

G. NATTA e E. CASAZZA

Relazioni tra attività di catalizzatori
proposti per la sintesi dell'alcool metilico
e la loro struttura chimica e cristallina

Nota II - Misure di assorbimento dei gas reagenti

Estratto dal *Giornale di Chimica Industriale ed Applicata*
Anno XIII - MAGGIO 1931 - 9

MILANO
VIA S. GIULIO, 10

Relazioni tra attività di catalizzatori proposti per la sintesi dell'alcool metilico e la loro struttura chimica e cristallina

Nota II - Misure di assorbimento dei gas reagenti

Da molto tempo erano state osservate delle relazioni tra le proprietà assorbenti dei catalizzatori per le sostanze reagenti e la loro attività catalitica. E' noto ad esempio che la maggior parte dei catalizzatori impiegati nelle reazioni di idrogenazione (nichelio, cobalto, palladio, platino metallici) presentano la spiccata proprietà di assorbire notevoli quantità di idrogeno e che la loro attività catalitica è, entro certi limiti, dipendente da tale proprietà di assorbimento.

Tali catalizzatori metallici fortemente idrogenanti non possono venir impiegati nella sintesi dell'alcool metilico dal gas d'acqua perchè l'idrogenazione viene in tal caso spinta troppo oltre sino alla riduzione dell'ossido di carbonio e dell'alcool metilico eventualmente formato a metano.

Essendo la riduzione dell'alcool metilico a metano una reazione esotermica ed essendo favorita in special modo dalla pressione i catalizzatori debbono essere esenti da sostanze a potere idrogenante troppo elevato e particolarmente da metalli liberi dell'ottavo gruppo del sistema periodico.

Questo spiega la delicatezza che presenta nella sua applicazione industriale la sintesi dell'alcool metilico. La pratica industriale ci ha insegnato come pochi

grammi di ferro ridotto (ottenuto ad esempio per decomposizione del ferro carbonile) siano sufficienti ad avvelenare centinaia di chilogrammi di ottimi catalizzatori e quali pericoli presenti il propagarsi di una reazione così fortemente esotermica, quale è quella che porta alla formazione di metano, qualora si operi a pressioni elevate.

Nello studio dei catalizzatori dal punto di vista dell'assorbimento si deve cercare di ottenere, per una data sostanza avente efficaci proprietà catalitiche, quello stato fisico che ne esalti l'attività superficiale. Quest'ultima è direttamente in relazione con l'entità dell'assorbimento specifico.

Nello studio dei catalizzatori per alcool metilico non dovrà prendersi solo in considerazione l'assorbimento per l'idrogeno, per le reazioni secondarie che come vedremo possono derivare da alti valori di esso, ma piuttosto quelli dell'ossido di carbonio e dell'anidride carbonica. E' prevedibile che tra diversi catalizzatori, aventi la stessa composizione chimica, presentino maggiore attività catalitica quelli che posseggono massime facoltà assorbenti per questi due ultimi gas.

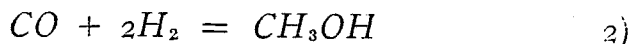
Abbiamo a questo scopo intrapreso misure d'assorbimento. Esse ci hanno permesso anche di spiegare certe anomalie, che si osservano nella sintesi industriale dell'alcool metilico con certi catalizzatori e che appaiono in apparente contrasto con le leggi termodinamiche, e per trovare le cause del differente comportamento di certi catalizzatori di analoga composizione.

Una delle anomalie riscontrate durante diversi mesi di marcia industriale di un impianto per la produzione di circa 1 tonn./giorno di alcool metilico è che il rapporto optimum H_2/CO per ottenere la massima produzione di alcool metilico non risulta, come la teoria vorrebbe, di 2 : 1, ma notevolmente superiore (oltre 3 : 1).

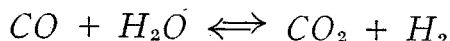
Una seconda anomalia risulta dal fatto osservato che con certi catalizzatori, a differenza di altri, in presenza di gas contenenti, oltre che CO e H_2 , anche CO_2 , apparentemente si effettua con maggiore facilità la reazione:



della reazione:



mentre il prevalere dell'una piuttosto che dell'altra dovrebbe essere solo regolata dalle costanti di equilibrio e dalle concentrazioni dei gas reagenti nella seguente reazione del gas d'acqua.



Per spiegarci queste anomalie e per dimostrare quali relazioni vi siano nella sintesi dell'alcool metilico tra attività catalitica e proprietà di assorbimento abbiamo fatto delle misure di assorbimento, a pressioni inferiori ed a pressioni superiori all'ordinaria, per diversi catalizzatori più caratteristici.

Abbiamo intrapreso delle misure di assorbimento anche per trovare delle proprietà fisiche, facilmente misurabili, che siano in relazione con l'attività catalitica. Da un precedente lavoro di uno di noi (1) si era visto come l'analisi röntgenografica solo in certi casi possa servire a determinare l'attività superficiale di un catalizzatore avente granuli cristallini di dimensioni estremamente piccole e come si possa seguire la diminuzione dell'attività catalitica con l'ingrossamento dei granuli.

Per certi catalizzatori, come per esempio per l'ossido di zinco ottenuto per calcinazione delle smithsoniti, l'analisi röntgenografica non riesce a fornire nessun dato utile, in quanto anche i catalizzatori più attivi ottenuti per questa via appaiono, a differenza dei catalizzatori ottenuti per precipitazione, nettamente cristallini.

Mentre l'analisi röntgenografica ci permette di distinguere un catalizzatore, come ad es. uno costituito da ossido di zinco contenente come promotore dell'ossido di cromo, diventato inattivo, da uno attivo, lo stesso non si verifica per le smithsoniti, i cui fotogrammi risultano perfettamente identici.

