

M

G. NATTA e G. PASTONESI

Cinetica della sintesi del metanolo



Estratto dalla Rivista "La Chimica e l'Industria,"

Anno XIX - GIUGNO 1937 - XV - pag. 313

**MILANO
VIA S. PAOLO, 10**

Cinetica della sintesi del metanolo

Mentre la reazione di decomposizione del metanolo è stata studiata, anche dal punto di vista cinetico, da diversi sperimentatori, non ci risulta dalla letteratura che vi siano lavori sulla cinetica della sintesi del metanolo sotto pressione.

Per la decomposizione a pressione ordinaria ed a temperature relativamente basse, H. DOHSE (1) ha trovato che, con catalizzatori costituiti da miscele di ossidi di zinco e di cromo, la reazione risulta apparentemente di ordine nullo; lo stesso risultato è stato ottenuto da uno di noi in ricerche sulla cinetica della decomposizione eseguite in collaborazione con M. BACCAREDDA, con catalizzatori costituiti da ossidi di zinco puri provenienti da smitzonite calcinata, a temperature di 360°. Si potrebbe pensare che, note la costante di equilibrio e quella di velocità di reazione di decomposizione K'' , determinata a pressione ordinaria, sia direttamente calcolabile la costante di velocità di reazione di sintesi K' ,

essendo $K = \frac{K''}{K'}$

In realtà, ciò non è possibile, poichè si sono osservate notevoli divergenze nella cinetica della reazione a pressione ordinaria e di quella a pressioni elevate, non spiegabili applicando la legge dell'azione di massa.

La reazione di decomposizione a pressione ordinaria decorre, infatti, in modo alquanto diverso da quello che avverrebbe sotto pressione. Non sempre, inoltre, si è trovata concordanza tra attività di un catalizzatore nel-

(1) H. DOHSE, *Z. phys. Chem. Abt. B*, 8, 159 (1930).

la decomposizione a pressione ordinaria e nella sintesi ad alta pressione (2). Ciò è dovuto anche a certe reazioni secondarie, ad esempio formazione di metano, che con certi catalizzatori predominano a pressioni elevate.

Inoltre, nella decomposizione a pressione ordinaria, si ha spesso formazione di notevoli quantità di formiato di metile e di formaldeide (3), mentre questi prodotti, praticamente, non si formano se non in quantità minime nelle condizioni da noi adottate nella sintesi sotto pressione, sebbene per la legge dell'azione di massa la reazione di sintesi del formiato di metile non dovrebbe essere influenzata dalla pressione. Perciò, dal punto di vista pratico, non sarebbe possibile valerci, per lo studio della sintesi del metanolo sotto pressione, dei dati cinetici determinati sinora a pressione ordinaria.

Alcuni sperimentatori (4) hanno supposto nello studio della sintesi e della decomposizione, che questa avvenga in due fasi successive: deidrogenazione primaria a formaldeide e successiva ulteriore decomposizione della formaldeide ad ossido di carbonio ed idrogeno.

R. NEWTON e B. F. DODGE (5) hanno determinato la costante di equilibrio della reazione di sintesi della formaldeide a 3 atm. e 247°, e di quella di idrogenazione della formaldeide a metanolo alla temperatura di 167° ed estrapolato termodinamicamente questi dati a temperature diverse. Hanno, pure termodinamicamente, determinato l'equazione della costante di equilibrio della reazione di sintesi del metanolo da CO e H₂ (6) ottenendo valori che non differiscono sensibilmente da quelli di precedenti sperimentatori (7). Si tenga pure presente che tutte le determinazioni sperimentali della co-

(2) H. H. STORCH, *J. Phys. Chem.* 32, 1743 (1928) - J. R. HUFFMAN e B. F. DODGE, *Ind. Eng. Chem.* 21, 1056 (1929).

(3) O. KOSTELITZ e G. F. HUETTIG, *Kolloid-Z.* 67, 265 (1934) - A. W. FROST, P. I. IVANNIKOW, M. I. SHAPIRO e N. N. ZOLOTOV, *Acta physiochimica U.R.S.S.* 1, 511 (1935).

(4) R. NEWTON e B. F. DODGE, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 4747 (1933).

(5) *loc. cit.*:

$$- \lg K'_P = \frac{374}{T} - 5,481 \text{ (per la sintesi della formaldeide);}$$

$$- \lg K''_P = \frac{4600}{T} - 6,47 \text{ (per la reazione di idrogenazione).}$$

$$(6) - \lg K_P = \frac{3724}{T} - 9,1293 \lg T + 0,00308 T + 13,412.$$

(7) R. NEWTON e B. F. DODGE, *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1287 (1934).

stante di equilibrio sono state fatte a temperature molto basse (tra 200 e 300°), perchè a temperature elevate non è possibile evitare delle reazioni secondarie, qualora si operi con i lunghi tempi di contatto necessari per il raggiungimento pratico delle condizioni di equilibrio.

Mentre dal punto di vista termodinamico la reazione di sintesi del metanolo si può ritenere sufficientemente nota, pur mancando verifiche sperimentali alle temperature praticamente usate nella sintesi industriale, nulla si conosce, invece, sulla cinetica di questa sintesi.

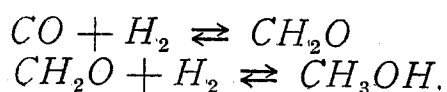
Disponendo di numerosi dati sperimentali relativi a prove di sintesi eseguite a differenti temperature e pressioni, abbiamo voluto esaminare la possibilità di stabilire, in base a tali dati sperimentali, l'andamento cinetico della reazione.

