

Dai « Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei »

(Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali)

serie VIII, vol. II, fasc. 4

Chimica. — *Adsorbimento attivato e reazioni chimiche superficiali*^(*). Nota di G. NATTA e N. AGLIARDI, presentata^(**) dal Corrisp. G. NATTA.

Le relazioni che sussistono tra adsorbimento attivato e attività dei catalizzatori ci hanno indotto ad approfondire lo studio dei catalizzatori a base di ossido di zinco che presentano un comportamento specifico in molte reazioni della chimica organica sintetica.

Durante tale ricerca, si era osservato in numerose esperienze, ed in accordo con altri autori⁽¹⁾ che non risulta praticamente possibile con ossido di zinco di diverse provenienze ottenere curve di adsorbimento attivato dell'idrogeno in funzione del tempo che siano riproducibili, neanche ripetendo le prove sullo stesso campione di ossido di zinco dopo averne tentato la degasazione completa in identiche condizioni.

La quantità di idrogeno adsorbita in prove successive, intervallate da degasazione a temperatura più elevata, tende in generale ad aumentare, come è noto, se si eleva la temperatura sino ad un certo limite, e ciò è connesso alla natura dell'adsorbimento attivato, ma diminuisce se si confrontano prove effettuate alla stessa temperatura. Si era in un primo tempo attribuito quest'ultimo fenomeno ad un processo di cristallizzazione dell'ossido di zinco. In qualche altra esperienza invece non si è avuta una diminuzione, ma un aumento dell'idrogeno adsorbito e si sono notati comportamenti irregolari e delle anomalie nei risultati, che non possono essere attribuiti alla sola ricristallizzazione dell'ossido di zinco.

A. Nasini, F. Tetaz⁽²⁾ avevano osservato che durante la degasazione fatta a temperatura di circa 370–380°, dopo prove di adsorbimento eseguite a temperatura inferiore, non si aveva un ricupero totale dell'idrogeno, e attribuivano tale mancato ricupero a formazione di acqua. Tale formazione di acqua è stata successivamente confermata anche dalle nostre misure. Si potrebbe perciò pensare che la irriproducibilità delle curve di adsorbi-

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica industriale del Politecnico di Milano e Centro studi di Chimica industriale del C. N. R.

(**) Nella seduta dell'8 marzo 1947.

(1) H. S. TAYLOR e collaboratori, (« Journ. Amer. Chem. Soc. », 52, 697 (1936) e prec.; BRUNAUER e collaboratori, (« Journ. Amer. Chem. Soc. », 64, 751 (1942) e prec.

(2) A. NASINI e F. TETAZ, *Comunicazioni private agli autori.*

mento sia dovuta ad una alterazione della superficie del mezzo adsorbente per reazione chimica.

Siccome secondo la termodinamica classica non risulta possibile ridurre in modo apprezzabile l'ossido di zinco con idrogeno alle temperature sopra indicate, abbiamo ritenuto interessante riprendere le esperienze attrezzandoci in modo da poter determinare sperimentalmente la quantità di acqua di reazione. Infatti le determinazioni di Nasini-Tetaz, basate solo sulla differenza tra volume di idrogeno introdotto e quello recuperato attraverso

