

Dai « Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei »
 (Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali)
 serie VIII, vol. II, fasc. 4

Chimica. — *Influenza di promotori sull'adsorbimento attivato dell'ossido di zinco.* Nota (*) di G. NATTA e N. AGLIARDI, presentata (**) dal Corrisp. G. NATTA.

L'ossido di zinco trova largo impiego, anche nell'industria, come catalizzatore in reazioni di idrogenazione (sintesi dell'alcole metilico da ossido di carbonio ed idrogeno, di alcoli superiori, ecc.) ed in reazioni di deidrogenazione (stirolo da etilbenzolo, ecc.) in tutti quei casi in cui si vogliono evitare reazioni di idrogenazione troppo intensa che portino a formazione di idrocarburi o di deidrogenazione o di piroschissione che portino a separazione di carbonio elementare.

I catalizzatori costituiti da solo ossido di zinco presentano però il grave inconveniente di possedere una attività limitata nel tempo e si è attribuito tale fenomeno alla facile ricristallizzabilità dell'ossido di zinco, favorita dalla temperatura.

Si rende perciò necessario l'impiego di catalizzatori contenenti sostanze estranee che agiscono da promotori. Sulla causa che determina l'esaltazione della attività catalitica, che si riscontra in presenza di adatti promotori, le opinioni sono diverse.

La scuola tedesca ed in particolare Mittasch, Schwab e Pietsch (1) attribuiscono l'attività dei catalizzatori misti ad un fenomeno topochemico, ossia alla presenza di particolari centri attivi costituiti dalle superficie di contatto del promotore con la sostanza base del catalizzatore. Il promotore

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica industriale del Politecnico di Milano e Centro studi di Chimica Industriale del C.N.R.

(**) Nella seduta dell'8 marzo 1947.

(1) G. M. SCHWAB, *Katalyse von Standpunkt der chemischen Kinetik*. Akad. Verlag. 1929, *Handbuch der Katalyse*. Akad. Verlag. Gesell. 1942.

non avrebbe perciò un'azione puramente fisica di ritardare ed evitare i fenomeni di ricristallizzazione ma avrebbe un'azione diretta nei fenomeni di catalisi venendo a far parte dei centri attivi.

Tale concetto si vede sviluppato anche nella descrizione di molti brevetti su reazioni catalizzate.

Uno di noi ⁽²⁾ aveva invece attribuito, per il caso dell'ossido di zinco, l'azione attivante o stabilizzante dei promotori ad una causa prevalentemente meccanica.

Date le relazioni che sussistono tra attività catalitica e capacità di adsorbimento attivato, si è voluto ora esaminare il comportamento di catalizzatori attivati con ossido di cromo (che è uno dei migliori promotori per l'ossido di zinco), rispetto a quelli senza promotori, nei fenomeni di adsor-

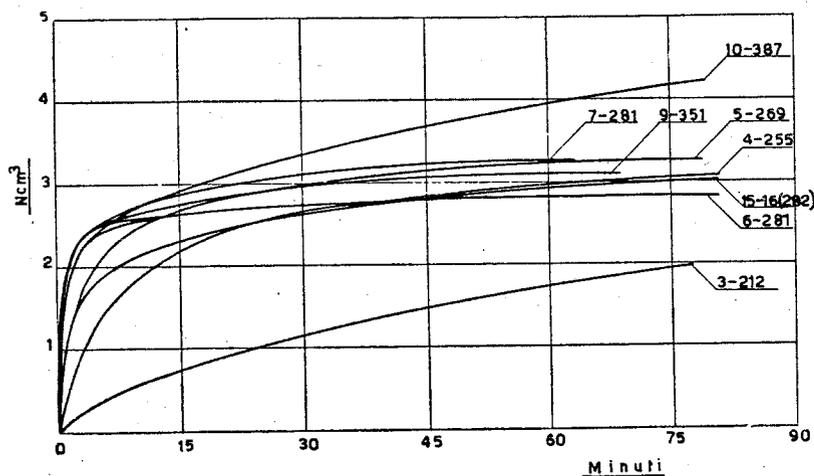


Fig. 1. - Catalizzatore A. (ZnO). - Adsorbimento attivato di H_2 a varie temperature (I numeri che precedono la temperatura di adsorbimento indicano la successione delle prove). Pressione iniziale = circa 300 mm Hg.

