

3 M4

**GIULIO NATTA**

---

# **Applicazioni della catalisi nell'industria chimica organica**



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

**Anno XX - NOVEMBRE 1938-XVII - pag. 719**

**MILANO**  
**VIA S. PAOLO, 10**

## **Applicazioni della catalisi nell'industria chimica organica (\*)**

*La relazione ha lo scopo di mettere in evidenza la importanza sempre maggiore che assume la catalisi nella chimica organica. Per i più importanti gruppi di processi catalitici vengono indicate le principali e recenti applicazioni nella grande industria.*

---

Il periodo, che noi attraversiamo ora, è indubbiamente uno dei più interessanti per la storia dell'industria chimica organica, perchè corrisponde all'introduzione di numerosi processi chimici nuovi, che differiscono sostanzialmente dai classici metodi della chimica organica e che sono per la massima parte caratterizzati dall'applicazione su larga scala industriale di metodi catalitici.

L'industria chimica organica si era limitata in passato ad estrarre prodotti esistenti in natura o ad elaborare composti più pregiati, anche attraverso nuove sintesi, basate però su di un limitato numero di metodi, adoperando come materie prime o dei prodotti naturali o quelli ottenuti con basse rese, dalla demolizione pirogenica di sostanze organiche o di fossili già esistenti in natura.

Solo oggi la grande industria chimica ha affrontato decisamente, e spesso su vasta scala industriale, il problema della sintesi dei composti organici più semplici, di quelli che rappresentano le materie prime o i prodotti intermedi fondamentali per ulteriori sintesi chimiche. Vengono così ad aumentare le possibilità di sviluppo dell'industria organica, che può consentire a paesi meno for-

---

(\*) *Relazione presentata a Bologna il 6 settembre 1938-XVI alla XXVII. Riunione della Società Italiana per il Progresso delle Scienze, Sezione Chimica e applicazioni.*

niti di materie prime naturali di raggiungere l'indipendenza in molti campi, nei quali prima dipendevano completamente dall'estero. I concetti autarchici, che hanno ispirato la politica economica di alcuni paesi dell'Europa centrale, hanno reso il maggior servizio al progresso della chimica industriale ed anche della scienza, perchè non bisogna dimenticare che tutto il progresso tecnico di una nazione si fonda sul suo substrato scientifico e sulla preparazione degli uomini e degli istituti proposti a nuovi studi e ricerche sperimentali.

Il voler fare qui una rassegna completa di tutte le applicazioni della catalisi all'industria chimica organica richiederebbe più tempo di quello di cui potrei qui disporre, e perciò mi limito ad accennare alle applicazioni più recenti e di maggiore importanza ed a quelle che più interessano il nostro paese ed al cui sviluppo è stato maggiore il contributo dei nostri Istituti di ricerche della Università e dell'industria. Tralasciamo di parlare dei metodi biologici, sebbene essi, essendo basati sull'azione di enzimi, potrebbero considerarsi come metodi catalitici.

In primo piano, come importanza ed attualità, stanno oggi i processi catalitici di *idrogenazione* e di *deidrogenazione*.

### **I processi catalitici di idrogenazione.**

Catalizzatori per idrogenazione erano stati impiegati già da lunghissimo tempo nella chimica organica, ma solo oggi con la preparazione di masse catalitiche insensibili a certi veleni (in particolare allo zolfo), come certe masse contenenti molibdeno o tungsteno o stagno e con l'introduzione di processi che consentono una marcia continua ed una chiusura del ciclo lavorativo con la ricircolazione e riutilizzazione dei sottoprodotti, si è giunti a dei processi industrialmente razionali, che consentono una nobilitazione di prodotti poveri ed impuri.

I due noti sistemi continui di lavoro, entrambi usati per la idrogenazione degli olii minerali o dei catrami, il primo in fase liquida, con catalizzatore trasportato, adottato per prodotti molto impuri e non volatili ed anche per la idrogenazione del carbone, e quello in fase gassosa, con catalizzatore fisso, adatto all'idrogenazione dei prodotti vaporizzabili sotto i 400° e per le raffinazioni più fini, permettono insieme di ottenere oltre l'80 per cento di benzina da prodotti liquidi densi e po-

veri, raddoppiando le rese ottenibili coi processi di cracking. Nel laboratorio di ricerche di Novara dell'ANIC, diretto dall'ing. FAUSER, si è riusciti ad idrogenare con buone rese anche prodotti, quali le peci e l'asfalto, che prima non si ritenevano praticamente idrogenabili se non a pressioni elevatissime. Interessante è la possibilità, che oggi si delinea, variando le condizioni di marcia, di ottenere con determinate materie prime quei prodotti che più si desiderano, ossia prevalentemente idrocarburi paraffinici normali oppure prodotti naftenici od a catena ramificata e quindi ad alto numero di ottano. Dai residui più pesanti della idrogenazione si possono ottenere alte rese in buoni lubrificanti, molto stabili perchè completamente saturi.

