
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIOVANNI FARNÈ, NICOLA PERNICONE, FRANCESCO BRAGGIO

Sulla natura dei centri acidi superficiali di un catalizzatore di ossidazione del metanolo. Nota II. Caratteristiche acide di MoO_3 e $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 45 (1968), n.5, p. 373–377.
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_45_5_373_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 II. Caratteristiche acide di MoO_3 e $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.* Nota di GIOVANNI FARNÈ, NICOLA PERNICONE e FRANCESCO BRAGGIO, presentata (*) dal Socio G. B. BONINO (**).

SUMMARY. — An infrared spectroscopic study was carried out on pure MoO_3 and $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. The behavior of MoO_3 with respect to dehydration and ammonia adsorption is strictly similar to that of the mixed catalyst $\text{MoO}_3\text{—Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. On the contrary, neither hydroxyls nor adsorption of ammonia were detected on $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. These results confirm previously reported data on the surface acidity of these compounds.

In una precedente Nota [1] sono stati riportati i risultati di uno studio infrarosso sulla natura dei centri acidi di un catalizzatore di ossidazione del metanolo, costituito da una miscela di MoO_3 e $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Ci è sembrato interessante svolgere un'indagine dello stesso tipo separatamente sui due componenti della miscela e confrontare i risultati con quelli ottenuti nelle stesse condizioni sul catalizzatore misto, al fine di ricavare informazioni sulla specifica funzione dei due componenti nel meccanismo di catalisi.

Questa ricerca si ricollega anche al problema della determinazione del componente attivo del catalizzatore misto, problema già affrontato anche da ricercatori russi e cecoslovacchi. Boreskov, *et al.* [2] sono pervenuti alla conclusione che il componente attivo è $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$; a loro volta Jiru *et al.* [3] hanno avanzato l'ipotesi che i centri attivi del catalizzatore siano costituiti dagli ioni Fe^{+++} . D'altra parte una certa evidenza sperimentale è stata riportata da Pernicone, *et al.* [4] contro l'ipotesi del molibdato ferrico puro come componente attivo, e recentemente gli stessi ricercatori sovietici [5] hanno riconosciuto che è necessaria la presenza di un eccesso di Mo rispetto allo stechiometrico di $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ per avere un catalizzatore attivo.

PARTE SPERIMENTALE.

I vari campioni esaminati sono stati preparati nel modo seguente:

a) MoO_3 . È stata preparata riscaldando a 300°C un'anidride molibdica idrata ottenuta per evaporazione di una soluzione di acido molibdico; quest'ultima è stata preparata percolando una soluzione di Na_2MoO_4 attra-

(*) Nella seduta del 19 novembre 1968.

(**) Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. (Istituto di Scienze Chimiche della facoltà di Ingegneria dell'Università di Genova) diretto dal prof. G. B. Bonino - Laboratorio di Ricerche G. Donegani (Novara) diretto dal prof. U. Colombo.

verso una colonna di resine Kastel C-300. La purezza della MoO_3 ottenuta è stata verificata mediante analisi ai raggi X e spettrografica.

b) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. È stato preparato allontanando la MoO_3 per sublimazione dal catalizzatore misto, mediante riscaldamento a 700°C . La purezza è stata verificata come per MoO_3 .

c) Catalizzatore misto. È stato preparato secondo quanto riportato da Kolovertnov, *et al.* [2].

La tecnica di preparazione del campione è stata descritta in una precedente Nota [1].

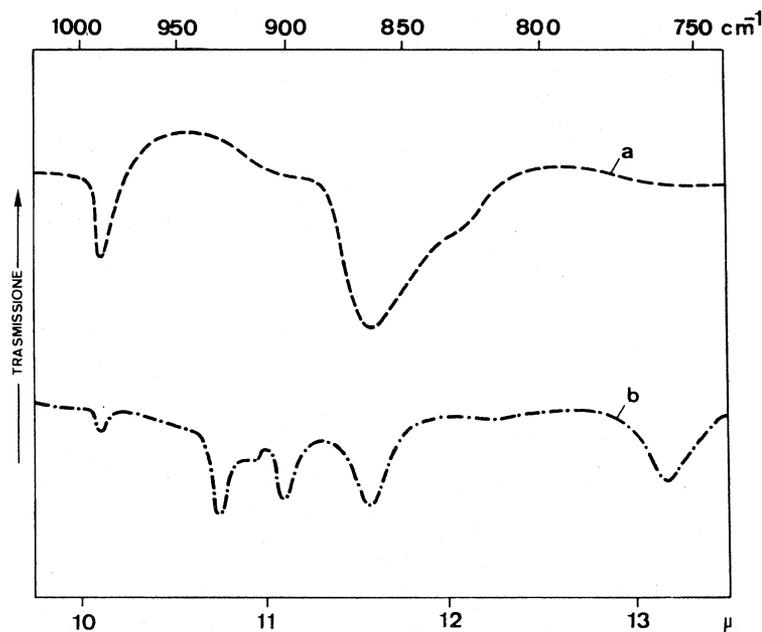


Fig. 1. - Spettro u.r. di anidride molibdica evacuata due ore a 300°C e 10^{-3} torr.; *b)* Spettro u.r. del deposito formatosi sulle finestre della cella (mantenute a temperatura ambiente) durante l'evacuazione.

