

G. NATTA e R. RIGAMONTI

La produzione di idrogeno per conversione sotto pressione dell'ossido di carbonio

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA,,

.....
ANNO XVIII, DICEMBRE 1936-XV - pag. 623
.....

∴ MILANO ∴
VIA S. PAOLO, 10

G. NATTA e R. RIGAMONTI: La produzione di idrogeno per conversione sotto pressione dell'ossido di carbonio

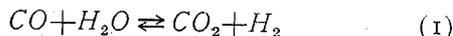
Tra i processi industriali di produzione dell'idrogeno uno dei più largamente usati è quello della conversione catalitica dell'ossido di carbonio con vapor acqueo.

Solo recentemente si è introdotto industrialmente l'alta pressione nei processi di conversione per alcuni vantaggi pratici dovuti ad un miglioramento del bilancio termico ed ad una economia nell'energia di compressione qualora l'idrogeno prodotto debba utilizzarsi compresso.

La conversione sotto pressione richiede l'impiego di particolari catalizzatori, perchè quelli normalmente usati a pressione ordinaria catalizzano reazioni secondarie (formazione di metano) qualora si elevi la pressione.

Viene esaminata dal lato chimico e termodinamico la conversione sotto pressione e l'uso di particolari catalizzatori, a base di ossido di zinco, che risultano più attivi di quelli sin'ora impiegati.

La conversione del gas d'acqua secondo lo schema



ha formato e forma tutt'ora l'oggetto di molte ricerche, sia di carattere applicativo, data l'enorme importanza che essa ha assunto industrialmente per la produzione di idrogeno, sia dal punto di vista teorico, poichè è una reazione facilmente sperimentabile e che si presta bene per studi termodinamici. La letteratura registra infatti almeno 24 lavori relativi alla determinazione della costante di equilibrio, a bassa e ad alta temperatura, cosicchè oggi si può dire che da questo punto di vista la reazione è già stata studiata a fondo. L'elenco di tale letteratura è riportato in fondo al lavoro.

Lo studio teorico dell'equilibrio ha potuto essere condotto con buona precisione, poichè i gas che ad esso prendono parte sono tra quelli, le cui costanti fisiche sono note con maggior precisione. In un lavoro di BRYANT (1) sono appunto confrontati i valori della costante di equilibrio, quali si calcolano dalle diverse curve dei calori specifici, fornite dai diversi sperimentatori; da esso si vede che le differenze sono dell'ordine dell'1-2%. L'accordo con i valori sperimentali è parimenti buono, come si vede

(1) W. M. D. BRYANT, *Ind. eng. chem.*, 23, 1019 (1931); 24, 592 (1932).

nella fig. 1, nella quale sono riportate sia la curva teorica, sia i valori dedotti sperimentalmente dai vari autori. Solo i valori determinati da EASTMAN E COLLABORATORI, ottenuti per via indiretta dagli equilibri dei gas di reazione con ossido di ferro o stagno, si scostano un poco dalla curva teorica.

Dal punto di vista applicativo la reazione è stata studiata secondo due criteri: ricerche di catalizzatori migliori e studio di perfezionamenti tecnici nella realizzazione industriale del processo.

Senza soffermarci sul processo di conversione con contemporanea fissazione del CO_2 a mezzo di ossidi alcalino-terrosi, processo che non crediamo abbia avuto applicazione industriale, noi troviamo in letteratura sino al 1935 ben 64 brevetti relativi a catalizzatori che dovrebbero permettere di lavorare con velocità di passaggio del gas maggiori e con temperature minori, alle quali, secondo la curva della costante di equilibrio, la conversione del CO può risultare maggiore. Il primo brevetto, del READ, risale al 1885 ed indica molto genericamente come catalizzatori ossidi metallici; di pochi anni dopo sono i brevetti di MOND E LANGER che applicano nichel e cobalto finemente suddivisi. Vengono poi numerosi altri brevetti, tra i quali primeggiano, naturalmente, come numero, quelli della BADISCHE e della I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. a lei successa.

L'elenco di tali brevetti, fino al 1932 circa, è dato dal libro recentemente apparso di J. SCHMIDT: « Das Kohlenoxid » (2). Per gli anni successivi diamo in nota quelli

(2) J. SCHMIDT, « Das Kohlenoxid », Lipsia 1935.

