

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI  
**RENDICONTI**

---

GIOVANNI FARNÈ, NICOLA PERNICONE

**Sulla natura dei centri acidi superficiali di un  
catalizzatore di ossidazione del metanolo**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 44 (1968), n.4, p. 560–565.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1968\\_8\\_44\\_4\\_560\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_44_4_560_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.** — *Sulla natura dei centri acidi superficiali di un catalizzatore di ossidazione del metanolo* (\*). Nota di GIOVANNI FARNÈ e NICOLA PERNICONE, presentata (\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — An infrared spectroscopic study was carried out on a  $\text{MoO}_3\text{—Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  catalyst. From the bands observed, water was shown to be molecularly adsorbed at room temperature. After heating at  $100^\circ\text{C}$ , water is desorbed, and absorption bands typical of H-bonded hydroxyls were observed. The intensity of these bands decreases by further heating; at  $400^\circ\text{C}$  no band detected at all in the ranges  $2500\text{—}4000\text{ cm}^{-1}$  and  $1500\text{—}1800\text{ cm}^{-1}$ .

After adsorption of ammonia at room temperature a broad band at  $1140\text{ cm}^{-1}$  appears, which was attributed to the vibration of ammonia interacting with adsorbed water. This band disappears by simple evacuation. On catalyst heated at  $100^\circ\text{C}$  and  $250^\circ\text{C}$ , after ammonia adsorption we have observed bands typical of the ammonia adsorbed on Lewis acid sites. On the catalyst heated at  $100^\circ\text{C}$  evidence was also obtained for the presence of Bronsted acid sites. It was concluded that, at temperatures around  $250^\circ\text{C}$ , the surface acidity of the catalyst mostly arises from Lewis sites, which probably are anionic vacancies formed by dehydroxylation, as occurs in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

In una precedente ricerca [1] è stata posta in evidenza una correlazione tra acidità superficiale e attività catalitica sull'ossidazione del metanolo per catalizzatori a base di  $\text{MoO}_3$  e  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Nella presente Nota si riportano i primi risultati di una ricerca volta a definire più esattamente la natura di questi centri acidi; tale definizione appare di fondamentale importanza per una più approfondita conoscenza del meccanismo della reazione.

Come tecnica di indagine si è scelta la spettrometria IR, già ampiamente utilizzata per ricerche di questo tipo su altri catalizzatori [2]. Si è anzitutto indagato sulla presenza e sulla natura di ossidrili superficiali in funzione della temperatura di trattamento del catalizzatore; successivamente è stato studiato l'adsorbimento di  $\text{NH}_3$ , nell'intervallo di frequenze  $1000\text{—}1700\text{ cm}^{-1}$ . Al contrario di quanto avviene per catalizzatori a base di  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ , il catalizzatore da noi studiato non presenta apprezzabile assorbimento IR nell'intervallo  $1000\text{—}1300\text{ cm}^{-1}$ ; ciò permette lo studio della vibrazione di deformazione simmetrica  $\nu_2$  delle molecole di  $\text{NH}_3$  la cui frequenza è assai sensibile a variazioni nella coordinazione della base [3].

(\*) Genova - Centro Studi di Chimica Applicata del Consiglio Nazionale delle Ricerche presso la Facoltà di Ingegneria - diretto dal prof. G. B. Bonino. Novara - Istituto di Ricerche G. Donegani - diretto dal prof. U. Colombo.

(\*\*) Nella seduta del 20 aprile 1968.

## PARTE SPERIMENTALE.

Il catalizzatore a base di  $\text{MoO}_3$  e  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  è stato preparato secondo quanto riportato da Kolovertnov *et al.* [4].