Come vedremo in seguito anche in questi casi le misure dell'assorbimento invece forniscono delle relazioni interessanti, indicando che l'assorbimento è funzione di quel particolare stato della superficie che ne

(1) G. NATTA, *Giorn. Chim. Ind. Appl.* 12, 12 (1930).

esalta l'attività catalitica. L'analisi röntgenografica non può dare invece che misure molto approssimate delle dimensioni dei singoli cristalli e quindi ci fornisce le dimensioni dei granuli solo quando questi coincidono con quelle dei cristalli. Nei casi invece che i granuli siano costituiti da aggregati compatti di minutissimi cristallini l'analisi röntgenografica può facilmente indurre in errore. Essa anche nei casi migliori non ci può dare che indizi sulla massima dimensione lineare dei cristalli e non sullo sviluppo delle superfici attive, che possono essere dovute a parti imperfettamente cristallizzate.

Dispositivo usato per le misure di assorbimento.

Le misure di assorbimento furono eseguite prima a pressioni minori dell'atmosferica con l'apparecchio indicato in fig. 1.

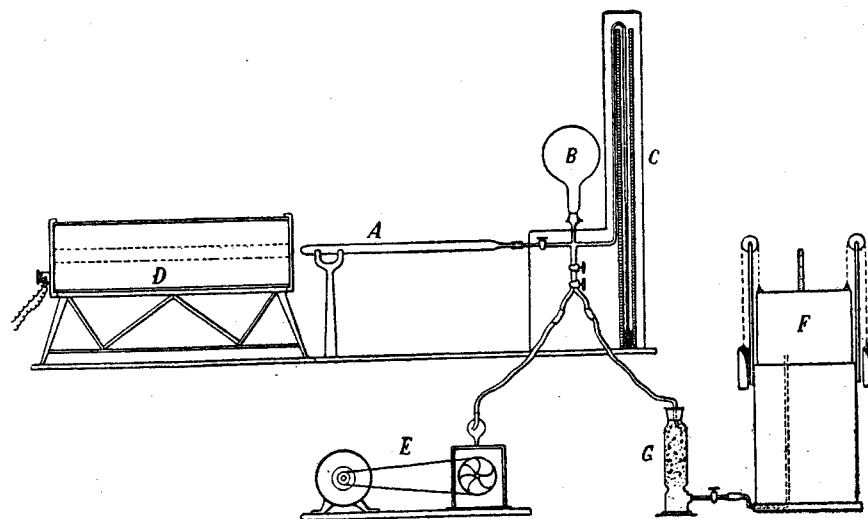


Fig. 1 - A). Tubo in quarzo contenente il catalizzatore —
 B). Pallone tarato sostituibile (500, 750, 1000 cc.) — C. Vuotometro
 D. Forno elettrico — E. Pompa a vuoto — F. Gasometro
 G. Tubo a cloruro di calcio

Si è dapprima determinata la capacità delle singole parti dell'apparecchio eseguendo diverse misure di controllo, sia a pressione ordinaria, introducendo volumi noti di aria spostata con mercurio da una buretta graduata, sia, per quel che riguarda il recipiente che contiene il catalizzatore, per determinazione diretta (pesandolo pieno di mercurio), sia indiretta, misuran-

do le depressioni che risultano collegando l'apparecchio evacuato con altro di volume noto contenente un gas a pressione nota.

Il catalizzatore contenuto nel tubo di quarzo *A*, prima di ogni prova, fu evacuato dai gas assorbiti per riscaldamento a 450° nel vuoto. L'evacuazione fu effettuata con una pompa ad olio a capsulismi e spinta in genere sino a circa 1 mm. di *Hg*. In seguito, dopo raffreddamento sotto vuoto, tutto il dispositivo è portato in una cella termostatica (locale di 2 × 2 × 2 m.) sotterranea isolata con parete di 10 cm. di sughero, nella quale agisce da volano termico una vasca di 1 mc. di acqua) la cui temperatura si è mantenuta con circolazione d'acqua durante le esperienze a 13°,5.

Soltanto alcune delle prime determinazioni non furono eseguite nella cella termostatica. Per esse si è tenuto conto delle variazioni di temperatura ambiente.

Dopo un giorno circa dall'evacuazione, controllata la tenuta dell'apparecchio, si introduce il gas essiccato nel pallone tarato. Misurata la sua pressione si apre il rubinetto che collega col tubo di quarzo contenente il catalizzatore. Si legge la diminuzione di pressione subito e dopo diversi intervalli di tempo sino a costanza di pressione (tenuto conto delle variazioni di pressione esterna), ossia sino a saturazione del catalizzatore. Tale saturazione si raggiunge in tempi diversi a seconda della costituzione del catalizzatore stesso e della grossezza dei granelli. Per certi catalizzatori molto leggeri, ottenuti per precipitazione, si raggiunge in poche ore, per altri più compatti, quali quelli derivanti dalla decomposizione del carbonato di zinco minerale, solo dopo più giorni.

Nella fig. 2^a sono rappresentate alcune curve che danno in funzione del tempo il volume del gas assorbito da un catalizzatore, costituito da ossido di zinco ottenuto per calcinazione del carbonato di zinco compatto minerale.

