
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIOVANNI BATTISTA BONINO, FRANCESCO GESMUNDO,
FRANCESCO BRAGGIO

**Studio mediante risonanza di spin elettronico dei
materiali carboniosi depositati su catalizzatori
commerciali di silice-allumina nelle reazioni di sintesi
di basi piridiche da aldeidi alifatiche e ammoniaca.
(Ricerche preliminari)**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 44 (1968), n.3, p. 391–396.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_44_3_391_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/>

SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

Chimica. — *Studio mediante risonanza di spin elettronico dei materiali carboniosi depositati su catalizzatori commerciali di silice-allumina nelle reazioni di sintesi di basi piridiche da aldeidi alifatiche e ammoniaca. (Ricerche preliminari)* (*). Nota di GIOVANNI BATTISTA BONINO, FRANCESCO GESMUNDO e FRANCESCO BRAGGIO, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — An electron spin resonance study of "coke" deposits produced on the surface of a silica-alumina catalyst used for pyridine and picolines synthesis in industrial reactors is reported. The oxygen effect and the saturation behaviour of *epr* signals are examined.

Reazioni condotte su catalizzatori solidi a temperature elevate conducono, se tra i reagenti figurano composti organici, alla formazione di depositi carboniosi. Questo fenomeno è di importanza pratica, dato che porta ad una disattivazione graduale del catalizzatore, a causa della diminuzione progressiva della superficie utile ai fini della catalisi. Tali depositi possono infatti otturare gli orifizi dei pori, rendendoli inaccessibili ai reagenti, oltre ad impedire l'utilizzazione della frazione di superficie effettivamente ricoperta dal carbone. La formazione di coke rappresenta d'altra parte una perdita di materiale ed un abbassamento dei rendimenti globali di reazione.

Lo studio delle caratteristiche di questi depositi, e possibilmente dei processi che portano alla loro formazione, presenta un evidente interesse pratico.

Abbiamo esaminato mediante risonanza di spin elettronico i depositi carboniosi formati su catalizzatori di silice-allumina durante il funzionamento in reattori industriali nella reazione di sintesi di basi piridiche da ammoniaca ed aldeidi. I risultati preliminari vengono riportati e discussi qui di seguito.

È noto da tempo che i materiali carboniosi ottenuti da sostanze organiche per riscaldamento a temperature inferiori a 900° C (low temperature carbons) presentano un segnale *epr* privo di struttura fine, con un valore di g vicino a quello dell'elettrone libero [1].

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto Chimico della Facoltà di Ingegneria della Università di Genova. Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R.

(**) Nella seduta del 9 marzo 1968.

Un segnale analogo si può osservare anche sulle formazioni di « coke » depositate su catalizzatori nel corso di reazioni organiche. In particolare C. Poole e Coll. [2] hanno studiato lo spettro *epr* di coke ottenuto mediante cracking di diversi idrocarburi e composti aromatici eterociclici su catalizzatori di silice-allumina, operando a 500°C e fuori del contatto dell'aria. Il segnale osservato è attribuito alla presenza di elettroni spaiati nei materiali carboniosi, costituiti da aggregati di composti polinucleari di tipo aromatico, a diverso grado di condensazione, con un valore medio del rapporto carbonio/idrogeno di 1,9.

Noi abbiamo esaminato una serie di cinque campioni, costituita da un catalizzatore commerciale di silice-allumina vergine di produzione Crossfield di composizione 13 % Al_2O_3 , contenente il 5 % di ZnF_2 , e da quattro campioni dello stesso catalizzatore prelevati da un reattore industriale dopo diversi tempi di funzionamento per la sintesi di basi piridiche. Indichiamo di seguito le condizioni di trattamento dei diversi campioni che verranno in seguito indicati con il numero scritto a lato.

Catalizzatore N. 1. - Campione vergine di silice-allumina.

Catalizzatore N. 2. - Campione prelevato dopo 30 ore di funzionamento in reattore per la sintesi di α e γ picolina.