La conoscenza cinetica di essa non ha solamente importanza dal punto di vista teorico, ma anche una grande importanza pratica, perchè essa sola consente il calcolo razionale delle apparecchiature industriali e la determinazione delle quantità di calore da fornire o da sottrarre nei vari punti dell'apparecchio di sintesi durante il progredire della reazione. Già un esame generico delle concentrazioni in alcool metilico nei gas di reazione, col variare della pressione, lascia dedurre come l'ordine apparente della reazione sia ben lungi dal corrispondere ad una reazione trimolecolare, quale la reazione stechiometrica farebbe prevedere. Infatti, la pressione parziale dell'alcool metilico cresce, coll'aumentare della pressione totale e per brevi tempi di contatto, assai meno rapidamente di quanto si dovrebbe prevedere per una reazione trimolecolare.

In pratica, ne deriva che l'efficacia delle altissime pressioni è minore di quello che la teoria farebbe prevedere.

Vedremo più avanti come, sulla base di dati sperimentali, la reazione trimolecolare non soddisfa alle condizioni imposte dall'equazione della velocità di reazione.

Abbiamo, allora, preso in considerazione l'equazione bimolecolare, ammettendo che la reazione di formazione del metanolo avvenga in due stadi: formazione prima di formaldeide e susseguente riduzione di questa a metanolo:

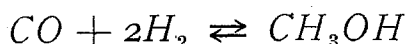


Si è ammesso che la prima reazione sia relativamente lenta, la seconda rapida. Tale ipotesi venne discussa più diffusamente in un lavoro in corso di pubblicazione di uno degli autori (8).

Variatione delle costanti di velocità con la temperatura.

IPOTESI I^a: REAZIONE TRIMOLECOLARE.

Basandoci sulla reazione comunemente ammessa



abbiamo impostato l'equazione della velocità di reazione supponendo la reazione trimolecolare per la formazione del metanolo e monomolecolare per la decomposizione del metanolo stesso.

Quest'ultima ipotesi sembrerebbe in contrasto con i risultati sperimentali di decomposizione del metanolo a pressione ordinaria ed a temperature relativamente basse; se però si tiene conto che le esperienze di decomposizione sono state eseguite partendo da vapori di alcool metilico puri, mentre in una reazione di sintesi, eseguita a temperature elevate, ci si trova sempre in presenza di quantità relativamente piccole di metanolo rispetto alle concentrazioni di prodotti reagenti, è lecito ammettere che la reazione di decomposizione non sia, per lo meno inizialmente, influenzata in modo notevole dai fenomeni di adsorbimento che tendono ad abbassare l'ordine della reazione.

Le misure di adsorbimento eseguite da G. SARTORI (9) sugli stessi catalizzatori che noi abbiamo studiato dal punto di vista cinetico, dimostrano che l'adsorbimento varia diversamente con la temperatura per i differenti composti: a basse temperature, gli adsorbimenti dell'alcool metilico e dell'anidride carbonica risultano fortissimi in confronto a quelli dell'ossido di carbonio e dell'idrogeno. Alle temperature usate nella sintesi, il coefficiente di adsorbimento del CO_2 (e, presumibilmente, anche quello dell'alcool metilico) risulta molto diminuito, mentre invece, per gli altri due componenti, H_2 e CO , risulta aumentato.

A causa dell'adsorbimento elevato, da parte dei catalizzatori, dei gas reagenti, tutta la superficie attiva del catalizzatore non sarà completamente occupata dal me-

(8) G. NATTA, *Ann. Chim. Applicata* (1937) in corso di pubblicaz.

(9) G. SARTORI, *Gazz. Chim. Ital.* 67, 69, 98 (1937).

tanolo, ma solo in parte, ed in modo diverso a seconda della sua concentrazione nella fase gassosa. Non risultano così verificate le condizioni per le quali l'ordine della reazione inversa risulta nullo. Abbiamo, perciò, supposto che la variazione di concentrazione del metanolo nei gas reagenti isotermicamente sia data dalla differenza delle due velocità di formazione e di decomposizione; e precisamente

$$\frac{dx}{dt} = K' (2a - 2x)^2 (a - x) - K''x = 4K' (a - x)^3 - K''x$$

dove

K' = costante della velocità di reazione a pressione costante per la formazione di CH_3OH

K'' = costante della velocità di reazione nella decomposizione di CH_3OH

a = pressione parziale iniziale in at del CO .

Integrando questa equazione e trascurando il termine in x^3 , si ha

$$K' = \frac{1}{4t \sqrt{-q}} \times \left[\ln \frac{2Cx + B - \sqrt{-q}}{2Cx + B + \sqrt{-q}} - \ln \frac{B - \sqrt{-q}}{B + \sqrt{-q}} \right] \quad (I)$$

dove

$$B = - \left(a^2 + \frac{K''}{4K'} \right) = - \left(a^2 + \frac{K}{4} \right)$$

dove

K = costante di equilibrio presa dall'equazione citata di R. Newton e B. F. Dodge

$$C = \frac{a}{3}$$

$$A = a^3$$

$$q = 4AC - \left(a^2 + \frac{K}{4} \right)^2$$

Sulla tabella 1 abbiamo riportato alcuni dati sperimentali ottenuti alla pressione di 240 at, a temperature variabili tra 395 e 417° e con diversi tempi di contatto dalla miscela $CO + 2H_2$. I dati riportati si riferiscono ad un catalizzatore, costituito praticamente da solo os-

sido di zinco (smitzonite calcinata), che presenta una attività catalitica, che non varia col funzionamento ed è stabile anche ai surriscaldamenti. Risolvendo l'equazione (I), abbiamo determinato i diversi valori calcolati per K' e K'' , essi pure riportati sulla tabella. Come tempo di contatto si è considerato *convenzionalmente* il rapporto tra il volume del gas alla pressione di sintesi ed alla temperatura ambiente ed il volume della camera di catalisi, senza tener conto del volume proprio del catalizzatore e della temperatura di reazione.

