

FRANCESCO GESMUNDO, ALBERTO PASSERONE
e PIER FRANCESCO ROSSI

Studio epr di processi ossido-riduttivi su ossidi di elementi di transizione usati come catalizzatori di ossidazione del metanolo (*)

Riassunto: Abbiamo studiato mediante risonanza di spin elettronico le modificazioni di ossidi di elementi di transizione usati come catalizzatori di ossidazione del metanolo a formaldeide. I risultati indicano che nel processo intervengono gli atomi di ossigeno del catalizzatore, il quale è sottoposto durante il processo catalitico a una riduzione da parte del metanolo e a una successiva riossidazione da parte dell'ossigeno molecolare. L'uso della risonanza di spin permette di rivelare la formazione di specie ridotte e di seguire la loro evoluzione nel tempo in funzione del trattamento subito dal catalizzatore.

Résumé: On a étudié par résonance de spin électronique les modifications de certains oxydes d'éléments de transition employés comme catalyseurs d'oxydation du méthane à formaldéhyde. Les résultats obtenus indiquent que dans le processus interviennent les atomes d'oxygène du catalyseur, qui est soumis pendant la réaction catalytique à une réduction par le méthanol et à une subséquente réoxydation par l'oxygène moléculaire. La résonance de spin électronique permet de déceler la formation d'espèces réduites et de suivre leur évolution dans le temps en fonction du traitement du catalyseur.

Summary: We studied by electron spin resonance the modifications of some oxides of transition metal ions used as catalysts for the oxidation of methanol to formaldehyde. The results show that the oxygen atoms of the catalyst take part in the process, the catalyst being reduced by methanol during the reaction, and then reoxidized by molecular oxygen. Electron spin resonance allows to reveal the reduced species formed and to study their evolution with time in function of the catalyst treatment.

In precedenti note (1, 2) abbiamo studiato per mezzo della risonanza paramagnetica elettronica le trasformazioni subite da catalizzatori per l'ossidazione del metanolo a formaldeide a base di molibdati di ferro e di cromo nel corso della reazione con metanolo in corrente di azoto e del successivo trattamento con ossigeno. I risultati ottenuti mostravano che i catalizzatori sono ridotti dal metanolo e rios-

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

sidati dall'ossigeno gassoso, mettendo in evidenza la partecipazione dell'ossigeno reticolare del catalizzatore al processo di ossidazione del metanolo.

In questo lavoro riportiamo i risultati ottenuti per la stessa reazione su alcuni ossidi di elementi di transizione dotati in vario grado di attività catalitica e selettività per l'ossidazione del metanolo a formaldeide (²).

PARTE SPERIMENTALE.

a) Preparazione dei campioni.

Le anidridi cromica, molibdica e vanadica erano di provenienza commerciale (RP C. ERRA). I depositi su silice sono stati ottenuti da soluzioni acquose di anidride cromica, di molibdato di ammonio e di vanadato di ammonio. I sali di ammonio sono stati decomposti per riscaldamento a 500 °C.

Mn_2O_3 è stato ottenuto per decomposizione di $MnCO_3$ a 700 °C all'aria.

b) Riduzione e ossidazione dei campioni.

Sono state eseguite direttamente nella cella per le misure epr, modificata come rappresentato in Fig. 1, introducendo l'azoto saturato di metanolo o l'ossigeno mediante un capillare che arriva sul fondo della cella. Si ottiene così un sistema di reazione a letto fluido assai efficace. La temperatura di reazione era di circa 280 °C, ottenuta introducendo il tubo di misura in un forno verticale a temperatura controllata. Il flusso di gas era di circa 1 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 da 9 pollici, operante in banda X con una modulazione di 100 Kc. I valori di g sono stati ottenuti per confronto con DPPH cristallino.

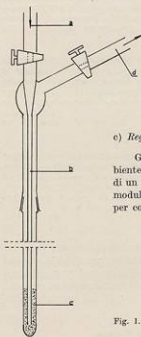


Fig. 1. - Cella usata per la reazione e le misure epr - a) entrata gas, b) capillare, c) campione, d) uscita gas.