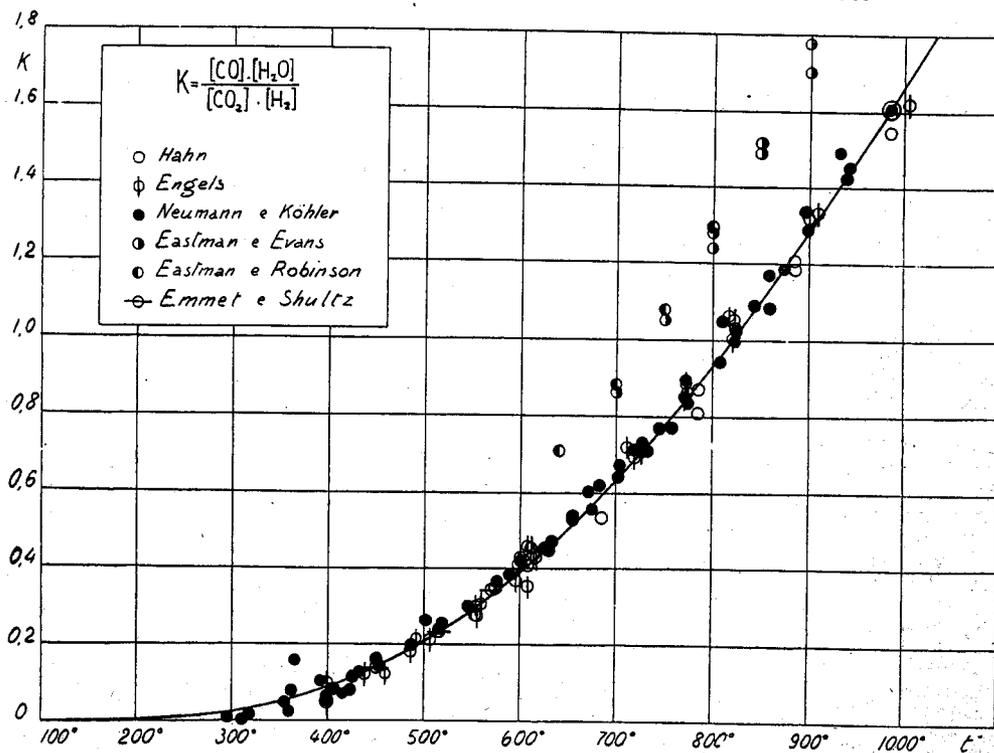


Fig. 1 - Costante di equilibrio della reazione di conversione.

pubblicati sullo *Zentralblatt* sino alla fine del 1935 (3). Se si escludono i catalizzatori del processo con contemporaneo assorbimento del CO_2 e che impiegano come massa catalitica ossido di calcio ed eventualmente dolomite calcinata, opportunamente trattati, la maggior parte dei brevetti prende in esame ossidi di metalli dell'ottavo gruppo, principalmente ferro, eventualmente con l'aggiunta di altri ossidi attivanti; tipico a questo proposito è il catalizzatore costituito da Fe_2O_3 , contenente una certa quantità di Cr_2O_3 , che venne largamente studiato da YOSHIMURA (4). L'ossido ferrico viene ridotto dai gas ad Fe_3O_4 e non oltre, se è sufficientemente alto il tenore di vapor acqueo nei gas. L' Fe_3O_4 è il vero agente catalitico, mentre l'ossido di cromo non viene ridotto e rimane sotto forma suddivisa nella massa catalitica ad impedire l'ingrossamento dei granuli di Fe_3O_4 . Tale catalizzatore ha una durata notevolissima ed industrialmente è stato adottato dalla BADISCHE.

Un altro metallo che è spesso citato nei brevetti, soprattutto in quelli della DU PONT, è il rame, in generale in miscela con altri metalli, quali Zn o Co . Il nichel, a differenza del ferro e del cobalto attivissimi, per quanto riportato fin dai primi brevetti, pare poco adatto, causa la formazione di metano cui dà luogo.

Un esame sistematico, a diverse temperature e velocità di reazione, dei vari catalizzatori brevettati è stato tentato finora da TAYLOR (5) e da EVANS E NEWTON (6). Dagli studi del primo autore risulterebbe soprattutto la notevole superiorità degli ossidi di ferro e cromo preparati precipitando gli idrati dalla soluzione dei nitrati corrispondenti e calcinando a 500° .

EVANS E NEWTON hanno sperimentato un buon numero di catalizzatori variando la temperatura e la velocità di passaggio del gas; dai loro studi risulterebbe che l'ossido di ferro e l'ossido di cobalto sono i migliori catalizzatori ad un componente e che tra i catalizzatori misti si mostrano più attive le miscele di ossidi di Co , Al , K e Fe , Al , K . Mentre però i catalizzatori a base di cobalto sono sensibili all'azione dei composti solforati, non lo sarebbero i catalizzatori a base di ferro.

Più recentemente WHITE E SCHULTZ (7) hanno sperimentato dell'ossido di cobalto fuso, eventualmente con l'aggiunta di altri ossidi, ottenendo una conversione quasi completa anche a 283° , con velocità spaziali di 1800; si ha però la formazione di una certa percentuale di metano, che viene ridotta al minimo aggiungendo circa $1/2$ mol. di Cu per 1 mol. di Co , senza che pertanto venga diminuito il potere catalitico della massa.

(3) E. J. DU PONT, *Brev. Ingl.* 272.255 (1927); *Brev. Am.* 1.797.426 (1928); 1.889.672 (1930); 1.959.313 (1933) - L'AZOTE INCOR., *Brev. Can.* 284.584 e 284.585 (1927) - R. NITZSCHMANN, *Brev. Cecosl.* 35.082 (1927) - PANSTWOWA FABRYKA ZWIAZKOW AZOTOWYCH, *Brev. Pol.* 15.668 e 15.698 (1930); 16.841 (1930); 18.544 e 18.545 (1931) - OESTERR. AMER. MAGNESIT A. G., *Brev. Fr.* 770.608 (1934); *Brev. Ingl.* 417.829 (1934); *Brev. Austr.* 142.219 (1933) - RUETGERSWERKE A. G., *Brev. Ingl.* 421.063 (1934) - G. NATTA, *Brev. Ingl.* 420.652 (1934); *Brev. Fr.* 774.308 (1934) - MONTECATTINI, *Brev. Can.* 334.940 (1930) - NON POISONONS GAS HOLDING CO. LTD., *Brev. Fr.* 777.546 (1934).

(4) R. YOSHIMURA, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 34, 193 B, 484 B (1931), 35, 85 B (1932); 36, 14 B, 48 B, 282 B, 306 B (1933); 37, 182 B, 350 B (1934). - *Chem. News*, 143, 267 (1931).

(5) H. S. TAYLOR, « Industrial hydrogen », New York 1931, pag. 68.

(6) R. M. EWANS e W. L. NEWTON, *Ind. eng. chem.*, 18, 513 (1926).

(7) E. C. WHITE e J. F. SHULTZ, *Ind. eng. chem.*, 26, 95 (1934).

