
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

FRANCESCO BRACCIO

**Contributo allo studio sui centri acidi della
silice-allumina mediante termogravimetrie di
adsorbimento di butilamina**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 43 (1967), n.1-2, p. 86-90.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_43_1-2_86_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. — *Contributo allo studio sui centri acidi della silice-allumina mediante termogravimetrie di adsorbimento di butilamina*^(*).
Nota ^(**) di FRANCESCO BRAGGIO, presentata dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The acidity of silica–alumina catalyst is determined gravimetrically through n–butylamine adsorption. The influence of the activation temperature is then analysed as well as the possibility of using the desorption curves with the view of determining a topographical site energy distribution.

Con la presente Nota vogliamo in primo luogo far vedere come possa essere utile, per l'interpretazione dei dati gravimetrici nelle determinazioni di acidità dei catalizzatori ossidi, il rilevamento dell'isoterma di adsorbimento della sostanza basica impiegata. Potranno essere sciolte così alcune perplessità che sorsero a Zetlemoyer e Chessick [1] nel riferire i dati rilevati alla superficie specifica del campione.

Affronteremo infine il problema della distribuzione della forza dei centri acidi, ma vogliamo subito, a tale proposito, avanzare decise riserve sulla possibilità di applicare, come azzardano alcuni AA. [2, 3], equazioni tipo Clausius–Clapeyron alle isoterme di adsorbimento in casi in cui non si possa essere sicuri dell'unicità e della reversibilità del meccanismo di adsorbimento. D'altro lato ci rendiamo ben conto anche dell'impossibilità di utilizzare le curve di desorbimento, così come vengono rilevate, quando si possa avere, come hanno osservato altri AA. [4, 5], una reazione durante il desorbimento stesso. In uno di questi casi, utilizzando un catalizzatore di silice–allumina il cui comportamento con butilamina è già stato studiato in precedenti ricerche del Centro [5], potremo correggere i dati gravimetrici secondo l'ipotizzato meccanismo di reazione. Otterremo così delle curve che, rispecchiando la probabile distribuzione della forza dei centri acidi, ci permetteranno alcune utili deduzioni.

METODI SPERIMENTALI.

Le esperienze sono state eseguite su di un catalizzatore commerciale di silice–allumina con il 13 % di Al_2O_3 .

Tutte le prove sono state ripetute per ciascuna delle seguenti condizioni di attivazione: 20° C in aria, 20–100–200–300–400–500° C e 10^{-4} torr.

Le esperienze sono state effettuate in gran parte mediante una microbilancia elettronica Sartorius a regolazione di temperatura ed a registrazione automatica e sono consistite innanzi tutto nel rilevamento dell'isoterma di

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

(**) Pervenuta all'Accademia il 13 luglio 1967.

adsorbimento di *n*-butilamina a 20°C. I punti sono stati ottenuti aumentando via via la pressione fino a saturazione ed ottenendo ogni volta la condizione di peso costante. Il campione è stato poi evacuato a 20°C e 10^{-4} torr fino a peso costante: l'aumento residuo di peso è stato attribuito, secondo il criterio generalmente accettato, a butilamina chemiadsorbita.

Si è effettuato infine il desorbimento mediante riscaldamento sotto vuoto con un incremento di temperatura di circa 1°C ogni minuto primo, registrando con continuità la perdita di peso. La piccola velocità di riscaldamento ci ha garantito di rilevare una curva praticamente di equilibrio.

Un'altra serie di prove è stata eseguita per la determinazione della superficie specifica dei campioni mediante adsorbimento di azoto a -195°C secondo il metodo tradizionale e valendosi di un Sorptometro Perkin-Elmer.

RISULTATI.

Alcune delle isoterme di adsorbimento rilevate sono riportate in fig. 1. Le altre (attivazioni a 100-200-400°C) sono state omesse, per semplicità di figura, perché si sarebbero praticamente sovrapposte all'isoterma rilevata sullo stesso campione dopo attivazione a 300°C. L'applicazione della teoria B.E.T. o del metodo del « punto B » [6] ci ha permesso di determinare la capacità al monostato. Per ricavare la corrispondente superficie ricoperta abbiamo assunto, per la molecola di butilamina, una sezione di