DISCUSSIONE.

Processi di ossidazione catalitica di vari composti su anidride vanadica sono stati studiati con differenti tecniche chimico-fisiche (^{4, 5}) per stabilire se l'ossidazione avvenga con l'intervento dell'ossigeno reticolare del catalizzatore secondo un meccanismo che prevede una riduzione iniziale del catalizzatore seguita da una riossidazione ad opera dell'ossigeno gassoso. I risultati ottenuti dagli Autori citati confermano questa ipotesi.

Lo studio da noi condotto dell'ossidazione del metanolo su anidride vanadica ed altri ossidi di elementi di transizione usando come mezzo di indagine la risonanza di spin elettronico conferma pienamente la validità di questo meccanismo. Esso infatti ci ha permesso di mettere in evidenza l'esistenza di specie ridotte nei catalizzatori trattati con metanolo in assenza di ossigeno. Inoltre si è potuta seguire l'evoluzione nel tempo delle varie specie paramagnetiche presenti in funzione delle condizioni di trattamento.

Riportiamo separatamente i risultati per i diversi composti esaminati.

1) Anidride cromica.

Gli ossidi di cromo depositati su silice, allumina e silice-allumina presentano un notevole interesse per la loro attività catalitica in reazioni di idrogenazione e di polimerizzazione. Essi sono stati studiati per mezzo degli spettri epr da diversi Autori (⁶⁻¹⁰) che hanno messo in evidenza segnali epr dovuti a ioni Cr^{+3} e Cr^{+2} , mentre non sono stati rivelati segnali dovuti a ioni Cr^{+4} , per quanto sia stata proposta la loro esistenza come stato intermedio tra Cr^{+3} e Cr^{+4} (^{9, 11}). I campioni studiati sono stati preparati per impregnazione di silice ad elevato sviluppo superficiale (200 m²/gr) con una soluzione acquosa di anidride cromica ed essiccazione a 100 °C. Essi presentano uno spettro epr costituito da un segnale largo circa 300 gauss, simmetrico con un valore di $g = 1,99$, caratteristico degli ioni Cr^{+3} dell'ossido Cr_2O_3 (^{6, 7}) e da un segnale molto più stretto con un g uguale a circa 1,97 attribuito dagli Autori citati a Cr^{+4} .

In particolare I. L. VAN REIJEN e P. COSSEE (⁸) hanno mostrato che lo ione Cr^{+4} su supporto di silice o di allumina può esistere in due tipi di coordinazione, una tetraedrica il cui spettro è misurabile solo a — 253 °C e l'altra a piramide quadrata che dà un segnale visibile a temperatura ambiente. Inoltre la forma del segnale ed i valori di g sono molto influenzati dalla presenza di sostanze adsorbite.

La presenza dei segnali dovuti agli ioni Cr^{+3} e Cr^{+4} nei campioni di Cr_2O_3 su silice non trattati è dovuta a una limitata decomposizione dell'anidride instabile al riscaldamento (¹²).

Per trattamento con metanolo in corrente di azoto a 280 °C lo spettro epr dell'anidride cromica su silice subisce un netto cambiamento. Il segnale dovuto agli ioni Cr^{+3} scompare quasi immediatamente (circa 1' di reazione), mentre aumenta rapidamente di intensità quello degli ioni Cr^{+2} . L'intensità del segnale non si stabilizza però al valore massimo raggiunto nella riduzione, ma ad uno inferiore (circa

il 70% del massimo). Ciò potrebbe essere dovuto ad una parziale riduzione di ioni Cr^{+3} a Cr^{+2} , già osservato in casi analoghi, sebbene in condizioni di riduzione più spinta (7, 10).

L'attività catalitica di Cr_2O_3 per l'ossidazione del metanolo (3) suggerisce la possibilità di una riduzione degli ioni presenti in superficie, secondo il meccanismo già ricordato e da noi messo in evidenza sui molibdati di ferro e di cromo (1, 2) e sugli altri ossidi considerati di seguito.

