

113
G. NATTA e G. PASTONESI

Determinazione per via cinetica delle costanti di equilibrio della sintesi del metanolo

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

.....
ANNO XX - SETTEMBRE 1938-XVI - pag. 587
.....

MILANO
VIA S. PAOLO 10

G. NATTA E G. PASTONESI: Determinazione per via cinetica delle costanti di equilibrio della sintesi del metanolo

Per quei casi, in cui non è possibile una determinazione diretta della costante di equilibrio, si può giungere alla sua valutazione mediante un metodo di calcolo, che viene qui proposto per il caso specifico della sintesi del metanolo.

Tale metodo può essere chiamato cinetico, poiché richiede solo la determinazione di dati sperimentali da rilevarsi durante lo svolgersi di un processo reversibile, in un solo senso, senza che occorranno dei dati relativi alla reazione in senso opposto.

La determinazione sperimentale delle costanti di equilibrio nelle reazioni, la cui velocità di reazione è relativamente piccola, può presentare notevoli difficoltà, soprattutto nel caso in cui le sostanze o i prodotti delle reazioni possano venire in parte sottratti all'equilibrio studiato a causa di reazioni secondarie che non siano completamente evitabili.

Per queste ragioni si hanno pochissimi dati sperimentali sulle costanti di equilibrio nella sintesi del metanolo.

Le determinazioni di SMITH e di BRANTING (1), di LACY, DUNNING e STORCHE (2), quelle di KELLEY (3), si riferiscono tutte a temperature comprese tra i 200° e i 300° che sono notevolmente inferiori a quelle praticamente impiegate nella sintesi del metanolo (350-420°).

Per via termodinamica diversi Autori hanno estrapolato questi risultati e calcolato la energia libera del metanolo e le costanti di equilibrio della reazione di sintesi a temperatura più alta. Riportiamo qui la più recente formola di NEWTON e DODGE (4), che dà il logaritmo decimale della costante di equilibrio in funzione della temperatura:

$$\lg Kp = \frac{3724}{T} - 9,1293 \lg T + 0,00308 T + 13,412$$

Questa formola, che si basa sui dati sperimentali termodinamici più recenti, appare sufficientemente approssimata. Manca però, sino ad ora, una verifica sperimentale per temperature superiori a 300°. Data l'importanza pratica che ha assunto oggi la sintesi del metanolo, abbiamo creduto interessante applicare alcuni dei numerosi dati sperimentali di sintesi ottenuti con catalizzatori diversi e con diversi tempi di contatto, per il calcolo della costante di equilibrio per via cinetica, con un metodo di calcolo che non ci risulta sia stato sinora adottato a questo scopo. Questo tentativo di calcolo nuovo della costante di equilibrio in base a dati cinetici relativi a sole esperienze di sintesi, ha interesse non tanto per la verifica della costante teorica dell'equilibrio, per il caso specifico del metanolo, bensì come riprova del nuovo

metodo, che può assumere un'importanza ben più generale ed essere applicato a tutti quei casi di equilibrio reversibile, per i quali una determinazione sperimentale risulta difficile e per i quali si dispone solo di dati sperimentali relativi alla reazione diretta e non di quelli della reazione inversa.

Nel caso specifico della sintesi del metanolo, la reazione inversa di dissociazione, per la quale esistono numerose esperienze a pressione ordinaria, non fornisce dati utili per il nostro scopo, a causa delle reazioni secondarie di formazione di formiato di metile, di etere metilico, ecc.

Siamo giunti alla impostazione del nostro metodo dopo che tutti i tentativi fatti per determinare la pressione parziale del metanolo nei gas reagenti dopo lunghi tempi di contatto in funzione di questi e della sola costante di velocità della reazione di sintesi, dedotte da prove eseguite con brevi tempi di contatto, non avevano forniti risultati soddisfacenti.

I dati sperimentali indicavano sempre pressioni parziali minori di quelle calcolate. Si ottennero risultati più soddisfacenti solo quando prendemmo in considerazione la reazione inversa di decomposizione del metanolo e considerammo nell'equazione differenziale, che dà la quantità di metanolo esistente dopo un tempo t , non soltanto la quantità di metanolo formata nella reazione diretta, ma anche quella decomposta nella reazione inversa. Abbiamo determinato così, a tentativi, dai dati sperimentali di sintesi, quelle costanti di velocità della reazione di formazione e di decomposizione che ci permisero i migliori accordi tra la pressione parziale del metanolo e i tempi di contatto, e siamo giunti, dal rapporto delle due costanti di velocità, alla costante di equilibrio.