Ogni campione è stato lasciato per 6 ore a contatto con NH_3 a 600 torr. Sono stati quindi registrati gli spettri infrarossi dei campioni così trattati, a temperatura ambiente e dopo vari trattamenti termici, dopo evacuazione a 10^{-3} torr.

Gli spettri sono stati registrati con uno spettrografo Perkin-Elmer 21 a reticolo, equipaggiato con amplificatore della scala delle ordinate. È da notare che nel corso dei trattamenti termici nella cella IR può aversi, a lungo andare, la formazione di un sottile deposito di MoO_3 anidra e idrata sulle finestre della cella.

In fig. 1 *b* è riportato lo spettro di questo deposito da 750 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} , confrontato con quello di MoO_3 (fig. 1 *a*); le bande a 939, 912, 895, 760 cm^{-1} sono dovute a $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ [6].

RISULTATI E DISCUSSIONE.

La MoO_3 presenta, nell'intervallo di frequenze $1500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, in funzione della temperatura di trattamento, spettri del tutto analoghi a quelli già riportati per il catalizzatore misto [1]. Anche in questo caso essi rivelano la presenza in superficie, a temperatura ambiente, di molecole di acqua debolmente adsorbite. L'evacuazione a 100°C elimina queste molecole, permettendo di osservare bande tipiche di gruppi OH interagenti fra loro per mezzo

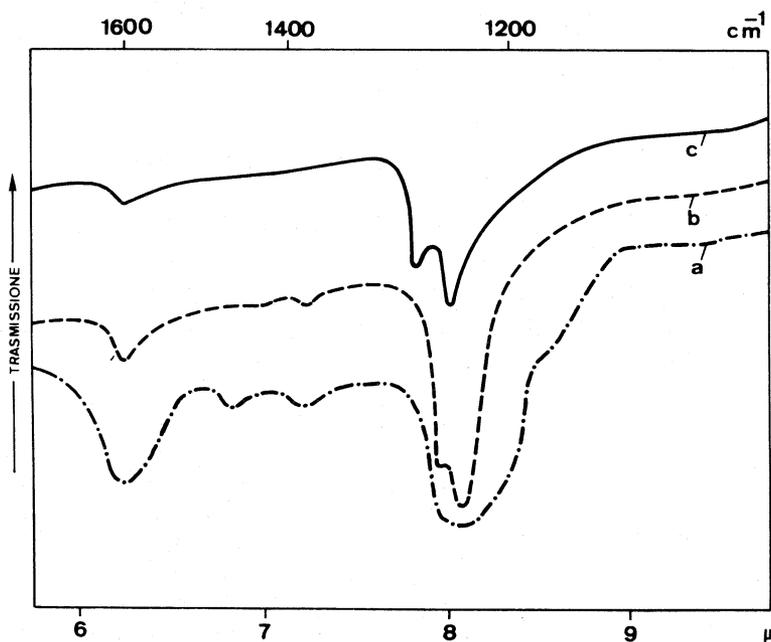


Fig. 2. - Spettri u.r. di NH_3 assorbita su campioni di MoO_3 evacuati a 10^{-3} torr. e a 300°C ; gli spettri sono stati registrati a 10^{-3} torr. e 25°C (a), 100°C (b), 150°C (c).

di legami H. La concentrazione di questi gruppi OH diminuisce al crescere della temperatura di trattamento e parallelamente diminuiscono le interazioni tramite legami H. Il processo di disidratazione superficiale risulta reversibile. Le prove eseguite su $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ non hanno invece permesso di evidenziare in alcun modo gruppi OH superficiali, ma solo la presenza, a temperatura ambiente, di molecole di acqua debolmente adsorbite.

I risultati relativi all'adsorbimento di NH_3 su MoO_3 , previamente evacuata a 300°C , sono riportati in fig. 2 a, b, c. La banda a due componenti nell'intorno di 1250 cm^{-1} è da attribuire [7] a NH_3 , coordinata, mediante legame dativo, a centri acidi di Lewis; quest'attribuzione è confermata dalla presenza della banda a 1600 cm^{-1} [8].

