
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

GIOVANNI FARNÈ

**Sul comportamento, a temperature superiori a quella
ambiente, della butilamina adsorbita su catalizzatore
di Silice-allumina**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 42 (1967), n.4, p. 497–503.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_42_4_497_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. — *Sul comportamento, a temperature superiori a quella ambiente, della butilamina adsorbita su catalizzatore di Silice-allumina* (*).

Nota di GIOVANNI FARNÈ, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Infrared spectra of butylamine adsorbed on a Silica-Alumina catalyst were observed after heating at different temperatures. Heating leads to gradual formation of a series of adsorption bands which can be assigned to ammonia adsorbed on both protonic and aprotic sites. Moreover, spectra of the gases desorbed at increasing temperatures showed the characteristic frequencies of $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$. The data thus obtained are discussed with regard to the possibility of using butylamine in obtaining site energy distribution curves.

Tra i numerosi metodi finora proposti in letteratura per la determinazione dell'acidità dei catalizzatori ossidi, è stato seguito in particolare quello utilizzante l'adsorbimento di sostanze basiche gassose; esso consiste nel determinare termogravimetricamente la quantità di base adsorbita sul catalizzatore a temperature crescenti e nel dedurre, dalle curve così ottenute, la distribuzione dell'energia dei siti acidi superficiali (cfr. ad esempio [1]); come adsorbati vengono generalmente usate basi azotate quali la piridina [2], l'ammoniaca [3] e le ammine alifatiche [4]. Alcuni AA. [5] suggeriscono anche che tale metodo permetta di avvelenare i siti acidi compresi in intervalli di forza determinati, rendendo possibile studiare, attraverso misure di attività, l'influenza, su reazioni diverse, dei siti acidi rimanenti.

Studi di tal genere non possono tuttavia prescindere da una conoscenza delle speci chimiche presenti sulla superficie catalitica alle diverse temperature di desorbimento, in quanto speci diverse potrebbero da un lato diversamente influenzare l'andamento delle reazioni studiate e dall'altro reagire esse stesse a temperatura elevata colla superficie del catalizzatore, come recentemente supposto da A. E. Hirschler [6], rendendo così problematica l'interpretazione delle misure termogravimetriche stesse.

Poiché la spettroscopia ultrarossa può permettere, attraverso l'esame delle componenti riferibili a speci adsorbite diverse, di seguire il comportamento di queste ultime in funzione della temperatura, abbiamo voluto studiare con tale tecnica il processo di adsorbimento delle basi più frequentemente usate. In precedenti note abbiamo esaminato la piridina [7] e l'ammoniaca [8, 9], mettendo, in particolare, in evidenza per questa ultima un fenomeno di ammonioli, con formazione di gruppi $-\text{NH}_2$. Recentemente abbiamo inoltre studiato l'adsorbimento di *n*-butilamina [10] comunemente usata come tito-

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

(**) Nella seduta dell'8 aprile 1967.

lante dell'acidità superficiale dei catalizzatori ossidi, rilevando che, almeno in fase gassosa, essa sembra adsorbirsi su siti acidi sia di Lewis che di Brønsted favorendo l'ipotesi che nelle titolazioni con *n*-butilamina venga determinata l'acidità totale [11], anziché quella di Brønsted soltanto [12]. Abbiamo inoltre rilevato per pressioni sufficientemente alte del gas portato a contatto del catalizzatore (10^{-1} torr di BuNH_2) un adsorbimento in « strati successivi » per interazione delle molecole gassose colle speci adsorbite Bu-NH_2^+ e Bu-NH_3^+ .

Nella presente nota vogliamo esaminare con le tecniche dell'ultravioletto il comportamento delle molecole di *n*-butilamina al crescere della temperatura di desorbimento; un tale studio ci è apparso interessante in quanto se da un lato la *n*-butilamina viene utilizzata, sulla base della curva di desorbimento, per ricavare la distribuzione dell'acidità superficiale col metodo di A.C. Zettlemoyer e J.J. Chessick [4], dall'altro sono state recentemente avanzate alcune perplessità sulla sua utilizzazione a temperature superiori a quella ambiente [6].

