
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

GIOVANNI FARNÈ, ENRICO RUBINO

**Sui centri basici superficiali di catalizzatori di
silice-allumina**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 43 (1967), n.6, p. 514–520.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_43_6_514_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. — *Sui centri basici superficiali di catalizzatori di silice-allumina*^(*). Nota di GIOVANNI FARNÈ ed ENRICO RUBINO, presentata^(**) dal Socio G. B. BONINO.

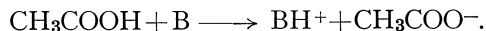
SUMMARY. — The superficial basicity of a silica-alumina catalyst was determined by potentiometric titration with perchloric acid in anhydrous acetic acid. The results thus obtained were interpreted and discussed.

Negli ultimi anni è stata dedicata particolare attenzione alle proprietà acide superficiali esplicate dalla Silice-Allumina in quanto ad esse è stata riferita la attività del catalizzatore nei confronti di diverse reazioni di interesse industriale [1]. Assai di recente tuttavia, a mezzo degli spettri E.S.R. [2], è stata rilevata la possibilità che la superficie della Silice-Allumina contenga anche siti elettron-datori capaci di adsorbire molecole a carattere acido (quali il tetracianoetilene e il trinitrobenzene) trasformandole nella relativa base coniugata.

Sulla scorta di questi recentissimi risultati ci è sembrato interessante riesaminare la questione dell'esistenza e della quantità dei siti basici della Silice-Allumina, titolandone la superficie potenziometricamente in ambiente non acquoso⁽¹⁾.

L'adozione di una tecnica potenziometrica è stata suggerita dalla constatazione che con essa Malinowski e coll. [3] hanno potuto titolare i siti basici superficiali dell'ossido di magnesio, ottenendo risultati confrontabili con quelli forniti da altre tecniche sperimentali.

Il principio sul quale ci siamo fondati per le esperienze cui la presente nota si riferisce è che l'esistenza di siti basici superficiali (secondo il concetto di Brønsted) deve condurre alla reazione dell'idrogeno acido di una molecola opportuna con i siti basici, secondo la reazione (usando acido acetico glaciale):



La quantità di ioni CH_3COO^- può essere titolata potenziometricamente con una soluzione 0,1 normale di acido perclorico in acido acetico, come descritto in letteratura [4].

(*) 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.

(1) Questa condizione sperimentale (perfetta anidricità dell'ambiente) va rigorosamente rispettata in quanto la presenza di molecole d'acqua, oltre ad alterare le condizioni superficiali del catalizzatore [1], può influire, come noto dalla letteratura [4], sulle misure potenziometriche stesse.

DATI SPERIMENTALI.

Le esperienze sono state condotte su un catalizzatore in polvere a base di Silice-Allumina (87% SiO_2 ; 13% Al_2O_3) di provenienza commerciale, avente area superficiale secondo BET (N_2) di $457 \text{ m}^2/\text{g}$. Tre serie di campioni

