

G. NATTA

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

Nota I.

.....

Estratto dal "Giornale di Chimica Industriale ed Applicata,"

Anno XII - GENNAIO 1930-VIII ~ pag. 13



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

Nota I.

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 completamente 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, che-

toni, acidi grassi, eteri, idrocarburi, ecc. (1) ed 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, cosicchè 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, esistente nel Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico, abbiamo ottenuto (6) con determinati agenti ca-

(1) BADISCHE AN. U. SODA F., *D.R.P.* 293787, 8-3-1913 (23-8-1916); *D.R.P.* 295203, 23-6-1914 (8-11-1916); *D.R.P.* 295202, 31-5-1914 (8-11-1916); *U. S.P.* 1201850, 11-2-1914 (17-10-1916); *E.P.* 20488, 10-9-1913 (10-6-1915); *E.P.* 240955, 29-7-1924 (15-10-1925); *E.P.* 230753, 22-5-1924; *E. P.* 269521, 14-4-1926 (4-6-1928); *E.P.* 271452, 22-5-1926 (10-9-1928); *E.P.* 286010, 18-8-1926 (20-2-1928); *E.P.* 240955, 26-2-1925 (15-10-1925); *E.P.* 300294, 5-4-1928 (7-11-1928); *E.P.* 254819, 9-3-1925 (9-6-1926); *Brev. It.* 230753, 22-5-1924; *Brev. Fr.* 581816, 10-5-1924 (6-12-1924); *Brev. Fr.* 571356, 1-10-1923 (16-5-1924); *Brev. Fr.* 597328, 23-3-1925 (18-11-1925).

PATART, *E.P.* 250263, 29-3-1926 (29-8-1927); *E.P.* 247178, 28-1-1926 (28-4-1927); *E.P.* 247177, 28-1-1926 (28-4-1927); *Brev. It.* 247220, 29-3-1926; *Brev. It.* 245640, 28-1-1926; *Brev. It.* 245615, 27-1-1926.

F. FISCHER e H. TROPSCH, *D.R.P.* 411416, 3-11-1922 (26-3-1915).

N.B. Nelle citazioni dei brevetti la prima data si riferisce alla domanda del brevetto, la seconda in parentesi alla data di concessione, per i brevetti tedeschi ed inglesi, alla data di pubblicazione per quelli francesi.

(2) I. G. FARBEIND. AKT. GES., *E.P.* 321402, 3-8-1928.

(3) F. FISCHER, «Conversion of Coal into Oils» 1925.

(4) BADISCHE AN. U. SODA F., *D.R.P.* 441433, 27-9-1923 (7-3-1927); *E.P.* 300294, 7-7-1927 (7-11-1928); *E.P.* 224291, 27-9-1923; *Brev. Fr.* 229714, 23-8-1923 (23-2-1925).

(5) BADISCHE AN. U. SODA F., *Brev. Fr.* 571356, 1-10-1923 (16-5-1924);

(6) G. NATTA, *Brev. It. N. Dom.* 363/2861, 16-10-1928.

talitici 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 abbiamo 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° .

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 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 röntgenografiche 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. E' difficile a prima vista discernere nella letteratura dei brevetti i processi di effettivo valore.

(7) BADISCHE AN. U. SODA F., *Brev. It.* 225011, 8-10-1923; *Brev. It.* 224296, 27-9-1923; *E.P.* 227147, 28-8-1923 (29-12-1924); *E.P.* 240955, 29-7-1924 (15-10-1925); *E.P.* 228955, 23-8-1923 (19-2-1925); *Brev. Fr.* 571285, 29-9-1923 (14-5-1924). In altri brevetti posteriori è invece proposto l'uso di catalizzatori contenenti composti del ferro del cobalto e del nichelio: J. C. WOODRUFF e G. BLOOMFIELD, COMMERCIAL SOLVENTS CORPORATION, *U. S. P.* 1608643, 26-5-1926; *U. S. P.* 1609593, 26-5-1926 (7-12-1926); *Brev. It.* 257946, 27-4-1927.; I. G. FARBENIND. A. G. *Brev. Fr.* 635950, 3-1-1928 (28-3-1928).

(8) N. AUDIBERT, *Chimie et Ind.* 20, 1023 (1928).

La tendenza da un lato a generalizzare e ad accaparrare ogni possibilità di imitazione, dall'altro a sfuggire alle rivendicazioni di altre privative, 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 de-

(9) Catalizzatori contenenti: Cr, Va, W, Zr, Al, Ti, Mn, Sn, Zn, Si, B, S, P, As, C, U, K, sono descritti nel: *E.P.* 254860, 2-2-1925 (2-6-1926); contenenti Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Pb quali metalli idrogenanti in presenza di ossidi di Th, Nb, Ta, Mo, W, U, Be, Cr, Mo, Mn, Ti, Ce, Zn, nel: *E.P.* 229715, 23-8-1923 (23-2-1925); contenenti i metalli od ossidi del 2° e 7° gruppo del sistema periodico nel *E.P.* 227147, 28-8-1923 (29-12-1924); contenenti gli ossidi di zinco e cadmio in presenza degli ossidi del 5°, 6°, 7° gruppo del sistema periodico o degli ossidi alcalini nel *D.R.P.* 441433, 27-9-1923 (7-3-1927); contenenti gli ossidi di Zn, Cr, Va, U, W, Mg, Mo, Ce, Mn, Cd, ecc. nel *Brev. It.* 225011, 8-10-1923; contenenti leghe metalliche nel *D.R.P.* 408811, 4-4-1923 (24-1-1925); contenenti ossidi di metalli alcalini, alcalino terrosi e delle terre, compresi Al, Be, Th, Ce, metalli delle terre rare e miscele di questi con ossidi di Pb, Bi, Ta, Zn, Cd, Cu, Sn, Sb, Si, Bi, Ti, ecc. nel *Brev. It.* 224291, 27-9-1923 e nel *Br. Fr.* 229714, 23-8-1923 (23-2-1925); contenenti metalli del 5° e 7° gruppo del sistema periodico: vanadati, cromati, manganati, borati, uranati, molibdati di rame, argento, torio, cobalto, ecc. nel *Brev. Fr.* 571355, 1-10-1923 (16-5-1924) e *Brev. It.* 224293, 27-9-1923; contenenti ossidi di diversi gruppi del sistema periodico in presenza di un eccesso dell'ossido più basico nel *D.R.P.* 415686, 24-6-1923 (27-6-1925); contenenti come promotori alogenuri alcalini nel *Brev. It.* 257946, 27-4-1927 della COMMERCIAL SOLVENTS CORPORATION e *Brev. Fr.* 644525, 20-6-1928 (9-10-1928), contenenti alogenuri di magnesio nel *Brev. Fr.* 650237, 1-3-1928 (7-1-1929) della I. G. FARBENIND. A. G. Vedi anche altri brevetti loc. cit.

scritti nella letteratura dei brevetti, per moltissimi di essi soltanto delle bassissime attività, mentre altri non mi risultano convenientemente applicabili, perchè contemporaneamente 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. E' facile capire come questo metodo possa portare qui a dei risultati errati, perchè 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 dell'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 misce-

(10) Ad esempio la presenza di certi metalli allo stato elementare come nel *Brev. Fr.* 540-543, 19-8-1921 (12-6-1922) e di carbonio elementare nel *Brev. Fr.* 613-470, 3-3-1925 (18-11-1926).

(11) SCHNELLENBERG, *Abhandl. Kenntnis Kohle*, 7, 9, 13 (1925); SMITH e HAWK, *J. Phys. Chem.*, 32, 415 (1928).

la o in combinazione o in soluzione solida con ossidi di metalli diversi. Ho tentato di mettere in rapporto l'azione dei diversi promotori, che sinora era stata studiata molto empiricamente con la forma in cui tali promotori sono presenti. Da questo punto di vista l'analisi röntgenografica, 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 ossido 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. G. FARBENIND. AKT. GES. e della GENERAL SOLVENTS 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 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°.

In un recente brevetto della I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT (13) è indicato che, per otte-

(12) E. AUDIBERT, loc. cit.

