
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

FRANCESCO BRAGGIO

**Alcune caratteristiche di adsorbimento dei
catalizzatori di silice-allumina in relazione alle
condizioni di pretrattamento**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 44 (1968), n.2, p. 277–283.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_44_2_277_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. — *Alcune caratteristiche di adsorbimento dei catalizzatori di silice-allumina in relazione alle condizioni di pretrattamento* (*). Nota di FRANCESCO BRAGGIO, presentata(**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The influence of the activation conditions on the adsorption of nitrogen at -195°C and *n*-butilamina at 25°C in a silica-alumina catalyst is analysed. The treatment of the experimental data provide the superficial density of the acid sites and these results show a maximum at 500°C .

Nell'ambito di ricerche di questo Centro sui catalizzatori di silice-allumina (cfr. ad esempio [1, 2]) abbiamo compiuto qualche indagine sulla influenza della temperatura e del grado di vuoto durante il pretrattamento di attivazione sull'adsorbimento di azoto e di butilamina normale.

Crediamo che il nostro lavoro possa, in primo luogo, essere di aiuto per stabilire le condizioni di pretrattamento per i vari test che assicurino la migliore riproducibilità e confrontabilità fra risultati ottenuti anche su campioni di diversa provenienza e da diversi sperimentatori; in secondo luogo abbiamo inteso portare un contributo agli studi sulla attività di questi catalizzatori in relazione alle caratteristiche chimico-fisiche superficiali degli stessi.

Vogliamo subito osservare che, specialmente alle alte temperature, abbiamo rilevato anche una certa influenza del tempo di pretrattamento, ma un esame approfondito in questo senso richiede altre esperienze e costituirà l'argomento di una prossima Nota.

Per la scelta degli adsorbati abbiamo tenuto conto del fatto che l'adsorbimento di azoto a bassa temperatura è molto adatto, come è noto, per la determinazione dell'intero sviluppo superficiale dei solidi microporosi ad alta superficie per le sue caratteristiche di fisiadsorbimento quasi sempre riducibile alla teoria B.E.T. [3] e per le dimensioni molecolari relativamente piccole dell'azoto. La butilamina è stata invece da noi scelta come secondo adsorbato per la sua capacità di chemiadsorbirsi su centri acidi sia elettron-accettori sia datori di protoni [4, 5, 6] che la rende adatta a fornire, attraverso determinazioni quantitative di adsorbimento, alcuni dati sulla acidità dei catalizzatori di silice-allumina e quindi in stretta relazione con l'attività e la selettività degli stessi.

METODO SPERIMENTALE.

Per le determinazioni di adsorbimento di azoto ci siamo valse di un Sorptometro Perkin-Elmer. L'elemento sensibile di questo strumento è costituito da una cella a termoconduttività che rileva le variazioni di concentrazione

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

(**) Nella seduta del 10 febbraio 1968.

in una miscela azoto-elio a flusso continuo. Il sistema gassoso, prima di raggiungere il suddetto detector, attraversa il portacampione raffreddato mediante un bagno di azoto liquido a -195°C .

Le esperienze termogravimetriche sono state eseguite con una microtermobilancia le cui caratteristiche sono state descritte in un precedente lavoro [7].

Per tutti i pretrattamenti ci si è serviti del crogiuolo, del fornetto e del sistema di evacuazione dello strumento gravimetrico. Questa operazione non è mai stata eseguita a temperature superiori ai 700°C perché queste esulano dalle normali condizioni di utilizzazione dei catalizzatori in argomento e per evitare troppo sensibili fenomeni di sinterizzazione.

Il campo di pressioni esaminato va fino a 10^{-4} torr, ma ci ripromettiamo di spingere prossime ricerche oltre il vuoto convenzionale.

Crediamo opportuno dare ora qualche notizia sulla procedura operativa seguita in quanto questa può influire sul grado di « pulizia » superficiale, sulle modalità di contatto con l'adsorbato e quindi sui risultati ottenuti.

