
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

FRANCESCO BRAGGIO, GIANFRANCO FABBRI

**Influenza delle condizioni di pretrattamento termico
sulle isoterme di adsorbimento di acetaldeide su
catalizzatore 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. 527-535.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_43_6_527_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 delle condizioni di pretrattamento termico sulle isoterme di adsorbimento di acetaldeide su catalizzatore di silice-allumina* (*). Nota di FRANCESCO BRAGGIO e GIANFRANCO FABBRI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY.—The influence of the activation temperature on the adsorption of acetaldehyde at 25 °C in a silica-alumina catalyst is then analysed. The B.E.T. and B.D.D.T. equations for the treatment of the experimental isotherms are applied and the values obtained for the constants v_m, c, n, g , are discussed.

Nel quadro delle ricerche eseguite e tutt'ora in corso presso questo Istituto sull'adsorbimento di aldeidi su catalizzatori di silice-allumina [1] [2] [3] [4] [5] [6] riferiamo in questa Nota su una serie di isoterme di adsorbimento di acetaldeide su campioni di silice-allumina pretrattati termicamente.

È noto dalla bibliografia (cfr. ad esempio [7] [8]) che il trattamento termico condotto oltre certi valori di temperatura può apportare al catalizzatore modificazioni tali da variare alcune delle sue proprietà. Uno studio di questi fatti può quindi risultare utile nelle applicazioni pratiche ove spesso vengono praticati trattamenti termici, ad esempio per migliorare l'attività del catalizzatore come pure per rigenerarlo.

PARTE SPERIMENTALE.

Per la registrazione delle isoterme è stata utilizzata una microbilancia automatica sotto vuoto Sartorius del tipo descritto da L. Gruber e C. S. Shipley [9]. Tutte le isoterme sono state registrate alla temperatura di 25 °C su campioni di catalizzatore pretrattati termicamente sotto vuoto alle temperature segnate in Tabella I. La silice-allumina da noi utilizzata era un campione di catalizzatore commerciale di produzione «Crossfield» al 13 % di Al_2O_3 ; l'acetaldeide era un prodotto Erba RP puro per analisi.

RISULTATI E DISCUSSIONE.

Per precisare preliminarmente l'effetto della pressione sui trattamenti termici abbiamo eseguito una serie di misure per rilevare le quantità di gas (H_2O) che i catalizzatori svolgono in funzione sia della pressione che della temperatura di trattamento. Ciò risultava necessario per scegliere, su dati di fatto, la pressione di lavoro che conduce a risultati quanto più riproduci-

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della facoltà di Ingegneria della Università di Genova - Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. diretto dal prof. G. B. Bonino.

(**) Nella seduta del 9 dicembre 1967.

bili. Abbiamo riscontrato che, mentre per temperature di trattamento inferiori ai 150-200°C variazioni nella pressione di lavoro producono differenze nette, l'influenza del parametro in considerazione diviene via via sempre minore all'aumentare della temperatura. Siamo giunti quindi alla conclusione che per pretrattamenti condotti sopra ai 200°C (che per i nostri scopi risultano i più interessanti) il valore della pressione di lavoro non influenza praticamente la quantità di gas liberati e pertanto essa può essere scelta in base a considerazioni di altra natura. Per comodità sperimentale è stata da noi scelta la pressione di 10^{-4} torr (cfr. Tabella I).

TABELLA I.

Cam- pione n.	Temperatura di attivazione °C	Pressione di attivazione torr	v_m cm ³ /g	c	n	g	Equaz. usata	S da v_m m ² /g	E ₁ da c cal/mole
1	25	10^{-4}	38,9	28,6	—	—	B.E.T.	252	7935
2	100	10^{-4}	57,5	115	—	—	B.E.T.	373	8730
3	250	10^{-4}	58,1	185	—	—	B.E.T.	376	9015
4	350	10^{-4}	58,3	175	—	—	B.E.T.	377	8970
5	500	10^{-4}	57,9	188	—	—	B.E.T.	375	9025
6	600	10^{-4}	57,4	94	—	—	B.E.T.	362	8620
7	720	10^{-4}	50,7	40	5	17	B.D.D.T.	327	8135
8	800	10^{-4}	47,9	39	5	17	B.D.D.T.	309	8115

In fig. 1 sono riportati gli andamenti delle isoterme di adsorbimento di acetaldeide su silice-allumina da noi registrate nella zona di pressioni relative comprese fra $p/p_0 = 0$ e $p/p_0 = 0,4$, per i vari valori delle temperature di pretrattamento del catalizzatore. In Tabella II sono elencati i dati rilevati nella registrazione delle isoterme.

