

164

G. NATTA - R. RIGAMONTI

160

# Studio roentgenografico e chimico dei catalizzatori usati per la produzione del butadiene dall'alcool

==

Estratto dalla Rivista « LA CHIMICA E L'INDUSTRIA »

ANNO XXIX - 1947

pag. 239

SOC. AN. EDITRICE DI CHIMICA  
M I L A N O - VIA S. PAOLO 10

## G. NATTA • R. RIGAMONTI: Studio roentgenografico e chimico dei catalizzatori usati per la produzione del butadiene dall'alcool.

*La produzione del butadiene da alcool etilico con catalizzatori a base di silice e magnesia avviene con rese variabili tra il 40 ed il 62% del teorico, a seconda delle modalità di preparazione del catalizzatore e dei suoi trattamenti.*

*Lo studio roentgenografico e l'analisi chimica hanno messo in luce che notevoli variazioni di attività sono in relazione con la formazione di un silicato di magnesio, che altera l'attività del catalizzatore abbassando le rese in butadiene.*

*Conseguentemente sono state adottate modalità di preparazione del catalizzatore che hanno consentito di ridurre la formazione di silicato e di migliorare le rese.*

In una precedente nota (1) si è parlato diffusamente sui catalizzatori da noi provati per la sintesi del butadiene dall'alcool etilico, per deidrogenazione e disidratazione contemporanea, secondo il processo LEBBERW. I catalizzatori, che, come si è allora visto, hanno dato i migliori risultati, sono stati quelli a base di silice (componente disidratante) e di magnesia (componente deidrogenante e condensante). Tali catalizzatori venivano preparati ordinariamente per impasto dei due ossidi con acqua a temperatura ambiente, trafilatura della pasta ed essiccamento.

L'attività e la specificità dei catalizzatori dipende da numerosi fattori:

- 1°) — Natura delle materie prime (metodo di preparazione, temperatura e tempo di calcinazione, grossezza dei granuli, ecc.).
- 2°) — Rapporto tra silice e magnesia.
- 3°) — Condizioni di preparazione (intimità della miscela, quantità di acqua di impasto, temperatura e durata dell'essiccamento e della eventuale precalcinazione).
- 4°) — Invecchiamento del catalizzatore durante l'uso.
- 5°) — Condizioni di catalisi (temperatura, velocità spaziale, concentrazione dell'alcool, ecc.) e di rigenerazione.

Anche partendo dalla stessa partita di materie prime ed operando la catalisi e la rigenerazione nelle stesse condizioni si erano osservate delle variazioni nell'andamento della catalisi e nelle rese, che dimostravano la notevole influenza delle diverse condizioni di preparazione del catalizzatore.

Tentativi inizialmente fatti di seguire le variazioni osservate studiando sistematicamente le modalità di preparazione del catalizzatore (quantità di acqua di impasto, temperatura e durata

dell'essiccamento ecc.) non avevano portato ad una visione chiara della influenza di tali fattori, data la loro molteplicità.

Solo l'impiego dei metodi roentgenografici ci ha permesso di trovare l'intima causa di natura strutturistica delle variazioni osservate e di indirizzarci nella scelta del metodo di preparazione.

Già precedentemente era stato notato che durante l'impasto della silice con la magnesia ha luogo uno sviluppo di calore. Ciò era stato osservato anche dagli autori russi (2) nella preparazione del loro catalizzatore. Tale effetto termico può essere dovuto a diverse cause concomitanti: ad un assorbimento di acqua da parte della silice, ad una idratazione dell'ossido di magnesio ad idrossido, ed alla combinazione della silice con la magnesia. Data l'entità dello sviluppo di calore, che si protrae per un certo tempo ed è accompagnato da un fenomeno di presa dell'impasto, si deve ritenere che le ultime due cause abbiano un'azione predominante.

Per quanto riguarda la reazione tra  $\text{SiO}_2$  ed  $\text{MgO}$  è noto che silice e magnesia possono combinarsi fornendo numerosi composti. In natura sono noti infatti, oltre ai silicati di magnesio anidri, l'ortosilicato  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  (forsterite od olivina) ed il matasilicato  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  (enstatite, ecc.), parecchi silicati idrati: la natricite  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , il serpentino  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , la gimnite  $4\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , la deveilite  $4\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , il talco  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Sinteticamente solo alcuni vennero ottenuti per reazione tra  $\text{SiO}_2$  ed  $\text{MgO}$ , sia per fusione [la forsterite ed i metasilicati (4,5)] che per trattamento in autoclave con acqua sotto pressione, in condizioni approssimativamente idrotermali [il talco ed il serpentino (6, 7, 8)].