bimento dell'idrogeno. Nella letteratura non si hanno dati di adsorbimento su catalizzatori a base di ossido di zinco con piccole quantità di cromo. Già Taylor ⁽³⁾ e Garner e Kingman ⁽⁴⁾ hanno trovato per il cromito di zinco un adsorbimento di circa il 20 % superiore che con ossido di zinco puro.

Anche misure inedite di Sartori, denotano un maggiore adsorbimento dell'ossido di carbonio su di un catalizzatore misto $ZnO-MgO-Cr_2O_3$, rispetto agli ossidi puri preparati per decomposizione termica del formiato e dell'acetato di zinco.

PARTE SPERIMENTALE. - Noi abbiamo esaminato 3 catalizzatori:

A) Ossido di zinco preparato per calcinazione sotto vuoto ($10^{-4} \div 10^{-5}$ mm) per alcune ore del carbonato basico di zinco. Questo ultimo è stato preparato per precipitazione di una soluzione al 20 % di solfato di zinco

(2) G. NATTA, «Giorn. Chim. Ind. Appl.», 12, 1930.

(3) H. S. TAYLOR e collaboratori, «Journ. Am. Chem. Soc.», 56, 586 (1934) e prec.

(4) GARNER, KINGMAN, «Trans. Faraday Soc.», 27, 322 (1931).

versata in una soluzione bollente, pure al 20%, di un eccesso (4 volte molecolare) di carbonato sodico. Il precipitato è stato mantenuto per 15' all'ebollizione nelle acque madri, lasciato decantare per 14 ore, filtrato, spappolato nel doppio peso di acqua, scaldato a 80°, filtrato, ripetendo per 5 volte consecutive quest'ultima operazione di lavaggio, essiccato in stufa a 130°. Il prodotto è stato impastato con acqua, trafilato in cilindretti di mm 3 di diametro e 6 di lunghezza, essiccato a 150°.

B) Una parte del carbonato basico di zinco seccato a 130° proveniente dalla preparazione precedente, è stata macinata mescolandola con anidride cromica, impastata con poca acqua, trafilata, essiccata in stufa a 150°, ridotta per 2 ore e mezzo a 300° con idrogeno fluente, raffreddata sotto

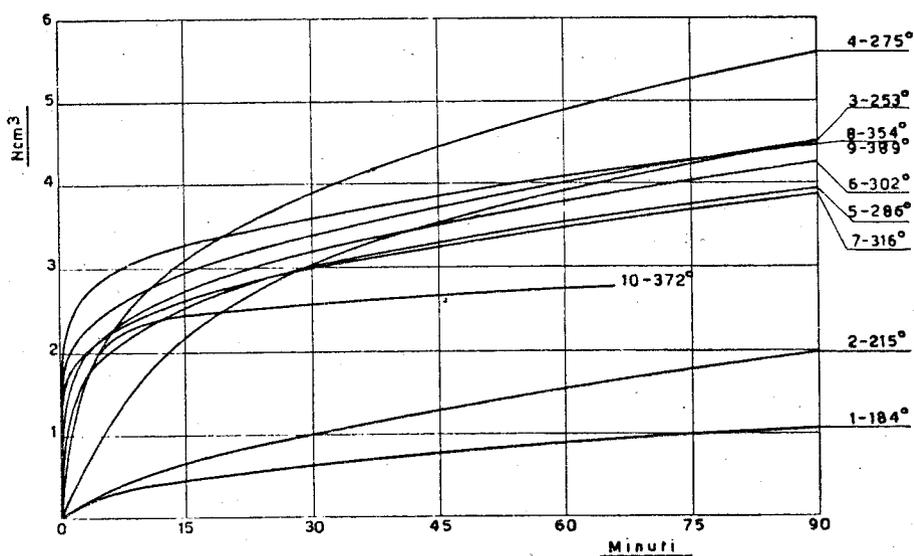


Fig. 2. - Catalizzatore B. ($\text{ZnO} + 4,77\% \text{Cr}_2\text{O}_3$). - Adsorbimento attivato di H_2 a varie temperature. Pressione iniziale = circa 300 mm Hg.