La banda diminuisce di intensità e si sposta verso frequenze più elevate al crescere della temperatura di evacuazione, evidenziando in tal modo l'esistenza di uno spettro di forza acida dei centri di Lewis.

Nel campione evacuato a temperatura ambiente (fig. 2 *a*) sono inoltre rilevabili due deboli bande intorno a 1400 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} , che possono essere attribuite a ioni NH_4^+ [8, 9]; pertanto i gruppi OH superficiali si comporterebbero, almeno in parte, come centri acidi di Bronsted. Per evacuazione del campione a 250°C si ha completa sparizione di tutte le bande, nell'intervallo di frequenza riportato in fig. 2.

Per un confronto col catalizzatore misto non abbiamo ritenuto sufficienti i dati sull'adsorbimento di NH_3 , per altro già indicativi, della Nota precedente [1], in quanto ottenuti con una procedura sperimentale leggermente diversa. La ripetizione delle prove con la procedura descritta nella presente Nota ha portato a risultati coincidenti con quelli ottenuti con MoO_3 , a parte una minore intensità delle bande.

Nel caso invece di $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ non è stata rilevata alcuna banda dovuta a NH_3 adsorbita.

Questi risultati confermano quanto precedentemente riportato [4] a proposito dell'acidità del catalizzatore misto e dei suoi componenti. Infatti $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ non dà luogo alla forma acida degli indicatori di Hammett; inoltre l'acidità, determinata attraverso titolazioni con *n*-butilammina, di MoO_3 è superiore a quella del catalizzatore misto.

Se si ammette, come appare probabile [10, 11], che nelle condizioni di reazione il chemiassorbimento del metanolo avvenga per coordinazione a centri acidi di Lewis, la stretta analogia di comportamento nei riguardi del chemiassorbimento di NH_3 fra il catalizzatore misto e MoO_3 non sembra confermare la vedute di Jiru, *et al.* [3] sui centri attivi del catalizzatore. Ulteriori analogie di comportamento sono state riscontrate [12] tra il catalizzatore misto e MoO_3 , il che indurrebbe a ritenere che il ruolo svolto dal Mo possa essere più importante di quello svolto dal Fe nell'ossidazione del metanolo. È da notare a questo proposito che Boreskov ha riportato [13] che la velocità di scambio isotopico dell'ossigeno è praticamente la stessa per MoO_3 e $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

I dati qui riportati non possono comunque esaurire il problema della importanza relativa e del ruolo esercitato dai singoli componenti del catalizzatore misto $\text{MoO}_3\text{—Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Le esperienze descritte in questa Nota ci portano però a programmare nuove ricerche (termogravimetriche ed E.S.R.) atte a dare ulteriori chiarimenti sui rapporti fra proprietà chimiche e meccanismo cinetico-chimico innescato dal catalizzatore in esame. Per tanto abbiamo ritenuto utile riferire sul lavoro già compiuto in attesa di ritornare presto su questo argomento.

Gli A.A. ringraziano il prof. G. B. Bonino per i mezzi messi a disposizione e per le proficue discussioni in merito.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. FARNÈ e N. PERNICONE, « Rend. Accad. Naz. Lincei », ser. VIII, 44, 146 (1968).
- [2] G. K. BORESKOV *et al.*, « Kinetika i Kataliz », 7, 144 (1966).
- [3] P. JIRU *et al.*, *Symposium on Mechanism and Kinetics of Complex Catalytic Reactions*, paper No. 19, Moscow 1968.
- [4] N. PERNICONE, G. LIBERTI e L. ERSINI, 4th Intern. Congress on Catalysis, paper No. 21, Moscow 1968.
- [5] V. I. POPOV, 4th Intern. Congress on Catalysis. Discussion on paper No. 21, Moscow 1968.
- [6] H. L. KRAUSS e W. HUBER, « Chem. Ber. », 94, 2864 (1961).
- [7] M. VAN TONGELEN, « J. Catalysis », 5, 535 (1966).
- [8] J. E. MAPES e R. P. EISCHENS, « J. Phys. Chem. », 58, 1059 (1954).
- [9] J. J. FRIPIAT, A. LEONARD e J. B. UYTTERHOEVEN, « J. Phys. Chem. », 69, 3274 (1965).
- [10] N. PERNICONE, F. LAZZERIN e G. LANZAVECCHIA, « J. Catalysis », 10, 83 (1968).
- [11] N. PERNICONE, F. LAZZERIN, G. LIBERTI e G. LANZAVECCHIA, Dati non pubblicati.
- [12] N. PERNICONE, *Symposium on Mechanism and Kinetics of Complex Catalytic Reactions*. Discussion on paper No. 19, Moscow 1968.
- [13] G. K. BORESKOV, « Disc. Faraday Soc. », 41, 263 (1966).