
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

FRANCESCO GESMUNDO, NICOLA PERNICONE,
PIERFRANCESCO ROSSI

Studio epr di un catalizzatore di ossidazione del metanolo a base di molibdato di cromo

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 46 (1969), n.4, p. 436–440.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1969_8_46_4_436_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. — *Studio epr di un catalizzatore di ossidazione del metanolo a base di molibdato di cromo*^(*). Nota di FRANCESCO GESMUNDO, NICOLA PERNICONE^(**) e PIERFRANCESCO ROSSI, presentata^(***) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — We studied by electron spin resonance the changes of a chromic molybdate catalyst during its treatment with nitrogen saturated with methanol, and the subsequent reaction with oxygen. The results show that the catalyst undergoes a reduction-oxidation process involving the chromic as well as the molybdic ions.

In una nota precedente [1] abbiamo riportato i risultati di uno studio *epr* di un catalizzatore a base di molibdato ferrico durante la sua riduzione con metanolo. Nel corso del processo è stata rilevata la comparsa di ioni Fe^{++} e Mo^{+5} . In precedenza era stata svolta una ricerca [2] sull'attività catalitica di miscele $\text{MoO}_3\text{—Me}_2(\text{MoO}_4)_3$ nella ossidazione del metanolo, ed era risultato che le miscele a base di $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ sono solo di poco meno attive di quelle a base di $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Abbiamo quindi ritenuto opportuno estendere l'indagine *epr* al molibdato di cromo, allo scopo di chiarire possibilmente il ruolo svolto dai cationi trivalenti nel meccanismo della reazione catalitica. Si è inoltre esaminato il comportamento dei due catalizzatori durante la riossidazione con ossigeno dei campioni ridotti.

PARTE SPERIMENTALE.

a) Preparazione dei campioni.

$\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ è stato preparato riscaldando a 700°C in aria una miscela di Cr_2O_3 e MoO_3 (prodotti RP Carlo Erba) in quantità stechiometriche. Il prodotto, esaminato ai raggi X, è risultato essere $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ praticamente puro. Non è stato invece possibile preparare un campione di $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ puro supportato su silice; infatti la precipitazione del molibdato di cromo dà luogo ad un composto idrato amorfo con rapporto molare $\text{Mo/Cr} = 1$ [3]. Pertanto con la successiva decomposizione termica si ottiene una miscela $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ in rapporto molare 2 : 1. Onde evitare la presenza di Cr_2O_3 , che avrebbe potuto ostacolare l'interpretazione dei risultati, abbiamo preferito

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto Policattedra per le Scienze Chimiche della Facoltà di Ingegneria dell'Università di Genova. Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R., diretto dal prof. G. B. Bonino.

(**) Istituto di Ricerche «G. Donegani», Novara, diretto dal prof. U. Colombo.

(***) Nella seduta del 19 aprile 1969.

eseguire l'impregnazione della silice (Aerosil 200 Degussa) con una soluzione del composto $(\text{NH}_4)_3\text{CrMo}_6\text{O}_{21} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$; in tal modo, dopo trattamento a 450°C in corrente di ossigeno, si è ottenuta una miscela di $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\sim 3\%$) e MoO_3 ($\sim 6\%$) su silice. Analoga preparazione è stata condotta usando $(\text{NH}_4)_3\text{Fe Mo}_6\text{O}_{21} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, a scopo di confronto.

b) *Riduzione e riossidazione dei campioni.*

Sono state eseguite direttamente nella cella per le misure *epr*, modificata come rappresentato in fig. 1, introducendo l'azoto saturato di metanolo a temperatura ambiente o l'ossigeno mediante

un capillare che arrivava sul fondo della cella.

Si realizza così un sistema di reazione a letto fluido assai efficace. La temperatura alla quale sono stati eseguiti i trattamenti era di circa 270°C . Il flusso di gas era di circa 0,6 l/h.

c) *Registrazione degli spettri epr.*

Gli spettri *epr* sono stati registrati a temperatura ambiente con uno spettrometro Varian mod. V - 4502 - 12, dotato di un magnete di 9 pollici, operante in banda X con una modulazione di 100 kHz. I valori di g sono stati ottenuti per confronto con DPPH cristallino.

RISULTATI E DISCUSSIONE.

Il molibdato di cromo puro presenta uno spettro *epr* molto intenso, costituito da un assorbimento unico e simmetrico, largo circa 370 gauss e centrato a un valore di $g = 1,98$, dovuto agli ioni Cr^{+++} . Come nel caso del molibdato ferrico, la riduzione con metanolo non produce alcuna modificazione dello spettro *epr*, in quanto probabilmente interessa solo lo strato superficiale, che costituisce una frazione trascurabile della massa del composto (superficie specifica intorno a $1 \text{ m}^2/\text{gr}$).