Anche il secondo problema, relativo al perfezionamento tecnico della realizzazione industriale, è stato oggetto di numerose ricerche, comparse naturalmente solo sotto forma di brevetti: alcuni di questi riguardano solo recuperi di calore o particolarità di saturazione del gas con vapor d'acqua. Un notevole risparmio nel consumo di vapore venne ottenuto operando la conversione in due torri successive anziché in una sola; è possibile così anche regolare meglio la temperatura della massa catalitica, ciò che ha una notevole influenza per la resa di conversione. Praticamente si opera in modo da far uscire il gas dalla prima torre con un contenuto del 3-5% di CO e dalla seconda con l'1-2% di CO .

La conversione sotto pressione.

Sebbene vi siano brevetti di antica data, solo molto recentemente si sono attuati anche impianti industriali di conversione sotto pressione. Un primo brevetto, della BADISCHE, sull'argomento risale al 1912 (8) e indica che il processo è particolarmente adatto per convertire gas poveri di CO . La conversione sotto pressione presenta notevoli vantaggi dal punto di vista termico, perchè aumenta il coefficiente di trasmissione del calore permettendo una diminuzione del volume degli scambiatori; e conseguentemente dal punto di vista termochimico, perchè permette una più facile regolazione di temperatura nella camera di catalisi. Inoltre la miscela gassosa viene di solito compressa dopo conversione per eliminare con lavaggio il CO_2 ; giacchè nella conversione si ha un aumento di volume del gas secco, l'operare sotto pressione porta ad un vantaggio economico non indifferente permettendo un risparmio di energia di compressione (il vapore viene aggiunto al gas già compresso). Secondo un articolo recentemente apparso su una rivista americana (9) il risparmio delle spese di compressione rappresenta il 25-30% delle spese di lavorazione. Infine un altro vantaggio si ha dal punto di vista cinetico, perchè, aumentando la pressione, aumenta la concentrazione dei gas reagenti e quindi la velocità di reazione, e si può lavorare con maggiori velocità di gas e minori volumi catalitici.

A questi vantaggi si contrappone un lieve svantaggio dal punto di vista termodinamico; infatti, mentre apparentemente la reazione avviene senza variazione di volume, in realtà, tenendo conto che si è di fronte, specialmente per quanto riguarda l'anidride carbonica ed il vapor d'acqua, a gas reali e non perfetti, la reazione avviene con una piccola variazione di volume. Abbiamo appunto verificato tale fatto tenendo conto per i vari gas della variazione del prodotto pv , della pressione per il volume, col variare della pressione e della temperatura, ed abbiamo calcolato la variazione del volume che si avrebbe nel passaggio da sinistra a destra nell'equazione (1) a 400° . In tale calcolo, poichè non sono note le compressibilità delle miscele $CO+H_2O$ e CO_2+H_2 , abbiamo ammessa valida la legge di Dalton, che, cioè, il prodotto pv della miscela sia funzione lineare dei prodotti pv dei gas puri. In pratica, per la maggior parte delle miscele gassose sinora studiate, i valori di pv sperimentali superano un poco quelli così calcolati, specialmente alle basse pressioni; però questo fatto viene ad

(8) *Brev. Ted.* 271.516; *Brev. Ingl.* 26.770; *Brev. Am.* 1.157.669 (1912).

(9) *Chem. Trade J.*, 5 giugno 1936.

influenzare, di poco, solo il lato quantitativo della nostra questione e lascia intatti i risultati qualitativi. Per i calcoli ci siamo valse dei valori riportati dalle tabelle del LANDOLT-BÖRNSTEIN e dalle « Tabelle Critiche Internazionali », eventualmente estrapolando i dati fino a 400°.

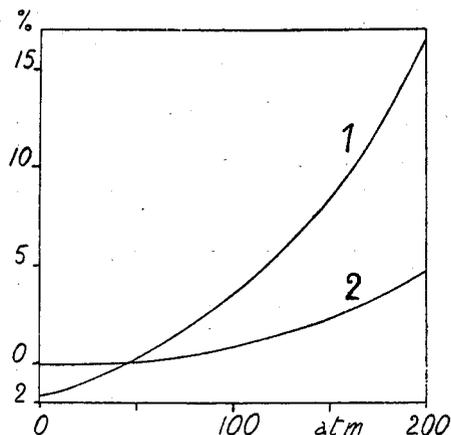
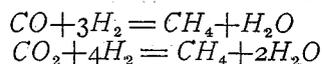


Fig. 2 - Variazione percentuale di volume nella conversione sotto pressione:
Curva 1: Miscela $CO-H_2O$ equimolecolare.
Curva 2: Miscela 1 $CO.1H_2.6H_2O$.

Come si vede dalla fig. 2, nel caso in cui reagiscano una molecola di CO con una di vapor d'acqua, si ha, per pressioni totali inferiori a 40 atm. circa, una leggera contrazione di volume e per pressioni superiori un aumento (curva 1); risultato analogo, ma con variazioni di volume minori, si ha se si considera il caso pratico (curva 2) di un gas d'acqua con eccesso di vapore (in figura si è ammesso un gas d'acqua teorico: 50% H_2 e 50% CO , con un rapporto vapore/gas=3/1). Rispetto alla conversione a pressione ordinaria si ha sempre quindi, a pressioni più elevate, un aumento di volume; però, dato che in pratica difficilmente si superano le 20 atm., tale aumento non ha importanza grande; infatti, partendo da proporzioni equimolecolari di CO e H_2O si calcola a 20 atm. una conversione solo del 0,14% inferiore a quella che si ha a pressione ordinaria; nel caso di un gas d'acqua con eccesso di vapore, nelle proporzioni sopra riportate, questa diminuzione raggiunge il 0,34%. Tale differenza risulta trascurabile praticamente, perchè non si raggiunge mai in pratica l'equilibrio ed i vantaggi realizzati, per l'aumento della velocità di reazione, dovuto all'aumento della concentrazione dato dalla pressione, sono di gran lunga superiori alle variazioni causate dal lieve spostamento delle composizioni di equilibrio.