L'idrogenazione catalitica dei doppi legami è una operazione che risulta oggi estremamente semplice e si realizza a temperature basse e con rese quantitative, a differenza di quei processi di idrogenazione, condotti a temperature più alte, che portano alla rottura delle lunghe catene organiche ed a una certa produzione di prodotti gassosi; con certi catalizzatori ad es., l'idrogenazione dell'isotene ad isotano avviene già a temperatura ed a pressione ordinaria. E' importante il fatto che, con l'impiego di catalizzatori aventi proprietà contemporaneamente crackizzanti ed idrogenanti, è possibile ottenere prodotti ramificati ad alto numero di ottano in un'unica operazione attraverso una complessa serie di reazioni di cracking, con formazione di radicali liberi non saturi o di olefine e di loro polimerizzazione ed idrogenazione successiva a composti saturi.

Su questa possibilità di ottenere direttamente prodotti ad alto numero di ottano si appoggiano oggi i sostenitori dei processi di idrogenazione diretta del carbone o degli olii, in contrasto con i processi di preparazione di benzina, basati sulla gasificazione del carbone a gas d'acqua e sua conversione in idrocarburi per catalisi a bassa pressione. Questi processi hanno però il vantaggio di essere applicabili ai combustibili più poveri, ad esempio a certe ligniti, che sono inadatti ad ogni altra utilizzazione e presentano un lato interessante nella possibilità di ottenere una certa proporzione di paraffina solida ad alto punto di fusione abbastanza pregiata.

Sorvolo qui sui processi di idrogenazione dell'ossido di carbonio ad alcool metilico ed alcoli superiori, argomento sul quale ho avuto più volte occasione di riferire.

Desidero accennare soltanto all'idrogenazione dell'ossido di carbonio come esempio tipico di reazione che può essere condotta con risultati diversissimi a seconda delle condizioni e del catalizzatore impiegato. Qui il catalizzatore non agisce solo come accelerante di una reazione, che da sola avverrebbe molto lentamente, ma addirittura dirige la reazione verso un determinato prodotto, piuttosto che verso un altro.

Un campo nuovissimo di idrogenazioni che sembra debba presentare particolare interesse è quello degli *idrati di carbonio*. Di tale argomento ho avuto occasione di occuparmi in collaborazione prima col prof. ROBERTI, poi con l'ing. RIGAMONTI. Il glucosio, il saccarosio, il fruttosio, ecc. ed anche alcuni poliosi facilmente idrolizzabili, quali la destrina, l'amido ecc., vengono idrogenati cataliticamente a bassa temperatura a poco più di 100° nell'alcool esavalente, la sorbite. A temperature poco superiori, da una molecola di sorbite si ottengono e con rese, che, con ricircolazione dei residui, risultano quantitative, due molecole di alcoli polivalenti a 3 atomi di carbonio e precisamente di glicerina o di glicol propilenico. In determinate condizioni si hanno rese in sola glicerina maggiori del 50% e quindi superiori a quelle che si ottengono in pratica coi processi biologici. E' interessante il fatto che con determinati catalizzatori si riesce a spezzare a metà la molecola della sorbite, ossia a rompere il legame carbonio-carbonio a temperatura relativamente bassa (minore di 230°), alla quale normalmente non hanno ancora luogo le reazioni di crackizzazione. Per tali idrogenazioni così spinte si sono trovati catalizzatori, contenenti rame, attivi quanto i migliori catalizzatori a base di nichelio.

Un'altra idrogenazione, oggi di attualità, è quella dell'aldolo a glicol butilenico, reazione questa che rappresenta uno degli stadi intermedi di uno dei più importanti processi per la produzione della gomma sintetica. Si tratta di una reazione molto delicata che solo a temperature molto basse e quindi con catalizzatori attivissimi si compie con rese elevate. Tale reazione è stata effettuata da molti in autoclave con agitazione e con catalizzatore sospeso. Noi abbiamo effettuato numerose ricerche con risultati soddisfacenti allo scopo di condurre la reazione in modo continuo con apparecchiatura e catalizzatori fissi e ricorrendo alla circolazione del liquido. Questo sistema dovrebbe presentare, dal punto di vista

della realizzazione pratica, notevoli semplificazioni e vantaggi su quelli che adottano dei mezzi meccanici di agitazione.

