

9671

Domanda N. _____

1929

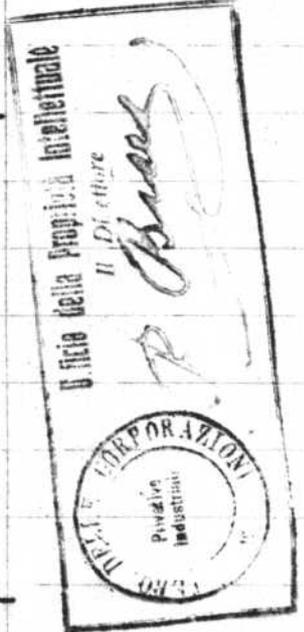
PRIV. IND. N. 283343

Descrizione del trovato avente per titolo:

"CATALIZZATORI PER LA PRODUZIONE INDUSTRIALE SINTETICA DI COMPOSTI ORGANICI OSSIGENATI"

del Signor GIULIO N A T T A a Milano, elettivamente domiciliato presso Ing. F. E. FUMERO, Corso Magenta, 31, Milano.

Numerosi sono i catalizzatori, contenenti, fra l'altro, ossido di zinco, che sono stati preposti e brevettati per la sintesi dell'alcool metilico. Non tutti però questi catalizzatori risultano egualmente efficaci, molti presentano un'attività catalitica piuttosto debole, altri una scarsa durata, alcuni favoriscono oltre alla sintesi dell'alcool metilico certe reazioni secondarie più o meno nocive, quali la formazione di alcoli superiori o di metano o di anidride carbonica ed acqua. Dall'esame della letteratura si denota che l'azione dei diversi "promotori" non è stata studiata sinora che con mezzi piuttosto empirici, che non potevano che casualmente portare alla preparazione di buoni catalizzatori. Dall'esame condotto con i metodi di raggi X sulla intima struttura cristallina abbiamo ora potuto stabilire, in molti casi le forme sotto le quali i diversi promotori si trovano rispetto



all'ossido di zinco, e determinare, dal confronto con prove dirette di sintesi, quali sono le forme più efficaci.

E' nota la grandissima importanza che ha nella preparazione dei catalizzatori il metodo seguito, e frequentemente si osservano attività catalitiche molto diverse in catalizzatori che hanno praticamente la stessa composizione chimica bruta, ma che furono ottenuti per diversa via. Per mezzo dell'esame coi raggi X abbiamo osservato che in questi casi l'attività catalitica è in relazione con la intima struttura cristallina ed inoltre con la dimensione dei granuli cristallini. Abbiamo potuto osservare dall'esame di un grandissimo numero di catalizzatori, che la massima parte dei promotori che esercitano un'azione favorevole sulla sintesi influiscono pure sulla struttura del catalizzatore in quanto impediscono l'ingrossamento dei granuli cristallini dell'ossido di zinco e dei composti contenenti ossido di zinco. L'ossido cromo ad esempio nei catalizzatori che lo contengono si mantiene disperso sotto una forma quasi colloidale o forma con l'ossido di zinco composti di analoghe proprietà, impedendo l'ingrossamento dei cristalli dell'ossido di zinco.



Sino a t
X rivela l
gate, indi
cristallin
tore otte
te ossido
pure un
meccani
ossido
molto
l'oss
stall
T
nent
ca
cr
ci
g

Sino a temperatura di 500° l'analisi coi raggi X rivela le linee dell'ossido di zinco molto allargate, indizio di una grande piccolezza di granuli cristallini. Alla stessa temperatura un catalizzatore ottenuto per la medesima via, ma non contenente ossido cromatico ma soltanto ossido di zinco, oppure un catalizzatore formato per semplice miscela meccanica, per quanto intima, di ossido cromatico ed ossido di zinco, presenta una azione catalitica molto scarsa e mostra nei fotogrammi le linee dell'ossido di zinco molto nette, indizio di una cristallizzazione molto più spinta.

Tutti gli altri catalizzatori brevettati contenenti ossido di zinco presentano un'azione catalitica che è in relazione con la grandezza dei granuli cristallini e contengono promotori che hanno principalmente l'effetto di impedire l'ingrossamento dei germi cristallini dell'ossido di zinco stesso, ed anche quello di mantenere la porosità del catalizzatore ai gas reagenti. Inoltre tutti i catalizzatori sinora proposti non sono chimicamente e cristallograficamente omogenei.

Abbiamo ora riscontrato che si possono ottenere dei catalizzatori contenenti ossido di zinco che presentano una altissima attività catalitica pur ri-

sultando nettamente cristallini e pur essendo chimicamente e cristallograficamente omogenei. Tali catalizzatori da noi ottenuti sono costituiti da soluzioni solide omogenee a reticolo esagonale di ossido di metalli bivalenti con ossido di zinco.