E' pure noto che tali ossidi possono reagire in fase umida anche a temperatura ambiente o di poco superiore; tale reazione è però stata poco studiata. LEMBERG (9) aveva osservato fin dal 1872 che  $\text{SiO}_2$  ed  $\text{MgO}$  impastati con acqua fanno presa, e che trattando  $\text{MgO}$  con dei silicati alcalini si formano dei silicati di magnesio, di composizione non definita. Più recentemente è stata anche studiata la depurazione dalle acque (10) dalla silice per mezzo della magnesia.

### Esame roentgenografico dei catalizzatori silice magnesia. (\*)

Allo scopo di stabilire la costituzione dei catalizzatori abbiamo esaminato roentgenograficamente sia le materie prime, sia i catalizzatori freschi ottenuti in diverse condizioni, sia quelli calcinati e quelli usati.

Abbiamo schematizzato graficamente nelle fig. 1, 2 e 3 i più tipici fotogrammi ottenuti durante le nostre ricerche. In tali figure sono riportate, secondo l'uso, le linee dei fotogrammi con una altezza proporzionale alla loro intensità, apprezzata visivamente. Sono state indicate con punteggiate quelle linee larghe e sfumate, o bande, caratteristiche di una estrema piccolezza dei cristalli.

a) *Esame delle materie prime.*

Un esame preliminare delle materie prime per la preparazione

(\*) Lavoro eseguito nel 1941 in collaborazione con F. TERAZ.

ne del catalizzatore ha mostrato che la silice impiegata (ottenuta per decomposizione di silicati alcalini) era completamente amorfa, mentre l'ossido di magnesio (ottenuto per calcinazione del carbonato basico) era nettamente cristallino. Per trattamento con acqua l'ossido di magnesio si idrata e fornisce il fotogramma dell'idrossido, eguale a quello dato dall'idrossido precipitato (fig. 1 a e b). Tale idratazione è rapida per l'ossido ottenuto a bassa temperatura ed avviene anche a freddo per un trattamento relativamente breve con acqua, mentre per quello ottenuto a temperatura elevata avviene lentamente e richiede tempi prolungati, anche operando con acqua calda.

b) *Esame dei catalizzatori « non usati » preparati a freddo.*

I fotogrammi dei catalizzatori prima dell'inizio delle prove di catalisi (e che denomineremo « non usati ») presentano per tale motivo solo le linee dell'idrossido di magnesio. Tali linee sono, in generale, come appare dalla fig. 1, piuttosto larghe, ciò

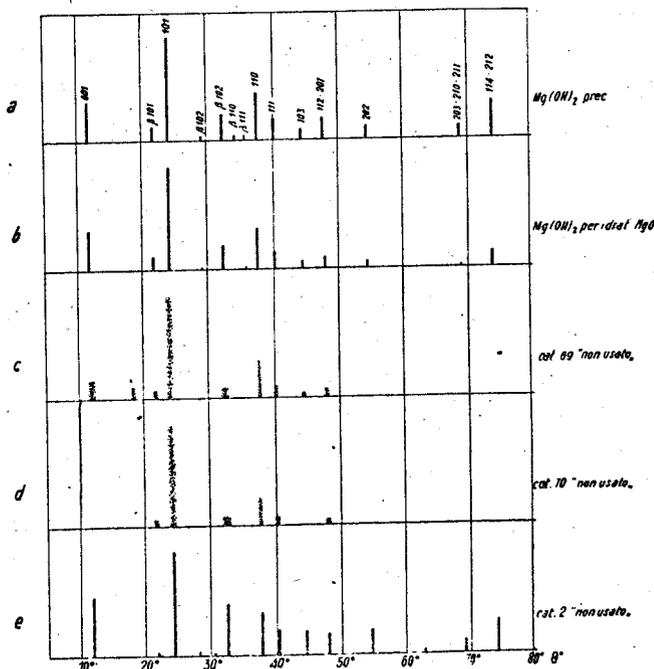


Fig. 1

che indica una microcristallizzazione. In qualche catalizzatore, che era stato lasciato stagionare prima dell'uso, e che venne esaminato quindi parecchio tempo dopo la sua preparazione, si sono avuti fotogrammi a linee nette, evidentemente per un processo di ricristallizzazione che è avvenuto col tempo, (ad es. nel catalizzatore N. 2, fig. 1 e). Soltanto nel caso del catalizzatore 110 (non riportato in figura) preparato con ossido di magnesio calcinato ad alta temperatura, si è avuto, per le ragioni sopradette, un fotogramma con le linee dell'ossido accanto a quelle dell'idrossido.

c) *Esame dei catalizzatori preparati a freddo e calcinati.*

Dopo calcinazione alla temperatura di catalisi (400-430°) l'idrossido di magnesio si ritrasforma in ossido; i fotogrammi dei catalizzatori calcinati a tale temperatura, ed anche ad una temperatura leggermente superiore (500°) presentano le linee del MgO molto larghe (formazione di cristalli minuti). Questo fenomeno della idratazione e successiva disidratazione è quindi molto importante agli effetti catalitici, perchè permette di ottenere dell'ossido di magnesio molto disperso ed a gran superficie e quindi molto attivo cataliticamente.