Catalizzatore N. 3. - Campione prelevato dopo 58 ore di funzionamento in reattore per la sintesi di α e γ picolina.

Catalizzatore N. 4. - Campione prelevato dopo 822 ore di funzionamento in reattore per la sintesi di α e γ picolina.

Catalizzatore N. 5. - Campione prelevato dopo 859 ore di funzionamento in reattore, per la sintesi di piridina e di β picolina.

I catalizzatori N. 2, 3, 4, 5 sono di colore nero a causa del deposito di « coke » presente sulla superficie.

Sui catalizzatori in argomento è stata eseguita una determinazione di adsorbimento di azoto a $-195^\circ C$ mediante un Sorptometro Perkin-Elmer, previo degassaggio a $300^\circ C$ in corrente di elio. I valori della superficie specifica ottenuti applicando la teoria B.E.T. (metodo « ad un punto ») sono riportati in Tabella I.

TABELLA I.

Catalizzatore	Tempo di impiego in reattore	Superficie specifica m^2/g	$\Delta p_{(350^\circ-700^\circ)}$ %
N. 1	—	457	—
N. 2	30	228	7,2
N. 3	58	237	7,6
N. 4	822	119	15,7
N. 5	859	160	7,4

Successivamente si è determinata gravimetricamente la perdita di peso dei catalizzatori usati nel reattore industriale per effetto del riscaldamento in aria a temperatura crescente ($4^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ primo). Le curve registrate sono riportate in fig. 1. Come è facile rilevare le curve sono essenzialmente costituite da due tratti ben distinti: un primo tratto (per temperature inferiori ai 300°C) in cui la perdita di peso è attribuibile al desorbimento di acqua o di altre specie adsorbite precedentemente, e un secondo tratto (per temperature comprese tra 350° e 700°C) in cui avviene la combustione dei depositi carboniosi. La perdita di peso corrispondente $(\Delta p)_{350^{\circ}-700^{\circ}}$ è riportata anch'essa in Tabella I. Si può osservare che questi dati forniscono valori in eccesso (per circa 4 %) per la quantità di carbonio presente sul catalizzatore in quanto dovrebbe essere presente anche idrogeno nella misura di 0,5 atomi ogni atomo di carbonio.

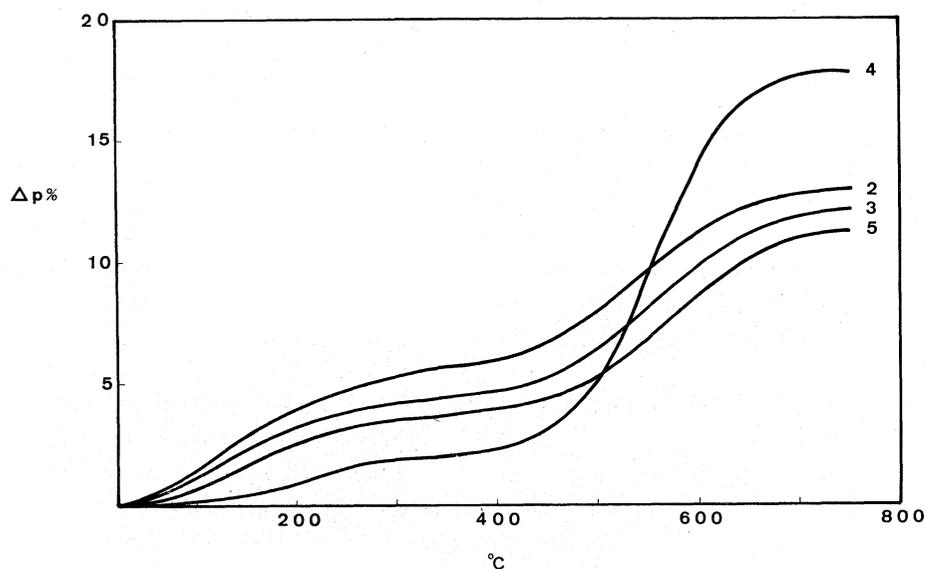


Fig. 1. - Perdita di peso percentuale dei catalizzatori usati nel reattore industriale per effetto del riscaldamento in aria a temperatura crescente (4 gradi/minuto).