Per idrogenazione a temperature più alte, o meglio per idrogenazione dell'aldeide crotonica, ottenuta per disidratazione catalitica dell'aldolo, si ottiene invece l'alcool butilico normale.

Per la idrogenazione in fase gassosa si preferiscono catalizzatori in granuli od in pastiglie di notevole resistenza meccanica, ottenuti per lo più per riduzione di ossidi o di sali preparati sotto forma compatta e contenenti spesso solo piccole percentuali di promotori. La idrogenazione in fase liquida a catalizzatore trasportato richiede invece catalizzatori il più possibile dispersi, a struttura amorfa, diluiti talvolta da supporti amorfi ad elevate proprietà assorbenti.

#### **Le reazioni catalitiche di deidrogenazione.**

Oltre le reazioni catalitiche di idrogenazione, di cui si è ora parlato, hanno un notevole interesse tecnico quelle di *deidrogenazione*. Tralasciamo qui di parlare delle deidrogenazioni che hanno luogo nel cracking del petrolio, che vengono condotte con mezzi brutali e su miscele complesse, e che quindi difficilmente possono essere seguite mediante uno studio degli equilibri chimici interessati. Le reazioni di deidrogenazione degli idrocarburi puri sono già state ben studiate per i primi termini delle diverse serie più dal punto di vista termodinamico che da quello cinetico, soprattutto da ricercatori americani.

Noi abbiamo studiato, prima dal punto di vista termodinamico e poi sperimentalmente, la deidrogenazione del butilene a butadiene e quella dell'etilbenzolo a stirolo, reazioni che interessano la sintesi della gomma sintetica, in particolare della Buna S.

Trovate le condizioni, nelle quali si evita l'avvelenamento del catalizzatore, ed operando con una bassa pressione parziale dell'idrocarburo si sono ottenute delle rese industrialmente interessanti.

La reazione corrisponde ad un equilibrio e quindi non consente una trasformazione completa in una sola operazione. E' necessario perciò separare il butadiene formato dal butilene inalterato e ciò è stato da noi realizzato, malgrado la eguale temperatura di ebollizione dei due idrocarburi, mediante un nuovo procedimento che consiste nella degasazione frazionata di una soluzione in

un solvente, comune ad entrambi gli idrocarburi, in colonne di frazionamento, alimentate con una pioggia di solvente dall'alto, con la miscela da frazionare a metà e con un riflusso di butadiene dal basso.

Un altro procedimento, che ha avuto anche applicazione in Italia, è quello della deidrogenazione catalitica degli alcoli ad aldeidi, ad es. dell'alcool etilico, propilico, butilico nelle rispettive aldeidi. L'alcool isopropilico nelle stesse condizioni fornisce acetone. Nello stabilimento di Colleferro della Soc. BOMBRINI-PARODI DELFINO, tale processo è stato applicato con ottime rese agli alcoli etilico e propilico normale, con ricupero dell'idrogeno che si libera nella deidrogenazione catalitica. Tale ricupero di idrogeno puro rende discutibile in certi casi la convenienza di produrre l'aldeide dall'acetilene per idratazione piuttosto che dall'alcool per deidrogenazione.

L'acetone viene oggi preparato anche per ossidazione dell'alcool etilico con vapore acqueo con catalizzatori a base di ossido ferrico e carbonati alcalino terrosi.

#### **Idratazioni e disidratazioni catalitiche.**

Mentre in passato la disidratazione catalitica veniva adoperata per la produzione delle olefine da alcoli, oggi invece la reazione viene condotta in senso inverso e realizzata su larga scala industriale negli impianti americani di idratazione delle olefine del gas di cracking per ottenere alcoli od eteri.

Notevoli quantitativi di alcool isopropilico e butilici si ottengono oggi in S. U. A. per questa via. Interessante appare particolarmente la sintesi dell'etere isopropilico, sostanza che, per la sua volatilità, il suo elevato potere calorifico ed il suo altissimo numero di ottano (120), si presta per la fabbricazione di carburanti per aviazione. I vecchi processi di idratazione con uso di acido solforico o fosforico tendono ad essere sostituiti, e con probabilità di successo ove la concentrazione delle olefine è alta, con i processi di idratazione catalitica in fase gasosa e con l'uso di catalizzatori solidi.

