

5 127

110

P R O F . G I U L I O N A T T A
d e l R . P o l i t e c n i c o d i M i l a n o

**La catalisi e le sue applicazioni
p e r l ' a u t a r c h i a**



SOCIETÀ ITALIANA PER IL PROGRESSO DELLE SCIENZE
ROMA **1940-XVIII**

S I P S

SOCIETÀ ITALIANA PER IL PROGRESSO DELLE SCIENZE

ROMA - PIAZZALE DELLE SCIENZE, 7: PALAZZO DEL CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

C O N S I G L I O D I P R E S I D E N Z A

Presidente: Ecc. sen. avv. Mariano d'Amelio - Vice-Presidenti: Ecc. prof. Dante de Blasi e l'Ecc. prof. G. Battista Bonino - Segretario Generale: prof. Lucio Silla - Vice-Segretari: ing. dott. Riccardo V. Ceccherini e prof. Pietro Teofilato - Amministratore: Ecc. dott. Vincenzo Azzolini - Economo-Cassiere: Comm. Giulio Rosai

C O M I T A T O S C I E N T I F I C O

Ecc. prof. Giacomo Acerbo - prof. Emilio Albertario - prof. Giuseppe Amantea - Ecc. dott. Antonio Azara - prof. Gino Bergami - prof. Angelo Bianchi - Ecc. prof. Giovanni Battista Bonino - Ecc. prof. Giuseppe Bottai - Ecc. prof. Filippo Bottazzi - prof. Evaristo Breccia - prof. Livio Cambi - prof. Giovanni Cicconetti - prof. Annibale Comessatti - prof. Aristide Giannelli - Ecc. sen. prof. Pier Silverio Leicht - Ecc. prof. Antonino Lo Surdo - prof. Domenico Marotta - sen. prof. Paolo Medolaghi - Ecc. prof. Francesco Orestano - Cons. Naz. prof. Biagio Pace - Ecc. prof. Raffaele Paolucci - prof. Giuseppe Papi - Ecc. prof. Raffaele Pettazzoni - prof. Umberto Pierantoni - prof. Gaetano Pietra - prof. ing. Enrico Pistolesi - prof. Alfredo Pochettino - Ecc. gen. Pietro Maravigna - prof. Giulio Cesare Pupilli - Ecc. prof. ing. Umberto Puppini - prof. Franco Rasetti - Ecc. prof. Salvatore Riccobono - prof. Nicola Terzaghi - prof. Antonio Renato Toniolo - prof. Leonida Tonelli - prof. Guido Vernoni - prof. Sabato Visco.

COMITATO DI DIREZIONE DELLE PUBBLICAZIONI

prof. Lucio Silla - ing. dott. Riccardo V. Ceccherini - prof. Pietro Teofilato

La responsabilità scientifica dei lavori pubblicati negli « ATTI DELLA S. I. P. S. » spetta esclusivamente ai rispettivi Autori. - La riproduzione dei lavori pubblicati deve essere, volta per volta, autorizzata dalla Direzione e comunque potrà effettuarsi soltanto a condizione che se ne citi la fonte.

P R O F . G I U L I O N A T T A
d e l R . P o l i t e c n i c o d i M i l a n o

**La catalisi e le sue applicazioni
p e r l ' a u t a r c h i a**



SOCIETÀ ITALIANA PER IL PROGRESSO DELLE SCIENZE
ROMA **1940-XVIII**

SOCIETÀ ITALIANA PER IL PROGRESSO DELLE SCIENZE
Anno 101° dalla 1ª Riunione degli Scienziati Italiani

**Estratto dal volume 3° delle «Relazioni» della XXVIII Riunione
della S. I. P. S. (Pisa, 11-15 Ottobre 1939-XVII)**

STAMPATO A TIVOLI NELLO STABILIMENTO DI ARTI GRAFICHE DI ALDO CHICCA

La catalisi e le sue applicazioni per l'autarchia

Prof. GIULIO NATTA

del R. Politecnico di Milano

Sommario: *La catalisi — I catalizzatori ed i promotori — Metodi generali di preparazione dei catalizzatori — Nuova classificazione dei promotori — Classificazione dei catalizzatori — Recenti applicazioni della catalisi nell'industria chimica organica — La catalisi nell'industria della gomma sintetica.*

La catalisi.