Si sono adottati i tempi convenzionali così calcolati, data l'impossibilità di determinare il tempo reale di contatto, e dati i vantaggi che questa semplificazione presenta nella applicazione, determinandosi in pratica i tempi di contatto dalla portata della pompa di circolazione.

TABELLA I.

t^0	t''	x	k	$k' \times 10^7$	$k'' \times 10^8$	$\lg K'$	$\lg K''$
395	93	7,16	55.432	0,431	2,389	— 7,3655	— 2,6217
402	93	8,14	66.222	0,530	3,512	— 7,2754	— 2,4544
403	111	9,1	67.925	0,504	3,423	— 7,2976	— 2,4656
406	81,5	7,9	73.313	0,581	4,262	— 7,2356	— 2,3704
415	81,5	8,55	91.445	0,682	6,235	— 7,1662	— 2,2051
417	93	9,2	96.095	0,677	6,502	— 7,1696	— 2,1869

I valori dei logaritmi delle costanti di velocità sono stati riportati sulla fig. I. I valori di questi logaritmi in funzione della temperatura, secondo l'equazione di

Arrhenius, $\ln K = -\frac{U}{RT} + \text{cost.}$, dovrebbero trovarsi

approssimativamente su una retta; potendosi ritenere, per brevi intervalli di temperatura, il calore di attivazione praticamente costante. Per le rette tracciate attraverso i punti sperimentali, si hanno le seguenti equazioni:

$$K' = -11,35 + 0,0097 t; \quad K'' = -10,3 + 0,0194 t$$

Dalle due tangenti di K' e K'' possiamo calcolare il calore convenzionale di attivazione della reazione di sintesi e di quella di decomposizione; a 400° , essi sono

$$E' = 20.000 \text{ cal.} \quad E'' = 40.000 \text{ cal.}$$

La differenza dei due calori di attivazione dovrebbe essere eguale al calore di reazione: 24.000 cal.

La ragione della sensibile differenza che si riscontra è dovuta al fatto che, praticamente, i punti sperimentali

non giacciono esattamente su due rette, e queste sono state tracciate cercando di seguire alla meglio la disposizione dei punti.

Per la determinazione esatta del calore di attivazione si sarebbe dovuto tener conto dei tempi reali di contatto nella valutazione delle costanti di velocità, non essendo esse rigorosamente proporzionali alle costanti convenzionali, non essendosi tenuto conto delle diverse temperature di reazione. L'errore però dovuto a questa semplificazione è inferiore al 3,2%.

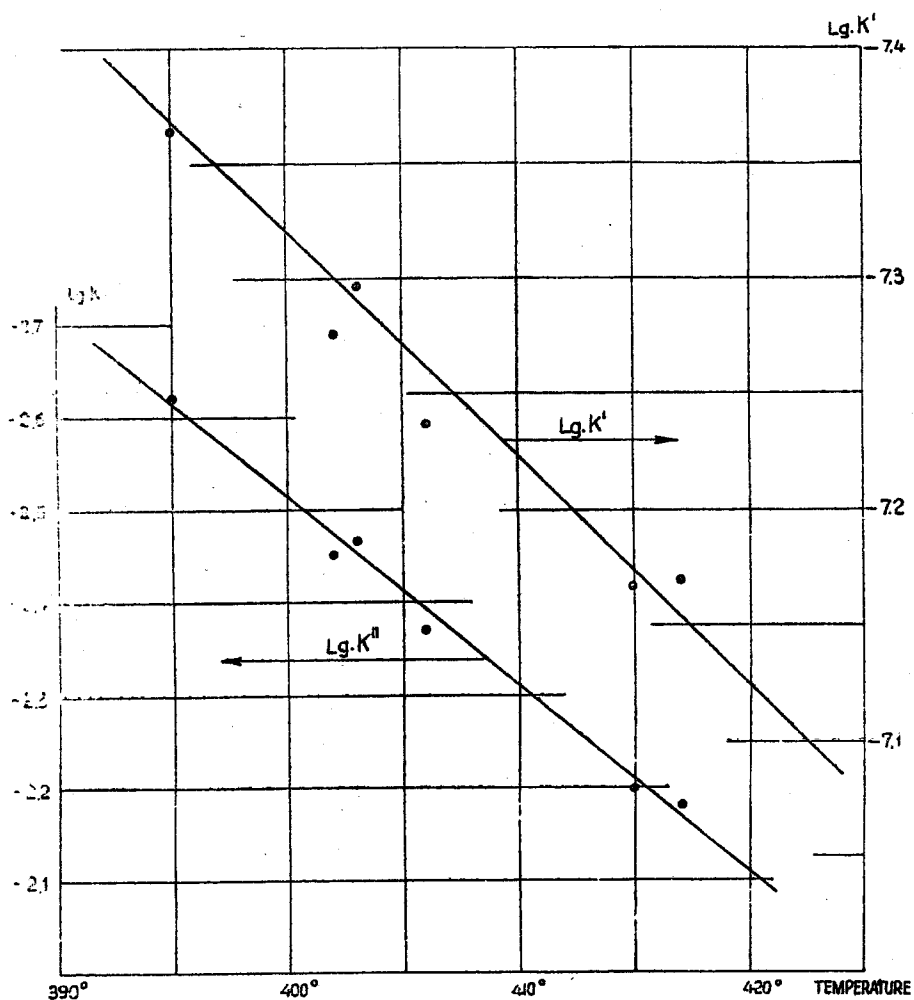


Fig. 1 - Variazioni delle costanti di velocità delle reazioni di sintesi e di dissociazione del metanolo in funzione della temperatura. (Ipotesi di reazioni di sintesi trimolecolare).