Il calcolo del volume assorbito è stato fatto applicando la seguente formula:

$$Vp = \frac{Va}{Vc} \cdot \frac{Pa}{Pd} - Va - Vb + Vc + K (Pa - Pd)$$

dove:

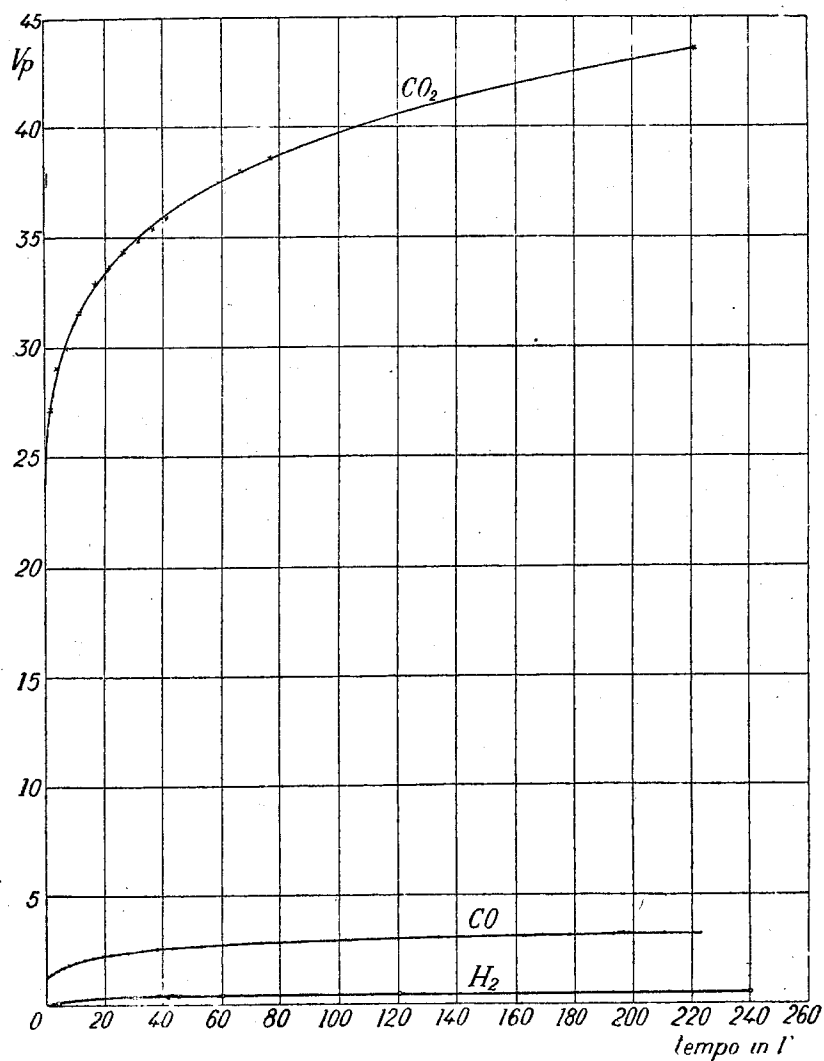


Fig. 2

V_a = volume del gas impiegato = capacità dell'apparecchio con la colonna barometrica a zero (escluso il volume del tubo contenente il catalizzatore).

V_b = volume del tubo di quarzo contenente il catalizzatore.

V_c = volume del catalizzatore calcolato in base alla densità röntgenografica.

P_a = pressione del gas iniziale.

P_d = pressione del gas nell'apparecchio dopo assorbimento.

V_p = volume, assorbito dall'unità di volume del catalizzatore, misurato alla pressione P_d .

K = coefficiente per correggere la variazione di volume del gas contenuto nella canna barometrica, col variare dell'altezza della colonna.

Le curve della fig. 2 si riferiscono ad un catalizzatore (smithsonite calcinata) in granuli grossi (2-3 mm.). Si noti la maggior rapidità con cui ci si avvicina al limite di saturazione col diminuire del peso molecolare del gas.

Le curve della fig. 3 si riferiscono invece ad un catalizzatore meno compatto, anzi polverulento, preparato secondo i brevetti Badische, per riduzione di una miscela di ossido di zinco e di cromato basico di zinco (vedi pag. 17).

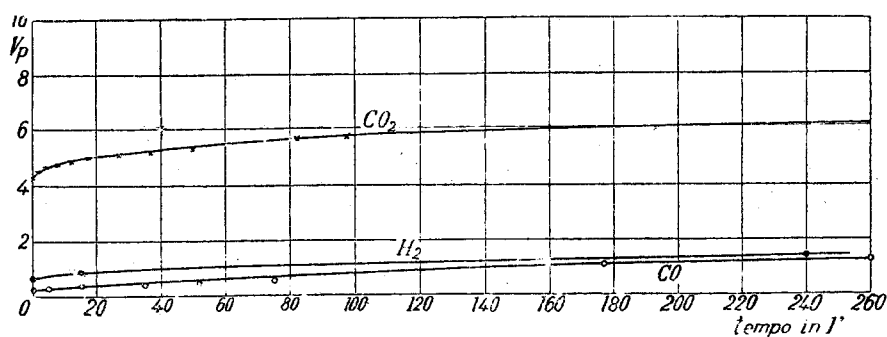


Fig. 3

Si noti la maggiore rapidità con cui si raggiunge il limite di saturazione, limite che è però notevolmente inferiore (eccetto che per l'idrogeno) in confronto al catalizzatore precedente.

Variazione dell'assorbimento in funzione della pressione.

Con l'apparecchio precedentemente descritto le misure risultano effettuate a pressioni finali tanto più basse quanto maggiore è il coefficiente di assorbimento del catalizzatore rispetto al gas usato.

Per verificare se i dati ottenuti nelle diverse determinazioni sono confrontabili tra loro, ossia se il volume assorbito, misurato alla pressione a cui si è effettuata la misura, è indipendentemente dalla pressione, almeno entro piccoli intervalli di variazione di questa, sono state effettuate alcune misure di assorbimento a pressioni diverse.

1°) MISURE A PRESSIONE INFERIORE ALL'ATMOSFERICA.