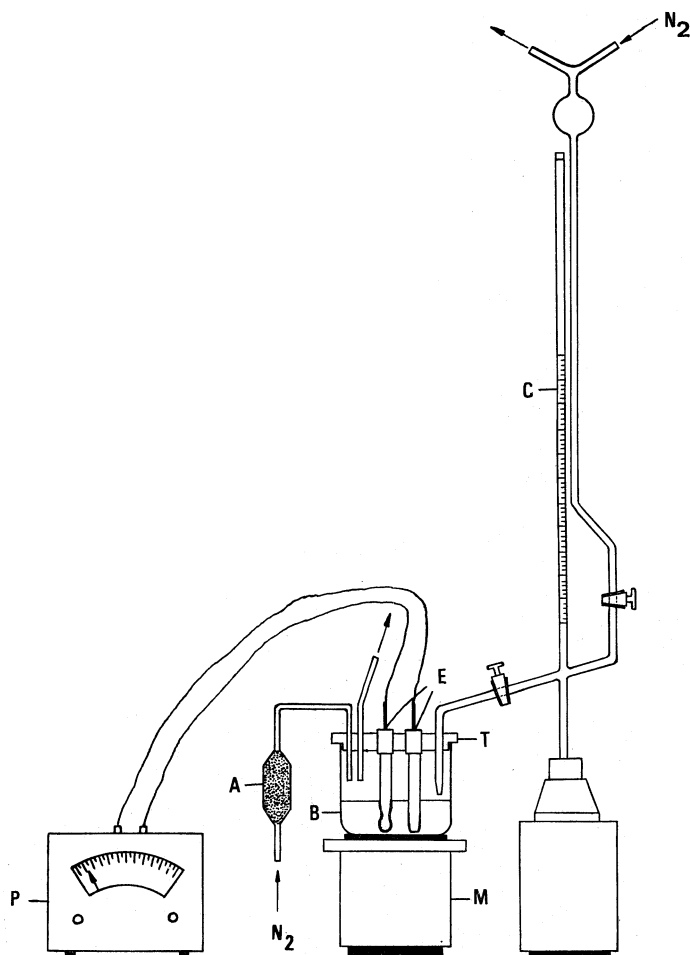


Fig. 1. - Schema del dispositivo utilizzato per la titolazione potenziometrica in corrente di azoto.

(A indica una trappola di calce sodata per eliminare l'eventuale umidità e anidride carbonica dell'azoto); per i dettagli si rimanda al testo.

del catalizzatore sono state riscaldate per 3 ore alle temperature rispettivamente di 120, 300, 500°C e lasciate quindi raffreddare sotto vuoto prima della titolazione; questa è stata effettuata mediante un potenziometro Fisher-Accumet e utilizzando il dispositivo schematizzato in fig. 1.

Una quantità pesata (circa 0,8 g.) del catalizzatore pretrattato viene posta nel becker B (fig. 1) che, dopo aggiunta di 150 cc di acido acetico glaciale, viene sigillato con un tappo T in gomma; attraverso quest'ultimo passano i due elettrodi E di misura (rispettivamente a vetro e a cloruro d'argento), due tubetti T collegati l'uno ad una bombola di N_2 e l'altro all'esterno onde condurre le esperienze in corrente di gas inerte, ed infine il beccuccio della microburetta C usata per la titolazione. Dopo agitazione di due ore mediante l'agitatore magnetico M, la sospensione del catalizzatore viene titolata con una soluzione 0,1 N di acido perclorico in acido acetico, controllata prima dell'uso. Tra una aggiunta di titolante e la misura di potenziale relativa si agita la sospensione per 15 minuti onde permettere al potenziale di stabilizzarsi al valore di equilibrio.

RISULTATI E DISCUSSIONE.

In fig. 2 e 3, sono riportati i dati ottenuti durante la titolazione potenziometrica delle tre serie di campioni di Silice-Allumina trattati rispettivamente alle temperature di 120, 300, 500° C. Per ogni serie si osserva l'esistenza di un unico punto di equivalenza, la cui posizione rivela una quantità di siti basici superficiali tanto minore quanto maggiore è stata la temperatura di pre-trattamento del campione (Tabella I).

TABELLA I.

Temperatura di attivazione del campione (°C)	$\frac{\text{meq. di basicità}}{\text{gr. di catalizz.}}$	$\frac{\text{n° di siti basici}}{\text{gr. di catalizz.}}$
120°	$3,5 \times 10^{-3}$	$2,12 \times 10^{20}$
300°	$3,4 \times 10^{-3}$	$0,205 \times 10^{20}$
500°	$1,58 \times 10^{-3}$	$0,105 \times 10^{20}$

Al crescere di questa si rileva inoltre un aumento nel salto di potenziale che sembra indicare [3] un parallelo aumento nella forza basica dei siti titolati.

Il numero di siti basici riportato in Tabella I appare confrontabile, come ordine di grandezza, con il numero (recentemente determinato da alcuni AA. [5, 6] mediante tecniche sperimentali diverse ⁽²⁾) dei gruppi ossidrilici presenti sulla superficie di campioni di Silice-Allumina (circa 10^{20} OH/g.). Tenendo conto degli errori inerenti alle tecniche utilizzate, del fatto che i catalizzatori studiati hanno provenienza commerciale diversa e che sono stati sottoposti

(2) Scambio degli idrogeni ossidrilici con deuterio e successiva determinazione con uno spettrometro di massa [5], reazione degli stessi idrogeni con composti organometallici e misura dei gas svolti [6], etc.