Per poter decidere sull'applicabilità della reazione trimolecolare alla sintesi del metanolo, abbiamo risolto l'equazione (I) introducendo alcuni dati sperimentali ricavati da prove condotte a pressioni variabili ma alla stessa temperatura di reazione: 400°.

Se tale ipotesi corrispondesse all'effettivo andamento della reazione, le costanti di velocità di reazione, calcolate per pressioni diverse, avrebbero dovuto risultare eguali poichè, teoricamente, si può ammettere per gas che seguono con buona approssimazione le leggi dei gas ideali, che le costanti di velocità di reazione siano indipendenti dalla pressione.

Sulla tabella 2 sono stati riportati i diversi valori calcolati:

TABELLA 2.

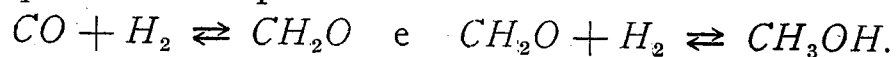
t^0	p	t''	x	k	Reazione	
					trimolecol. $K' \times 10^7$	bimolecolare $K'' \times 10^6$
400°	120 at	75	2,48	58 500	2,10	22, 6
»	160 »	124	6,03	»	1,35	20,18
»	200 »	140	8,89	»	0,63	12,85
»	240 »	150	13,27	»	0,65	12,95

Si ottengono dei risultati poco concordanti per le costanti K' e K'' , che stanno nel rapporto 1 : 3,35 e che rendono quindi inaccettabile l'ipotesi trimolecolare, ipotesi che sembrava abbastanza giustificata dai risultati soddisfacenti ottenuti a pressione costante e a temperatura variabili.

Come verrà discusso in seguito, si osserva invece un accordo molto migliore con l'ipotesi di una reazione in due stadi. I valori calcolati della costante di velocità di reazione riportati nell'ultima colonna, variano meno con la pressione; la variazione è mantenuta entro limiti che non sono notevoli, se si tiene conto dei diversi tempi di contatto e della minore « fugacità » dei gas con le pressioni elevate.

IPOTESI II^a: REAZIONE BIMOLECOLARE.

Riportiamo ancora le due reazioni su cui è basata questa nuova ipotesi:



Poichè fra i prodotti formati nella sintesi non si sono trovate che quantità minime di formaldeide, si è ammesso che la seconda reazione avvenga istantaneamente, o, almeno, con altissime velocità, mentre la prima, che dovrebbe caratterizzare il processo di sintesi, avvenga lentamente. L'equilibrio complessivo sarebbe lo stesso di quello considerato precedentemente, ma si svolgerebbe con una cinetica differente. Le due reazioni ammettono due costanti di equilibrio espresse come rap-

porti delle pressioni parziali dei componenti (indicate per brevità coi simboli di questi tra parentesi).

$$K_1 = \frac{K_1''}{K_1'} = \frac{(CO) \cdot (H_2)}{(CH_2O)} \quad \text{e} \quad K_2 = \frac{K_2''}{K_2'} = \frac{(CH_2O) \cdot (H_2)}{(CH_3OH)}$$

Le costanti dei due equilibri considerati sono legate alla costante di equilibrio definitiva $K = \frac{(CO) \cdot (H_2)^2}{(CH_3OH)}$ dalla

relazione $K = K_1 \cdot K_2$. La velocità di reazione del CO risulta come segue

$$\frac{dx}{dt} = K_1' (a - x) (2a - x - y) - K_1'' (x - y) \quad (2)$$

dove:

a , è la pressione parziale del CO

x , la quantità di CO convertita nel tempo t
e, quindi, eguale alla quantità di formaldeide formatasi

y , quantità di formaldeide trasformata in alcool metilico nel tempo t

$x - y$, quantità di formaldeide presente al tempo t .

La velocità di formazione dell'alcool metilico dalla formaldeide risulta:

$$\frac{dy}{dt} = K_2' (x - y) (2a - x - y) - K_2'' y$$

Ammettendo questa reazione rapidissima, possiamo ritenere che sussista l'equilibrio nell'idrogenazione della formaldeide.

Sperimentalmente si è trovato che la formaldeide contenuta nel prodotto grezzo ottenuto per sintesi a 400°, è il 0,04—0,10% del metanolo in esso contenuto; ossia, $y = 0,9996—0,9990 x$.

Possiamo perciò, senza errore pratico, sostituire in entrambe le formule precedenti x ad y , ove non compaia il termine $(+ x - y)$.