Catalizzatori calcinati a temperatura superiore (700°) presentano, accanto alle linee dell'ossido di magnesio, altre linee attribuibili, come vedremo, a composti tra silice e magnesia, indicati in seguito col nome generico di silicati di magnesio.

d) *Esame dei catalizzatori preparati a caldo.*

Completamente diversi sono i risultati se silice e magnesia vengono mantenute a contatto per un tempo lungo a caldo

in presenza dell'acqua di impasto. Nei fotogrammi dei prodotti ottenuti ad esempio per riscaldamento dell'impasto per qualche ora a bagnomaria, scompaiono quasi completamente le linee dell'idrossido, di cui resta solo qualche leggera banda (fig. 2 g) accanto ad un notevole annerimento diffuso. E' cioè avvenuta la scomparsa della massima parte dell'idrossido cristallino, a causa di una reazione tra silice e magnesia, con formazione di silicato idrato amorfo. Calcinando tali prodotti a 400° circa, ha luogo la disidratazione del silicato, ma la massa risulta ancora amorfa. Solo calcinando a temperatura più alta,

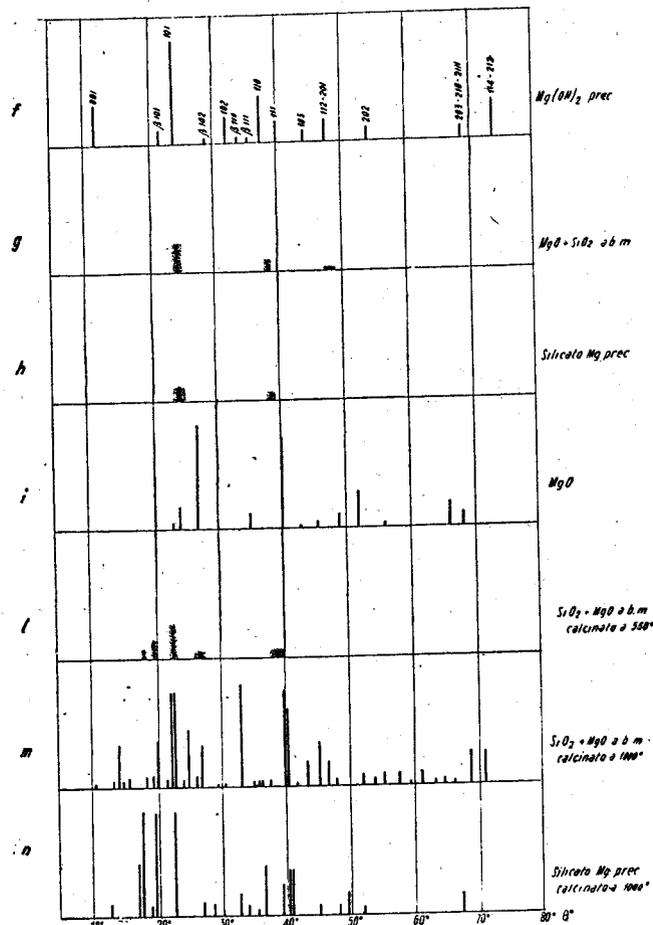


Fig. 2

almeno 700°, e preferibilmente 1000°, ha luogo la formazione di silicato cristallino.

Come si vede dalla fig. 2 m relativa ad un preparato della composizione percentuale 60% MgO, 40% SiO<sub>2</sub>, calcinato a 1000°, i fotogrammi presentano moltissime linee, in posizioni differenti da quelle dell'ossido di magnesio.

Tali fotogrammi risultano inoltre diversi da quelli del silicato di magnesio che si ottiene per precipitazione da MgC e silicato sodico (metasilicato) e calcinazione a 1000° (fig. 2 n). E' interessante osservare che anche in questo caso il prodotto non calcinato presenta delle debolissime bande in corrispondenza ad alcune linee dell'Mg(OH)<sub>2</sub> (fig. 2 h).

e) *Esame dei catalizzatori « usati ».*

Intendiamo qui come catalizzatori « usati » quelli estratti dal forno di catalisi dopo un lungo periodo di funzionamento. È da notare che in tale periodo si sono alternate fasi di catalisi a temperature di 400-430° e fasi di rigenerazione in corrente d'aria e vapore acqueo a temperature che, in qualche momento, potevano raggiungere i 700° a causa della esotermicità della ossidazione delle sostanze carboniose depositatesi sul catalizzatore nella fase precedente.