Già in una precedente pubblicazione (5) abbiamo esaminato, basandoci su dati sperimentali, se la reazione che conduce alla formazione del metanolo avvenga in un solo stadio (reazione trimolecolare) oppure in due reazioni successive (reazione bimolecolare) con formazione intermedia di formaldeide o di altro composto instabile.

Abbiamo optato per quest'ultima, avendo trovato dei dati più concordanti tra previsioni teoriche e risultati sperimentali.

Desideriamo far presente, a proposito di tale nostra precedente pubblicazione, che, dove si parla dell'equazione di Arrhenius, $\ln k = -\frac{U}{RT} + \text{cost.}$, si deve intendere che i valori di $\ln k$ si trovano su una retta qualora vengano espressi in funzione di $\frac{1}{T}$; se essi vengono graficamente riferiti a T , vanno a disporsi su un'iperbole.

(1) SMITH e BRANTING, *J. Am. Chem. Soc.* 56, 139 (1929).
 (2) LACY, DUNNING e STORCHE, *J. Am. Chem. Soc.* 52, 933 (1930).
 (3) K. KELLEY, *Ind. Eng. Chem.*, 18, 78 (1926) e 21, 353 (1929).
 (4) NEWTON e DODGE, *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1827 (1934).

(5) G. NATTA e G. PASTONESI, *La Chimica e l'Industria* 19, 313, (1937).

Ma, per i valori determinati sperimentalmente (tra 395° e 417°), i rami delle iperboli rappresentanti i logaritmi delle costanti di velocità potevano, con grandissima approssimazione, essere assimilati a delle rette e permettere di esprimere, come abbiamo fatto noi allora, le costanti di velocità k secondo la relazione $\log k = a + bt$, dove a e b sono delle costanti. Abbiamo ritenuto opportuno di precisare quanto sopra per evitare malintesi.

Una determinazione più accurata ci ha fornito per il calore di attivazione E_1 , il valore di 21.800 cal., da cui si deducono i seguenti valori delle costanti di velocità di sintesi:

t	log K_1	$K_1 \cdot 10^6$
300°	6,46	0,353
350°	5,66	2,18
400°	5,03	9,32
450°	4,51	30,90
500°	4,03	93,20
550°	3,66	218,00

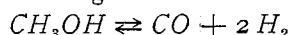
che corrispondono ai valori calcolati con la formula

$$\log K_1' = -\frac{21.800}{4,57} \cdot \frac{1}{T} + 2,74$$

Queste costanti K' si riferiscono al caso della reazione bimolecolare (vedi più avanti).

Cinetica della reazione trimolecolare.

L'importazione cinetica del problema imponeva la conoscenza del meccanismo cinetico della reazione. Nel caso che la reazione seguisse lo schema trimolecolare



molto facilmente si sarebbe potuto determinare la costante di equilibrio della reazione stessa, qualora si fossero determinate la costante di velocità della reazione di sintesi e quella della reazione di decomposizione:

$$Kp = \frac{K''}{K'} = \frac{(CO)(H_2)^2}{(CH_3OH)}$$

La determinazione analitica della concentrazione, e quindi della pressione parziale del metanolo nei gas reagenti dopo un tempo di contatto t , non permette la determinazione esatta della costante di velocità K' , perchè una parte del metanolo formato nella reazione diretta si deve considerare cineticamente come decomposta per la reazione inversa.

Se chiamiamo con x la pressione parziale del metanolo nel gas, reagente isotermicamente a pressione totale costante, la cui composizione corrisponda ad una pressione parziale iniziale a di ossido di carbonio e $2a$ di idrogeno, la variazione di x col tempo t risulta:

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

Sviluppando questa equazione differenziali, separando le variabili e trascurando il termine x^3 , come è lecito per gli alti valori sperimentali di a e per i piccoli valori di x , che si hanno praticamente nella sintesi del metanolo a pressioni basse, risulta:

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

dove:

$$A = a^3$$

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

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

$$q = 4AC - B^2$$

Questa formola permette di calcolare x in funzione di K' e di t . Inversamente, conoscendo x e t si può calcolare K' se è nota la costante di equilibrio

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

Disponendo di più valori sperimentali sufficientemente esatti, sarebbe possibile, considerando come variabili K' e K'' , in base a due coppie di valori di x e t sperimentali, risolvere il sistema di due equazioni a due incognite e determinare così le due costanti di velocità e, quindi, la costante di equilibrio.