Mentre per l'ossido di carbonio e l'idrogeno si può ammettere, entro piccoli intervalli di pressione (ad es. entro 0,4-0,6 kg./cmq., intervallo in cui, come vedremo in seguito, sono state eseguite le determinazioni di confronto tra i vari catalizzatori) che esista una relazione lineare tra assorbimento e pressione, per l'anidride carbonica invece si hanno, in ragione anche dei maggiori coefficienti di assorbimento, maggiori divergenze.

TABELLA I.

Isoterma di assorbimento a 15°.

Kg/cmq	V_p	V_1
0,273	40,8	11,15
0,413	29,9	12,4
0,553	25,6	14,1
0,730	19,7	14,25
0,880	17,6	15,5

Nella fig. 4 è rappresentato il volume assorbito (riportato a 15° e 760 mm. di Hg) da un catalizzatore (smithsonite calcinata Val Seriana) per l'anidride carbonica. Data la variazione del coefficiente di assorbimento in funzione del tempo di contatto, le misure sono state eseguite successivamente e si riferiscono tutte a tempi di contatto di 75 minuti primi.

Nella tab. I, in cui riportiamo i valori così determinati, sono indicati nella colonna 1^a le pressioni, nella 2^a i volumi di gas assorbiti dall'unità di volume del catalizzatore alla pressione corrispondente, nella 3^a gli stessi volumi riportati a 1 atm.

2°) MISURE A PRESSIONE SUPERIORE ALL'ATMOSFERICA.

Le divergenze da una relazione di proporzionalità per l'assorbimento dell'anidride carbonica aumentano notevolmente con l'aumentare della pressione, come risulta da alcune misure da noi effettuate a pressioni superiori all'atmosferica.

Relativamente poche sono state sinora le misure di assorbimento ad alta pressione. Gli americani Mc BAIN e BRITTON (2), FROLICH e WHITE (3) recentemente stu-

(2) J.W. Mc BAIN e G. T. BRITTON, *Journ. Am. Chem. Soc.* 52, 2198 (1930).

(3) K. FROLICH e A. WHITE, *Ind. Eng. Chem.* 22, 1058 (1930).

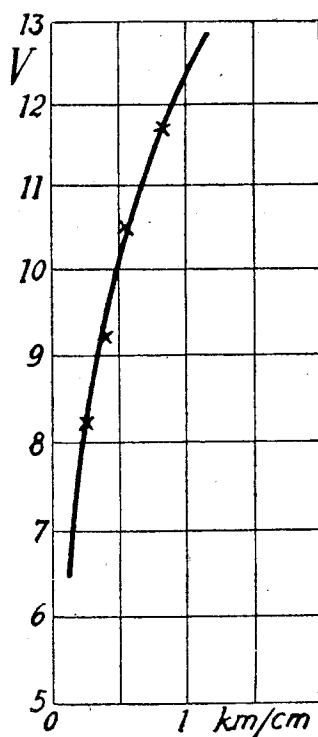


Fig. 4

diarono rispettivamente l'assorbimento del sottossido d'azoto, dell'azoto e dell'etilene, del metano e dell'idrogeno con carbone attivo e trovarono che con l'aumentare della pressione il peso del gas assorbito non cresce proporzionalmente alla pressione ma notevolmente meno, sino a che, raggiunto un certo valore di saturazione, resta praticamente costante.

Noi abbiamo determinato l'assorbimento sino a 31 atmosfere per alcuni catalizzatori, costituiti da ossido di zinco ottenuto per calcinazione del carbonato minerale. Le misure sono state effettuate usando un recipiente di acciaio di 352 cc. di capacità, nel quale si è introdotta una certa quantità pesata di catalizzatore. In essa, tolta l'aria, si è introdotto il gas sino a pressioni, da 1 a 40 atmosfere, misurate con un manometro di precisione, controllato, avente una scala sino ad un decimo di atmosfere per pressioni sino a 50 atmosfere.

In ogni determinazione si è pesata la bomba. Raggiunta la pressione massima della serie (41 atm.) si sono ripetute le misure in senso inverso diminuendo

la pressione e pesando la bombola ogni qual volta si era raggiunta la pressione voluta.

In una serie di prove separate si era misurata la capacità della bombola vuota ed il peso del gas compresso contenutovi alle varie pressioni. Tali misure sono risultate soprattutto necessarie per l'anidride carbonica che si scosta fortemente dalla legge di Boyle.

Non avendo trovato nella letteratura delle misure sufficientemente dettagliate del variare di $p v$ in funzione di p alla temperatura e nell'intervallo di pressione da noi esaminato, riportiamo in fig. 5 il dia-

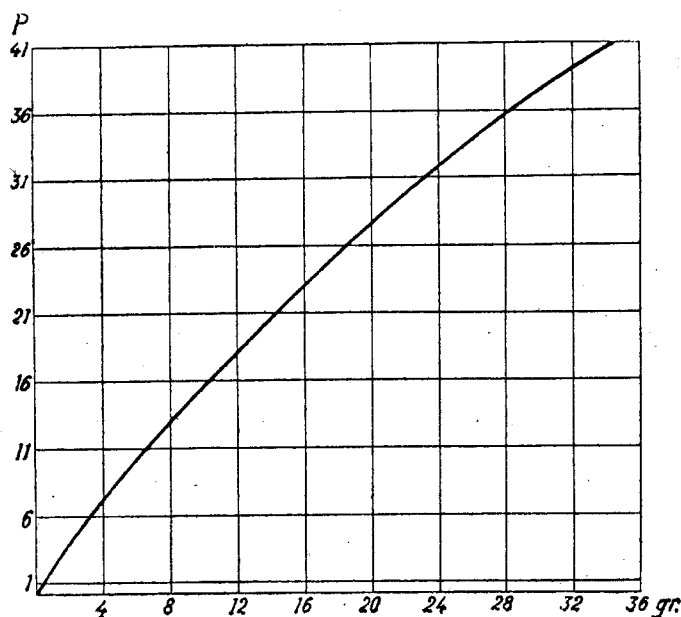


Fig. 5

gramma da noi determinato sperimentalmente del peso del gas contenuto nel recipiente di misura (di 352 cc.) in funzione della pressione a 15° , da 1 a 41 atmosfere assolute. Tale diagramma ci è servito per il calcolo dei volumi assorbiti alle diverse pressioni. Lo stesso diagramma ci permette di calcolare la densità dell'anidride carbonica moltiplicando le ascisse per 2,841.