Alla applicazione industriale della conversione sotto pressione si sono però presentate inizialmente alcune difficoltà dovute al fatto che i catalizzatori a base di ferro e di cobalto, che abbiamo visti essere impiegati nella conversione a pressione ordinaria, non sono applicabili sotto pressione. Essi promuovono sotto pressione la formazione di metano secondo gli schemi



Già a pressione ordinaria con tali catalizzatori (soprattutto Co) si ha una piccola formazione di metano, ma poichè le reazioni soprascritte avvengono con con-

trazione di volume, l'aumento di pressione le favorisce notevolmente. Devono quindi venire impiegati catalizzatori a relativamente piccole proprietà idrogenanti, per esempio catalizzatori a base di ossidi non riducibili: ossidi di cromo, magnesio, eventualmente attivati con alcali (10). Su tali catalizzatori non è però apparso finora nessuno studio sistematico, nè a pressione ordinaria nè sotto pressione.

In Europa la conversione sotto pressione, in seguito alle prove su scala semindustriale eseguite a Radentheim dalla OSTERREICHISCHE AMERIKANISCHE MAGNESIT A. G., detentrica dei brevetti (loc. cit.) sui catalizzatori a base di ossido di magnesio, fu applicata industrialmente dalla VERGASUNGS-INDUSTRIE A. G. di Vienna nell'impianto di Sinigo della Soc. MONTECATINI.

La reazione di conversione alle pressioni usate nella sintesi del metanolo.

Già uno di noi aveva osservato che i catalizzatori a base di ossido di zinco sono adatti per la conversione sotto pressione (11), poichè i gas di circolazione nella sintesi del metanolo a pressioni di 200—400 atm. contengono CO , H_2 , CO_2 , H_2O in proporzioni che risultano vicine a quelle che si calcolano dalla costante di equilibrio del gas d'acqua.

Esporremo più avanti alcuni studi che abbiamo condotto sulla attività catalitica di alcuni tipi di ossido di zinco, puro o attivato con alcali. Vogliamo prima esporre i risultati di alcuni calcoli che abbiamo potuto eseguire sull'equilibrio di conversione utilizzando i dati della composizione del gas usato nella sintesi di alcool metilico, fornitici dalle prove di numerosi catalizzatori a base di ossido di zinco.

Durante la sintesi del metanolo, infatti, per la formazione di una certa quantità di metano secondo le reazioni sopraccitate o per la formazione di etere metilico dall'alcool, ha luogo una produzione di acqua, la quale reagisce con ossido di carbonio con formazione di CO_2 . Infatti si nota nel gas di circolazione un aumento del tenore di CO_2 col tempo, quando il tenore iniziale è molto piccolo.

Dalla composizione del gas di circolazione e dal tenore in acqua dell'alcool condensato è stato calcolato, per le diverse prove eseguite, il valore sperimentale del rapporto di conversione

$$R = \frac{[CO].[H_2O]}{[CO_2].[H_2]}$$

Nella tabella 1 esponiamo appunto i valori di R così calcolati; naturalmente essi vanno presi come valori di massima per la approssimazione dei calcoli, dovuta sia alle oscillazioni della temperatura avvenute negli intervalli considerati, sia al fatto che oltre alle reazioni di conversione avvenivano nella colonna di sintesi reazioni concomitanti che impegnavano la superficie del catalizzatore con altri gas assorbiti (vapori di metanolo) ritardando lo stabilirsi dell'equilibrio del gas d'acqua.

(10) *Brev. Ingl.* 355.861 (1929), 417.829 (1934); *Brev. Am.* 1.836.919 (1930); *Brev. Fr.* 697.489 (1930), 770.608 (1934); *Brev. Austr.* 142.219 (1933).

(11) *Brev. It.* 314.985 (1934); *Brev. Ted.* 630.963; *Brev. Ingl.* 420.652 (1934); *Brev. Fr.* 774.308 (1934); *Brev. Am.* 2.038.440 (1934).

tori a base di ZnO , puro od attivato con alcali, preparati per calcinazione di diversi sali. Allo scopo abbiamo impiegato un dispositivo sperimentale che permettesse prove più precise di quello usato nelle precedenti esperienze, date le piccole diversità che talora si dovevano trovare tra i vari contatti presi in esame.

Il gas impiegato era costituito da ossido di carbonio, preparato da acido formico, che da un gasometro passava attraverso ad un fluometro e si saturava di vapor acqueo in un apparecchio di saturazione contenuto in un termostato con regolatore di temperatura. L'ossido di carbonio saturato di vapor acqueo passava in un preriscaldatore e quindi sul catalizzatore racchiuso in un tubo ad U di quarzo, il tutto contenuto in un termostato a vapori di mercurio. Nell'interno del tubo di quarzo venivano posti 40 cc di catalizzatore in granuli setacciati

quasi rettilineo. Si sono potute così ricavare per interpolazione i rapporti di conversione a determinate velocità di passaggio e confrontare tra di loro quelle ottenute per i vari catalizzatori esaminati. I valori ottenuti sono riportati nella tabella III.

La costante teorica di equilibrio a 363° sarebbe, secondo i valori riportati da BRYANT:

$$K = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]} = 0,057$$

Nella tabella sono anche riportate le costanti di velocità di reazione calcolate come vedremo più avanti, ed il percento di conversione calcolato ammettendo di partire da quantità equimolecolari di CO e di H_2O e facendo il rapporto tra il CO convertito e quello che si sarebbe dovuto convertire se si fosse raggiunto l'equilibrio.

TABELLA III. - Prove di conversione eseguite a 363° su diversi ossidi di zinco.