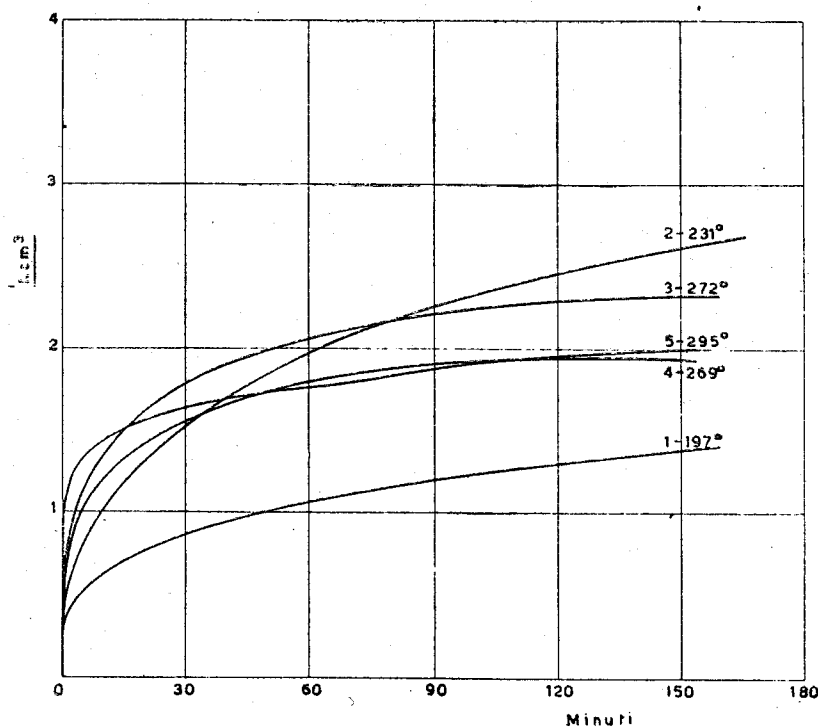


Fig. 1. Adsorbimento attivato di H₂ su ossido di zinco. Pressione: circa 280 mm Hg (i numeri che precedono la temperatura si riferiscono alla successione delle prove).

un tubo ad anidride fosforica, potrebbero fornire dati in difetto a causa di una eventuale incompleta degasazione. Si è confermato ciò nelle nostre misure sperimentali nelle quali si è effettuata la degasazione ad una temperatura più alta di quelle sperimentate da Nasini-Tetaz.

RISULTATI SPERIMENTALI. - In figura 1 sono riprodotte alcune curve di assorbimento in funzione del tempo, contraddistinte da numeri progressivi corrispondenti all'ordine successivo delle prove.

In alcune esperienze, e precisamente per le curve 2 e 3, si è determinata l'acqua per pesata con l'apparecchio descritto precedentemente⁽³⁾ su campioni che avevano già subito precedenti trattamenti di adsorbimento e deadsorbimento con azoto ed idrogeno puri e che non vennero mai nel

(3) N. AGLIARDI, « Ricerca Scientifica e Ricostruzione », 16, 278 (1946).

frattempo a contatto con l'aria. È quindi da escludere che l'acqua formata sia dovuta a reazione con ossigeno adsorbito.

TABELLA.

	Prova A	Prova B
Temp. di adsorbimento	231.5°C	272°C
Volume di gas introdotto sul catalizzatore	34.09 Ncm ³	28.93 Ncm ³
Volume di gas adsorbito	4.97 »	3.35 Ncm ³
Durata dell'adsorbimento	86.5 ore	34.75 ore
Pressione di adsorbimento	285.5 mm Hg	250 mm Hg
Desorbizione a 231.5°C	30.33 Ncm ³	(272°) 26.70 Ncm ³
» a 383	31.70 »	(383°) 27.76 Ncm ³
Durata della desorbizione	9.25 ore	8.75 ore
Acqua pesata espressa in Ncm ³ di vapore	1.4 Ncm ³	1.2 Ncm ³
Totale desorbito	33.10 »	28.96 Ncm ³
Gas rimasto nel catalizzatore	0.99 »	—

I valori sperimentali dei volumi di gas presentano una precisione del 0,01 Ncm³, quelli dell'acqua pesata di 0,2 Ncm³.

Si potrebbe pensare che le quantità pesate di acqua sviluppata possano risultare in difetto per eventuale non valutabile adsorbimento da parte della superficie del vetro della apparecchiatura. Ma tale causa di errore dovrebbe risultare trascurabile, poichè al ripetersi delle prove tale quantità dovrebbe mantenersi pressapoco costante.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI. — In base ai dati della letteratura⁽⁴⁾ la costante di equilibrio $K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ della reazione di riduzione dell'ossido di zinco con idrogeno risulta alle temperature che corrispondono ai limiti da noi considerati:

Temp.	Kp
231°	$3 \cdot 10^{-9}$
272°	$2,5 \cdot 10^{-8}$
383°	$3,7 \cdot 10^{-6}$

(4) SCHACKERL, « Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk », N. 255 (1938).