D'altra parte, per l'ipotesi fatta che la seconda reazione sia rapidissima e che sussista l'equilibrio tra formaldeide e metanolo, la quantità $x - y$ dell'equazione (2) può essere dedotta dalla isoterma dell'equilibrio stesso:

$$x - y = (CH_2O) = K_2 \frac{(CH_3OH)}{(H_2)}$$

da cui risulta :

$$x - y = (CH_2O) = K_2 \frac{x}{2(a-x)}$$

quindi l'equazione differenziale definitiva, che regola la reazione bimolecolare, diventa :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{dx}{dt} = 2K_1'(a-x)^2 - K_1''K_2 \frac{x}{2(a-x)} \quad (2')$$

Per la costante K_2 si è considerata l'equazione di

$$\text{NEWTON e DODGE (10), } \lg K_2 = \frac{T}{4600} - 6,47.$$

L'equazione (2'), con semplici sostituzioni, è stata trasformata nella seguente :

$$\frac{d(K_1' t)}{dx} = \frac{1}{2(a-x)^2 - K \frac{x}{2(a-x)}} \quad (3)$$

Poichè l'integrazione di quest'ultima offre non poche difficoltà, si è ricorsi all'integrazione grafica, e dalle curve $K_1' t = f(x)$ tracciate per le diverse temperature, abbiamo calcolato per a costante, cioè per una stessa pressione, i diversi valori di K_1' , usufruendo degli stessi dati sperimentali per cui era stata calcolata l'equazione della reazione trimolecolare.

Riportiamo nella tabella 3 i diversi valori calcolati per $a = 80$ at. ($p = 240$ at.):

TABELLA 3.

t^0	x	t''	K	K_2	$K_1 \cdot 10^3$	$K_1' \cdot 10^6$	K_1''	$\lg K_1'$	$\lg K_1''$
395	7,16	93	55.432	0,383	142,0	7,72	1,095	— 5,1124	0,0374
402	8,14	93	66.222	0,452	145,8	9,25	1,348	— 5,0338	0,1303
403	9,10	111	67.925	0,463	146,9	9,35	1,372	— 5,0292	0,1367
406	7,90	81,5	73.313	0,494	148,5	10,55	1,568	— 4,9788	0,1959
415	8,55	81,5	91.445	0,606	151,0	12,90	1,948	— 4,8896	0,2900
417	9,20	93	96.095	0,636	151,2	13,30	2,012	— 4,8761	0,3032

I valori dei logaritmi di K_1' e K_1'' sono stati riportati sulla fig. 2: essi sono disposti molto più ordinatamente su due rette, che non i valori calcolati della reazione trimolecolare.

(10) R. NEWTON e B. F. DODGE, *loc. cit.*

Le due rette hanno le seguenti equazioni:

$$K_1' = -9,16 + 0,0103 t \quad \text{e} \quad K_1'' = -4,55 + 0,0117 t$$

I calori di attivazione, rispettivamente della reazione di formazione e di decomposizione risultano, a 400°:

$$E_1' = 21.000 \text{ cal.} \quad E_1'' = 23.850 \text{ cal.}$$

La loro differenza, 2.850 cal., risulta approssimativamente eguale al calore di formazione della formaldeide da CO e H₂.

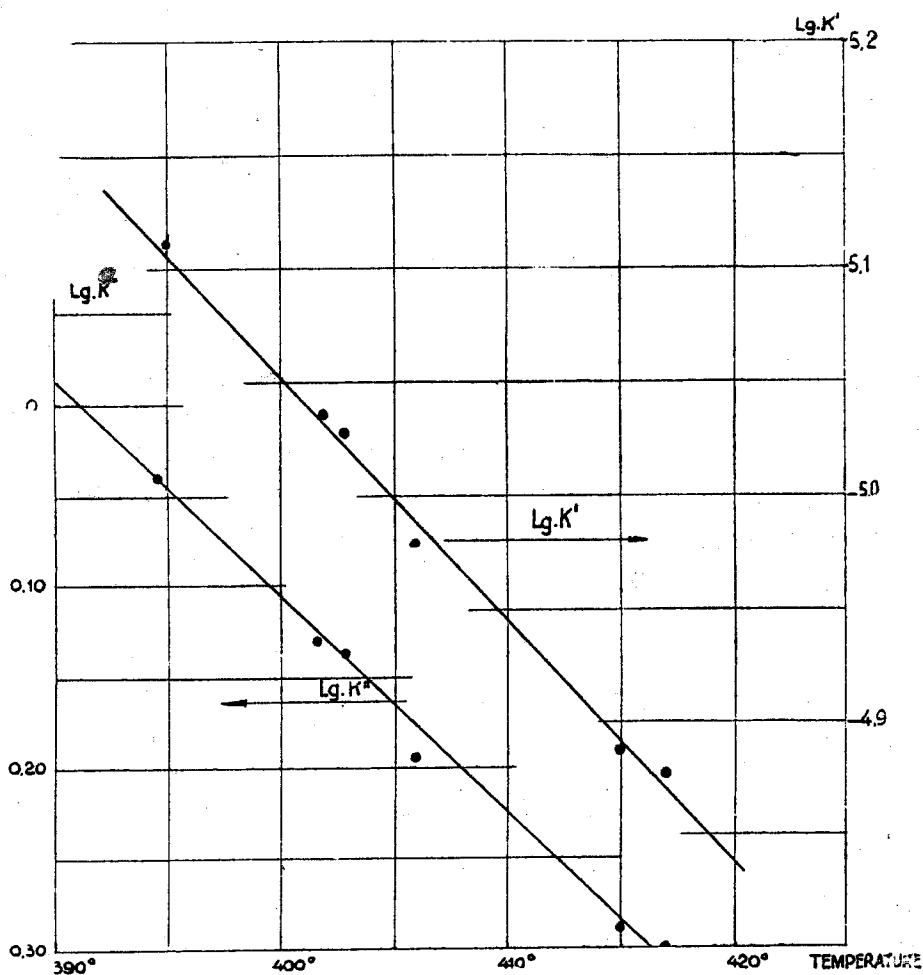


Fig. 2 - Variazione delle costanti di velocità della reazione di sintesi e di dissociazione della formaldeide in funzione della temperatura. (Ipotesi di reazione di sintesi del metanolo in due stadi).