Quello che è stato per secoli il miraggio dell'alchimista, trasformare con il tocco della pietra filosofale sostanze vili in altre più nobili, viene compiuto dalla natura con abbondanza nei processi catalitici ed in particolare nei biocatalitici. E ricchezze forse maggiori di quelle, che si aspettava l'alchimista dalla trasformazione del piombo in oro, creano e distruggono i catalizzatori, pietre filosofali dell'età moderna, convertendo ad esempio i componenti dell'aria e dell'acqua in fertilizzanti per la pace e in esplosivi per la guerra, il carbone in benzina, il legno in alcool, lo zolfo in acido solforico.

Invero in molti processi enzimatici naturali e in molti procedimenti elaborati dall'uomo, sia nella catalisi omogenea che eterogenea, bastano in pratica minime quantità di catalizzatori a far reagire sino a parecchie decine di migliaia di volte il loro peso di sostanze (nella catalisi dell'ammoniaca ad acido nitrico sino a milioni di volte).

Sebbene il nome di catalisi sia stato proposto da BERZELIUS già da più di un secolo e precisamente nel 1836, sebbene già dal 1842 MITSCHERLICH avesse descritto una serie di fenomeni catalitici raccogliendoli sotto il concetto di « azione di contatto » e malgrado le numerose teorie elaborate per decenni per interpretarne le cause ed il meccanismo, ciò non di meno la natura intima dei processi catalitici ci è ancora molto oscura.

Si deve a OSTWALD al principio di questo secolo (1902) la classica definizione della catalisi, basata sulla misura della velocità di reazione, che ha aperto la via ad uno studio quantitativo dei fenomeni catalitici, fecondissimo di risultati:

« Il catalizzatore è quella sostanza, che varia la velocità di una reazione, senza apparire nei prodotti finali della reazione stessa ».

Quest'ultimo concetto limitativo non deve interpretarsi nel senso che il catalizzatore sempre non partecipi alla reazione, perché vi sono casi in cui questo avviene in modo evidente.

BREDIG nel 1909 ha infatti precisato, che il cosiddetto catalizzatore può anche alterarsi durante la reazione, ma è pur sempre da considerarsi tale, se non sussiste una relazione stechiometrica esprimibile con un numero razionale tra il cosiddetto catalizzatore e la sostanza trasformata.

Con un concetto così lato della catalisi e con l'enorme numero e varietà di fenomeni catalitici conosciuti, è possibile comprendere come non esista oggi alcuna teoria unitaria della catalisi, che sia pienamente soddisfacente. Noi sappiamo come si manifestano i fenomeni catalitici, sappiamo interpretare il corso della reazione nei diversi casi, prevederne l'andamento cinetico, utilizzarli in importantissimi problemi tecnici ed industriali, ma non sappiamo ancora il perché, la ragione intima, per cui una determinata sostanza, e in alcuni casi solo quella, catalizza una reazione. Teorie affascinanti sono sorte, che possono essere anche in gran parte vere, ma non sono mai complete, non spiegano, non giustificano le cause più intime, più profonde.

Le attuali conoscenze delle strutture degli atomi e delle molecole, le ricerche sistematiche della struttura dei catalizzatori, lo studio cinetico accoppiato alle nozioni termodinamiche sulle reazioni catalizzate ci hanno certamente schiarito molte nostre nozioni generali sulla catalisi.

Sappiamo che non basta che una reazione chimica sia termodinamicamente possibile perché essa possa essere senz'altro effettuata. Vi sono barriere energetiche da superare che possono paragonarsi ai colli che separano una valle da altra più profonda.

La termodinamica stabilisce i diversi livelli energetici, ma come in idraulica occorre fornire dell'energia per far superare all'acqua di un bacino il livello dell'argine sovrastante anche se poi traboccando a valle può sviluppare nella sua caduta un'energia molto maggiore, così, in molte reazioni chimiche, occorre una attivazione della molecola per portarla a quel livello energetico dal quale possa poi spontaneamente precipitare per frantumarsi in altre minori o per fondersi nell'urto attivato con altre molecole per la creazione di nuovi edifici molecolari.

La barriera può essere in qualche caso così bassa che bastano cause naturali, per superarla, come per es. nel paragone idraulico l'ondulazione del vento può permettere all'acqua che si trova sulla cresta dell'onda frangentesi sul basso argine ad oltrepassarlo. Così avviene per certe reazioni chimiche che procedono spontaneamente e tanto più rapide quanto maggiore è la temperatura, ossia più ampia è l'agitazione termica che le sollecita e che l'attiva.

Vi sono casi però in cui la barriera è così alta che il passaggio da un livello energetico iniziale superiore all'altro inferiore non può avvenire spontaneamente.