Si può già fin d'ora osservare che differenze di temperatura di pretrattamento del catalizzatore nell'intervallo fra 100 e 600°C circa non sembra producano sostanziali effetti riguardo all'adsorbimento dell'acetaldeide. Le isoterme registrate su campioni trattati alle temperature comprese in questa zona risultano infatti praticamente fra loro sovrapponibili (cfr. fig. 1).

Per interpretare l'andamento delle isoterme registrate abbiamo in primo luogo esaminato se esse risultavano in accordo con la equazione B.E.T. [10], che, come è noto, impone la linearità della quantità $p/v(p - p_0)$ in funzione della pressione relativa. In fig. 2 sono riportate le isoterme poste appunto in queste coordinate. Dall'esame della figura si può dedurre che lo adsorbimento dell'acetaldeide procede secondo lo schema B.E.T. se condotto su

catalizzatori pretrattati a temperature inferiori ai 600°C, mentre, per trattamenti a temperature superiori, specialmente a pressioni relative più alte, non risulta più valido.

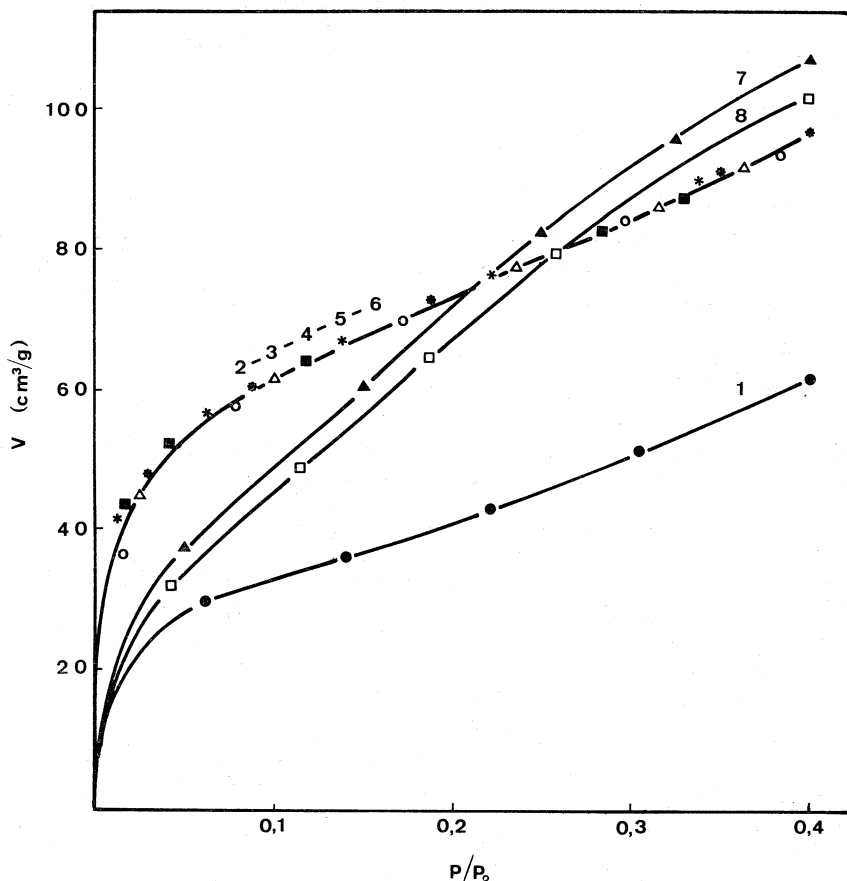


Fig. 1. — Isotherme di adsorbimento di acetaldeide su silice-allumina a 25°C. La numerazione si riferisce al numero del campione riportato in Tabella I.