Tutti i catalizzatori « usati » esaminati, anche quelli ottenuti per impasto a freddo, presentano le linee del silicato di magnesio ma con intensità diversa, talvolta in modo notevole l'uno dall'altro.

Come risulta dalla fig. 3 in qualche caso le linee del silicato sono anche più intense di quelle del  $MgO$ . L'aspetto dei fotogrammi è paragonabile a quello dei catalizzatori « non usati » calcinati a  $1000^{\circ}$ .

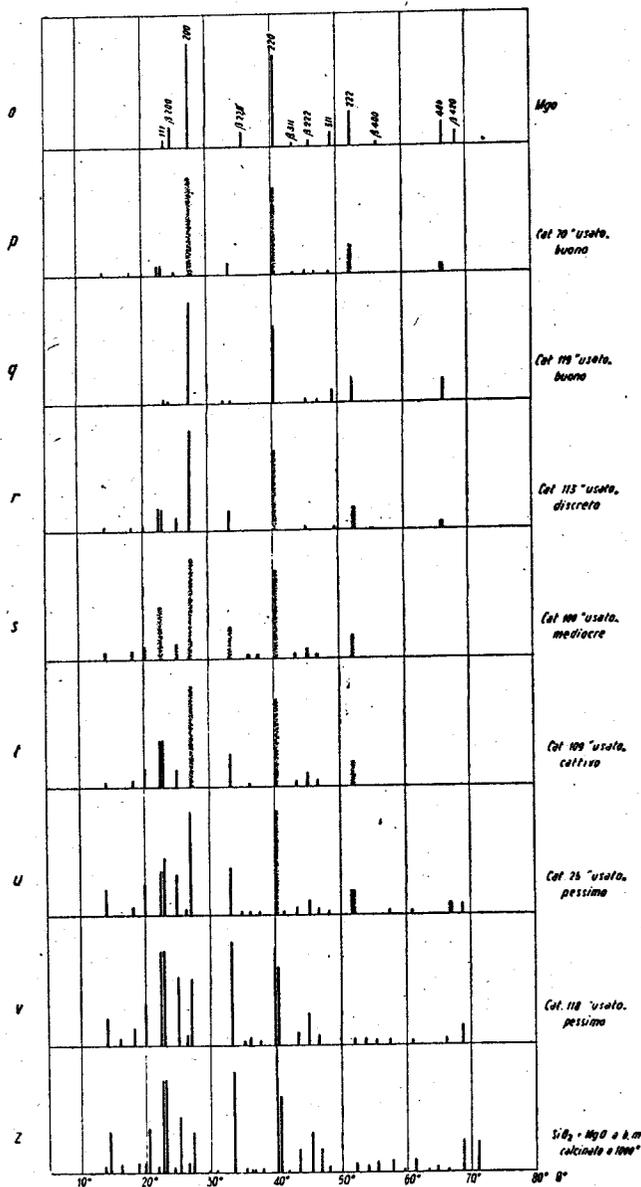


Fig. 3

### Confronto tra attività dei catalizzatori e risultati dell'esame roentgenografico.

È molto interessante confrontare l'attività di questi catalizzatori « usati » con i risultati del loro esame roentgenografico, ed in particolare con la presenza di silicato di magnesio, riscontrabile appunto coi raggi X.

A tale scopo i catalizzatori da noi esaminati sono stati classificati, per semplicità, come segue: « buoni », con rese di trasformazione dell'alcool in butadiene dal 55 al 62% del teorico; « discreti », con rese fra 55 e 51%; « mediocri », con rese tra 51 e 48%; « cattivi », con rese tra 48 e 44% e « pessimi », con rese inferiori al 44%.

I catalizzatori « buoni » danno all'esame coi raggi X fotogrammi con le linee dell'ossido di magnesio piuttosto larghe e solo qualche debole linea del silicato. Alcuni catalizzatori che all'inizio si erano dimostrati buoni, ma la cui attività andava rapidamente decrescendo col tempo, presentano le linee dell'ossido molto nette, sono cioè formati, a differenza degli altri, da cristalli piuttosto grossi di  $MgO$ .

Nei catalizzatori « discreti » le linee del silicato sono un po' più intense che nei precedenti.

I catalizzatori « cattivi » e « pessimi » mostrano le linee del silicato molto forti, alcuni anche più intense di quelle dell'ossido.

I catalizzatori « mediocri », infine, forniscono dei fotogrammi di aspetto intermedio tra quelli dei buoni e quelli dei cattivi. Tali risultati mettono in evidente raffronto la bontà di un catalizzatore, cioè la possibilità di dare buone rese in butadiene, con la quantità di silicato di magnesio in esso contenuto. Un aumento del tenore in silicato, amorfo o cristallino, porta ad una diminuzione, anche sensibile, di resa.