In tali casi vengono in nostro aiuto i catalizzatori. Si può anche ricor-

rere ad artifici per iniziare una reazione che poi procede spontaneamente. Esempio ne è l'autocatalisi. Talvolta è la stessa energia che si sviluppa nella reazione quella che attiva altre molecole che stanno per reagire (analogamente a quanto in idraulica avviene nel sifone dove una parte dell'energia liberantesi nella caduta del liquido nel ramo discendente viene utilizzata per sollevare altro liquido nel ramo ascendente).

Lo studio della velocità di reazione ha permesso di classificare le diverse reazioni catalizzate a seconda del loro meccanismo cinetico. Il frequente abbassamento dell'ordine della reazione è stato messo in certi casi in relazione con le proprietà assorbenti del catalizzatore, oppure in altri con lo scindersi della reazione catalizzata in una serie di reazioni successive di ordine inferiore. Le numerose classi delle reazioni a catena ed il loro particolare meccanismo cinetico hanno attirato molto l'attenzione dei ricercatori moderni. La misura del calore di attivazione presentato dal catalizzatore, sebbene il suo significato sia puramente convenzionale, ha permesso di stabilire, più ancora che la sola misura diretta della velocità di reazione, le caratteristiche di un catalizzatore, anche in vista delle sue applicazioni tecniche.

Sebbene nel campo cinetico ci sia ancora molto lavoro da fare, ciò nondimeno una strada è tracciata e si deve ritenere che un ulteriore lungo e sistematico lavoro sperimentale potrà portare nuovi frutti alle nostre conoscenze, basate sinora sullo studio più o meno completo di un limitato numero di reazioni.

Noi sappiamo per tale ragione più delle reazioni catalitiche che della loro causa: scarsissime sono le nostre conoscenze sui catalizzatori. È appunto su questi che voglio fissare oggi la vostra attenzione.

I catalizzatori ed i promotori.

Le mie recenti attività nel campo tecnico mi hanno messo di fronte a numerosi e svariati processi catalitici, alcuni dei quali applicati su larga scala industriale. Ho potuto constatare come fondamentale sia l'importanza del catalizzatore e cioè delle sue attività, specificità, resistenza e durata sull'impostazione tecnica di un processo catalitico. Malgrado ciò nulla è stato fatto sinora per classificare in modo sistematico i diversi tipi di catalizzatori ed in particolare i catalizzatori misti, per spiegare le cause dell'azione attivante che esercitano i diversi promotori, che non possono essere considerati tutti alla stessa stregua.

Importante da chiarire è la relazione tra attività, resistenza e durata dei catalizzatori misti e la loro costituzione e struttura e quindi indirettamente il loro metodo di preparazione.

A noi è parso possibile ed istruttivo classificare i catalizzatori misti in diversi gruppi a seconda della loro struttura reticolare ed a seconda del modo con cui i promotori entrano a far parte del reticolo dei cristalli e si interpongono tra essi. A ciò è valso anche lo studio delle interferenze roentgenografiche ed elettroniche che io stesso ho svolto in passato su svariati catalizzatori e che mi ha permesso di osservare degli importanti fattori strutturalistici che influiscono sull'attività di numerosi catalizzatori costituiti da ossidi. Tali fattori si devono considerare di importanza generale e non limitata ai casi studiati.

Di questo tema ci siamo occupati nella compilazione, in collaborazione con il prof. RIGAMONTI, di una parte del 5° Volume, ora in corso di stampa, dell'*Handbuch der Katalyse*, edito da SPRINGER, in Germania, ed abbiamo proposto una classifica dei catalizzatori misti, della quale esponiamo qui succintamente i concetti.

L'importanza dei catalizzatori misti deriva dal fatto che soltanto essi, quasi senza eccezione, rappresentano i grandi catalizzatori industriali; essi solo posseggono quelle caratteristiche (attività notevole e duratura, resistenza all'invecchiamento, ecc.) che sono richiesti ad un buon catalizzatore. Vi sono anzi sostanze cataliticamente attive, che, solo in presenza di promotori o di supporti, per ragioni di durata o di costo, possono avere una applicazione pratica.

L'aumento di attività catalitica per aggiunta di sostanze estranee, per sè cataliticamente attive o inattive, era già nota da più di un secolo. Già DOEBEREINER nel 1823 disperdeva il platino su di un supporto di argilla. Solo in seguito si è visto come in molti casi l'aggiunta di quantità piccolissime di sostanze estranee ad un catalizzatore ne esalti l'attività (nei catalizzatori misti rame-palladio la massima attività si osserva col 0,20 % di palladio). In questo caso entrambi i componenti sono di per se catalizzatori, ma lo stesso non si verifica in molti altri casi, ad es. per i catalizzatori di idrogenazione Nichel-Ossido di alluminio, che presentano la massima attività col 15 % di allumina.

