

197
201

G. NATTA - P. PINO - G. MAZZANTI - I. PASQUON

Interpretazioni cinetiche della catalisi eterogenea e loro applicazioni alle reazioni tra gas ad alta pressione

I. - SINTESI DEL METANOLO

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

ANNO XXXV - OTTOBRE 1953 - Pag. 705

Soc. AN. EDITRICE DI CHIMICA
MILANO - VIA S. PAOLO, 10

**G. NATTA - P. PINO - G. MAZZANTI -
I. PASQUON: Interpretazioni cinetiche della catalisi eterogenea e loro applicazioni alle reazioni tra gas ad alta pressione. - I. Sintesi del metanolo.**

La conoscenza del meccanismo cinetico di un processo chimico presenta una notevole importanza nelle reazioni che corrispondono ad equilibri chimici, perchè essa sola può consentire il dimensionamento più razionale degli apparecchi di reazione e la progettazione dei dispositivi necessari ad asportare il calore svolto nelle diverse parti del reattore.

Tale conoscenza assume maggiore importanza per le reazioni che hanno luogo ad alta pressione perchè per esse risulta in generale limitato lo spazio catalitico disponibile.

Il metodo di interpretazione dei dati cinetici nella catalisi eterogenea, che ha sinora fornito i risultati pratici più interessanti, è quello proposto nel 1943 da HOUGEN e WATSON. Tale metodo ha avuto applicazione sinora soltanto ad alcune reazioni a bassa pressione.

Malgrado le maggiori difficoltà sperimentali viene ora studiata la cinetica della sintesi del metanolo da ossido di carbonio e idrogeno, con una apparecchiatura funzionante in modo continuo, a temperatura compresa tra 300 e 400 °C, a pressioni comprese tra 150 e 300 atmosfere, e con diversi rapporti CO/H₂ nei gas di alimentazione.

Lo stadio intermedio più lento, e che determina la velocità del processo complessivo, risulta essere la reazione di superficie tra una molecola di ossido di carbonio e due molecole di idrogeno chemiadsorbite, con formazione di metanolo pure chemiadsorbito sul catalizzatore solido.

I processi di diffusione dalla fase gassosa alla interfaccia catalizzatore-gas, quelli di chemiadsorbimento dei reagenti e di desorbimento del prodotto di reazione risultano molto veloci rispetto alla reazione di superficie e non influenzano praticamente la velocità del processo complessivo.

In base ai dati sperimentali è stato possibile giungere ad una espressione della velocità di reazione in funzione delle fugacità dei componenti, e di alcune costanti dipendenti principalmente dalle costanti di equilibrio di adsorbimento. Tale espressione consente di prevedere la quantità di metanolo prodotta in funzione della temperatura, della velocità spaziale e della composizione dei gas di alimentazione.

Premessa.

L'impostazione teorica della cinetica delle sintesi ad alta pressione con catalisi eterogenea presenta notevoli difficoltà in quanto alla complessità dello studio degli equilibri eterogenei, su cui essa si deve basare, si aggiunge la mancanza di una teoria generale dei fenomeni di adsorbimento attivato e delle reazioni in fase adsorbita.

Le conoscenze sui fenomeni di chemiadsorbimento, sebbene fondate su una massa notevole di dati sperimentali, sono tuttora assai frammentarie ed inoltre tutti i dati di letteratura si riferiscono a condizioni sperimentali tanto diverse da quelle che si verificano nel corso della catalisi ed in particolare delle sintesi ad alta pressione, che sono praticamente inservibili per lo studio cinetico di tali processi. Per tali ragioni, negli studi di cinetica di reazioni catalizzate ad alte pressioni fino ad ora compiuti, i processi complessivi venivano considerati come reazioni omogenee. Si cercava poi un ordine apparente di reazione, anche frazionario, rispetto ai diversi reagenti, tale che, introdotto nelle formule classiche per la cinetica di reazioni omogenee, portasse ad una espressione della velocità di reazione che rendesse conto dell'andamento delle isoterme di reazione trovate sperimentalmente, in un intervallo di temperature, pressioni e concentrazioni dei reagenti più ampio possibile.

Tale procedimento semplificato, che pur ha fornito dei dati di un certo interesse ai fini pratici, non teneva conto del reale meccanismo della catalisi eterogenea, e rendeva perciò assai incerta ogni estrapolazione dei dati sperimentali trovati.

Nel caso della sintesi del metanolo, NATTA e PASTONESI⁽¹⁾, operando con una miscela di gas a composizione costante (CO/H₂ = ½) e sulla base di alcune misure sperimentali effettuate tutte alla stessa pressione, a diverse temperature, ma con un apparecchio non rigorosamente isoterma, nel quale la temperatura era misurata in un solo punto della massa catalitica, avevano trovato un discreto accordo tra i dati sperimentali della conversione e quelli teorici studiando la reazione, dal punto di vista cinetico, come se si trattasse di un processo omogeneo. In questa impostazione si supposeva che la reazione diretta fosse apparentemente del secondo ordine, ossia funzione della prima potenza della pressione parziale dell'ossido di carbonio e di quella dell'idrogeno, mentre quella inversa si supposeva fosse di primo ordine. Si era supposto che la reazione globale corrispondesse a due reazioni successive, una lenta di sintesi della formaldeide ed una rapida di idrogenazione della formaldeide a metanolo, e che la prima determinasse l'ordine apparente della reazione. Avvalorava tale ipotesi la constatazione che la concentrazione di formaldeide nei prodotti di reazione era pressochè corrispondente a quella prevedibile in base all'equilibrio di deidrogenazione del metanolo. Se si fossero effettuate allora altre misure con rapporti CO/H₂ diversi da quelli impiegati si sarebbe potuto rilevare che l'impostazione cinetica fatta non poteva interpretare quantitativamente la variazione della resa di conversione in funzione della variazione di tale rapporto. In generale si può osservare che uno studio cinetico di una reazione di catalisi eterogenea, impostato come se si trattasse di una reazione omogenea, può portare a risultati attendibili solo nel caso che i singoli partecipanti alla reazione vengano chemiadsorbiti dal catalizzatore in modo identico, ossia solo nel caso che per ciascuno di essi la concentrazione in fase adsorbita sia ugualmente proporzionale alla attività in fase gassosa.

Un notevole progresso nell'impostazione dello studio cinetico delle reazioni con catalisi eterogenea venne compiuto da O. A. HOUGEN e K. M. WATSON⁽²⁾, i quali partirono dal concetto che la reazione avviene, nella massima parte dei casi, fra i reagenti chemiadsorbiti

sul catalizzatore. Essi proposero poi un metodo semplice per esprimere le concentrazioni in fase adsorbita in funzione delle attività in fase omogenea. Secondo tale metodo venne impostato con successo lo studio di alcune reazioni a pressioni ambiente o a basse pressioni ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾ ⁽⁸⁾ ma non si trova in letteratura alcun esempio di applicazione del metodo di HOUGEN e WATSON a reazioni a pressioni elevate.

Per lo studio di tali reazioni si presentano delle difficoltà sperimentali e di calcolo ben maggiori di quelle che si incontrano negli studi di reazioni a pressione ambiente. Infatti nelle reazioni di catalisi eterogenea conviene operare in modo continuo, realizzando delle condizioni di funzionamento stazionario. In tali condizioni occorre:

- 1) Condurre la reazione a pressione costante;
- 2) Condurre la reazione in modo rigorosamente isotermo, nonostante l'elevata quantità di calore sviluppata per unità di volume di reattore;
- 3) Mantenere costante la velocità di alimentazione.

Inoltre per la interpretazione dei dati sperimentali si incontrano delle difficoltà di valutazione delle attività, in particolare per quei componenti le cui temperature ridotte (riferite alla temperatura critica) nelle condizioni di reazione risultano inferiori o prossime all'unità.

Prima di presentare e discutere i risultati delle nostre prove sperimentali sulla sintesi del metanolo, riteniamo utile riassumere i concetti fondamentali che vengono adottati nella impostazione teorica dello studio cinetico dei processi di catalisi eterogenea.

Impostazione teorica dello studio di reazioni gassose catalizzate con catalisi eterogenea.

a) Generalità.

Se si ammette che alla reazione che avviene in presenza di un catalizzatore prendano parte le molecole chemiadsorbite dal catalizzatore, il processo complessivo comprende i seguenti stadi, dei quali alcuni sono di natura puramente fisica:

- 1) Diffusione dei reattivi dall'interno della fase gassosa di composizione media nota (determinabile sperimentalmente) alla interfaccia tra la fase gassosa e la superficie accessibile del catalizzatore solido, che risulta attiva nei riguardi della catalisi.
- 2) Adsorbimento dei reattivi sui centri attivi del catalizzatore.
- 3) Reazione tra i reagenti chemiadsorbiti con formazione di prodotti di reazione chemiadsorbiti.
- 4) Deadsorbimento del prodotto di reazione.
- 5) Diffusione dei prodotti di reazione dalla interfaccia di separazione tra la superficie del catalizzatore e la fase gassosa, sino all'interno della fase gassosa stessa.

Le fasi 1) e 5) possono essere scisse, in un esame più accurato, considerando separatamente la diffusione del gas alla superficie esterna del granulo e quella nell'interno dei pori del catalizzatore.

La velocità di ciascuno degli stadi intermedi indicati dipende dalle concentrazioni dei componenti che interessano lo stadio stesso e da diversi altri fattori.

Gli stadi 1) e 5), di natura puramente fisica, hanno una velocità dipendente da alcune caratteristiche del sistema come la velocità spaziale, la diffusibilità del

gas, la dimensione dei granuli di catalizzatore, il suo grado di porosità, le dimensioni dei pori e il modo con cui i pori sono intercomunicanti tra loro. La loro influenza sul processo complessivo dipende dalla velocità con cui avvengono gli stadi 2), 3), 4), ed essa può risultare trascurabile nel caso che queste ultime fasi siano lente.

Gli stadi intermedi 2) e 4) hanno velocità dipendente dalla energia di attivazione richiesta per la chemiadsorbizione e desorbizione di ciascun componente del sistema.

Lo stadio 3) ha velocità dipendente dalla estensione e dalla natura della superficie catalitica (numero e disposizione relativa dei centri attivi) e dalla energia di attivazione richiesta dalla reazione tra i componenti chemiadsorbiti.

Gli stadi 2), 3) e 4) corrispondono a fenomeni chimici ed è improbabile che le velocità di questi stadi siano dello stesso ordine di grandezza. Qualora uno qualsiasi degli stadi 2), 3) e 4) risulti molto più lento di tutti gli altri, la velocità del processo globale risulterà praticamente determinata da quella di tale stadio più lento. In tale caso la velocità degli stadi più veloci non influenza praticamente la velocità del processo complessivo, e le concentrazioni dei diversi componenti che interessano tali stadi veloci possono considerarsi praticamente uguali a quelle corrispondenti agli equilibri ad essi relativi.

La velocità del processo complessivo dipenderà prevalentemente da quella del processo più lento, ma dipenderà anche, in grado più o meno sensibile, dagli stadi di tipo puramente fisico. Come vedremo, operando in determinate condizioni sperimentali, l'effetto di tali stadi di carattere fisico può divenire praticamente trascurabile.

Le velocità degli stadi 1) e 5) dipendono dal gradiente di pressioni parziali (o più precisamente di attività) dalla superficie interfacciale allo spazio gassoso compreso tra i granuli, e dalla viscosità dei gas, secondo le note leggi della diffusione. Per ogni componente considerato, la velocità di diffusione è data dalla nota relazione:

$$r = ka \frac{dp}{dl}$$

ove a è la superficie normale alla direzione di diffusione, che avviene nell'elemento di volume adl e k è una costante dipendente dalla viscosità del gas.

In pratica nelle reazioni effettuate con medie ed alte velocità spaziali e con catalizzatori costituiti da granuli di piccole dimensioni, gli stadi 1) e 5) non esercitano che un effetto trascurabile sul processo complessivo. Poiché nell'esperienze di laboratorio si possono con facilità rendere trascurabili le influenze di tali stadi, non riteniamo necessario considerarli qui ulteriormente.

Qualora si dovessero utilizzare i dati cinetici ottenuti in condizioni in cui gli stadi 1) e 5) sono trascurabili, ad altre condizioni, ad es. in reattori industriali aventi granuli di catalizzatore di maggiori dimensioni, è possibile apportare le necessarie correzioni che conducono alla valutazione della differenza di pressione parziale che si stabilisce per ogni componente tra un elemento di interfaccia e la vicina fase omogenea gassosa, secondo i metodi proposti da COLBURN ⁽⁹⁾ e CHILTON ⁽¹⁰⁾ e sviluppati da GAMSON, THODOS e HOUGEN ⁽¹¹⁾. Si deve inoltre, nel caso di apparecchiature industriali, te-

ner conto del gradiente di temperatura che si stabilisce tra il granulo di catalizzatore ed il gas che lo lambisce. Il calcolo si imposta con formule analoghe a quelle impiegate nello studio della diffusione, in funzione, però, della quantità di calore da sottrarre per unità di superficie del granulo. Il gradiente di temperatura diminuisce con il diminuire della dimensione dei granuli e nelle nostre condizioni sperimentali (granuli assimilabili a sfere di 0,6-0,9 mm di diametro) risulta trascurabile (circa 1°C).

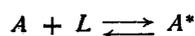
Ci limitiamo perciò a considerare gli stadi di natura chimica tra i quali sono compresi, nel nostro caso, quelli che determinano la velocità del processo complessivo.

b) Impostazione cinetica dell'adsorbimento attivato.

Poichè l'adsorbimento attivato corrisponde ad un processo chimico che decorre, entro certe condizioni, in modo reversibile, è possibile applicare ad esso i concetti che riguardano gli equilibri chimici. Dobbiamo a tale scopo per ognuna delle specie molecolari partecipanti alla reazione complessiva considerare la reazione eterogenea con la superficie adsorbente.

Poichè si ritiene che soltanto una parte di questa superficie partecipi all'adsorbimento attivato è necessario, nello studio dell'adsorbimento, riferirsi alle concentrazioni molari (*) degli elementi di superficie attiva (centri attivi) per unità di superficie. Date le difficoltà della misura della superficie specifica del catalizzatore che interessa il processo catalitico, conviene riferire la concentrazione dei centri attivi al peso (o al volume) di catalizzatore, ammettendo una proporzionalità tra peso e superficie.

Vediamo ora l'impostazione cinetica dello studio dell'adsorbimento attivato. Indicando con L un centro attivo, con A un componente generico, con A^* tale componente allo stato adsorbito, ed ammettendo che all'adsorbimento di una mole di A corrisponda la scomparsa di una mole di centri attivi liberi, questo processo si può così rappresentare:



la velocità di adsorbimento di A è espressa dalla:

$$r_A = k_A a_A C_L - k'_A C_A$$

ove:

r_A = velocità di adsorbimento di A , moli adsorbite per unità di tempo e per unità di peso di catalizzatore

k_A = costante di velocità di adsorbimento del componente A

k'_A = costante di velocità di deadsorbimento del componente A

a_A = attività del componente A nella regione interfacciale catalizzatore-gas

C_L = concentrazione molare dei centri liberi per unità di massa di catalizzatore

C_A = concentrazione di A^* , moli adsorbite per unità di massa di catalizzatore.