Dopo aver raggiunto le condizioni di attivazione volute mediante evacuazione e riscaldamento più o meno spinti e dopo aver mantenuto per due ore tali condizioni, sostituivamo i gas residui presenti nell'ambiente di pretrattamento con elio che veniva fatto fluire a lungo nell'ambiente stesso. Così operando era evitato, durante il successivo raffreddamento fino a 25°C , il riadsorbimento dei gas svolti. La verifica di ciò era fornita dalla costanza del peso del campione.

Per le esperienze di adsorbimento di butilamina, l'atmosfera inerte veniva poi nello stesso modo sostituita da una miscela gassosa, anch'essa a 25°C , costituita da vapor saturo dell'adsorbato (circa 60 torr) e da elio (circa 700 torr), mantenendo poi il contatto per cinque ore. La successiva evacuazione a 10^{-4} torr, protratta fino a peso costante, permetteva di determinare la quantità di butilamina chemiadsorbita [7].

Per le esperienze di adsorbimento di azoto, il campione, già attivato e raffreddato in gas inerte, veniva posto nell'apposito portacampioni in vetro (entro il quale fluiva da tempo la miscela azoto-elio) e quest'ultimo veniva inserito nuovamente nel circuito gassoso del Sorptometro. Crediamo che gli accorgimenti descritti possano assicurare che le condizioni effettive di pretrattamento siano state quelle di volta in volta prefissate e che successivamente sia stato evitato ogni contatto con la atmosfera.

La $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ utilizzata era un prodotto commerciale al 13 % di Al_2O_3 ; la monobutilamina normale era un prodotto Carlo Erba RP.

RISULTATI E DISCUSSIONE.

Vogliamo prima di tutto esporre e precisare i risultati di alcune misure termogravimetriche preliminari alle quali già in un precedente lavoro [2] avevamo accennato solo qualitativamente e che sono consistite nella determinazione della quantità di gas (H_2O) che il catalizzatore svolge in funzione

sia della pressione sia della temperatura di pretrattamento (fig. 1). È facile rilevare che l'influenza della pressione diviene via via sempre minore all'aumentare della temperatura e che, comunque, oltre i 500°C il peso del campione rimane praticamente costante. Questo significa che il catalizzatore in tali condizioni è completamente degassato per il completo desorbimento delle molecole di H₂O che fissava; sappiamo però (cfr. ad esempio [8]) che la superficie catalitica può non essere del tutto libera per la presenza di gruppi