Vi sono casi in cui l'aggiunta di sostanze estranee ha la sola funzione di aumentare la dispersione del vero catalizzatore. L'impiego di supporti disperdenti (a base attiva o no) presenta però interesse non solo nel caso che si voglia ridurre il costo del catalizzatore altrimenti proibitivo (ad es. il platino su silice o su solfato di magnesio nell'ossidazione del SO_2 a SO_3 ; il Nichel e l'ossido di molibdeno su silice o idrato di alluminio nelle idrogenazioni in fase liquida a bassa temperatura).

Vi sono anche casi in cui il promotore esplica una azione ben più importante, quando, pur non essendo di per se un catalizzatore, rende possibili reazioni che altrimenti non avrebbero luogo. L'aldolo ad es. può essere idrogenato a glicol butilenico solo se il nichelio è reso molto attivo con

l'impiego di certi promotori, che ne permettono l'idrogenazione a bassa temperatura; un aumento di temperatura per aumentare la velocità di reazione porterebbe infatti in questo caso a basse rese in glicol butilenico, perchè a temperature superiori a 100° prevale la formazione di aldeide crotonica e la sua riduzione ad alcool crotonico e butilico. Anche l'ossido di nichelio usato per la preparazione dei catalizzatori nella sintesi Fischer operanti a 180°-190° può essere ridotto e impiegato a tale temperatura, solo se in presenza di promotori, quale l'ossido di rame, od altri ossidi.

Vi sono poi catalizzatori misti, costituiti da componenti di diversa specificità, ed essi permettono sintesi complesse rese possibili dalla successione di più reazioni concatenate. Un esempio è la sintesi dell'acetone per reazione di alcool o di acetilene, con vapore acqueo. Altro esempio è dato dalla sintesi degli alcoli superiori per riduzione dell'ossido di carbonio con catalizzatori alcalinizzati, ecc.

I promotori risultano veramente efficaci, anche se presenti in quantità piccolissima, se vengono finemente dispersi nella massa catalitica. Risulta quindi di importanza fondamentale il metodo di preparazione. Ciò è stato empiricamente riconosciuto da lunghissimo tempo. Ma fino a che non vengano, sia pure genericamente, stabilite le caratteristiche richieste ad un promotore e le condizioni per cui questo può teoricamente risultare efficace (il tutto anche dipendente dalle caratteristiche chimiche e fisiche e dai rapporti strutturali con gli altri componenti di catalizzatore) l'arte di preparare buoni catalizzatori risulterebbe del tutto empirica. Certi risultati pratici sono stati infatti, in passato, realizzati in alcuni casi solo dopo centinaia di prove empiriche e di tentativi infruttuosi.

Qualunque sia la natura dell'azione promotrice, sia essa puramente meccanica nell'impedire l'accrescimento dei singoli cristalli e quindi l'invecchiamento del catalizzatore, oppure sia essa dovuta, come alcuni sostengono per certi casi, ad azioni reciproche alla superficie di separazione di fasi solide distinte, risulta sempre importante il grado di suddivisione del promotore.

Metodi generali di preparazione dei catalizzatori.

Al catalizzatore fisso, usato particolarmente per reazioni tra gas, sono richiesti:

- 1) elevata superficie specifica ed una particolare struttura della superficie (estensione dei cosiddetti centri attivi);
- 2) un particolare tipo di porosità in relazione anche alla resistenza meccanica ed alla permeabilità del catalizzatore alle molecole reagenti.

- 3) stabilità all'invecchiamento ed al surriscaldamento ;
 4) possibilmente elevata conduttività termica.

I promotori esaltano in genere le caratteristiche 1) e 3). Quelle 2) e 4) dipendono principalmente dal modo di preparazione.