Nel caso più frequente che i fenomeni di diffusione siano sufficientemente rapidi, e la loro influenza sul

processo complessivo risulti trascurabile, l'attività a_A nella regione interfacciale coincide con l'attività a in fase omogenea e la velocità di adsorbimento diviene:

$$r_A = k_A a_A C_L - k'_A C_A$$

Qualora si raggiunga l'equilibrio nell'adsorbimento attivato del componente A si ha $r_A = 0$ e quindi:

$$C_A = \frac{k_A}{k'_A} a_A C_L = K_A a_A C_L$$

ove:

K_A = costante di equilibrio di adsorbimento del componente A .

Questa impostazione presuppone come condizione fondamentale l'uguaglianza di tutti gli elementi di superficie attiva (centri attivi) o, per lo meno, l'uguaglianza di tutti quei centri attivi che prendono effettivamente parte al processo catalitico considerato. La limitazione posta, relativa al tipo di centri attivi da considerare, porta come conseguenza che la concentrazione di tali centri attivi non può essere determinata con metodi diversi da quelli basati sullo studio cinetico del processo considerato.

Il fatto che misure di adsorbimento attivato portino all'accertamento dell'inomogeneità della superficie adsorbente, ed anche, in molti casi, della esistenza di tipi diversi di centri attivi, non esclude necessariamente la validità della ipotesi della uguaglianza dei centri attivi considerata nella nostra impostazione cinetica, perchè noi non ci riferiamo a tutti i centri attivi, ma solo a quelli che interessano il processo catalitico. E' probabile che questi ultimi rappresentino solo una parte dei centri attivi totali che interessano l'adsorbimento.

Nel caso della sintesi del metanolo, se ammettiamo che l'ossido di carbonio e l'idrogeno vengano adsorbiti sul catalizzatore da noi esaminato (a base di ossido di zinco) in forma molecolare, potremo scrivere per le velocità di adsorbimento dell'idrogeno e dell'ossido di carbonio:

$$r_{CO} = k_{CO} a_{CO} C_L - k'_{CO} C_{CO} \quad (1)$$

$$r_{H_2} = k_{H_2} a_{H_2} C_L - k'_{H_2} C_{H_2} \quad (2)$$

Qualora si raggiunga l'equilibrio nell'adsorbimento dell'ossido di carbonio e dell'idrogeno sui centri attivi che interessano la sintesi del metanolo, sarà possibile esprimere le concentrazioni in fase adsorbita in funzione delle attività in fase gassosa, secondo le espressioni:

$$C_{CO} = K_{CO} a_{CO} C_L \quad (3)$$

$$C_{H_2} = K_{H_2} a_{H_2} C_L \quad (4)$$

ove:

K_{CO} = costante di equilibrio di adsorbimento dell'ossido di carbonio

K_{H_2} = costante di equilibrio di adsorbimento dell'idrogeno.

Nel caso che l'idrogeno fosse adsorbito atomicamente, come si ritiene che avvenga per certi catalizzatori metallici, risulterebbe:

$$r_{H_2} = k_{H_2} a_{H_2} C_L^2 - k'_H C_H^2$$

(*) Nello svolgimento dei nostri calcoli consideriamo come unità di concentrazione di centri attivi quel numero di centri che vengono occupati da una grammo mole di gas adsorbito.

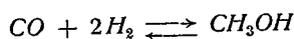
HOUGEN e WATSON (2) considerano infatti la possibilità della dissociazione delle molecole adsorbite e che in tale caso il processo avvenga in due fasi, la prima di adsorbimento delle molecole biatomiche su di un centro attivo duale, e la successiva di dissociazione delle molecole in atomi. Considerano però che la seconda fase corrisponda ad un processo cineticamente velocissimo e che perciò la concentrazione dei componenti adsorbiti in forma atomica sia in equilibrio con quella dei componenti adsorbiti in forma molecolare.

In questo caso la concentrazione dell'idrogeno sarebbe funzione della radice quadrata dell'attività dell'idrogeno ma, poichè in una reazione d'idrogenazione che assorbe due atomi di idrogeno, la velocità di reazione sarà funzione del quadrato della concentrazione dell'idrogeno atomico adsorbito, così anche in questo caso la velocità di reazione può essere espressa in funzione dell'attività dell'idrogeno in fase gassosa alla prima potenza, come nel caso in cui l'idrogeno viene adsorbito molecularmente.

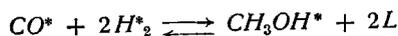
c) Impostazione cinetica della reazione tra i componenti chemiadsorbiti.

Nel caso che la reazione avvenga tra più componenti chemiadsorbiti, è logico ammettere che la velocità di reazione sia funzione della concentrazione di ciascun componente presente in fase chemiadsorbita.

Nel caso della reazione complessiva da noi considerata:



la reazione in fase chemiadsorbita può essere rappresentata dalla equazione:



qualora si consideri che le molecole dell'ossido di carbonio, dell'idrogeno e del metanolo siano adsorbite molecularmente e che ciascuna di esse occupi un elemento di superficie attiva (centro attivo) L . Nel caso che alcune o tutte le molecole partecipanti alla reazione occupino più di un centro attivo, risulterà variato il fattore numerico che moltiplica L , che corrisponde alla variazione dei centri attivi liberi durante la reazione.

Nell'ipotesi precedentemente fatta, la velocità di reazione può essere espressa come segue:

$$r = kf(s, C_{CO}, C_{H_2}) - k'f(s, C_L, C_L, C_{CH_3OH})$$

ove:

r = velocità di reazione, moli di metanolo prodotte per unità di tempo e per unità di massa di catalizzatore

k = costante di velocità di reazione diretta in fase chemiadsorbita

k' = costante di velocità di reazione inversa in fase chemiadsorbita

$C_{CO}, C_{H_2}, C_{CH_3OH}$ = concentrazione dell'ossido di carbonio, idrogeno, metanolo in fase chemiadsorbita, moli adsorbite per unità di massa di catalizzatore.

C_L = concentrazione molare dei centri attivi liberi per unità di massa catalizzatore.

C_{Lo} = concentrazione molare dei centri attivi totali per unità di massa di catalizzatore.

s = numero di centri attivi adiacenti ad un dato centro.

Nel caso che la reazione sia cineticamente, oltre che stechiometricamente, del terzo ordine, risulterebbe:

$$r = \frac{Ks^2 C_{CO} C_{H_2}^2}{2 C_{Lo}^2} - \frac{k's^2 C_{CH_3OH} C_L^2}{2 C_{Lo}^2} \quad (5)$$

Nell'ipotesi che la reazione in fase chemiadsorbita avvenga attraverso due stadi successivi dei quali il primo più lento e il secondo rapido (ipotesi di formazione intermedia di formaldeide chemiadsorbita) risulta:

$$r = \frac{ks C_{CO} C_{H_2}}{C_{Lo}} - \frac{k's C_{CH_2O} C_L}{C_{Lo}} \quad (6)$$

Si è visto che le concentrazioni in fase chemiadsorbita dipendono dalle attività in fase gassosa. Nel caso, in pratica assai frequente, che i processi di adsorbimento siano cineticamente molto più rapidi della reazione in superficie, si può ammettere che sussista un equilibrio tra attività in fase gassosa e concentrazioni in fase adsorbita. In tal caso, come abbiamo visto, varranno le (3) e (4) e le:

$$C_{CH_3OH} = K_{CH_3OH} a_{CH_3OH} C_L \quad (7)$$

$$C_{CH_2O} = K_{CH_2O} a_{CH_2O} C_L \quad (8)$$

ove:

K_{CH_3OH}, K_{CH_2O} = costanti di equilibrio di adsorbimento del metanolo e della formaldeide.

d) Impostazione cinetica del deadsorbimento dei prodotti di reazione.

Per il processo di deadsorbimento del metanolo valgono considerazioni analoghe a quelle svolte nel caso dell'adsorbimento dell'ossido di carbonio e dell'idrogeno.

e) Risoluzione delle equazioni cinetiche.

Nelle precedenti equazioni figura la concentrazione dei centri attivi liberi, riferita all'unità di massa di catalizzatore. Operando in presenza di più componenti gassosi chemiadsorbibili tale concentrazione può essere espressa come differenza tra la concentrazione totale dei centri attivi C_{Lo} e la somma di quelle dei centri occupati. E' da tenere presente che sussisterà un equilibrio complesso che è legato ai singoli equilibri di adsorbimento per ciascun componente.

Si può ammettere che:

$$C_L = C_{Lo} - (C_{CO} + C_{H_2} + C_{CH_3OH} + \sum C_i) \quad (9)$$

ove $\sum C_i$ rappresenta le altre specie molecolari presenti chemiadsorbite. Operando in assenza di altri componenti, od in presenza di altri gas, veramente inerti, ossia non chemiadsorbibili si avrà: $\sum C_i = 0$.

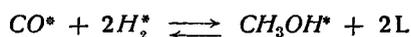
Se i processi di adsorbimento risultano cineticamente più veloci della reazione in fase chemiadsorbita, le concentrazioni dei componenti adsorbiti potranno essere espresse dalle (3), (4), e (7). Sarà allora:

$$C_L = C_{Lo} - (K_{CO} a_{CO} C_L + K_{H_2} a_{H_2} C_L + K_{CH_3OH} a_{CH_3OH} C_L) \quad (10)$$

da cui:

$$C_L = \frac{C_{Lo}}{1 + K_{CO} a_{CO} + K_{H_2} a_{H_2} + K_{CH_3OH} a_{CH_3OH}} \quad (11)$$

Sostituendo questo valore di C_L nella (5) che dà la velocità di reazione nell'ipotesi che lo stadio



risulti determinante la velocità del processo complessivo, si ha:

$$r = \frac{ks^2 C_{Lo} K_{CO} K_{H_2}^2 a_{CO} a_{H_2}^2 - k's^2 C_{Lo} K_{CH_3OH} a_{CH_3OH}}{2(1 + K_{CO} a_{CO} + K_{H_2} a_{H_2} + K_{CH_3OH} a_{CH_3OH})^3} \quad (12)$$

da cui:

$$r = \frac{ks^2 C_{Lo} K_{CO} K_{H_2}^2 \left(a_{CO} a_{H_2}^2 - \frac{k' K_{CH_3OH} a_{CH_3OH}}{k K_{CO} K_{H_2}^2} \right)}{2(1 + K_{CO} a_{CO} + K_{H_2} a_{H_2} + K_{CH_3OH} a_{CH_3OH})^3} \quad (13)$$

Osservando che $\frac{k}{k'} = K^*$ costante di equilibrio della reazione in fase adsorbita, e che la costante di equilibrio termodinamica del processo complessivo K_{eq} è legata alle costanti di equilibrio dei diversi stadi intermedi dalla espressione:

$$\frac{K_{CH_3OH}}{K_{CO} K_{H_2}^2 K^*} = 1/K_{eq}$$

si ha:

$$r = \frac{ks^2 C_{Lo} K_{CO} K_{H_2}^2 \left(a_{CO} a_{H_2}^2 - \frac{a_{CH_3OH}}{K_{eq}} \right)}{(1 + K_{CO} a_{CO} + K_{H_2} a_{H_2} + K_{CH_3OH} a_{CH_3OH})^3} \quad (14)$$

e sostituendo alle attività le fugacità, espresse come prodotto delle pressioni parziali per il rispettivo coefficiente di fugacità f , si ottiene:

$$r = \frac{ks^2 C_{Lo} K_{CO} K_{H_2}^2 \left(f_{CO} p_{CO} f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 - \frac{1}{K_{eq}} f_{CH_3OH} p_{CH_3OH} \right)}{2(1 + K_{CO} a_{CO} + K_{H_2} f_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_3OH} f_{CH_3OH} p_{CH_3OH})^3} \quad (15)$$

ove:

$p_{CO}, p_{H_2}, p_{CH_3OH}$ pressioni parziali dell'ossido di carbonio, idrogeno, metanolo

$f_{CO}, f_{H_2}, f_{CH_3OH}$ coefficienti di fugacità dell'ossido di carbonio, idrogeno, metanolo.

Se dividiamo numeratore e denominatore della (15) per $\frac{1}{2} ks^2 C_{Lo} K_{CO} K_{H_2}^2$ si può dare all'espressione di r una forma di questo tipo:

$$r = \frac{f_{CO} p_{CO} f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 - \frac{1}{K_{eq}} f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{(A + B f_{CO} p_{CO} + C f_{H_2} p_{H_2} + D f_{CH_3OH} p_{CH_3OH})^3} \quad (16)$$

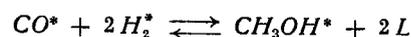
avendo posto:

$$\frac{1}{\left(\frac{1}{2} ks^2 C_{Lo} K_{CO} K_{H_2}^2 \right)^{1/3}} = A; \quad \frac{K_{CO}}{\left(\frac{1}{2} ks^2 C_{Lo} K_{CO} K_{H_2}^2 \right)^{1/3}} = B;$$

$$\frac{K_{H_2}}{\left(\frac{1}{2} ks^2 C_{Lo} K_{CO} K_{H_2}^2 \right)^{1/3}} = C; \quad \frac{K_{CH_3OH}}{\left(\frac{1}{2} ks^2 C_{Lo} K_{CO} K_{H_2}^2 \right)^{1/3}} = D;$$

ove A, B, C, D sono grandezze positive funzione della sola temperatura.

Se ammettiamo invece che la reazione superficiale avvenga sempre secondo lo schema:



ma lo stadio più lento sia l'adsorbimento di uno dei reattivi, ad es., dell'ossido di carbonio, avremo che la reazione superficiale, essendo un processo cineticamente più veloce, risulta all'equilibrio. Pertanto, ponendo $r = 0$ nella (*) si ha:

$$C_{CO} = \frac{C_{CH_3OH} C_L}{K^* C_{H_2}^2} \quad (17)$$

e con considerazioni analoghe a quelle svolte per l'ipotesi precedente si ha che la velocità di adsorbimento dell'ossido di carbonio, e quindi la velocità del processo complessivo, è data da:

$$r = \frac{f_{CO} p_{CO} - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 K_{eq}}}{\left[A + B f_{H_2} p_{H_2} + C \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{f_{H_2}^2 p_{H_2}^2} + D f_{CH_3OH} p_{CH_3OH} \right]} \quad (18)$$

ove A, B, C, D sono ancora grandezze positive, funzione della sola temperatura.

Analogamente, nel caso che il processo cineticamente più lento sia il deadsorbimento del metanolo formato, la velocità del processo complessivo sarà:

$$r = \frac{f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 f_{CO} p_{CO} - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{K_{eq}}}{A + B f_{CO} p_{CO} + C f_{H_2} p_{H_2} + D f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 f_{CO} p_{CO}} \quad (19)$$

Per poter conoscere la velocità del processo complessivo è necessario individuare quale sia l'ipotesi cinetica più attendibile e quale degli stadi intermedi corrispondenti a tale ipotesi risulti cineticamente più lento e quindi determinante della velocità del processo complessivo.