idrogeno, evacuata a 420° sotto vuoto ($10^{-4} \div 10^{-5}$ mm). Il tenore in ossido cromico (Cr_2O_3) del catalizzatore è risultato del 4,77%.

C) Del carbonato basico di zinco, proveniente da altra preparazione identica alla precedente, è stato mescolato con minore quantità di acido cromico, operando come in B) Il tenore in Cr_2O_3 è risultato dell'1,26%.

In tutte le prove si è usata la stessa quantità di catalizzatore (20 g. riferiti al carbonato basico secco) e si è usata la procedura indicata in una Nota precedente, con la differenza che le prove sono state effettuate a volume costante e pressione variabile. L'idrogeno elettrolitico impiegato è stato purificato con pirogallolo.

Nelle figg. 1, 2, 3 sono raccolti dei fasci di curve corrispondenti a prove di adsorbimento effettuate sui campioni e nelle condizioni indicate nelle corrispondenti didascalie. Il numero d'ordine delle prove corrisponde alla successione delle prove stesse. Ogni prova è stata preceduta da evacuazione a 400° per la durata di alcune ore (in media 6 ore).

Nelle figg. 4 e 5 sono indicati i volumi di idrogeno adsorbiti in funzione della temperatura e dopo diversi tempi.

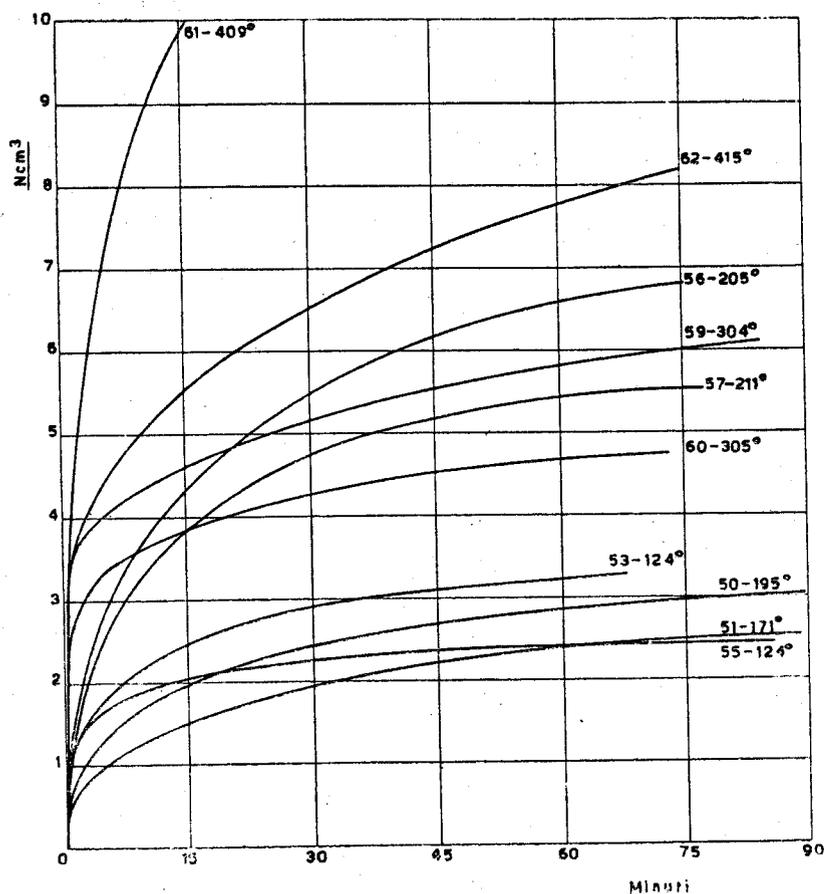


Fig. 3. - Catalizzatore C. ($\text{ZnO} + 1,26\% \text{Cr}_2\text{O}_3$). - Adsorbimento attivato di H_2 a varie temperature. Pressione iniziale = circa 300 mm Hg.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI. - 1° *Volume di idrogeno adsorbito in funzione della temperatura.* A parità di altre condizioni, con i catalizzatori contenenti ossido di cromo come promotore si osservano volumi maggiori di idrogeno adsorbito, che non possono venire attribuiti solo al potere adsorbente, relativamente modesto, dell'ossido di cromo.