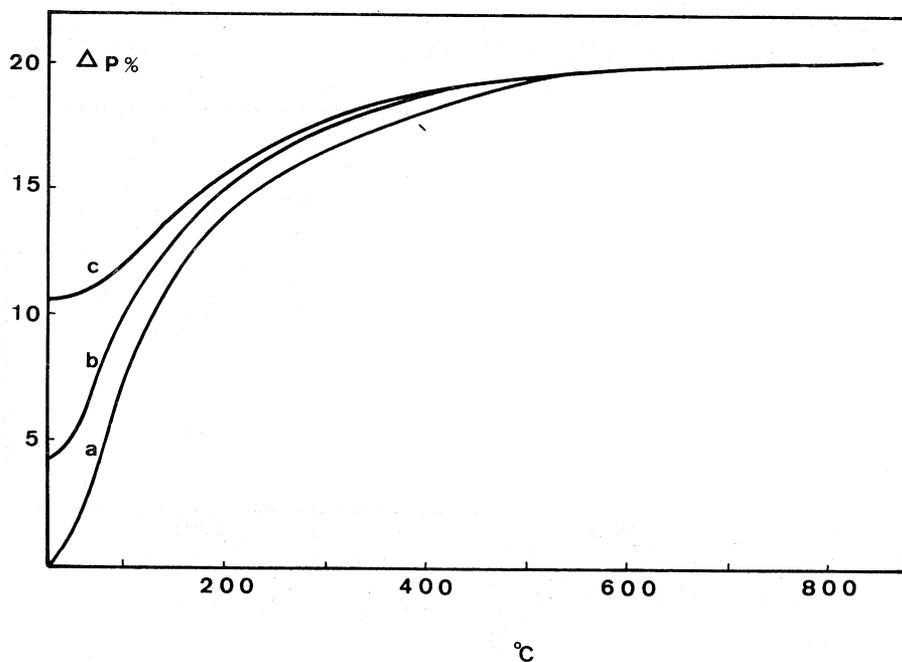


Fig. 1. - Perdita di peso al riscaldamento di un campione di silice-allumina alle seguenti pressioni: 760 torr (a), 1 torr (b), 10⁻⁴ torr (c).

ossidrilici isolati non facilmente eliminabili. In fig. 2 sono riportati, per le diverse condizioni di pretrattamento, i valori di superficie specifica ottenuti rielaborando i dati di adsorbimento di azoto a -195°C mediante l'applicazione della teoria B.E.T. Si può intanto osservare che l'influenza della pressione di pretrattamento è analoga a quella rilevabile in fig. 1 e si può pertanto concludere che sia la temperatura sia il grado di vuoto concorrono, per temperature inferiori ai 400-450°C, a migliorare la accessibilità alla superficie del catalizzatore promuovendo la liberazione dei pori dalle molecole preadsorbite.

La fig. 2 mostra poi una diminuzione superficie specifica oltre i 500°C. Un effetto analogo, in questo campo di temperature, è già stato da noi riscontrato [2] per il monostrato di acetaldeide adsorbito su silice-allumina: avevamo attribuito tale effetto ad una contrazione superficiale dovuta all'insorgenza di modificazioni strutturali nella massa del solido che sembra provochino anche altri fenomeni rilevati da diversi sperimentatori [9, 10, 11, 12]. Si può

quindi affermare che, mentre alle basse temperature le variazioni di superficie, causate dalle diverse condizioni di pretrattamento, sono « apparenti » in quanto dipendono essenzialmente dalla maggiore o minore accessibilità, oltre i 500°C si ha una effettiva seppur lieve diminuzione di superficie specifica (1).

In fig. 3 è riportata la quantità di butilamina chemiadsorbita a 25°C per le diverse condizioni di attivazione. Come abbiamo già accennato i valori riportati in ordinate costituiscono, in moli/g, una misura della acidità totale del catalizzatore e quindi forniscono il numero di centri attivi acidi presenti sulla sua superficie (si consideri però la possibilità di acidità di « secondo strato » [7]). Le ordinate sono anche espresse in m²/g e indicano la super-