Non si può però concludere che i catalizzatori migliori siano quelli in cui è completamente assente il silicato. Infatti catalizzatori preparati impastigliando a secco la silice e la magnesia od impastandole con alcool (che non sciogliendo la magnesia non permette la formazione del silicato) hanno dato cattivi risultati.

Per quanto roentgenograficamente la presenza di silicato sia stata osservata sotto forma cristallina solo sui catalizzatori « usati » o calcinati ad alta temperatura, la sua formazione aveva certamente luogo, almeno in parte, durante l'operazione di preparazione del catalizzatore stesso sia come composto chimico che come composto di assorbimento. Questo silicato, originariamente amorfo ed idrato, si disidrata e cristallizza lentamente nelle successive fasi di catalisi e di rigenerazione.

Accanto a tale formazione, che diremo primaria, si può manifestare anche una formazione secondaria durante l'uso, per reazione tra  $MgO$  ed  $SiO_2$  solide.

A tale formazione secondaria ed alla cristallizzazione del silicato primario sono collegati i fenomeni di invecchiamento del catalizzatore.

### Esame analitico del catalizzatore silice-magnesia. (\*\*)

Accanto alle prove roentgenografiche, si sono istituite anche prove analitiche, per cercare di determinare in un modo più quantitativo, che non il semplice esame dei fotogrammi, il tenore di silicato formatosi durante la preparazione e l'uso del catalizzatore.

A tale scopo è stato messo a punto un metodo di analisi, che permetta la determinazione, sia pure con una certa approssimazione, della magnesia libera e di quella combinata. Tale metodo è basato sul fatto che la magnesia libera si scioglie in una soluzione di sali ammoniacali, mentre i silicati di magnesio sono in tali condizioni, praticamente insolubili.

Sebbene tale metodo non si possa considerare rigoroso nei nostri casi, data la possibilità di esistenza di composti di assorbimento della magnesia sulla silice piuttosto labili, cionondimeno esso consente di indicarci la presenza di magnesia fortemente legata alla silice.

Si è operato in un primo tempo con una soluzione di acetato di ammonio al 6% circa, poi con risultati migliori con una soluzione di solfato di ammonio pure al 6%, addizionate con piccole quantità di ammoniaca in modo da far retrocedere l'idrolisi del sale ammoniacale, che, soprattutto a caldo, per la volatilità dell'ammoniaca provocherebbe un abbassamento del pH ed una idrolisi del silicato e quindi una solubilizzazione della magnesia combinata.

Non è però consigliabile un eccesso troppo forte di ammoniaca che potrebbe far retrocedere la dissociazione dell'idrato di magnesio e quindi la sua solubilità.

Vennero perciò eseguite in un primo tempo numerose prove su uno stesso catalizzatore variando la concentrazione e la quantità dei reattivi, il tempo e la temperatura di reazione, in modo da trovare condizioni di lavoro nelle quali i risultati fossero riproducibili.

Il metodo scelto che ha fornito in prove di controllo risultati migliori è il seguente: 0.25 g di catalizzatore finemente polverizzato venivano trattati con 35 cm<sup>3</sup> di soluzione di solfato ammonico al 6% e 3 cm<sup>3</sup> di ammoniaca al 10% scaldando a temperatura di ebollizione per 3 minuti. Dopo il trattamento la soluzione veniva filtrata e la parte indisciolta lavata con acqua distillata, essiccata e trattata con acido fluoridrico e solforico: dal residuo di solfato di magnesio, calcinato al rosso incipiente, si è calcolata la magnesia combinata, rimasta indi-

(\*\*) Prove eseguite nel 1941-42 in collaborazione con F. Russo.

sciolta. Analogamente nel filtrato, si determinava la magnesia libera passata in soluzione. Per differenza di peso si aveva la silice.

Il trattamento con acido fluoridrico della parte disciolta è risultato necessario perchè una piccola parte della silice da noi usata si scioglie per peptizzazione nel reattivo impiegato.

Risultati coincidenti con quelli avuti col metodo precedentemente descritto, sono stati ottenuti anche effettuando un attacco a freddo, ma prolungato per un paio di giorni.