Per quanto riguarda le isoterme registrate sui campioni di catalizzatore pretrattati a temperature inferiori ai 600°C, riportiamo in Tabella I i valori, calcolati sulla base dei dati ottenuti, delle costanti caratteristiche della equazione B.E.T. e cioè:

$$(A) \left\{ \begin{array}{l} v_m = \text{volume di gas adsorbito alla formazione del monostato,} \\ c = e^{(E_1-L)/RT} \\ \text{con} \\ E_1 = \text{calore di adsorbimento per il primo strato adsorbito,} \\ L = \text{calore di liquefazione dell'adsorbato.} \end{array} \right.$$

Per le rimanenti isoterme 7 e 8 di fig. 1 (ottenute su catalizzatore pretrattato a temperature superiori ai 600°C) osserviamo che, come già accennato,

esse sono ancora riconducibili all'equazione B.E.T. nella zona delle pressioni relative inferiori a 0,15, mentre per valori superiori della pressione esse sono descrivibili con l'equazione B.D.D.T. [11]:

$$(B) \quad v = v_m \left\{ \frac{x}{1-x} + \frac{2(c-1)x + 2(c-1)^2 x^2 + (nc^2 + nh - 2nc - n^2 c^2) x^n + (2c + n^2 c^2 + 2nc - 2c^2 - nc^2 - 2h - 2nh) x^{n+1} + (nh + 2h) x^{n+2}}{2[1 + 2(c-1)x + (c-1)^2 x^2 + (c^2 + h - 2c - nc^2) x^n + (nc^2 + 2c - 2c^2 - 2h) x^{n+1} + hx^{n+2}]} \right\}$$

dove

$$(C) \quad \left\{ \begin{array}{l} x = p/p_0; \\ n = \text{massimo numero di strati molecolari che possono in media} \\ \quad \text{essere adsorbiti sulle pareti dei pori;} \\ h = (nc^2 - c^2 + 2c)g \\ \text{con} \\ g = e^{Q/RT} \end{array} \right.$$

essendo Q un'energia di adsorbimento addizionale liberantesi all'atto della formazione dell'ultimo strato (riempimento del poro);

v_m e c mantengono il significato loro attribuito dalla teoria B.E.T.

Questa equazione rappresenta una generalizzazione dell'equazione B.E.T. e richiede l'introduzione delle due nuove costanti n e g .

TABELLA II.

Campione n. 1		Campione n. 2		Campione n. 3		Campione n. 4		Campione n. 5		Campione n. 6		Campione n. 7		Campione n. 8	
p/p_0	v cm ³ /g	p/p_0	v	p/p_0	v	p/p_0	v	p/p_0	v	p/p_0	v	p/p_0	v	p/p_0	v
0,062	29,4	0,025	44,3	0,012	41,1	0,030	47,5	0,017	43,0	0,016	35,7	0,049	37,1	0,042	31,6
0,141	35,7	0,101	61,2	0,062	56,3	0,088	60,0	0,042	51,8	0,077	56,9	0,151	59,9	0,115	48,5
0,222	43,1	0,238	77,2	0,138	66,8	0,188	72,8	0,118	64,0	0,172	69,3	0,250	82,2	0,188	64,3
0,306	51,2	0,316	86,0	0,222	76,0	0,350	91,0	0,283	82,4	0,297	84,0	0,326	95,5	0,260	79,0
0,401	61,3	0,362	91,1	0,338	89,5	0,399	97,4	0,331	87,0	0,383	93,5	0,399	107,0	0,400	101,1

Per interpretare l'andamento delle isoterme 7 e 8 è possibile, seguendo il metodo proposto da M. Sanesi e V. Wagner [12], calcolare i valori di v_m e di c mediante l'applicazione della teoria B.E.T. nella zona di sua validità ($p/p_0 < 0,15$) e determinare quindi per tentativi i valori delle costanti n e g . La fig. 3 mostra come i dati sperimentali da noi ottenuti soddisfino l'equazione B.D.D.T. con i valori delle costanti riportati in Tabella I.