Nelle reazioni di disidratazione sono soprattutto impiegati i catalizzatori contenenti idrato di alluminio od altri ossidi od anidridi di elementi tri-, tetra- e penta-valenti oppure silicati idrati quali il caolino, la bentonite, ecc..

A differenza della maggior parte dei catalizzatori che

presentano attività tanto più alta quanto più bassa è la temperatura di preparazione, certi catalizzatori contenenti allumina vengono invece attivati per riscaldamento al di sopra di una certa temperatura. Tale fenomeno è dovuto ad una modificazione di struttura reticolare.

Catalizzatori a base di ossido di alluminio venivano usati per la produzione del butadiene col processo russo e vengono applicati anche ora nella disidratazione catalitica, con eliminazione di due molecole di acqua, del glicol butilenico-1-3 nella diolefina corrispondente: il butadiene. Entrambi i processi interessano quindi la produzione della gomma sintetica che si ottiene per polimerizzazione catalitica del butadiene.

Un'altra reazione di idratazione catalitica, la prima usata su scala industriale, troppo nota perchè meriti di parlarne, è quella di sintesi della acetaldeide da acetilene ed acqua con catalizzatori a base di ossido di mercurio.

Gli stessi catalizzatori usati per le disidratazioni catalitiche permettono anche di ottenere la sostituzione del gruppo ossidrilico con altri gruppi, ad es. col gruppo amminico, offrendoci così un metodo molto semplice per la preparazione delle ammine per reazione dell'ammoniaca con gli alcoli o i fenoli corrispondenti.

### **Ossidazioni catalitiche.**

Maggiori difficoltà nella loro realizzazione, esclusi alcuni casi particolari, presentano le reazioni catalitiche di ossidazione. La loro elevata tonalità termica causa, ove il calore di reazione non venga prontamente sottratto, dei surriscaldamenti del catalizzatore, che provocano piroscessioni o reazioni secondarie non desiderate. Già da lungo tempo era nota e applicata l'ossidazione del metanolo nella fabbricazione della formaldeide, che ora viene condotta con rese che possono superare il 90% del teorico, ma tale reazione si deve considerare piuttosto come una reazione di deidrogenazione, perchè la quantità di aria che si mescola ai vapori di metanolo prima della catalisi contiene molto meno ossigeno di quello teoricamente occorrente per la reazione. Questo ha principalmente una funzione attivante sul catalizzatore.

La maggior parte delle reazioni organiche di ossidazione catalitica, analogamente a quanto avviene nell'ossidazione dell'ammoniaca, si deve effettuare in tempi di contatto molto brevi. Mediante un rapido decorso cinetico della reazione desiderata, si cerca di arrestare il



processo ossidativo ad uno stadio intermedio, che per lo più non corrisponde all'equilibrio termodinamico, che verrebbe raggiunto con lunghi tempi di contatto e che corrisponde alla decomposizione dei prodotti intermedi desiderati.

Reazioni di ossidazione, che hanno luogo per semplice somma di ossigeno nella molecola organica, che mantiene inalterato il numero di atomi di carbonio, sono quelle di ossidazione dell'aldeide acetica ad acido acetico, già da lungo tempo applicata industrialmente, e quella di più recente realizzazione di ossidazione dell'etilene ad ossido di etilene. Quest'ultima viene effettuata con catalizzatore a base di argento.

Una reazione interessantissima, da poco applicata industrialmente, è quella di ossidazione catalitica del benzolo a fenolo. Essa consente di evitare le operazioni di solfonazione del benzolo, di neutralizzazione, di fusione alcalina, di acidificazione, che richiedono un consumo di reattivi, sostituendole con una unica reazione catalitica di ossidazione del benzolo con aria. Come catalizzatore agiscono piccole quantità di acido cloridrico o di cloro. Si ammette, come spiegazione del processo, che l'acido cloridrico, che si forma per reazione del cloro col benzolo, venga ossidato dall'ossigeno dell'aria a cloro, mentre il clorobenzolo, che si forma da questo, viene contemporaneamente saponificato dal vapore acqueo a fenolo.

Un apporto di ossigeno nella molecola con contemporanea sottrazione di idrogeno si ha nell'ossidazione dell'antracene ad antrachinone, ottenuta con catalizzatori a base di ossido di vanadio ed in quella del toluolo ad acido benzoico.