Porosità adatte si hanno spesso riducendo o decomponendo termicamente un composto, inizialmente sotto forma compatta, in modo da formare un nuovo composto avente un volume molecolare minore. Se il processo è stato effettuato a temperatura bassa, evitando fenomeni di ricristallizzazione, il prodotto della reazione può mantenere la forma ed il volume apparente della sostanza di partenza e si ha una porosità molto finamente distribuita nell'interno della massa. In genere ciò si verifica quando la variazione di volume molecolare, durante il processo di decomposizione, che caratterizza la formazione del catalizzatore, non differisce molto dal 40-50 % del volume iniziale (Esempi pratici ci sono dati dai seguenti catalizzatori : ossido di zinco ottenuto da smitsonite cristallina usato per la sintesi del metanolo ; ferro ridotto da magnetite fusa usato per la sintesi dell'ammoniaca ; il rame ridotto da ossido semi-fuso per la deidrogenazione di alcoli). Per contrazioni di volume maggiori durante la loro formazione si hanno in genere catalizzatori inizialmente attivi, ma non resistenti all'invecchiamento che si contraggono di volume durante l'impiego.

In ogni caso è utile che il promotore sia presente già finamente disperso e preferibilmente in soluzione solida nel prodotto di partenza. Non è necessario che si trovi in soluzione solida anche nel catalizzatore finito, perché la prima condizione è in genere sufficiente per una buona dispersione. Ciò si verifica ad esempio, nei catalizzatori per la sintesi dell'ammoniaca, ottenuti per riduzione di magnetite (Fe_3O_4) contenente in soluzione solida altri spinelli ($MgO.Al_2O_3$, $FeO.Al_2O_3$, $FeO.Cr_2O_3$) isomorfi con la magnetite.

Non è poi necessario che si debba partire da sostanze micro-cristalline.

Anche la riduzione o decomposizione di sali o di altre sostanze macro-cristalline può dare buoni catalizzatori se il promotore era presente nei cristalli primitivi sotto forma di soluzione solida (ciò si verifica, ad esempio, in certe varietà di ossido di zinco ottenute per dissociazione della smitsonite ; in tal caso sono promotori gli ossidi di ioni bivalenti a diametro atomico compreso tra 0,75 e 1,02 Å, quali il rame, il magnesio, il manganese, il cadmio presenti nel minerale di partenza sotto forma di carbonati neutri o basici isomorfi con quelli di zinco).

Ciò dimostra l'inesattezza di un vecchio concetto, ancor oggi molto diffuso, secondo il quale è utile o necessario che il catalizzatore venga preparato partendo da sostanze il più possibile amorfe.

La precipitazione viene spesso usata per ottenere catalizzatori misti. In tale caso è utile che i diversi componenti del catalizzatore formino, nella

precipitazione, soluzioni solide o composti facilmente decomponibili (ad es. cristalli misti per precipitazioni formano gli ossidi od i carbonati basici nei sistemi $Zn O-Mg O$, $Zn O-Cu O$; un sale decomponibile per riscaldamento è il cromato basico di zinco ottenuto pure per precipitazione; sono questi tutti catalizzatori molto attivi per la idrogenazione dell'ossido di carbonio ad alcoli).

La precipitazione dell'agente catalizzante insieme o sopra ad una sostanza avente elevata porosità (silice, allumina, idrossido di cromo ecc.) è spesso applicata per la preparazione di catalizzatori, in particolare di quelli adoperati per reazioni che avvengono in presenza di una fase liquida (catalizzatori in sospensione), allo scopo:

1°) di aumentare la superficie della sostanza agente cataliticamente e renderne più facile il contatto con i fluidi reagenti;

2°) di ridurre la quantità necessaria del componente attivo se questo è molto costoso;

3°) di impedire la ricristallizzazione e quindi l'invecchiamento, rapidi soprattutto in presenza di componenti facilmente fusibili o volatili.

Se la sostanza porosa è presente in grande proporzione, rispetto a quella cataliticamente attiva, si ottiene un tipico catalizzatore su supporto. Tali catalizzatori possono distinguersi in due tipi, a seconda che il supporto è pure cataliticamente attivo per la reazione considerata, oppure non lo è. Tipici supporti sono il gelo di silice, di allumina, la farina fossile; essi sono da considerarsi supporti a base attiva nelle reazioni di disidratazione e di piroscissione. Invece in genere sono da considerarsi catalizzatori con supporto a base inattiva quelli su carbone, anche se questo è chiamato attivo.

Pure la preparazione di tali catalizzatori su supporto avviene per lo più attraverso una decomposizione o riduzione di sali o di ossidi precipitati sul supporto stesso.

In genere la riduzione deve essere effettuata a temperatura bassa per evitare fenomeni di ricristallizzazione od ottenere elevate superfici specifiche. Si hanno però eccezioni: per il nichelio ad es. è utile spesso effettuare la riduzione ad una temperatura più alta, per svelenare il catalizzatore dai prodotti ossigenati, provenienti dalla riduzione stessa ed assorbiti dal catalizzatore.

