

Ricerche mediante A.T.D. e raggi X
sul comportamento ad alte temperature (800-1350° C)
di catalizzatori a base di silice-allumina
di tipo commerciale e di tipo attivato con MgO (*)

Riassunto: L'A.T.D. eseguita su catalizzatori a base di silice-allumina attivati con MgO ha messo in evidenza fra 1.220 e 1.310° C due effetti esotermici con massimo a 1.280 e 1.300° C. L'analisi roentgenografica eseguita su campioni riscaldati a varie temperature ha permesso di attribuire l'effetto esotermico a 1.300° C alla formazione di cordierite.

Résumé: L'A.T.D. sur des catalyseurs à base de silice-alumine activés par MgO a mis en évidence entre 1.220 et 1.310° C deux transformations exothermiques dont le maximum est à 1.280 et 1.300° C.

Des successives recherches aux rayons X sur échantillons réchauffés à diverses températures ont permis d'attribuer le pic exothermique à 1.300° C à la formation de la cordierite.

Summary: The D.T.A. carried out on silica-alumina catalysts activated by MgO emphasized two exothermal effects in the range of temperature from 1.220 to 1.310° C. The correspondent peaks have been located at 1.280 and 1.300° C respectively.

The X-ray diffraction analysis applied to catalysts, heated at different temperatures, showed that the exothermal effect at 1.300° C is due to cordierite formation.

PREMESSA

I risultati ottenuti in precedenti ricerche, mediante A.T.G., A.T.D. ed analisi roentgenografica, su catalizzatori a base di silice-allumina di tipo commerciale e di tipo attivato con ZnF₂ e con MgO, hanno permesso di individuare gli effetti dell'attivante sul comportamento termico di questi catalizzatori che, presentando un notevole interesse in Chimica Applicata, sono stati oggetto di vari studi presso questo Istituto.

Nelle memorie (1, 2) è stato riferito sui risultati ottenuti nel campo delle basse e medie temperature (fino a 800° C) nel quale operano i catalizzatori industriali a base di silice-allumina, ed è stata posta in rilievo la dipendenza tra attivazione ed effetto esotermico che il catalizzatore non attivato presenta a circa 530° C.

Istituto Politecnico di Scienze Chimiche per l'Ingegneria, Università di Genova.

(*) Memoria presentata dall'Accademico dei XL G. B. BONINO il 10-11-1973.

In successive ricerche (3) i diffrattogrammi ed i termogrammi ottenuti fra 800° C e 1.300° C dai catalizzatori attivati con ZnF_2 hanno permesso di constatare come l'attivante promuova la formazione di alluminato di zinco con reazione esotermica a circa 940° C, e come tale reazione, con l'aumentare della percentuale in peso di ZnF_2 , sostituisca gradualmente la trasformazione, tipica del sistema binario silice-allumina, che si verifica nel catalizzatore non attivato a circa 980° C.

Nell'ambito dei numerosi studi sul sistema ternario Al_2O_3 - MgO - SiO_2 , alcuni Autori hanno rivolto il loro interesse soprattutto all'effetto mineralizzante di piccole quantità di MgO sulla formazione della mullite (4, 5, 6); altri partendo da rocce naturali o da miscele opportunamente preparate e contenenti percentuali in peso di MgO relativamente elevate, hanno studiato massimamente il meccanismo di formazione della cordierite nelle sue diverse forme (7, 8, 9, 10).

In queste ultime ricerche permangono tuttavia alcune incertezze nell'interpretazione dei termogrammi: R. S. Lamar e M. F. Warner ritengono di associare il picco esotermico a circa 1.300° C alla formazione di cordierite; C. A. Sorrell, invece, individua nei picchi endotermici fra 1.000 e 1.330° C gli effetti termici delle reazioni che danno origine alla cordierite stessa (9, 10).