Per quanto riguarda l'influenza della temperatura vengono confermati i risultati di Taylor e collaboratori (5) che rilevano un primo massimo nell'adsorbimento attivato tra 270 e 280°.

La presenza del 4% di ossido di cromo come promotore non sposta apprezzabilmente la posizione del massimo, sebbene la quantità di gas adsorbito sia maggiore, a parità di altre condizioni, rispetto al catalizzatore non contenente ossido di cromo.

Anche le curve del volume adsorbito, in funzione del tempo, presentano, con il variare della temperatura, spostamenti analoghi.

Si può dedurre da queste osservazioni che i catalizzatori contenenti il promotore si comportano come se differissero da quelli che non lo contengono per una maggiore estensione della superficie adsorbente.

(5) H. S. TAYLOR e collaboratori, « Journ. Am. Chem. Soc. », 58, 677 (1936) e prec.

Variatione del volume adsorbito in funzione del tempo. - Tutti i tentativi da noi fatti per giungere ad una espressione matematica che rappresentasse la cinetica dell'adsorbimento attivato, non ci hanno consentito di trovare nessuna equazione che, a parte i coefficienti, potesse soddisfare le diverse curve sperimentali ottenute su di uno stesso campione di catalizzatore.

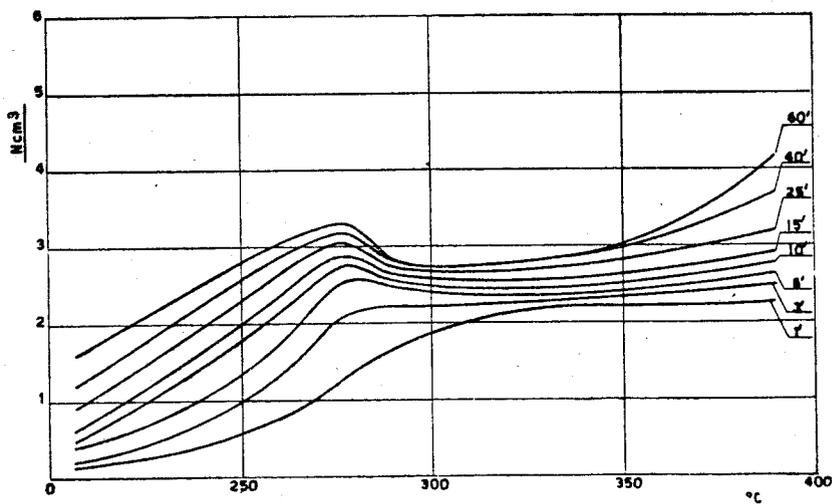


Fig. 4. - Catalizzatore A. - Adsorbimento attivato di H_2 in funzione della temperatura dopo vari tempi (in minuti).