(13) I. G. FARBENIND. AKT. GES., *Brev. Fr.* 643-784, 12-11-1927 (22-9-1928); *Brev. Fr.* 652898, 16-4-1928 (14-3-1929).

nerc 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°.

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 temp. di 400° non supera con una velocità oraria del gas di 3 mc. per litro di catalizzatore i 45 gr. di alcool per mc. di gas e si riduce dopo 5-6 ore a quasi la metà.

Nella tabella I sono indicati i risultati di alcune prove di sintesi su ossido di zinco puro «Kahlbaum». I dati delle tabelle 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 in questa, come nelle prove successive, sono stati prodotti in un gasogeno, funzionante con carbone di legna, ossigeno temperatura è misurata all'interno del cilindro, al centretti nella composizione con idrogeno elettrolitico. Il catalizzatore è contenuto in un cilindro di rame attraversato longitudinalmente dal gas, che vi giunge preriscaldato. Tale cilindro è contenuto in un autoclave in acciaio V2A ad alto tenore di cromo. La temperatura è misurata all'interno del cilindro, al centro della massa catalitica, con una pinza termoelettrica protetta da una guaina di acciaio al cromo fissata al coperchio dell'autoclave.

TABELLA I.

Catalizzatore: Ossido di zinco «Kahlbaum».

Volume del catalizzatore: 600 cc.

Composizione del gas: 1CO : 2H₂.

Pressione: 300 atm.

Ora	Temperat.	litri gas/ora	cc. liquido conden.	Densità	gr. CH ₃ OH per litro cat./ora per mc. gas	
2 ^a	413	2700	149	0,818	187	41,5
3 ^a	411	3500	151	0,806	180	33,4
4 ^a	405	3000	121	0,818	153	30,7
6 ^a	410	3200	110	0,820	137	25,6

L'alta densità dell'alcool, che si osserva in alcuni casi, deriva dall'acqua formantesi in parte per riduzione dell'anidride carbonica, se questa è in quantità notevoli, e in parte per disidratazione dell'alcool metilico ad etere, disidratazione che si compie nello stesso apparecchio di sintesi e in grado tanto maggiore quanto più la temperatura è elevata. L'alcool prodotto viene raccolto per condensazione, per semplice raffreddamento del gas sotto pressione in serpentino di rame refrigerato ad acqua, e quindi i valori delle tabelle sono inferiori a quelli che corrispondono alla produzione reale perchè non è tenuto conto dell'ai-

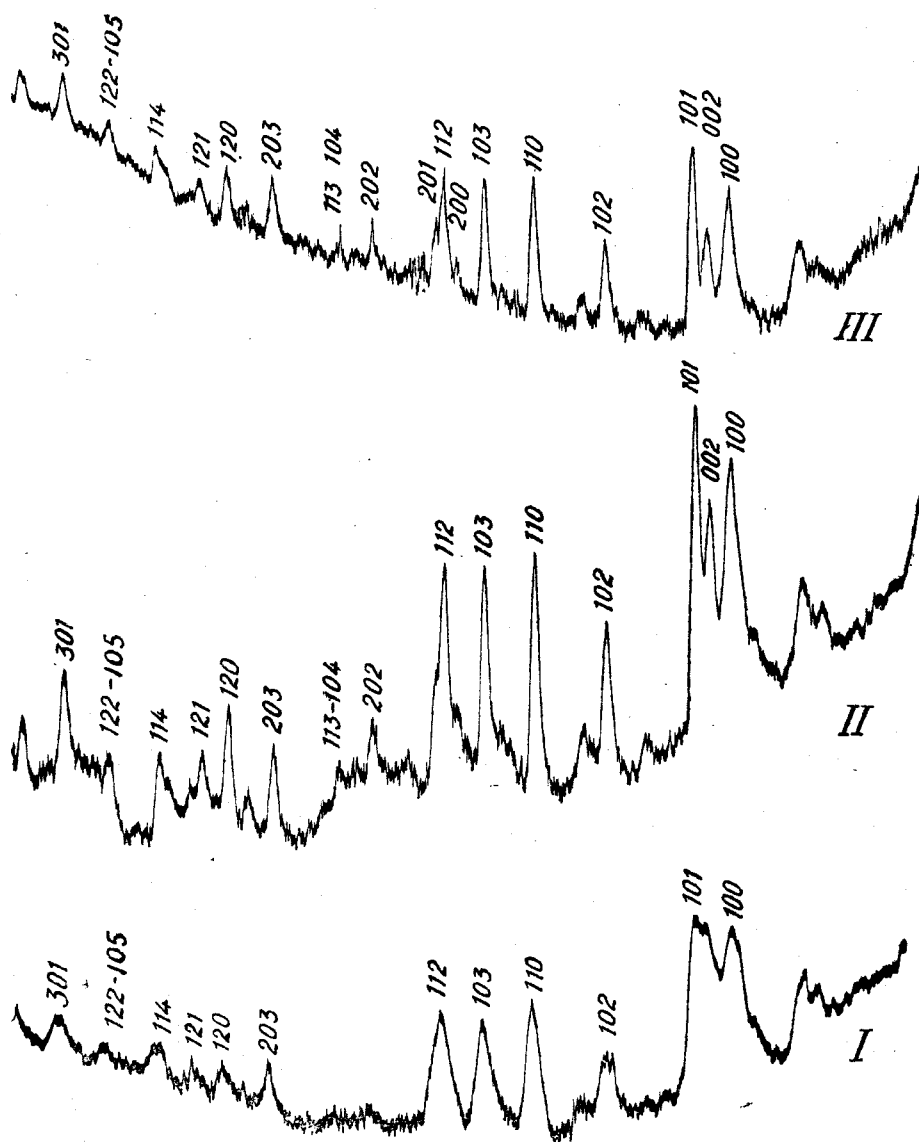


Fig. 1

Microfotometrie di fotogrammi coi raggi X (Cu/ant.) di:

- I - Ossido di zinco dal carbonato basico a 350°.
- II - Lo stesso dopo 10 ore di funzionamento come catalizzatore a ~ 400°.
- III - Ossido di zinco dal carbonato neutro a 450°.

cool che rimane nel gas sotto forma di vapore o di nebbia. Nelle due ultime colonne della tabella sono indicate le produzioni di alcool anidro rispettivamente per ogni litro di catalizzatore e per ogni passaggio di 1 mc. di gas sul catalizzatore stesso.

L'ossido di zinco sublimato, costituito da cristalli a struttura esagonale fornisce dei fotogrammi delle polveri con delle linee molto nette, simili a quelli della microfotometria 3^a in fig. 1^a, indicando che il prodotto è bene cristallizzato.

Non esiste alcun dimorfismo dell'ossido di zinco sino alla temperatura di 500°. I fotogrammi che abbiamo ottenuto con una speciale camera per alte temperature sono del tutto identici, salvo per la lieve contrazione degli angoli di riflessione per la dilatazione termica, a quelli ottenuti alla temperatura ordinaria.

L'ossido di zinco ottenuto per breve calcinazione a bassa temperatura del carbonato basico o dell'idrato precipitato presenta dei fotogrammi con linee molto allargate, indizio di una grande piccolezza dei germi cristallini. L'attività catalitica di tale ossido di zinco è all'inizio di circa il triplo più elevata, a parità di volume catalitico, di quella dell'ossido ottenuto per calcinazione ad alta temperatura. Nella figura 1^a la prima microfotometria rappresenta appunto dell'ossido di zinco attivo ottenuto per calcinazione del carbonato basico a 350°.

Ma tale attività, che è all'inizio notevole, specialmente se si riferisce al peso del catalizzatore impiegato dato il suo basso peso di volume (gr. 600 per litro), risulta molto fugace. Solo dopo una decina di ore di funzionamento sui 400° la produzione oraria in alcool metilico è discesa già a 2/3 del valore iniziale e continua a decrescere col funzionamento (ad 1/3 circa dopo 24 ore). Ripetendo l'esame röntgenografico dello stesso ossido di zinco, che appena preparato presentava linee molto allargate, dopo 10 ore di funzionamento come catalizzatore si osservano delle linee più nette, quasi come quelle dell'ossido di zinco sublimato (vedi microfotometria 2^a in figura 1^a).