Per determinare se K_1' risulta costante per prove eseguite a diverse pressioni ed alla stessa temperatura, abbiamo risolto l'equazione differenziale (3), sempre graficamente, applicando i dati ottenuti alla temperatura di 400° e che sono già stati impiegati per l'equazione della reazione trimolecolare.

Come abbiamo visto, benchè i valori non siano del tutto concordanti, essi sono alquanto più accettabili di quelli ottenuti dalla reazione trimolecolare: infatti, dalla tabella 2 risulta che i valori della costante oscillano entro il rapporto 1 : 1,75.

Grazie ai risultati più soddisfacenti che ci offre la reazione in due stadi prenderemo questa seconda ipotesi a base delle nostre ulteriori considerazioni.

Applicazioni pratiche dei risultati.

Ciò che si richiede da un apparecchio industriale di catalisi per le sintesi sotto pressione, è il suo massimo rendimento: si tratta, cioè, di farlo funzionare sotto le condizioni più favorevoli, per cui l'apparecchio fornisca una produzione elevata senza ricorrere a pressioni eccessivamente alte che richiederebbero un consumo di energia eccessivo e un'apparecchiatura più costosa.

Specialmente quando si opera ad elevate pressioni è necessario di sfruttare al massimo un limitato volume disponibile per la massa catalitica. Variando opportunamente la temperatura lungo il percorso della miscela reagente attraverso la camera di sintesi, è possibile giungere alle condizioni ottime che permettono di ottenere, per esempio, il più alto possibile tenore di alcool metilico.

Per uno stesso forno di contatto e per una determinata pressione, si può realizzare questo scopo adottando una relativamente alta temperatura iniziale che favorisca la velocità di reazione quando il tenore di metanolo è ancora basso, ed in seguito temperature via via inferiori che, pur imponendo delle velocità di reazione progressivamente più lente, consentano di spostare l'equilibrio verso tenori sempre più elevati di metanolo. Quindi, temperatura massima, consentita dalla buona resistenza dei materiali e dall'attività dei catalizzatori, nel primo tratto della camera di reazione, per poi scendere, verso l'uscita, ad una temperatura minima alla quale la velocità di reazione abbia ancora un certo valore utile agli effetti dell'aumento della percentuale di alcool metilico.

Per studiare l'andamento più conveniente della curva della pressione parziale del metanolo prodotto in funzione del tempo di contatto col variare delle temperature, abbiamo ripreso l'equazione (3) della reazione bi-

molecolare e l'abbiamo risolta, per pressione sempre di 240 at, per temperature variabili tra 350 e 500°.

I valori delle costanti che entrano in giuoco, sono i seguenti:

TABELLA 4.

t°	K	$K_1' \cdot 10^8$
350°	11.680	263
375°	34.500	489
400°	58.500	891
425°	100.000	1660
450°	198.500	3090
475°	321.000	5620
500°	598.000	10480

Le isoterme di reazione sono riportate sulla fig. 3; come si vede, a temperature elevate, la velocità di reazione ha un forte valore iniziale, ma si attenua rapidamente raggiungendo dopo pochi secondi valori prossimi all'equilibrio; a temperature più basse, malgrado velocità di reazione iniziali inferiori, la reazione prosegue anche per tenori elevati di metanolo.

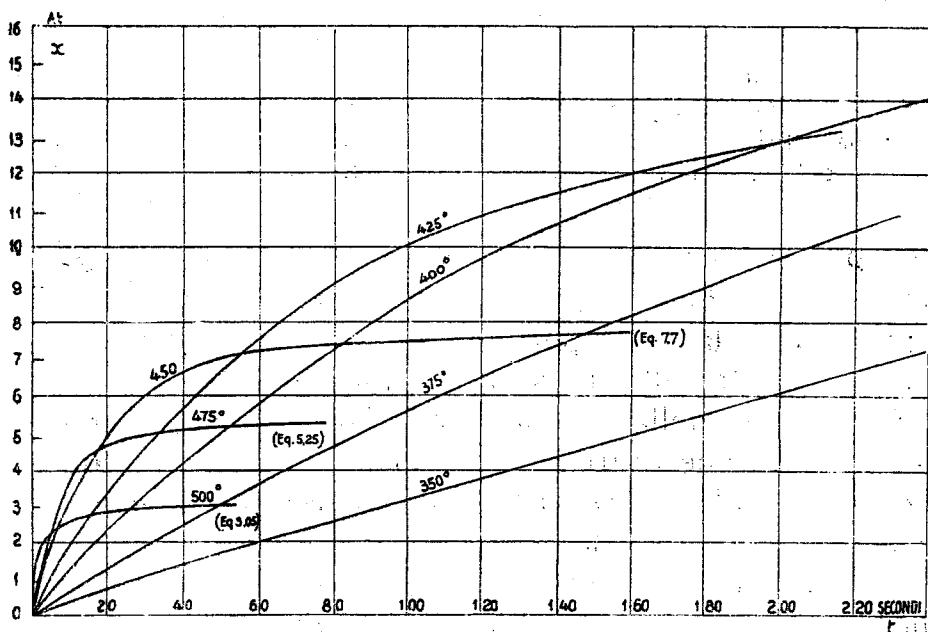


Fig. 3 - Pressione parziale x dell'alcool metilico in atmosfera in funzione del tempo di contatto t per reazioni isoterme alla pressione totale di 240 at (inizialmente 80 at di CO e 160 di H_2) per un catalizzatore avente un calore di attivazione di 21.000 cal.