Nell'applicazione delle espressioni cinetiche ci troviamo di fronte ad equazioni nelle quali figura un certo numero di grandezze incognite A, B, C, D . Tali grandezze, che sono dipendenti dalle costanti di adsorbimento dei componenti presenti, dalla concentrazione totale di centri attivi, e dalle costanti di velocità della reazione in fase adsorbita, risultano tutte grandezze positive, funzione della sola temperatura. Perciò, per risolvere tali equazioni occorre conoscere per ciascuna temperatura almeno tanti valori della velocità r quante sono le grandezze A, B, C, D , per diversi valori delle pressioni parziali dei componenti. Naturalmente occorre che tali valori della velocità siano stati determinati con notevole accuratezza. La conoscenza di un numero maggiore di valori di r può servire per verificare i valori delle costanti precedentemente determinati.

Per poter individuare quale delle diverse ipotesi cinetiche sia attendibile e quale stadio risulti determinante la velocità del processo complessivo, occorrerà esaminare, in primo luogo, a quale dei processi considerati corrispondono valori positivi della grandezze A , B , C , D ecc. Poichè tali grandezze non possono assumere valori negativi, è possibile fare una prima discriminazione che consenta di scartare le ipotesi cinetiche o gli stadi non compatibili con questa condizione. Per quegli stadi per i quali le grandezze A , B , C , D , risultano positive potrà essere sviluppato uno studio approfondito. In generale risulta che un solo stadio soddisfa alla condizione suddetta. Nel caso che, attraverso l'esame di più dati sperimentali, ottenuti in condizioni diverse, si trovino praticamente gli stessi valori per le grandezze A , B , C , D , ad ogni temperatura considerata e si trovi una variazione continua di ciascuna grandezza

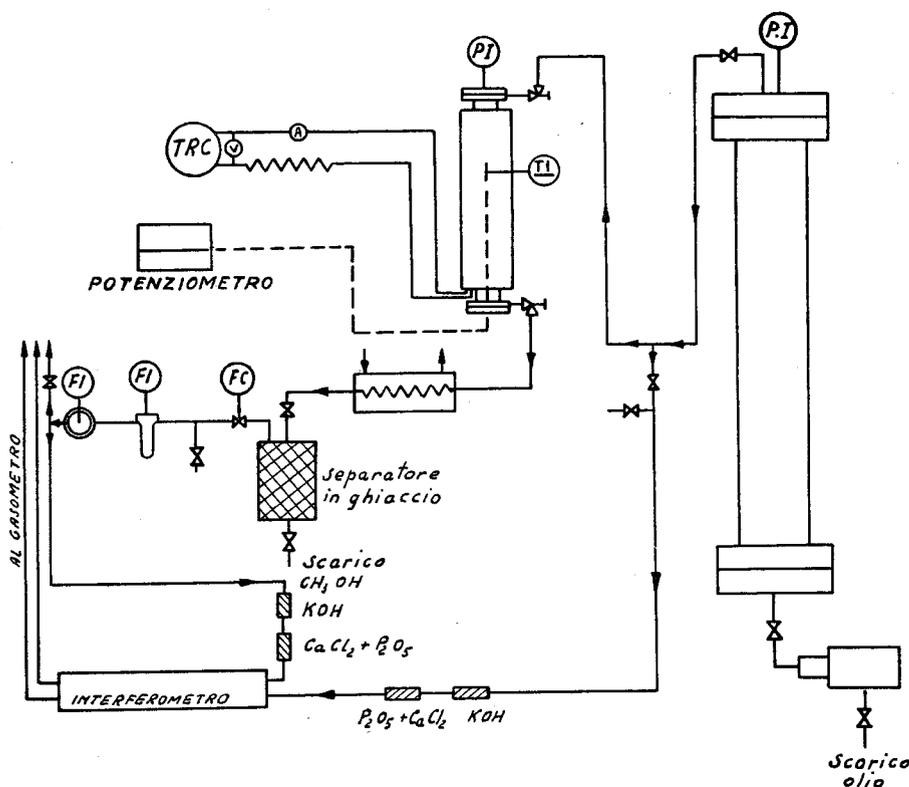


Fig. 1 - Schema dell'apparecchiatura usata.

con la temperatura secondo una curva attendibile, si potrà ritenere che l'ipotesi cinetica corrispondente sia applicabile per lo studio cinetico del processo.

Prima di esporre il metodo di calcolo usato e riferire i nostri risultati, desideriamo descrivere i metodi usati per determinare, in modo accurato e riproducibile, i valori sperimentali della velocità di reazione.

PARTE SPERIMENTALE

a) Apparecchiatura di reazione.

L'apparecchiatura montata per effettuare il nostro studio è riportata nello schema della fig. 1 e consta di:

un serbatoio capace di resistere fino a 500 at, avente un volume interno libero di 25 litri;

un reattore costituito da una colonna di acciaio al nichel cromo molibdeno, di dimensioni in mm riportate nella fig. 2.

L'alimentazione del reattore viene effettuata dall'alto. La testata inferiore porta una guaina nella quale può scorrere una termocoppia. Il riscaldamento del reattore è effettuato dall'esterno, mediante resistenze elettriche, più addensate in corrispondenza delle estremità del reattore, in modo da ottenere nell'interno del reattore stesso un lungo tratto di temperatura costante nella zona centrale. Lo spessore notevole della parete del reattore, rispetto al diametro interno, contribuisce a regolarizzare la temperatura.

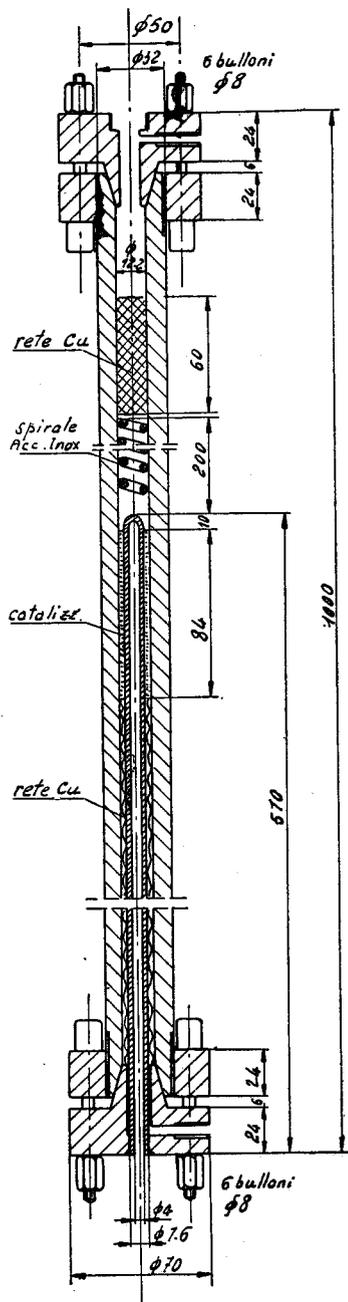


Fig. 2 - Reattore.

Lo spazio anulare compreso tra la parte interna del reattore e la guaina della termocoppia, contenente il catalizzatore, ha uno spessore di 2,3 mm. Esso è stato previsto in modo che, tenuto conto del calore svolto dalla reazione e dei coefficienti di trasmissione termica, si potesse contenere entro 1°C il salto termico occorrente per trasmettere il calore svolto nella reazione stessa dal gas alla parete;

un refrigerante ad acqua per alta pressione;
un separatore per alta pressione.

b) Apparecchiature di controllo e di misura e metodi analitici usati.

1) TEMPERATURA.

La temperatura del reattore viene regolata con termoregolatore potenziometrico, collegato ad una termocoppia ferro-costantina, posta a contatto della parete esterna del tubo di forza.

La misura delle temperature nel reattore è stata effettuata mediante termocoppia Cromel-Alumel, tarata con curve di solidificazione di metalli puri, e collegata ad un potenziometro. In queste condizioni la precisione di valutazione della temperatura è di $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

2) PORTATE.

La misura dei litri/ora fluenti veniva effettuata mediante flussimetro tarato e contatore ad acqua. I gas venivano infine raccolti in un gasometro graduato della capacità di 220 litri. Con tale apparecchiatura l'errore che si poteva commettere nella valutazione dei litri/ora entrati nel reattore era entro 1%.

3) PRESSIONI.

Le pressioni erano determinate mediante manometri ripetutamente tarati durante il corso delle prove.

c) Reattivi usati.

L'idrogeno usato nelle prove di sintesi era idrogeno elettrolitico al 99,8%. L'ossido di carbonio, ottenuto da anidride carbonica e carbone di legna (preriscaldato e degasato) a temperatura tra 900 e 1000°C, veniva depurato dall'anidride carbonica e dall'ossigeno eventualmente presente per assorbimento a 400 at in autoclave a scosse, con soluzioni fortemente alcaline di pirogallolo. L'ossido di carbonio così depurato aveva un titolo superiore al 99%.

E' stato usato il catalizzatore QFN₄ Montecatini, a base di ossido di zinco, attivato con ossido di cromo. Tale catalizzatore è stato ridotto in granuli di dimensioni tali da essere compresi tra stacci aventi maglie di 0,6 e 0,9 mm di luce.

d) Modo di condurre le prove.

La miscela di gas veniva raccolta nella colonna da 25 litri, ad una pressione uguale a quella alla quale si volevano effettuare le prove di sintesi, ed accuratamente analizzata. Da tale colonna i gas vengono inviati nel reattore in modo continuo, a velocità spaziale costante, e pressione costante spostando il gas mediante iniezione di olio al basso della colonna (vedi fig. 1) con una pompa a portata regolabile.

Il catalizzatore è sostenuto nell'interno del reattore da una rete di rame, e viene ad avere una disposizione anu-

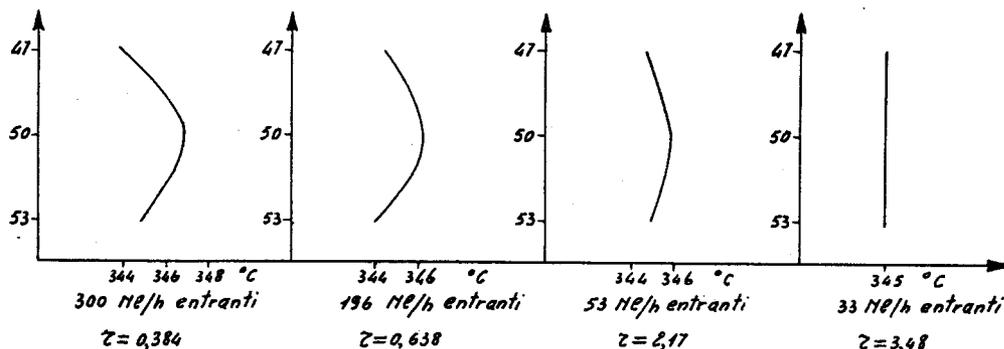


Fig. 3 - Temperature stazionarie registrate durante la reazione lungo tutto lo spazio catalitico al variare delle velocità spaziali, espresse in fattori tempo, per miscele $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 10$, per pressione totale di 220 At.

Le ordinate rappresentano le distanze in cm della zona occupata dal catalizzatore dalla testata del reattore.

4) ANALISI DEI GAS.

I gas venivano analizzati mediante interferometro Zeiss, per confronto tra gas di alimentazione e gas uscenti dal reattore, dopo condensazione completa del metanolo, depurazione dalle eventuali impurezze di CO_2 e dimetiletere ed essiccamento dei gas con idrato potassico, cloruro di calcio e anidride fosforica.

Effettuata una accurata taratura con miscele a titolo noto di ossido di carbonio e idrogeno, la precisione ottenuta era dell'ordine di $\pm 0,1\%$ riferito alla quantità di ossido di carbonio presente.

5) ANALISI DEL PRODOTTO DI REAZIONE.

Sul metanolo grezzo prodotto abbiamo compiuto le seguenti determinazioni per stabilirne il grado di purezza:

Peso specifico.

Acidità libera per titolazione con NaOH N/10 in presenza di fenolfaleina.

Contenuto in esteri per saponificazione a freddo con NaOH N/10 e titolazione dell'eccesso di soda con HCl N/10.

Aldeidi e chetoni per reazione con eccesso di cloridrato di idrossilamina N/2 e titolazione con NaOH N/2 dell'acido cloridrico liberato, in presenza di blu di bromofenolo.

lare tra guaina della termocoppia e parete del tubo di forza. Sono stati usati 6 cm³ di catalizzatore pari a 5,15 g. Lo spazio catalitico aveva pertanto un'altezza di 84 mm, tale da essere compresa nella zona di temperatura costante del reattore. Tale zona è stata individuata costruendo un diagramma temperatura-altezza reattore operando con reattore privo di catalizzatore, e con circolazione di gas inerte dall'alto verso il basso. La guaina portapinzina sporgeva superiormente al catalizzatore di soli 10 mm in modo da ridurre le dispersioni termiche che avrebbero potuto falsare le misure di temperatura.

Essendo la sintesi del metanolo una reazione fortemente esotermica, l'andamento delle temperature lungo il catalizzatore durante la reazione dipende dalla produzione di metanolo. Perciò, a temperature relativamente basse, o con non elevate velocità spaziali, è possibile avere temperature rigorosamente costanti lungo tutto il catalizzatore. Solo nel caso di elevate produzioni lo svolgimento di calore era tale da fare sì che le temperature variassero fino ad un massimo di 4°C lungo il catalizzatore. In questi casi si è valutata una temperatura media, con un criterio affine al metodo di valutazione dei volumi equivalenti (12). A titolo di esempio riportiamo nella fig. 3 alcune curve che danno l'andamento della temperatura lungo il

catalizzatore al variare della velocità spaziale e della produzione.

All'uscita della colonna di reazione i gas passano nel refrigerante ad acqua, poi nel condensatore. Qui si raccoglie il metanolo formato mentre i gas residui vengono fatti espandere a pressione atmosferica, attraverso una valvola a spillo. Dalla conoscenza dei litri/ora uscenti e dalla trasformazione avvenuta viene calcolato il numero di Ni/h entrati nel reattore.

La trasformazione dell'ossido di carbonio e dell'idrogeno poteva essere seguita misurando il metanolo prodotto o le variazioni di composizione della miscela gassosa. Si è constatato che la determinazione per pesata del metanolo prodotto in un certo tempo non risultava sufficientemente esatta per i nostri scopi a causa delle perdite di vapori di metanolo, asportati dai gas sciolti, durante l'espansione da alta a bassa pressione. Inoltre per avere dati riproducibili era necessario mantenere perfettamente costanti per lungo tempo la pressione, la temperatura e la velocità spaziale, cosa non possibile nel caso che venisse effettuato lo scarico intermittente del metanolo prodotto.

E' risultato preferibile riferirsi, nella valutazione della conversione, alle determinazioni della variazione di composizione della miscela gassosa, misura che poteva essere effettuata rapidamente ed in modo continuo. A tale scopo ci si è basati sulla determinazione del rapporto CO/H_2 nei gas entranti ed uscenti dal reattore, e per rendere possibile la valutazione del grado di conversione in funzione delle variazioni di tale rapporto, si sono effettuate le prove con rapporti CO/H_2 diversi da quelli stechiometrici.

Era importante accertare che nella sintesi non vi fosse formazione, per reazioni secondarie, di prodotti gassosi non facilmente separabili, quali il metano, e tali che, giungendo all'interferometro, falsassero il risultato analitico. Pertanto i dati analitici dell'interferometro sono stati controllati mediante accurate analisi di gas per assorbimento.