### Confronto dei risultati analitici con quelli dell'esame roentgenografico.

Abbiamo raccolto nella tabella I i risultati delle analisi di alcuni catalizzatori. Per semplicità si sono riportate le percentuali di  $MgO$  libera e combinata e di silice riferite alla som-

TABELLA I  
Analisi di catalizzatori (1)

Catalizzatore analizzato	Composizione del catalizzatore riferito alla somma $MgO + SiO_2$			Classificazione del catalizzatore	Durata delle prove di catalisi: giorni	Seconda resa: alcool trasformato in butadiene riferito all'alcool consumato	
	$SiO_2$ totale %	$MgO$ libero %	$MgO$ combinato %			nei primi 3 giorni %	negli ultimi 3 giorni %
70 (lo stesso usato)	44.6 (42.9)	48.4 (41.4)	7.0 (15.7)	buono	8	55.5-61	54-55
69	43.1	47.5	9.4	discreto			
110	48.6	40.4	11.0	buono	12	54.5-59	54-57
3 B	42.4	41.3	16.3	mediocre	3	48.5-51	—
25 (lo stesso usato)	37.6 (38.8)	56.0 (35.4)	6.4 (25.8)	cattivo	17	46.5-52	39.5-43.5
				discreto			
				pessimo	23	47.5-53	38-42

(1) Le analisi si riferiscono a catalizzatori «non usati». Quelle dei catalizzatori dopo l'uso sono indicate tra parentesi.

ma  $MgO + SiO_2$  senza tener conto dell'umidità e della perdita alla calcinazione, variabili da catalizzatore a catalizzatore soprattutto per i catalizzatori «non usati».

I risultati analitici coincidono con quelli roentgenografici. Come si vede dalla tabella I e dai seguenti dati relativi a catalizzatori «usati» che hanno dato basse rese in butadiene:

cat. 109, cattivo	$MgO$ combinato: 21.7%
» 131, cattivo	» » : 21,2 »
» 118, pessimo	» » : 27,9 »

tutti i catalizzatori cattivi e pessimi presentano un tenore in magnesia combinata, e quindi in silicato, molto forte; lo stesso può dirsi per quelli esauriti. I catalizzatori discreti e buoni hanno invece un tenore in silicato basso.

Dai risultati esposti si nota anche che il tenore in silicato aumenta durante la catalisi (vedi catalizzatori 70 e 25), come si era previsto dagli studi roentgenografici. Interessante è il comportamento del catalizzatore 25 per il quale tale aumento è risultato notevole: in 25 giorni di marcia la magnesia combinata è passata dal 6.4% al 25.8%. Nello stesso periodo le rese (esprese come alcool trasformato in butadiene) sono scese da una media di 26-27% di prima resa e di 48-53% di seconda resa (con ricupero) nei primi giorni di marcia, rispettivamente a 20-22% ed a 38-42% nei giorni successivi.

Questi dati denotano che in quest'ultimo catalizzatore la magnesia, pur comportandosi per la massima parte come magnesia libera nel catalizzatore fresco, era presente in una forma facilmente reattiva e confermano che la formazione di silicato, anche se avviene durante l'uso, abbassa le rese in butadiene.

### Catalizzatori a basso tenore in silicato di magnesia. (\*\*\*)

Da quanto si è esposto precedentemente la preparazione di un catalizzatore silice-magnesia, che dia alla catalisi rese no-

(\*\*\*) Prove eseguite nel 1942 in collaborazione con G. CARDILLO.

tevolmente elevate, deve essere effettuata per impasto degli ossidi con acqua seguendo particolari cure e modalità, intese ad evitare una eccessiva formazione di silicato. Tale fatto non era stato messo in luce nel brevetto di SZUKIEWICZ (3) né dai lavori degli autori russi sul catalizzatore di LEBDEW (2).

Le cure principali da seguire dovrebbero essere soprattutto intese nel senso di abbassare la temperatura e diminuire il tempo di impasto e di essiccamento. Su tali fattori però si può influire solo limitatamente per ragioni pratiche, inoltre essi sono spesso in opposizione l'un l'altro: infatti ad es. diminuendo la temperatura di essiccamento si rende necessario prolungarne il tempo.

Si è cercato pertanto di agire con fattori chimici che ostacolino la formazione del silicato, senza variare la composizione del catalizzatore.

Poichè la reazione tra silice e magnesia avviene non tanto per contatto diretto dei due ossidi, quanto per dissoluzione dell'idrossido di magnesio e reazione di questo con la silice, si può tentare di diminuire la solubilità dell'idrossido con aggiunte di piccole quantità di sostanze che abbiano ioni comuni. Si è pensato, per ottenere questo scopo, a due sostanze: o acido acetico, che discioglie una parte di  $MgO$ , formando acetato di magnesio, ritrasformabile in ossido durante la calcinazione; oppure ammoniacca, che impedisce la dissoluzione del  $MgO$ , aumentando la concentrazione di ioni ossidrili. Catalizzatori preparati con tali metodi hanno infatti confermato le previsioni.

Non ostacolando, invece, la formazione di silicato con i mezzi precedentemente indicati ed anzi favorendone la formazione, ad es. per un impasto a caldo per lungo tempo, si sono ottenuti catalizzatori che hanno fornito rese bassissime.