Le usuali tecniche di preparazione dei campioni per l'esame IR, quali la deposizione del catalizzatore polverizzato su una lastrina di salgemma, o la compressione in dischi ad elevate pressioni, hanno rivelato, almeno per ora, inconvenienti diversi, riferibili soprattutto all'eccessiva diffusione delle polveri alle più alte frequenze e alla opacità dei dischi agli spessori ottenibili. Per queste ragioni si è preferito adottare, con opportune modifiche, un metodo già descritto in letteratura da Hair e Chapman [5] e consistente nell'impastare il catalizzatore in polvere con fluorolube o nuyol a seconda che si esamini la zona spettrale compresa tra 4000 e 1330 o 1330 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  rispettivamente. In particolare per ottenere lo spettro dell'adsorbente si è evacuato il campione alle temperature di interesse nella cella da noi altrove descritta [6], lasciandolo poi raffreddare sotto vuoto fino a temperatura ambiente; per lo studio dell'adsorbimento di  $\text{NH}_3$ , a questo punto si introduce  $\text{NH}_3$  ad una pressione di 50 mm; dopo 1/2 h si evacua nuovamente. In entrambi i casi la cella viene quindi introdotta in una dry box dove, in atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ), il campione di catalizzatore viene estratto e macinato, secondo le tecniche descritte in letteratura [7], con fluorolube o nujol; l'impasto ottenuto, posto tra due lamelle di cloruro di sodio, viene infine sottoposto all'analisi spettroscopica.

Gli spettri sono stati registrati con uno spettrografo Perkin-Elmer 21 a reticolo, equipaggiato con amplificatore della scala delle ordinate.

## RISULTATI E DISCUSSIONE.

In fig. 1, *a*, *b*, *c*) sono riportati gli spettri, ottenuti tra 4000 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ , di campioni di catalizzatore trattati mezz'ora rispettivamente a 25, 100, 250°C, evacuando a  $10^{-2}$  torr.

È possibile rilevare in fig. 1 *a*) una intensa componente a 1625  $\text{cm}^{-1}$ , e un complesso insieme di bande compreso tra 3510 e 3180  $\text{cm}^{-1}$ ; già il riscaldamento a 100°C elimina tuttavia dallo spettro la banda a 1625  $\text{cm}^{-1}$  conducendo contemporaneamente ad una modifica nella struttura della banda a più alta frequenza, che risulta ora meno intensa e col massimo spostato a 3200  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 1 *b*). Questa banda scompare dallo spettro del campione evacuato a 250°C, lasciando una debole componente a 3280  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 1 *c*) eliminabile definitivamente per evacuazione di mezz'ora a 400°C.

In base alla letteratura [2] e ai nostri precedenti studi ultrarossi [8], appare possibile attribuire la componente a 1625  $\text{cm}^{-1}$  dello spettro di fig. 1 *a*), alla vibrazione di deformazione  $\nu_2$  di molecole di acqua interagenti con la superficie del solido attraverso legami che appaiono relativamente deboli, in quanto l'evacuazione a 100°C risulta sufficiente ad eliminare dallo spettro

questa componente. La contemporanea variazione di intensità e struttura della complessa banda registrata intorno ai  $3 \mu$  (fig. 1, *a, b*,) può essere riferita, in accordo con la precedente attribuzione, alla eliminazione delle componenti dovute alle vibrazioni di valenza  $\nu_1$  e  $\nu_3$  delle molecole di acqua adsorbite, le cui frequenze cadono appunto tra  $3600$  e  $3200 \text{ cm}^{-1}$  circa. La banda a