I dati sperimentali più attendibili di sintesi a pressione e temperatura sufficientemente costanti di cui disponevamo, erano quelli riportati in tabella 1 ottenuti usando come catalizzatore dell'ossido di zinco preparato per calcinazione di una varietà di smitsonite minerale. La pressione parziale del CO durante l'esperienza era 70 at, quella dell' H_2 140. Due serie di esperienze erano state fatte rispettivamente a 395° ed a 405°: i valori di x , determinati sperimentalmente dopo diversi tempi di contatto t , risultavano i seguenti:

TABELLA I.

Temp.	t''	x	Temp.	t''	x
395°	60	2,2 at	405°	120	4,12 at
"	69,2	2,47 "	"	126	4,3 "
"	120	4,07 "	"	200	5,78 "
"	138,5	4,6 "	"	217	6,1 "
"	180	6,0 "			

Volendo utilizzare questi dati per la determinazione della costante di equilibrio, sarebbe teoricamente possibile risolvere dei sistemi di due equazioni, quali risultano dalla relazione (I), sostituendo al posto di x e di t due coppie dei valori sperimentali per tali variabili. Siccome però la costante di equilibrio compare in una espressione logaritmica di una sua funzione quadratica, la risoluzione matematica del problema risulta laboriosa.

Abbiamo perciò preferito risolvere il problema per approssimazione, attribuendo alla costante di equilibrio valori arbitrari diversi, e per ciascuno di questi determinare K' in base ai valori noti di x e di T . Quel valore di $\frac{K''}{K'}$ per cui si calcolano i valori di K' più costan-

ti per i diversi x e t sperimentali, dovrebbe rappresentare la costante di equilibrio se l'impostazione cinetica della reazione corrisponde realmente al suo decorso effettivo.

I risultati ottenuti sono riportati alle tabelle 2 e 3 seguenti.

TABELLA 2.
Risultati ottenuti alla temperatura di 395°

4 K' · 10 ⁷					
t''	K = 40.000	K = 48.000	K = 60.000	K = 80.000	K = 120.000
60	1,18	1,13	1,14	1,17	1,21
69	1,10	1,11	1,12	1,15	1,20
120	1,09	1,10	1,12	1,18	1,27
138	1,04	1,10	1,13	1,18	1,30
media 4 K'	1,09 · 10 ⁻⁷	1,11 · 10 ⁻⁷	1,13 · 10 ⁻⁷	1,17 · 10 ⁻⁷	1,24 · 10 ⁻⁷
media K''	1,09 · 10 ⁻³	1,39 · 10 ⁻³	1,70 · 10 ⁻³	2,34 · 10 ⁻³	3,73 · 10 ⁻³
% di scarto tra min. e max.	12,8 %	2,7 %	1,77 %	2,56 %	8,1 %

TABELLA 3.
Risultati ottenuti alla temperatura di 405°.

4 K' · 10 ⁷			
t''	K = 80.000	K = 120.000	K = 140.000
120	1,20	1,30	1,36
126	1,19	1,30	1,38
200	1,09	1,26	1,39
217	1,09	1,28	1,44
media 4 K'	1,09 · 10 ⁻⁷	1,285 · 10 ⁻⁷	1,39 · 10 ⁻⁷
media K''	2,18 · 10 ⁻³	3,755 · 10 ⁻³	4,87 · 10 ⁻³
% di scarto	10 %	3,14 %	5,75 %

Da questi risultati si deduce che a basse temperature, per le quali il rapporto $\frac{K''}{K'}$ è piccolo, il metodo non risulta molto sensibile per i tempi di contatto considerati. Ciò non di meno, si osserva un evidente miglior accordo nella costanza di K' per $\frac{K''}{4K'} = 15.000$ ossia per $K = 60.000$, mentre il valore teorico di K a 395° è 58.800, secondo la formola di NEWTON e DODGE.

Il metodo risulterebbe naturalmente più sensibile per lunghi tempi di contatto, per i quali si fa sentire l'influenza della velocità di decomposizione.

Per temperature più alte, si osserva una maggiore sensibilità del metodo. I valori di K' risulterebbero costanti per $\frac{K''}{4K'} = 30.000$ ($K = 120.000$). Tale valore risulta

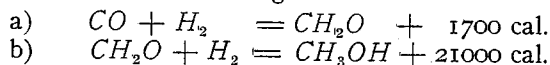
più forte di quello teorico ($K = 75.800$) e forse ciò è dovuto al fatto che a temperatura alta si ha una decomposizione parziale del metanolo in reazioni secondarie che apparentemente agiscono, data l'impostazione del

calcolo, come se la reazione inversa avesse una velocità maggiore.

Cinetica della reazione in due stadi successivi, ognuno bimolecolare.