Una ossidazione degli idrocarburi della serie grassa ad aldeidi ed acidi è stata studiata industrialmente, anche in Italia, per gli idrocarburi elevati paraffinici, e ciò interessa in particolare l'industria saponiera. Per l'idrocarburo più semplice, il  $CH_4$ , l'ossidazione parziale catalitica a bassa od alta pressione fornisce solo basse rese in alcoli. Sembra sia stata applicata industrialmente per la fabbricazione della formaldeide in Russia dove, per l'abbondanza del metano nei gas naturali, il problema di raggiungere rendimenti elevati non presenta che una importanza secondaria.

Una parziale combustione catalitica della molecola organica si ha nell'ossidazione della naftalina ad acido fta-

lico. Questa reazione è oggi applicata con catalizzatori a base di ossidi di vanadio in diversi impianti anche in Italia ed interessa per le numerose applicazioni dell'anidride ftalica (acido ftalico, ftalide, resine e plastificanti). Con un processo analogo si effettua l'ossidazione del benzolo ad anidride maleica.

### **Condensazioni e polimerizzazioni.**

Vastissimo è il numero delle reazioni di polimerizzazione e di condensazione che vengono oggi condotte industrialmente in presenza di catalizzatori appropriati. A seconda di questi e delle condizioni di lavoro è possibile in molti casi ottenere, dagli stessi prodotti di partenza, sostanze aventi funzioni diverse, oppure sostanze dello stesso tipo, ma aventi diverso peso molecolare e quindi proprietà diversissime.

Tra le reazioni di condensazione catalitica interessanti sono quelle di condensazione delle aldeidi per l'azione degli ioni ossidrilici. La sintesi della pentaeritrite e quella del metiltrimetilolmetano (metriolo) da formaldeide risp. con aldeide acetica o propionica, ci forniscono degli alcoli polivalenti, i cui eteri nitrici forniscono degli esplosivi di grande interesse autarchico e di pregevoli proprietà.

La pentrite e l'exogene, come esplosivi da scoppio, il nitrometriolo come esplosivo da lancio, nonché gli esplosivi ottenibili dalla glicerina, ricavabile dalla idrogenazione del glucosio, e dalla cellulosa, ricavabile da fibre nazionali, ci potranno consentire di risolvere integralmente i problemi autarchici legati a questo ramo dell'industria chimica, che tanto interessa la difesa del paese.

Tralascio di parlare delle numerose resine prodotte per condensazione catalitica di aldeide con ammine, fenoli ecc., ormai a tutti note, e così pure delle reazioni di condensazione dell'acetilene con alcoli, acidi organici od inorganici, che ci forniscono la serie di vinilderivati che, per polimerizzazione catalitica, danno diverse interessantissime nuove resine sintetiche. Così pure per condensazione catalitica dell'etilene col benzolo si ottengono il monoetilbenzolo ed i polietilbenzoli, prodotti intermedi, come abbiamo visto, della preparazione dello stirolo.

Soffermiamoci piuttosto sull'esame della catalisi di polimerizzazione, che interessa particolarmente le olefine, le diolefine ed i vinilderivati. Si osserva, come re-

gola generale, che tanto più bassa è la temperatura di polimerizzazione, tanto più elevato è il peso molecolare del polimero. Un caso tipico, di cui ho avuto occasione di occuparmi col prof. BACCAREDDA nel mio laboratorio di Torino, ci è dato dalla polimerizzazione dell'isobutilene. A temperature di 150-200° ottenemmo, in presenza di un catalizzatore solido (allumina) e di un catalizzatore gassoso (*HCl*), prevalentemente del diisobutilene od isottene. A temperature più basse si ottengono maggiori proporzioni di idrocarburi più pesanti, ad es. di di-isotene. Scendendo al di sotto di 0° si ottengono degli alti polimeri liquidi viscosi. A — 80°, usando come catalizzatore del fluoruro di boro, si ottiene un polimero solido plastico, molto interessante come isolante elettrico.

Il di-isobutilene presenta oggi un grande interesse per la facilità con cui si idrogena ad isottano, idrocarburo ottenibile anche per condensazione catalitica dell'isobutilene con isobutano.

Noi abbiamo anche esaminata la possibilità di ottenere isottano da gas d'acqua ed abbiamo così quattro reazioni catalitiche successive tutte in fase gassosa :

- 1) sintesi dell'alcool isobutilico dal gas d'acqua usando come catalizzatore ossido di zinco alcalinizzato,
- 2) disidratazione dell'alcool ad isobutilene su catalizzatori disidratanti,
- 3) polimerizzazione di questo a di-isobutilene su allumina,
- 4) idrogenazione di quest'ultimo ad isottano su nichel.