L'uso del carbonato basico di zinco come catalizza-

tore è proposto in un recente brevetto da DREYFUS (14).

Nella tabella II sono indicate alcune prove di sintesi eseguite usando come catalizzatore del carbonato basico di zinco «Kahlbaum» che è stato agglomerato, inumidendolo semplicemente con acqua, pressato, essiccato a bassa temperatura ed infine calcinato a 300°-350°.

TABELLA II.

Catalizzatore : Carbonato basico di zinco «Kahlbaum».

Volume del catalizzatore : 1000 cc.

Composizione del gas : 5,2 % CO_2 , 0,6 % O_2 , 27,1 % CO , 1 % CH_4 , 65 % H_2 .

Pressione : 250 atm.

Ora	Temperat.	litri gas/ora	cc. liquido conden.	Densità	gr. CH_3OH per litro cat./ora	per mc. gas
2 ^a	370-400	1050	100	0,848	62,7	59,7
4 ^a	405-410	1250	97	0,848	67,2	53,9
5 ^a	400-410	1650	96	0,848	65,9	40,0
7 ^a	400-410	650	44	0,850	29,9	46,0
8 ^a	390-400	1100	78	0,855	52,9	48,0
9 ^a	390-400	1300	80	0,852	53,8	41,4
10 ^a	400-405	1000	70	0,852	47,1	47,1
15 ^a	390-410	650	30	0,856	20,0	30,8
18 ^a	400	1550	76	0,869	48,4	31,2
20 ^a	380-390	2900	118	0,871	73,0	25,2
22 ^a	380-390	2000	92	0,868	58,3	29,1

La tabella III si riferisce ad un carbonato basico di zinco ottenuto per precipitazione a caldo da una soluzione di cloruro di zinco con bicarbonato sodico, lavaggio molto accurato, pressamento ed essiccamento a bassa temperatura. L'azione catalitica risulta minore.

TABELLA III.

Catalizzatore : Carbonato basico di zinco precip. dalla soluzione di cloruro con bicarbonato sodico, seccato all'aria a 350°

Volume del catalizzatore : 500 cc.

Composizione del gas : 2,4 % CO_2 , 0,0 % O_2 , 20,2 % CO , 2 % CH_4 , 75,4 % H_2 .

Pressione : 300 atm.

Ora	Temperat.	litri gas/ora	cc. liquido conden.	Densità	gr. CH_3OH per litro cat./ora	per mc. gas
3 ^a	385-400	3000	48	0,856	64	10,7
4 ^a	380-400	3500	40	0,845	55	7,9

Una attività catalitica ancora minore presenta l'ossido di zinco ottenuto per disidratazione dell'idrato, anche se fatta a bassa temperatura.

L'abbassamento dell'attività catalitica durante il funzionamento è dovuta ad una ricristallizzazione o per lo meno un agglomeramento dei granuli che si rivela anche nella diminuzione del volume occupato dallo stesso peso del catalizzatore. Una forte diminuzione dell'attività catalitica si osserva anche se il catalizzatore è stato preparato per lungo riscaldamento del carbonato basico a 450° invece che a 350° . Questa rapida diminuzione di attività catalitica non si riscontra o si riscontra in grado molto minore in certi catalizzatori che contengono, insieme a dell'ossido di zinco, certi ossidi metallici o certi metalli, anche se presenti in quantità piccolissima. La presenza di questi metalli od ossidi eleva in certi casi notevolmente anche l'attività catalitica.

Un esempio di catalizzatori attivissimi, contenenti come promotori solo minime quantità di impurezze, inferiori talvolta al 2-3 %, è dato dai prodotti ottenibili per calcinazione a temperature di 350° - 400° di certe smithsoniti cristalline o compatte naturali. Tali catalizzatori presentano un'alta resistenza all'invecchiamento ed una buona e durevole attività (15). Ciò non di meno l'esame coi raggi X rivela una perfetta struttura cristallina ed una relativa grossezza dei granuli come si può osservare dalla microfotometria ³ in fig. 1^a. Ciò dimostra che la piccolezza dei granuli, per lo meno quale si rivela all'esame coi raggi X, pur essendo un fattore importante non è essenziale per giungere a catalizzatori molto attivi.

Sul comportamento delle smithsoniti naturali come catalizzatori tratterò in una prossima comunicazione. Basti per ora accennare che a pressioni di 300 atm. e temp. di 400° con gas industriali di composizione analoga a quelle indicate nei precedenti esempi si sono raggiunte produzioni di 70-80 cc. di alcool metilico per metro cubo di gas per ogni passaggio e per velocità del gas di 5000-6000 litri per litro di catalizzatore.

(15) G. NATTA, *Brev. It. N. Dom.* 358-799, 13-3-1928.

Catalizzatori contenenti come promotori ossidi di metalli trivalenti.

Ho esaminato specialmente i catalizzatori contenenti ossido di zinco e rispettivamente ossido di alluminio, di cromo, e di ferro (ferrico). Furono preparati partendo da soluzioni di sali di zinco e di detti metalli trivalenti, precipitando contemporaneamente gli idrossidi o i carbonati basici con idrossido o carbonato sodico e calcinando i precipitati ben lavati, sino alla completa eliminazione dei metalli alcalini, a temperature inferiori ai 400° . Per i catalizzatori contenenti cromo ho anche usato, come vedremo in seguito, altri metodi di preparazione.

Per tutti i catalizzatori, ottenuti per precipitazione, ho evitato di partire da soluzioni di solfati, che facilmente danno sali basici, male eliminabili per lavaggio, che inquinano il catalizzatore e, venendo ridotti durante la sintesi, portano alla formazione di composti organici solforati di odore sgradevole.

OSSIDO DI ALLUMINIO. — I catalizzatori contenenti ossido di alluminio come promotore (preparati a 400°) presentano una attività catalitica nettamente superiore a quella dell'ossido di zinco ottenuto dall'idrossido alla stessa temperatura ed una maggiore resistenza all'invecchiamento, ma portano ad una produzione di alcool, a parità di altre condizioni, inferiore e di minor purezza dei catalizzatori che contengono come promotore ossido cromico. Il catalizzatore contenente ossido di alluminio perde la sua attività meno rapidamente dell'ossido ottenuto dal carbonato basico di zinco, se è mantenuto a temp. inferiore ai 420° - 450° , ma la perde rapidamente per riscaldamento a temperature superiori.

L'esame coi raggi X spiega tale comportamento.

Un catalizzatore, ad esempio, contenente una molecola di ossido di alluminio ogni 4 molecole di ossido di zinco, ottenuto a 420° presenta soltanto le linee dell'ossido di zinco notevolmente allargate, mentre per calcinazione dell'idrossido di zinco da solo alla stessa temperatura si hanno dei fotogrammi con linee nette.

L'idrossido di alluminio precipitato agisce da protettore impedendo la cristallizzazione dell'ossido di

zinco e soltanto a temperature superiori ai 420° - 450° perde la massima parte della sua azione protettiva permettendo una cristallizzazione dell'ossido di zinco. Ciò è dovuto al fatto che l'ossido di alluminio solo a temperature elevate può formare con l'ossido di zinco l'alluminato $ZnAl_2O_4$ cristallino, avente la struttura degli spinelli con una cella elementare cubica di $8,04 \text{ \AA}$ di lato.