La attivazione a temperatura relativamente alta di certi catalizzatori (ad es. caolino a $500-550^{\circ}$) è dovuta ad altre cause, ad es. al fatto che a tale temperatura avviene la reazione di decomposizione (disidratazione) in seguito alla quale si forma e si attiva il catalizzatore. In tutti gli altri casi è bene che il catalizzatore sia preparato a temperatura bassa, possibilmente non molto superiore a quella alla quale il catalizzatore stesso verrà poi impiegato.

Nuova classificazione dei promotori.

Vediamo ora la causa dell'azione dei promotori. La teoria più accreditata è quella che attribuisce ai promotori il compito di aumentare la superficie ed il numero dei singoli germi cristallini, impedendo l'accrescimento dei cristalli nella formazione e nell'uso del catalizzatore. Ciò venne dimostrato dall'esame roentgenografico e confermato dalle stesse mie ricerche, che mi hanno permesso di classificare i promotori in diversi tipi, a seconda del modo con cui essi agiscono, o entrando nel reticolo del catalizzatore o semplicemente interponendosi tra i diversi cristalli.

È naturale che tale classificazione è indipendente dal fatto che il promotore sia o non sia di per sé attivo. Quindi la classificazione dei promotori fatta da questo punto di vista da TAYLOR e PEASE, in attivatori e coattivatori, ha in pratica, secondo noi, scarsa importanza.

La diversa azione dei diversi promotori è stata caratterizzata chiaramente da me coi raggi X dall'esame dei catalizzatori per la sintesi del metanolo a base di ossido di zinco.

Una categoria di promotori (ossidi di metalli a diametro ionico non più del 30% maggiore di quello dello zinco) entrano in soluzione solida nell'ossido di zinco, deformandone il reticolo. L'ossido di magnesio meno fusibile e volatile degli altri ossidi di questo tipo è un promotore più attivo degli altri ossidi bivalenti.

Tanto per i catalizzatori, come per i promotori, infatti, l'invecchiamento per ricristallizzazione è tanto più rapido, quanto minore è la loro temperatura di fusione o di volatilizzazione. Ciò accorda con una vecchia ed empirica constatazione di TAMMAN, che i fenomeni di diffusione allo stato solido iniziano ad una temperatura assoluta eguale ad $\frac{1}{3}$ circa di quella di fusione e sono tanto più rapidi quanto più ci si avvicina a quest'ultima.

Un promotore, avente un reticolo molto rigido, impedisce quindi la ricristallizzazione di un catalizzatore di per sé più sensibile alla agitazione termica.

Una seconda categoria di promotori, ad esempio l'ossido di alluminio e quello di cromo, per i catalizzatori a base di ZnO , s'interpongono, siano essi combinati o no con una parte dell'ossido di zinco, tra i cristalli dell'altro ossido di zinco presente, impedendone la cristallizzazione. L'ossido di cromo meno suscettibile di fenomeni di ricristallizzazione, è un promotore più attivo dell'ossido di alluminio. L'invecchiamento, che si rivela coi raggi X per un restringimento della larghezza ed un aumento della intensità delle linee di interferenza, accompagna la diminuzione dell'attività dei catalizzatori, che è più rapida per quelli contenenti Al_2O_3 che per quelli contenenti Cr_2O_3 come promotore.

I catalizzatori senza promotori ottenuti con lo stesso metodo invecchiano ancor più rapidamente, soprattutto quelli amorfi, inizialmente più attivi.

L'azione dell'ossido cromico come promotore è puramente fisica e tanto maggiore quanto più questo è disperso (ad es. notevolissima nei catalizzatori ottenuti per riduzione del cromato basico di zinco).

Un esempio tipico, che permette di rilevare come l'azione di una stessa sostanza, come promotore, differisca a seconda del modo in cui essa è presente, si ha nel sistema ossido di zinco-ossido di ferro. L'ossido ferroso, se si trova totalmente in soluzione solida in un forte eccesso di ossido di zinco, non è riducibile a 380° dall'idrogeno. Tale soluzione solida rappresenta un buon catalizzatore per la sintesi dell'alcool metilico da CO e H_2 . Se invece l'ossido ferroso si è ossidato a ferrico o si trova interposto tra cristallo e cristallo di ossido di zinco allora viene ridotto a ferro metallico e catalizza la sintesi del metano, invece di quella dell'alcool metilico.