L'impostazione fatta al capitolo precedente presupponeva una reazione cineticamente trimolecolare. Tale ordine di reazione, che si deve ritenere rarissimo per reazioni omogenee, non è del tutto improbabile per una reazione catalizzata, come quella della sintesi del metanolo. Varie considerazioni, però, rendono più probabile un meccanismo di reazione in due stadi, come hanno già supposto precedenti sperimentatori, e come noi stessi abbiamo confermato nella nostra pubblicazione citata (6).

NEWTON e DODGE propendono per la reazione in due stadi ed alle reazioni singole:



attribuiscono le seguenti costanti di equilibrio

$$\log K_1 = \frac{374}{T} - 5,431$$

$$\log K_2 = \frac{4600}{T} - 6,470.$$

La presenza di CH_2O nel metanolo sintetico è stata portata come argomento in favore di questa ipotesi.

Se prendiamo in considerazione alcune nostre determinazioni analitiche sul contenuto di formaldeide nel metanolo greggio, ottenuto per sintesi sotto pressione, troviamo delle concentrazioni in CH_2O che, riferite alle pressioni parziali dei gas di reazione (supposto che tutta la formaldeide formata rimanga disciolta nel metanolo condensato a bassa temperatura), risultano più basse di quelle corrispondenti alle condizioni di equilibrio, secondo le formole di NEWTON e DODGE.

Tali valori di concentrazione della formaldeide possono essere attribuiti a diverse cause, ma comunque dimostrano la rapidità della reazione b) e, quindi, confermano l'ipotesi che questa reazione è rapidissima rispetto alla prima.

Con altri catalizzatori (ad es. $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$) si sono osservate più elevate percentuali di formaldeide, anche 0,1-0,2%, ma questi non sono elementi sufficienti per poter affermare che il meccanismo cinetico della reazione sia diverso con questi ultimi catalizzatori.

Se la formaldeide non fosse il prodotto intermedio della sintesi del metanolo, ma provenisse dalla decomposizione di quest'ultimo, si dovrebbero osservare tenori in formaldeide minori di quanto corrisponde all'equilibrio, cosa che osserviamo realmente nelle nostre prove con catalizzatore a base di ZnO . Ma lo stesso risultato può essere dovuto al fatto che la reazione b) è molto più rapida della prima, tanto da procedere anche a temperature più basse alle quali l'equilibrio è spostato verso la formazione di metanolo, ad es., a contatto con le apparecchiature di rame lambite dai gas che si raffreddano, una volta usciti dalla camera catalitica. E' infatti noto che il rame è un attivissimo catalizzatore per la reazione b).

(6) loc. cit. Vedi nota 5.

Il calore di combustione della formaldeide è stato determinato da WARTEMBERG, LEMER e STEINBERG (7) e risulta 134.700 cal. Il calore di sintesi della formaldeide e quello di idrogenazione della formaldeide a metanolo risultano, quindi, rispettivamente, 1713 cal. e 20.969 cal.

Approssimativamente, la costante di equilibrio della idrogenazione della formaldeide a metanolo dovrà corrispondere alla seguente funzione della temperatura:

$$\log_{10} Kp = \frac{20.969}{2,30 RT} + \text{cost.}$$

Tale costante in base ai nostri dati analitici corrispondenti alla percentuale di formaldeide contenuta nel metanolo ottenuto per sintesi (0,04% per una pressione parziale di idrogeno di 150 at.), risulta — 5,685. Tale valore è leggermente inferiore a quello di NEWTON e DODGE.

Amnesso, dunque, che la reazione b) sia rapidissima, possiamo ritenere che le pressioni parziali della formaldeide, dell'idrogeno e dell'alcool metilico corrispondano alle condizioni di equilibrio.

La reazione a), invece, è lenta e determina l'ordine apparente complessivo della reazione globale di sintesi del metanolo, che appare, perciò, come bimolecolare.

Indicando con:

- a, la pressione parziale iniziale del CO;
 - x, la pressione parziale del CO che si è convertito nel tempo t e che è eguale alla quantità di formaldeide formatasi;
 - y, la pressione parziale della formaldeide trasformata in alcool metilico nel tempo t,
- risulta:

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

Le due costanti sono quelle di velocità: la prima di sintesi, la seconda di decomposizione della reazione a);

il loro rapporto, $\frac{K_1''}{K_1'} = K_1$.