PARTE SPERIMENTALE.

Gli spettri u.r. sono stati registrati con un spettrografo Perkin Elmer 21 a reticolo dotato di un espansore della scala delle ordinate, onde permettere la rilevazione anche di speci adsorbite presenti a bassa concentrazione sulla superficie del catalizzatore [13].

Le celle usate per la registrazione degli spettri ad alta temperatura e degli spettri delle sostanze gassose svolte durante il riscaldamento sono state descritte in due precedenti note [14, 15], con tali tecniche è stato possibile registrare con continuità gli spettri dei gas svolti, dopo loro raffreddamento, in presenza del catalizzatore riscaldato successivamente a 100, 200, 300°C; prima di ogni registrazione si è evacuata la cella (fino alla pressione di 10^{-4} torr) dei prodotti desorbiti alla temperatura immediatamente precedente.

La silice-allumina utilizzata era un campione commerciale al 13% di Al_2O_3 , pretrattata a 600°C in presenza di aria, riidratata a temperatura ambiente e attivata a 300°C per mezz'ora sotto vuoto (10^{-5} torr).

RISULTATI E DISCUSSIONE.

In fig. 1 sono riportati gli spettri, registrati a temperatura ambiente, del campione di silice-allumina dopo contatto di mezz'ora con *n*-butilamina gassosa a 25°C e 10^{-1} torr (a), dello stesso dopo riscaldamento a 100 (b), 200 (c), 300 (d) °C ed alla pressione di 10^{-4} - 10^{-5} torr.

In Tabella I sono riportate le frequenze (in cm^{-1}) dei massimi osservabili sugli spettri precedenti, nonché quelle rilevabili sullo spettro del sistema ammoniacale silice-allumina.

In una nota precedente [10] osservammo sugli spettri di silice-allumina a contatto con volumi di *n*-butilamina a pressione molto bassa (10^{-5} - 10^{-4} torr), la formazione di due bande a 3270 e 1504 cm^{-1} , che furono attri-

buite alla presenza di speci adsorbite BuNH_2^+ e Bu-NH_3^+ ; il contatto con volumi di gas a pressione via via crescente condusse all'allargamento della prima banda verso le più basse frequenze ed allo spostamento della seconda a 1520 cm^{-1} [10]. In queste condizioni sperimentali venne inoltre rilevato che la netta banda a 3745 cm^{-1} , caratteristica, come altrove discusso [10, 14], degli ossidrili non impegnati del catalizzatore, subiva un allargamento e uno spostamento verso le più basse frequenze. Questi dati vennero interpretati sulla base di una interazione di molecole di *n*-butilamina sia cogli ossidrili del catalizzatore, sia colle speci Bu-NH_2^+ e Bu-NH_3^+ con formazione di « strati adsorbiti successivi » [10].