Si è pensato, pertanto, di estendere anche al sistema Al_2O_3 - MgO - SiO_2 , definito dai catalizzatori attivati, l'indagine nel campo di temperatura compreso tra 800 e 1.350° C nel tentativo di apportare qualche contributo all'interpretazione delle trasformazioni chimico-fisiche che si verificano in detto intervallo di temperatura.

PARTE SPERIMENTALE

Nella tabella I sono indicati il tipo e la superficie specifica B.E.T. dei catalizzatori usati nella presente indagine; essi sono di tipo polverulento ed i loro campioni sono stati prelevati con granulometria compresa tra gli stacci UNI 0,1-0,07.

Per le prove di A.T.D. si è utilizzato un forno Netzsch capace di operare fino a 1.350° C in connessione con apparecchiature di controllo e di registrazione Leeds e Northrup. L'analisi termica differenziale è stata spinta fino a 1.340° C con una velocità di riscaldamento di 10° C/min, usando come sostanza di riferimento allumina pura previamente calcinata a 1.400° C per 5 ore.

TABELLA I.

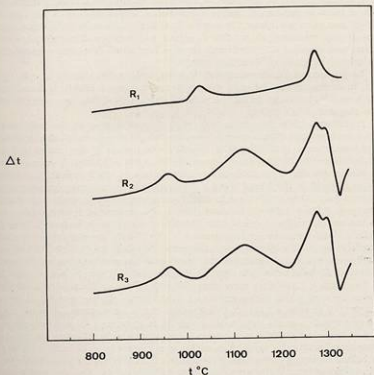
Catalizzatore	Tipo	Superficie specifica B.E.T. (m ² /g)
R ₁	Commerciale Al_2O_3 13% - SiO_2 87%	395
R ₂	Attivato con 1% MgO	562
R ₃	Attivato con 2% MgO	512

L'analisi roentgenografica è stata eseguita mediante generatore ed apparecchiatura diffrattometrica Seifert, utilizzando la radiazione $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ con potenziale di accelerazione di 45 kV e con intensità di 18 mA.

RISULTATI E DISCUSSIONE

I tre catalizzatori sottoposti a preliminare analisi roentgenografica non hanno dato luogo a picchi di diffrazione fornendo, praticamente, diffrattogrammi tipici delle sostanze amorfe.

Successivamente sui catalizzatori è stata effettuata l'A.T.D. fino a 1.340° C. Nella presente memoria sono riportati solo i risultati ottenuti nell'intervallo di temperatura compreso fra 800 e 1.340° C (Figura 1), giacché le curve termodifferenziali fino a 800° C sono già state discusse in una precedente nota (1).



Dal catalizzatore R_1 , di tipo non attivato, si è ottenuto un termogramma nel quale sono evidenti due picchi esotermici, con massimo rispettivamente a 1.030°C e 1.280°C , in corrispondenza delle trasformazioni chimico-fisiche del sistema silice-allumina che danno origine a mullite ed a cristobalite (11, 12, 13, 14).

Molto più complesso è il comportamento termico dei catalizzatori R_2 e R_3 (attivati con 1 e 2% in peso di MgO): infatti l'A.T.D. rileva, tra 900 e 1340°C , una serie di effetti termici dovuti a successive trasformazioni del sistema costituente i catalizzatori. Nell'intento di interpretare queste trasformazioni, associate agli effetti termici, i catalizzatori sono stati riscaldati per 5 ore a varie temperature e successivamente sottoposti ad analisi roentgenografica.

Poiché analisi diffrattometriche preliminari hanno permesso di constatare come tutti i catalizzatori mantengano il loro carattere amorfo fino a 930°C , le temperature di riscaldamento dei singoli catalizzatori sono state scelte superiori di circa $10-20^\circ\text{C}$ a quelle corrispondenti ai massimi degli effetti termici posti in rilievo dall'A.T.D..