Abbiamo ora riscontrato che si possono ottenere dei catalizzatori contenenti ossidi di zinco che presentano una altissima attività catalitica pur risultando nettamente cristallini e pur essendo chimicamente e cristallograficamente omogenei. Tali catalizzatori da noi ottenuti ^{sono costituiti} da soluzioni solide omogenee a reticolo esagonale di ossido di metalli bivalenti con ossido di zinco.

Il presente trovato è appunto fondato su tale scoperta ed ha essenzialmente per oggetto i catalizzatori così costituiti ed i procedimenti pratici mediante i quali essi possono essere industrialmente preparati.

In base alle nostre ricerche coi raggi X abbiamo trovato che soltanto i metalli bivalenti a diametro ionico compreso tra 0,60 e 0,95 Å possono fornire soluzioni solide a reticolo esagonale tra i loro ossidi con l'ossido di zinco. Soltanto questi tra gli ossidi bivalenti e soltanto quando si trovano sotto questa forma sono capaci di agire da

Promotori att

In base

mo trovat

metro j

nire

lor



essendo chi-
ei. Tali
iti da
le di
so.
ere

promotori attivissimi per la sintesi del metanolo.

In base alle nostre ricerche coi raggi X abbiamo trovato che soltanto i metalli bivalenti a diametro ionico compreso tra 0,60 e 0,95 Å possono fornire soluzioni solide a reticolo esagonale tra i loro ossidi con l'ossido di zinco. Soltanto questi tra gli ossidi bivalenti e soltanto quando si trovano sotto questa forma sono capaci di agire da promotori attivissimi per la sintesi del metanolo.

Tra i cationi bivalenti a diametro ionico compreso tra 0,60 e 0,95 Å abbiamo in ordine di diametro ionico crescente oltre allo zinco, i cationi magnesio, nichelio, cobaltoso, ferroso, manganoso. Soprattutto attivi risultano le soluzioni solide tra l'ossido di zinco e quelli di magnesio, ferroso e manganoso.

Si è trovato che tali soluzioni solide presentano una struttura cristallina ben definita, posseggono il reticolo esagonale dell'ossido di zinco più o meno deformato e risultano coi raggi X nettamente cristallini. A tale deformazione del reticolo cristallino si deve attribuire l'alta attività dei catalizzatori.

Alcuni dei metalli i cui cationi bivalenti hanno diametro ionico compreso tra 0,60 e 0,95 Å, quali il

ferro, il cobalto ed il manganese sono stati propo-
sti già in qualche precedente brevetto come promo-
tori per la sintesi dell'alcool metilico. Però in
tali brevetti i metodi indicati per la preparazione
del catalizzatore non portano a formazione di solu-
zioni solide omogenee bensì a formazione di compo-
sti o di miscele meccaniche. I catalizzatori otte-
nuti secondo tali brevetti risultano perciò di co-
stituzione chimica e cristallografica diverse da
quelli che fanno oggetto del presente trovato e
presentano attività catalitiche inferiori.

Per ottenere le soluzioni solide omogenee tra
gli ossidi dei metalli bivalenti abbiamo ricorso
alla decomposizione termica di soluzioni solide o-
mogenee tra altri composti di detti cationi biva-
lenti, ad esempio di soluzioni solide tra idrati o
meglio tra carbonati basici. Queste ultime soluzio-
ni solide furono ottenute per precipitazione rapi-
da e contemporanea da soluzioni acquose di sali so-
lubili di detti cationi bivalenti (contenenti quan-
tità relative dei sali disciolti inferiori a quelle
che corrispondono alle solubilità limiti allo stato
solido tra gli ossidi) con quantità del reagente
precipitante (ad es. idrato o meglio carbonato so-
dico, o miscele dei due) esattamente calcolate per

ottenere la
segua que
si possono
sici dei di
stinti inv
omogenee.

Partic
catalizz
ni solid
Per i c

tanza
lizzat

chimic

ti at

ni ch

- I

sid

dal

me

q

c

ottenere la precipitazione completa. Se non si seguono questi accorgimenti nella precipitazione si possono separare gli idrossidi o i carbonati basici dei diversi metalli bivalenti in cristalli distinti invece che sotto forma di soluzioni solide omogenee.

Particolarmente delicata è la preparazione di catalizzatori costituiti esclusivamente di soluzioni solide tra ossido ferroso ed ossido di zinco. Per i catalizzatori contenenti ferro ha una importanza grandissima il metodo di preparazione, e catalizzatori aventi esattamente la stessa composizione chimica bruta possono non solo presentare differenti attività catalitiche, ma anche promuovere reazioni chimiche interamente diverse.