Su un campione medio di metanolo prodotto nelle nostre prove, abbiamo compiuto le analisi precedentemente descritte. I risultati di queste determinazioni sono:

Peso specifico $15^{\circ}/4^{\circ}C$ 0,7968 corrispondente al 99,6% di CH_3OH

Acidità libera: assente
Esteri espressi come acetati di metile: 0,14 g/litro
Aldeidi e chetoni espressi come acetone: 0,02 g/litro (*)

e) Riproducibilità dei dati sperimentali.

Il catalizzatore veniva posto nel reattore e si verificava la sua regolare distribuzione controllando che l'altezza occupata nello spazio catalitico fosse quella prevedibile in base al volume corrispondente ad un regolare assestamento. In queste condizioni si è ottenuta la riproducibilità dei dati sperimentali. Allo scopo di stabilizzarne l'attività il catalizzatore è stato mantenuto inizialmente ad una temperatura ($420^{\circ}C$) più alta di quelle impiegate nelle prove successive, in atmosfera di idrogeno per una durata di 100 ore. Durante le nostre prove protrattesi su uno stesso campione di catalizzatore per mesi, abbiamo verificato periodicamente l'attività del catalizzatore, che è risultata costante per tutta la durata delle prove, entro i limiti dell'errore sperimentale.

f) Prove effettuate e risultati sperimentali ottenuti.

Dopo aver compiuto alcune prove orientative, sono state effettuate delle serie di prove a 4 diverse pressioni totali, 4 diverse composizioni dei gas di alimentazione, di-

(*) Le impurezze del metanolo, dovute a composti carbonilici, vengono per consuetudine espresse in acetone, sebbene siano costituite principalmente da aldeidi e loro acetali. Dati non ancora pubblicati sulle analisi effettuate con l'ausilio della spettrografia infrarossa eseguite da uno degli Autori in collaborazione con MANTICA e PERALDO hanno rilevato nel metanolo prodotto per sintesi presenza di aldeidi formica, acetica, propionica e isobutirrica.

verse velocità spaziali e diverse temperature comprese tra $325^{\circ}C$ e $400^{\circ}C$.

g) Isoterme di reazione.

In ogni serie di prove di sintesi, effettuate a valori costanti della pressione totale, della composizione della miscela entrante e della temperatura, si è determinato come varia il grado di conversione col variare del tempo di contatto.

Poichè il tempo di contatto (come pure la velocità spaziale) non si mantiene costante nelle zone successive del reattore, a causa della contrazione di volume della miscela gassosa per effetto della reazione stessa, si è preferito, secondo i metodi attualmente usati negli Stati Uniti, esprimere il grado di conversione in funzione di un fattore tempo riferito alla massa e non al volume dei reattivi e del catalizzatore.

Nelle tabelle seguenti il fattore tempo è espresso in grammi di catalizzatore per moli gassose di alimentazione per ora.

La forma delle isoterme di reazione appare caratteristica dalle figure 4, 5, 6, 7, 8 in cui sono rappresentate alcune di esse. Da queste figure si vede in modo evidente che, come era prevedibile, le isoterme a più alte temperature presentano una maggiore pendenza iniziale, ma si appiattiscono rapidamente, tendendo a raggiungere il valore di equilibrio dopo un breve tempo di contatto. Le isoterme a più basse temperature hanno una velocità iniziale minore, un andamento iniziale quasi rettilineo ma, con l'aumentare del tempo di contatto, consentono di raggiungere trasformazioni più elevate di quelle che si ottengono alle alte temperature. Ne consegue che le isoterme a bassa temperatura intersecano in corrispondenza di un certo tempo di contatto quelle a più alte temperature.

Nei casi in cui le isoterme raggiungono praticamente l'equilibrio, ossia qualora non si osservi un ulteriore au-

TABELLA I

Composizione dei gas di alimentazione: $CO = 4,9\%$,
 $H_2 = 95,1\%$.
Pressione 220 atmosfere.

| Temperatura $^{\circ}C$ | Fattore tempo secondi | $CO\%$ nei gas uscenti dal reattore (*) | Moli CH_3OH mole aliment. 10^2 |
|----------------------------|--------------------------|---|---------------------------------------|
| 325 | 0,67 | 3,72 | 1,32 |
| 325 | 1,06 | 3,23 | 1,85 |
| 325 | 1,37 | 2,91 | 2,17 |
| 325 | 1,87 | 2,48 | 2,60 |
| 343 | 0,53 | 3,37 | 1,70 |
| 343 | 0,98 | 2,83 | 2,25 |
| 343 | 1,31 | 2,43 | 2,65 |
| 343 | 1,73 | 2,07 | 3,02 |
| 363 | 0,45 | 2,86 | 2,22 |
| 363 | 0,98 | 2,08 | 3,00 |
| 363 | 1,46 | 1,93 | 3,16 |
| 363 | 1,76 | 2,84 | 3,25 |
| 381 | 0,42 | 2,78 | 2,30 |
| 381 | 0,57 | 2,53 | 2,55 |
| 381 | 0,96 | 2,23 | 2,85 |
| 381 | 1,80 | 2,21 | 2,87 |
| 393 | 0,28 | 2,97 | 2,12 |
| 393 | 0,37 | 2,81 | 2,27 |
| 393 | 0,49 | 2,73 | 2,35 |
| 393 | 0,96 | 2,63 | 2,45 |
| 393 | 1,60 | 2,63 | 2,45 |

(*) Dopo condensazione completa del metanolo.

TABELLA 2
Composizione gas di alimentazione: $CO=9,1\%$,
 $H_2 = 90,9\%$.
Pressione 220 atmosfere.

| Temperatura °C | Fattore tempo secondi | CO % nei gas uscenti dal reattore (*) | Moli CH_3OH 10 ² mole aliment. |
|----------------|-----------------------|---------------------------------------|---|
| 322,5 | 0,38 | 8,18 | 1,12 |
| 322,5 | 0,80 | 7,64 | 1,85 |
| 322,5 | 1,22 | 7,14 | 2,50 |
| 322,5 | 1,74 | 6,49 | 3,25 |
| 334 | 0,48 | 7,80 | 1,70 |
| 334 | 0,78 | 7,18 | 2,45 |
| 334 | 1,38 | 6,26 | 3,50 |
| 334 | 1,67 | 5,85 | 3,95 |
| 345 | 0,38 | 7,71 | 1,82 |
| 345 | 0,63 | 7,10 | 2,55 |
| 345 | 1,48 | 5,54 | 4,27 |
| 345 | 1,79 | 5,10 | 4,73 |
| 359 | 0,38 | 7,14 | 2,50 |
| 359 | 0,66 | 6,26 | 3,50 |
| 359 | 1,11 | 5,29 | 4,53 |
| 359 | 1,71 | 4,55 | 5,27 |
| 375,5 | 0,38 | 6,66 | 3,07 |
| 375,5 | 0,55 | 5,75 | 4,06 |
| 375,5 | 1,09 | 5,08 | 4,74 |
| 375,5 | 1,67 | 4,76 | 5,07 |
| 387 | 0,35 | 6,55 | 3,18 |
| 387 | 0,78 | 5,66 | 4,15 |
| 387 | 1,26 | 5,37 | 4,45 |
| 387 | 1,76 | 5,32 | 4,50 |
| 397 | 0,35 | 6,49 | 3,25 |
| 397 | 0,65 | 6,02 | 3,77 |
| 397 | 1,00 | 5,90 | 3,90 |

(*) Dopo condensazione completa del metanolo.

TABELLA 3
Composizione gas di alimentazione: $CO = 9,1\%$,
 $H_2 = 90,9\%$.
Pressione 300 atmosfere.

| Temperatura °C | Fattore tempo secondi | CO % nei gas uscenti dal reattore (*) | Moli CH_3OH 10 ² mole aliment. |
|----------------|-----------------------|---------------------------------------|---|
| 320 | 0,59 | 7,75 | 1,75 |
| 320 | 0,92 | 7,18 | 2,45 |
| 320 | 1,61 | 6,22 | 3,55 |
| 329 | 0,55 | 6,56 | 2,00 |
| 329 | 1,00 | 6,62 | 3,10 |
| 329 | 1,43 | 5,83 | 3,97 |
| 342 | 0,51 | 6,75 | 2,95 |
| 342 | 0,86 | 5,61 | 4,20 |
| 342 | 1,38 | 4,62 | 5,20 |
| 361 | 0,32 | 6,71 | 3,00 |
| 361 | 0,50 | 5,51 | 4,15 |
| 361 | 0,98 | 4,20 | 5,60 |
| 361 | 1,54 | 3,50 | 6,25 |
| 377 | 0,35 | 6,03 | 3,75 |
| 377 | 0,59 | 5,07 | 4,75 |
| 377 | 0,95 | 4,51 | 5,30 |
| 377 | 1,42 | 4,20 | 5,60 |

(*) Dopo condensazione completa del metanolo.

TABELLA 4
Composizione gas di alimentazione: $CO = 9,1\%$,
 $H_2 = 90,9\%$.
Pressione 150 atmosfere.

| Temperatura °C | Fattore tempo secondi | CO % nei gas uscenti dal reattore (*) | Moli CH_3OH 10 ² mole aliment. |
|----------------|-----------------------|---------------------------------------|---|
| 373,5 | 0,30 | 8,04 | 1,40 |
| 373,5 | 0,53 | 7,48 | 2,10 |
| 373,5 | 0,81 | 7,10 | 2,55 |
| 373,5 | 1,62 | 6,84 | 2,85 |
| 385 | 0,40 | 8,10 | 1,30 |
| 385 | 0,45 | 7,64 | 1,90 |
| 385 | 1,07 | 7,40 | 2,20 |
| 385 | 1,68 | 7,26 | 2,35 |
| 399 | 0,37 | 7,92 | 1,55 |
| 399 | 0,61 | 7,86 | 1,62 |
| 399 | 1,41 | 7,86 | 1,62 |

(*) Dopo condensazione completa del metanolo.

TABELLA 5
Composizione gas di alimentazione: $CO = 16\%$,
 $H_2 = 84\%$.
Pressione 200 atmosfere.

| Temperatura °C | Fattore tempo secondi | CO % nei gas uscenti dal reattore (*) | Moli CH_3OH 10 ² mole aliment. |
|----------------|-----------------------|---------------------------------------|---|
| 334 | 0,66 | 14,71 | 2,30 |
| 334 | 0,88 | 14,32 | 2,95 |
| 334 | 1,50 | 13,50 | 4,20 |
| 353 | 0,42 | 14,75 | 2,25 |
| 353 | 0,61 | 14,25 | 3,07 |
| 353 | 1,28 | 12,92 | 5,00 |
| 353 | 1,44 | 12,70 | 5,30 |
| 325 | 0,50 | 15,24 | 1,40 |
| 325 | 0,88 | 14,74 | 2,25 |
| 325 | 1,16 | 14,40 | 2,80 |
| 325 | 1,45 | 14,13 | 3,25 |
| 363 | 0,52 | 14,30 | 3,40 |
| 363 | 0,61 | 13,80 | 3,75 |
| 363 | 1,24 | 12,66 | 5,35 |
| 363 | 1,60 | 12,20 | 6,00 |

(*) Dopo condensazione completa del metanolo.

mento della concentrazione del metanolo al crescere del fattore tempo oltre un certo limite, si è calcolata la costante di equilibrio corrispondente. Le pressioni parziali dei componenti all'equilibrio (dedotte dalla conversione trovata) sono state moltiplicate per i rispettivi coefficienti di attività f calcolati in base ai diagrammi di NEWTON (13). E' stato possibile calcolare i valori di:

$$K_{eq} = \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{f_{CO} p_{CO} f_{H_2}^2 p_{H_2}^2}$$

a diverse temperature. Questi si sono dimostrati in perfetto accordo con quelli calcolati in base ai valori noti di $\Delta F^0_{CH_3OH}$ (14) e di ΔF^0_{CO} (15), come risulta dal diagramma riportato in fig. 9. L'accordo trovato prova l'esattezza delle nostre misure di temperatura e del metodo di analisi adottato.

h) Isocrone di reazione.

Riportando in diagramma le conversioni che si ottengono in funzione delle temperature, a parità di fattore tempo, pressione e composizione del gas di alimentazione, si ottengono le curve indicate nelle figure 10-11-12-13, che si possono definire come isocrone di reazione.

E' bene precisare che le nostre isocrone di reazione non

pressioni parziali dei gas di alimentazione per ciascuna delle seguenti temperature: 325 °C, 330 °C, 340 °C, 350 °C, 360 °C, 370 °C, 380 °C, 390 °C.

Ciascuna delle 24 isoterme così ottenute è stata derivata graficamente, e dalla curva derivata, si è avuto, per ogni serie di prove, l'andamento della velocità di reazione r in funzione del fattore tempo, alle diverse temperature.

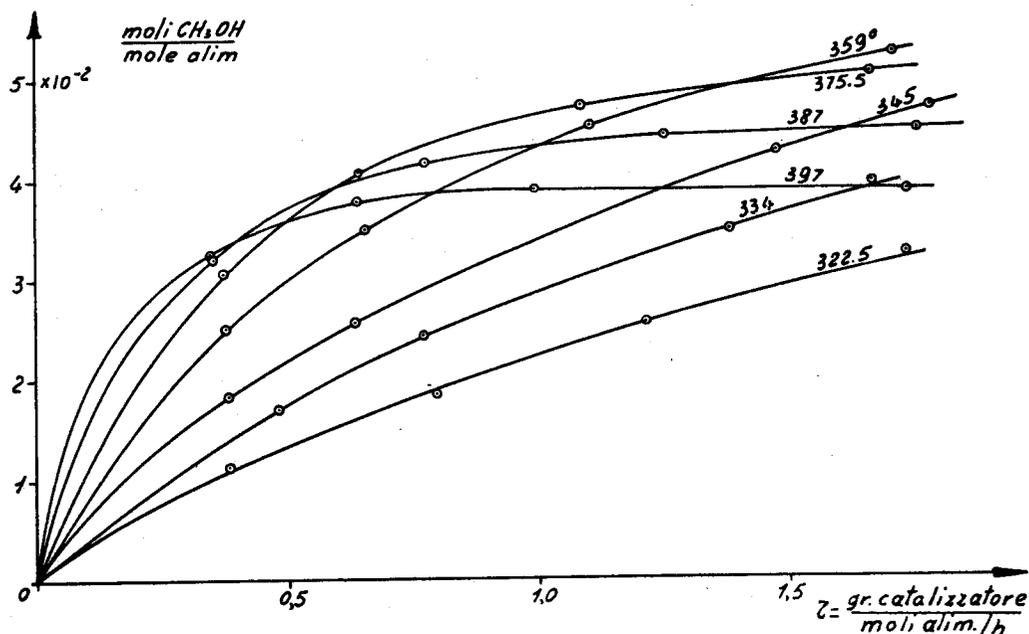


Fig. 4 - Isoterme di reazione. Gas di alimentazione CO = 9,1%; H₂ = 90,9%. Pressione 220 at.

indicano le trasformazioni ad uguali tempi di contatto, ma le trasformazioni che si hanno ad uguali rapporti tra massa di catalizzatore e moli di gas entranti nell'unità di tempo. Tali rapporti hanno le dimensioni di un tempo ma non indicano il vero tempo di permanenza dei gas nello spazio catalitico, poichè quest'ultimo dipende dalla densità del gas che varia in funzione della temperatura, della pressione e del grado di conversione.

