

Relazioni fra l'attività di catalizzatori proposti per la sintesi dell'alcool metilico e la loro struttura chimica e cristallina

di Giulio Natta

Nella sintesi dell'alcool metilico, da miscele di ossido di carbonio ed idrogeno, i catalizzatori di uso industriale si possono dividere in due classi: quelli a base di rame od altri metalli ridotti e quelli a base di ossido di zinco e di altri ossidi. I primi sono molto delicati e vengono resi inattivi dai composti volatili dello zolfo e dal surriscaldamento. L'ossido di zinco puro, comunque ottenuto, rapidamente perde la sua attività catalitica. Questo non avviene se sono presenti certi ossidi, che ne elevano fortemente l'attività, la resistenza alle alte temperature ed all'invecchiamento. Il comportamento di tali ossidi come promotori non era stato sinora oggetto di uno studio sistematico e non aveva trovato spiegazioni plausibili. Soltanto ora, ricorrendo a numerose prove dirette di sintesi sotto pressione dell'alcool metilico ed all'esame coi raggi X dei catalizzatori impiegati, si sono potute trovare alcune interessanti relazioni tra il comportamento dei catalizzatori e la loro struttura chimica e cristallina. Gli ossidi che agiscono da promotori efficaci sono stati così divisi in due gruppi: quelli che forniscono con l'ossido di zinco soluzioni solide a reticolo deformato e quelli che mantenendosi per il modo di preparazione in uno stato estremamente suddiviso e praticamente amorfo impediscono l'ingrossamento dei granuli o la ricristallizzazione dell'ossido di zinco.



Un'immagine di Natta negli anni Trenta

Tabella - Catalizzatore ossido di zinco "Kahlbaum"*

Ora	T (°C)	Litri gas/ora	g CH ₃ OH (per litro cat./ora)
2 ^a	415	2.700	187
3 ^a	411	3.500	180
4 ^a	405	3.000	153
6 ^a	410	3.200	137

* Volume del catalizzatore: 600 cc; composizione del gas: 1CO:2H₂; pressione: 300 atm

La letteratura degli ultimi anni è ricchissima di processi per la trasformazione del gas d'acqua, o di altre adatte miscele di ossido di carbonio ed idrogeno, in composti organici liquidi di più alto valore. Enorme è il numero dei brevetti, chiesti sull'argomento da chimici di diverse nazioni, ma dall'esame di quelli è difficile potersi fare una opinione sul particolare comportamento dei diversi catalizzatori. Per ben poche altre reazioni chimiche credo che la costituzione del catalizzatore abbia una così fondamentale importanza. Dalla stessa miscela gassosa è possibile ottenere, praticamente nelle medesime condizioni di temperatura e di pressione, prodotti comple-

tamente diversi a seconda dell'agente catalitico. Si può ottenere da un lato, con catalizzatori a base di ossido di zinco, alcool metilico puro con alti rendimenti, come si può ottenere, con metalli del gruppo del ferro, quasi quantitativamente metano. Tra questi due casi limiti di sintesi del più semplice degli alcoli e del più semplice degli idrocarburi, si possono ottenere, in presenza di alcali forti, le più complesse miscele di alcoli superiori, aldeidi, chetoni, acidi grassi eteri, idrocarburi ecc. [1] e in certi casi anche separazione di carbonio elementare [2]. Già Fischer [3] nelle sue prime ricerche ha identificato nella complessa miscela, che costituisce il suo "Syntolo" circa una ventina tra alcoli, acidi, aldeidi, chetoni, senza considerare la larga serie di idrocarburi, cosicché si può ritenere che siano oltre un centinaio i composti organici

ottenibili direttamente dal gas d'acqua con catalizzatori a base di metalli ed alcali [4]. Ma in assenza di agenti idrogenanti così energici, quali sono i metalli del gruppo del ferro e del platino, si può evitare o ridurre la formazione di idrocarburi, ed in determinate condizioni, sempre operando in presenza di composti di metalli alcalini, ottenere miscele complesse costituite prevalentemente da alcoli superiori al metilico [5]. Nelle sole nostre ricerche eseguite nell'impianto sperimentale per sintesi ad alta pressione, esistenti nel Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico, abbiamo ottenuto [6] con determinati agenti catalitici esenti di metalli del gruppo del ferro e contenenti sali organici di metalli alcalini (potassio, rubidio, cesio) dei prodotti quasi esclusivamente costituiti da miscele di alcoli, nelle quali ab-

L'articolo è stato tratto da *Giornale di Chimica Industriale e Applicata (La Chimica e l'Industria)*, 1930, 12(1), 14.

biamo potuto identificare quasi tutti i termini della serie grassa dal metilico sino agli amilici ed inoltre numerosi altri alcoli, non ancora identificati, a punto di ebollizione tra i 150 e i 230 °C.