La Badische An. S. F. nei suoi primi brevetti considera indispensabile la assoluta assenza del ferro dai catalizzatori e poi in successivi brevetti ammette che il ferro possa essere presente in piccole quantità purchè combinato. In alcuni brevetti americani sono proposti catalizzatori contenenti notevoli quantità di ossido ferrico, e un brevetto italiano esamina miscele contenenti ossido ferroso. Questi risultati che a prima vista appaiono contraddittori risultano invece naturali se si esamina la forma

sotto la quale il ferro è presente. Il ferro quando si trova combinato sotto una forma non riducibile nelle condizioni sperimentali a ferro metallico può agire da promotore efficace per la sintesi del metanolo, negli altri casi favorisce delle reazioni secondarie nocive.

La Badische afferma che il ferro deve trovarsi sotto forma di composto (spinello); gli americani propongono un catalizzatore ottenuto precipitando idrato ferrico con idrato di zinco. In questo caso è difficile ottenere tutto il ferro sotto forma non riducibile ed i catalizzatori da noi preparati con questo metodo portano sempre contemporaneamente in grado più o meno grande a reazioni secondarie, e sono delicati soprattutto ai surriscaldamenti. Noi abbiamo ora trovate che si possono ottenere catalizzatori per alcool metilico a base di ossido di ferro che non portano contemporaneamente a reazioni secondarie, soltanto quando tutto il ferro si trova sotto forma di soluzione solida di ossido ferroso a reticolo esagonale nell'ossido di zinco.

Per ottenere una soluzione solida omogenea di questo tipo bisogna ricorrere ad un metodo diverso da quello indicato nel brevetto americano 1.608643.

Bisogna
ferroso e
nato so
o tra
fer
co



Bisogna precipitare da una soluzione di sale
ferroso e di sali di zinco con idrato o con carbonato
solico le soluzioni solide tra gli idrossidi
o tra carbonati basici ferroso e di zinco. L'idrato
ferrico non dà soluzioni solide con l'idrato di zinco
e quindi è necessario partire da una soluzione
di sale ferroso. Se si evita durante la filtrazione,
il lavaggio e l'essiccamento del precipitato, che
questo venga a contatto con l'aria, si riesce ad ottenere
una soluzione solida a reticolo esagonale
dell'ossido ferroso nell'ossido di zinco. Tale soluzione
solida, di colore verde, non è riducibile nelle
condizioni sperimentali per la sintesi dell'alcool
metilico e tutto il ferro rimane allo stato di catione
bivalente. Il reticolo dell'ossido di zinco
risulta deformato ed è appunto a questa deformazione
del reticolo che si deve l'elevata attività catalitica.

Si è trovato inoltre che se invece delle soluzioni
solide di ossido di zinco ed ossidi di metalli
bivalenti a diametro ionico compreso tra 0,60 e
0,95 Å si usano le stesse soluzioni solide ma in aggiunta
di un secondo promotore, che si mantenga amorfo e
estremamente disperso, ed impedisca l'ingrossamento
dei granuli delle soluzioni solide, si ottengono

ente. Il ferro quan-
forma non riduci-
a ferro metalli-
la sintesi
delle rea-

arsi

si

no dei catalizzatori che posseggono anch'essi una altissima attività catalitica.

Indichiamo qui come esempi alcuni catalizzatori preparati secondo tali concetti. Si intende però che il processo non è limitato a tali esempi, che sono qui dati soltanto allo scopo dimostrativo.

Esempio I: Una soluzione di acetato di zinco e di cloruro ferroso contenenti 10 atomi di zinco ogni 1-2 atomi di ferro viene leggermente/acidificata con acido acetico e addizionata con granelli di zinco per ridurre le tracce di sale ferrico eventualmente presenti. Si neutralizza con idrato sodico e si aggiunge tutto in una volta ed agitando vivamente una soluzione calda di carbonato sodico nella quantità esattamente calcolata per la completa precipitazione dei carbonati basici ferroso e di zinco che rimangono così sotto forma di soluzione solida. Si filtra e si lava a fondo sino a scomparsa della reazione dell'ione cloro sempre mantenendo in atmosfera di idrogeno, e si pressa il precipitato lavato. Si secca e si scalda sino a 300°-400° sempre mantenendo in atmosfera di idrogeno, si granula poi il prodotto così ottenuto.

Usandolo come catalizzatore ed impiegando una miscela contenente circa 26% CO, 5% CO₂, 68% H₂

ad 1% CH_4 a pressione di 250 atm. e temperatura di circa 400° si ottiene per una velocità del gas di 5-6 mc. per litro di catalizzatore una trasformazione del 25% per passaggio del gas in alcool metilico.