Catalizzatore		Rapporto di conversione R		% di conversione		Costante di velocità K'	
		per velocità spaziale:		per velocità spaziale:		per velocità spaziale:	
		200	300	200	300	200	300
1	Smitsonite calcinata (Vaccareggio)	0.970	1.260	62.0	58.8	421	556
1 a)	» » attivata con 5% K_2CO_3	0.066	0.110	98.7	93.0	2970	2250
1 b)	» » polverizzata e attivata con 5% K_2CO_3	0.137	0.255	90.6	82.5	1393	1300
2	ZnO dal carbonato basico	0.450	1.370	74.4	57.0	678	519
2 bis	» » » attivato con 5% K_2CO_3	0.060	0.120	99.5	92.0	3780	2130
3	ZnO dall'idrato	77.—	192.—	12.7	8.35	91.5	41.9
3 bis	» » » attivato con 5% K_2CO_3	0.447	0.942	74.2	62.0	660	613
4	ZnO dall'acetato	9.—	24.2	31.1	21.0	145.5	121.3
4 bis	» » » attivato con 5% K_2CO_3	0.590	1.060	70.0	62.0	585	613
4 ter	ZnO dall'acetato polverizzato e attivato con 5% K_2CO_3	0.345	0.682	78.3	67.9	783	751
5	ZnO dal formiato	515.—	825.—	5.24	4.17	18.7	20.8
5 bis	» » » attivato con 5% K_2CO_3	0.97	1.80	62.0	52.7	507	449
6	ZnO dall'ossalato	1.40	2.85	56.5	46.2	366	361
6 bis	» » » attivato con 5% K_2CO_3	0.123	0.142	91.8	90.1	1520	1880
7	ZnO dal nitrato	1100.—	1700.—	3.63	2.94	13.5	15.6
7 bis	» » » attivato con 5% K_2CO_3	970.—	1310.—	3.87	3.34	12.9	16.7

tra 9 e 64 maglie/cm². La temperatura era misurata all'uscita del gas dal catalizzatore e risultava oscillante fra 362° e 363° , leggermente superiore a quella del termostato (360°) a causa del calore di reazione che non veniva interamente sottratto dal termostato stesso. Il gas convertito passava poi attraverso ad un tubo a cloruro di calcio allo scopo di trattenere l'acqua in eccesso, che veniva così determinata per pesata, ed era poi raccolto in un gasometro tarato nel cui interno veniva mantenuta una pressione eguale all'atmosferica. Il gas veniva analizzato determinando CO_2 e CO per assorbimento e l'idrogeno per combustione.

Per ogni catalizzatore è stata eseguita una serie di 4-6 esperienze consecutive variando entro brevi limiti la velocità di passaggio del CO ed eventualmente anche la temperatura del saturatore d'acqua, per ottenere il rapporto di conversione a diverse velocità spaziali di passaggio del gas sul catalizzatore. Riportando i valori trovati in grafico, si è potuto tracciare la curva: rapporto di conversione/velocità spaziale, curva che, dato il breve intervallo di variazione della velocità (da 200 a 300 cc/h per cc di catalizzatore circa, misurata alla temperatura di catalisi) si può ritenere ad andamento

Tale valore è legato al rapporto di conversione R ed alla costante di equilibrio K dalla relazione:

$$\% = \frac{1 - \sqrt{R}}{1 - R} \cdot \frac{1 - K}{1 - \sqrt{K}} \cdot 100$$

Quali catalizzatori furono esaminati diversi campioni di ossidi di zinco preparati in diversi modi:

1 - ZnO preparato per calcinazione completa di una smitsonite di Vaccareggio (Val Brembana) a 450° .

2 - ZnO preparato per calcinazione completa a 400° del carbonato basico di zinco ottenuto secondo KRAUT (12).

3 - ZnO preparato per calcinazione completa a 400° dell'idrato, ottenuto come precipitato cristallino per idrolisi a caldo di una soluzione di zinco potassico.

4 - ZnO preparato per calcinazione dell'acetato anidro di zinco; la calcinazione venne iniziata a 350° e completata poi per lungo riscaldamento a 450° .

5 - ZnO preparato per calcinazione del formiato di zinco in modo analogo al precedente.

(12) K. KRAUT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 13, 1 (1897). Vedi GMELINS, 32, pag. 252.

6 - ZnO preparato per calcinazione a 400° dell'ossalato anidro di zinco.

7 - ZnO preparato per calcinazione a 450° del nitrato di zinco.

I prodotti 1, 4, e 7 si ottengono direttamente sotto forma di granuli; gli altri, ottenuti in forma polverulenta, furono compressi in pastiglie e poi spezzettati nelle dimensioni volute.

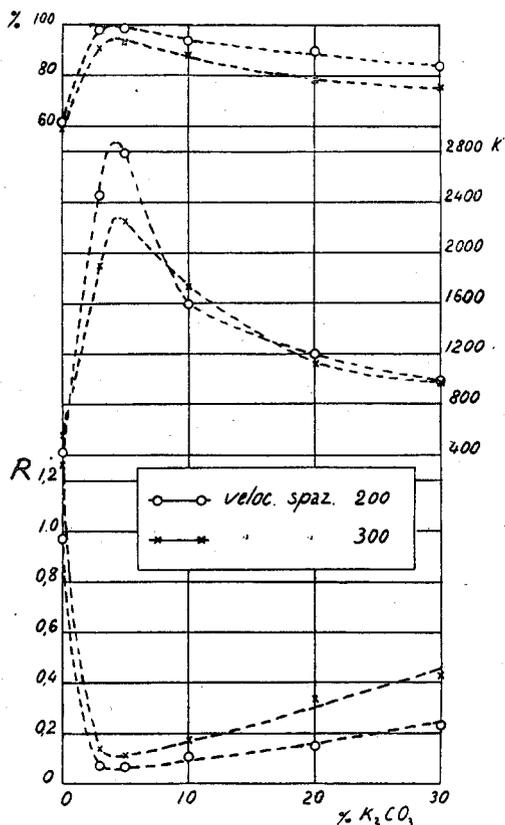


Fig. 3 - Influenza del carbonato potassico sulla attività catalitica a 363° della smitsonite calcinata.