Le isocrone di reazione presentano evidentemente un massimo in corrispondenza di una certa temperatura e tendono asintoticamente a zero sia spostandosi verso le alte che verso le basse temperature. Ciò è dovuto all'influenza di fattori di equilibrio nel primo caso e di fattori cinetici nel secondo.

i) Elaborazione dei dati ottenuti.

In base alle isocrone riportate nelle figure 10-11-12-13, sono state costruite tre isoterme corrispondenti a diverse

A titolo di esempio viene riportata in fig. 14 una isoterma di reazione e la derivata corrispondente.

Interpretazione cinetica dei dati sperimentali.

a) Ricerca dello stadio intermedio che determina la velocità del processo complessivo.

1) IPOTESI DI REAZIONE BIMOLECOLARE.

Abbiamo iniziato l'esame dei possibili meccanismi di reazione considerando dapprima l'ipotesi formulata in precedenti lavori, che la reazione avvenga in due stadi successivi:

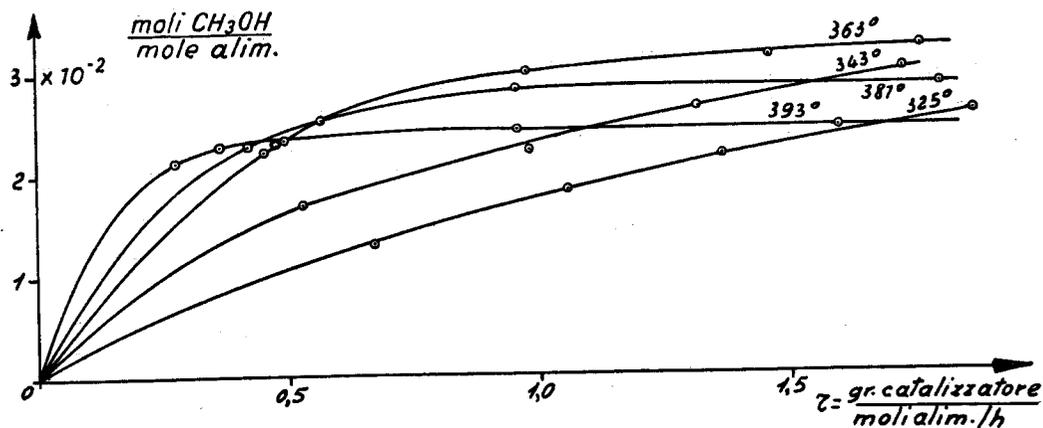
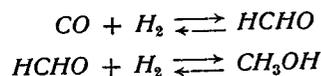


Fig. 5 - Isoterme di reazione. Gas di alimentazione CO = 4,9%; H₂ = 95,1%. Pressione 220 at.

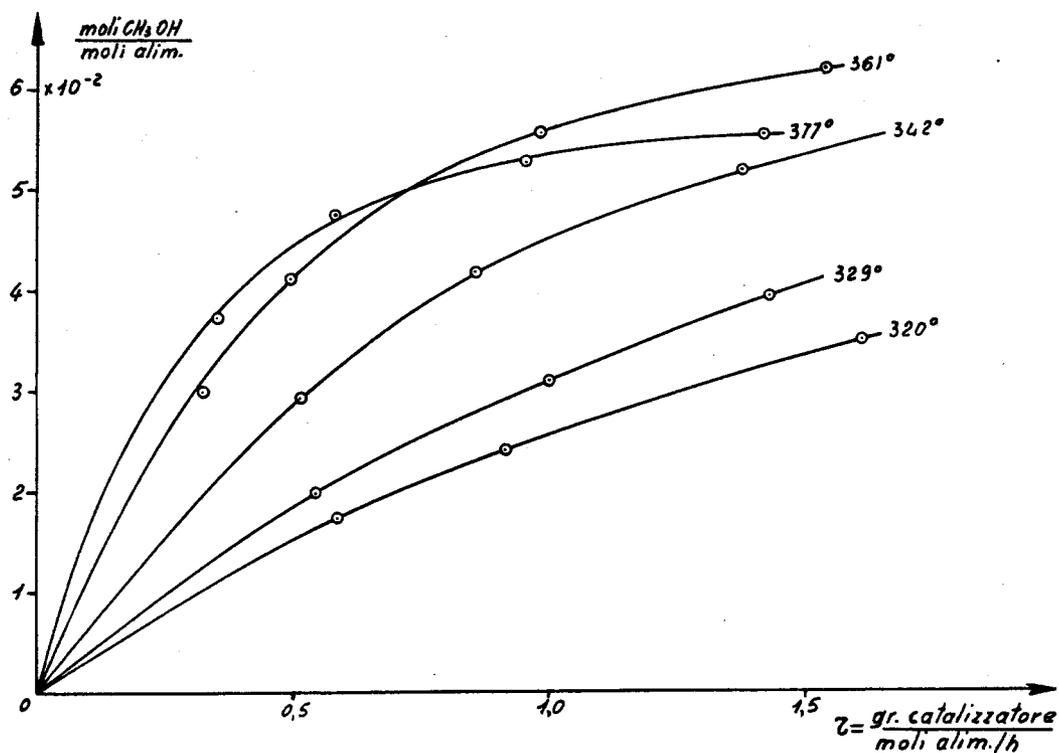


Fig. 6 - Isotherme di reazione. Gas di alimentazione $CO = 9,1\%$; $H_2 = 90,9\%$. Pressione 300 at.

Con tale ipotesi possono risultare determinanti alcuni stadi intermedi come è indicato nella tabella 6.

Nel caso che risulti determinante lo stadio a) l'espressione della velocità è data dalla:

TABELLA 6

| Meccanismo supposto | Stadio determinante la velocità di reazione |
|-----------------------|---|
| $CO + H_2 = HCHO$ | a) $CO^* + H_2^* \rightleftharpoons HCHO^* + L$ |
| | b) $HCHO^* + H_2^* \rightleftharpoons CH_3OH^* + L$ |
| $HCHO + H_2 = CH_3OH$ | c) $CO + L \rightleftharpoons CO^*$ |
| | d) $H_2 + L \rightleftharpoons H_2^*$ |
| | e) $CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH^* + L$ |
| | f) $CO + H_2 \rightleftharpoons HCHO$ |
| | g) $HCHO + H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$ |

$$r = \frac{f_{CO} p_{CO} f_{H_2} p_{H_2} - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{f_{H_2} p_{H_2} K_{eq}}}{\left[A + B f_{CO} p_{CO} + C f_{H_2} p_{H_2} + D \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{f_{H_2} p_{H_2}} + E f_{CH_3OH} p_{CH_3OH} \right]^2} \quad (20)$$

Poichè al tempo zero risulta nulla la concentrazione del metanolo presente e la velocità di reazione inversa, avremo $r = r_0$, $p_{CH_3OH} = 0$ e:

$$A + B f_{CO} p_{CO} + C f_{H_2} p_{H_2} = \sqrt{\frac{f_{CO} p_{CO} f_{H_2} p_{H_2}}{r_0}}$$

In tal modo noti per ogni temperatura tre valori di r_0 (dati dall'inclinazione della tangente all'origine del-

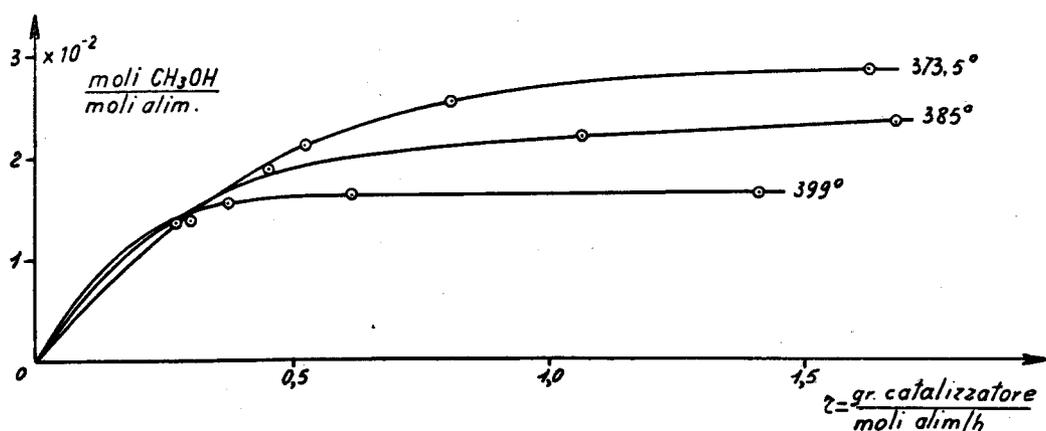


Fig. 7 - Isotherme di reazione. Gas di alimentazione $CO = 9,1\%$; $H_2 = 90,9\%$. Pressione 150 at.

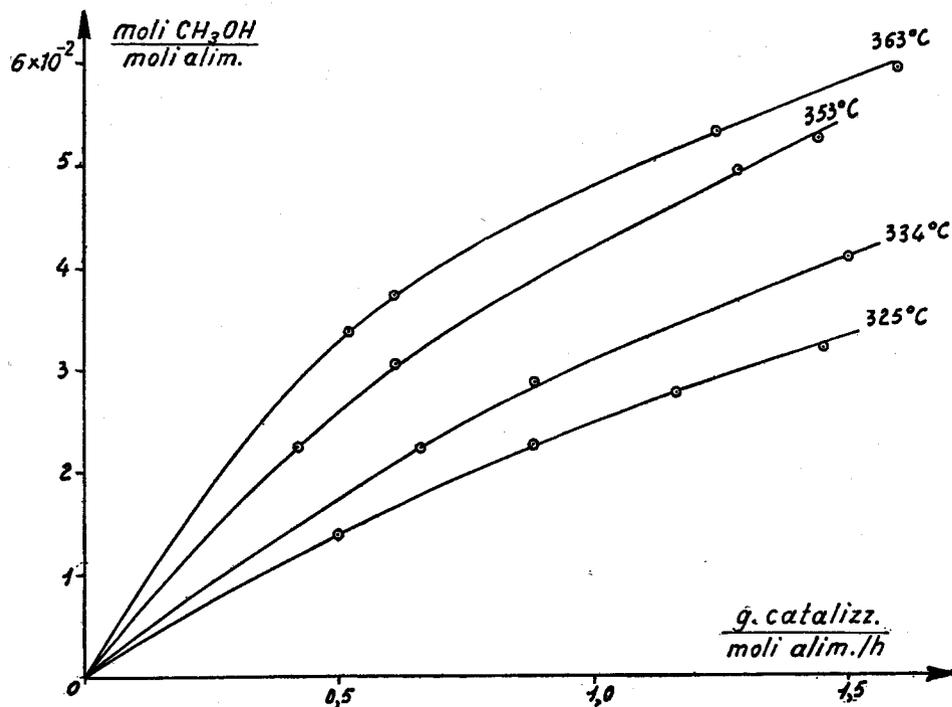


Fig. 8 - Isoterme di reazione. Gas di alimentazione $\text{CO} = 16\%$; $\text{H}_2 = 84\%$. Pressione 200 at.

le isoterme di reazione) corrispondenti a valori diversi delle pressioni parziali dei gas di alimentazione, sarà possibile determinare le tre grandezze A , B , C . I valori delle grandezze D ed E saranno determinabili applicando l'espressione della velocità a diversi fattori tempo delle nostre isoterme. In tal modo abbiamo trovato per la grandezza C valori positivi a 325°C , 330°C e 340°C mentre si avevano valori negativi per temperature superiori. Inoltre il valore di D che do-

rebbe essere indipendente dal fattore tempo, variava fortemente per ogni isoterma, al variare di questo. Lo stadio studiato non può pertanto essere considerato come determinante la velocità del processo complessivo.

Abbiamo allora esaminato l'ipotesi che lo stadio b) risultasse cinematicamente più lento.

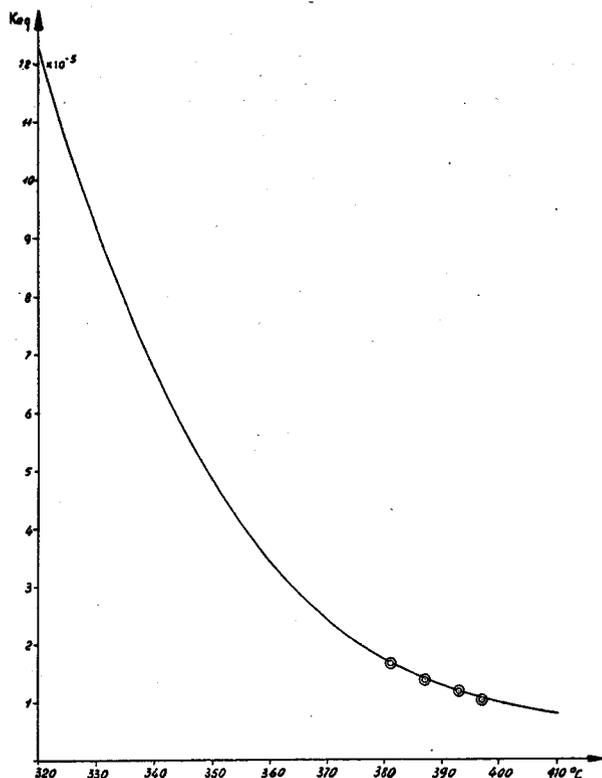


Fig. 9 - Valori della costante di equilibrio alle diverse temperature. La curva continua si riferisce ai valori calcolati termodinamicamente. I punti sono sperimentali.

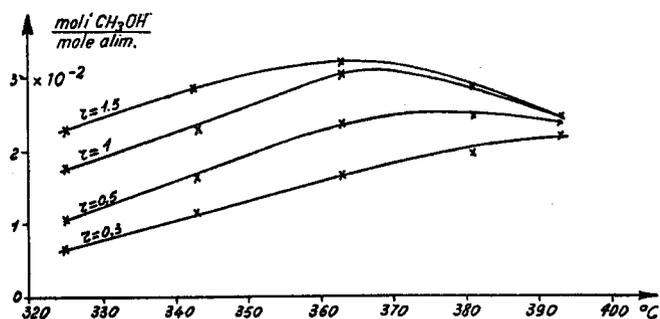


Fig. 10 - Isocrone di reazione. Gas di alimentazione $\text{CO} = 4,9\%$; $\text{H}_2 = 95,1\%$. Pressione 220 at.

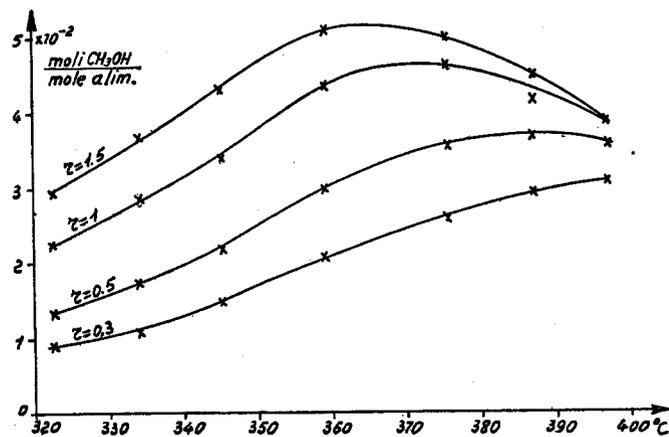


Fig. 11 - Isocrone di reazione. Gas di alimentazione $\text{CO} = 9,1\%$; $\text{H}_2 = 90,9\%$. Pressione 220 at.