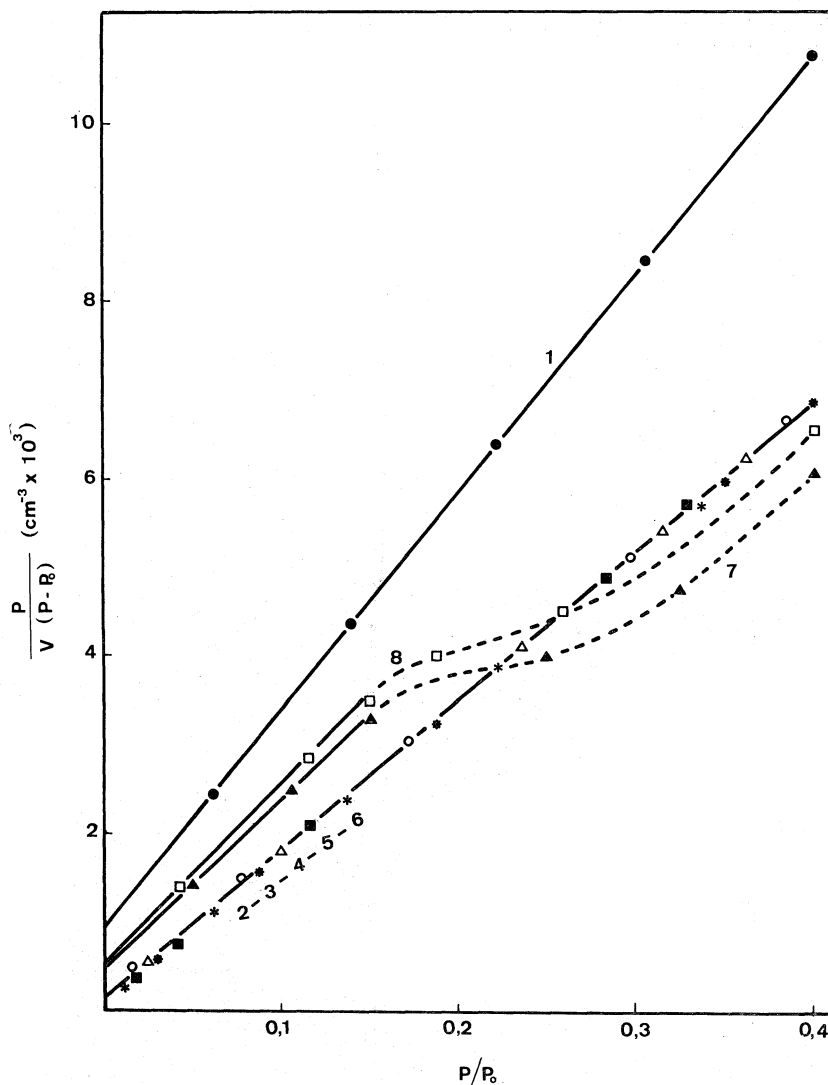


Fig. 2. - Isotherme di adsorbimento di fig. 1 in coordinate $p/v(p_0 - p), p/p_0$.
Le curve tratteggiate corrispondono a tratti di isoterme che, in queste coordinate, non rispettano la linearità prevista dalla teoria B.E.T.

Desideriamo in primo luogo notare che il valore del numero massimo di strati molecolari che possono in media essere adsorbiti sulla superficie dei pori così calcolato dalle isoterme risulta, in ordine di grandezza, eguale a quello valutabile sulla base delle dimensioni della molecola dell'acetaldeide ⁽¹⁾ e dei pori del catalizzatore [14] nell'ipotesi di un completo riempimento di questi

(1) Per il calcolo delle dimensioni molecolari di ingombro dell'adsorbato abbiamo assunto un volume molare dell'aldeide di 56,2 cc/mole, calcolato in base al valore della densità del composto allo stato liquido (0,783 g/cc) [13].

ultimi. Sembrerebbe quindi di poter affermare che la equazione B.D.D.T., per catalizzatori pretrattati a temperature superiori ai 600°C, conduca ad ammettere che già a pressioni relative inferiori a 0,4 parte dei pori sia completamente riempita.