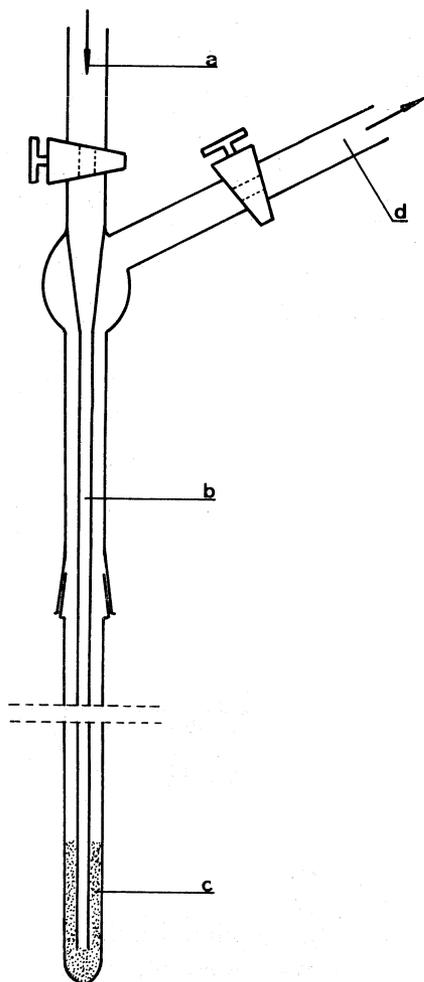


Fig. 1. - Cella usata per la reazione e la misura *epr* - a) entrata gas, b) capillare, c) campione, d) uscita gas.

Allo scopo di rendere il più elevato possibile il rapporto superficie/volume del catalizzatore, si è preparato, nel modo precedentemente descritto, un

campione supportato su silice a grande superficie specifica (circa $200 \text{ m}^2/\text{gr}$). Esso presenta un segnale *epr* identico a quello del composto puro e inoltre un segnale di intensità assai minore, largo solo 16 gauss e con $g = 1,975$, che, sulla base di quanto riportato in letteratura [4] per ossidi di cromo supportati su silice o allumina, attribuiamo a ioni Cr^{+5} .

La formazione di questi ioni Cr^{+5} sembra dovuta al modo di preparazione del campione, e precisamente al riscaldamento in corrente di ossigeno, dato che essi mancano nel molibdato di cromo puro.

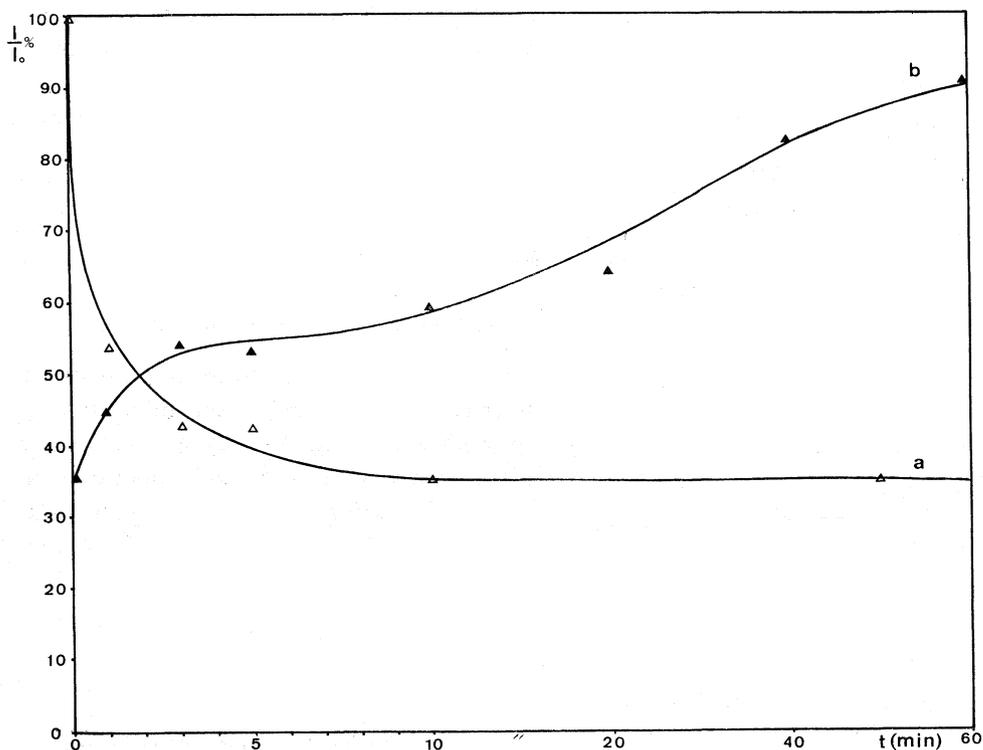


Fig. 2. - Intensità relativa del segnale *epr* del Cr^{+3} in funzione del tempo di reazione (I_0 = intensità del campione non trattato, I = intensità del campione trattato per un tempo t)
- Curva a: riduzione con CH_3OH - Curva b: ossidazione con O_2 .