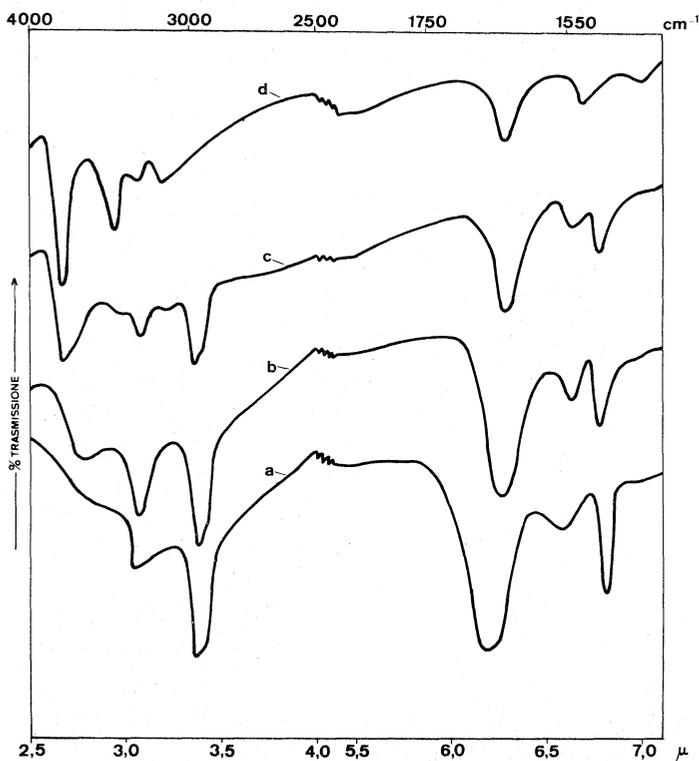


Fig. 1. - Spettri ultrarossi di *n*-butilamina adsorbita su Silice-Allumina a 25°C , 10^{-1} torr (a), e dopo riscaldamento a 100°C , 10^{-4} torr (b), 200°C , 10^{-4} torr (c), 300°C , 10^{-4} torr (d).

Il confronto tra gli spettri (a), (b), (c) di fig. 1 mostra che il riscaldamento sotto vuoto a 100 e 200°C induce modificazioni spettrali opposte a quelle sopra descritte; infatti mentre provoca da un lato l'eliminazione della banda a 1520 cm^{-1} e la ricomparsa di quella a 1504 cm^{-1} , riconduce dall'altro la componente a 3270 cm^{-1} alla struttura osservata per basse pressioni del gas a contatto [10], nonché alla riapparizione graduale dell'assorbimento a 3745 cm^{-1} .

Questo ritorno, per riscaldamento, alla struttura spettrale già osservata per le speci Bu-NH_2^+ e Bu-NH_3^+ non impegnate [10], appare giustificata-

bile sulla base della cessazione delle interazioni tra molecole adsorbite « in strati successivi », mentre il graduale riapparire della banda a 3745 cm^{-1} (fig. 1 (b), (c)) è indice di una eliminazione progressiva dei legami tra le molecole della base e gli ossidrili del catalizzatore (cfr. ad esempio [14]). Il fatto che questi ultimi non appaiano ancora completamente liberi a 200°C conferma la non trascurabile forza attrattiva esplicata verso le basi da almeno una parte degli ossidrili superficiali, e da noi rilevata in una precedente Nota [14].

TABELLA I.

$\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3/\text{BuNH}_2$ (25°C , 10^{-1} torr) cm^{-1}	$\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3/\text{BuNH}_2$ (100°C , 10^{-4} torr) cm^{-1}	$\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3/\text{BuNH}_2$ (200°C , 10^{-4} torr) cm^{-1}	$\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3/\text{BuNH}_2$ (300°C , 10^{-4} torr) cm^{-1}	$\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3/\text{NH}_3$ (300°C , 10^{-4} torr) cm^{-1}
3270 <i>m</i>	3270 <i>m</i>	3745 <i>m</i>	3745 <i>f</i>	3745 <i>ff</i>
2970 <i>f</i>	2970 <i>m</i>	3356 <i>dd</i>	3356 <i>d</i>	3356 <i>f</i>
1620 <i>ff</i>	1610 <i>f</i>	3270 <i>d</i>	3250 <i>dd</i>	3247 <i>d</i>
1520 <i>m</i>	1504 <i>m</i>	3120 <i>dd</i>	3120 <i>dd</i>	3120 <i>d</i>
1470 <i>f</i>	1470 <i>m</i>	2970 <i>m</i>	1600 <i>d</i>	1600 <i>f</i>
		1610 <i>m</i>	1500 <i>d</i>	1500 <i>f</i>
		1504 <i>m</i>	1440 <i>dd</i>	1445 <i>d</i>
		1470 <i>m</i>		
		1445 <i>dd</i>		

