

Ricerche mediante A.T.D. e raggi X su catalizzatori a base di silice-allumina di tipo commerciale e di tipo attivato (*)

Riassunto: L'A.T.D. eseguita su catalizzatori a base di silice-allumina attivati con ZnF_2 ha posto in evidenza un picco esotermico alla temperatura di circa $940^\circ C$. Successive ricerche roentgenografiche eseguite su campioni riscaldati a varie temperature hanno permesso di attribuire tale effetto esotermico alla formazione dell'aluminato di zinco confermando inoltre la instabilità termica dell'attivante.

Résumé: L'A.T.D. qu'on a exécuté sur des catalyseurs à base de silice-alumine activés avec du ZnF_2 a relevé un pic exothermique à la température de $940^\circ C$ environ. Des successives recherches aux rayons X sur échantillons réchauffés à diverses températures ont permis d'attribuer cet effet exothermique à la formation de l'aluminato de zinc et ont confirmé de plus l'instabilité thermique de l'activant.

Summary: D.T.A. investigations on activated (ZnF_2) silica-alumina catalysts have shown an exothermic peak at about $940^\circ C$. This effect, in accordance with X-Ray examination results, on samples heated at different temperatures, may be related to zinc aluminate formation. This behaviour shows too thermal instability of the zinc fluoride.

PREMESSA.

In una precedente nota (1) si è riferito su una serie di prove di A.T.D. fino a $800^\circ C$ effettuate su catalizzatori a base di silice-allumina di tipo sia commerciale che diversamente attivato. È parso opportuno mediante A.T.D. ed analisi roentgenografica indagare ulteriormente sul comportamento termico dei catalizzatori attivati esplorando anche il campo di temperature compreso fra 800 e $1050^\circ C$ allo scopo di individuare l'effetto dell'attivante sulle trasformazioni chimico-fisiche che il sistema silice-allumina presenta a circa $1000^\circ C$.

(*) Memoria presentata dall'Accademico GIOVANNI BATTISTA BONINO.

Le ricerche, i cui risultati sono riportati in questa nota, sono state effettuate su catalizzatori a base di silice-allumina attivati con ZnF_2 (*), catalizzatori che presentano un notevole interesse per il loro impiego in impianti per la sintesi di alchil-piridine e dei quali è già stato oggetto di ricerca presso questo Istituto lo studio dell'isteresi volumetrica (**).

PARTE SPERIMENTALE

I catalizzatori studiati mediante A.T.D. ed analisi roentgenografica sono indicati nella Tabella n. 1 nella quale è riportata anche l'area superficiale specifica B.E.T. Essi sono di tipo polverulento ed i loro campioni sono stati prelevati per le prove di A.T.D. in quantità di 500 mg ciascuno con granulometria compresa tra gli stacci UNI 0,1-0,07.

TABELLA 1

Catalizzatore	Tipo	Area superficiale specifica B.E.T. m ² /g
S ₁	Commerciale Al ₂ O ₃ 13% - SiO ₂ 87%	592
S ₂	Attivato con 5% ZnF ₂	457
S ₃	Attivato con 10% ZnF ₂	221

Per l'A.T.D. è stato utilizzato un forno Netzsch capace di operare fino alla temperatura di 1300 °C in connessione con apparecchiature di controllo e di registrazione Leeds e Northrup.

Tutte le prove sono state eseguite con gradiente di temperatura di 10 °C/minuto ed il riscaldamento è stato spinto fino a 1050 °C.

Come sostanza di riferimento è stata usata allumina pura previamente calcinata a 1450 °C per quattro ore.

L'analisi roentgenografica è stata eseguita mediante generatore Seifert Iso-debyeflex III A, camera a polveri Debye-Scherrer e diffrattometro (**) utilizzando la radiazione K α del rame con potenziali di accelerazione ed intensità di 40 KV

(*) Brevetto F. DORETTI e C. MELLI (9).