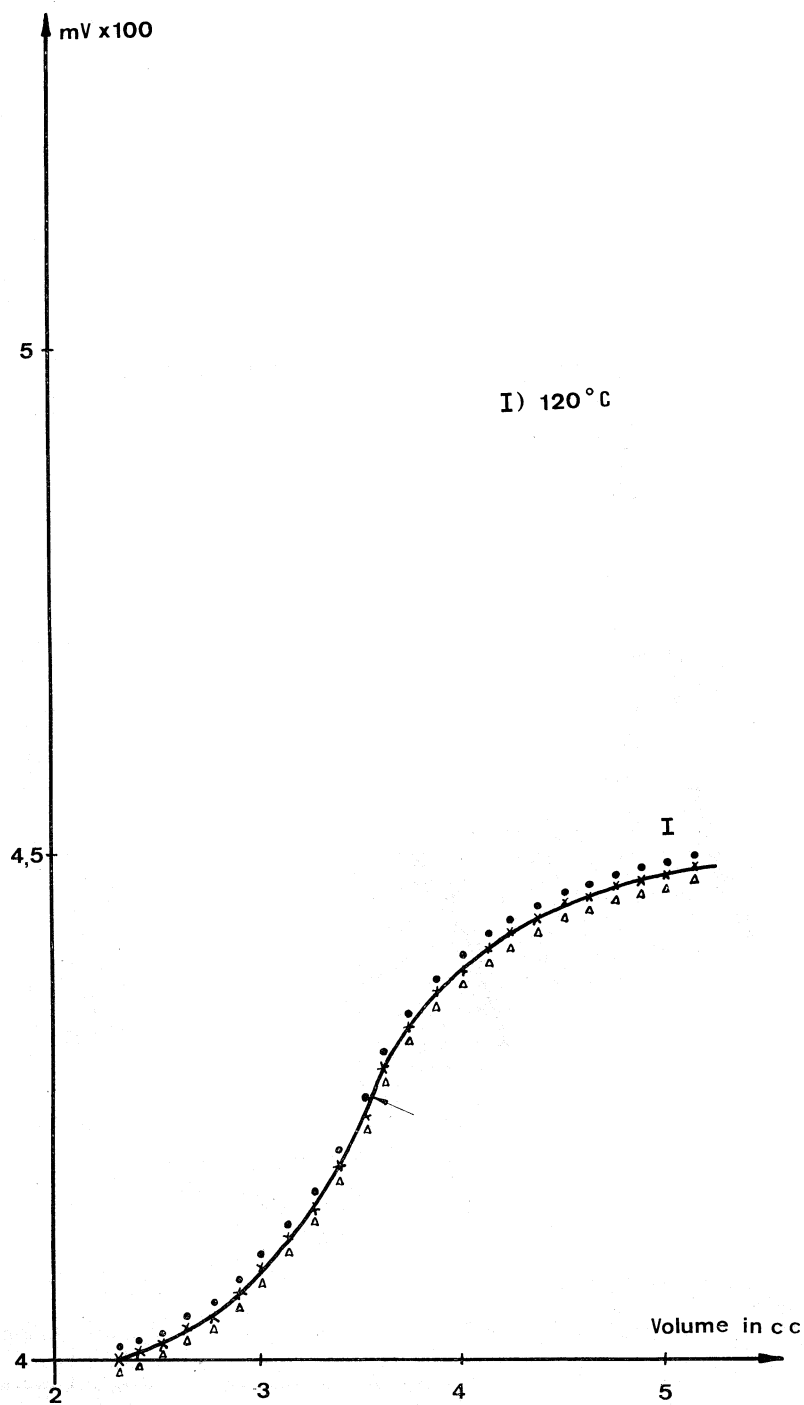


Fig. 2. - Curva ottenuta durante la titolazione potenziometrica di campioni di Silice-Allumina attivati a 120°C (I).

La curva è riportata limitatamente all'intorno del punto di equivalenza.