TABELLA IV. - Prove di conversione a 363° con smitsonite calcinata impregnata con K_2CO_3 .

% K_2CO_3	Rapporto di conversione R		% di conversione		Costante di velocità K'	
	velocità spaziale		velocità spaziale		velocità spaziale	
	200	300	200	300	200	300
0	0.970	1.260	62.0	58.8	421	556
3	0.072	0.139	98.1	90.5	2460	1900
5	0.066	0.110	98.7	93.0	2790	2250
10	0.105	0.169	93.7	87.8	1595	1730
20	0.150	0.335	89.4	78.5	1197	1109
30	0.230	0.425	83.8	75.4	984	975

Come si vede dalla tabella III, le rese migliori furono ottenute coi catalizzatori N. 1 e 2; seguono poi, in ordine decrescente di attività, i catalizzatori 6, 4, 3, 5; ultimo viene, con rese pessime, il catalizzatore 7 ottenuto dal nitrato.

Gli stessi catalizzatori furono sperimentati anche at-

tivandoli col 5% di K_2CO_3 . Pur mantenendo all'incirca inalterati i rapporti tra le rese dei vari contatti, la loro attività catalitica viene notevolmente aumentata, fino ad accostarsi moltissimo, come si vede dalla tabella III, all'equilibrio; cosa notevole se si considera che ad una temperatura relativamente bassa anche con altri catalizzatori l'equilibrio non è raggiunto che difficilmente. Solo WHITE E SHULTZ (loc. cit.), impiegando contatti a base di ossido di cobalto fuso e poi ridotti con idrogeno, avrebbero ottenuto valori molto prossimi all'equilibrio, anche a 310°, con velocità di passaggio molto elevate. Bisogna però notare che questi catalizzatori non sono impiegabili per la conversione sotto pressione.

Per il catalizzatore N° 1 (smitsonite calcinata) abbiamo anche eseguito esperienze con diverso tenore in alcali, sia potassico che sodico, e ciò allo scopo di deter-

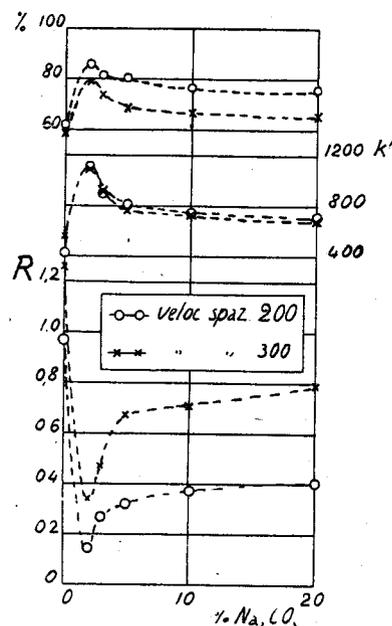


Fig. 4 - Influenza del carbonato sodico sulla attività catalitica della smitsonite calcinata.

TABELLA V. - Prove di conversione a 363° con smitsonite calcinata impregnata con Na_2CO_3 .

% Na_2CO_3	Rapporto di conversione R		% di conversione		Costante di velocità K'	
	velocità spaziale		velocità spaziale		velocità spaziale	
	200	300	200	300	200	300
0	0.970	1.260	62.0	58.8	421	556
2	0.145	0.340	85.9	78.1	1110	1090
3	0.270	0.472	81.6	73.6	896	916
5	0.322	0.675	80.4	68.3	813	756
10	0.375	0.710	76.8	66.7	746	740
20	0.405	0.790	76.0	65.5	720	690

minare con quale contenuto percentuale si abbia la maggior resa. I risultati molto interessanti sono contenuti nelle tabelle IV e V e riportati anche nei grafici di fig. 3 e 4. Il potere attivante del carbonato sodico risulta minore rispetto a quello potassico; ciò che fa riscontro alla maggior basicità di quest'ultimo. Per en-

trambi gli attivatori l'attività catalitica cresce rapidamente con piccole aggiunte di alcali, raggiunge un massimo per un contenuto che si aggira sul 3-5% di K_2CO_3 e circa il 2-3% di Na_2CO_3 , e poi decresce lentamente col-l'augmentare del tenore in carbonato.

Ciò può essere spiegato come segue: l'aggiunta di alcali deve favorire l'adsorbimento del CO_2 per la possibile formazione del carbonato doppio di zinco e di metallo alcalino sotto forma di composto di superficie, ed aumenta quindi l'attività del catalizzatore. La sua funzione è probabilmente diversa da quella di un promotore (quale ad esempio l'ossido di cromo nei catalizzatori misti), che ha sola funzione meccanica di impedire l'ingrossamento delle cristalliti. Piccole aggiunte di carbonato alcalino aumentano l'attività del catalizzatore, e si può pensare che le varie molecole di K_2CO_3 si dispongano, adsorbite, in strato forse monomolecolare, sui centri attivi o sulle superfici libere del reticolo dell'ossido di zinco; saturate queste, il carbonato alcalino comincia ad impregnare i pori del catalizzatore e ad impedire quindi che il gas possa venire a contatto dei centri attivi: l'attività del catalizzatore allora decresce.