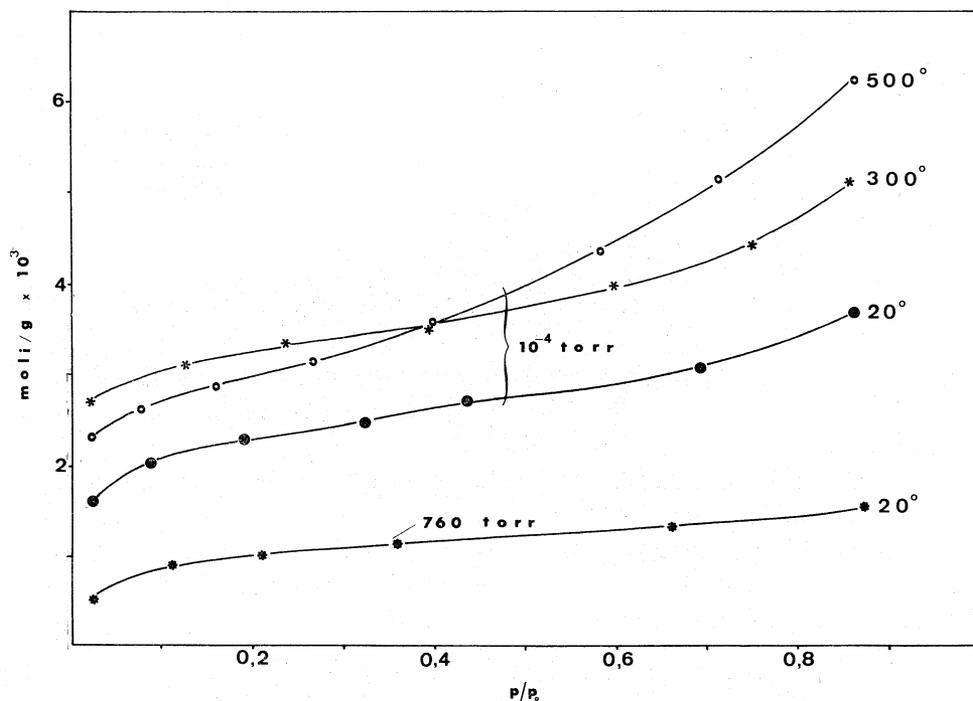


Fig. 1. - Isotherme di adsorbimento a 20°C di *n*-butilamina su silice-allumina. Accanto a ciascuna curva sono segnate le condizioni di attivazione.

ingombro di $30,3 \text{ \AA}^2$. Vogliamo subito precisare che questo valore è la media aritmetica fra 20,5 (sezione trasversale della molecola), 38 (sezione longitudinale) e 32,4 (sezione di ingombro ottenibile dalla densità allo stato liquido). Infatti, nonostante sembri accertato [7,8] che la butilamina venga fissata per interazione dell'azoto aminico con i centri acidi, noi non ci sentiamo di sostenere che la molecola adsorbita sia sempre perfettamente perpendicolare alla superficie adsorbente.

La curva B di fig. 2 dà la capacità al monostrato al variare della temperatura di attivazione. Le quantità residue dopo evacuazione sono riportate