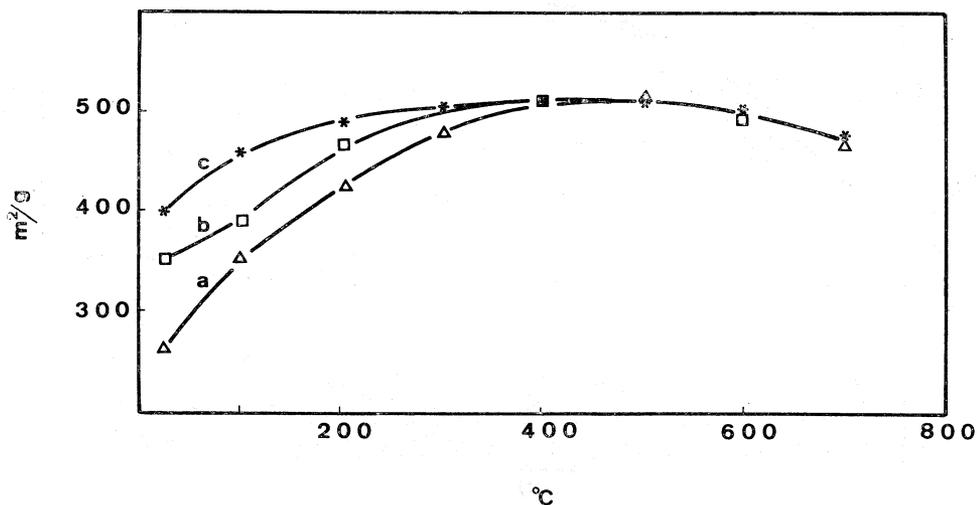


Fig. 2. - Influenza delle condizioni di pretrattamento sulla superficie specifica misurata con azoto.

I pretrattamenti sono stati eseguiti alle pressioni di 760 torr (a), 1 torr (b), 10⁻⁴ torr (c) e alle temperature segnate in ascisse.

ficie occupata dall'adsorbato, assumendo per la molecola di butilamina una sezione di ingombro di 30,3 Å² [7]. La fig. 3 mostra intanto una notevole analogia con la fig. 2 e ciò è facilmente spiegabile: la quantità di butilamina che può essere chemiadsorbita risente fortemente dell'entità della superficie disponibile per l'adsorbimento.

Vi sono però alcune osservazioni da fare.

Si rileva subito che la influenza della pressione di pretrattamento alle alte temperature è più sentita per l'adsorbimento di butilamina che per quello di azoto. Ciò può essere giustificato se si ammette che, durante le attivazioni effettuate con evacuazioni poco spinte, qualche molecola già desorbita possa andare ad interagire in maniera irreversibile con un sito più forte. È chiaro allora che il successivo adsorbimento risente di questo fatto solo se è di tipo chimico.

(1) Si tenga presente che quest'ultimo fenomeno dipende anche dal tempo di permanenza del catalizzatore ad alta temperatura [13].

Abbiamo voluto poi confrontare l'andamento delle due curve delle figg. 2 e 3 relative ai pretrattamenti a 10^{-4} torr, dividendo i valori, espressi in m^2/g , dell'una per quelli dell'altra. In fig. 4 è riportata la curva ottenuta che indica per quanto detto, la frazione della superficie catalitica (accessibile) ricoperta dalla butilamina chemiadsorbita su centri acidi in funzione della temperatura di pretrattamento (a 10^{-4} torr).

Vogliamo intanto subito osservare che è più significativo l'andamento della curva che non i suoi valori assoluti in quanto questi ultimi dovrebbero essere discussi in relazione alla sezione di ingombro assunta per la butilamina e alla possibilità di acidità di strati successivi [7]. È però chiaro che l'anda-

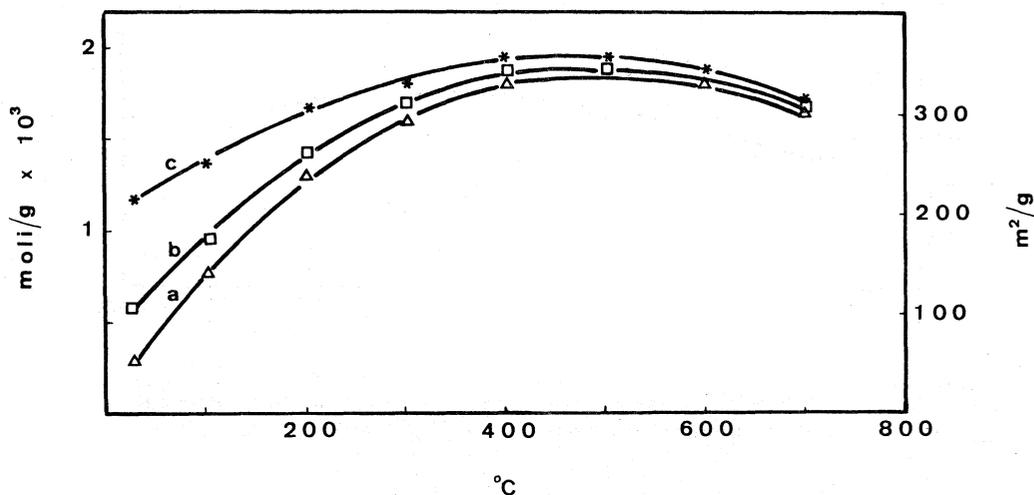


Fig. 3. - Influenza delle condizioni di pretrattamento sulla quantità di butilamina chemiadsorbita a 25°C .