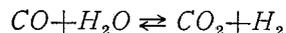
A conferma di ciò stanno due fatti: anzitutto il rapporto tra le percentuali che danno il massimo di attività per il carbonato sodico e per quello potassico stanno tra loro all'incirca come i pesi molecolari di Na_2CO_3 e K_2CO_3 . Secondariamente, delle prove che abbiamo tentato lasciando dell'ossido di zinco ottenuto da una smitsonite in contatto con soluzioni a diverso titolo di K_2CO_3 e determinando poi la quantità di carbonato adsorbito mediante titolazione del liquido soprastante, ci hanno fornito una curva: quantità adsorbita/concentrazione della soluzione, il cui andamento assomiglia notevolmente a quello delle curve di LANGMUIR di assorbimento di gas da catalizzatori.

Alla notevole attività catalitica dell'ossido di zinco ottenuto dal carbonato neutro di zinco (smitsonite) fanno riscontro le sue fortissime proprietà assorbenti per l'anidride carbonica (13). Ricerche ulteriori in corso di pubblicazione confermano tale elevata proprietà assorbente alle temperature usate nella catalisi.

Si confermano anche in questo caso le relazioni tra proprietà adsorbenti e attività catalitica.

Determinazione della velocità di reazione.

La reazione di conversione



conduce, come si sa, ad un equilibrio, e pertanto bisogna distinguere nel suo processo due reazioni entrambe a velocità finita: quella di formazione di CO_2 e H_2 da CO e H_2O e l'inversa. Se diciamo pertanto a il numero di grammolecole di CO (o H_2O) all'inizio della reazione e z il numero di grammolecole di CO che al tempo t si sono trasformate in CO_2 , le due reazioni avverranno rispettivamente con velocità

$$K'(a-z)^2 \quad \text{e} \quad K''z^2$$

La velocità risultante di formazione di CO_2 (o H_2) sarà la differenza delle due:

$$\frac{dz}{dt} = K'(a-z)^2 - K''z^2 = K' \left[(a-z)^2 - \frac{K''}{K'} z^2 \right]$$

(13) G. NATTA e E. CASAZZA, *Giorn. chim. ind. appl.*, 13, 173 (1931).

dove al rapporto $\frac{K''}{K'}$ si può sostituire la costante di equilibrio K . Separando le variabili e integrando si ha:

$$\int \frac{dz}{a^2 - 2az + (1-K)z^2} = K't + \text{cost.}$$

L'integrale si lascia facilmente risolvere e si ottiene:

$$\frac{1}{2a\sqrt{K}} \ln \frac{2(1-K)z - 2a - 2a\sqrt{K}}{2(1-K)z - 2a + 2a\sqrt{K}} = K't + \text{cost}$$

La costante viene calcolata ponendo per $t=0$ $z=0$ e si ottiene in definitiva, risolvendo rispetto alla costante K' :

$$K' = \frac{1}{t} \frac{1}{2a\sqrt{K}} \ln \frac{-\frac{(1-K)z}{a(1-\sqrt{K})} + 1}{-\frac{(1-K)z}{a(1+\sqrt{K})} + 1}$$

Tale formula è stata da noi applicata semplificandola leggermente, introducendo al posto dei logaritmi naturali quelli decimali ed al posto del numero di grammolecole a e z la percentuale volumetrica dei componenti, ammettendo uguale ad 1 il volume totale. Ciò è ben ammissibile dato che la reazione si svolge senza aumento di volume. Quale valore di z si è usato quello che si calcola dai rapporti di conversione trovati sperimentalmente:

$$R = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]} = \frac{(a-z)^2}{z^2}$$

e come tempo t il tempo di contatto, che, essendo dato dal rapporto tra volume catalitico e portata del gas attraverso il catalizzatore, risulta uguale all'inverso della velocità spaziale, misurata naturalmente alla temperatura e pressione di catalisi.

Questa costante di velocità della reazione diretta, K' , può servire molto bene a caratterizzare i vari catalizzatori, soprattutto quando questi permettono di raggiungere valori molto prossimi all'equilibrio, perchè, mentre il rapporto di conversione varia di poco, la costante K' subisce notevoli variazioni.

La costante K' dovrebbe teoricamente essere indipendente dalla velocità di passaggio del gas, cioè dal tempo di contatto, ma dipendere solo dalla temperatura. Nelle esperienze da noi eseguite ciò non si verifica con grande esattezza, probabilmente per piccoli errori sperimentali nella determinazione di R o per un valore non esatto della costante di equilibrio, ammessa supponendo la temperatura costante durante la catalisi, cosa che non si verifica che approssimativamente.

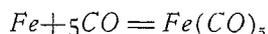
Comunque, come si vede dalle tabelle III, IV e V, l'accordo tra i valori calcolati per diverse velocità spaziali, per uno stesso catalizzatore, è abbastanza buono, e certamente sufficiente per gli scopi pratici che ci eravamo imposti.

Fenomeni di avvelenamento dei catalizzatori per la conversione con gas tecnici.

Nella conversione sotto pressione due sono le impurezze che hanno influenza notevole dal punto di vista tecnico: lo zolfo ed il ferrocobonile.

Il ferrocobonile, contenuto sempre nei gas a forte percentuale di CO compressi a contatto di ferro metal-

lico tiepido (100°-200°), si decompone a temperature superiori depositando ferro metallico. Teoricamente la costante di equilibrio della reazione



risulta la seguente:

temperatura	$\log_{10} \frac{P^5_{CO}}{P_{Fe(CO)_5}}$
200°	8.60
250°	10.67
300°	12.37
350°	13.81
400°	15.12

Risulta quindi che a temperature superiori a 300° ed a pressioni non altissime, il ferrocobaltile si decompone sui catalizzatori in modo praticamente completo, anche se è presente nei gas in tracce.