Infatti dei prodotti contenenti una molecola di ossido di alluminio ogni due di ossido di zinco, che preparati a 430° non danno affatto linee nei fotogrammi, ma solo delle bande molto sfumate in corri-

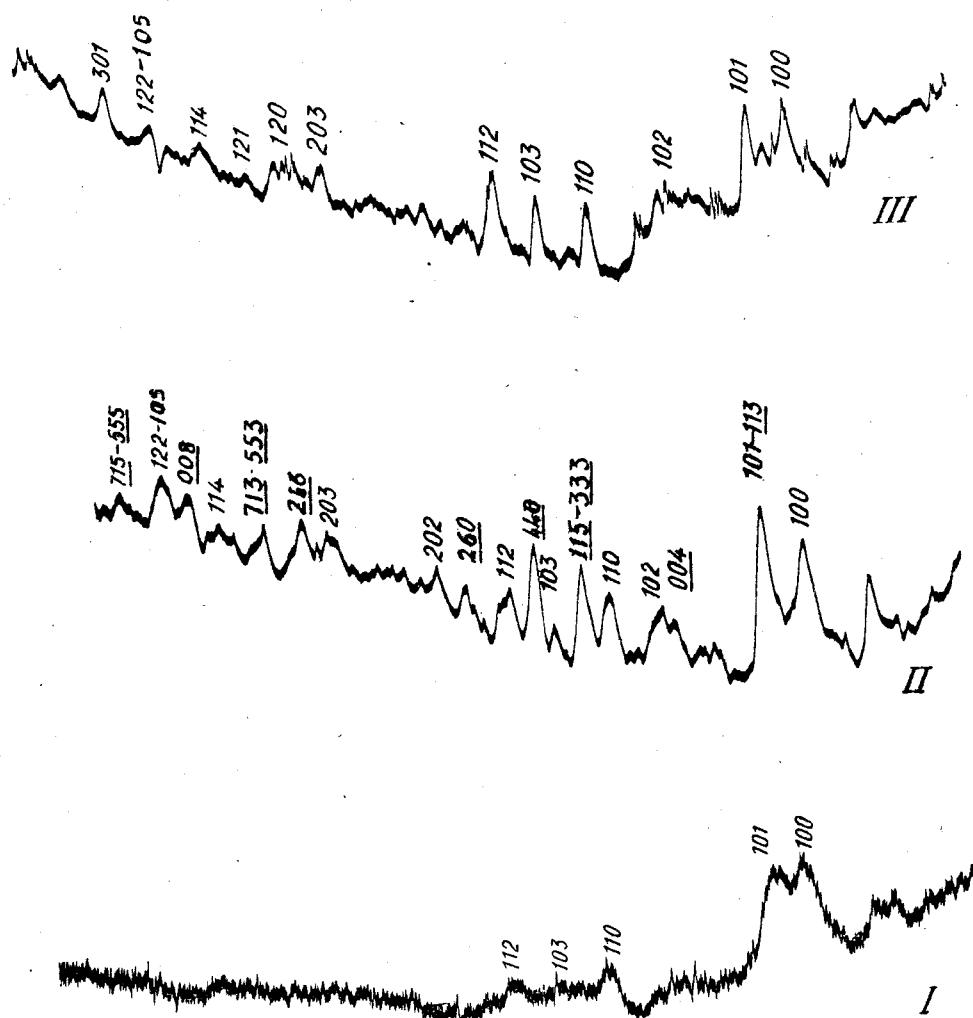


Fig. 2

Microfotometrie di fotogrammi coi raggi X (Cu/ant.) di catalizzatori:

I - $2 \text{ ZnO} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ottenuto per precip. preparato a 430° .

II - Lo stesso portato a 600° (diventato inattivo come catalizzatore per la temperatura).

III - $5 \text{ ZnO} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$, diventato poco attivo per invecchiamento.

spondenza delle prime linee dell'ossido di zinco (microfotometria 1^a della fig. 2^a), forniscono invece, se portati sui 600°, dei fotogrammi a linee molto nette, tra le quali compaiono, oltre a quelle dell'ossido di zinco, quelle dello spinello di zinco cubico, che sono in fig. distinguibili perchè i loro indici sono sottolineati. Tali linee corrispondono esattamente agli stessi angoli di riflessione dei composti puri ed i fotogrammi sono equiparabili a quelli di una miscela meccanica di ossido e di spinello di zinco.

La microfotometria 3^a della fig. 2^a si riferisce ad un catalizzatore contenente 5 molecole di ZnO ogni molecola Al_2O_3 , che ha perso gran parte della sua attività avendo funzionato alcuni giorni come catalizzatore.

Nella tabella IV sono raccolti i dati ottenuti da alcune prove di sintesi con un catalizzatore ottenuto per precipitazione di una soluzione di acetati di alluminio e zinco con carbonato sodico.

TABELLA IV.

Catalizzatore: Al_2O_3-4ZnO .

Volume del catalizzatore: 430 cc. Peso 250 gr.

Composizione del gas: 7,5 % CO_2 , 0,6 % O_2 , 26,4 % CO , 63 % H_2 .

Pressione: 240 atm.

Ora	Temperat.	litri gas/ora	cc. liquido conden.	Densità	gr. CH_3OH per litro cal./ora	per mc. gas
2 ^a	395-400	1600	74	0,870	108	29,0
3 ^a	395-405	1600	72	0,869	104	27,9
4 ^a	390-410	1600	74	0,868	109	29,3
5 ^a	400-410	1600	66	0,868	97	26,1

La tabella V si riferisce invece ad un prodotto ottenuto per precipitazione da analoga soluzione ma con idrato sodico invece che con carbonato.

TABELLA V.

Catalizzatore: $4ZnO-1Al_2O_3$ ottenuto per precipitazione degli idrossidi.

Volume del catalizzatore: 550 cc. Peso gr. 365.

Composizione del gas: 4,3 % CO_2 , 0,4 % O_2 , 30,4 % CO , 63 % H_2 .

Pressione: 250 atm.

Ora	Temperat.	litri gas/ora	cc. liquido conden.	Densità	gr. CH_3OH per litro cat./ora	per mc. gas
2 ^a	385-400	3300	72	0,912	63,3	10,5
4 ^a	400-410	3400	66	0,900	63,6	10,3

La minima attività catalitica che si osserva in quest'ultimo caso potrebbe forse spiegarsi ammettendo che la minima concentrazione degli ioni idrogeno nella soluzione, permette la formazione di alluminato di zinco durante la precipitazione stessa, che verrebbe invece idrolizzato dall'acido carbonico che si libera usando come precipitante il carbonato sodico.

OSSIDO CROMICO. — Maggiore interesse pratico presentano i catalizzatori che contengono come promotore dell'ossido cromico e dei suoi composti. Nella letteratura troviamo descritti diversi metodi per la loro preparazione:

I. Riduzione in corrente di idrogeno del cromato di zinco o di miscele di questo con ossido di zinco (16).

II. Calcinazione del prodotto ottenuto precipitando contemporaneamente con alcali idrossido di zinco ed idrossido cromico (17).

III. Calcinazione in corrente di idrogeno di miscele di ossido di zinco con cromato ammonico.

Tutti i tre i metodi portano a dei buoni catalizzatori purchè la temperatura di riduzione o di calcinazione non superi i 500°.

Soprattutto ottimi sono i catalizzatori ottenuti col metodo I e II quando si abbia cura, nella preparazione del cromato basico di zinco o della miscela degli idrossidi, di ottenere dei prodotti il più possibile omogenei, come soltanto sono ottenibili per una precipitazione rapida completa da soluzioni molto diluite operando con le quantità di reattivi esattamente calcolate.

I catalizzatori di questo tipo accoppiano ad una elevata attività una buona resistenza all'invecchiamento, se vengono adoperati con le necessarie cautele, ma presentano qualche difetto soprattutto do-

(16) BADISCHE AN. U. SODA F., *Brev. Fr.* 571-354, 1-10-1923 (16-5-1924).

(17) EVANS e NEWTON, *Ind. Eng. Chem.*, 18, 513, (1926); W. K. LEWIS e P. K. FROLICH, *Ind. Eng. Chem.* 20, 285 (1928).

vuto alla bassa conduttività termica che porta a dei surriscaldamenti locali durante la sintesi, soprattutto se si opera a pressioni alte. Posseggono poi una scarsa resistenza meccanica, fattore di notevole importanza per dei catalizzatori industriali.

Anche dopo lungo riscaldamento a 450° - 500° i catalizzatori ottenuti col metodo I e II presentano nei fotogrammi soltanto tracce di linee, dimostrando la struttura estremamente colloidale dei composti che li costituiscono.

Le microfotometrie della fig. 3^a si riferiscono rispettivamente a catalizzatori aventi le seguenti composizioni:

I. $2,5ZnO-ICr_2O_3$ ottenuto per precipitazione, attivissimo, esaminato coi raggi X dopo 3 giorni di funzionamento come catalizzatore.