Questo basti per dimostrare la complessità delle reazioni che, partendo da miscele di soli ossido di carbonio ed idrogeno possono aver luogo ad alte pressioni e l'importanza che ha nei processi l'agente catalitico. Bastano talvolta certe piccole impurezze nel catalizzatore o nei gas impiegati per determinare un andamento della reazione completamente diverso dal desiderato.

Si noti l'importanza che diede la Badische Aniline und Soda Fabrik [7] e in seguito la I.G. Farbenindustrie alla eliminazione completa del ferro carbonile dai

gire alle rivendicazioni di altre private, hanno spinto certi brevettisti a comprendere nelle liste dei catalizzatori brevettati quasi tutti i possibili composti chimici inorganici formati da ossidi o da loro miscele. Entrano infatti a far parte dei catalizzatori proposti tutti gli elementi del sistema periodico, esclusi i gas rari e qualche elemento che alla temperatura di sintesi risulterebbe volatile [9].

Ben pochi però di tali elementi o dei loro composti sono per se soli efficaci e per lo più se ne vede proposto l'impiego in miscele con altre sostanze di effettivo potere catalitico, quale l'ossido di zinco.

Alcuni prodotti infatti ottenibili per miscela o per combinazione di ossidi diversi con l'ossido di zinco presentano una altissima attività catalitica, notevolmente

superiore a quella dell'ossido di zinco puro, pur risultando la maggior parte di tali ossidi, se impiegati da soli, dei catalizzatori inefficaci se non addirittura nocivi.

Ho constatato inoltre, nel confrontare il comportamento dei numerosi catalizzatori che si trovano descritti nella letteratura dei brevetti, per moltissimi di essi soltanto delle bassissime attività, mentre altri non mi risultano convenientemente applicabili, perché contempo-

raneamente favoriscono delle reazioni secondarie [10]. La maggior parte delle ricerche sinora pubblicate nel campo dei catalizzatori per la sintesi dell'alcool metilico appaiono ancora basate su tentativi piuttosto empirici. Nelle mie ricerche per ottenere dei catalizzatori che uniscano ad una elevata attività una notevole durata ed una buona resistenza sia meccanica che all'invecchiamento, ho fatto seguire alle prove dirette di sintesi, l'esame coi raggi X dei catalizzatori ed alcune prove fisiche. Ho cercato di mettere in relazione l'attività catalitica, direttamente misurata, con la costituzione chimica, la struttura cristallografica, le dimensioni dei granuli ed il coefficiente di assorbimento per i gas reagenti.

Non mi sono valso, come hanno tentato alcuni [11], per lo studio dei catalizzatori dei metodi basati sulla reazione inversa di decomposizione dell'alcool metilico. È

facile capire come questo metodo possa portare qui a dei risultati errati, perché i più attivi catalizzatori idrogenanti e deidrogenanti, che sono quelli che decompongono più facilmente l'alcool metilico, portano, se impiegati come catalizzatori per la sintesi, a formazione di metano e non di alcool metilico.

Dell'abbondante materiale raccolto nelle numerose prove di sintesi da noi eseguite ad alta pressione, che superano il mezzo migliaio, e dall'esame chimico-fisico dei catalizzatori, mi limito a riportare in questa comunicazione soltanto i risultati che mettono in relazione l'attività del catalizzatore alla sua costituzione chimica, cristallografica e granulometrica.

Ho esaminato con particolare cura il comportamento dell'ossido di zinco, preparato per diverse vie, e dei catalizzatori contenenti ossido di zinco in miscela o in combinazione o in soluzione solida con ossidi di metalli diversi. Ho tentato di mettere in rapporto l'azione dei diversi promotori, che sin ora era stata studiata molto empiricamente con la forma in cui tali promotori sono presenti. Da questo punto di vista l'analisi roentgenografica, condotta col metodo delle polveri, su catalizzatori provati in lunghe esperienze di sintesi, ci ha fornito dati particolarmente interessanti. Tratterò dapprima i catalizzatori costituiti da ossidi di zinco puro, in seguito quelli contenenti questo in presenza di promotori diversi.