La dimerizzazione delle olefine contenute nei gas di cracking con catalizzatori liquidi, per es. acido fosforico o solforico, o con catalizzatori solidi, viene applicata per la produzione delle benzine di polimerizzazione, che tanto interessano l'aviazione per il loro potere antidetonante.

Dai vinilderivati si tende invece ad ottenere, attraverso reazioni a catena, la cui cinetica è ancora piuttosto oscura, polimeri solidi a peso molecolare elevatissimo, che può superare i 500.000: dallo stirolo i polistiroli, dal nitrile acrilico il « *plexiglas* », dall'acetato di vinile la « *mowillite* », ecc. E' sorta in questi ultimi anni una vasta serie di resine sintetiche, di cui alcune trasparenti, altre aventi elevata resistività elettrica, che presentano tutte un grande interesse pratico.

A seconda del catalizzatore o della temperatura di polimerizzazione si possono ottenere polimeri più o meno alti e quindi prodotti più o meno plastici.

Voglio ora accennare a quei processi catalitici, ora di attualità, impiegati nella sintesi della gomma. Questa nuova industria, che — per merito dell'Istituto per lo Studio della Gomma Sintetica, presieduto da S. E. GIORDANI, e della Società per la Produzione della Gomma Sintetica, presieduta da S. E. PIRELLI — sta per svilupparsi anche in Italia, rappresenta un esempio tipico di industria catalitica. Tutti i processi usati, e sono diversi, sono processi catalitici. Il primo procedimento che ha avuto, anche dopo la guerra europea, applicazioni notevoli è quello basato sulla condensazione dell'alcool con aldeide acetica e contemporanea disidratazione a butadiene. Esso si basa su una complessa reazione catalitica. In Italia è ora applicato in un impianto pilota funzionante alla Bicocca in Milano.

Il processo usato in Germania, che sta per essere realizzato anche da noi su scala semi industriale con qualche variante, quello basato sulla disidratazione del glicol butilenico, ci rappresenta una serie di successive reazioni catalitiche :

- 1) fabbricazione dell'aldeide o per idratazione catalitica dell'acetilene o per deidrogenazione dell'alcool in fase vapore,
- 2) condensazione aldolica (catalisi omogenea in fase liquida),
- 3) riduzione catalitica dell'aldolo a glicol (catalisi eterogenea ad alta pressione),
- 4) disidratazione del glicol a butadiene (catalisi eterogenea a bassa pressione),
- 5) polimerizzazione catalitica in fase liquida del butadiene.

Se si considera che i polimeri più interessanti sono quelli misti, ed in particolare il « Buna S », che si ottiene per polimerizzazione del butadiene con stirolo, e se si tien conto che quest'ultimo può essere ottenuto con tre operazioni catalitiche :

- 1) disidratazione catalitica dell'alcool ad etilene,
- 2) condensazione catalitica dell'etilene con benzolo,
- 3) deidrogenazione catalitica dell'etilbenzolo a stirolo,

ne risulta che alla preparazione del Buna S concorrono ben otto processi catalitici diversi, senza tener conto di quelli eventualmente impiegati per la riutilizzazione di alcuni sottoprodotti e per la preparazione di certi ingre-

dienti, antiossidanti, acceleranti ecc. che vengono impiegati nelle successive utilizzazioni dell'idrocarburo.

Un terzo processo per la fabbricazione della gomma sintetica, da noi studiato, è pure basato su reazioni catalitiche:

- 1) disidratazione dell'aldolo a crotonaldeide,
- 2) idrogenazione catalitica di questa ad alcool butilico,
- 3) disidratazione catalitica dell'alcool a butilene,
- 4) deidrogenazione catalitica del butilene a butadiene.

Inserendo questo procedimento in quello di sintesi della Buna S da acetaldeide, si giunge ad un complesso di ben nove operazioni catalitiche distinte. Tenuto conto della delicatezza di alcune di queste reazioni e della necessità di ottenere in ciascuna di esse rese elevate, perchè i rendimenti si moltiplicano nel computo della resa complessiva, ci si può render conto della complessità del problema che ci proponiamo di risolvere per la realizzazione autarchica della sintesi della gomma e d'altro lato dell'importanza sempre maggiore che assume la catalisi per l'industria chimica.

### **I catalizzatori.**

I migliori promotori presentano in genere alta temperatura di fusione e scarsa tendenza alla cristallizzazione nelle condizioni di impiego. Taluni, particolarmente efficaci, sono capaci di dare soluzioni solide con la sostanza base del catalizzatore.