II. Prodotto ottenuto per riduzione del cromato basico di zinco molto attivo anche dopo un lungo funzionamento come catalizzatore.

III. $2ZnO-ICr_2O_3$ ottenuto per precipitazione, scaldato sino a 527° .

IV. $4ZnO-ICr_2O_3$ ottenuto per precipitazione, scaldato a 460° .

V. Come il precedente, diventato inattivo perchè scaldato a 650° - 700° .

Soltanto dopo lungo riscaldamento sui 500° i prodotti contenenti 1 molecola di ossido di cromo ogni quattro di ossido di zinco mostrano nei fotogrammi le linee di questo, che appaiono nette solo in seguito a riscaldamento sui 530° .

I prodotti più ricchi in cromo (vedi microfotometria 3^a, fig. 3^a) presentano pure, ma appena visibili, le linee dello spinello $ZnCr_2O_4$ cubico, avente una cella elementare di $8,36 \text{ \AA}$ di lato. La ricristallizzazione ha luogo anche in questo caso, come per i catalizzatori contenenti ossido di alluminio, ma soltanto a temperature più alte e per riscaldamento prolungato, e conduce pure ad una diminuzione dell'attività catalitica.

L'idrossido cromico agisce così in grado enormemente maggiore dell'idrossido di alluminio da col-

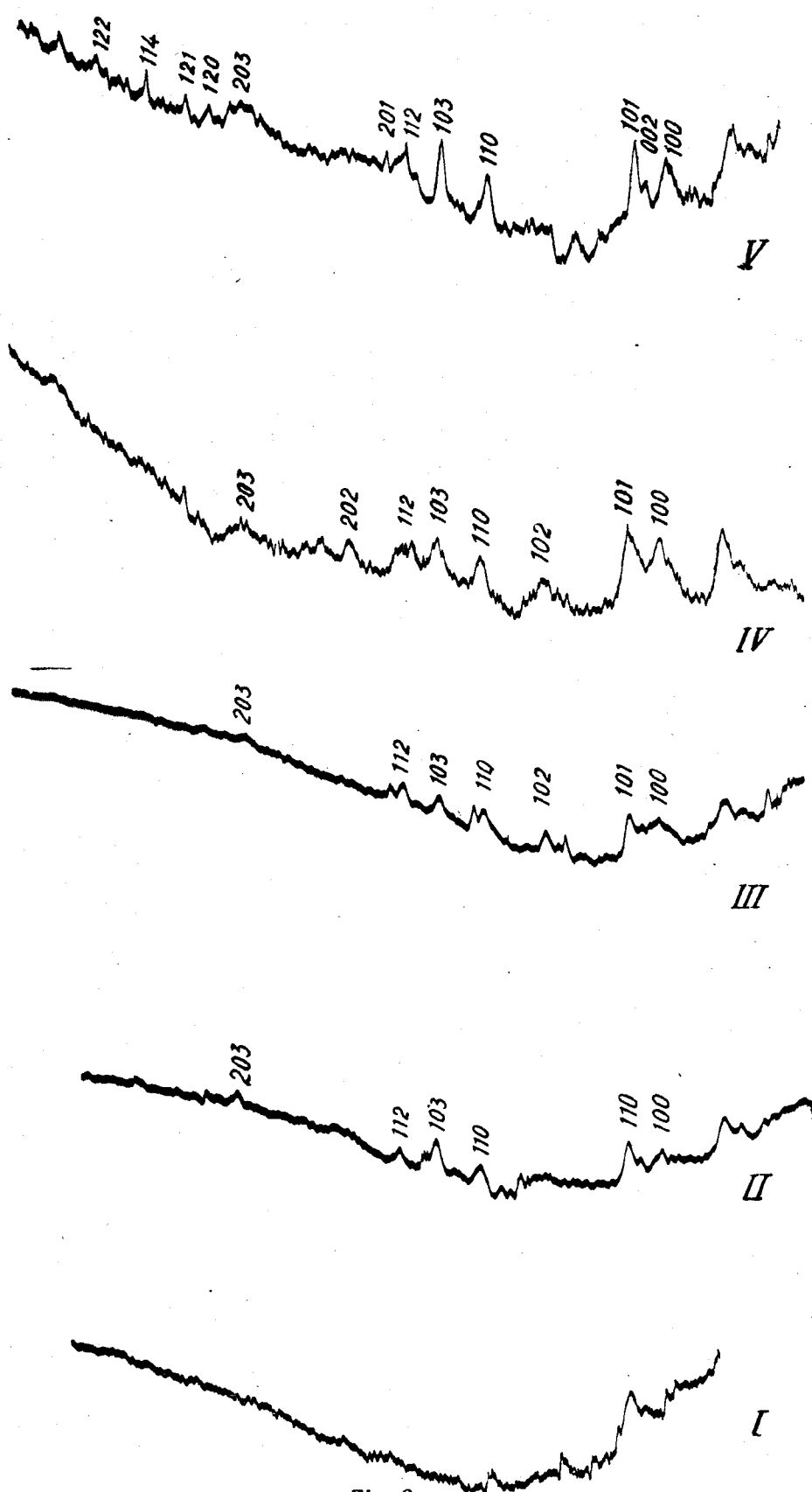


Fig. 3

- Microfotometrie di fotogrammi coi raggi X (Cu/ant.) di catalizzatori:
- I - 2,5 $\text{ZnO} \cdot 1\text{Cr}_2\text{O}_3$ ottenuto per precipitazione (catalizzatore attivissimo).
 - II - Cromato basico di zinco ridotto a temp. $< 450^\circ$.
 - III - 2 $\text{ZnO} \cdot 1\text{Cr}_2\text{O}_3$ ottenuto per precip. riscaldato a 527° .
 - IV - 4 $\text{ZnO} \cdot 1\text{Cr}_2\text{O}_3$ ottenuto per precip. riscaldato a 460° .
 - V - Come il precedente, inattivo perchè riscaldato a $650^\circ - 700^\circ$.

loide protettore impedendo la cristallizzazione dell'ossido di zinco.

L'azione attivante dell'ossido di cromo non può essere dovuta ad una azione diretta come catalizzatore perchè l'ossido di cromo puro non è un catalizzatore efficace per la sintesi del metanolo.

TABELLA VI.

Catalizzatore: Idrossido cromico calcinato a 350°.

Volume del catalizzatore: 390 cc. Peso gr. 195.

Composizione del gas: 5,7 % CO_2 , 0,5 % O_2 , 28,3 % CO , 64 % H_2 .

Pressione: 150 atm.

Ora	Temperat.	litri gas/ora	cc. liquido conden.	Densità	gr. CH_3OH per litro cat./ora	per mc. gas
2 ^a	360-380	2600	52	0,935	51	7,7
3 ^a	390-400	2700	62	0,950	48	7,0
5 ^a	440-460	1400	164	0,980	—	—

In tabella VI sono indicate prove di sintesi con idrossido cromico che era stato preriscaldato in atmosfera riducente a 350° nello stesso apparecchio di sintesi. A temperature inferiori ai 400° produce alcool metilico molto impuro per altri prodotti organici ossigenati, al di sopra dei 400° promuove principalmente la sintesi del metano con formazione di notevoli quantità di anidride carbonica e di acqua.

E' perciò importante che l'ossido di cromo non si trovi libero nei catalizzatori. Anche i catalizzatori che contengono più di 1 atomo di cromo ogni atomo di zinco sono poco efficaci, come risulta dalla tabella VII.

TABELLA VII.

Catalizzatore: $1,84\text{ZnO}-1\text{Cr}_2\text{O}_3$ dagli idrossidi ottenuti per precipitazione.

Volume del catalizzatore: 170 cc. Peso gr. 195.

Composizione del gas: 5,7 % CO_2 , 0,5 % O_2 , 28,3 % CO , 63 % H_2 .

Pressione: 250 atm.

Ora	Temperat.	litri gas/ora	cc. liquido condens.	Densità	gr. CH_3OH per litro cat./ora	per mc. gas
2 ^a	405-410	2600	90	0,896	289	18,9
3 ^a	400-405	2000	83	0,886	284	24,2
4 ^a	400-410	2200	80	0,882	278	21,5
6 ^a	400-410	2600	78	0,886	264	17,3

In tabella VIII e IX sono invece raccolti i risultati di alcune prove di sintesi con due catalizzatori molto attivi ottenuti il primo per precipitazione degli idrossidi di zinco e di cromo, il secondo per riduzione e bassa temperatura del cromato basico di zinco.