I pretrattamenti sono stati eseguiti alle pressioni di 760 torr (a), 1 torr (b), 10^{-4} torr (c) e alle temperature segnate in ascisse.

mento del rapporto in questione fornisce notizie sul variare con la temperatura delle caratteristiche chimico-fisiche specifiche della superficie del catalizzatore indipendentemente dall'entità di quest'ultima.

La curva di fig. 4 presenta un primo tratto crescente che indica che l'aumento di temperatura di pretrattamento provoca un aumento nella densità superficiale dei centri acidi e non solo nel numero totale di essi (come da fig. 3). Questo significa che il riscaldamento libera centri acidi (o per lo meno li trasforma nel senso di una maggior forza) in tratti di superficie già accessibili per il fisiadsorbimento. Pur senza entrare ora in merito a questa questione (ciò implicherebbe una discussione sulla natura dei centri acidi stessi) osserviamo che anche con altre tecniche sperimentali si è potuti giungere a questa conclusione [14, 15] e che in letteratura sono già state formulate verosimili ipotesi che possono giustificarla [15].

Dopo aver raggiunto un massimo a circa 500°C che corrisponde quindi ad una massima densità di centri acidi superficiali, la curva di fig. 4 decresce

piuttosto decisamente. Noi pensiamo che questo andamento possa essere in relazione con i risultati di alcune esperienze röntgenografiche [9, 10, 16] secondo i quali la permanenza della silice-allumina a temperature maggiori di 600°C può portare all'apparizione di alcune righe di diffrazione riferite, in genere, a forme di allumina [9, 10]. D'altra parte l'allumina ha una densità di centri acidi inferiore a quella della silice-allumina [17] e rimarrebbe così spiegato il tratto decrescente di fig. 4. Non essendovi però una corrispondenza del tutto soddisfacente fra le temperature alle quali sono stati osservati i fenomeni descritti, crediamo possano essere utili ulteriori indagini sul comportamento della silice-allumina in questo campo di temperature. Si tenga infine

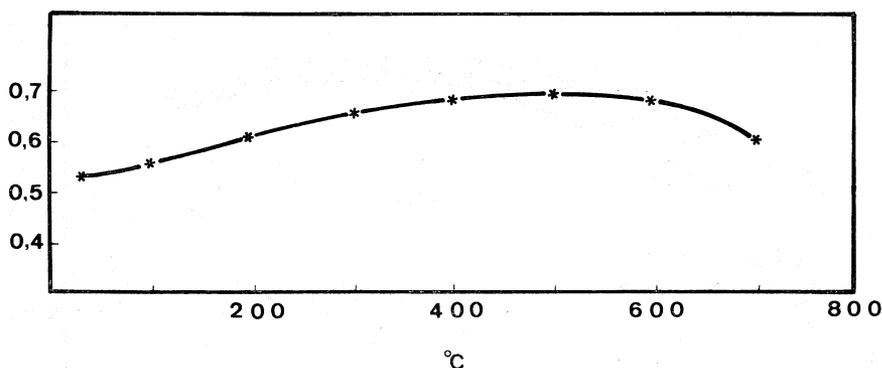


Fig. 4. - Frazione della superficie del campione ricoperta dalla butilamina chemiadsorbita in funzione della temperatura di pretrattamento (a 10^{-4} torr).

presente che questi fenomeni sono con tutta probabilità collegati con quelli di invecchiamento e di esaurimento che i catalizzatori considerati presentano durante l'esercizio in alcuni importanti processi industriali (cracking di idrocarburi, sintesi tipo Tchitchibabin, etc.).