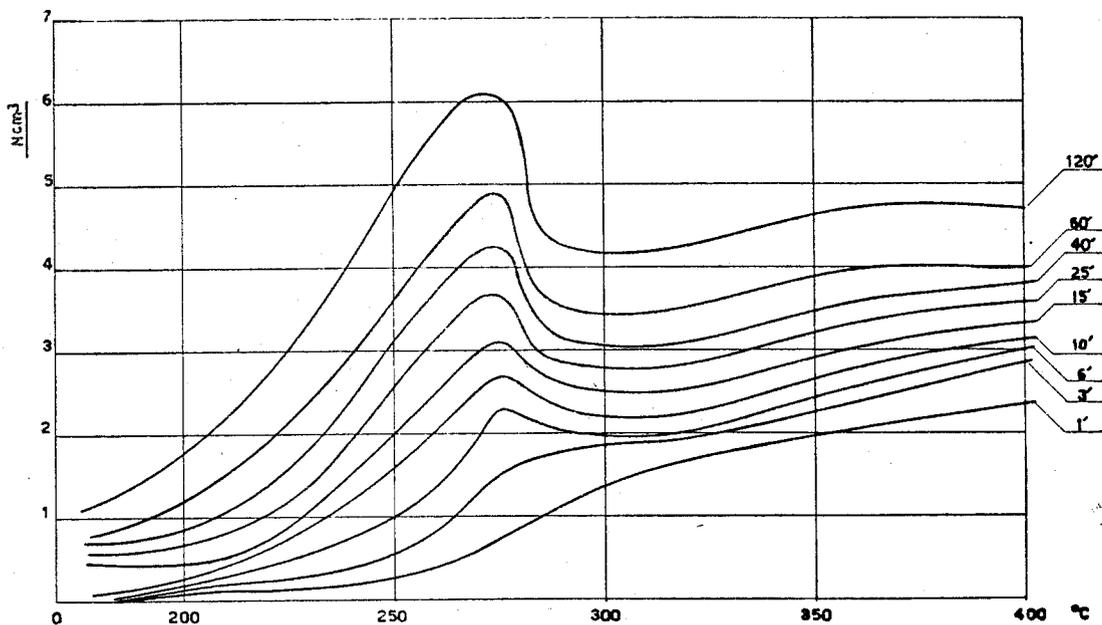


Fig. 5. - Catalizzatore B. - Adsorbimento attivato di H_2 in funzione della temperatura dopo vari tempi (in minuti).

L'equazione cinetica proposta da Sartori ⁽⁶⁾ e da questo verificata a temperatura di 430° , non risulta, in base ai nostri dati sperimentali, applicabile ai fasci di curve ottenuti a temperatura più bassa.

In qualche caso si era giunti per una determinata curva ad una equazione matematica soddisfacente, ma la stessa non risultava applicabile ad altre curve, pur variandone i coefficienti. Considerando solo il tratto iniziale

(6) G. SARTORI, «Gazzetta Chimica Italiana», 67, 69, 98 (1937).

delle curve eseguite a basse temperature si ottenne un buon accordo con l'equazione:

$$\frac{dx}{dt} = K'(a - x) - K''x$$

dove x rappresenta la quantità di idrogeno adsorbito.

Per il catalizzatore B, esprimendo x in Ncm^3 , t in primi, i coefficienti risultarono:

$a = 8, k' = 3,2 \cdot 10^{-3}, k'' = 2,5 \cdot 10^{-3}$ a 215° : un accordo ancora discreto si ha a 253° assumendo

$$a = 10, k' = 2,1 \cdot 10^{-2}, k'' = 2,22 \cdot 10^{-2}.$$

In fig. 6 sono confrontati i risultati calcolati con quelli sperimentali.