Un confronto fra gli spettri (a) e (d) di fig. 1 mostra d'altra parte come il desorbimento della *n*-butilamina dal catalizzatore a 300°C conduca a notevoli variazioni nella struttura dello spettro. In particolare si può rilevare dai dati di Tabella I (colonna 4 e 5) una sostanziale concordanza nel numero e nella posizione degli assorbimenti spettrali relativi ai sistemi catalizzatore/*n*-butilamina e catalizzatore/ammoniaca dopo riscaldamento a 300°C . Questo condurrebbe ad ammettere che, almeno nelle condizioni di esperienza, si determini una modificazione nelle molecole adsorbite con conseguente formazione di gruppi —NH_3^+ (assorbimenti a 3356, 3250, 1600, 1500 cm^{-1} [8, 9]) e gruppi —NH_4^+ (assorbimenti a 3120 e 1440 cm^{-1} [8, 9]). Queste modificazioni (in parte rilevabili già a 200°C : fig. 1 (c) e Tabella I), apparendo alle più alte temperature di desorbimento, quando già le interazioni più deboli tra molecole e catalizzatore possono considerarsi cessate, sembrano riflettere trasformazioni delle speci più fortemente adsorbite.

Per precisare il meccanismo del processo di desorbimento abbiamo registrato, con le tecniche altrove descritte [15], gli spettri, tra 2,5 e 15,0 μ , dei gas svolti durante il riscaldamento progressivo a 100, 200, 300°C di un cam-

pione di catalizzatore precedentemente esposto per mezz'ora al vapor saturo di *n*-butilamina a 25°C.

Tali spettri sono riportati in fig. 2 (b), (c), (d), limitatamente alla zona compresa fra 9,5 e 11,5 μ ove appaiono gli assorbimenti più utili alla identificazione della specie gassosa. Infatti mentre lo spettro del gas desorbito a 100°C si presenta perfettamente identico a quello della *n*-butilamina gassosa anche nella zona non riportata in figura, per i prodotti desorbiti a 200°C si osservano, nella zona tra 9,5 e 11,5 μ , due nuove deboli bande con centro a 993 e 912 cm^{-1} ; queste ultime per maggiori temperature di desorbimento (300°C, fig. 1 (d)), appaiono assai più nette ed intense.

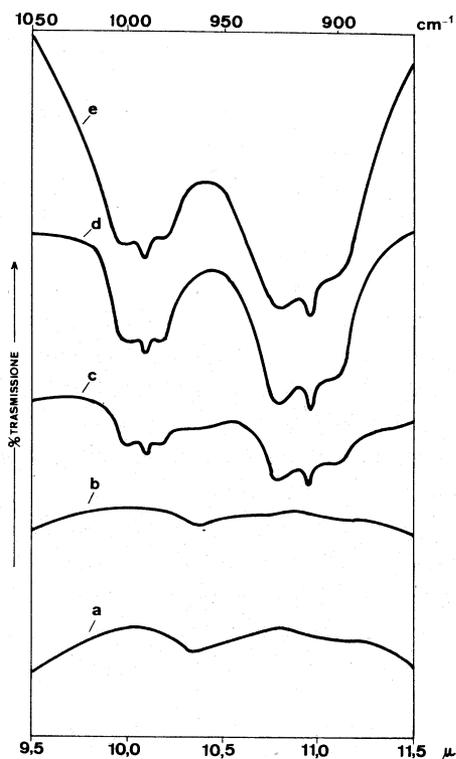
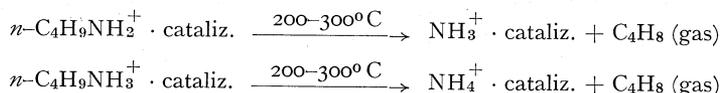


Fig. 2. - Spettri ultrarossi di butilamina gas (a), di 1-butene gas (e), e dei prodotti gassosi liberati a 100°C (b), 200°C (c), 300°C (d) da un campione di Silice-Allumina precedentemente esposto per mezz'ora a vapor saturo di *n*-butilamina a 25°C.

L'esistenza di due bande nella regione spettrale di fig. 2 è nota in letteratura [16, 17] come caratteristica delle olefine di struttura $\text{CHR}=\text{CH}_2$, mentre la frequenza delle componenti stesse risulta tipica del gruppo R adiacente al doppio legame [16]. Poiché le bande degli spettri (c) e (d) di fig. 2 concordano in posizione e struttura con quelle dello 1-butene gassoso (fig. 2 (e)), appare possibile, per quanto detto, identificare la presenza di tale olefina nei prodotti gassosi desorbiti a 200 e 300°C.