Catalizzatori costituiti da solo ossido di zinco

L'importanza che presenta la forma fisica del catalizzatore è senza dubbio enorme. Quanto notoriamente avviene per i catalizzatori di molte altre sintesi ed in particolare per il nichelio usato per le idrogenazioni, si verifica per la maggior parte dei catalizzatori proposti nella sintesi dell'alcool metilico e soprattutto per il rame ridotto e per l'ossido di zinco puro. Si osserva già dai primi brevetti della Badische, di Audibert, e nei successivi brevetti della I.C. Farbenindustrie Aktien Gesellschaft e della General Solvent Corporation che nella preparazione di catalizzatori per calcinazione o per riduzione di miscele di ossidi non devono essere raggiunte temperature troppo elevate. Una temperatura troppo alta porta ad una ricristallizzazione con diminuzione della superficie attiva. Audibert [12] ha messo in particolare evidenza come l'attività catalitica decresca rapidamente



Visita a Coghinas (SS): primo impianto italiano per la produzione di metanolo (Natta è la figura al centro). La foto è del 1930

gas reagenti. Anche Audibert [8] segnala la grande sensibilità dei catalizzatori contenenti rame ridotto ai composti volatili dello zolfo, che invece non hanno azione sui catalizzatori a base di ossido di zinco. In questa comunicazione desidero soltanto esporre le mie ricerche roentgenografiche nel campo dei catalizzatori impiegati per la sintesi del solo alcool metilico, e tralascio quindi di parlare dei catalizzatori adatti per la sintesi di altri composti organici ossigenati, ripromettendomi di esporre presto in altra sede i miei risultati sperimentali in quest'ultimo campo. Non ho inteso in questo lavoro di esaminare tutti i catalizzatori che sono stati brevettati, essendovene centinaia. È difficile a prima vista discernere nella letteratura dei brevetti i processi di effettivo valore. La tendenza da un lato a generalizzare e ad accaparrare ogni possibilità di imitazione, dall'altro a sfug-

con l'aumentare della temperatura alla quale i catalizzatori a base di rame ridotto sono stati portati, tanto che catalizzatori costituiti da solo rame ridotto, supportato da materiali inerti, potrebbero soltanto essere praticamente applicati con gas puri, se preparati a temperature inferiori ai 380-400 °C.

In un recente brevetto della I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft [13] è indicato che, per ottenere catalizzatori contenenti rame ridotto, straordinariamente attivi e tali da promuovere la sintesi dell'alcool metilico anche alla pressione ordinaria od a pressioni solo leggermente superiori, è necessario che il catalizzatore sia ottenuto per riduzione a temperature non superiori ai 250 °C.

Io ho esaminato dapprima catalizzatori costituiti praticamente da solo ossido di zinco, ottenuti per diverse vie ed osservato tra questi differenze enormi nel loro comportamento. L'ossido di zinco puro "Kahlbaum" e l'ossido di zinco tecnico fornito dalla Soc. Erba, presentano una attività catalitica piuttosto limitata. La produzione media di alcool metilico a 250 atm a temperatura di 400° non supera con una velocità oraria del gas di 3 m³ per litro di catalizzatore i 45 g di alcool per m³ di gas e si riduce dopo 5-6 ore a quasi la metà. Nella Tabella sono indicati i risultati di alcune prove di sintesi su ossido di zinco puro "Kahlbaum". I dati della Tabella si riferiscono a prove eseguite con miscele di ossido di carbonio ed idrogeno, impure, sempre più o meno, di anidride carbonica e per piccole quantità di metano. I gas impiegati sono stati prodotti in un gasogeno, funzionante con carbone di legna.

[...]

Conclusioni

1° - L'ossido di zinco puro presenta da solo un'attività catalitica che è dipendente, a parità di altre condizioni, dalla estensione della superficie specifica. Quello ottenuto dal carbonato basico a temperature inferiori ai 350 °C risulta il più attivo. A temperature maggiori o durante la catalisi stessa avviene un ingrossamento dei granuli e decresce rapidamente l'attività catalitica.

2° - Non si è osservato nessun dimorfismo dell'ossido di zinco.

3° - Alcuni promotori esercitano la loro azione nell'impedire durante la preparazione del catalizzatore o durante il funzionamento l'ingrossamento dei granuli cristallini dell'ossido di zinco. Tale compor-

tamento presentano certi ossidi, che alla temperatura di reazione mantengono una struttura quasi colloidale o sono capaci di fornire con l'ossido di zinco composti che non presentano ancora a tale temperatura una netta struttura cristallina.

Così si comporta l'ossido di alluminio e soprattutto quello cromico che forniscono con l'ossido di zinco dei composti ZnCr₂O₄, ZnAl₂O₄, aventi la struttura degli spinelli. Alla temperatura di 400 °C l'alluminato e sino a 500 °C il cromito di zinco o non si formano o rimangono dispersi con l'ossido di zinco ed agiscono da colloidali protettori impedendo la cristallizzazione dell'ossido di zinco presente in eccesso. Soltanto a temperature alquanto più alte si forma lo spinello cristallino che ha una minore azione protettiva ed allora l'attività catalitica decresce.