Occorre però tener presente che nelle condizioni di funzionamento del catalizzatore durante il processo catalitico l'alimentazione è costituita da una miscela di ossigeno e metanolo, ed è quindi molto meno riducente di quella da noi usata. In questa situazione è possibile che il cromo sia parzialmente ossidato a Cr^{+4} , e che il processo di ossido-riduzione del catalizzatore avvenga tra i gradi di ossidazione 3 e 4 del cromo, e non tra Cr^{+2} e Cr^{+3} .

L'ossidazione dei campioni ridotti produce una graduale diminuzione di intensità del segnale dovuto agli ioni Cr^{+3} , che tende a scomparire per tempi di reazione lunghi, mentre compare il segnale degli ioni Cr^{+5} che mantiene un'intensità approssimativamente costante.

La relativa facilità del Cr^{+3} ad ossidarsi per trattamento con ossigeno puro induce a ritenere possibile la presenza di Cr^{+4} a contatto della miscela metanolo-ossigeno.

Il segnale epr del Cr^{+5} misurato in presenza di vapor d'acqua presenta la forma caratteristica di un g anisotropo a due valori. Questi determinati secondo il metodo di KNEUBÜHL (12) risultano essere $g_0 = 1,951$ e $g_1 = 1,978$.

2) Anidride molibdica.

L'anidride molibdica pura ridotta parzialmente per riscaldamento sotto vuoto ad alta temperatura è stata studiata per via epr: un segnale visibile solo a bassa temperatura è stato attribuito allo ione Mo^{+5} (14). L'anidride molibdica depositata su vari supporti ad alta superficie specifica e ridotta con idrogeno a 450 °C è stata studiata da altri Autori (15). Essi trovano a temperatura ambiente un segnale asimmetrico con $g = 1,95$ di intensità variabile a seconda delle condizioni sperimentali, che attribuiscono a ioni Mo^{+5} , ma non riscontrano il segnale sulla MoO_3 pura trattata nelle stesse condizioni. Ciò viene attribuito ad una azione stabilizzante del supporto sulla formazione degli ioni Mo^{+5} .

Abbiamo studiato la riduzione con metanolo della anidride molibdica sia pura che depositata al 5% su silice con una superficie di 200 m^2/g . La reazione con metanolo provoca la comparsa di un segnale asimmetrico misurabile a temperatura ambiente; a differenza da quanto trovato da J. MASSON e Coll. (15), il segnale nelle nostre condizioni compare sia sul composto puro che su quello disperso su silice.

Il segnale misurato a temperatura ambiente è più nettamente asimmetrico di quello già riportato (15) e presenta la forma caratteristica dovuta a un g a simmetria assiale. I due valori principali di g, determinati secondo KNEUBÜHL (12), risultano $g_0 = 1,880$ e $g_1 = 1,954$ per la anidride pura e $g_0 = 1,891$ e $g_1 = 1,951$ per quella dispersa su silice.

Il segnale misurato a bassa temperatura (circa -180°C) assume un aspetto molto complesso, mostrando la presenza contemporanea di vari segnali sovrapposti, che sono probabilmente da attribuire a ioni Mo^{+5} in varie forme di coordinazione, alcune delle quali rivelabili solo a basse temperature. Questo comportamento è già stato messo in evidenza per ioni Cr^{+3} (8) ma non per ioni Mo^{+5} .

La intensità del segnale degli ioni Mo^{+5} durante la riduzione raggiunge rapidamente un valore che si mantiene circa costante per un trattamento prolungato. Sembra pertanto che la specie Mo^{+5} sia stabile nelle condizioni di riduzione da noi utilizzate, e non si converta in forme a grado di ossidazione inferiore. Il riscaldamento in corrente di ossigeno alla stessa temperatura porta alla scomparsa del segnale epr: la riossidazione a MoO_3 sembra completa.

3) Anidride vanadica.