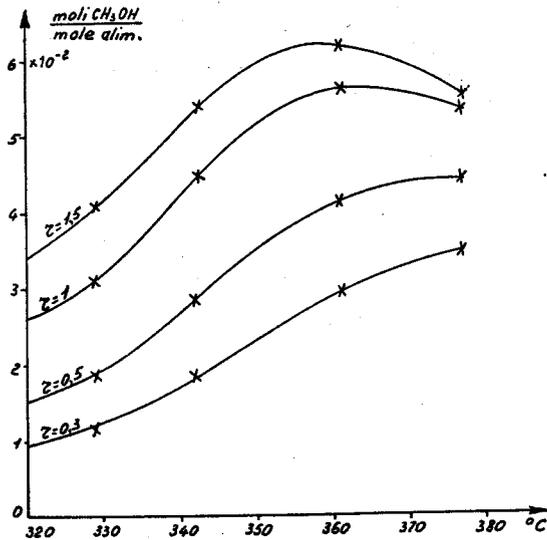


Fig. 12 - Isocrone di reazione. Gas di alimentazione $CO = 9,1\%$; $H_2 = 90,9\%$. Pressione 300 at.

In questo caso si ottiene:

$$r = \frac{f_{CO} p_{CO} f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{K_{eq}}}{\left[A + B f_{CO} p_{CO} + C f_{H_2} p_{H_2} + D f_{H_2} p_{H_2} f_{CO} p_{CO} + \right]^2 + E f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}} \quad (21)$$

A tutte le temperature almeno una delle grandezze A , B , C , D , E risultava negativa.

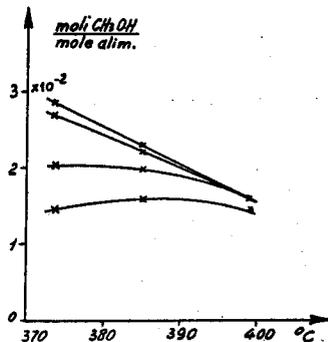


Fig. 13 - Isocrone di reazione. Gas di alimentazione $CO = 9,1\%$; $H_2 = 90,9\%$. Pressione 150 at.

Abbiamo allora esaminato il caso che lo stadio più lento fosse rappresentato dall'adsorbimento o dal deadsorbimento dei componenti.

Se lo stadio intermedio più lento è l'adsorbimento dell'ossido di carbonio la formula della velocità di reazione risulta:

$$r = \frac{f_{CO} p_{CO} - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{K_{eq} f_{H_2}^2 p_{H_2}^2}}{\left[A + B f_{H_2} p_{H_2} + \frac{C f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{f_{H_2}^2 p_{H_2}^2} + \right]^2 + D \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{f_{H_2} p_{H_2}} + E f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}} \quad (22)$$

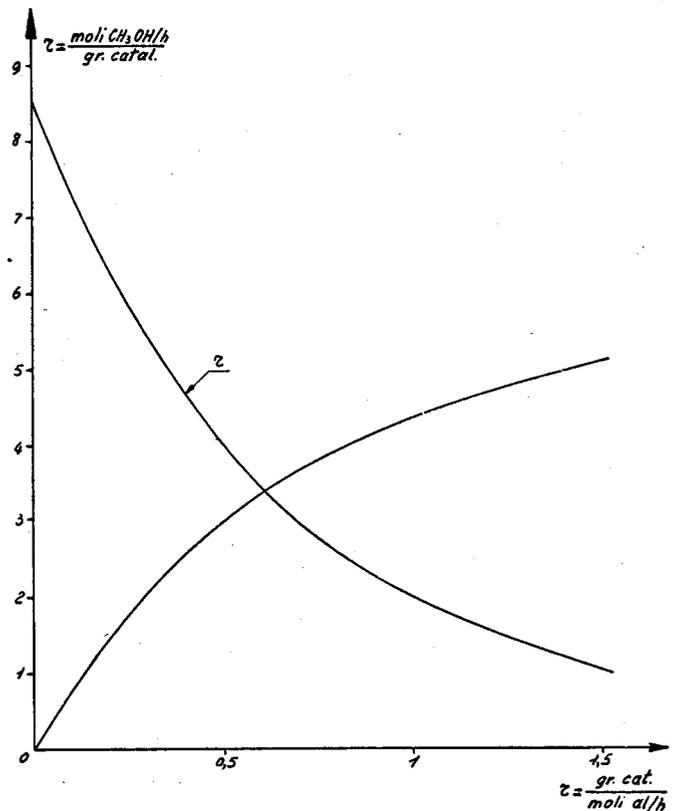


Fig. 14 - Esempio dell'andamento tipico della curva derivata da un'isoterma. La curva convessa rappresenta la isoterma esprimendo le ordinate in $\frac{\text{moli } CH_3OH}{\text{mole alim.}} \cdot 10^{-2}$.

Se lo stadio intermedio più lento è l'adsorbimento dell'idrogeno la formula della velocità di reazione risulta:

$$r = \frac{f_{H_2} p_{H_2} - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{K_{eq} f_{CO} p_{CO} f_{H_2} p_{H_2}}}{\left[A + B f_{CO} p_{CO} + C \sqrt{\frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{f_{CO} p_{CO}}} + \right]^2 + D \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{f_{H_2} p_{H_2}} + E f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}} \quad (23)$$

Se lo stadio intermedio più lento è il deadsorbimento del metanolo, la formula della velocità di reazione risulta:

$$r = \frac{f_{CO} p_{CO} f_{H_2} p_{H_2} - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{K_{eq} f_{H_2} p_{H_2}}}{\left[A + B f_{CO} p_{CO} + C f_{H_2} p_{H_2} + \right]^2 + D f_{CO} p_{CO} f_{H_2} p_{H_2} + E f_{CO} p_{CO} f_{H_2}^2 p_{H_2}^2} \quad (24)$$

Per le formule corrispondenti alle due velocità di adsorbimento almeno uno dei valori di A , B , C , D , E è risultato negativo.

Per la formula corrispondente al deadsorbimento non è stato neppure necessario effettuare un calcolo completo. Calcolato il termine

$$\frac{f_{CO} p_{CO} f_{H_2} p_{H_2} - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{K_{eq} f_{H_2} p_{H_2}}}{r}$$

per diversi valori di r , in base ai dati sperimentali, si ottengono valori fortemente crescenti all'aumentare del fattore tempo. Ma d'altra parte dalla (24) si ha:

$$\frac{f_{CO} p_{CO} f_{H_2} p_{H_2} - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{f_{H_2} p_{H_2} K_{eq}}}{r} = A + B f_{CO} p_{CO} + C f_{H_2} p_{H_2} + D f_{CO} p_{CO} f_{H_2} p_{H_2} + E f_{CO} p_{CO} f_{H_2}^2 p_{H_2}^2$$

ove p_{CO} e p_{H_2} , e quindi tutto il secondo membro della precedente equazione, decrescono al crescere del fattore tempo. Ne consegue perciò che almeno una delle grandezze A, B, C, D, E risulterebbe negativa.

Abbiamo pure esaminato l'ipotesi secondo la quale la reazione avviene in fase omogenea in due stadi successivi.

Nell'ipotesi f), alla quale corrisponde la formazione di formaldeide secondo un processo cineticamente lento, la velocità di reazione è data dalla:

$$r = k_1 \left(f_{CO} p_{CO} f_{H_2} p_{H_2} - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{K_{eq} f_{H_2} p_{H_2}} \right) \quad (25)$$

ove:

k_1 è la costante di velocità diretta della reazione $CO + H_2 \rightleftharpoons HCHO$.

Nell'ipotesi g), alla quale corrisponde la formazione di formaldeide secondo un processo cineticamente rapido e una successiva idrogenazione della formaldeide formata secondo un processo cineticamente lento, la velocità di reazione è data dalla:

$$r = k_2 K_1 \left(f_{CO} p_{CO} f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{K_{eq}} \right) \quad (26)$$

ove:

k_2 = costante di velocità diretta della reazione $HCHO + H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$

K_1 = costante di equilibrio termodinamica della reazione $CO + H_2 \rightleftharpoons HCHO$.

Entrambe queste ultime ipotesi sono da escludere in quanto si hanno valori di k_1 e rispettivamente k_2 , che variano fortemente al variare del fattore tempo e della pressione, mentre dovrebbero essere funzione della sola temperatura.

Si deve perciò concludere che l'ipotesi di reazione bimolecolare non può essere assunta come base per interpretare i dati cinetici sperimentali.

2) IPOTESI DI REAZIONE TRIMOLECOLARE.

Constatato che non si poteva ottenere una espressione accettabile della velocità di reazione partendo dall'ipotesi di due reazioni successive, abbiamo esaminato altri meccanismi che apparivano plausibili, basati sull'ipotesi di una reazione trimolecolare. Questi meccanismi e gli stadi intermedi corrispondenti sono indicati nella seguente tabella 7.

TABELLA 7

| Meccanismo supposto | Stadio determinante la velocità di reazione |
|--|--|
| 1) $CO^* + 2H_2^* \rightleftharpoons CH_3OH^* + 2L$ | a) $CO^* + 2H_2^* \rightleftharpoons CH_3OH^* + 2L$ b) $CO + L \rightleftharpoons CO^*$ c) $H_2 + L \rightleftharpoons H_2^*$ d) $CH_3OH^* \rightleftharpoons CH_3OH + L$ |
| 2) $CO^* + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH^*$ | a) $CO^* + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH^*$ b) $CO + L \rightleftharpoons CO^*$ c) $CH_3OH^* \rightleftharpoons CH_3OH + L$ |
| 3) $CO + 2H_2^* \rightleftharpoons CH_3OH^* + L$ | a) $CO + 2H_2^* \rightleftharpoons CH_3OH^* + L$ b) $H_2 + L \rightleftharpoons H_2^*$ c) $CH_3OH^* \rightleftharpoons CH_3OH + L$ |
| 4) $CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$ | a) $CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$ |

Il meccanismo 1) considera che la reazione avvenga in superficie tra una molecola di CO adsorbita e due molecole di H_2 adsorbite per formare metanolo adsorbito.

Nell'ipotesi 1 a) si ha:

$$r = \frac{f_{CO} p_{CO} f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{K_{eq}}}{(A + B f_{CO} p_{CO} + C f_{H_2} p_{H_2} + D f_{CH_3OH} p_{CH_3OH})^3} \quad (27)$$

Per quest'ultima ipotesi le costanti A, B, C, D sono risultate tutte positive a tutte le temperature e perciò lo stadio corrispondente alla reazione trimolecolare in fase adsorbita può essere preso in considerazione come determinante la velocità del processo complessivo.

Poichè non si può affermare a priori che anche altre ipotesi non possano rendere conto dei dati sperimentali, abbiamo proseguito nell'esame di tutti gli altri stadi elencati in tabella.

Nell'ipotesi 1 b) si ha:

$$r = \frac{f_{CO} p_{CO} - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{K_{eq} f_{H_2}^2 p_{H_2}^2}}{\left[A + B f_{H_2} p_{H_2} + C \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{f_{H_2}^2 p_{H_2}^2} + D f_{CH_3OH} p_{CH_3OH} \right]} \quad (28)$$

Nell'ipotesi 1 c) si ha:

$$r = \frac{f_{H_2} p_{H_2} - \sqrt{\frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{K_{eq} f_{CO} p_{CO}}}}{\left[A + B f_{CO} p_{CO} + C \sqrt{\frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{f_{H_2} p_{H_2}}} + D f_{CH_3OH} p_{CH_3OH} \right]} \quad (29)$$

Nell'ipotesi 1 d) si ha:

$$r = \frac{f_{CO} p_{CO} f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{K_{eq}}}{A + B f_{CO} p_{CO} + C f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 + D f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 f_{CO} p_{CO}} \quad (30)$$

Anche per i casi 1 b), 1 c), 1 d) sono stati trovati valori negativi per almeno una delle grandezze A , B , C , D .

Il meccanismo 2) considera che la reazione avvenga tra una molecola di ossido di carbonio adsorbita e due molecole di idrogeno in fase gassosa per dare una molecola di metanolo adsorbita.

Nell'ipotesi 2 a) si ha:

$$r = \frac{f_{CO} p_{CO} f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{K_{eq}}}{A + B f_{CO} p_{CO} + C f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}} \quad (31)$$

Nell'ipotesi 2 b) si ha:

$$r = \frac{f_{CO} p_{CO} - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{K_{eq} f_{H_2}^2 p_{H_2}^2}}{A + B \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{f_{H_2}^2 p_{H_2}^2} + D f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}} \quad (32)$$

Nell'ipotesi 2 c) si ha:

$$r = \frac{f_{CO} p_{CO} f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{K_{eq}}}{A + B f_{CO} p_{CO} + C f_{CO} p_{CO} f_{H_2}^2 p_{H_2}^2} \quad (33)$$

Tutte le ipotesi corrispondenti a questo meccanismo portano a valori negativi per almeno una delle grandezze A , B , C , D .

Il meccanismo 3) considera che la reazione avvenga tra una molecola di ossido di carbonio in fase gassosa e due molecole di idrogeno adsorbite, per dare una molecola di metanolo adsorbita.

Nell'ipotesi 3 a) si ha:

$$r = \frac{f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 f_{CO} p_{CO} - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{K_{eq}}}{(A + B f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 + C f_{CH_3OH} p_{CH_3OH})^2} \quad (34)$$

Nell'ipotesi 3 b) si ha:

$$r = \frac{f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 - \sqrt{\frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{f_{CO} p_{CO} K_{eq}}}}{A + B \sqrt{\frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{f_{CO} p_{CO}}} + C f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}} \quad (35)$$

Nell'ipotesi 3 c) si ha:

$$r = \frac{f_{CO} p_{CO} f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{K_{eq}}}{A + B f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 + C f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 f_{CO} p_{CO}} \quad (36)$$

Tutte le ipotesi corrispondenti a questo meccanismo portano a valori negativi per almeno una delle grandezze A , B , C , D e perciò debbono essere scartate.

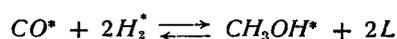
Il meccanismo 4) considera che la reazione avvenga in fase omogenea tra una molecola di ossido di carbonio e due molecole di idrogeno, per dare una molecola di metanolo in fase omogenea.

In tale ipotesi si ha:

$$r = k \left(f_{CO} p_{CO} f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{K_{eq}} \right) \quad (37)$$

Applicando questa formula ai dati sperimentali si ottengono valori della costante di velocità k di reazione, che variano fortemente al variare del fattore tempo e della pressione, mentre dovrebbero essere funzione della sola temperatura. Pertanto anche quest'ultima ipotesi deve essere scartata.