Tuttavia, si nota l'inutilità, per i tempi di contatto considerati, di scendere a temperature inferiori a 375°, poichè la velocità di reazione è troppo debole e così pure si può osservare come non si abbia alcun interesse a sa-

lire inizialmente a temperature maggiori di 450° , poichè già a queste temperature il tenore di equilibrio viene raggiunto molto rapidamente e non vi è convenienza a surriscaldare il catalizzatore con il pericolo di reazioni secondarie.

Sulla fig. 4 abbiamo riportato altre isoterme di reazione calcolate come le precedenti ma per una pressione totale di 180 at.

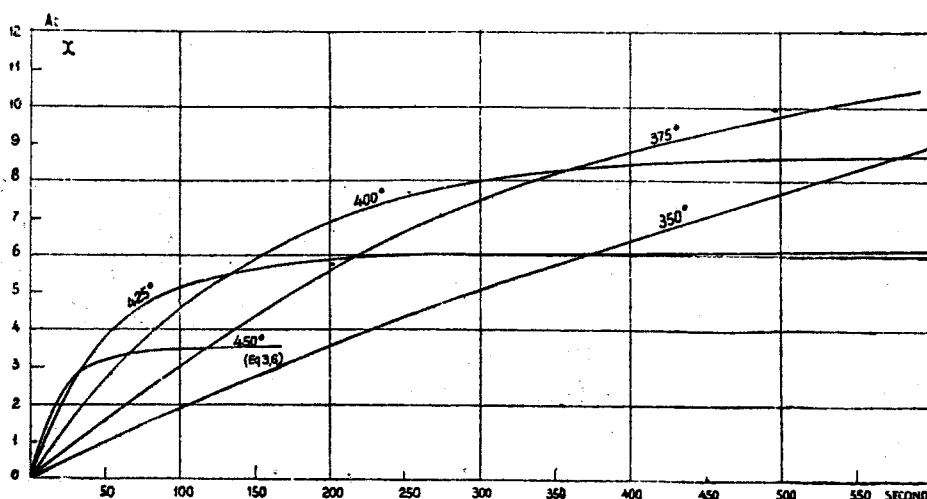


Fig. 4 - Pressione parziale x dell'alcool metilico in atmosfere in funzione del tempo di contatto t per reazioni isoterme alla pressione totale di 180 at (inizialmente 60 at di CO e 120 di H_2) per un catalizzatore avente un calore di attivazione di 21.000 cal.

Applicando il concetto prima esposto delle temperature successivamente variabili e decrescenti, utilizzando le isoterme della fig. 3 per pressioni totali di 240 at, abbiamo riportato sulla fig. 5, in funzione del tempo di contatto, la curva della pressione parziale massima di metanolo per temperature di reazioni decrescenti da 450° iniziali sino alla temperatura che consente all'istante considerato la massima conversione.

Si vede come seguendo questo accorgimento si possano ottenere delle rese assai più elevate che non con una reazione isotermica.

Il raffreddamento delle diverse zone del catalizzatore si può ottenere mediante sottrazione di calore, a mezzo di scambiatori termici, oppure iniettando nelle diverse zone del gas freddo.

Nella curva tracciata nella parte inferiore della fig. 3 sono riportate le calorie da sottrarre nell'unità di tempo ad un m^3 di gas reagente dopo i diversi tempi convenzionali di contatto. Queste calorie si compongono di

quelle prodotte dall'esotermicità della reazione più quelle dovute alla capacità termica della miscela ($CO + 2H_2 + CH_3OH$) che devono venire sottratte per seguire l'andamento desiderato delle temperature.