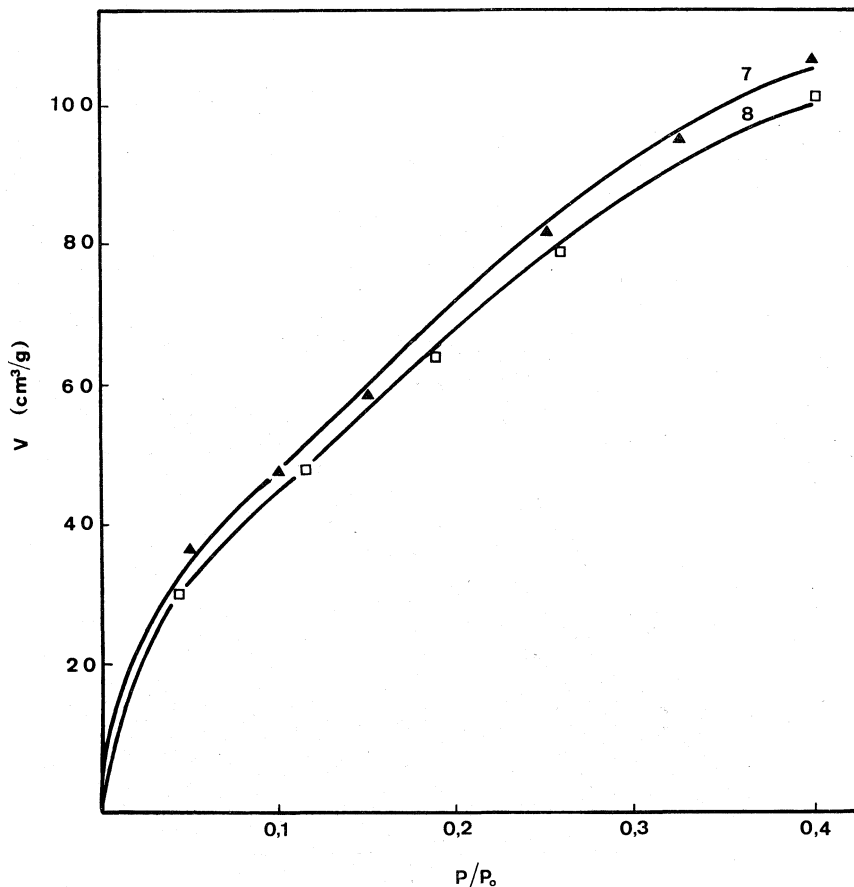


Fig. 3. - Le due curve rappresentano l'equazione (B) per i seguenti valori delle costanti:

$$v_m = 50,7 \text{ cm}^3/\text{g}; \quad c = 40; \quad n = 5; \quad g = 17 \text{ (curva 7)}$$

$$v_m = 47,9 \text{ cm}^3/\text{g}; \quad c = 39; \quad n = 5; \quad g = 17 \text{ (curva 8)}.$$

I punti indicano i dati sperimentali ottenuti con i campioni 7 e 8 (cfr. Tabella II).

Rileviamo ancora che il valore di Q per il quale, attraverso la (C), la equazione B.D.D.T. è soddisfatta dalle nostre isoterme risulta in buon accordo con quelli riportati da Sanesi e Wagner. Secondo B. H. Clampitt e D. E. German [15] la quantità Q è infatti da ritenere strettamente legata alla tensione superficiale degli adsorbati per cui si richiede che a valori pressoché analoghi della tensione superficiale corrispondano analoghi valori di Q . In Tabella III sono appunto riportati questi dati per l'acetaldeide e per i tre composti esaminati dagli Autori citati ed un suo esame mostra la coerenza del valore di Q da noi ritrovato. Anche da questo punto di vista, considerato il significato

fisico di Q quale energia liberantesi all'atto del riempimento dei pori, ed insieme la accettabilità del suo valore se confrontato con quelli riportati nella bibliografia, le isoterme B.D.D.T. starebbero ad indicare che nelle condizioni in discussione si raggiunge effettivamente il completo riempimento di almeno una parte dei pori del catalizzatore.