Nella fig. 6 è rappresentato il volume, riportato a 760 mm. di pressione, assorbito da un catalizzatore (smithsonite della Val Seriana) a 15° , col variare della pressione. Entro l'intervallo 30-40 atmosfere non

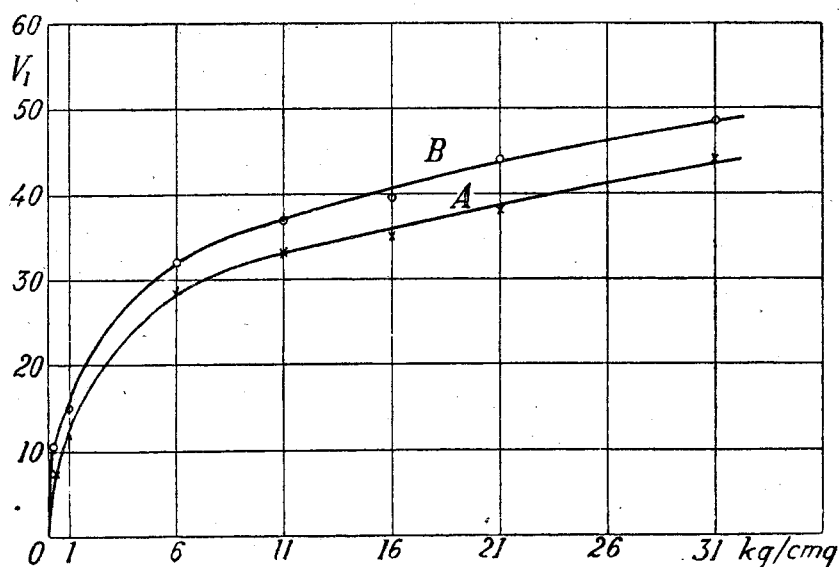


Fig. 6

si osserva che piccole variazioni del peso di CO_2 assorbito, il che significa che si è vicini al limite di saturazione del catalizzatore.

I volumi assorbiti riportati in fig. 5 sono stati riferiti al volume del catalizzatore determinato in base alla densità röntgenografica: 5,61.

Sono stati calcolati in questo modo:

$$V_1 = \frac{(Q_2 - Q_1) - P \frac{V_b - V_c}{V_b}}{a \cdot V_c}$$

dove:

V_p = il volume misurato a 760 mm. kg./ assorbito dal catalizzatore a 15° ed a una pressione p .

Q_1 = peso della bombola contenente il catalizzatore evacuato.

Q_2 = peso della stessa contenente il catalizzatore ed il gas alla pressione p .

P = peso del gas contenuto ad una pressione p nella bombola senza catalizzatore.

V_c = volume del catalizzatore - peso diviso la densità röntgenografica.

V_b = volume totale della bombola.

a = peso di 1 litro di anidride carbonica a 15° e 760 mm. $Hg = 1,876$ gr.

Nella tabella II i valori così calcolati sono raccolti nella colonna 2^a. Nella colonna 3^a sono invece rap-

TABELLA II.
Isoterma di assorbimento a 15°.

Kg/cmq.	V ₁ riferito a		
	V _c	V _d - V _c	V _d
I	11,95	13,5	6,6
6	28,7	35,5	17,1
11	33,3	44,2	21,67
16	34,8	51,05	25,43
21	38,0	63,0	30,75
31	44,0	81,2	39,6
41	—	—	—
31	48,85	86,2	42,1
21	44,0	67,7	33,0
16	39,5	57,0	27,83
11	37,0	48,7	23,8
6	32,2	39,5	19,3
I	15,26	16,3	7,97

presentati i volumi di gas assorbiti riferiti al volume dei pori. Questi, essendo prodotti dall'eliminazione dell'anidride carbonica durante la trasformazione del carbonato compatto in ossido di zinco, sono stati calcolati in base alla densità röntgenografica del carbonato e dell'ossido di zinco. Questo procedimento è plausibile perchè abbiamo riscontrato che durante la eliminazione dell'anidride carbonica dalla smithsonite a 450° non si ha apparente diminuzione di volume.

I valori della colonna 3^a sono stati calcolati con la formula precedente, ponendo però al posto di V_c al numeratore il volume V_d del carbonato di zinco (calcolato in base alla densità röntgenografica 4,44) ed al posto di V_c al denominatore il volume dei pori (dato da V_d - V_c).

Si osserva che la quantità in peso di gas assorbito, espressa in quest'ultimo modo, varia entro un largo intervallo di pressione ed oltre le 6 atmosfere secondo una legge lineare: $V_p = V_6 + \alpha(p-6)$.

Tale relazione potrebbe anche essere casuale.

Nella colonna 4^a gli assorbimenti sono riferiti al volume del carbonato di zinco.