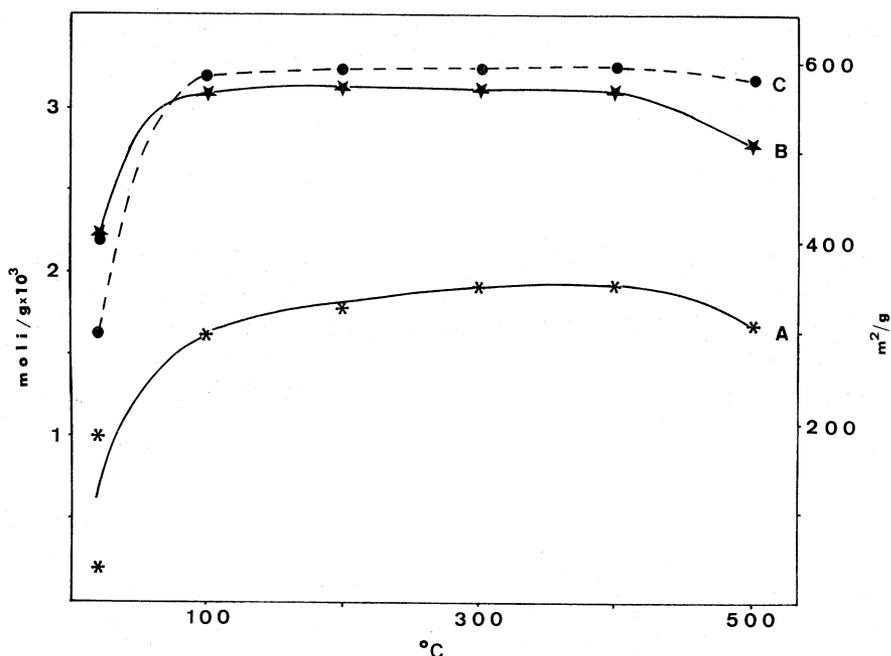


Fig. 2. - Quantità chemiadsorbite (A) e capacità al monostrato (B) di butilamina espresse sia in moli/g sia in m^2/g , in funzione della temperatura di attivazione. La curva (C) dà, in m^2/g , la superficie specifica misurata con azoto.

con la curva A ottenendo così, secondo il metodo di Zettlemoyer e Chessick [1] una misura dell'acidità per le diverse temperature di attivazione. La curva C fornisce la superficie specifica misurata con azoto.

In fig. 3 sono riportate alcune delle curve di desorbimento (per temperature di attivazione intermedie a quelle segnate si ottengono andamenti intermedi). Come già accennato, queste curve non sono esattamente quelle sperimentali ma sono state corrette alla luce dei risultati ottenuti da precedenti ricerche spettroscopiche del Centro sullo stesso campione [5]: la quantità ancora trattenuta oltre i 300°C sarebbe imputabile quasi soltanto a gruppi NH_3^+ e NH_4^+ legati ai centri acidi più forti e formatisi, durante il desorbimento, per lo spezzarsi della molecola adsorbita. Quindi il peso corrispondente da noi registrato è stato moltiplicato per $73/17,5$ per riportarci agli equivalenti

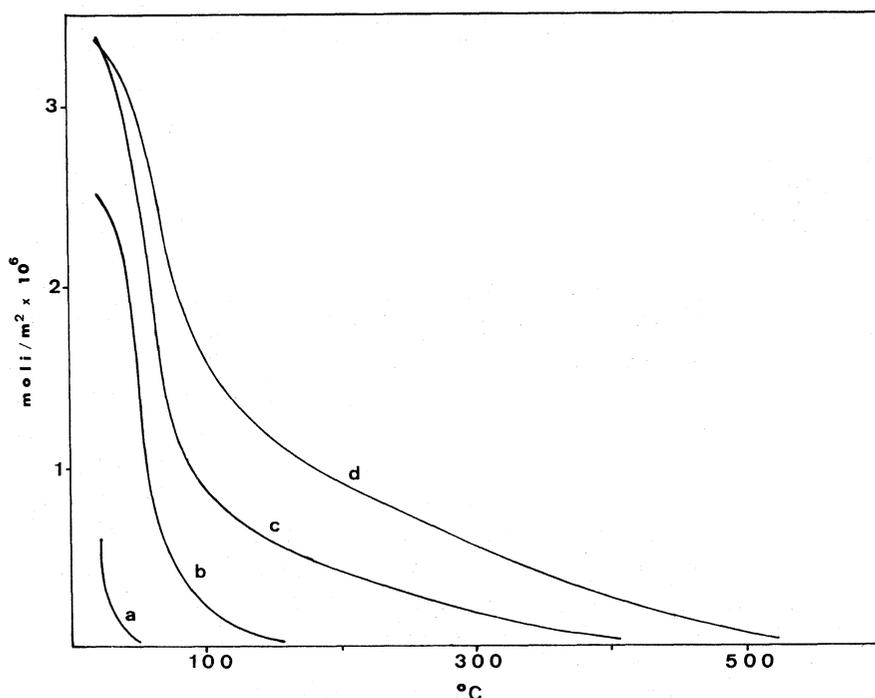


Fig. 3. - Desorbimento mediante riscaldamento della butilamina chemiadsorbita. Le condizioni di attivazione sono state le seguenti: 20° C e 760 torr (*a*), 20° C e 10^{-4} torr (*b*), 300° C e 10^{-4} torr (*c*), 500° C e 10^{-4} torr (*d*).

in butilamina. Poiché il processo di desorbimento « mediante rottura » è stato osservato tra i 150 e i 300° C, noi abbiamo raccordato, in questo intervallo, la parte corretta ($T > 300^\circ \text{C}$) con la parte inalterata della curva sperimentale ($T < 150^\circ \text{C}$).

DISCUSSIONE.