Vorrei ora accennare brevemente alla costituzione dei catalizzatori più tipici ed alla apparecchiatura per la realizzazione pratica delle reazioni catalitiche, perchè ho avuto spesso occasione di rilevare che molti chimici non hanno delle idee chiare sull'argomento e che commettono facilmente errori di impostazione nel costruire impianti industriali. Dal punto di vista pratico occorre non solo disporre di catalizzatori attivi, resistenti e stabili, ma anche realizzare quelle condizioni di esercizio e quelle apparecchiature che consentono, con la minor quantità di catalizzatore, di ottenere le massime rese.

Se si pensa che, negli impianti di idrogenazione ad alta pressione, un metro cubo di volume disponibile per l'apparecchiatura di catalisi e per il catalizzatore costa, per le dimensioni e caratteristiche meccaniche dell'involucro che li contiene, dalle 100.000 alle 200.000 lire, e che vi sono unità di catalisi che hanno un volume di 5

ed anche di 10 m<sup>3</sup>, di cui solo una parte è disponibile per il catalizzatore, si comprende come sia importante il problema di ridurre al minimo il volume del catalizzatore, e quindi di aumentarne l'attività, e quello di trovare le condizioni in cui può entrare in reazione la massima quantità di sostanza.

E' questo un problema di natura cinetica e termodinamica, che pochi hanno affrontato su razionali basi scientifiche.

Nel volume, ora in corso di stampa, dell'EUCKEN « Chemie Ingenieur », che tratta delle reazioni ad alta pressione, al quale ho collaborato, ho cercato, nella parte da me svolta, di sviluppare i concetti teorici, in base ai quali si possa calcolare le condizioni nelle quali una reazione catalitica si realizza con la massima resa; e ciò si effettua, non con una reazione adiabatica od isoterma, come molti operano, ma attraverso un regime di temperature, che razionalmente possono prevedersi dalla conoscenza termodinamica dell'equilibrio e da calcolazioni cinetiche basate sulla conoscenza del calore di attivazione del catalizzatore nelle due reazioni, diretta ed inversa. Inoltre il problema di fornire o sottrarre nel modo più economico ed efficace il calore di reazione, in modo da permettere un determinato regime di temperature nelle diverse parti della camera catalitica, assume un'importanza fondamentale.

Per quanto riguarda i catalizzatori, molti preconcetti devono essere eliminati. Ad es., escluso il caso di catalizzatori costosissimi quali il platino, si deve cercare di evitare l'impiego dei supporti. L'uso di supporti inerti sottrae dello spazio, in qualche caso prezioso, alla parte attiva del catalizzatore: il loro impiego può essere giustificato in quei casi in cui si è incapaci di ottenere dalla sostanza che costituisce la parte attiva del catalizzatore, quelle proprietà fisiche, ad es. porosità, resistenza meccanica, conduttività termica, che si desiderano. Per i catalizzatori solidi, che vengono impiegati a temperature non molto lontane da quelle di fusione, si verificano spesso fenomeni di ricristallizzazione che hanno per effetto una riduzione della superficie attiva. L'azione dei promotori è spesso puramente fisica e si manifesta con l'impedire o ritardare tali processi di ricristallizzazione. Possono a tale scopo bastare quantità piccolissime di promotori purchè finamente, in qualche caso addirittura molecolarmente, disperse.

Il catalizzatore deve essere poroso, ma le eccessive porosità sono per lo più nocive, soprattutto per le reazioni in fase gassosa, perchè sono a scapito della proprietà meccaniche e della conduttività termica, e favoriscono i processi nocivi di ricristallizzazione (sinterizzazione). Le porosità ottime, per reazioni in fase gassosa, si aggirano sul 40-50% in volume ed i pori devono essere di dimensioni piccolissime ( $10^{-6}$ - $10^{-7}$  cm).

Non risulta sempre facile il compito di preparare masse di tali porosità, di elevata resistenza meccanica e contenenti talvolta promotori molecolarmente dispersi e comunque germi cristallini imperfetti o deformati e sempre piccolissimi. Il problema viene risolto in molti casi partendo da composti compatti, contenenti il promotore combinato o disperso in soluzione solida, che assumono la porosità voluta dopo un processo di riduzione o di decomposizione effettuata alla più bassa temperatura possibile. In tali casi talvolta il catalizzatore mantiene la forma, le dimensioni e gran parte delle qualità meccaniche delle masse di partenza, che possono essere preparate nella forma voluta.