Si osserva una certa isteresi nell'assorbimento ed i valori di ritorno, riportati nelle ultime righe della tabella II, sono più alti di quelli misurati a pressioni

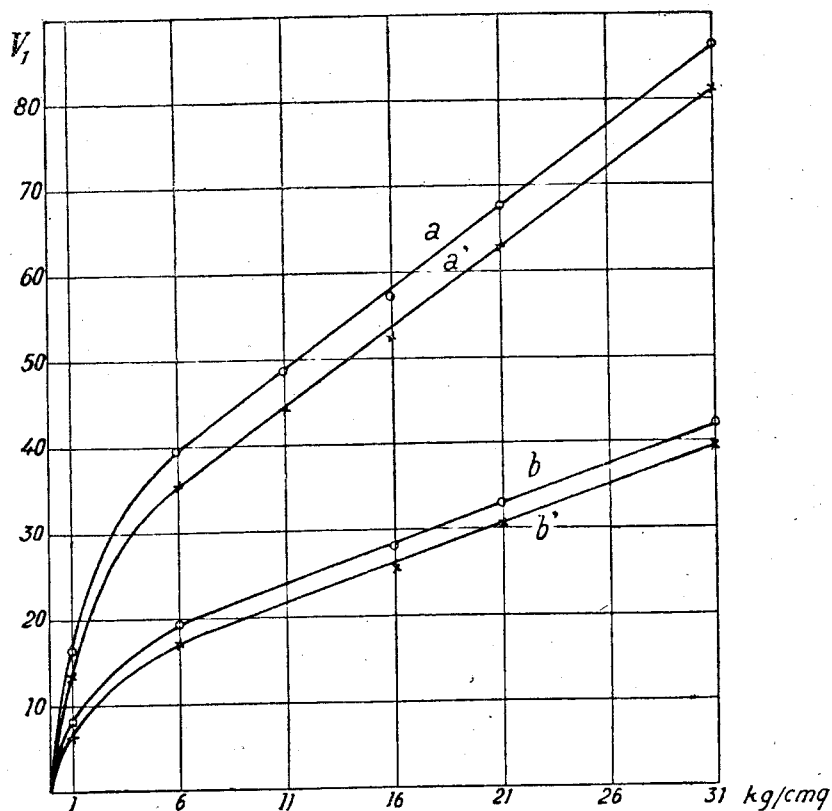


Fig. 7

crescenti. Nella fig. 6 ed in quella 7 (dove invece i coefficienti di assorbimento sono riferiti al volume dei pori, curve *a* e *a'*; ed al volume del carbonato di zinco, curve *b* e *b'*) le curve superiori si riferiscono alle misure effettuate a pressione decrescenti, quelle inferiori a pressioni crescenti.

Dagli assorbimenti riferiti all'ossido di zinco (fig. 6) risulta che il peso di gas assorbito aumenta con la pressione, meno però di quello che risulterebbe da una relazione di proporzionalità diretta, ma tende asintoticamente verso un limite di saturazione che è già quasi praticamente raggiunto a 35-40 atm.

Abbiamo inoltre determinato i coefficienti di assorbimento negli stessi intervalli di pressione per un'altra smithsonite della Val Brembana, non ne riportiamo i risultati che accordano con quelli precedenti come andamento generale e risultano solo un poco superiori.

Analogamente a quanto trovarono BAIN e BRITTON come pure FROLICH e WHITE (loc. cit.) per l'assorbimento con carbone attivo, osserviamo anche noi che l'assorbimento del CO_2 dall'ossido di zinco col variare della pressione P approssimativamente accorda con l'equazione di LANGMUIR (4):

$$\frac{P}{X} = \frac{1}{a b} + \frac{P}{b}$$

dove a e b sono costanti ed X il peso di gas assorbito.

Tale accordo però sussiste nel nostro caso solo per basse pressioni (inferiori alle 20 atm.).

Confronto tra diversi catalizzatori.

Si è determinato il coefficiente di assorbimento di diversi catalizzatori usati nella sintesi dell'alcool metilico per i gas CO_2 , CO , H_2 , con l'apparecchio precedentemente descritto.

I risultati ottenuti sono espressi nella tabella III, nella quale sono riportati i volumi di gas assorbito misurati alle pressioni, indicate nella tabella stessa, alle quali furono eseguite le misure finali. Data la lentezza con cui si raggiunge l'equilibrio le misure si riferiscono ai valori finali dopo un tempo (che per alcuni catalizzatori è risultato di oltre due giorni) nel quale si è raggiunta praticamente la costanza della pressione nell'apparecchio.

Il campione N. 1 è costituito da ossido di zinco Kahlbaum che si comporta come un catalizzatore poco attivo e si riferiscono al catalizzatore prima dell'uso. Dai dati ottenuti in prove di catalisi di alcool metilico con tale ossido di zinco, precedentemente pubblicati (5), risulta che la produzione oraria, per velocità del gas di 3000 litri/ora per litro di catalizzatore ad una pressione di 300 atm., era discesa rapidamente da 187 grammi alla 2^a ora di funzionamento a 137 alla 6^a (da 41 a 25 gr. per mc. di gas/ora). Il campione 2) si riferisce ad un catalizzatore usato proveniente dalla calcinazione a bassa temperatura del carbonato basico di zinco «Kahlbaum». Esso ha funzionato circa 24 ore a 250 atm. fornendo, pur avendo operato a

(4) J. W. Mc BAIN e G. T. BRITTON, loc. cit.; I. LANGMUIR, *Trans. Farad. Soc.* 17, 614 (1921).

(5) G. NATTA, loc. cit.

TABELLA III.

Coefficienti di assorbimento (Vp) di alcuni catalizzatori.