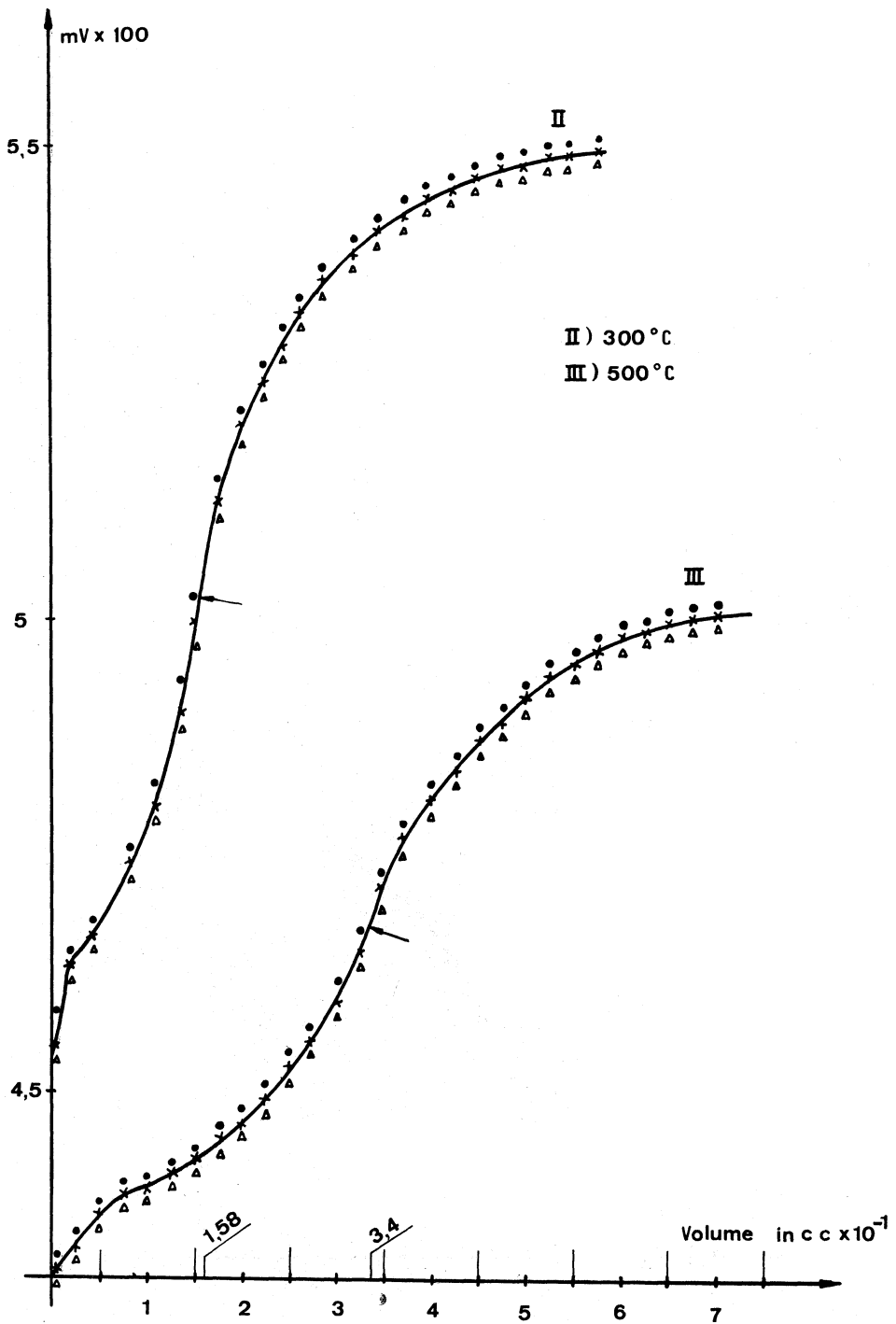


Fig. 3. - Curve ottenute durante la titolazione potenziometrica di campioni di Silice-Allumina attivati a 300°C (II) e 500°C (III).

Le curve sono riportate limitatamente all'intorno del punto di equivalenza.

a trattamenti termici differenti, la concordanza di valori rilevata potrebbe indurre ad ammettere che i siti basici titolati siano, anche nel nostro caso, gruppi ossidrilici. Una simile ipotesi si accorderebbe sia col fatto che la spettroscopia E.S.R. [2] ha recentemente permesso di attribuire i siti elettron-datori della Silice-Allumina a gruppi OH superficiali, sia col fatto che il numero di siti basici da noi titolati diminuisce al procedere dell'attivazione nella stessa proporzione degli OH superficiali; aumentando infatti la temperatura di pre-trattamento del catalizzatore da 300°C a 500°C, si provoca il dimezzamento sia della quantità di siti basici determinabile potenziometricamente (Tabella I), sia della quantità di OH superficiali ottenibili col metodo di B. Imelik [7].