4° - Alcuni promotori entrano in soluzione solida nel reticolo dell'ossido di zinco. Si comportano in questo modo soltanto gli ossidi di metalli bivalenti a diametro ionico compreso tra 0,60 e 0,90 Å. Tra questi valori sono compresi gli ioni magnesio, nichelio, rameico, cobaltoso, ferroso, ed al limite quello manganoso. I più facilmente riducibili (nichelio, rameico) sono ridotti a metallo nelle condizioni sperimentali richieste per la sintesi dell'alcool metilico ed esercitano allora due azioni distinte: un'azione protettiva piuttosto scarsa riguardo all'ingrossamento dei granuli dell'ossido di zinco; un'azione catalitica diretta, il rame utile, il nichelio nociva. Pur essendo da soli facilmente riducibili, l'ossido cobaltoso e specialmente quello ferroso possono mantenersi inalterati sino a 450-500 °C, anche in presenza di idrogeno sotto alte pressioni, quando sono totalmente presenti sotto forma di soluzioni solide esagonali nel reticolo dell'ossido di zinco, esaltandone tale stato l'attività catalitica. Tra gli ossidi capaci di entrare in soluzione solida nell'ossido di zinco agiscono più attivamente, se presenti in piccola quantità, quelli che ne deformano maggiormente il reticolo, ossia quelli i cui ioni metallici presentano diametro meno vicino a quello dello zinco. Agisce perciò più attivamente lo ione ferroso di quello del magnesio.

5° - Non agiscono da promotori quegli ossidi che non danno soluzioni solide con l'ossido di zinco e che risultando nettamente cristallini nelle condizioni di sintesi non ritardano l'ingrossamento dei granuli dell'ossido di zinco durante la sintesi stessa.

6° - Gli ossidi dei metalli alcalini ed alcalino terrosi promuovono per la loro basi-

cità oltre alla sintesi dell'alcool metilico anche quelle di altri prodotti organici ed in particolare di alcoli superiori.

Verranno perciò esaminati a parte in una prossima comunicazione.

Bibliografia

- [1] Badische An. U. Soda F., *DRP* 293787, 8-3-1913; *DRP* 295203, 23-6-1914; *DRP* 295202, 31-5-1914; *EP* 240955, 29-7-1924; *EP* 254819, 9-3-1925; *EP* 286010, 18-8-1926; *EP* 300294, 5-4-1928; Patart, *EP* 250263, 29-3-1926; F. Fischer, H. Tropsch, *DRP* 411416, 3-11-1922.
- [2] I.G. Farbenind, *Akt. Ges. EP* 321402, 3-8-1928.
- [3] F. Fischer, *Conversion of Coal into Oils*, 1925.
- [4] Badische An. U. Soda F., *DRP* 4441433, 27-9-1923.
- [5] Badische An. U. Soda F., *Brev. Fr.* 571356, 1-10-1923; *EP* 224291, 27-9-1923; *Brev. Fr.* 229714, 23-8-1923.
- [6] G. Natta, *Brev. It. Dom.* 3632861, 16-10-1928.
- [7] G. Badische An. U. Soda F., *Brev. Ital.* 225011, 8-10-1923; *Brev. Fr.* 571285, 29-9-1923; *EP* 240955, 29-7-1924; Commercial Solvents Corporation *US Pat.* 1608643, 26-5-1926; I.G. Farbenind, *Akt. Ges. Brev. Fr.* 635950, 3-1-1928.
- [8] D. Audibert, *Chimie et Ind.*, 1928, **26**, 1023.
- [9] Catalizzatori contenenti Cr, V, W, Zr, Al, Ti, Mn, Sn, Zn, Si, B, S, P, As, C, U, K sono descritti nel *EP* 254860, 2-2-1925; contenenti Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Pb quali metalli idrogenanti in presenza di ossidi di Th, Nb, Ta, Mo, W, U, Re, Cr, Mo, Mn, Ti, Ce, Zn nel *EP* 229715, 23-8-1923; contenenti metalli od ossidi del 2° e 7° gruppo del sistema periodico nel *EP* 227147, 28-8-1923; contenenti gli ossidi di zinco e cadmio in presenza degli ossidi del 5°, 6° e 7° gruppo del sistema periodico o degli ossidi alcalini nel *DRP* 441433, 27-9-1923; contenenti come promotori alogenuri alcalini nel *Brev. It.* 257946, 27-4-1927 della Commercial Solvents Corporation.
- [10] Ad esempio la presenza di certi metalli allo stato elementare come nel *Brev. Fr.* 540543, 19-8-1921 e di carbonio elementare nel *Brev. Fr.* 613470, 3-3-1925.
- [11] Schnellenberg, *Abhandl. Kenntis Kohle*, 1925, **7**(9), 13; Smith, Hawk, *J. Phys. Chem.*, 1928, **32**, 415.
- [12] E. Audibert, *loc. cit.*
- [13] I.G. Farbenind, *Akt. Ges., Brev. Fr.* 643784, 12-11-1927; *Brev. Fr.* 643784, 12-11-1927.