Si hanno così due catalizzatori che hanno originariamente la stessa composizione, ma che agiscono indirizzando la reazione in modo completamente diverso perché diverso è il modo con cui il promotore agisce sul reticolo del ZnO .

Si può considerare anche una terza categoria di promotori, quelli, agenti in piccolissima proporzione, che si combinano con la superficie del catalizzatore principale alterandone la struttura superficiale. Vi sono molti casi di questo tipo che esplicano una azione catalitica negativa, altri una azione selettiva od elettiva, dovute talvolta ad un parziale avvelenamento del catalizzatore. I raggi elettronici più dei raggi X potrebbero rivelare queste alterazioni di struttura superficiale.

Un caso in cui i composti di superficie promuovono un'azione catalitica positiva si ha nell'ossido di zinco attivato con alcali. La massima attività si ha con un quantitativo di alcali corrispondente ad uno strato all'incirca monomolecolare, come è stato osservato da me e da RIGAMONTI nella conversione dell'ossido di carbonio con vapore. Le quantità dei diversi alcali, a cui competono nei catalizzatori le massime attività, stanno tra loro come i rispettivi pesi molecolari.

Altri tipi di promotore di questo tipo si hanno nella attivazione dell'ossido di alluminio o del cloruro di alluminio con acidi alogenidrici gassosi.

Possiamo per ciò distinguere in base a quanto si è detto i promotori in tre gruppi:

1°) promotori intrareticolari, che danno soluzioni solide, il cui compito è di deformare ed irrigidire il reticolo del catalizzatore principale;

2°) promotori extrareticolari, il cui compito è di impedire la ricristallizzazione e quindi l'invecchiamento del catalizzatore principale;

3°) promotori che alterano la struttura superficiale o la avvelenano

parzialmente, impartendo in alcuni casi al catalizzatore la caratteristica proprietà di favorire solo certe reazioni e non altre (selettività) oppure impartendo particolari caratteristiche (elettività).

Nel primo caso le deformazioni interne del reticolo, nel secondo caso la stabilizzazione di strutture reticolari anormali od incomplete, nel terzo l'alterazione della struttura reticolare superficiale, sono le azioni caratteristiche dei tre tipi di promotori sopra descritti. Quale sia però quantitativamente la entità di queste deformazioni o alterazioni reticolari non è ancora del tutto noto.

Classificazione dei catalizzatori.

Con la applicazione recente della catalisi alle grandi sintesi organiche si sono prospettati nuovi problemi per la catalisi, che l'industria inorganica non conosceva. Non basta che un catalizzatore sia attivo, molto attivo, occorre anche che diriga la reazione in un senso determinato e solamente in quello, talvolta occorre che arresti la reazione totalmente ad un determinato stadio.

Abbiamo detto che questi problemi non si conoscevano praticamente nella chimica inorganica: l'anidride solforosa con l'ossigeno non può reagire, nelle condizioni che regnano nelle camere di contatto per la fabbricazione dell'oleum, che per dare anidride solforica; nel caso che il catalizzatore funzioni male si ottiene poca o niente anidride solforica, ma non si possono ottenere altri prodotti. Lo stesso si dica per la sintesi dell'ammoniaca, o si ottiene questa, oppure i gas azoto ed idrogeno continuano a circolare inalterati.

Ben diversa è la catalisi nella chimica organica. Ad es. una delle reazioni più semplici, l'idrogenazione dell'ossido di carbonio, può avvenire, a seconda del catalizzatore, in innumerevoli modi completamente diversi, formando a seconda di quelli e delle condizioni: metano, idrocarburi più elevati saturi o non saturi gassosi, liquidi o solidi, metanolo, altri alcoli, acidi, aldeidi, chetoni, eteri ossidi, eteri sali. Malgrado ciò è possibile con determinati catalizzatori (ad azione selettiva) ottenere un solo prodotto od un solo determinato gruppo di composti.

Nel caso che un determinato catalizzatore speciale promuova una sola e determinata reazione, che altrimenti non ha luogo, proponiamo di chiamare questa particolare spiccata azione selettiva con il nome di *elettività*.

Anche questi concetti verranno svolti dettagliatamente da me in collaborazione col Prof. RIGAMONTI nel volume del *Handbuch der Katalyse* sopra citato.

Voglio qui accennare al fatto che in chimica organica le principali

reazioni possono riunirsi in gruppi, per ciascuno dei quali possono agire certi tipi di catalizzatori.