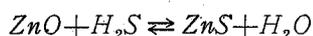
Il ferro deposto in forma suddivisa catalizza sotto pressione la formazione del metano per riduzione dell'ossido di carbonio. La presenza di alcali ha però una azione deprimente sull'attività del ferro in questa reazione.

L'impurezza più importante è lo zolfo. Esso ha una azione deprimente su quasi tutti i catalizzatori usati nella conversione. Per i catalizzatori a base di ferro, usabili solo nella conversione a pressione atmosferica, l'azione deprimente dello zolfo è temporanea e scompare quando si fanno circolare gas esenti o poveri di zolfo (14). Per i catalizzatori a base di cobalto l'azione avvelenante dello zolfo risulta invece durevole. Lo stesso deve verificarsi per i catalizzatori a base di rame, estremamente sensibili.

Per i catalizzatori usati nella conversione sotto pressione lo zolfo presenta sempre una azione deprimente. L'assorbimento dello zolfo corrisponde sempre ad un equilibrio tra gas e catalizzatore e lo zolfo viene assorbito o ceduto a seconda della concentrazione nel gas dell'idrogeno solforato. Gli altri composti solforati, CS_2 , COS , sono rapidamente convertiti a H_2S e CO_2 per opera del vapor acqueo sui catalizzatori usati nella conversione.

Anche i catalizzatori a base di ossido di zinco non sono immuni da questa azione avvelenante dello zolfo e risultano anzi da questo punto di vista più delicati dei catalizzatori a base di ossido di magnesio, ai quali risultano invece nettamente superiori nel caso di assenza di zolfo o della presenza di questo in quantità piccolissime.

Nelle prove di sintesi del metanolo si nota che i catalizzatori a base di ossido di zinco sono insensibili (a differenza di quelli di rame) a contenuti di zolfo di diversi milligrammi di zolfo per mc. Prove da noi eseguite nella conversione ci hanno mostrato che, per tenori di zolfo dell'ordine di grandezza di decimi di grammo per mc., si ha una depressione rapida dell'attività catalitica. Lo studio dell'equilibrio



a temperatura alta non è possibile in modo esatto in base ai dati termodinamici ora noti, e richiederebbe ulteriori ricerche.

(14) R. M. EVANS e W. L. NEWTON, *loc. cit.*

Conclusioni.

Viene esaminata dal lato termodinamico la produzione di idrogeno per conversione sotto pressione dell'ossido di carbonio e determinata l'influenza della pressione sull'equilibrio.

In base a dati relativi alla sintesi del metanolo si è osservato come molti catalizzatori usati per questa sintesi promuovano la conversione del gas d'acqua; in particolare risultano attivissimi per quest'ultima reazione quelli che presentano elevate proprietà assorbenti per l'anidride carbonica. I catalizzatori a base di ossido di zinco sembrano essere i più attivi tra quelli usabili nella conversione sotto pressioni alte.

Dal punto di vista cinetico vengono paragonati catalizzatori diversi a base di ossido di zinco e determinata l'influenza dell'aggiunta di alcali.

Viene esaminata l'azione avvelenante delle impurezze di zolfo nei catalizzatori usati nella conversione.

LETTERATURA RELATIVA ALLA DETERMINAZIONE DELLA COSTANTE DI EQUILIBRIO

1. R. BUNSEN, *Liebig. Ann.*, 85, 137 (1853).
2. E. v. MEYER, *J. prakt. Chem.*, 10, 273 (1874).
3. A. HORSTMANN, *Liebig. Ann.*, 190, 228 (1877).
4. HARRIES, *J. f. Gasbel.*, 37, 82 (1894).
5. C. HOITSEMA, *Z. phys. Chem.*, 25, 690 (1898).
6. LUGGIN, *J. f. Gasbel.*, 41, 712 (1898).
7. O. HAHN, *Z. phys. Chem.*, 42, 705 (1903), 44, 513 (1903); 48, 735 (1904).
8. F. HABER e F. RICHARDT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 38, 5 (1904).
9. W. ALLNER, *J. f. Gasbel.*, 48, 1035, 1057, 1081, 1107 (1905).
10. M. PIER, *Z. f. Elektrochemie*, 16, 897 (1910).
11. W. H. ENGELS, *Dissertation*, Karlsruhe, 1911; *J. f. Gasbel.*, 62, 477, 493 (1919).
12. E. D. EASTMAN e R. M. EVANS, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 888 (1924).
13. W. G. SCHILLING e J. R. PARTINGTON, *J. Soc. Chem. Ind.*, 44, 149, 242 (1925).
14. E. D. EASTMAN e P. ROBINSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 1106 (1928).
15. B. NEUMANN e Z. KÖHLER, *Z. f. Elektrochemie*, 34, 218 (1928).
16. E. MAUER e W. BISCHOFF, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 178, 371 (1929).
17. P. H. EMMET e J. F. SCHULTZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1728 (1930).
18. W. M. BRYANT, *Ind. Eng. Chem.*, 23, 1017 (1931).
19. J. R. PARTINGTON e W. G. SCHILLING, *Chem. Age*, 26, 124 (1932); *J. Soc. Chem. Ind.*, 51, 82 (1932).
20. W. M. D. BRYANT, *J. Soc. Chem. Ind.*, 51, 222 (1932).
21. J. R. PARTINGTON e W. G. SCHILLING, *Ind. Eng. Chem.*, 24, 592 (1932).
22. W. M. D. BRYANT, *Ind. Eng. Chem.*, 24, 592 (1932).
23. J. CHIPMAN, *Ind. Eng. Chem.*, 24, 1013 (1932).
24. J. C. GHOSCH, K. M. CHAKRAVARTY, I. B. BAKSLI, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 217, 217 (1934).

Istituto di Chimica Generale delle RR. Università di Roma e Pavia, novembre 1936-XV.

G. NATTA e R. RIGAMONTI