Sono ancor oggi diffusi molti concetti errati sui promotori e sui catalizzatori misti. In generale ciò che agisce veramente da catalizzatore è una unica sostanza, capace di fornire particolari composti di superficie, in altre parole di assorbire superficialmente i gas reagenti. Ma non basta presentare proprietà assorbenti per agire da catalizzatore: lo dimostra il carbone attivo che presenta elevate proprietà assorbenti e scarse proprietà catalitiche. Il promotore non ha che una funzione meccanica, quella di impedire la ricristallizzazione della massa che ridurrebbe la superficie disponibile per tale assorbimento. La I. G. FARBENINDUSTRIE in Germania, ad es., ha basato le rivendicazioni di molti suoi brevetti sull'impiego di catalizzatori misti « Mischkontakte ». Noi abbiamo potuto dimostrare come si possa in qualche caso ottenere dei catalizzatori ad un unico componente (ted. « Einstoffkontakte ») egualmente attivi e forse più attivi dei catalizzatori misti. Questi catalizzatori si possono solo ottenere con una decomposizione pirogenica che non alteri il volume della massa e le sue proprietà meccaniche, ma che per una diminuzione del volume molecolare crea una porosità quasi molecolarmente distribuita.

## I problemi della catalisi.

Il prof. ROLLA, che ha fissato il tema per questa nostra riunione, ha espresso il voto che dalla discussione comune possa emergere qualche particolare problema scientifico o possa additarsi ai giovani qualche fecondo orientamento di ricerca.

Per quanto riguarda la cinetica della catalisi io posso dire di aver trovato grande utilità nella applicazione della formula di Arrhenius per impostare su una certa base scientifica i miei calcoli di apparecchi di catalisi. La concordanza delle previsioni teoriche coi risultati pratici non è perfetta, ma quanti fattori non esattamente valutabili entrano in gioco: la impossibilità di realizzare reazioni esattamente isoterme, la variazione della fugacità dei gas colla pressione, la influenza della cinetica dell'adsorbimento, del deadsorbimento e della diffusione dei gas sulla superficie e nell'interno del catalizzatore. Il confronto dei calori di attivazione calcolati in base alla cinetica della reazione e di quelli calcolati in base al calore di assorbimento dei vari componenti risulta molto istruttivo.

Nel campo particolarmente interessante delle reazioni esotermiche catalitiche in fase liquida (ad es. di polimerizzazioni di composti non saturi) risulta ancora alquanto oscuro il meccanismo cinetico delle reazioni a catena. Come a temperature basse, per reazioni apparentemente lente nel loro complesso, possa iniziarsi e proseguire rapidissima la formazione di catene costituite in qualche caso da migliaia di membri, e come in fine si arresti, è ancora relativamente poco noto.

Se noi non ci vogliamo accontentare dello studio cinetico e termodinamico delle reazioni, ma vogliamo approfondire le ragioni intime dei fenomeni catalitici, dobbiamo per forza considerare la struttura delle molecole reagenti e quindi, nel caso della catalisi eterogenea, approfondire lo studio della costituzione e della struttura dei composti di assorbimento. Questo è il perno del problema non facile ad affrontare. La massima parte dei metodi chimico-fisici moderni, quelli che più hanno contribuito alle nostre nuove conquiste nella conoscenza delle molecole, ad es. quelli spettroscopici, non sono facilmente applicabili allo studio della struttura degli esigui veli monomolecolari di assorbimento, che si formano e si rinnovano alla superficie di un catalizzatore. I metodi



röntgenografici sono stati utilissimi per lo studio della struttura della sostanza che costituisce il catalizzatore, ma troppo poco ci dicono della sua superficie. Ai metodi ottici e spettroscopici sfugge questo esile velo talvolta dello spessore di una molecola. I raggi elettronici non molto veloci potrebbero dirci di più, ma la loro tecnica non è facile, come pure non lo è la interpretazione dei fotogrammi per determinare esattamente le distanze tra i diversi atomi, da cui dedurre col calcolo le quantità di energia in gioco nella formazione dei composti di assorbimento.

Il problema è vasto, attraente e quasi vergine.

E' sorprendente il contrasto tra la vastità ed importanza delle applicazioni della catalisi e la scarsità delle basi teoriche che le guidano. Vorrei perciò esprimere il voto che, in questa nuova generazione di giovani chimici italiani, ve ne sia qualcuno che voglia indirizzarsi allo studio scientifico di questo campo così appassionante ed ancora così oscuro e che nella prossima riunione della S.I.P.S. ci possa portare qualche utile contributo per la intima conoscenza dei fenomeni catalitici.

**Giulio NATTA**