Dal catalizzatore R_1 riscaldato a 1.050°C si ottiene un diffrattogramma nel quale si rileva la presenza di mullite e cristobalite, individuabili nella fase amorfa solo dal loro picco più intenso. Lo spettro di diffrazione ottenuto dallo stesso catalizzatore dopo riscaldamento a 1.300°C , permette di correlare al secondo picco esotermico (con massimo a 1.280°C) una ulteriore formazione di mullite e cristobalite con notevole diminuzione della fase amorfa.

La presenza di piccole quantità di MgO nei catalizzatori attivati R_2 e R_3 provoca, in corrispondenza del picco esotermico con massimo a 960°C , la formazione di sola mullite, individuabile dal suo picco più intenso nei diffrattogrammi ottenuti dopo riscaldamento a 980°C .

Il confronto fra le temperature del primo picco esotermico dei tre catalizzatori e fra i corrispondenti diffrattogrammi permette dunque di mettere in evidenza l'azione « mineralizzante » dell'attivante in accordo con le ricerche di altri Autori (4, 5, 6).

Nell'intervallo di temperatura compreso fra 1.000 e 1.340°C i termogrammi dei catalizzatori attivati si differenziano notevolmente da quelli ottenuti da Lamar, Warner e Sorrell (9, 10). Infatti in essi si nota innanzi tutto un largo picco esotermico compreso fra 1.040 e 1.220°C che le analisi roentgenografiche, eseguite dopo riscaldamento a 1.180 e 1.230°C , indicano dovuto alla progressiva trasformazione del catalizzatore in mullite e cristobalite. Inoltre a questo picco esotermico non fa seguito l'effetto endotermico riscontrato a 1.230°C nelle ricerche dei sopra citati Autori: l'assenza di una reazione endotermica, rilevabile con l'A.T.D., si può verosimilmente attribuire soprattutto alla particolare natura chimico-fisica dei catalizzatori, assai diversa da quella dei materiali studiati da Lamar, Warner e Sorrell.

Fra 1.220 e 1.310°C le curve termodifferenziali dei catalizzatori attivati presentano un altro ampio effetto esotermico caratterizzato da due massimi, il primo a 1.280°C , il secondo a 1.300°C . Considerando che la temperatura del primo massimo corrisponde a quella relativa al secondo picco esotermico del catalizzatore R_1 , che il massimo a 1.300°C è più intenso nel catalizzatore R_2 ed infine che nei diffrattogrammi a 1310°C i picchi della mullite sono meno intensi di quelli a 1.230°C , si è indotti a ritenere che una prima reazione di formazione della cordierite avvenga in corrispondenza dell'effetto esotermico individuato dal massimo a 1.300°C .

Tale ipotesi, d'altronde, trova conferma nel confronto tra i diffrattogrammi ottenuti dopo il riscaldamento dei catalizzatori a 1.230, 1.310 e 1.350° C; infatti i picchi caratteristici della cordierite sono individuabili solo negli spettri ottenuti dopo riscaldamento a 1.310 ed a 1.350° C.

Infine tra 1.310 e 1.340° C i termogrammi rilevano un picco endotermico a 1.325° C, ed i diffrattogrammi ottenuti dopo riscaldamento a 1.350° C presentano i picchi della cordierite relativamente più intensi. Tali risultati confermerebbero l'ipotesi di Sorrell (10) secondo la quale l'effetto endotermico sarebbe dovuto alla contemporanea formazione di una fase vetrosa e di ulteriore cordierite.

I risultati ottenuti sono riepilogati nella tabella II, nella quale i dati dell'analisi ai raggi X alle varie temperature sono riportati in ordine quantitativamente decrescente.

TABELLA II.