I dati della Tabella sembrano indicare che i catalizzatori N. 2 e 3 sono circa nelle stesse condizioni (poche ore di lavoro e quindi superficie specifica ancora discreta e pochi depositi carboniosi).

Il campione N. 4 che è stato usato per un tempo molto maggiore presenta una minore superficie specifica e una maggiore percentuale di depositi carboniosi. Il campione N. 5, che ha lavorato per un numero di ore circa eguale al precedente, presenta invece un valore di superficie specifica intermedio e una quantità di depositi carboniosi nuovamente bassa (circa eguale a quella dei primi due).

Gli spettri di risonanza di spin elettronico sono stati misurati con uno spettrometro Varian mod. V-4502-12 operante in banda X con una modu-

lazione di 100 KH_2 , dotato di un magnete di 9 pollici. Il segnale veniva registrato come derivata prima dell'assorbimento di microonde in funzione dell'intensità del campo magnetico.

L'esame *epr* dei vari campioni di silice-allumina mostra la presenza nei campioni contenenti « coke » di un segnale *epr* con le caratteristiche indicate in precedenza ($g = 2,004$ e la larghezza di segnale $\Delta H \cong 4,5$ gauss.). Prendendo uguale a uno l'intensità del segnale nel campione N. 2, le intensità degli altri sono rappresentate dai valori indicati in Tabella II.

TABELLA II.

Catalizzatore	N. 1	N. 2	N. 3	N. 4	N. 5
Intensità	0	1	1	21,6	1,7

Le intensità sono state misurate sui campioni di catalizzatori esposti all'aria. In tali condizioni il segnale *epr* è sicuramente non saturo nelle condizioni sperimentali utilizzate.

L'aumento di intensità che si nota passando dai campioni N. 2 e N. 3 al N. 4 è legato al fatto che in quest'ultimo è aumentata la percentuale di carbone a causa del più lungo periodo di esercizio. C. Poole et al. [2] hanno trovato infatti una relazione lineare tra la percentuale di coke e l'intensità del segnale.

La intensità del segnale del campione N. 5, che in base al tempo di funzionamento dovrebbe essere maggiore di quella del campione N. 4, risulta invece più ridotta. Questo potrebbe dipendere dal fatto che il campione N. 5 è stato utilizzato per una reazione leggermente diversa, e cioè la sintesi della piridina e della β picolina invece che delle α e γ picoline. Ciò potrebbe indicare che nella prima reazione la produzione di coke è inferiore, a parità di condizioni operative, alla seconda.

Non è stato possibile misurare i valori assoluti delle concentrazioni degli spin spaiati nei depositi carboniosi a causa dell'effetto dell'ossigeno sull'intensità dei segnali *epr* e della impossibilità di eliminarlo completamente nelle nostre condizioni di attivazione dei catalizzatori.

Riscaldando per alcune ore all'aria a 600°C i catalizzatori contenenti coke, il deposito di coke scompare, e con esso il segnale *epr*.

Abbiamo studiato anche la dipendenza delle caratteristiche del segnale dalla presenza dell'ossigeno. I nostri risultati si accordano solo parzialmente con quelli riportati da C. Poole et al. [2], probabilmente a causa delle differenti condizioni di formazione dei depositi carboniosi nei due casi.

In presenza di ossigeno il segnale non risulta ancora saturato alla potenza di circa 100 mW , in accordo con i risultati degli Autori citati. Evacuando i campioni a 10^{-4} torr a temperatura ambiente per alcune ore non si ottiene

che un modesto aumento di intensità (circa 1,1–1,2 volte quella iniziale), invece che tre volte, mentre il segnale si satura fortemente a 100 mW, come trovato da C. Poole et al. [2].