TABELLA VIII.

Catalizzatore: $2,5\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ottenuto dagli idrossidi preparati per precipitazione.

Volume del catalizzatore: 400 cc. Peso gr. 205.

Composizione del gas:

Sino alla prova 6^a: 7,2 % CO_2 , 0,2 % O_2 , 27,5 % CO , 8,5 % CH_4 , 55,7 % H_2 .

Dalla prova 8^a in poi: 1,6 % CO_2 , 0,9 % O_2 , 31,5 % CO , 0,6 % CH_4 , 64 % H_2 .

Pressione: 250 atm.

Ora	Temperat.	litri gas/ora	cc. liquido conden.	Densità	gr. CH_3OH per litro cat./ora per mc. gas	
2 ^a	400-405	3200	172	0,835	309	38,5
3 ^a	390-410	2900	160	0,830	292	40,3
4 ^a	385-390	3300	154	0,825	283	34,3
5 ^a	388-398	3200	142	0,825	261	32,6
6 ^a	400-405	3500	131	0,830	239	27,3
8 ^a	390-405	3000	168	0,820	313	41,8
9 ^a	410	3800	189	0,818	356	37,4
10 ^a	405-410	2700	160	0,818	301	44,6
11 ^a	410	2900	160	0,820	298	41,2

TABELLA IX.

Catalizzatore: Cromato basico di zinco ridotto a temp. $< 450^\circ$.

Volume del catalizzatore: 500 cc.

Composizione del gas: 1,9 % CO_2 , 31 % CO , 65 % H_2 .

Ora	Temperat.	Pressione	litri gas/ora	cc. liquido conden.	Densità	gr. CH_3OH per litro cat./ora per mc. gas	
2 ^a	390-400	300	3400	221	0,812	337	49,6
3 ^a	395-415	300	3100	226	0,806	350	55,4
5 ^a	400	200	2700	138	0,811	211	39,2
6 ^a	395-400	200	3300	130	0,809	200	30,2
7 ^a	400-405	200	3000	118	0,815	188	29,8

Che sia necessaria la presenza di un eccesso di ossido di zinco era già stato notato da PATART (18), non è però vero quello che il PATART sostiene, cioè che l'ossido di zinco si trovi interamente combinato nel catalizzatore sotto forma di cromiti basici contenenti 2-3 molecole di ZnO ognuna di Cr_2O_3 , perchè, come si

(18) PATART; *Brev. It.* 248686, 4-5-1926.

osserva nella microfotometria della fig. 3^a, i fotogrammi di tutti i catalizzatori contenenti più di una molecola di ZnO per ognuna di Cr_2O_3 presentano le linee dell'ossido di zinco incombinato, qualunque sia il metodo col quale sono stati preparati.

OSSIDO FERRICO. — L'ossido ferrico si comporta in modo molto diverso da quello di alluminio e di cromo perchè, nelle condizioni di pressione e temperatura, usate nella sintesi dell'alcool metilico, viene ridotto a ferro metallico che catalizza le reazioni che portano a formazione di metano.

Sè si precipitano delle miscele di idrossido di zinco e ferrico e si calcinano all'aria a bassa temperatura si ottengono dei prodotti che non sono vantaggiosamente applicabili per la sintesi dell'alcool metilico perchè promuovono contemporaneamente delle reazioni secondarie. Vedremo in seguito, trattando di promotori costituiti da ossidi di metalli bivalenti, come il ferro possa entrare a far parte di ottimi catalizzatori, quando si trovi sotto forma particolare.

Catalizzatori contenenti come promotori ossidi di metalli bivalenti.

Gli ossidi dei metalli bivalenti, non riducibili nelle condizioni sperimentali della sintesi dell'alcool metilico, possono dal punto di vista del loro comportamento come promotori, dividersi in due classi:

1^a Ossidi di metalli aventi raggio ionico compreso tra $0,60$ e $0,90 \text{ \AA}$.

2^a Ossidi di metalli aventi raggio ionico inferiore a $0,60 \text{ \AA}$ o superiore a $0,90 \text{ \AA}$.

Questa classificazione si basa sul diverso comportamento degli ossidi dei tre gruppi nel promuovere la sintesi ed ha anche una ragione chimico-cristallografica.

Ho infatti osservato che soltanto gli ossidi del primo gruppo sono capaci di fornire soluzioni solide con l'ossido di zinco, mentre non lo sono nè l'ossido di berillio (raggio: $0,34 \text{ \AA}$), nè l'ossido di cadmio (raggio: $1,04 \text{ \AA}$), nè quelli di ioni a diametro maggiore di quest'ultimo. Sono giunto a queste conclusioni esaminando coi raggi X le soluzioni solide tra gli ossidi

ottenute per calcinazione di quelle, tra gli idrossidi o tra i carbonati basici, preparate per precipitazione secondo i metodi che ho già esposto in precedenti pubblicazioni (19).

Si giunge così sperimentalmente alle stesse conclusioni, a cui si verrebbe se si applicassero, nel prevedere la solubilità allo stato solido tra sostanze isodimorfe, le stesse regole, che sono seguite dalla serie isomorfa degli ossidi cubici dei metalli bivalenti, secondo le quali è possibile una notevole solubilità allo stato solido solo quando la differenza tra i diametri dei due ioni isomorfi è inferiore al 25 % di quello dell'ione più piccolo.

I GRUPPO. — Ossidi bivalenti di cationi a raggio ionico compreso tra 0,60 e 0,90 Å.

Hanno diametro ionico compreso entro tale intervallo i cationi bivalenti (20): rame (raggio ionico $\sim 0,75$ Å), zinco (0,75 Å), magnesio (0,78), nichelio (0,77), cobaltoso (0,80), ferroso (0,82) ed al limite quello manganoso (0,89). Dei loro ossidi solo quelli di ferro, nichelio, rame e cobalto vengono facilmente ridotti dall'idrogeno sotto pressione verso i 400° a metalli.

Se però l'ossido ferroso o cobaltoso sono presenti totalmente sotto forma di soluzione solida nel reticolo esagonale dell'ossido di zinco non risultano più riducibili a metallo nelle condizioni di sintesi e possono esplicare una notevole azione promotrice. Naturalmente i catalizzatori non potranno contenere ossido cobaltoso o ferroso che in quantità inferiori a quelle che corrispondono alla composizione delle soluzioni solide limiti. Praticamente bisogna che il ferro ed il cobalto siano presenti in quantità ancora notevolmente minori a questi limiti, perchè, quando si cerca di preparare soluzioni solide molto ricche, si ottengono sempre dei prodotti non omogenei, ma delle miscele di due tipi di soluzioni solide, uno a reticolo esagonale, l'altro a reticolo cubico. Le soluzioni di ossido di zinco nel reticolo cubico di quello ferroso

(19) G. NATTA e L. PASSERINI, *Gazz. Chim. It.*, 59, 129 (1929).

(20) V. M. GOLDSCHMIDT, *Geoch. Verteilungsgesetze der Element.* 7, *Norske Vid. Akad. Oslo* 1926; G. NATTA e L. PASSERINI *Gazz. Chim. It.*, 59, 129 (1929).

o cobaltoso vengono abbastanza facilmente ridotte nelle condizioni della sintesi dell'alcool, con formazione di ferro o di cobalto metallici finamente suddivisi, che catalizzano energeticamente reazioni secondarie.

Non è possibile ottenere dei catalizzatori efficaci per semplice miscela meccanica dell'ossido ferroso (o cobaltoso) con quello di zinco, non avendo luogo a temperature inferiori ai 500° una diffusione allo stato solido ed ottenendosi, a temperature superiori, prodotti molto cristallini a scarsa superficie attiva. E' perciò necessario partire, per la preparazione delle soluzioni solide degli ossidi, da soluzioni solide di altri composti, facilmente decomponibili ad ossidi per riscaldamento al disotto dei 450° , ottenute per cristallizzazione o per precipitazione.