Da quanto esposto risulta che dei 18 stadi esaminati, corrispondenti a 5 meccanismi fondamentali, solo quello corrispondente alla reazione trimolecolare in fase adsorbita (tab. 7 - stadio 1a) può essere preso in considerazione come determinante la velocità del processo complessivo. Tale stadio è rappresentato come segue:



E' da tener presente che altre equazioni basate sull'ipotesi di un diverso meccanismo di adsorbimento, che coinvolgesse un numero di centri attivi, diverso da quello supposto, porterebbero ad equazioni cinetiche equivalenti.

b) Equazione cinetica della sintesi del metanolo.

Come abbiamo visto nel paragrafo precedente, l'unica espressione di velocità che non risulti a priori incompatibile con dati sperimentali è la (27):

$$r = \frac{f_{CO} p_{CO} f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{K_{eq}}}{(A + B f_{CO} p_{CO} + C f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 + D f_{CH_3OH} p_{CH_3OH})^2}$$

ove A , B , C , D sono grandezze positive funzione della temperatura

Per stabilire se l'equazione (27) risulta applicabile entro un certo intervallo di temperature risulta necessario determinare i valori di dette grandezze in funzione della temperatura, in tutto l'intervallo considerato. Per fare ciò, sono teoricamente sufficienti per ogni temperatura quattro valori di r . Si possono allora determinare i valori di A , B , C , D risolvendo un sistema di quattro equazioni.

Il metodo di calcolo da noi usato nella determinazione di A , B , C , D , alle diverse temperature è il seguente:

Come abbiamo già visto, al tempo zero, poichè risulta nulla la pressione parziale del metanolo presente, la determinazione delle tre grandezze A , B , C risulta possibile purchè siano noti tre valori di $r = r_0$ (pendenza all'origine delle isoterme di reazione) alla stessa temperatura e corrispondenti a valori diversi delle pressioni parziali dei gas di alimentazione.

Per la determinazione della D , si è risolta rispetto a D l'equazione (27) per diversi valori di r , dopo aver determinato nel modo descritto A , B , C . Per ogni temperatura è stato determinato il valore di D per quattro punti diversi di tre isoterme corrispondenti a diverse

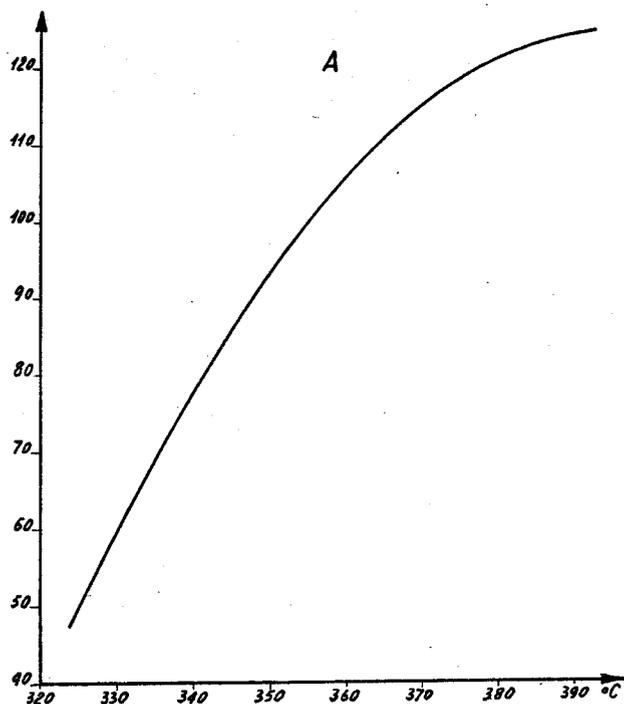


Fig. 15 - Variazione della costante A in funzione della temperatura.

pressioni parziali dei gas di alimentazione. Sono stati così determinati per ogni temperatura 12 valori di D , e come valore definitivo si è assunto il valore medio di questi.

A titolo di esempio riportiamo i valori di D per la temperatura di 360 °C.

| τ | 0,25 | 0,50 | 1,00 | 1,50 |
|--|------|------|------|------|
| CO: 4,9% $P =$ H_2 : 95,1% 220 At | 9,70 | 9,80 | 10,1 | 9,65 |
| CO: 9,1% $P =$ H_2 : 90,9% 220 At | 9,60 | 9,70 | 9,85 | 10,1 |
| CO: 9,1% $P =$ H_2 : 90,9% 300 At | 9,65 | 9,80 | 9,75 | 10,2 |

I valori di D così calcolati per ciascuna temperatura si discostano poco tra di loro e ciò prova la validità del metodo usato per la determinazione delle quattro costanti incognite.

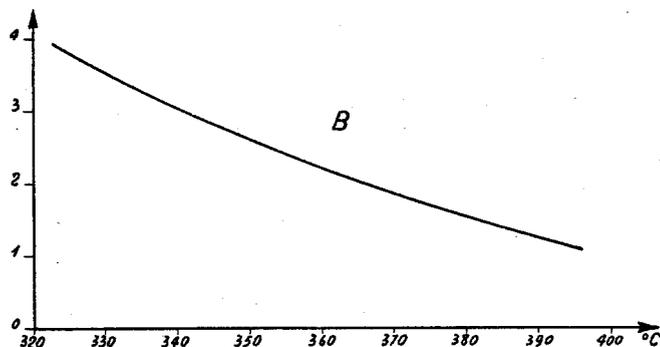


Fig. 16 - Variazione della costante B in funzione della temperatura.

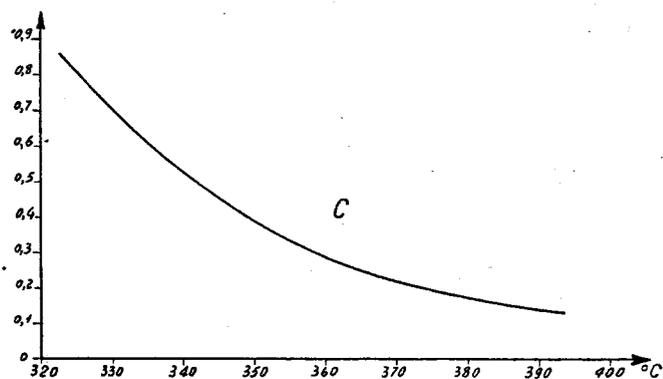


Fig. 17 - Variazione della costante C in funzione della temperatura.

Integrando la formula che dà la velocità di reazione, nel modo che vedremo nel paragrafo seguente, abbiamo determinato per approssimazioni successive i valori più probabili di A , B , C , D che abbiamo applicato nelle verifiche successive. Riportiamo in diagramma nelle figure 15, 16, 17, 18 le curve che danno la variazione delle grandezze A , B , C , D in funzione della temperatura.

c) Verifica della equazione cinetica.

Mediante la (27) è possibile prevedere la velocità di reazione per qualsiasi temperatura, composizione dei gas di alimentazione, pressione, sostituendo in essa i va-

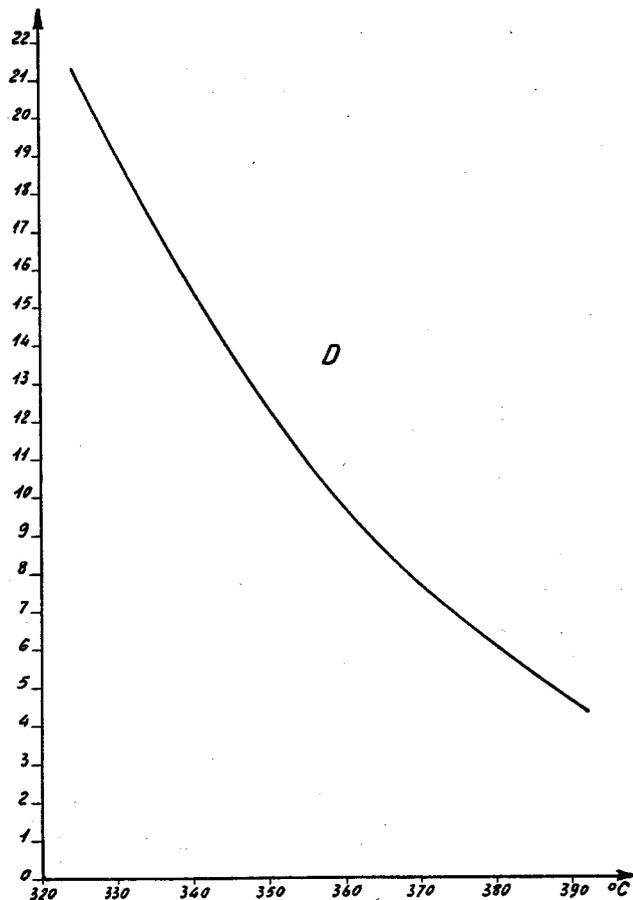


Fig. 18 - Variazione della costante D in funzione della temperatura.

lori di A, B, C, D corrispondenti a ciascuna temperatura. La formula che dà la velocità di reazione r :

$$r = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{W}$$

ove r è determinato dall'equazione (27)

$\frac{dx}{dt}$ = numero di moli prodotte nell'unità di tempo

W = peso di catalizzatore

non viene integrata direttamente per la difficoltà di esprimere le diverse variabili in funzione del tempo. Abbiamo allora usato il metodo di HOUGEN e WATSON per l'integrazione delle equazioni di velocità per reazioni a flusso continuo (18).

Integrando si ottiene:

$$\frac{W}{F} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r} \quad (39)$$

Nel nostro caso si ha:

$$\frac{W}{F} = \int_0^x \frac{(A + Bf_{CO}p_{CO} + Cf_{H_2}p_{H_2} + Df_{CH_3OH}p_{CH_3OH})^3}{f_{CO}p_{CO}f_{H_2}^2p_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH}p_{CH_3OH}}{K_{eq}}} dx \quad (40)$$

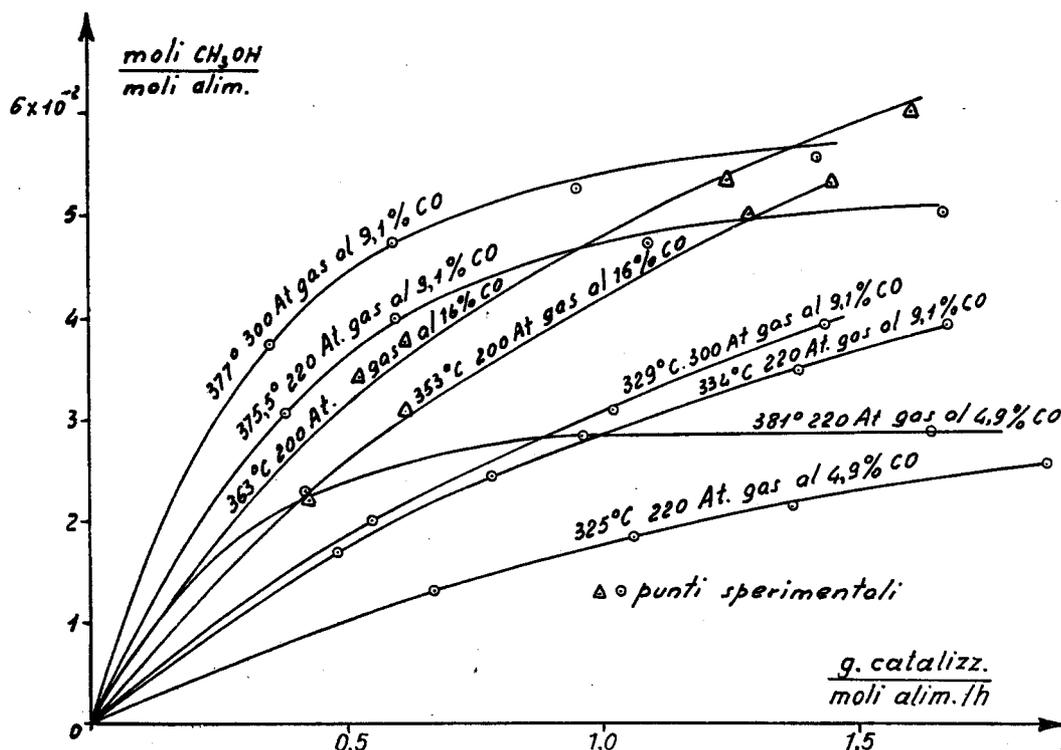


Fig. 19 - Verifica dell'equazione cinetica. Le curve rappresentano le isoterme di reazione calcolate con l'equazione cinetica proposta.

In condizioni stazionarie il numero di moli x_A di un componente A convertite in un tempo t , in un dato volume di reattore, e di conseguenza per un dato peso di catalizzatore, risulta costante. Per un elemento infinitesimo di reattore dV , contenente un elemento infinitesimo di peso di catalizzatore dW , il bilancio ponderale richiede che le moli di A convertite nell'elemento di reattore considerato siano uguali alla diminuzione del numero di moli di A nel gas che attraversa l'elemento stesso; pertanto sarà:

$$rdW = Fdx \quad (38)$$

ove:

r = velocità di reazione, moli di A convertite per unità di tempo e per unità di peso di catalizzatore

W = peso di catalizzatore

F = alimentazione, moli per unità di tempo

x_A = moli di A convertite per mole di alimentazione.

ove:

x = numero di moli di metanolo formate per mole di alimentazione

$p_{CO}, p_{H_2}, p_{CH_3OH}$ sono esprimibili con funzione di x .

Sostituendo per ogni temperatura i valori di A, B, C, D trovati in base ad alcune isoterme, si è confrontato per altre isoterme e per diverse condizioni di pressione, temperatura e di composizione del gas di alimentazione le moli di metanolo sperimentalmente prodotte e quelle calcolate, per mole di alimentazione, in funzione del fattore tempo W/F .

Sono state così costruite delle isoterme teoriche, alcune delle quali sono riportate in fig. 19, confrontandole con i relativi punti sperimentali.

Si può osservare che i dati sperimentali coincidono con quelli calcolati con grande precisione, qualora si operi a basse temperature e con bassi tenori di ossido di

carbonio nei gas di alimentazione, ossia in condizioni nelle quali risulta relativamente piccola la produzione di metanolo e quindi si ha minore quantità di calore svolta per effetto della reazione.

Piccoli scostamenti, inferiori a $0,2 \cdot 10^{-2}$ moli di metanolo per mole di alimentazione (corrispondenti a meno

peratura di uscita dei gas un poco inferiore (circa 2°C) rispetto alla temperatura media del catalizzatore.

d) Costanti di equilibrio dei processi di adsorbimento.