Se invece si scaldano i campioni sotto vuoto per diverse ore a 500°C circa si ottiene un aumento di intensità di 3–4 volte del segnale, mentre il comportamento rispetto alla saturazione ritorna simile a quello del campione in presenza di ossigeno. Questa modificazione è reversibile con l'introduzione di aria. Tale comportamento suggerisce l'ipotesi che nei catalizzatori da noi esaminati la semplice evacuazione non permetta di allontanare tutto l'ossigeno, ma solo una frazione di esso. Soltanto un prolungato riscaldamento sotto vuoto permette infatti di osservare un aumento di intensità del segnale di 3–4 volte rispetto al valore misurato all'aria, che fa ritenere che l'ossigeno sia stato in larga parte allontanato, come osservato da C. Poole et al. [2] per semplice evacuazione a temperatura ambiente. La differenza di comportamento potrebbe essere dovuta al fatto che nei catalizzatori da noi esaminati l'ossigeno è legato in parte al materiale carbonioso, e questa frazione si allontana già a temperatura ambiente per semplice evacuazione, e in parte ai centri attivi del catalizzatore che, come è noto, richiedono trattamenti drastici per l'attivazione. L'ossigeno adsorbito sulla silice–allumina sarebbe pertanto in grado di interagire magneticamente con gli spin non accoppiati del carbone, e solo dopo il suo allontanamento si osserva il netto aumento di intensità degli assorbimenti *epr*.

Questa ipotesi è in accordo con i dati ottenuti con uno studio termogravimetrico dell'attivazione dei campioni. Infatti la semplice evacuazione dei catalizzatori a temperatura ambiente determina una perdita di peso relativamente ridotta (circa lo 0,8%), mentre il riscaldamento a 350°C sotto vuoto provoca una diminuzione di peso più netta (circa il 5,2%). Se si ammette che i gas adsorbiti sul carbone si allontanano già a temperatura ambiente, il calo di peso osservato a temperature elevate si può ragionevolmente attribuire al desorbimento dei gas adsorbiti direttamente sulla superficie della silice–allumina.

I vari campioni da noi esaminati presentano anche uno spettro *epr* molto allargato (da 2000 a 400 gauss circa) e di struttura complessa, legato alla presenza di impurezze paramagnetiche. La quantità totale di queste deve però essere piuttosto piccola, data la ridotta intensità degli assorbimenti misurati.

In conclusione il fenomeno di *epr* osservato da C. Poole per i catalizzatori a base di silice–allumina usati in reazioni di cracking è confermato anche su catalizzatori analoghi utilizzati in reazioni di sintesi di basi piridiche da aldeidi ed ammoniaca. Si ha ragione di ritenere dai dati rilevati con queste nostre prime esperienze che il tipo di reazione catalizzata ha una influenza sul fenomeno (differenza tra produzione di α e γ e produzione di β picoline).

Crediamo che l'argomento nel nostro caso sia di particolare interesse onde indagare se e come la presenza di radicali liberi che vengono a formarsi alla superficie del catalizzatore possa avere influenza sul meccanismo e sul

decorso delle reazioni studiate. Si deve ricordare che nel reattore industriale questi tipi di reazioni si stabilizzano nel loro decorso chimico solo dopo alcune ore dall'inizio del funzionamento. Resta a vedere se i radicali liberi formati nel frattempo abbiano o non abbiano rilevanza. Contiamo perciò di ritornare su questo argomento.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] D. J. E. INGRAM, *Free radicals as studied by electron spin resonance*, « Butterworths Sci. Publ. », London 1958, pp. 207 e sg.
- [2] C. P. POOLE, E. N. DICARLO, C. S. NOBLE, J. F. ITZEL e H. H. TOBIN, « Jour. Cat. », 4, 518 (1965).