Poiché numerosi dati sperimentali, compresi alcuni del nostro laboratorio [8, 9], hanno permesso di attribuire una certa acidità agli OH superficiali, può apparire sorprendente la loro identificazione con siti basici; si deve tuttavia osservare, dato il carattere bipolare del legame OH, che l'atomo di ossigeno può funzionare, coi suoi doppietti elettronici solitari, da elettron-datore e l'atomo di idrogeno, parzialmente positivo, da elettron-accettore. Una tale ipotesi è del resto in accordo anche colla recente osservazione [10] che una sostanza a carattere acido, quale l'idruro di boro, può reagire con l'ossigeno del gruppo —OH, che funziona pertanto da base accettrice.

Secondo J. B. Peri [9] sarebbero presenti sulla superficie catalitica anche dei siti (indicati come α -siti) costituiti da ioni diversi, quali ad esempio $Al^+O^-Al^+$, derivanti dalla condensazione degli OH superficiali durante l'attivazione, e capaci di reagire con molecole quali l'acido cloridrico gassoso. Se tali siti agissero da centri basici capaci di legare protoni, la basicità misurata potenziometricamente non dovrebbe variare per aumento della temperatura di attivazione da 300 a 500°C, in quanto due gruppi OH sarebbero sostituiti da un gruppo O^{--} e la basicità dovrebbe, anche in questo caso, essere neutralizzata da due protoni. Poiché ciò non avviene, si deve ammettere che tali centri, se esistono sulla superficie del catalizzatore, non sono misurabili, nelle condizioni di esperienza, per titolazione in acido glaciale e non interferiscono quindi nella misura dei gruppi OH basici superficiali; desideriamo a questo proposito notare come ciò non contrasti con la recente ipotesi formulata da Flockhart e coll. [10] secondo cui i gruppi ossidi superficiali (ad esempio SiO_4) di silici-allumine a basso contenuto in Al_2O_3 , agiscono da centri elettron-accettori anziché elettron-donatori.

Concludendo, indipendentemente dall'interpretazione proposta dei precedenti risultati, su cui del resto torneremo più dettagliatamente in prossime note, appare possibile affermare che i dati potenziometrici ottenuti permettono sia di confermare l'esistenza di centri basici sulla superficie del catalizzatore, sia di misurarne la quantità. La buona riproducibilità delle misure e la loro notevole semplicità e rapidità una volta montato il dispositivo di titolazione, ne suggeriscono anche l'uso per analisi di routine.

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

BIBLIOGRAFIA.

- [1] L. B. RYLAND, M. V. TAMELE e J. N. WILSON, «Catalysis», vol. 7, p. 1, Reinhold Publishing Company, New York 1960.
- [2] C. NACCACHE, Convegno «La Catalyse au laboratoire e à l'industrie», settembre 1966, Lione.
- [3] S. MALINOWSKI, J. SLOCZYNSKI e S. SZCZEPAŃSKA, «Roczniki Chemii», 41, 19 (1967).
- [4] J. KUCHARSKÝ e L. ŠAFÁRIK, *Titrations in non aqueous solvents*, Elsevier, Amsterdam 1965.
- [5] W. K. HALL, F. E. LUTINSKI e H. R. GERBERICH, «J. Catalysis», 3, 512 (1964).
- [6] M. SATO, T. KANABAYASHI, N. KOBAYASHI e Y. SHIMA, «J. Catalysis», 7, 342 (1967).
- [7] B. IMELIK, *3rd Congress on Catalysis*, Publishing Company, Amsterdam 1965.
- [8] G. FARNÈ, «Ann. Chim.», 57, 462 (1967).
- [9] G. FARNÈ, In corso di stampa sugli Annali di Chimica.
- [10] Y. KODRATOFF, G. DALMAI, C. NACCACHE e M. PRETTRE, «Compt. rend.», 263, 509 (1966).
- [11] J. B. PERI, «J. Phys. Chem.», 70, 3168 (1966).
- [12] B. D. FLOCKHART, J. A. N. SCOTT e R. C. PINK, «Trans. Farad. Soc.», 62, 730 (1966).