	Catalizzatore	CO_2		CO		H_2	
		Vp	p (mm.Hg)	Vp	p (mm.Hg)	Vp	p (mm.Hg)
1	ZnO						
2	ZnO dal carbonato basico	2,85	563	1,40	583	1,294	585
3	Smithsonite non silicea (Val Brembana)	17,00	425	1,67	542	1,100	560
4	» Val Seriana	78,00	135	2,91	519	<u>2,375</u>	544
5	» silicea (Val Brembana)	52,70	158	<u>3,51</u>	494	<u>0,588</u>	587
6	» Val Brembana surriscaldata	32,6	222	<u>0,84</u>	589	<u>1,795</u>	564
7	» Val Seriana	4,66	498	1,08	570	0,074	590
8	Cromato basico di Zn ridotto	non det.	—	1,36	547	non det.	—
9	Cr_2O_3 (dall'idrato «Kahlbaum»)	5,72	454	<u>1,36</u>	544	<u>2,430</u>	541
10	50ZnO.1Co	15,05	432	7,08	503	0,154	580
11	5ZnO.1Cu	6,94	507	5,43	532	<u>4,180</u>	563
12	4ZnO.1Al ₂ O ₃	4,44	512	0,68	590	1,860	555
13	5ZnO.1MgO	27,40	380	0,90	571	0,166	578
		21,55	422	1,84	561	0,813	575

pressioni minori, più alte produzioni riferite al mc. di gas circolante rispetto al catalizzatore precedente.

Si nota per quest'ultimo catalizzatore, rispetto al precedente, un maggiore coefficiente di assorbimento per l'anidride carbonica mentre quelli per il CO e per l' H_2 sono praticamente eguali.

I campioni 3), 4), 5) si riferiscono a forme molto attive di ossido di zinco ottenute per calcinazione del carbonato naturale di zinco (6). I campioni 3) e 5) provengono da smithsoniti bianche della Val Brembana, la prima leggermente cadmifera la seconda notevolmente silicea, il 4) da una smithsonite grigia della Val Seriana, leggermente bituminosa.

Riportiamo le analisi dei campioni 5) e 4) nella tabella IV eseguite in questo Laboratorio dal dott. C. CHIESA.

Tali smithsoniti furono provate lungamente come catalizzatori nella sintesi dell'alcool metilico. La loro attività catalitica pur essendo ottima per tutti tre i campioni è maggiore per la smithsonite 3) lievemente minore per quella 5), e risulta quindi dipendente dal

TABELLA IV.

Analisi delle Smithsoniti usate nelle misure di assorbimento.

	Grigia (Val Seriana) campione 4	Bianca (Val Brembana) campione 5
H_2O	—	0,02
CO_2 (450°)	33,99	32,60
CO_2 (850°)	1,33	1,28
SiO_2	0,68	2,20
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,33	0,04
PbO	0,16	non det.
CdO	0,17	non det.
ZnO	61,96	61,45
C (sost. bitum.)	0,02	0,00

coefficiente di assorbimento dell'anidride carbonica e dell'ossido di carbonio.

Il campione 6) si riferisce ad un catalizzatore (pure smithsonite) che ha funzionato per circa 1 mese consecutivamente come catalizzatore e che dopo, per surriscaldamento, aveva perduto in gran parte la sua at-

(6) G. NATTA, *Brevetto Ital.* 267.698, (13-3-1928), (16-9-1929); *Brevetto Inglese* N. 330.919, (11-3-1929), (11-6-1930).

tività catalitica. Si nota che il coefficiente di assorbimento per l'anidride carbonica e per l'idrogeno si sono ridotti a meno di 1/10 dei valori iniziali. A differenza però dei catalizzatori attivi per i quali l'assorbimento è graduale e raggiunge il valore massimo solo dopo molte ore, per il campione 6) invece si raggiunge il valore massimo in tempo brevissimo.

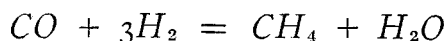
Il campione 7) è analogo al campione 4) ma è poco attivo essendo stato calcinato a 800°.

Sono stati poi esaminati alcuni catalizzatori a base di ossido di zinco attivato con promotori diversi.

Dapprima abbiamo esaminato catalizzatori contenenti cromo, che sono tra i più noti (7).

Il campione 8) è stato preparato per riduzione di una intima miscela ottenuta per precipitazione di idrato e cromato basico di zinco. E' un buon catalizzatore che produce però, a differenza dei catalizzatori precedenti, piccole quantità di alcoli diversi del metilico (probabilmente perchè trattiene tracce degli alcali usati nella precipitazione) e di metano. Esso risulta migliore dei catalizzatori ottenuti precipitando insieme il cromo sotto forma trivalente e presenta la caratteristica di possedere un elevato potere assorbente per l'idrogeno, che non presenta l'ossido cromico ottenuto dall'idrato precipitato, (campione N. 9, che si comporta come un pessimo catalizzatore per alcool metilico provocando reazioni secondarie nocive).

Un altissimo coefficiente di assorbimento per l'idrogeno risulta nocivo. Il campione 10) è un catalizzatore ottenuto da una soluzione solida $ZnO-CoO$ contenente 1 gr.mol. di CoO ogni 50 di ZnO , (ottenuta per calcinazione degli idrati precipitati) che, per essere stato ridotto a temperatura superiore ai 400°, catalizza la reazione:



Esso è giunto sino ad una temperatura di 550° essendosi surriscaldato per la reazione precedente fortemente esotermica.

(7) BADISCHE ANIL. U. SODA FABR., *Brev. Fr.* 571.354, (1-10-1923), (16-5-1924); G. PATART, *E. P.* 252.361 (25-5-1925) EVANS e NEWTON, *Ind. Eng. Chem.* 18, 513 (1926); W. K. LEWIS e P. K. FROLICH, *Ind. Eng. Chem.* 20, 285 (1928); R. L. BROWN e A. E. GALLOWAY, *Ind. Eng. Chem.* 20, 961 (1928).

E' interessante osservare il suo alto potere⁸ assorbente per l'idrogeno pur contenendo soltanto 1,46 % di cobalto.

