

Ricerche a mezzo di A.T.G. ed A.T.D. in atmosfera inerte su catalizzatori a base di silice-allumina "cokizzati" durante reazioni di sintesi organiche^(*)

Riassunto: Ricerche mediante A.T.G. e A.T.D. effettuate in atmosfera inerte su catalizzatori a base di silice allumina «cokizzati» durante reazioni di sintesi organiche hanno permesso di individuare due temperature critiche di volatilizzazione o di pirolisi. Queste due temperature indicherebbero l'esistenza di due forme di «coke», oppure che la pirolisi avvenga in due stadi successivi al secondo dei quali competerebbe una più elevata energia di attivazione.

Résumé: Des recherches par A.T.G. et A.T.D. qu'on a réalisées en une atmosphère inerte sur des catalyseurs à base de silice-alumine «cokisés» pendant quelques réactions de synthèses organiques ont permis d'individualiser deux températures critiques de volatilisation ou de pyrolysis. On pense que ces températures indiquent ou l'existence de deux formes de «coke» ou bien qu'on réalise la pyrolysis en deux stades successifs dont le second aurait une plus grande énergie d'activation.

Summary: Researches made by T.G.A. and D.T.A. in inert atmosphere on silica-alumina catalysts differently coked during organic reaction have shown two critical volatilization or pyrolysis temperatures. These temperatures would prove the presence of two types of carbonaceous deposits or the happening of two successive stages of pyrolysis of different activation energy.

La natura del deposito carbonioso ed il meccanismo della sua formazione sui catalizzatori a base di silice allumina durante il loro impiego nelle sintesi organiche e nel cracking del petrolio, sono oggetto di ricerche da parte di numerosi Autori fra i quali (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10); tali ricerche hanno essenzialmente il comune scopo di ottimizzare il processo di rigenerazione dei catalizzatori, processo che incide notevolmente sul costo di esercizio degli impianti.

In una precedente nota (11) sono stati esaminati, a mezzo di A.T.D. in atmosfera statica (aria), alcuni campioni di catalizzatori utilizzati nella sintesi di basi piridiche da acetaldeide ed ammoniaca. I risultati allora conseguiti hanno posto in evidenza come, per tenori in deposito carbonioso superiori al 5%, fra 750 e 980 °C si verificò, nelle predette condizioni operative, un ampio effetto endotermico dovuto alla pirolisi di quella parte del deposito stesso non ancora ossidata. Inoltre i

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

risultati di prove in isoterma avrebbero confermato l'ipotesi, già formulata in letteratura (7), (8), dell'esistenza di due forme di deposito carbonioso una delle quali di più difficile rimozione.

Nella presente nota vengono riportati i risultati di prove su catalizzatori di silice allumina attivati con ZnF_2 (*) effettuate a mezzo di A.T.D. e di A.T.G. in elio; ciò allo scopo di indagare ulteriormente sulla complessa natura del coke, che si deposita sui catalizzatori durante il loro impiego nella sintesi di TCHITCHIBABIN (12).

PARTE SPERIMENTALE.

Le analisi termogravimetriche sono state eseguite a mezzo di una termobilancia Chevenard di costruzione Adamel a registrazione automatica su carta. Le condizioni sperimentali erano, in dettaglio, le seguenti:

- sensibilità del registratore: 1 mg = 0,64 mm;
- velocità di riscaldamento del forno: 1,25°C/minuto primo;
- quantità di catalizzatore usata in ogni esperienza: 0,5 g.

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 o Northrup. Tutte le prove sono state eseguite con gradiente di temperatura di 10°C/minuto ed il riscaldamento è stato spinto fino a circa 1100°C. Come sostanza di riferimento è stata usata allumina pura previamente calcinata a 1450°C per quattro ore. I campioni di catalizzatore, in quantità di 500 mg ciascuno, sono stati prelevati con granulometria compresa fra gli stacci UNI 0,1-0,07.

Nella Tabella I sono indicati, per ogni catalizzatore studiato, il tipo, la percentuale in peso di deposito carbonioso, i cicli operativi durante l'impiego in un impianto sperimentale e la superficie specifica B.E.T.

TABELLA I.

Tipo	% in peso del deposito carbonioso	cicli operativi	superficie specifica B.E.T. m ² /g
S ₄ Al ₂ O ₃ 13% - SiO ₂ 87% attivato con 5% ZnF ₂	4,5%	impiegato nel reattore per 340 h; rigenerato 8 volte	221
S ₆ Al ₂ O ₃ 13% - SiO ₂ 87% attivato con 5% ZnF ₂	6%	impiegato nel reattore per 200 h	228
S ₈ Al ₂ O ₃ 13% - SiO ₂ 87% attivato con 5% ZnF ₂	7-8%	impiegato nel reattore per 350 h; rigenerato 8 volte	193
S ₁₂ Al ₂ O ₃ 13% - SiO ₂ 87% attivato con 10% ZnF ₂	11%	impiegato nel reattore per 10 h; non rigenerato	186

(*) Brevetto F. DONETTI e C. MERLI (13).