Catalizzatore	Temperatura (°C)	Analisi diffrattometrica
R ₁	930	amorfo
	1.050	amorfo - mullite - cristobalite
	1.300	mullite - cristobalite - amorfo
R ₂	930	amorfo
	980	amorfo - mullite
	1.180	mullite - cristobalite - amorfo
R ₃	1.230	mullite - cristobalite - amorfo
	1.310	cristobalite - mullite - cordierite - (amorfo)
	1.350	cristobalite - cordierite - mullite - (amorfo)

CONCLUSIONI

Dai risultati delle prove termodifferenziali e delle analisi roentgenografiche si possono dedurre alcune conclusioni sul comportamento termico, nel campo di temperatura considerato (800-1.350° C), dei catalizzatori a base di silice-allumina attivati con MgO.

a) Le prove eseguite hanno confermato, innanzi tutto, l'azione mineralizzante dell'ossido di magnesio; infatti la mullite nei catalizzatori attivati si forma con effetto esotermico ad una temperatura (960° C) inferiore di circa 70° C a quella riscontrata nel catalizzatore di tipo commerciale non attivato.

b) Tra 1.040 e 1.220° C i catalizzatori attivati danno luogo ad un ampio effetto esotermico determinato dalla formazione di altra mullite e cristobalite.

c) Particolarmente significanti sono i risultati ottenuti fra 1.220 e 1.310° C. Infatti l'A.T.D. ha permesso di separare, in questo intervallo di temperatura, due effetti esotermici, ciascuno caratterizzato da un massimo: il primo a 1.280° C, l'altro a 1.300° C. Inoltre l'analisi diffrattometrica ha consentito di associare al picco esotermico con massimo a 1.300° C la comparsa della cordierite nei particolari sistemi amorfì Al_2O_3 - MgO - SiO_2 costituenti i catalizzatori attivati R_2 e R_3 .

d) A temperature di poco superiori a 1.300° C l'A.T.D. mette in rilievo un effetto endotermico che presumibilmente è dovuto alla formazione di una fase vetrosa nella quale si esaurirebbe la reazione che dà luogo a cordierite.

Infine, dal confronto di questi risultati e quelli ottenuti da altri Autori, non si può escludere una correlazione fra la quantità di mullite e la temperatura di formazione della cordierite. Questo particolare aspetto del problema potrà costituire argomento di successivi studi ed indagini.

BIBLIOGRAFIA

- (1) F. GAMBARO, *Atti della Accademia Ligure di Scienze e Lettere*, 23 (1966).
- (2) G. FABBRI, F. GAMBARO e G. LODI, *Ann. Chim.* 58, 357-66 (1968).
- (3) F. GAMBARO, C. MERLI e G. MOLINARI, *Rend. Accad. Naz. Serie IV*, vol. XX (1969).
- (4) E. K. KELER e A. I. LEONOV, *Ceram. Abstr.*, 1956, May, p. 165a.
- (5) A. I. AVGUSTINIK, M. F. NAZARENKO e V. A. SVIRIDENKO, *Ceram. Abstr.*, 1955, June, p. 114d.
- (6) S. P. CHAUDHURI, *Chem. Abstr.*, 72 (16), 1970, April, 82435u.
- (7) W. R. FOSTER, *J. Am. Ceram. Soc.* 33 (3), 73-84 (1950).
- (8) M. D. KARKHANAVALA e F. A. HUMMEL, *J. Am. Ceram. Soc.*, 36 (12), 389-92 (1953).
- (9) R. S. LAMAR e M. F. WARNER, *J. Am. Ceram. Soc.*, 37 (12), 602-10 (1954).
- (10) C. A. SOHRELL, *J. Am. Ceram. Soc.*, 43 (7), 337-43 (1960).
- (11) T. J. GRAY, *J. Phys. Chem.*, 61, 1341-43 (1957).
- (12) R. R. WEST e T. J. GRAY, *J. Am. Ceram. Soc.*, 41 (4), 132-36 (1958).
- (13) A. MEISEL e P. STREUBEL, *Chem. Techn.*, 14 (12), 745-48 (1962).
- (14) A. G. OBLAD, T. H. MILLIKEN Jr. e G. A. MILLS, *Advances in catalysis*, vol. III, Academic Press, Inc., Publishers N. Y., 1951, pp. 199-247.