CONCLUSIONI.

Con le esperienze descritte abbiamo quindi evidenziato e determinato l'influenza delle condizioni di pretrattamento sul numero totale di centri acidi liberi ed accessibili e sulla densità superficiale degli stessi.

Alcuni risultati, in particolare, consigliano che il pretrattamento standard, per esami e test di catalizzatori di silice-allumina, consista in un riscaldamento sotto vuoto, protratto per qualche ora, a temperature vicine ai 500°C . Queste condizioni sono oggi già seguite da molti sperimentatori, ma noi crediamo che tutti dovrebbero uniformarsi in questo senso a meno di particolari esigenze. Temperature superiori sono senz'altro da evitarsi per il pericolo di fenomeni strutturali che potrebbero modificare la superficie, la porosimetria e le stesse proprietà chimiche del catalizzatore peggiorandone generalmente le caratteristiche. Riscaldamenti a temperature minori di 500°C , anche se

effettuati sotto vuoti discreti, non danno sufficienti garanzie di pulizia superficiale e, di conseguenza, le proprietà di adsorbimento della silice-allumina possono essere influenzate dal numero e dalla natura delle molecole o dei gruppi atomici ancora presenti sulla sua superficie. Le condizioni consigliate, insieme ad alcune attenzioni da aversi durante il raffreddamento, sembrano invece le più adatte per la successiva determinazione delle caratteristiche proprie catalitiche indipendentemente quindi da precedenti contatti del catalizzatore con umidità o qualsivoglia impurezza.

Ringraziamo vivamente il prof. G. B. Bonino, Direttore del Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R., per averci dato modo di condurre queste ricerche.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. B. BONINO e COLL., *Relaz. al Convegno su « Fondamenti Chimico-Fisici delle Tecnologie e Chimica Applicata »*, C.N.R., Roma, dicembre 1966.
- [2] F. BRAGGIO e G. FABBRI, « *Rend. Acc. Naz. Lincei* », in corso di stampa.
- [3] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT e E. TELLER, « *J. Am. Chem. Soc.* », *60*, 309 (1938).
- [4] A. C. ZETTMAYER e J. J. CHESSICK « *J. Phys. Chem.* », *64*, 1131 (1960).
- [5] G. FARNÈ, « *Rend. Acc. Naz. Lincei* », *42*, 497 (1967).
- [6] W. K. HALL e R. P. PORTER, « *J. Catalysis* », *5*, 544 (1966).
- [7] F. BRAGGIO, « *Rend. Acc. Naz. Lincei* », *43*, 86 (1967).
- [8] G. FARNÈ, « *Ann. Chim.* », *75*, 1217 (1967).
- [9] T. J. GRAY, « *J. Phys. Chem.* », *61*, 1341 (1957).
- [10] R. R. WEST e T. J. GRAY, « *J. Am. Ceram. Soc.* », *41*, 132 (1958).
- [11] A. MEISEL, P. STREUBEL, « *Chem. Techn.* », *14*, 745 (1962).
- [12] F. GAMBARO, « *Atti dell'Accademia Ligure di Scienze e Lettere* », *23* (1966).
- [13] H. E. RIES JR., « *Adv. Catalysis* », *4*, 87 (1952).
- [14] M. BOURY, G. DALMAI, B. IMELIK e M. PRETTRE, « *J. Ch. Phys.* », *63*, 611 (1966).
- [15] G. FABBRI, *Relaz. al Convegno su « Fondamenti Chimico-Fisici delle Tecnologie e Chimica Applicata »*, C.N.R., Roma, dicembre 1966.
- [16] F. GAMBARO, dati non pubblicati.
- [17] H. V. DRUSHEL e A. L. SOMMERS, « *Anal. Chem.* », *38*, 1723 (1966).