TABELLA III.

Adsorbato	Tensione superficiale a 20° C in presenza del proprio vapore [16] dine cm ⁻¹	g dall'eq. (B)	Q da g cal/mole	Riferimento bibliografico
acetaldeide	21,2	17	1670	questo lavoro
cicloesano	25,3	25	1910	[12]
tetracloruro di carbonio	26,9	10	1360	[12]
benzolo	28,9	40	2190	[12]

Per esaminare ora i risultati ottenuti nelle condizioni di applicabilità della teoria B.E.T. abbiamo posto in curva in fig. 4 i valori di E_1 ottenuti dalla (A) assumendo per L il valore di 136,4 cal/g [13] e della superficie specifica S del catalizzatore calcolata da v_m nell'ipotesi che tutta la superficie sia attiva all'adsorbimento di acetaldeide. Tali valori sono quelli riportati nelle ultime due colonne di Tabella I.

Gli andamenti delle due curve risultano singolarmente analoghi. Si osserva un incremento iniziale di S , per temperature di pretrattamento comprese tra 20 e 150° C circa, dovuto probabilmente ad una sempre maggiore accessibilità della superficie del catalizzatore e ad un aumento nel numero dei centri attivi in seguito alla eliminazione della maggior parte dell'acqua adsorbita. Il parallelo aumento di E_1 , in questa zona, sembra invece attribuibile al fatto già riscontrato in altre esperienze del Centro su campioni analoghi [17] [18], che le condizioni di attivazione non sono state ancora tali da liberare i centri più forti.

La fig. 4 mostra ancora una certa costanza dei valori di S e di E_1 nell'intervallo delle temperature di pretrattamento comprese fra 150 e 500° C e ciò sembrerebbe indicare che il trattamento termico in questo intervallo non produca apprezzabili modificazioni sulle condizioni superficiali del catalizzatore.

Nella zona delle temperature di pretrattamento superiori a 500° C si nota una netta graduale diminuzione dei valori sia di S che di E_1 .

Queste variazioni qui osservate nei parametri propri delle isoterme si inquadrano con quanto è noto dalla letteratura sull'effetto dei trattamenti termici sulla silice-allumina. A queste temperature è stata infatti osservata la comparsa di tutta una serie di fenomeni, come ad esempio inizio di sinterizzazioni, insorgenza di effetti esotermici, etc., che sono più facilmente interpretabili riferendosi alla struttura del solido nel suo complesso piuttosto che alla sola superficie del catalizzatore [19] [20] [21] [22]. Senza entrare in una

discussione dettagliata, che ci proponiamo di svolgere prossimamente anche sulla base di una più ampia serie di dati ottenuti su isoterme del tipo B.D.D.T., desideriamo qui notare che la progressiva diminuzione del parametro S che si osserva in questa zona di temperature potrebbe risultare la conseguenza di fenomeni di sinterizzazione che aumentano in importanza all'aumentare della temperatura di pretrattamento; la concomitante diminuzione del parametro E_1 potrebbe poi ritrovare una ragione con l'ipotesi di modificazioni nel numero e nella natura dei centri attivi tali da produrre forme di adsorbimento comportanti differenti meccanismi.