La anidride vanadica depositata su silice e su allumina e ridotta per riscaldamento sotto vuoto è stata studiata per via epr (9). Uno spettro epr di V_2O_5 pura ed in miscela con MoO_3 attribuito a ioni V^{+4} è stato riportato da K. TAKAMA e Coll. (10).

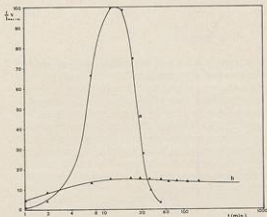
La anidride vanadica è stata da noi studiata sia allo stato puro che dispersa al 2% su silice. I composti prima della riduzione non presentano alcun segnale epr. Per trattamento con metanolo compare nella anidride vanadica pura un segnale simmetrico privo di struttura iperfine, analogo a quello già riportato in letteratura (11): la larghezza è di circa 200 gauss ed il valore di g è 1,97.

La intensità del segnale varia in funzione del tempo di riduzione nelle condizioni sperimentali da noi utilizzate come mostrato in Fig. 2 (curva a). Ad un aumento iniziale segue, col proseguimento della riduzione, una diminuzione dell'intensità del segnale fino a zero. Riteniamo che ciò sia dovuto al fatto che gli ioni V^{+4} che si formano in un primo tempo si trasformano poi, per trattamento prolungato, in ioni V^{+3} non rivelabili a temperatura ambiente. Contemporaneamente il catalizzatore assume il colore nero caratteristico degli ossidi inferiori di vanadio.

Per riduzione dei campioni dispersi su silice compare uno spettro epr che presenta, a differenza di quanto si osserva sul composto puro, una struttura iperfine dovuta all'interazione con il momento magnetico nucleare del vanadio.

Essa è già stata messa in evidenza da L. L. VAN RELJEN e Coll. (4) che hanno riscontrato la presenza di due segnali, uno isotropo che si ottiene sotto vuoto e viene attribuito a gruppi $(\text{VO}_2)^{-4}$ a struttura tetraedrica e uno anisotropo a simmetria assiale dovuto allo ione vanadilo in coordinazione a piramide quadrata che si ottiene trattando con acqua la anidride ridotta. Lo spettro da noi ottenuto presenta una risoluzione limitata, per cui non è possibile una sua assegnazione alle due specie.

Per ossidazione del campione di anidride pura ridotta si nota nei primi 15 minuti di trattamento un aumento di intensità del segnale dovuto agli ioni V^{+4} fino a un valore di circa 1/7 del massimo raggiunto durante la riduzione. Col proseguire del trattamento con O_2 il segnale rimane stabilizzato sul valore raggiunto (Fig. 2 curva b). Sembra pertanto che durante il trattamento con ossigeno la riossidazione avvenga in misura limitata e riesca soltanto a riportare parzialmente il vana-



dio al grado di ossidazione V^{4+} .

Fig. 2. - Intensità relativa del segnale per degli ioni V^{4+} in funzione del tempo di reazione (I = intensità del campione trattato per un tempo t , I_{max} = intensità massima ottenuta durante la riduzione).

Curva a: riduzione con CH_3OH
Curva b: ossidazione con O_2

4) Mn_2O_3 .

Il composto non trattato non presenta alcun segnale epr. Per trattamento con metanolo in corrente di azoto il colore cambia gradualmente da nero a bruno chiaro, e contemporaneamente compaiono dei segnali epr. All'inizio della riduzione si osserva un segnale molto largo (circa 2200 gauss) simmetrico, con $g = 1,96$, che si trasforma gradualmente in un altro segnale più stretto (circa 580 gauss, simmetrico e con $g = 2,01$) che aumenta progressivamente di intensità.

Il secondo segnale ha un valore di g coincidente con quello osservato su MnO verde, ottenuto per riduzione di Mn_2O_3 ad alta temperatura (450 °C) con metanolo, per quanto di diversa larghezza. Lo attribuiamo pertanto a ioni Mn^{+2} che si trovano in una struttura simile a quella dell'ossido manganoso.