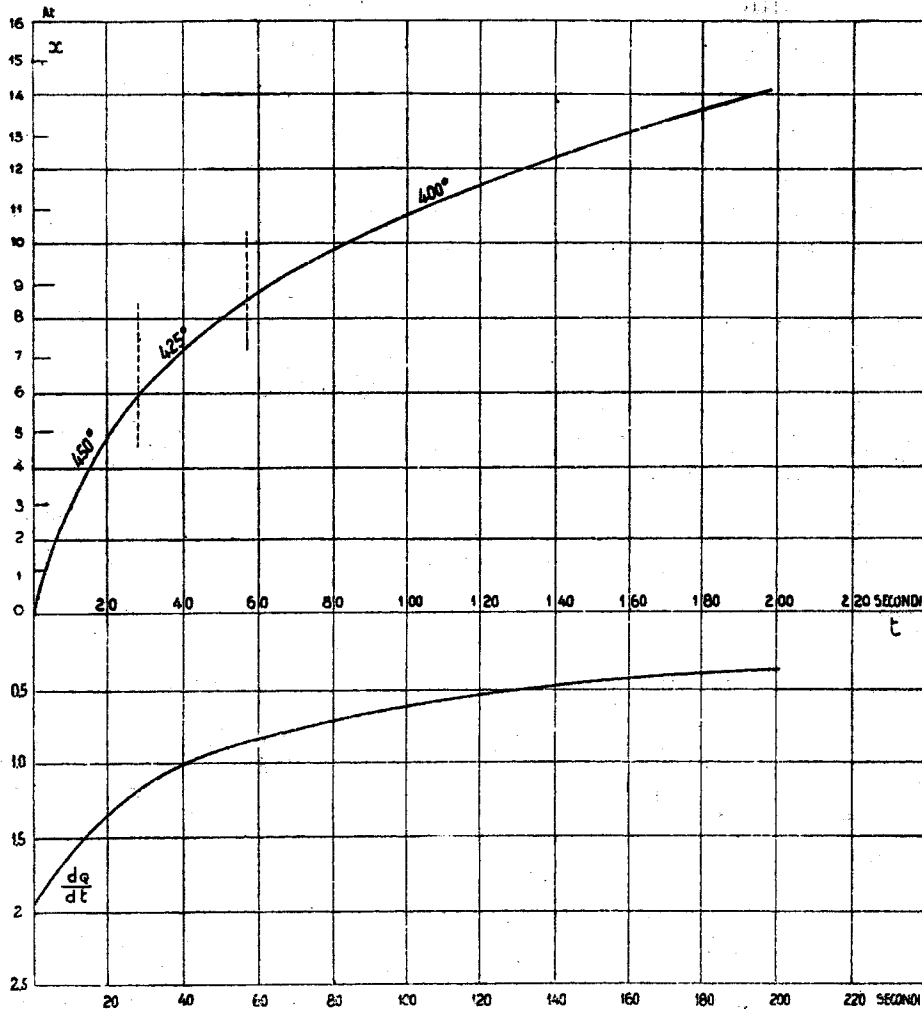


Fig. 5 - Pressione parziale massima di metanolo x e calorie da sottrarre nell'unità di tempo ($\frac{dq}{dt}$) per m^3 normale di miscela per una reazione a pressione totale costante (240 at) e per temperature variabili e decrescenti tra 450° e 400° , in funzione del tempo t convenzionale di contatto.

La curva $\frac{dQ}{dt}$ della figura 5 si riferisce al m^3 nor-

male di gas considerato nelle condizioni istantanee al tempo t , trascurando, data la piccola percentuale di metanolo presente, la variazione di calore specifico del gas col procedere della reazione.

Il concetto qui svolto per ottenere la massima produ-

zione per unità di volume catalitico, non può essere seguito in pratica, poichè conviene adottare una temperatura iniziale inferiore, possibilmente uguale a quella massima consentita dal preriscaldamento preliminare dei gas che debbono reagire. Comunque, è possibile facilmente in base alle isoterme di reazione rappresentate in figura 3 e 4, calcolare per ogni caso quello che è l'andamento della temperatura più favorevole, facendo, ad esempio, percorrere ai gas un ciclo consistente in una prima fase di reazione adiabatica, raccordato attraverso una fase isoterma ad un'altra fase di reazione nella quale i gas vengono via via più lentamente raffreddati.

Conclusioni.

E' stato impostato lo studio cinetico della sintesi del metanolo da CO a H_2 , considerando dapprima, se essa, in presenza di catalizzatori, costituiti da ZnO , possa corrispondere ad una reazione trimolecolare di sintesi e monomolecolare di decomposizione. Si è calcolato così un calore di attivazione di 20.000 cal. per la reazione di sintesi e di 40.000 cal. per quella di decomposizione. I valori troppo variabili del coefficiente di velocità di reazione a diverse pressioni ci inducono ad ammettere che la sintesi decorre con un ordine diverso.

Migliori risultati si sono ottenuti ammettendo che la reazione di sintesi del metanolo avvenga in due tempi, attraverso due reazioni bimolecolari successive, la prima, lenta, di sintesi della formaldeide, la seconda, rapidissima, di idrogenazione di quest'ultima, e tenendo conto delle reazioni inverse supposte monomolecolari.

Per integrazione grafica della formula, che compendia questo concetto :

$$\frac{d(K_1' t)}{dx} = \frac{1}{2(a-x)^2 - K \frac{x}{2(a-x)}}$$

si è calcolato in base a dati sperimentali a diverse temperature la variazione delle costanti di velocità con la temperatura e da queste il calore di attivazione, che risulta di 21.000 cal. per la reazione primaria di sintesi della formaldeide, per un catalizzatore costituito praticamente da solo ossido di zinco (smitzonite calcinata).

In base a tali risultati vengono calcolate le isoterme di reazione determinando il variare della pressione par-

ziale di metanolo in funzione del tempo convenzionale di contatto per una pressione totale rispettivamente di 180 e di 240 at.

Tali curve permettono di stabilire le condizioni migliori di temperatura delle varie parti di un determinato volume catalitico per ottenere con una data velocità del gas il massimo tenore in metanolo.

Riassunto.

La cinetica delle reazioni, eterogenee per la presenza di catalizzatori, non è sempre rappresentabile con una funzione semplice delle pressioni parziali dei componenti, come vorrebbe la legge dell'azione di massa. Tuttavia, per il calcolo razionale degli apparecchi di catalisi, il cui costo è approssimativamente proporzionale al volume catalitico ed è tanto più elevato quanto più alta è la pressione di esercizio, è di grandissima importanza conoscere quell'andamento cinetico della reazione, che più si avvicina ai dati pratici, e che permette di calcolare le variazioni di composizione dei gas reagenti in funzione del tempo di contatto, della temperatura e della pressione.

A tale scopo, basandosi su dati sperimentali, viene studiata la cinetica della sintesi del metanolo e le costanti di velocità delle due reazioni consecutive, la prima di sintesi della formaldeide, la seconda rapidissima di idrogenazione di quest'ultima a metanolo. Determinato il calore di attivazione della prima reazione e le relative costanti di velocità di sintesi e di decomposizione a diverse temperature, si sono calcolate per ciascuna di esse la pressione parziale del metanolo in funzione del tempo convenzionale di contatto.

Questi dati, eventualmente interpolati per le temperature intermedie, permettono di calcolare la produzione di metanolo per un determinato volume catalitico, quando si conosca la pressione, la velocità di passaggio del gas, e venga determinata la variazione delle temperature del catalizzatore in funzione dello spessore.

Roma-Milano, maggio 1937-XV.

Giulio NATTA e Giuseppe PASTONESI