Le soluzioni solide omogenee così preparate conservano lungamente un elevato potere catalitico. Esaminate coi raggi X, col metodo delle polveri e con camere di precisione, sia appena preparate (a temp. di circa 400°), che dopo un lungo periodo di funzio-

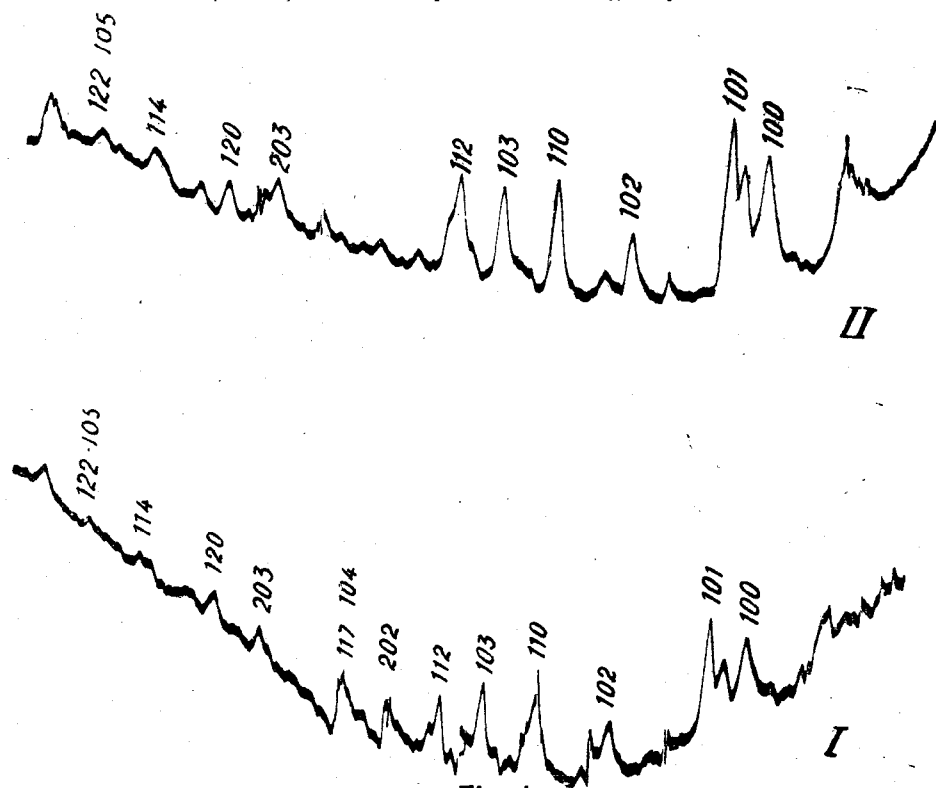


Fig. 4

Microfotometrie di fotogrammi coi raggi X (Cu/ant.) di catalizzatori.

I - 80% ZnO-15% Cr_2O_3 -5% FeO.

II - Soluzione solida: 20% MgO-80% ZnO.

namiento come catalizzatori, rivelano lo stesso reticolo dell'ossido di zinco, ma sensibilmente deformato. Le linee dei fotogrammi risultano abbastanza nette, indizio questo, non soltanto dell'omogeneità delle soluzioni solide, ma anche della presenza di granuli cristallini abbastanza sviluppati, a differenza di quanto si osserva per i migliori catalizzatori contenenti, come promotori, ossidi di metalli trivalenti ed in particolare ossido cromico. La microfotometria 1^a della fig. 4^a si riferisce ad un catalizzatore contenente 5 % di ossido ferroso e 15 % di ossido di cromo, la microfotometria 2^a ad uno contenente come promotore il 20 % di ossido di magnesio in soluzione solida. Entrambi i fotogrammi furono eseguiti su catalizzatori che hanno funzionato per parecchi giorni.

Le soluzioni solide, ad es., contenenti il 20 % molecolare di ossido ferroso, ottenute per disidratazione a 400° in atmosfera riducente delle soluzioni solide tra idrossidi (o tra carbonati basici) presentano un bel colore verde e sono talmente stabili, malgrado la notevole superficie attiva, da potersi mantenere lungo tempo inalterate all'aria secca. Notevoli cautele si debbono seguire nella preparazione, essendo necessario che il ferro sia tutto presente sotto forma di catione ferroso prima della precipitazione e non possa ossidarsi nelle operazioni successive, perchè sono sufficienti piccole quantità di ossido ferrico libero per rendere il prodotto inservibile come catalizzatore.

Analoghe attenzioni richiede la preparazione delle soluzioni solide tra ossido di zinco ed ossido cobaltoso, che furono già oggetto di esame coi raggi X (21). Nell'impiego come catalizzatori sono più sensibili delle soluzioni solide dell'ossido ferroso all'azione delle temperature elevate.

L'ossido di magnesio e l'ossido manganoso, sono anch'essi capaci, ed il primo in grado molto maggiore, di dare soluzioni solide con l'ossido di zinco, ma quello manganoso agisce da promotore molto meno efficace dell'ossido ferroso e di quello di magnesio. Ciò deve attribuirsi alla piccolissima solubilità ed alla difficoltà di ottenerlo interamente sotto forma di soluzione solida.

(21) G. NATTA e L. PASSERINI, *Gazz. Chim. It.*, 59, 620 (1929).

L'ossido di magnesio, che come ha dimostrato RINNE è dimorfo e può essere ottenuto per disidratazione dell'idrossido in una forma esagonale, presenta una notevole solubilità allo stato solido nell'ossido di zinco, ma i cristalli di miscela esagonali presentano costanti praticamente identiche a quelle dell'ossido di zinco, per la grande vicinanza nei diametri ionici dei due cationi.

Le tabelle X e XI si riferiscono a due catalizzatori contenenti entrambi il 5 % atomico di ferro. Il primo ottenuto per precipitazione fuori del contatto dell'aria con carbonato sodico da una soluzione di sali ferrosi e di zinco, seccato e calcinato nello stesso apparecchio di catalisi in atmosfera di idrogeno, si presenta molto attivo.

TABELLA X.

Catalizzatore: Soluzione solida contenente 5 % FeO .

Volume del catalizzatore: 320 cc. Peso gr. 165.

Composizione del gas: 4,8 % CO_2 , 0,4 % O_2 , 28,5 % CO ,
0,6 % CH_4 , 65 % H_2 .

Pressione: 250 atm.

Ora	Temperat.	litri gas/ora	cc. liquido conden.	Densità	gr. CH_3OH per litro cat./ora	per mc. gas
2 ^a	400-405	3100	154	0,885	273	28,1
3 ^a	400-410	3500	160	0,880	298	27,4
4 ^a	400-405	3600	169	0,871	327	29,0
5 ^a	400-405	3000	164	0,870	322	34,3

Nella preparazione del secondo invece ottenuto per precipitazione degli idrati non si era potuto escludere una parziale ossidazione del ferro e il catalizzatore così ottenuto presenta minor attività e promuove contemporaneamente la sintesi del metano.

TABELLA XI.

Catalizzatore: Contenente 5 % mol. di ossido ferroso (in parte ossidato a ferrico).

Volume del catalizzatore: 450 cc. Peso gr. 370.

Composizione del gas: 1,4 % CO_2 , 0,9 % O_2 , 33,8 % CO ,
62 % H_2 .

Pressione: 250 atm.

Ora	Temperat.	litri gas/ora	cc. liquido conden.	Densità	gr. CH_3OH per litro cat. ora	per mc. gas
2 ^a	385-395	3900	86	0,910	94	10,8
4 ^a	390-405	3500	82	0,895	100	12,8
5 ^a	390-415	3300	80	0,901	94	12,8
7 ^a	390-400	2700	85	0,880	113	18,8
8 ^a	400-410	3000	86	0,870	119	17,9

La tabella XII si riferisce ad una soluzione solida ottenuta per precipitazione contenente 20 % di ossido di magnesio e 80 % di ossido di zinco. Si comporta come uno dei migliori catalizzatori e non perde sensibilmente col tempo la sua attività catalitica.

TABELLA XII.