Il primo segnale invece ha un g nettamente spostato rispetto al valore normale per gli ioni manganosi, che è sempre molto vicino a 2⁽¹⁷⁾. La riduzione di Mn_2O_3 avviene però attraverso l'ossido intermedio Mn_3O_4 , che contiene ioni Mn^{+2} e Mn^{+4} ⁽¹⁸⁾. È possibile che lo spostamento del centro del segnale rispetto al valore tipico di Mn^{+2} sia dovuto a interazioni tra ioni manganese a diverso grado di ossidazione. In ogni caso la specie ionica più facilmente rivelabile per via epr è Mn^{+2} .

Il trattamento con ossigeno dei campioni ridotti provoca una rapida scomparsa del segnale a $g = 2,01$. Contemporaneamente compare il segnale più largo a $g = 1,96$ che aumenta di intensità con il tempo.

Sembra pertanto che la riossidazione completa a Mn_2O_3 , che non possiede segnale epr, non avvenga nelle nostre condizioni.

Ringraziamo vivamente il Prof. G. B. Bonino per i consigli e le discussioni sull'argomento.

Genova - Istituto Politecnico per le Scienze Chimiche della Facoltà di Ingegneria dell'Università - Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.E. diretto dal Prof. G.B. Bonino.

Maggio 1969.

BIBLIOGRAFIA

- (1) F. GESMUNDO, V. LORENZELLI, A. PASSERONE, P. F. ROSSI e N. PERNICONE, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **45**, 100 (1968).
- (2) G. B. BONINO, F. GESMUNDO e N. PERNICONE, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, in corso di stampa.
- (3) G. K. BORESKOV, *Discussions Faraday Soc.*, N° 41, 263 (1966).
- (4) S. K. BHATTACHARYYA, K. JANAKIRAN e N. D. GANGULY, *J. Catalysis*, **8**, 128 (1967).
- (5) K. HIROTA, Y. KERA e S. TERATANI, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3133 (1968).
- (6) D. E. O'REILLY e D. S. MAC IVER, *J. Phys. Chem.*, **66**, 276 (1962).
- (7) L. L. VAN REIJEN, W. M. H. SACHTLER, P. COSSEE e D. M. BROUWER, *Proc. 3rd Intern. Congress on Catalysis*, North Holland Pub. Co., Amsterdam, **1**, 829 (1965).
- (8) L. L. VAN REIJEN e P. COSSEE, *Discussions Faraday Soc.*, N° 41, 277 (1966).
- (9) C. EDEN, H. FEILCHENFELD e Y. HAAS, *J. Catalysis*, **9**, 367 (1967).
- (10) D. CORNET e R. L. BURWELL, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2489 (1968).
- (11) J. DERÉN, J. HABER, A. PODGORIECKA e J. BUREK, *J. Catalysis*, **2**, 161 (1963).
- (12) H. REMY, «Treatise on inorganic chemistry», Elsevier Pub. Co., Amsterdam (1956), Vol. II, pag. 153.
- (13) F. K. KNEUBHL, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1074 (1960).
- (14) P. F. CORNAE, J. H. C. VAN HOOFF, F. J. PLEIJM e G. C. A. SCHUIT, *Discussions Faraday Soc.*, N° 41, 290 (1966).
- (15) J. MASSON, B. DELMON e J. NECHTSCHERIN, *Compt. Rend., C* **266**, 1257 (1968); J. MASSON e J. NECHTSCHERIN, *Bull. Soc. Chim.*, N° 10, 3933 (1968).
- (16) K. TARAMA, S. TERANISHI, S. YOSHIDA e N. TAMURA, *Proc. 3rd Intern. Congress on Catalysis*, North Holland Pub. Co., Amsterdam, **1**, 282 (1965).
- (17) B. R. MAC GARVET, «Transition Metal Chemistry», Marcel Dekker, Inc., New York (1966), Vol. III, pag. 169.
- (18) *Vedi* (12) Vol. II, pag. 215.