RISULTATI E DISCUSSIONE.

Nelle Figure 1, 2, 3, 4, rispettivamente per i catalizzatori S_3 , S_6 , S_7 ed S_{12} , sono riportate le curve di A.T.G. con le relative curve derivate ottenute per via grafica e le curve termodifferenziali registrate operando in atmosfera inerte (elio).

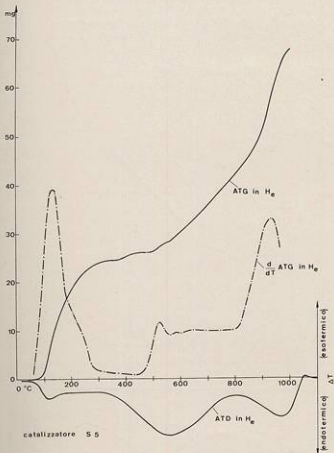


Fig. 1. - Curva termogravimetrica, sua derivata e curva termodifferenziale relative al catalizzatore S_5 .

Le curve termogravimetriche ottenute con i catalizzatori S_4 , S_6 ed S_8 mettono in evidenza che la perdita in peso avviene essenzialmente in tre distinti intervalli di temperatura. Ad una prima perdita in peso registrata fra 100 e 250°C circa, attribuibile all'allontanamento dell'acqua fisicamente adsorbita, fanno seguito due ulteriori perdite dovute verosimilmente alla pirolisi del « coke », chiaramente indi-

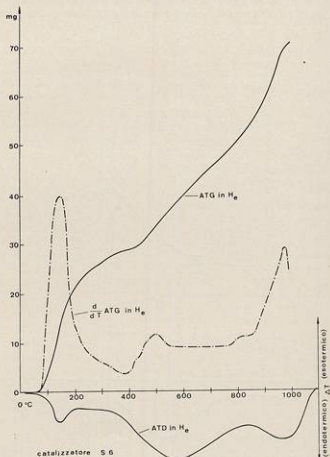


Fig. 2. - Curva termogravimetrica, sua derivata e curva termodifferenziale relative al catalizzatore S_6 .

cate dai massimi delle curve derivate in corrispondenza di circa 500°C e di circa 940°C.

I risultati delle prove di A.T.D., relativi agli stessi campioni di catalizzatore, sono in ottimo accordo con quanto rilevato dalle termogravimetrie. Infatti, dopo un picco endotermico compreso fra 100 e 250°C circa, si notano due effetti endo-

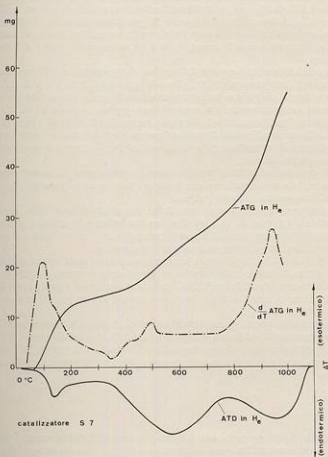


Fig. 3. - Curva termogravimetrica, sua derivata e curva termodifferenziale relative al catalizzatore S₇.

termici, il primo compreso fra 350 e 680 °C, il secondo fra 800 e 1050 °C circa i cui rispettivi massimi sono individuati a 550 e 980 °C.

La non perfetta corrispondenza delle temperature dei massimi delle curve derivate di A.T.G. e delle curve termodifferenziali è dovuto alla diversa velocità di riscaldamento realizzata nelle due tecniche sperimentali.

L'esame delle curve riportate nelle Figure 1, 2, 3, relative ai catalizzatori attivati con il 5% di ZnF_2 ed utilizzati nell'impianto sperimentale per un periodo di tempo relativamente lungo (cfr. Tabella I), permette quindi di individuare due temperature « critiche » nell'intorno delle quali si verificherebbero, in atmosfera inerte, più marcatamente fenomeni di volatilizzazione o di pirolisi del deposito carbonioso.

Un altro interessante aspetto dei risultati è rappresentato dal fatto che tutti i catalizzatori (compreso quindi l'S₁₂) dopo le prove sia di A.T.G. che di A.T.D. (in atmosfera inerte) risultavano completamente anneriti come prima delle esperienze.

Questo comportamento è in contrasto con quanto riportato da J. W. HALL e H. F. BASE (5); i loro risultati (ottenuti a mezzo di A.T.D. in elio) permettevano agli AA. di formulare l'ipotesi che sul catalizzatore e sul deposito carbonioso si adsorbisse ossigeno in percentuale tale da consentire l'ossidazione del deposito stesso anche in assenza di aria.