Catalizzatore: Soluzione solida contenente il 20 % MgO .

Volume del catalizzatore: 600 cc.

Composizione del gas: 6,4 % CO_2 , 0,6 % O_2 , 26,4 % CO ,
1 % CH_4 , 64 % H_2 .

Pressione: 250 atm.

Ora	Temperat.	litri gas/ora	cc. liquido conden.	Densità	gr. CH_3OH per litro cat./ora	per mc. gas
2 ^a	400-405	1700	130	0,845	150	53,0
3 ^a	400-405	2100	147	0,837	174	49,8
4 ^a	395-405	700	62	0,837	73	63,0
6 ^a	390-410	1300	112	0,845	129	59,7
7 ^a	400-410	1300	104	0,845	120	55,5

II GRUPPO. — Ossidi a raggio ionico minore di 0,60 Å o maggiore di 0,90 Å.

Tra i cationi bivalenti solo il berillio possiede un raggio minore di 0,60 Å e precisamente di 0,34 Å. Non è capace di dare soluzioni solide con l'ossido di zinco. La sua lieve azione promotrice positiva, segnalata anche da AUDIBERT (22) si deve attribuire ad una azione protettrice, del tutto simile a quella dell'ossido di alluminio, nel ritardare l'accrescimento dei cristalli dell'ossido di zinco.

Tra i cationi a raggio maggiore di 0,90 Å, oltre al cadmio, mercurio, piombo che sono ridotti a metalli nelle condizioni della sintesi, abbiamo gli alcalinoterrosi. Quest'ultimi non agiscono da promotori molto efficaci per la sintesi di alcool metilico puro.

(22) E. AUDIBERT, loc. cit.

Per la basicità dei loro ossidi favoriscono quelle reazioni secondarie che portano alla formazione di alcoli superiori e da questo punto di vista il bario, essendo il più basico risulta il più efficace (meno però di alcuni metalli alcalini: *K*, *Rb*, *Cs*).

Promotori metallici.

E' noto da lungo tempo che il rame, ottenuto sotto forma estremamente suddivisa per riduzione di miscele di idrossidi o di carbonati basici di rame e di zinco eleva fortemente il potere catalitico dell'ossido di zinco (23). AUDIBERT ha esaminato molti catalizzatori costituiti da rame ridotto a bassa temperatura e da miscele di questo con ossido di zinco e con altri ossidi. Alcuni di tali catalizzatori sono attivissimi, purchè preparati a bassa temperatura, ma sono estremamente sensibili alle impurezze, soprattutto solforate, dei gas. All'esame coi raggi X i catalizzatori preparati per riduzione di miscele degli idrossidi di zinco e di rame ottenute per precipitazione, presentano nei fotogrammi le linee del rame metallico e quelle dell'ossido di zinco. Se i catalizzatori sono ottenuti a bassa temperatura le linee risultano molto allargate, ma sono più nette nei catalizzatori che hanno subito per il lungo funzionamento una diminuzione della loro attività catalitica o che sono stati portati durante la preparazione o dopo a temperature superiori ai 400°.

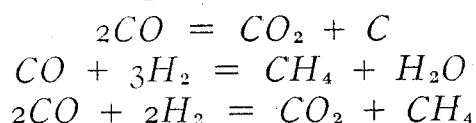
Alcuni catalizzatori presentano le linee del rame, nei fotogrammi coi raggi X leggermente spostate. Tale spostamento è indizio di una deformazione del reticolo, in questo caso dovuta alla formazione di soluzioni solide di zinco e rame (fase α degli ottoni) che presentano contratto il reticolo di questo metallo. E' interessante osservare che l'ossido di zinco, che a 400°-500° non è di per se riducibile dall'idrogeno e dall'ossido di carbonio, può diventarlo se in presenza di rame ridotto.

Altri metalli sono stati proposti come promotori positivi e tra essi risulta uno dei più efficaci il cadmio. Particolarmente attivi sono i catalizzatori otte-

(23) BADISCHE AN. U. SODA F., *Brev. Fr.* 580905, 30-4-1924 (19-11-1924); *E. P.* 237030, 28-4-1924 (23-6-1925); *Brev. It.* 230181, 29-4-1924; I. G. FARBENIND. GES. *Brev. Fr.* 643-784 e 652898, loc. cit.

nuti partendo dalle soluzioni solide naturali dei carbonati di zinco e di cadmio. Pur essendo il cadmio alquanto volatile alle temperature della sintesi dell'alcool metilico, cionondimeno, operando sotto pressione, la volatilità risulta talmente diminuita da non nuocere praticamente all'applicazione pratica di catalizzatori contenenti del cadmio metallico come promotore.

I metalli invece del gruppo del ferro e del platino, il tungsteno ed alcuni altri ed inoltre il carbonio elementare sono allo stato libero nocivi perchè favoriscono le reazioni secondarie ed in particolare quelle che conducono alla formazione di metano, di anidride carbonica e di acqua:



Tali reazioni sono esotermiche e portano ad un surriscaldamento del catalizzatore. Bastano tracce di ferro libero nel catalizzatore, perchè su di esse si depositi, per riduzione dell'ossido di carbonio, del carbonio elementare, che via via si accresce formando dei noduli che possono raggiungere, in catalizzatori che hanno funzionato lungamente, anche un centimetro cubo o più di volume ciascuno ed hanno per nucleo un granellino di ferro talvolta del peso di frazioni di milligrammo.

Altri promotori.

Anche limitandomi ai soli ossidi metallici ed ai composti tra soli ossidi, troppo grande ne è il numero per poter estendere a tutti il mio studio riguardo al loro comportamento come promotori. Spesso l'attività di un catalizzatore dipende poi dalle modalità preparative, e l'aver ottenuto con certi promotori dei risultati poco soddisfacenti non può escludere che variando le condizioni sperimentali possano ottenersi dei risultati migliori.

Per i catalizzatori, ad es., ottenuti per precipitazione, contenenti come promotori ossidi di metalli trivalenti, si è osservato che variando l'anione nelle soluzioni dei sali di zinco di partenza o variando la concentrazione dell'ione idrogeno durante la precipi-

tazione stessa o a seconda che si termini la precipitazione con un eccesso od un difetto del reattivo precipitante, si possono ottenere prodotti di attività catalitiche molto diversa. Questo può forse spiegare come AUDIBERT abbia ottenuto dei risultati così scarsi con catalizzatori a base di ossido di zinco e come noi non siamo mai riusciti ad ottenere delle produzioni così sorprendenti coi catalizzatori a base di rame ridotto, come quelle che l'AUDIBERT stesso afferma di aver raggiunto (24).

Gli ossidi non riducibili dei metalli monovalenti non sono utilizzabili come promotori per la sintesi dell'alcool metilico perchè portano alla formazione di alcoli superiori, di eteri, di acidi grassi, ecc. e da questo punto di vista la loro azione è tanto più spinta quanto maggiore è la loro basicità.

I nostri tentativi, per quanto ancora incompleti, dell'uso di catalizzatori contenenti come promotori ossidi di metalli del quarto o del quinto gruppo del sistema periodico, non hanno sinora portato a risultati così soddisfacenti come quelli ottenuti con certi metalli bivalenti e trivalenti. Soltanto in quei casi, in cui l'ossido promotore si mantiene sotto forma estremamente suddivisa o quasi colloidale, o forma con l'ossido di zinco composti di tali proprietà, che impediscano la cristallizzazione dell'ossido di zinco stesso, si ottengono dei prodotti che funzionano da buoni catalizzatori.

Conclusioni.

1° L'ossido di zinco puro presenta da solo una 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° 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

(24) E. AUDIBERT loc. cit.

durante il funzionamento l'ingrossamento dei granuli cristallini dell'ossido di zinco. Tale comportamento 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 cromatico che forniscono con l'ossido di zinco dei composti $ZnCr_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, aventi la struttura degli spinelli. Alla temperatura di 400° l'alluminato e sino a 500° 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°, 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 in 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 l'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 alcalinoterrosi promuovono per la loro basicità 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.

Istituto di Chimica Generale della R. Scuola di Ingegneria di Milano, dicembre 1929-VIII.

G. NATTA