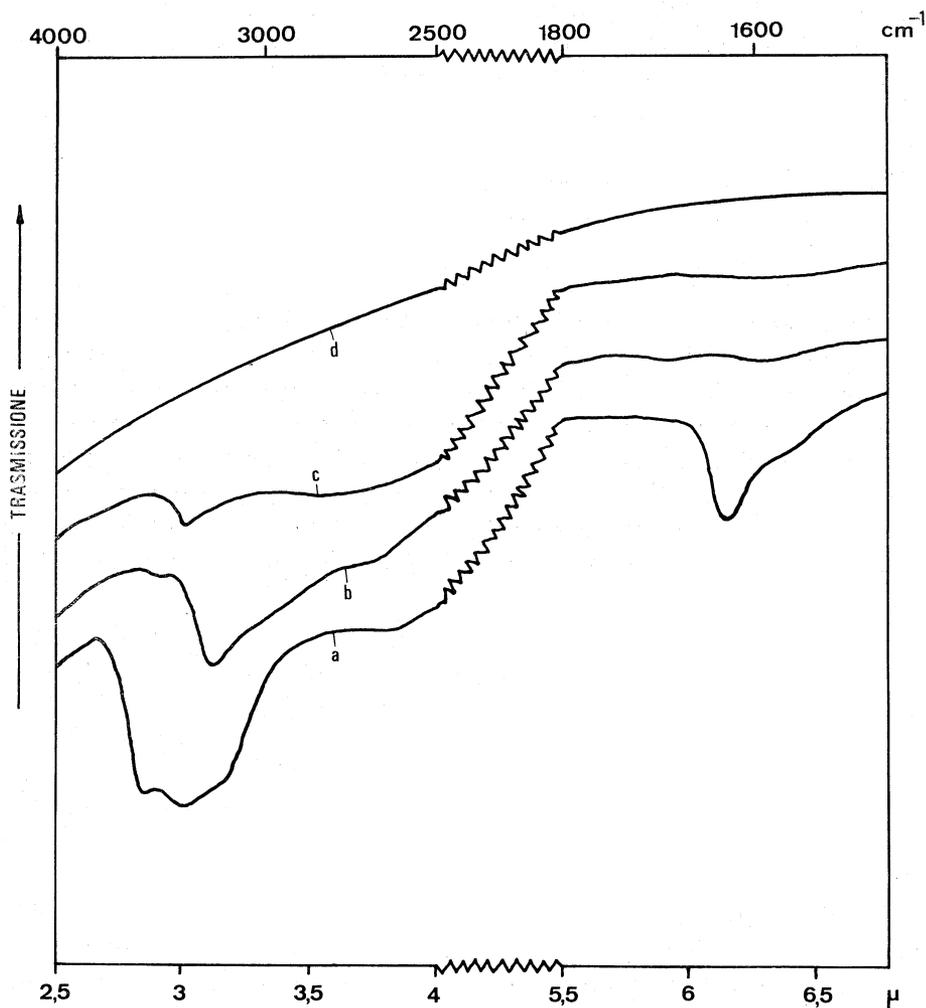
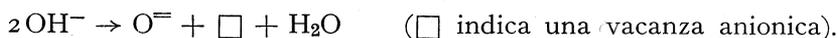


Fig. 1. - Spettri u.r. di campioni di  $\text{MoO}_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  evacuati a  $10^{-2}$  torr e  $25^\circ \text{C}$  (*a*),  $100^\circ \text{C}$  (*b*),  $250^\circ \text{C}$  (*c*),  $400^\circ \text{C}$  (*d*).

$3200 \text{ cm}^{-1}$  che permane sullo spettro anche dopo evacuazione a  $100^\circ \text{C}$ , non può tuttavia essere attribuita a molecole d'acqua indissociata (come mostra l'assenza della caratteristica componente a  $1625 \text{ cm}^{-1}$ ), ma deve piuttosto essere riferita, anche in analogia con quanto osservato per vari ossidi (cfr. ad esempio [2]), alla vibrazione di valenza  $\nu_{\text{OH}}$  di gruppi ossidrilici superficiali. La frequenza relativamente bassa della vibrazione di valenza  $\nu_{\text{OH}}$

(3200  $\text{cm}^{-1}$ ) indica peraltro l'esistenza di forti interazioni per legami ad idrogeno tra i gruppi ossidrilici del catalizzatore; queste interazioni giustificano la facilità di deidrossilazione termica del catalizzatore, in quanto ossidrili tra loro vicini ed interagenti possono più facilmente condensare con formazione di acqua [9]. È interessante osservare a questo proposito che al procedere della disidratazione (250°C, fig. 1 c), la componente ossidrilica tende a spostarsi verso le più alte frequenze (3380  $\text{cm}^{-1}$ ), probabilmente per effetto delle maggiori distanze che separano, dopo una parziale eliminazione di acqua, gli ossidrili residui. Un simile effetto è stato osservato anche nella disidratazione di numerosi ossidi [2, 9] per i quali ha condotto addirittura a registrare componenti (intorno a 3700  $\text{cm}^{-1}$ ) dovute ad ossidrili liberi; questi ultimi tuttavia non sembrano formarsi sul catalizzatore in esame, la cui superficie sarebbe pertanto caratterizzata, a temperature elevate, dalla presenza di ioni  $\text{O}^=$  e di vacanze anioniche formatesi nella seguente reazione di deidrossilazione:



Questo quadro appare confermato dalla reversibilità del fenomeno, giacché un campione disidratato a 400°C e lasciato quindi a contatto con vapor d'acqua alla pressione di 1–2 torr, rivela uno spettro qualitativamente analogo a quello di fig. 1 a, e, dopo evacuazione a 100°C e 250°C, di fig. 1 b, e 1 c; la tecnica di registrazione non permette però di precisare se la reversibilità sia anche quantitativa.