Nel caso dei catalizzatori presi in esame in questa nota, i risultati conseguiti portano per lo meno ad escludere che l'ossigeno sia presente in quantità tale da dar luogo ad una combustione del « coke ».

Particolarmente significativi sono infine i risultati ottenuti dalle esperienze effettuate sul catalizzatore S₁₂, catalizzatore che contiene la maggior percentuale in peso sia di attivante che di deposito carbonioso, e che, impiegato nel reattore per sole 10 ore, non è stato sottoposto a rigenerazione.

Si può infatti notare, particolarmente evidenziato dalla curva derivata di A.T.G., un netto effetto nell'intervallo di temperatura compreso fra 540 e 630 °C circa, effetto non rilevabile negli altri catalizzatori esaminati i quali, entro i limiti di temperatura in considerazione, forniscono una velocità di perdita in peso praticamente costante.

Lo studio di questo particolare effetto che attualmente, tenuto conto delle tecniche sperimentali utilizzate e delle caratteristiche del catalizzatore (14), (15), si potrebbe attribuire tanto al deposito carbonioso quanto alla natura del catalizzatore stesso, costituirà argomento di prossime ricerche attuate con altri mezzi di indagine.

CONCLUSIONI.

I risultati della presente ricerca hanno permesso di individuare per il deposito carbonioso accumulatosi sui catalizzatori a base di silice allumina attivati con il 5% di ZnF_2 ed utilizzati nel reattore sperimentale per la sintesi di TCHITCHIBABIN per un periodo compreso fra 200 e 340 h, due temperature critiche di volatilizzazione o di pirolisi.

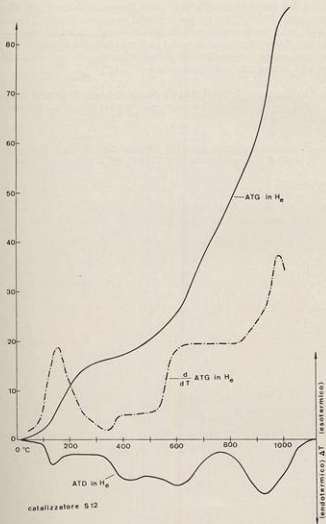


Fig. 4. - Curva termogravimetrica, sua derivata e curva termodifferenziale relative al catalizzatore S₁₂.

Queste due temperature indicherebbero o l'esistenza di due forme di « coke », come proposto in ⁽²⁾ e ⁽⁵⁾, oppure che la pirolisi avvenga in due stadi successivi al secondo dei quali competerebbe una più elevata energia di attivazione.

Più complessa è l'interpretazione dei risultati ottenuti con il catalizzatore S_{1,2} il cui comportamento è probabilmente dovuto, oltre che alle sue caratteristiche di impiego, alla natura del catalizzatore stesso.

Gli AA. ringraziano 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

- (1) G. M. PANCHENKOV e N. V. GOLOVANOV: Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. Tekh. Nauk., **10**, 1513 (1951).
- (2) T. V. RODE e A. A. BALANDIN: J. Gen. Chem. U.S.S.R., **28**, 2909 (1958).
- (3) R. G. HALDEMAN e M. C. BOTT: J. Phys. Chem., **63**, 489 (1959).
- (4) D. P. DOBYERIN e T. M. KLIRANOVA: Zhur. Fiz. Khim., **33**, 869 (1959).
- (5) J. W. HALL e H. P. RASE: Ind. Eng. Chem. Process Design Develop., **2**, 25 (1963).
- (6) P. B. WEISZ e R. D. GOODWIN: J. Catalysis, **2**, 397 (1963).
- (7) P. B. WEISZ e R. D. GOODWIN: J. Catalysis, **6**, 227 (1966).
- (8) P. F. MASSOTH: Ind. Eng. Chem. Process Design Develop., **6**, 200 (1967).
- (9) Y. OZAWA e K. B. BISCHOFF: Ind. Eng. Chem. Process Design Develop., **7**, 67 (1968).
- (10) K. E. OLSON, D. LUSZ e N. R. AMUNDSON: Ind. Eng. Chem. Process Design Develop., **7**, 90 (1968).
- (11) F. GAMBARO: Atti dell'Accademia Ligure di Scienze e Lettere, **24** (1967).
- (12) F. DONETTI, C. MERLI (Montecatini) - Domanda brev. italiano 11.786/63 del 6-6-1963 - *Estensioni*: Belgio 648.910, dep. 5-6-1964, Francia 1.396.790, dep. 28-5-1964.
- (13) A. TCHITCHERBIN: Bull. Soc. Chim., **4**, 1826 (1937).
- (14) G. FERRAILOLO, C. MERLI e A. REVERBERI: Ann. Chim., **57**, 240 (1967).
- (15) G. FERRAILOLO, F. DONETTI e A. PELOSO: Ann. Chim., **57**, 250 (1967).