Sembra quindi di poter suggerire per il desorbimento delle molecole di *n*-butilamina due meccanismi distinti: un primo relativo alle molecole adsorbite « in strati successivi » ed alle molecole interagenti con gli ossidrilici di minor forza acida, che avviene senza decomposizione della *n*-butilamina, per semplice rottura del legame adsorbente - adsorbato, ed un secondo, relativo almeno a parte delle molecole di amina legate ai centri acidi più forti, sia di Lewis che di Brönsted. In quest'ultimo caso il processo di desorbimento può essere così schematizzato:



e conduce alla formazione di ammoniaca ed olefina. Quest'ultima risulterebbe, nelle condizioni di esperienza, allo stato gassoso, mentre l'ammoniaca, dotata di maggiore affinità per la superficie del catalizzatore, resterebbe adsorbita sulla superficie stessa. Una tale ipotesi è in accordo coi dati di R. Calvet e coll. [18] che osservarono, sugli spettri di zeoliti contenenti amine alifatiche adsorbite, la presenza, dopo trattamento termico, delle sole bande caratteristiche degli ioni NH_4^+ .

I dati spettrali riportati non permettono tuttavia di concludere che la butilamina venga desorbita dai centri acidi più forti unicamente attraverso il secondo dei due meccanismi proposti; alcune molecole della base potrebbero infatti desorbirsi senza decomposizione, ma tale fatto è difficilmente verificabile, in quanto, nella zona spettrale da noi esaminata, lo spettro della *n*-butilamina presenta le bande più intense e caratteristiche assai prossime ad alcune componenti dell'1-butene.

Esperienze in corso con altre tecniche sperimentali permetteranno di precisare tale punto; sembra comunque possibile, sulla scorta dei dati presentati, sollevare qualche riserva sulla possibilità d'uso, almeno ad alte temperature, della *n*-butilamina quale agente per la determinazione della distribuzione energetica dei siti acidi della silice allumina.

Ringrazio vivamente il prof. G. B. Bonino per avermi proposto l'argomento della presente ricerca, per le utili discussioni e per i mezzi messi a disposizione.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] Y. KUBOKAWA, « J. Phys. Chem. », 67, 769 (1963).
- [2] R. L. RICHARDSON e S. V. BENSON, « J. Phys. Chem. », 61, 405 (1957).
- [3] R. T. BARTH e E. V. BALLOU, « Anal. Chem. », 33, 1080 (1961).
- [4] « J. Phys. Chem. », 64, 1131 (1960).
- [5] W. H. WILMOT, R. T. BARTH e D. S. McIVER, *Proceedings of the third International Congress on Catalysis*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1965.
- [6] « J. Catalysis », 6, 1 (1966).
- [7] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÈ, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 37, 424 (1964).
- [8] G. FABBRI e G. FARNÈ « Ann. Chim. », 56, 309 (1966).

-
- [9] G. FABBRI e G. FARNÈ, « Ann. Chim. », 56, 1035 (1966).
[10] G. FARNÈ, in corso di stampa sugli « Annali di Chimica ».
[11] W. K. HALL e R. P. PORTER, « J. Catalysis », 5, 544 (1966).
[12] A. E. HIRSCHLER, « J. Catalysis », 2, 428 (1963).
[13] L. H. LITTLE, *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, London and New York 1966.
[14] G. FABBRI e G. FARNÈ, « Ann. Chim. », 56, 717 (1966).
[15] G. FABBRI e G. FARNÈ, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 40, 406 (1966).
[16] R. S. RASMUSSEN e R. R. BRATTAIN, « J. Chem. Physics », 15, 120 (1947).
[17] H. A. SZYMANSKI, *Interpreted Infrared Spectra*, vol. I. Plenum Press, New York 1964.
[18] « Bull. Groupe Franc. Argiles », 14, 59 (1964).