Esempio II - Un ottimo catalizzatore per la preparazione di alcool metilico purissimo con alti rendimenti, che non promuove alcuna reazione secondaria, nemmeno in tracce, risulta dall'impiego di una soluzione solida omogenea di ossido di magnesio in ossido di zinco contenente 20% molecolare di ossido di magnesio, ottenuta nel seguente modo: 2140 gr. di acetato di magnesio cristallizzato e 8769 gr. di acetato di zinco cristallizzato, vengono disciolti in 50 litri di acqua. Si mescolano a parte 30 litri di soluzione normale di carbonato sodico e 20 litri di soluzione normale di idrato sodico. Si aggiunge rapidamente, agitando fortemente, la soluzione alcalina a quella calda degli acetati, si filtra alla pompa, si lava per spappolamento del filtrato in acqua distillata, si rifiltra e si lava ancora 2 o tre volte col medesimo sistema, si pressa il precipitato, lo si secca a 300° , lo si frantuma, lo si staccia dalla polvere e si impiegano per catalizzatore i granuli raccolti tra lo staccio

a 2 mm. e quello a 8 mm. di maglia.

Esempio III - Un ottimo catalizzatore costituito da una miscela delle soluzioni solide di ossido ferroso e di ossido di zinco con ossido di cromo colloidale, o finemente disperse, si può ottenere nel seguente modo: Una soluzione contenente 10 grammi molecole di acetato di zinco, 1 grammimolecola di cloruro ferroso e 1 grammimolecola di acetato cromatico sciolto in 15 litri di acqua viene trattata con polvere di zinco acidificata con acido acetico per ridurre i sali ferrici eventualmente presenti. Si aggiunge, a caldo, agitando fortemente, 12,5 litri di soluzione normale di carbonato sodico, si filtra rapidamente alla pompa e si lava, sempre mantenendo in atmosfera di idrogeno, numerose volte con acqua distillata e bollente sino a scomparsa della reazione dell'ione cloro. Si pressa il filtrato e lo si calcina in corrente di idrogeno a 300°. Si granula e si conserva il catalizzatore così preparato fuori del contatto dell'aria.

Esempio IV. - Una soluzione contenente 10 grammi molecole di acetato di zinco, una grammimolecola di cloruro ferroso ed una grammimolecola di acetato di magnesio viene trattata col metodo precedentemente descritto ed il precipitato viene infine



calcinato a 400° in corrente di idrogeno. Il prodotto così ottenuto costituito da una soluzione solida omogenea esagonale degli ossidi ferroso, di magnesio e di zinco risulta un ottimo catalizzatore effettuando una trasformazione in alcool metilico di circa il 30% per passaggio di una miscela costituita di 1 molecola di CO e 2 molecole di H_2 a una pressione di circa 300-350 atmosfere.

Esempio V° - Un altro ottimo catalizzatore che risulta costituito da una soluzione solida si ottiene precipitando una soluzione contenente 10 grammimolecole di acetato di zinco, 2 grammimolecole di acetato di magnesio, mezza grammimolecola di acetato manganese con una miscela di 5 litri di soluzione 2 volte normale di carbonato sodico e 5 litri di soluzione 2 volte normale di idrato sodico. Il precipitato lavato, filtrato e pressato viene calcinato prima dell'uso in corrente di idrogeno a 400° .

R I V E N D I C A Z I O N I:

1) Catalizzatori per la produzione industriale sintetica di composti organici ossigenati, e più specialmente dell'alcool metilico, da miscele di ossido di carbonio e idrogeno, caratterizzati da ciò, che essi contengono essenzialmente soluzioni solide a reticolo esagonale di ossidi di cationi metallici

bivalenti, aventi raggio ionico compreso fra 0,60 e 0,95 Å, quali sono i cationi zinco, magnesio, nichelico, cobaltoso, ferroso, manganoso, eventualmente associati tra loro in modo opportuno.

2) Catalizzatori come in 1), caratterizzati da ciò, che le soluzioni solide degli ossidi occorrenti sono ottenute per calcinazione di soluzioni solide di altri composti decomponibili, e ottenibili per precipitazione, quali sono i carbonati e gli idrossidi, dei corrispondenti cationi metallici bivalenti.

3) Catalizzatori come in 1), caratterizzati da ciò, che le soluzioni solide degli ossidi di cationi metallici bivalenti sono commiste con sostanze colloidali, finemente disperse nel catalizzatore.

4) Catalizzatori come in 3), caratterizzati da ciò, che la sostanza finemente dispersa nel catalizzatore è costituita da ossido cromatico.

Milano, 23 Ottobre 1929/VII°

as/

ING. F. E. FUMERO
F. E. Fumero



IL SEGRETARIO

[Signature]