Il campione 11) si riferisce ad un catalizzatore contenente rame come promotore, poco attivo perchè ridotto a temperatura di 400°-450°.

Il campione 12) contiene come promotore ossido di alluminio (1 mol. di Al_2O_3 o gni 4 di ZnO) ed è relativamente poco attivo (produce circa 100 gr. di alcool metilico per litro di catalizzatore ad una velocità del gas di 1600 litri/ora ad una pressione di 240 atmosfere, ossia 27-28 gr. per mc./ora di gas circolante), ne fu determinato l'assorbimento dopo che ebbe agito 6 ore come catalizzatore.

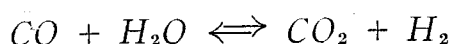
Il campione 13) è invece un catalizzatore abbastanza attivo, costituito da una soluzione solida (8) tra ossido di zinco ed ossido di magnesio, contenente il 20 % molecolare di MgO , (produce a 250 atm. a 400° circa 125 gr. di alcool metilico per kg. di catalizzatore, corrispondente a circa 58 gr. per mc. di gas circolante all'ora).

Sebbene i catalizzatori 12) e 13) siano stati preparati con metodi analoghi, ossia per precipitazione con carbonato sodico dalle soluzioni dei rispettivi sali, cionondimeno il catalizzatore 13) presenta lievemente minor proprietà assorbente per l'anidride carbonica, ma circa doppia per l'ossido di carbonio e molto maggiore per l'idrogeno. Da ciò deriva il suo relativamente più elevato potere catalitico.

E' interessante osservare che partendo da gas di eguale composizione, contenenti 6-8 % di anidride carbonica, 25-28 % CO , 60-68 % H_2 ed operando in ciclo chiuso con il catalizzatore tipo smithsonite ad elevato potere assorbente per l'anidride carbonica si ha una diminuzione della percentuale di questa con formazione di alcool metilico e di acqua, denotando che il CO_2 partecipa alla reazione di sintesi dell'alcool metilico in proporzione maggiore (rispetto alla sua concentrazione) dell'ossido di carbonio. Tale fenomeno non si osserva con i catalizzatori a minor coefficiente di assorbimento per l'anidride carbonica.

(8) G. NATTA, *Brev. Ital.* N. 263.579 (23-10-1929), (24-4-1930).

Questo comportamento può a tutta prima apparire in contrasto con le leggi dell'azione di massa, dovendo la concentrazione relativa dell'ossido di carbonio e dell'anidride carbonica nei gas di circolazione nella sintesi dell'alcool metilico dipendere esclusivamente dalla concentrazione dell'idrogeno e dell'acqua nell'equilibrio.



Si può spiegare la precedente constatazione, come pure i massimi rendimenti in alcool che si ottengono usando smithsonite come catalizzatore per rapporti $H_2:CO$ notevolmente maggiori di 2 usando gas contenenti piccole percentuali di anidride carbonica, ammettendo che l'equilibrio sia determinato dalle concentrazioni delle molecole reagenti a contatto con la superficie agente cataliticamente.

Dati gli alti poteri assorbenti selettivi di certi catalizzatori le concentrazioni delle molecole reagenti a contatto del catalizzatore non risultano identiche a quelle del gas circolante.

Da ciò può derivare che la massima concentrazione in alcool metilico nei gas circolanti nell'apparecchio di catalisi risulti per concentrazioni di ossido di carbonio e di idrogeno diverse da quelle stechiometriche e precisamente per una maggiore concentrazione del gas meno assorbito. Nel caso della smithsonite la sintesi dell'alcool metilico avverrebbe prevalentemente a spese dell'anidride carbonica, che però in gran parte si rigenera per reazione tra l'acqua formata e l'ossido di carbonio presente nei gas.

Su questo argomento ritorneremo in seguito se le esperienze che abbiamo in corso ci forniranno altre interessanti conferme a queste ipotesi.

Riassunto.

1) Sono stati determinati i coefficienti di assorbimento per i gas CO_2 , CO , H_2 di diversi catalizzatori impiegati nella sintesi dell'alcool metilico, e si sono trovate delle relazioni tra assorbimento e attività catalitica.

2) I catalizzatori che presentano troppo elevati assorbimenti per l'idrogeno non sono impiegabili per la sintesi del metanolo perchè catalizzano reazioni secon-

darie, che portano ad idrogenazioni più spinte (formazione di metano).

3) A parità di costituzione chimica risultano più attivi i catalizzatori che presentano maggiori coefficienti di assorbimento per l'anidride carbonica e per l'ossido di carbonio. I catalizzatori diventati inattivi per surriscaldamento presentano assorbimenti molto minori.

4) I catalizzatori preparati per decomposizione dei carbonati basici precipitati presentano maggiori assorbimenti per il CO_2 di quelli ottenuti per decomposizione degli idrati precipitati e corrispondentemente maggiore attività catalitica. Attività ancora più alta e ancora maggiori assorbimenti per il CO_2 presentano i catalizzatori ottenuti per decomposizione di certe varietà di carbonato neutro di zinco (smithsonite).

5) I catalizzatori ottenuti per riduzione del cromato basico di zinco risultano più attivi di quelli provenienti da miscele di ossidi o di carbonati basici di zinco e di cromo bivalente ottenuti per precipitazione. I primi differiscono dai secondi e dai catalizzatori provenienti per decomposizione della smithsonite per un maggiore assorbimento per l'idrogeno e per un minor assorbimento per l'anidride carbonica.

6) Non esiste proporzionalità tra pressione e peso di gas assorbito. Il volume di gas assorbito (alla pressione dell'esperienza) diminuisce con l'aumentare della pressione. Per l'anidride carbonica a 15° ci si avvicina ad un limite di saturazione a circa 35-40 atm.

G. NATTA ed E. CASAZZA