Successivamente allo scopo di indagare sulla natura dei centri acidi di questo catalizzatore abbiamo registrato gli spettri u.r. di ammoniaca adsorbita su campioni di catalizzatore termicamente trattati nel modo descritto; l'utilizzazione della ammoniaca come adsorbato è stata consigliata dal fatto, noto in letteratura [10], che lo spettro della base adsorbita è diverso a seconda che essa sia legata a centri acidi di Lewis (elettron-accettori) e di Bronsted (proton-donatori). I risultati ottenuti, limitati per ora alla zona tra 1700 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ , sono riportati in fig. 2 a, b, c. Essi mostrano che l'adsorbimento di ammoniaca su campione evacuato a 25°C, conduce alla formazione di una larga banda, con massimo a 1140  $\text{cm}^{-1}$  circa (fig. 2 a); l'aumento di frequenza di questa banda da 950  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_3$  gassosa) è da attribuire ad interazioni con molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbite in superficie. Infatti in soluzioni acquose il massimo della banda è a 1106  $\text{cm}^{-1}$  [11]. La larghezza della banda da noi osservata può essere dovuta ad un ampio spettro di energie di legame tra  $\text{H}_2\text{O}$  e superficie, che si riflette nell'energia di legame tra  $\text{H}_2\text{O}$  ed  $\text{NH}_3$ . La banda con massimo a 1620  $\text{cm}^{-1}$  è dovuta alla vibrazione  $\nu_4$  di  $\text{NH}_3$  e alla vibrazione  $\nu_2$  di  $\text{H}_2\text{O}$ . La larga banda con massimo a 1140  $\text{cm}^{-1}$  scompare per semplice evacuazione a  $10^{-2}$  torr, lasciando sullo spettro due deboli componenti a 1210 e 1250  $\text{cm}^{-1}$ , coincidenti con quelle registrabili, dopo adsorbimento della base e successiva evacuazione, sul campione trattato a 100°C (fig. 2 c); in quest'ultimo caso, tuttavia esse compaiono assai più nette ed intense. Sul

campione attivato a 250°C le due componenti risultano di intensità immutata seppure leggermente spostate verso le più alte frequenze (fig. 2 *c*).

Esse sono da attribuire [12] a  $\text{NH}_3$ , coordinata, mediante legame dativo, a centri acidi di Lewis la cui forza acida appare comunque inferiore a quella rilevabile per catalizzatori  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$  [12]. Questa attribuzione è confermata dalla presenza della banda a  $1600\text{ cm}^{-1}$  [10, 12]. Nello spettro del campione trattato a 100°C (fig. 2 *b*) appare inoltre una banda a  $1445\text{ cm}^{-1}$ , che sulla base degli studi eseguiti su catalizzatori  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$  [10, 12], è