La fig. 1 mostra che sono stati registrati, in genere, notevoli adsorbimenti già per bassissime pressioni e, successivamente, un lungo tratto a piccola pendenza (andamenti caratteristici di forti legami di monostrato). L'isoterma dopo attivazione a 500° C presenta maggiore pendenza alle medie pressioni.

Più interessante è l'esame della fig. 2. L'incremento iniziale, analogo per le tre curve, dimostra che la bassa acidità dei campioni non attivati deve attribuirsi non tanto alla neutralizzazione dei centri acidi da parte di specie preadsorbite (H_2O , NH_3 , etc.) quanto alla inaccessibilità di gran parte della superficie del catalizzatore. Si ha poi, fin verso i 400° C, un aumento molto lieve della acidità totale. Ammettendo quindi la conversione dei siti di Brönsted a siti di Lewis con l'aumentare della temperatura di attivazione, noi non possiamo che concordare con quegli AA. che attribuiscono alla

butilamina la capacità di determinare entrambi i tipi di acidità [1, 5, 9] e non soltanto quella di Brönsted [10]. La diminuzione delle tre curve dopo i 400°C farebbe pensare ad una diminuzione di superficie: l'andamento dell'isoterma di adsorbimento dopo attivazione a 500°C (fig. 1) confermerebbe un inizio di sinterizzazione.

Da fig. 2 è poi evidente che la superficie ricoperta per chemiadsorbimento costituisce una notevole frazione (circa il 60 %) della superficie totale. Questo valore sembra troppo alto per corrispondere ad un ricoprimento « per centri acidi ». Zettlemoyer e Chessick assunsero, come sezione d'ingombro della butilamina, il valore di soli 20 Å² probabilmente per sfuggire a questa incongruenza che pure notarono [1], ma che noi crediamo essere, oggi, facilmente superabile. Più recentemente, infatti, altri AA. avrebbero riscontrato una « acidità di strati successivi » sia con butilamina [8] sia con altri adsorbati [2] su silice-allumina. A noi sembra di poter trovare una ulteriore conferma a questa possibilità nella forte pendenza iniziale delle curve di desorbimento di fig. 3. Queste considerazioni, se da un lato consigliano qualche riserva sulla validità fisica della convenzione di considerare chemiadsorbito per centri attivi quanto rimane fissato dopo desorbimento a 20°C, possono però suggerire spiegazioni alle discordanze che spesso si riscontrano tra determinazioni di acidità effettuate con tecniche diverse.

In fig. 3 sono appunto riportate le curve di desorbimento corrette come spiegato più sopra. Risulta evidente che esse si spostano verso destra man mano che le condizioni di attivazione diventano più spinte. Questo significa che si ha un graduale trasformarsi dei siti nel senso di una maggiore forza anche se oltre ad una certa temperatura di attivazione l'acidità totale non subisce notevoli variazioni. Ma ciò non costituisce una novità [11], volevamo piuttosto dimostrare, con quest'ultima parte del nostro lavoro, che il metodo di Zettlemoyer e Chessick può essere applicato anche quando si abbia una reazione che complichino il processo di desorbimento della butilamina.

Vogliamo vivamente ringraziare il prof. G. B. Bonino per tutti i consigli e per i mezzi che ci ha messo a disposizione per la ricerca.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. C. ZETTMEOYER e J. J. CHESSICK, « J. Phys. Chem. », 64, 1131 (1960).
- [2] Y. TEZUKA e T. TAKEUCHI, « Bull. Chem. Soc. Jap. », 38, 485 (1965).
- [3] A. CLARK, V. C. HOLM e D. M. BLACKBURN « J. Catalysis », 1, 244 (1962).
- [4] A. E. HIRSCHLER, « J. Catalysis », 6, 1 (1963).
- [5] G. FARNÈ, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 42, 497 (1967).
- [6] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT e E. TELLER, « J. Am. Chem. Soc. », 60, 309 (1938).
- [7] J. J. FRIPIAT, A. SERVAIS e A. LÉONARD, « Bull. Soc. Chim. », 1962, 635.
- [8] G. FARNÈ, « Ann. Chim. », 57, 462 (1967).
- [9] W. K. HALL e R. P. PORTER, « J. Catalysis », 5, 544 (1966).
- [10] A. E. HIRSCHLER, « J. Catalysis », 2, 428 (1963).
- [11] G. FABBRI, Relaz. al Convegno su « Fondamenti Chimico-Fisici delle Tecnologie e Chimica Applicata » C.N.R., Roma, dicembre 1966.