La riduzione del campione supportato provoca sensibili cambiamenti nello spettro *epr*. Il segnale dovuto agli ioni Cr^{+5} scompare molto rapidamente, e l'intensità del segnale degli ioni Cr^{+++} si riduce notevolmente in breve tempo, rimanendo poi stazionaria (fig. 2 a). Nel campione analogo con Fe al posto di Cr si nota una progressiva diminuzione d'intensità del segnale dovuto agli ioni Fe^{+++} , fino a raggiungere un valore stazionario. Riteniamo probabile, in analogia a quanto già osservato per il molibdato ferrico [1], che la diminuzione di intensità del segnale *epr* degli ioni Cr^{+++} sia da attribuire

a una riduzione a ioni Cr^{++} , non rivelabili mediante lo spettro *epr* a temperatura ambiente [5]. La riduzione da Cr^{+++} a Cr^{++} è stata anche osservata su ossido di cromo supportato su silice o allumina, in seguito a riscaldamento in atmosfera di H_2 o CO [6].

Durante la riduzione del nostro campione compare inoltre un segnale *epr* stretto e abbastanza intenso, con un valore di $g = 1,95$ circa ⁽¹⁾ che attribuiamo a ioni Mo^{+5} provenienti dalla riduzione di MoO_3 , come già osservato da Masson e Nechtschein [7].

Per accertare l'eventuale presenza di ioni Mo^{+5} derivanti dal molibdato di cromo, abbiamo eliminato la MoO_3 presente nel campione supportato mediante trattamento con una soluzione di ammoniaca. Durante la riduzione con metanolo del campione così ottenuto si osserva un segnale *epr* con $g = 1,978$. Questo segnale, nettamente spostato rispetto a quello osservato sui campioni di MoO_3 ridotta, è da attribuire a ioni Mo^{+5} provenienti dal molibdato di cromo. È da notare che in questi campioni privi di MoO_3 la diminuzione di intensità del segnale *epr* degli ioni Cr^{+++} in seguito a riduzione è nettamente inferiore a quella dei campioni originari. Ciò farebbe pensare a un effetto promotore di MoO_3 nella ossidazione del metanolo da parte di $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$; è da notare a questo proposito che, nel caso del molibdato di ferro, la presenza di Mo in eccesso rispetto allo stechiometrico è necessaria per avere un catalizzatore attivo [2].

Abbiamo successivamente studiato la riossidazione del campione costituito da $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ e MoO_3 su silice e ridotto con metanolo, riscaldandolo in corrente di ossigeno alla stessa temperatura usata per la riduzione. La riossidazione provoca la rapida scomparsa del segnale degli ioni Mo^{+5} e un graduale aumento di intensità del segnale degli ioni Cr^{+++} (fig. 2 b).

Analogo comportamento si osserva nel campione contenente Fe^{+++} al posto di Cr^{+++} . Il processo di riossidazione del metallo trivalente è più lento di quello di riduzione, ma dopo un tempo abbastanza lungo l'intensità del segnale ritorna ad un valore molto vicino a quello iniziale se la riduzione non è stata troppo spinta. La trasformazione subita dal catalizzatore è quindi reversibile ed è legata alla reattività dell'ossigeno superficiale.

Sia il molibdeno che il metallo trivalente risultano interessati al processo ossido-riduttivo, per quanto non si possa stabilire, sulla base dei risultati ottenuti, quale dei due svolga un ruolo preponderante nelle condizioni stazionarie di ossidazione del metanolo.

Ringraziamo vivamente i prof.ri G. B. Bonino e U. Colombo per le discussioni sull'argomento e per i mezzi messi a disposizione.

(1) Il valore riportato in (1) non è corretto.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] F. GESMUNDO, V. LORENZELLI, A. PASSERONE, P. F. ROSSI e N. PERNICONE, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 45, 100 (1968).
- [2] N. PERNICONE, G. LIBERTI e L. ERSINI, Lavoro presentato al IV Congresso Internazionale di Catalisi, Mosca 1968.
- [3] N. PERNICONE e G. LIBERTI. Dati non pubblicati.
- [4] L. L. VAN REIJEN e P. COSSEE, « Disc. Faraday Soc. » 41, 277 (1966).
- [5] B. R. MC GARVEY in « Transition Metal Chemistry », vol. 3, p. 90, Dekker Inc., New York 1966.
- [6] L. L. VAN REIJEN, W. M. H. SACTLER, P. COSSEE e D. M. BROUWER, *Proceedings of the 3rd International Congress on Catalysis*, vol. 2, p. 829, North Holland Pub. Co., Amsterdam 1965.
- [7] J. MASSON e J. NECHTSCHHEIN, « Bull. Soc. Chim. », N° 10, 3933 (1968).