Il fatto che tale equazione, che corrisponde ad un processo reversibile di 1° ordine, non sia applicabile a temperature alte, può essere dovuto al

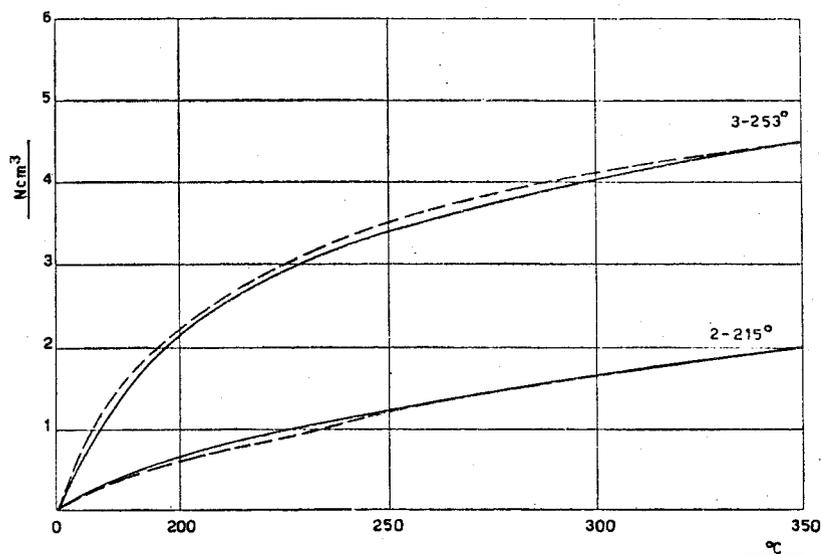


Fig. 6. - Catalizzatore B. - Confronto tra i risultati sperimentali e quelli calcolati (i numeri si riferiscono alla fig. 2).

————— valori sperimentali
 - - - - - valori calcolati

sovrapporsi di un altro processo fisico di diffusione dell'idrogeno nell'interno del catalizzatore, oppure ad un processo chimico di reazione successiva. Infatti si nota un lento procedere dell'adsorbimento e non si giunge all'equilibrio neanche dopo tempi di 300 ore. Però ogni tentativo di esprimere il fenomeno con un'espressione matematica, fatto sia nell'uno che nell'altro senso non ha fornito risultati accettabili.

Nel confronto dei catalizzatori con e senza promotore possiamo considerare due tratti distinti delle curve. Il primo, a forte pendenza, corrispondente ai primi 15', il secondo a pendenza molto minore ai tempi successivi. Quest'ultimo dopo 40-50' assume un andamento quasi rettilineo.

I catalizzatori, contenenti promotore, presentano una minore pendenza nel primo tratto, maggiore nel secondo. Sembrerebbe che il promotore (per

lo meno nel nostro caso in cui esso è stato fissato alla superficie dei granuli) aumenti la superficie del catalizzatore, ma rallenti il processo di adsorbimento riferito all'unità di superficie.

Effetto dell'invecchiamento. — È noto nell'impiego industriale dei catalizzatori a base di ossido di zinco, che l'aggiunta di ossido di cromo, come promotore, ne aumenta e ne stabilizza l'attività nei riguardi dell'invecchiamento.

Sebbene le condizioni sperimentali nelle prove di adsorbimento, intercalate da periodi di desorbimento, non siano paragonabili a quella dell'impiego pratico di un catalizzatore, che lavora anche per mesi consecutivi in condizioni quasi stazionarie, cionondimeno fenomeni di invecchiamento dovrebbero apparire in entrambi i casi.

In realtà si è osservato in tutte le prove di adsorbimento, considerate in ordine successivo, sia con promotore che senza, una tendenza alla diminuzione dei volumi di idrogeno fissati nelle stesse condizioni di pressione e temperatura, col progredire del numero delle prove eseguite con lo stesso campione. Non sappiamo quanto i risultati sperimentali possano essere influenzati dalla variazione delle condizioni della superficie dalla eventuale presenza di piccole quantità di idrogeno non desorbito nella degasazione precedente.

Se si considera la fig. 3, nella quale tutte le prove sono state ripetute, si osserva costantemente che ogni curva successiva è più bassa della precedente, fatta alla stessa temperatura. Aumentando la temperatura aumenta la quantità adsorbita, ma aumenta anche il divario fra le due prove successive effettuate a temperatura costante.

I catalizzatori contenenti promotore, anche dopo 10 giorni di prove, presentano maggiore proprietà adsorbenti di quelli senza promotore.