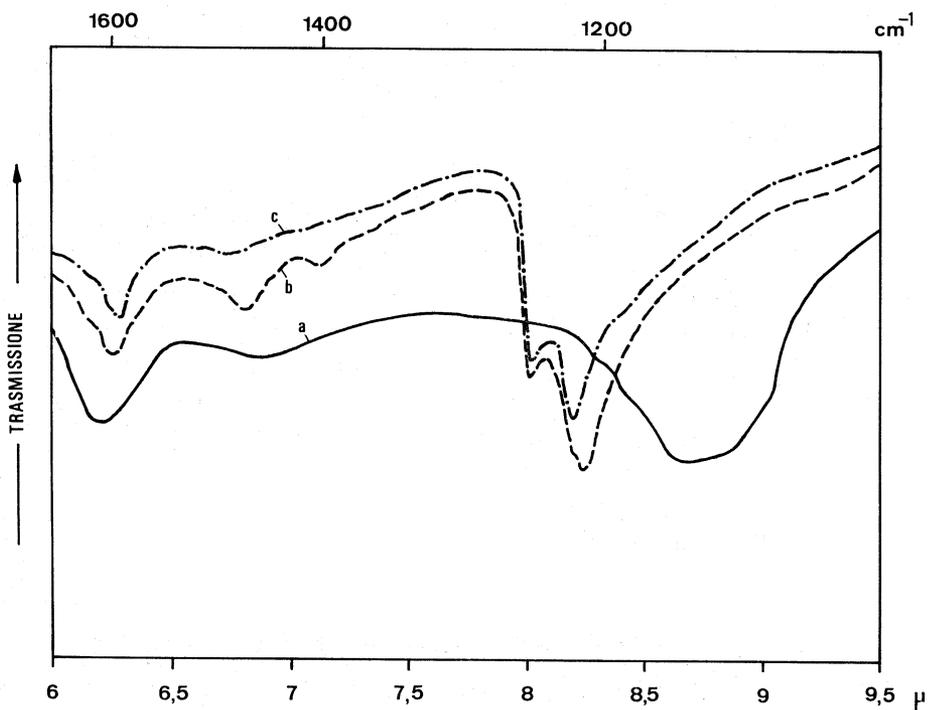


Fig. 2. - Spettri u.r. di  $\text{NH}_3$  adsorbita su campioni di  $\text{MoO}_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  evacuati a  $10^{-2}$  torr e 25°C (*a*), 100°C (*b*), 250°C (*c*). Le condizioni sperimentali sono indicate nel testo.

da attribuire alla presenza di ioni ammonio superficiali. A tali ioni può essere anche attribuita [13] la più debole componente a  $1410\text{ cm}^{-1}$ . Queste bande sono pressoché scomparse dallo spettro del campione trattato a 250°C (fig. 2 *c*). Sembra quindi lecito ritenere che gli ossidrili superficiali, presenti su campioni trattati a temperatura moderata (fig. 1 *b*) abbiano carattere acido, e si comportino come centri acidi di Bronsted. Questi centri sarebbero però eliminati per riscaldamento a temperature elevate.

Possiamo quindi concludere che, per temperature intorno ai 250°C, l'acidità del catalizzatore a base di  $\text{MoO}_3$  e  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  è dovuta essenzial-

mente a centri di Lewis, probabilmente costituiti da vacanze anioniche formatesi nel corso della deidrossilazione, analogamente a quanto avviene ad esempio per  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [9].

Ringraziamo vivamente il prof. G. B. Bonino, Direttore del Centro Studi di Chimica Applicata presso la Facoltà di Ingegneria di Genova, per il costante interessamento prestato al seguente lavoro. Ringraziamo pure il prof. U. Colombo, Direttore dell'Istituto di Ricerche G. Donegani, per l'attenzione con cui ha seguito le esperienze.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] N. PERNICONE, G. LIBERTI e L. ERSINI, Lavoro presentato al 4° Congresso di Catalisi, Mosca 1968.
- [2] L. H. LITTLE, *Infrared Spectra of adsorbed Molecules*, Academic Press, London, New York 1966.
- [3] K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York 1963.
- [4] G. D. KOLOVERTNOV, G. K. BORESKOV *et al.*, « Kinetika i Kataliz », 6, 1052 (1965).
- [5] M. L. HAIR e I. D. CHAPMAN, « J. Phys. Chem. », 69, 3949 (1965).
- [6] G. FABBRI e G. FARNÈ, « Ann. Chim. », 56, 717 (1966).
- [7] W. J. POTTS, *Chemical Infrared Spectroscopy*, Vol. I, Techniques, John Wiley & Sons, New York 1963.
- [8] G. FARNÈ e RUBINO, « Ann. Chim. », 58, 77 (1968).
- [9] J. B. PERI, « J. Phys. Chem. », 69, 220 (1965).
- [10] J. E. MAPES e R. P. EISCHENS, « J. Phys. Chem. », 58, 1059 (1954); cfr. pure « Adv. Catalysis », 10, 27 (1958).
- [11] J. CORSET, P. N. HUONG e LASCOMBE, « J. Chim. Phys. », 64, 1707 (1967).
- [12] M. VAN TONGELEN, « J. Catalysis », 5, 535 (1966).
- [13] J. J. FRIPIAT, A. LÉONARD e J. B. UYTTERHOEVEN, « J. Phys. Chem. », 69, 3274 (1965).