(**) Si ringrazia il Prof. F. SAVIOLI per aver messo a disposizione l'apparecchiatura diffrattometrica.

e 20 mA, per le misure di diffrazione con la camera a polveri, e di 32 KV e 16 mA per le misure con il diffrattometro.

I risultati ottenuti dalle prove di A.T.D. sono riassunti nella Figura 1 e sono limitati al campo di temperatura compreso fra 700 e 1050°C, in quanto le curve termodifferenziali fino a 800°C sono già state discusse nella precitata nota (1).

La curva termodifferenziale del catalizzatore S₁ presenta, con massimo a 980°C circa, il picco esotermico dovuto alle trasformazioni chimico-fisiche caratteristiche del sistema binario silice-allumina sul quale numerose sono le notizie reperibili in Letteratura, fra le quali (4, 5, 6, 7).

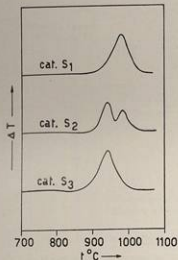


Fig. 1. - Curve termodifferenziali dei catalizzatori S₁, S₂, S₃.

Nel termogramma del catalizzatore S₂, attivato con il 5% in peso di ZnF₂, sono evidenti e ben distinti, fra 900 e 1000°C, due picchi esotermici con massimo rispettivamente a 940°C ed a 980°C. Inoltre quest'ultimo, caratteristico del sistema silice-allumina, appare notevolmente attenuato rispetto a quello ottenuto con il catalizzatore S₁. Infine l'A.T.D. del catalizzatore S₂, attivato con il 10% in peso di ZnF₂, rileva unicamente la trasformazione esotermica individuata dal picco con massimo a 940°C, mentre non pone in evidenza quella successiva a 980°C.

Allo scopo di indagare su questo effetto esotermico a 940°C, proprio dei catalizzatori attivati, si è eseguita l'analisi roentgenografica sui campioni del catalizzatore S₂ prelevati dopo l'A.T.D. fino a 800°C e dopo A.T.D. fino a 1050°C, non-

ché sul catalizzatore S_2 dopo A.T.D. fino a 1050°C . Si è usata sia la tecnica delle camere a polveri che quella del diffrattometro. Nella presente nota sono riportati unicamente i risultati ottenuti al diffrattometro perché di più facile riproduzione tipografica e di più immediato significato.

Dalla Figura 2, si può notare come il catalizzatore S_2 dopo A.T.D. fino alla temperatura di 800°C non dia luogo ad evidenti effetti di diffrazione dei raggi X, fornendo, praticamente, un diffrattogramma tipico di una sostanza amorfa.

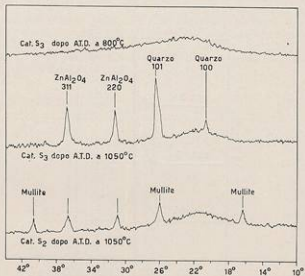


Fig. 2. - Diffrattogrammi dei catalizzatori S_3 ed S_2 dopo A.T.D. alle temperature specificate.

Dallo stesso catalizzatore, dopo A.T.D. fino a 1050°C , si ottiene un diffrattogramma in cui appaiono evidenti i picchi di diffrazione caratteristici del quarzo e dell'alluminato di zinco. Infine il catalizzatore S_2 dopo A.T.D. fino a 1050°C presenta distinguibili, su un fondo piuttosto alto, i picchi della mullite e dell'alluminato di zinco.

Per meglio evidenziare gli effetti di diffrazione i catalizzatori S_1 , S_2 ed S_3 sono stati sottoposti a prolungato riscaldamento alla temperatura di 1300°C . I rispettivi diffrattogrammi ottenuti sono riportati in Figura 3, limitatamente all'intervallo 2θ dello spettro dove appaiono i riflessi più intensi.

