamente, la distribuzione di forza dei centri acidi di Lewis superficiali realizzabile nelle diverse condizioni sperimentali. Ulteriori indagini, ora in corso, su campioni di catalizzatore modificati chimicamente, preciseranno tale punto; desideriamo comunque fin d'ora rilevare la dipendenza delle condizioni superficiali di catalizzatori ad eguale composizione chimica, non solo dalla temperatura ma anche dal tempo di riscaldamento e dalla provenienza commerciale dei campioni; l'esistenza di tali relazioni, sovente ignorate nella corrente letteratura sulla Silice-Allumina, potrebbe rendere ragione delle contraddittorie valutazioni fornite da numerosi autori [18, 19] sulla natura e sulla forza dei centri acidi superficiali.

Ringraziamo vivamente il prof. G. B. Bonino per l'interessamento prestatogli al presente lavoro ed i consigli di cui ci è stato prodigo.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. FABBRI e G. FARNÈ, « Ann. Chim. », 56, 717 (1966).
- [2] B. D. FLOCKHART e R. C. PINK, « J. Catalysis », 4, 80 (1965).
- [3] H. R. GERBERICH e W. KEITH HALL, « J. Catalysis », 5, 88 (1966).
- [4] A. N. WEBB, « Actes Congr. Intern. Catalyse », 2, Paris 1960, 1, 1289 (1961).
- [5] G. FARNÈ e E. RUBINO, in corso di stampa sulla « Gazzetta Chimica Italiana ».
- [6] D. BARTHOMEUF, M. PERRIN e Y. TRAMBOUZE, « Comptes. Rend. Acad. Sci. Paris », 252, 4154 (1961).
- [7] M. F. LAPPERT, « J. Chem. Soc. », 1961, 817.
- [8] M. F. LAPPERT, « J. Chem. Soc. », 1962, 642.
- [9] D. S. BLYSTROV e V. N. FILIMONOV, « Dok. Akad. Nauk S.S.S.R. », 131, 338 (1960).
- [10] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÈ, « Rend. Accad. Naz. Lincei », VIII, 36, 178 (1964).
- [11] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÈ, Idem, VIII, 36, 481 (1964).
- [12] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÈ, « Ann. Chim. », 55, 46 (1965).
- [13] G. FABBRI, G. FARNÈ, « Ann. Chim. », 56, 718 (1966).
- [14] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÈ, « Rend. Accad. Lincei », VIII, 40, 1047 (1966).
- [15] F. BRAGGIO, G. FARNÈ, Comunicazione presentata al I Congresso Nazionale del Vuoto, Milano, Novembre 1967.
- [16] D. BORTHOMEUF, R. DEVAUX, Y. TRAMBOUZE e M. PRETTE, « Comptes. Rend. Acad. Sci., Paris », 264, 188 (1967).
- [17] F. GAMBARO, Risultati non pubblicati.
- [18] A. E. HIRSCHLER, « J. Catalysis », 5, 196, 390 (1966).
- [19] W. K. HALL e R. P. PORTER, « J. Catalysis », 5, 544 (1966).