In base ai dati sperimentali relativi alle prove di desorbzione si calcolano invece, nella totalità del gas recuperato (comprendendo quello contenuto come gas nella camera di adsorbimento e quello di desorbzione) dei rapporti H_2O/H_2 di $4,4 \cdot 10^{-2}$ nel caso A e di $4,3 \cdot 10^{-2}$ in quello B) che sono dell'ordine di grandezza di diecimila volte superiore a quelli teorici, pur riferendosi alla temperatura massima di desorbzione.

Questi risultati, che a prima vista sembrano in contrasto col 2° principio della termodinamica, possono essere spiegati in base a due diversi ordini di considerazioni:

1° L'equilibrio termodinamico si riferisce alla riduzione dell'ossido di zinco massivo. In un catalizzatore esistono dei centri attivi, ai quali normalmente si attribuiscono posizioni particolari sulle superficie del reticolo cristallino. Si deve ritenere che le molecole di ossido di zinco presenti nei centri attivi siano associate al reticolo cristallino in modo più blando che le molecole interne al reticolo e che quindi la loro reattività risenta delle variazioni di energia libera connesse all'energia reticolare. I valori della costante di equilibrio da noi trovati sono giustificabili ammettendo una differenza nella diminuzione di energia dell'ordine di grandezza delle 10.000 cal. per la reazione dei centri attivi con idrogeno rispetto a quella dell'ossido di zinco massivo.

Tale valore risulterebbe molto inferiore al valore del calore di sublimazione calcolato da Hüttig⁽⁵⁾ che risulta di almeno 129.000 cal.

Sebbene riteniamo che il valore di Hüttig possa risultare errato in eccesso perchè determinato in base alla tensione di vapore a temperatura elevata (1723°K), alla quale è probabile abbia luogo una dissociazione dei vapori dello ZnO, cionondimeno si può ritenere attendibile un valore dell'ordine di grandezza delle 100.000 calorie, che dovrebbe corrispondere, essendo trascurabile il lavoro esterno, alla energia reticolare. Tale nostra supposizione venne confermata da M. Pourbaix⁽⁶⁾ che trova nella sublimazione una quasi totale dissociazione del vapore di ZnO.

L'ipotesi che una differenza di ΔF per la reazione di riduzione di alcune specie di molecole rispetto a quelle dell'ossido massivo si possa attribuire alla presenza di molecole di ZnO non regolarmente associate al reticolo, appare quindi giustificata.

2° Si deve ammettere che sussista un equilibrio fisico tra fase gassosa e fase adsorbita, e che i rapporti tra le concentrazioni di H_2 e H_2O in fase adsorbita corrispondano in generale a valori numerici diversi della costante di equilibrio calcolata per le concentrazioni in fase gassosa. Data la maggiore adsorbibilità dell'acqua la concentrazione relativa di questa in fase adsorbita deve essere maggiore che in fase gassosa. Se si effettuasse la degassazione in modo così rapido da non consentire che si ristabilisse l'equilibrio tra la fase solida e quella gassosa, potrebbero presentarsi delle concentra-

(5) G. HÜTTIG., « Z. Anorg. Chem. », 207, 273 (1932).

(6) M. POURBAIX, « Bull. Soc. Chim. Belg. », 53, 159 (1944).

zioni di vapor acqueo in fase vapore, maggiori di quelle che corrisponderebbero all'equilibrio di riduzione dell'ossido di zinco.

Se si tien conto però che noi abbiamo effettuata la degasazione in un tempo molto lungo e che abbiamo usato nell'adsorbimento idrogeno ed ossido di zinco secchi, appare meno probabile che le alte concentrazioni di vapore siano dovute a quest'ultima causa ed appare più attendibile la prima ipotesi, che ammette una maggiore riducibilità dell'ossido attivo rispetto di quello massivo.

Ci siamo limitati in questa Nota a mettere in evidenza il fenomeno riservandoci di approfondirlo attraverso misure di desorpzione a temperature diverse ed in condizioni meglio controllate. Possiamo però già fin d'ora concludere che la riduzione dell'ossido di zinco attivo da parte dell'idrogeno può iniziarsi alla bassa temperatura in cui avviene l'adsorbimento attivato, in condizioni in cui non sarebbe possibile teoricamente in base alle note costanti di equilibrio della reazione di riduzione dell'ossido di zinco.