E' molto probabile, in proposito, che anche nei catalizzatori contenenti ossido di cromo, di cui si è detto nella precedente nota (1) si abbia una diminuzione notevole della formazione del silicato di magnesio. L'aggiunta di ossido di cromo come attivatore del catalizzatore venne da noi provata nel 1940 e successivamente brevettata nel 1941 da SZUKIEWICZ (3). Nel nostro metodo di preparazione la miscela di silice e magnesia veniva impastata con una soluzione di acido cromatico, che formando cromato di magnesio solubile, agisce diminuendo la solubilità fisica dell' $MgO$ .

L'azione attivante dell'ossido di cromo può essere attribuita, oltre alla causa sopradetta, anche ad un effetto protettivo, di rallentamento dei processi che portano ad alta temperatura ad una formazione secondaria di silicato di magnesio.

Nelle prove comparative di laboratorio dei catalizzatori ottenuti secondo i criteri sopra esposti, raccolte nella tab. II, si è operato nella preparazione del catalizzatore in condizioni che portano, per quelli impastati con sola acqua, a delle rese piuttosto basse in butadiene. L'effetto quindi dell'aggiunta di reattivi che migliorino le rese risultano in queste condizioni più evidenti. Tutti i catalizzatori qui descritti sono stati preparati in condizioni eguali per quanto riguarda quantità di acqua di impasto, trafilatura ed essiccamento. Le prove sono state effettuate in un piccolo forno contenente un litro di catalizzatore.

Come si vede, mentre coi catalizzatori ottenuti per impasto con sola acqua si è avuta una seconda resa media soltanto del 41%, con catalizzatori attivati con ossido di cromo la resa media è salita al 52,3%, con quelli impastati con ammoniacca al 48,9% e con quelli impastati con acido acetico al 54,1% con massimi fino al 58%.

Per contro un catalizzatore preparato per impasto con sola acqua e mantenuto a 100° per 12 ore (condizioni nelle quali si accelera la formazione di silicato) ha fornito rese già basse inizialmente (42,5%), che si riducono ulteriormente al 18,4% dopo una sola rigenerazione per la conseguente cristallizzazione del silicato.

E' interessante osservare che rese maggiori si sono avute coi catalizzatori ottenuti per impasto con acido acetico anziché con ammoniacca. Tale fatto non è puramente casuale. Nel primo caso si forma infatti dell'acetato di magnesio che risulta disperso ed in parte anche assorbito alla superficie della silice.

TABELLA II  
Miglioramento di un catalizzatore a scarsa attività per aggiunta di sostanze durante l'impasto  
che riducono la formazione di silicato

Catalizzatore	Marcia N.	Temperatura di catalisi	cm <sup>3</sup> alcool per l. catalizzatore e per h.	Gas ottenuto				I Resa	II Resa	
				litri per kg di alcool anidro	% C <sub>1</sub> H <sub>6</sub>	% C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	% H <sub>2</sub>	% di alcool trasformato in butadiene rispetto all'alcool totale impiegato	% di alcool trasformato in butadiene rispetto all'alcool effettivamente consumato
600 g MgO + 400 g SiO <sub>2</sub> impastati con:	1	430	305	390	23.9	7.4	13.5	45.4	33.4	37.5
	2	>	296	370	22.6	8.4	15.9	41.7	34.6	42.6
	3	>	296	383	23.5	7.3	13.9	46.8	35.4	43.3
	media	430	299	380,7	23,34	7.70	14.37	44.67	34.5	41.0
	1600 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O a freddo	1	430	282	678	14.5	7.0	14.2	51.3	41.4
	2	420	300	425	8.5	16.3	12.8	54.1	15.4	18.4
1600 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O + 30 g CrO <sub>3</sub> a freddo	1	415	200	496	21.5	—	—	—	45.1	49.5
	2	>	178	374	25.6	7.0	10.2	51.5	40.9	50.4
	3	>	306	352	27.1	—	8.8	—	39.8	53.0
	4	>	250	391	28.1	—	—	—	46.9	55.2
	media	415	233	396,4	25.67	—	—	—	43.1	52.3
1600 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> al 5% a freddo	1	415	294	226	27.1	13.8	11.7	40.2	26.2	49.9
	2	>	296	242	25.8	12.9	9.3	45.0	26.4	47.8
	3	>	301	227	26.5	10.9	11.4	43.4	25.6	48.2
	4	>	297	257	26.1	8.2	14.2	46.0	28.7	50.0
	media	415	297	238,0	26.34	11.36	11.70	43.75	26.7	48.9
1500 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O + 75 cm <sup>3</sup> acido acetico, a freddo	1	415	300	160	27.5	7.1	17.4	42.5	18.7	56.4
	2	>	>	191	23.5	8.6	20.2	40.0	19.1	51.1
	3	>	>	181	23.5	6.0	23.6	37.0	18.1	58.6
	4	>	>	169	23.3	10.7	20.7	37.6	16.7	50.3
	media	415	300	175,3	24.37	8.08	20.56	39.21	18.2	54.1

Dopo calcinazione l'acetato si trasforma in ossido finemente suddiviso che esalta l'attività del catalizzatore.