Il loro esame mostra come tali spettri non abbiano subito modificazioni sostanziali rispetto a quelli ottenuti con gli stessi campioni riscaldati alla tempera-

tura di 1050 °C. Il prolungato riscaldamento alla temperatura di 1300 °C ha unicamente portato ad una diminuzione della fase amorfa e alla trasformazione della silice in cristobalite. Nel diffrattogramma del catalizzatore S_1 appaiono i picchi della cristobalite e della mullite, mentre in quello del catalizzatore S_2 sono evidenti i picchi della mullite, della cristobalite e dell'alluminato di zinco. Si può inoltre notare come in quest'ultimo i picchi della mullite risultino meno intensi rispetto a quelli ottenuti con il catalizzatore S_1 .

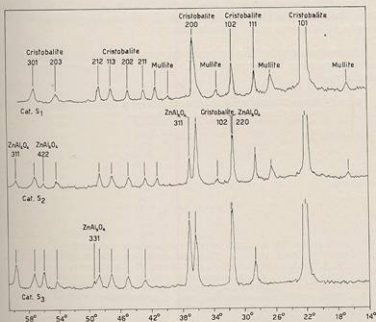


Fig. 3. - Diffrattogrammi dei catalizzatori S_1 , S_2 , S_3 dopo riscaldamento a 1300 °C.

Infine lo spettro del catalizzatore S_2 , nel quale attivante ed allumina sono presenti in quantità quasi equimolare, presenta solo i picchi della cristobalite e dell'alluminato di zinco (quest'ultimi più intensi di quelli relativi al catalizzatore S_1) mentre non vengono rilevati i picchi della mullite.

Le prove di A.T.D. hanno dunque posto in rilievo come l'attivante promuova nel catalizzatore a base di silice-allumina una trasformazione esotermica alla temperatura di circa 940 °C, trasformazione che con l'aumentare della percentuale in

peso dell'attivante stesso sostituisce gradualmente quella caratteristica del sistema silice-allumina.

L'indagine roentgenografica ha permesso poi di individuare nei campioni prelevati dopo riscaldamento alla temperatura di 1050°C la presenza di alluminato di zinco, mentre nessun effetto di diffrazione dovuto a tale sostanza è rilevabile nei campioni riscaldati a temperatura inferiore a 900°C. Appare quindi verosimile attribuire l'effetto esotermico che si manifesta nei catalizzatori attivati alla temperatura di circa 940°C alla formazione di alluminato di zinco.

Questi risultati confermano inoltre l'instabilità termica dell'attivante e la reazione piroidrolitica che porta alla formazione di ZnO in accordo con i risultati delle ricerche già effettuate presso questo Istituto (*).

Ringraziamo il Chiarissimo Professore GIOVANNI BATTISTA BONINO per i mezzi messi a disposizione nella presente ricerca e per il benevolo interessamento ad essa manifestato.

Genova - Istituto Policattedra per le Scienze Chimiche della Facoltà di Ingegneria (Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R.) diretto dal Prof. G.B. BONINO.

Settembre 1969.

BIBLIOGRAFIA

- (*) F. GAMBARD: Atti della Accademia Ligure di Scienze e Lettere, **23** (1966).
- (*) F. DONETTI e C. MERLI (Montecatini) Domanda brev. italiano 11.786/63 del 6-6-1963 - *Estensivi*: Belgio 648.910, dep. 5-6-1964; Francia 1.396.796, dep. 28-5-1964.
- (*) G. FERRAILOLO, C. MERLI e A. REVERBERI: *Ann. Chim.*, **57**, 240-249 (1967).
- (*) T. J. GRAY: *Jour. Phys. Chem.*, **61**, 1341-1343, (1957).
- (*) R. R. WEST e T. J. GRAY: *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 132-136 (1958).
- (*) A. MEISEL e P. STREUBEL: *Chem. Techn.*, **14**, (12), 745-748 (1962).
- (*) A. G. OELAD, T. H. MILLIKEN Jr., e G. A. MILLS: *Advances in catalysis*, vol. III - Academic Press, Inc., Publishers N.Y., 1951, p. 199-247.
- (*) G. FARNÈ, E. RUBINO: *Ann. Chim.*, **58**, 497-510 (1968).