Lo sviluppo dell'impostazione cinetica fatto in questo lavoro è basato sull'ipotesi, confermata dai dati speri-

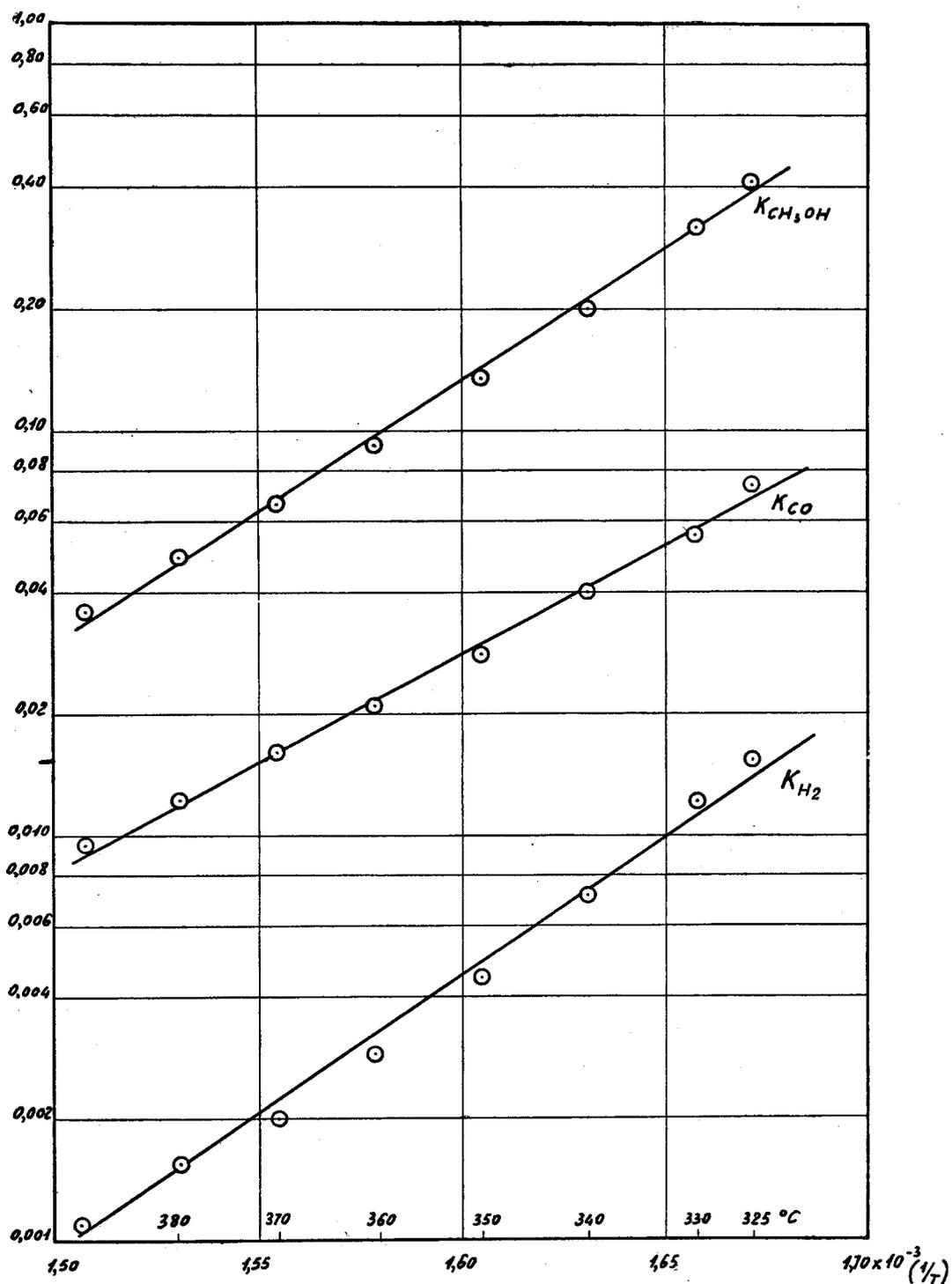


Fig. 20 - Costanti di equilibrio degli adsorbimenti, interessanti la catalisi, del CO , H_2 e CH_3OH sul catalizzatore impiegato in funzione degli inversi della temperatura assoluta.

di 3% riferiti alle moli prodotte) si sono osservati a temperatura più alta e per gas di alimentazione più ricchi in ossido di carbonio. Tali scostamenti si verificano soprattutto per lunghi tempi di contatto, e probabilmente sono dovuti alla minore costanza di temperatura. Infatti, in tali condizioni si è osservata una tem-

peratura di uscita dei gas un poco inferiore (circa 2°C) rispetto alla temperatura media del catalizzatore. Ció significa che le concentrazioni in fase adsorbita, o per lo meno quelle sulla superficie costituita dai centri attivi efficaci nella catalisi, si possono considerare per

ogni componente corrispondenti a quelle di equilibrio con l'attività del componente stesso nella fase gassosa circostante.

Le costanti B , C , D , della espressione (27) sono proporzionali alle costanti di tali equilibri. Infatti risulta:

$$K_{CO} = \frac{B}{A} \quad K_{H_2} = \frac{C}{A} \quad K_{CH_3OH} = \frac{D}{A}$$

ove A è costante ad ogni temperatura ed è uguale a

$$\left(\frac{k_s^2 C_{Lo}}{2} K_{CO} K_{H_2}^2 \right)^{1/3}$$

Ne consegue che mentre non è possibile valutare separatamente il valore della costante di velocità di reazione di superficie, perchè essa risulta conglobata nella costante A , insieme alle concentrazioni incognite dei centri attivi, risulta possibile determinare i valori che assumono le costanti di adsorbimento.

In base all'ipotesi considerata che le costanti K_{CO} , K_{H_2} , K_{CH_3OH} presentino un significato fisico preciso risulta interessante esaminare la loro variazione con la temperatura, che permette di calcolare il calore di adsorbimento. Nella figura 20 sono indicati i logaritmi dei valori trovati per K_{CO} , K_{H_2} , K_{CH_3OH} in funzione dell'inverso della temperatura assoluta. Da questi diagrammi si calcolano le seguenti variazioni medie di entalpia relative al processo di adsorbimento:

$$\begin{aligned} \Delta H_{H_2} &= - 31.000 \text{ cal/mole} \\ \Delta H_{CO} &= - 24.000 \text{ cal/mole} \\ \Delta H_{CH_3OH} &= - 30.000 \text{ cal/mole} \end{aligned}$$

Tali valori risultano dello stesso ordine di grandezza dei calori di adsorbimento determinati calorimetricamente da altri Autori per l'adsorbimento dell'idrogeno e dell'ossido di carbonio. Queste costanti, sebbene non ci permettano di determinare le concentrazioni reali dei singoli gas adsorbiti, poichè queste dipendono dalle concentrazioni dei centri attivi, che sono incognite, consentono però di determinare i rapporti tra le concentrazioni dei singoli gas adsorbiti.

Risulta che la costante di adsorbimento dell'ossido di carbonio è molto maggiore (circa 6 volte) di quella dell'idrogeno, e che quella del metanolo è maggiore di quella dell'ossido di carbonio. Ciò significa che, all'inizio della reazione, quando non si è ancora formato metanolo, i centri attivi sono prevalentemente occupati dall'ossido di carbonio. Il rapporto tra le moli di ossido di carbonio e quelle di idrogeno adsorbite risulta perciò molto maggiore di quanto corrisponderebbe al rapporto delle attività in fase gassosa. La velocità di reazione in fase adsorbita, che è funzione delle concentrazioni dell'ossido di carbonio e dell'idrogeno sui centri attivi, assume perciò il valore massimo per un rapporto tra le attività in fase gassosa diverso da quello stechiometrico. Ciò è in accordo con un fatto osservato già da lungo tempo negli impianti di sintesi, e cioè che conviene operare con percentuali di ossido di carbonio nel gas di circolazione comprese tra 8% e 16%, ossia molto più basse di quella (circa 25%) che corrisponderebbe (tenuto conto della concentrazione di inerti) al rapporto stechiometrico tra idrogeno e ossido di carbonio. Soltanto la maggiore costante di ad-

sorbimento dell'ossido di carbonio, ed il fatto che il processo determinante la velocità complessiva di reazione è quello corrispondente alla reazione in fase adsorbita, possono spiegare come la velocità di reazione assuma maggiori valori per gas molto più ricchi in idrogeno di quanto si dovrebbe prevedere per una reazione omogenea in fase gassosa.

Con il procedere della reazione, man mano che si forma metanolo, quest'ultimo risulta relativamente più adsorbito dell'ossido di carbonio e dell'idrogeno e, bloccando un notevole numero di centri attivi, agisce in un certo qual senso da parziale inibitore rallentando il procedere della reazione. Tale effetto risulta molto maggiore di quello attribuibile all'effetto della reazione inversa per una reazione omogenea reversibile in fase gassosa. Ciò risulta pure confermato dai dati relativi agli impianti di sintesi dove, in generale, per ottenere le massime produzioni per unità di volume catalitico, si opera con forti velocità spaziali, ossia con conversioni, per ogni passaggio del gas sul catalizzatore, che sono notevolmente inferiori a quelle che si potrebbero ritenere facilmente raggiungibili in base ai valori delle concentrazioni di equilibrio.

Questi risultati appaiono di notevole interesse e dimostrano come soltanto lo studio cinetico della reazione eterogenea, impostato secondo i metodi precedentemente descritti, possa consentire di rendere conto di importanti apparenti anomalie sperimentali altrimenti inspiegabili.

Conclusioni.

Lo studio cinetico della sintesi del metanolo, effettuato con una apparecchiatura appositamente costruita che ha consentito di operare a temperature praticamente costanti in tutta la massa catalitica, ha consentito di tracciare una quarantina di isoterme di reazione, ciascuna delle quali esprime il grado di conversione, a pressione costante e composizione costante dei gas di alimentazione, in funzione di un fattore tempo espresso dal rapporto tra la massa di catalizzatore e le moli di alimentazione per ora.

Con l'impiego di numerose isoterme, determinate per valori diversi delle temperature (comprese fra 320 °C e 390 °C), della composizione dei gas di alimentazione ($CO:H_2 = 1:10$; $CO:H_2 = 1:20$; $CO:H_2 = 1:5$) e della pressione totale (150 at; 220 at; 300 at), si è potuto impostare lo studio del processo complessivo, considerando i diversi stadi intermedi.

Si è trovato un ottimo accordo con i dati sperimentali ammettendo che lo stadio più lento, determinante la velocità del processo complessivo, sia la reazione di superficie tra le molecole chemiadsorbite sul catalizzatore.

I processi di adsorbimento e deadsorbimento appaiono rapidissimi, cosicchè si può ammettere che le singole specie molecolari, che partecipano alla reazione, si trovino in fase adsorbita in equilibrio con le loro attività nella fase gassosa, a contatto con il catalizzatore.

La velocità di reazione risulta esprimibile con la formula:

$$r = \frac{f_{CO} p_{CO} f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{K_{eq}}}{(A + B f_{CO} p_{CO} + C f_{H_2} p_{H_2} + D f_{CH_3OH} p_{CH_3OH})^3}$$

ove:

f = coefficiente di fugacità

p = pressione parziale

K_{eq} = costante di equilibrio termodinamica del processo complessivo

A, B, C, D = grandezze positive funzione della sola temperatura

Sono stati determinati i valori di A, B, C, D fra 325 °C e 390 °C.

La formula di velocità proposta è stata verificata in base ad isoterme sperimentali diverse da quelle utilizzate per il calcolo delle grandezze A, B, C, D ed è stata trovata applicabile con notevole accordo rispetto ai dati sperimentali.

Le costanti di equilibrio di adsorbimento, dedotte dai dati cinetici, presentano valori numerici maggiori per l'ossido di carbonio che per l'idrogeno, e maggiori per il metanolo che per l'ossido di carbonio.

E' stata determinata la variazione di tali costanti di equilibrio di adsorbimento in funzione della temperatura fra 325 °C e 390 °C, e si è determinato il calore di adsorbimento dei singoli processi di chemiadsorbimento.

La costante di equilibrio di adsorbimento dell'ossido di carbonio presenta valori più alti rispetto a quella dell'idrogeno e permette di spiegare come la reazione di sintesi decorra più veloce con rapporti tra le pressioni parziali di idrogeno e ossido di carbonio maggiori di quanto corrisponde alla composizione stechiometrica della fase gassosa. La costante di adsorbimento del me-

tanolo presenta valori più alti di quelle corrispondenti all'ossido di carbonio e idrogeno e spiega così l'azione inibitrice che esercita il metanolo prodotto col procedere della reazione.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico e Soc. Montecatini - Settore Progetti e Studi - Milano, luglio 1953.

G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, I. PASQUON

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, G. PASTONESI, *La Chimica e l'Industria* 19, 313 (1937).
- (2) O. A. HOUGEN, K. M. WATSON, *Ind. Eng. Chem.* 35, 529 (1943).
- (3) O. A. UYEHARA, K. M. WATSON, *Ind. Eng. Chem.* 35, 541 (1943).
- (4) J. M. TSCHERNITZ, S. BORNSTEIN, R. B. BECKMANN, O. A. HOUGEN, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.* 42, 883 (1946).
- (5) W. W. AKERS, R. R. WHITE, *Chem. Eng. Progress* 44, 553 (1948).
- (6) L. E. SWABB JR., H. E. HOELSCHER, *Chem. Eng. Progress* 48, 564 (1952).
- (7) R. A. BUCKLEY, R. J. ALTPETER, *Chem. Eng. Progress* 47, 243 (1951).
- (8) C. POTTER, S. BARON, *Chem. Eng. Progress* 47, 473 (1951).
- (9) A. P. COLBURN, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.* 29, 174 (1933).
- (10) T. H. CHILTON, A. P. COLBURN, *Ind. Eng. Chem.* 26, 1183 (1934); 27, 255 (1935).
- (11) B. W. GAMSON, G. THODOS, D. A. HOUGEN, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.* 29, 1 (1943).
- (12) O. A. HOUGEN, K. M. WATSON: « Chemical Process Principles », J. Wiley e Sons - N. Y. 1947, vol. III, pag. 884.
- (13) R. H. NEWTON, *Ind. Eng. Chem.* 27, 302 (1935).
- (14) J. M. SMITH, *Chem. Eng. Progress* 44, 521 (1948).
- (15) J. O. CLAYTON, W. F. GIAUQUE, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 2610 (1932).
- (16) O. A. HOUGEN, K. M. WATSON: « Chemical Process Principles », J. Wiley e Sons - N. Y. 1947, vol. III, pag. 832.

G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, I. PASQUON: Kinetic Interpretation of Heterogeneous Catalysis and Application to High Pressure Reactions between Gases. I - Synthesis of Methanol.

The knowledge of chemical processes kinetics is very important particularly in the case of reversible reactions, because it allows the optimum reactor design, including the devices to absorb the heat evolved in the various parts of the reactor.

Reactor design is particularly important in the case of high pressure reactions, for which the catalytic space is often limited.

The method proposed in 1943 by Hougen and Watson gives the best practical results in the kinetic interpretation of catalysis. This method has been since applied to a limited number of low pressure reactions.

The Authors studied the kinetics of methanol synthesis in a continuous operating apparatus, at temperature between 300 and 400 °C, pressure between 150 and 300 atm, and at different CO/H_2 ratios in the feed gases.

The surface reaction between one chemiadsorbed molecule of carbon monoxide and two chemiadsorbed molecules of hydrogen (with the production of one molecule of methanol chemiadsorbed on the solid catalyst) is the slowest intermediate step, controlling the whole process rate. Diffusion processes from the gaseous phase to the catalyst-gas interface, the chemiadsorption of reactants, and the desorption of reaction products are very rapid in comparison with the surface reaction, and do not practically influence the reaction rate of the whole process.

From experimental data it has been possible to express the correlation between reaction rate, fugacity of components, and some constants (mainly depending upon the adsorption equilibrium constants). The established correlation allows to calculate the quantity of methanol produced, in function of temperature, space velocity, and composition of feed gas.