Risultati del tutto analoghi, ed in qualche caso anche migliori, si sono ottenuti impastando SiO<sub>2</sub> ed MgO con acqua saturata di CO<sub>2</sub> o contenente carbonato ammonico. In tale caso si forma una soluzione di bicarbonato di magnesio, che reagisce con la silice meno facilmente dell'idrossido, e che dopo essiccamento e calcinazione produce anch'esso cristalli di MgO molto minuti e fortemente dispersi.

### Conclusioni.

L'esame roentgenografico dei catalizzatori a base di silice e magnesia per la sintesi del butadiene ha dimostrato che:

- 1°) L'MgO e la SiO<sub>2</sub> per lungo contatto con acqua, più rapidamente a caldo, reagiscono con formazione di silicati amorfi, che cristallizzano per calcinazione sopra i 700°.
- 2°) Tutti i catalizzatori dopo un certo periodo di impiego presentano le linee di silicati cristallini, più o meno intense.
- 3°) I catalizzatori che presentano le linee di silicati molto intense danno rese basse in butadiene, mentre quelli con linee deboli di silicati danno rese elevate.

La determinazione, per via analitica, dei silicati di magnesio ha confermato i risultati dell'esame roentgenografico per quanto riguarda la relazione tra tenore in silicati ed attività del catalizzatore.

Tale determinazione ha inoltre permesso di constatare che la diminuzione di resa per invecchiamento con l'uso del catalizzatore è collegata con un aumento notevole del tenore in silicati di magnesio.

D'altra parte una parziale reazione tra silice e magnesia, che conduca ad un incipiente fenomeno di presa dell'impasto, risulta necessaria, poichè tutti i tentativi di preparazione a secco o per impasto con alcool hanno fornito catalizzatori, che danno basse rese.

Sono state fatte prove di preparazione di catalizzatori per

impasto con soluzioni contenenti ioni Mg<sup>++</sup> od OH<sup>-</sup> in modo da diminuire la solubilità dell'idrossido di magnesio e quindi la formazione di silicato. Tali catalizzatori hanno dato nettamente superiori a quelli ottenuti per impasto con sola acqua.

In base ai dati sperimentali si deve attribuire l'attività del catalizzatore nel senso della formazione del butadiene alla presenza di magnesia finemente dispersa ed in parte assorbita dalla silice. E' però necessario che la quantità di magnesia assorbita non sia eccessiva e ciò allo scopo di evitare che tutta la superficie dei granuli di silice si trasformi successivamente in silicato (\*\*\*\*).

### G. NATTA - R. RIGAMONTI

(\*\*\*\*) L'elevata resa dei catalizzatori americani a base di silice e ossido di tantalio o di zirconio come risulta dalla recente pubblicazione di TOUSSAINT, DUNN e JACKSON (*Ind. Eng. Chem.* 39, 120 (1947)) può essere anche attribuita, in confronto con i catalizzatori silice-magnesia, alla minore reattività degli ossidi di tantalio e di zirconio in confronto a quella del MgO.

### BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA e R. RIGAMONTI — *La chim. e l'Ind.* 29 (1947).
- (2) A. TALALAY e M. MAGAT — « Synthetic Rubber from Alcohol ». *Interscience Publishers Inc.* Nuova York 1945, pag. 26.
- (3) W. SZUKIEWICZ — Brev. Ingl. 573.631 del 1.1.1943 (prior. U.S.A. 15.12.1941); Brev. U.S.A. 2.537.855 del 12.9.1944.
- (4) GMELIN - KRAUT — « Handbuch der Anorganischen Chemie ». *Winters Universitäts-buchhandlung*, Heidelberg 1912, vol. III, parte I, pag. 256, 1297.
- (5) P. PASCAL — « Traité de Chimie minérale », *Mason e C.* Parigi 1932, vol. VII, pag. 103 e seg.
- (6) C. J. v. NIEWENBURG e H. B. BLUMENDAL — *Rec. trav. chim. Pays-Bas.* 50, 129 (1931).
- (7) W. JANDER e J. WÜRRER — *Z. anorg. allg. Chem.*, 235, 273 (1938).
- (8) W. JANDER e R. FETT — *Z. anorg. allg. Chem.*, 242, 145 (1939).
- (9) J. LEMBERG — *Z. geol. Ges.* 24, 259 (1872).
- (11) L. D. BETZ, C. A. NOLL e J. J. MAGUIRE — *Ind. Eng. Chem.*, 32, 1323 (1940); 33, 814 (1941).