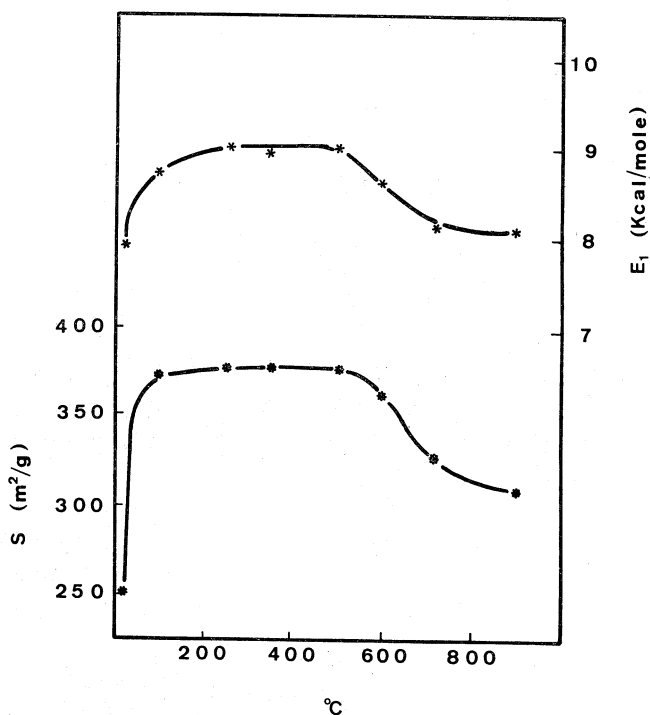


Fig. 4. - Superfici specifiche (S) ed energie di adsorbimento (E_1), calcolate dai valori di v_m e di c (cfr. Tabella I), in funzione della temperatura di attivazione del catalizzatore.

Si giunge quindi anche per questa via alla conclusione che i valori della temperatura intorno ai $500\text{--}600^\circ\text{C}$ rappresentano per la silice-allumina una zona critica ove iniziano ad apparire effetti che modificano in maniera apprezzabile le modalità di adsorbimento. Date le strette relazioni esistenti fra meccanismo di adsorbimento e proprietà catalitiche, la osservazione e l'analisi di queste modificazioni può essere di ausilio per la comprensione del meccanismo di azione catalitica dei materiali in discussione.

Gli Autori ringraziano vivamente il prof. G. B. Bonino per aver loro proposto l'argomento e per le proficue ed utili discussioni di cui è stato prodigo durante l'esecuzione della ricerca.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÈ, «Ann. Chim.», 55, 46 (1965).
[2] G. FABBRI e F. GESMUNDO, «Ann. Chim.», 52, 1327 (1962).
[3] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e G. FABBRI, «Rend. Acc. Naz. Lincei», 35, 222 (1963).
[4] G. FABBRI e G. FARNÈ, «Rend. Acc. Naz. Lincei», 40, 260 (1966).
[5] G. FABBRI e G. FARNÈ, «Rend. Acc. Naz. Lincei», 40, 406 (1966).
[6] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO, G. FABBRI e V. LORENZELLI, «J. Chim. Phys.», 395 (1966).
[7] D. BARTHOMIEUF, R. DEVAUX, Y. TRAMBOUZE e M. PRETTRE, «C. R.», 264, 188 (1967).
[8] Y. TRAMBOUZE, M. PERRIN, J. L. WEILL e M. PRETTRE, «C. R.», 247, 998 (1958).
[9] *Vacuum Microbalance Techniques*, vol. 3, p. 131, Plenum Press, New York (1963).
[10] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER, «J. Am. Chem. Soc.», 60, 309 (1938).
[11] S. BRUNAUER, L. S. DEMING, W. E. DEMING e E. TELLER, «J. Am. Chem. Soc.», 62, 1723 (1940).
[12] *Zeitschrift Für Naturforschung* 22 a, 203 (1967).
[13] J. H. PERRY, *Chemical Engineers Handbook*, p. 3, 112, Mc Graw Hill, New York (1963).
[14] H. E. RIES, «Adv. Catalysis», 4, 104 (1952).
[15] «J. Phys. Chem.», 62, 438 (1958); 64, 284 (1960).
[16] *International Critical Tables of Numerical Data*, Mc Graw Hill, New York (1933).
[17] G. FABBRI, Relaz. al Convegno su *Fondamenti Chimico-Fisici delle Tecnologie e Chimica Applicata* C.N.R., Roma, dicembre 1966.
[18] F. BRAGGIO, «Rend. Acc. Naz. Lincei», 43, 86 (1967).
[19] T. J. GRAY, «J. Phys. Chem.», 61, 1341 (1957).
[20] R. R. WEST e T. J. GRAY, «J. Am. Ceram. Soc.», 41, 132 (1958).
[21] A. MEISEL e P. STREUBEL, «Chem. Techn.», 14, 745 (1962).
[22] F. GAMBARO, «Atti dell'Accademia Ligure di Scienze e Lettere», 23 (1966).