Tenendo presente nella precedente equazione che (x - y) rappresenta la formaldeide presente che è determinata dalle condizioni di equilibrio della reazione b) e che, dove non compaia questa differenza, x è praticamente eguale a y, l'equazione c) si trasforma nella seguente (per i passaggi rimandiamo alla nostra citata pubblicazione):

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

Essendo K, costante di equilibrio della reazione complessiva di formazione dell'alcool metilico da CO e H₂, eguale a K₁ · K₂, l'equazione precedente si trasforma facilmente nella seguente espressione differenziale:

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

(7) WARTEMBERG, LEMER e STEINBERG, *Z. anorg. Chemie* 38, 591 (1925).

Come si è operato nel caso della reazione trimolecolare, usufruendo dei medesimi valori sperimentali, abbiamo calcolato per quali valori di K la costante K₁' di velocità di reazione risulta effettivamente costante per una serie di valori di x (pressione parziale dell'alcool metilico formatosi nel tempo t) determinati a temperatura costante.

TABELLA 4.

Risultati ottenuti alla temperatura di 395°.

4 K ₁ ' · 10 ⁵					
t''	K = 40.000	K = 50.000	K = 60.000	K = 80.000	K = 100.000
60	1,584	1,672	1,656	1,648	1,682
69	1,548	1,660	1,624	1,600	1,648
120	1,564	1,600	1,636	1,700	1,800
130	1,585	1,717	2,660	1,760	1,860
media 4 K ₁ '	1,571 · 10 ⁻⁵	1,662 · 10 ⁻⁵	1,644 · 10 ⁻⁵	1,677 · 10 ⁻⁵	1,747 · 10 ⁻⁵
media K'' ₁	0,157	0,207	0,246	0,335	0,438
% di scarto	2,55 %	6,95 %	2,78 %	9,6 %	12,1 %

TABELLA 5.

Risultati ottenuti alla temperatura di 405°.

4 K ₁ ' · 10 ⁵				
t''	K = 60.000	K = 80.000	K = 100.000	K = 120.000
120	1,668	1,732	1,836	2,008
127	1,688	1,752	1,836	1,932
200	1,560	1,700	1,884	2,076
217	1,558	1,680	1,880	2,100
media 4 K''	1,611 · 10 ⁻⁵	1,716 · 10 ⁻⁵	1,859 · 10 ⁻⁵	2,029 · 10 ⁻⁵
media K''	0,242	0,343	0,465	0,609
% di scarto	8,7	4,2 %	2,59 %	8,3 %

Con le reazioni a temperatura di 395°, si ha il valore di K₁' più costante per una costante di equilibrio di 60.000, con uno scarto tra valore minimo e massimo di 2,16%; per la temperatura di 405°, si ha il valore più concordante per K = 100.000, con un'oscillazione del 2,59%. Anzi, poichè i valori 4K₁' in funzione di t sono decrescenti per K = 80.000 e crescenti per K = 100.000, si può affermare che il valore reale di K sia compreso tra 80.000 e 100.000, ed è, quindi, più vicino a quello teorico (75.000) che non per le determinazioni fatte mediante l'equazione trimolecolare.

Questa considerazione è un altro contributo all'ipotesi della reazione in due tempi, con formazione intermedia di formaldeide o di altro composto intermedio labile.

Conclusione.

1°) E' stato esposto un metodo cinetico di applicazione generale, per la determinazione della costante di equilibrio di un processo reversibile, in base ai valori calcolati per le costanti di velocità di reazione. Conoscendo il meccanismo cinetico di una determinata reazione esoterma, risulta possibile esprimere le concentrazioni dei componenti in funzione del tempo di contatto e delle due costanti di velocità, incognite, quella di sintesi e quella di decomposizione.

Determinate tali costanti in base a più valori sperimentali delle concentrazioni in funzione di t , viene calcolata la costante di equilibrio come rapporto delle due costanti di velocità. A tale scopo sono sufficienti dei dati cinetici relativi alla reazione condotta in un solo senso (ad esempio, sintesi), senza usufruire di quelli relativi alla reazione inversa (dissociazione).

2°) In particolare, disponendo di alcuni dati sperimentali sulla sintesi del metanolo, si è applicato a questa reazione un esempio di calcolo per entrambe le ipotesi di un meccanismo tri e bimolecolare di decorso della reazione, ottenendo risultati più soddisfacenti per la seconda ipotesi.

Il concetto del calcolo è stato il seguente. Si è assunto come valore più attendibile della costante di equilibrio quello risultante dal rapporto di quelle costanti di velocità per cui l'equazione di velocità di reazione, risolta per dati sperimentali delle concentrazioni, determinati dopo diversi tempi di reazione ad una certa temperatura, dà i valori più costanti per le costanti di velocità di reazione.

Torino-Milano, luglio 1938-XVI.

G. NATTA e G. PASTONESI