Possiamo perciò anche classificare i catalizzatori a seconda della loro *specificità*: catalizzatori idrogenanti e deidrogenanti; catalizzatori polimerizzanti e depolimerizzanti; catalizzatori condensanti e crackizzanti; catalizzatori idratanti o disidratanti.

I catalizzatori specifici per la idrogenazione possono ancora essere divisi in sottogruppi a seconda della loro azione più o meno energica o selettiva. I più energici sono ad esempio il platino, il nichelio, il cobalto, il ferro. Un poco meno energico, per quanto molto attivo in determinate condizioni, è il rame; ad es. il cromito di rame, che permette certe azioni selettive, mentre il nichelio può comportarsi analogamente solo se blandamente avvelenato.

Meno energici ancora sono l'ossido di zinco, l'ossido di cromo, ecc., il primo dei quali si presta per certe idrogenazioni selettive di particolare importanza.

È possibile così idrogenare il gruppo aldeidico o chetonico senza toccare i doppi legami, oppure idrogenare questi ultimi senza alterare il gruppo ossidrilico o carbonilico. Si può anche idrogenare il gruppo carbonilico ad alcoolico senza intaccare quest'ultimo.

Si è anche riusciti ad idrogenare il gruppo carbossilico senza saturare il doppio legame, quando le due funzioni sono lontane.

Vi sono anche sostanze che esercitano da sole una azione multipla, ad es. l'ossido di alluminio può agire da disidratante e da polimerizzante, l'ossido di stagno da disidratante e da idrogenante e così via.

Naturalmente preparando catalizzatori misti, contenenti sostanze che appartengono a gruppi diversi, si hanno catalizzatori che esplicano attività multiple: ad es. catalizzatori contemporaneamente idrogenanti e depolimerizzanti usati nell'idrogenazione degli olii, catalizzatori disidratanti e idrogenanti, ecc.

È mirabile quello che si può ottenere con la catalisi in chimica organica e quante difficili sintesi possono venire facilmente realizzate solo per merito di catalizzatori appropriati. Ma quante difficoltà si incontrano per evitare o ridurre le reazioni secondarie o successive! Qui non si tratta soltanto di attivare la molecola, come si verifica in chimica inorganica, è necessario attivarla in un determinato modo o in un determinato punto.

Non sempre questo è possibile. Ciò spiega le rese relativamente basse che si osservano in certi processi catalitici in chimica organica. In alcuni casi però, mediante accurato studio dei catalizzatori, elevandone le selettività, si sono potute ottenere rese quasi quantitative in reazioni che sino a pochi anni fa non avvenivano che con rese disastrose.

Ciò ha aperto la via a grandiose applicazioni industriali.

Recenti applicazioni della catalisi nell'industria chimica organica.

Vediamo ora rapidamente le recenti applicazioni della catalisi nel nostro paese, in particolare quelle che più interessano nella grande battaglia per l'autarchia delle materie prime.

Nella industria chimica inorganica poco di veramente nuovo si è fatto recentemente, si sono però sviluppati ed estesi largamente processi già noti: quelli di fabbricazione dell'oleum, dell'ammoniaca, dell'acido nitrico.

I nuovi grandiosi impianti costruiti e quelli ampliati ci assicurano la completa autarchia per questi prodotti e per i fertilizzanti azotati, che ne derivano: materie prime essenziali non soltanto per la difesa, ma anche per la rinascita agricola del paese, che è in atto.

I maggiori e più interessanti sviluppi recenti della catalisi si sono avuti però in chimica organica. Essi hanno permesso alla grande industria chimica di affrontare decisamente il problema della sintesi di composti organici fondamentali, che, oltre alle loro dirette applicazioni, presentano interesse come materie prime o come prodotti intermedi per ulteriori sintesi chimiche.

In passato le materie prime della grande industria organica erano in prevalenza estratte da prodotti naturali od ottenute da questi ultimi con basse rese mediante processi di demolizione pirogenica. Oggi le sintesi permettono anche a chi non dispone di certe materie prime, di ottenere con elevate rese quello che la natura per ragioni climatiche o per sfavorevoli condizioni geologiche gli aveva negato. È per questo che la catalisi, arma potente di sintesi, fornisce un forte contributo nella battaglia per l'autarchia, contributo che si espande anche oltre il campo della stretta industria chimica.

Non possiamo qui esaminare tutte le nuove applicazioni della catalisi alla chimica organica. Accenniamo alle più importanti:

La produzione dei carburanti sta per essere rivoluzionata dai processi catalitici. Le benzine naturali o di sintesi vengono migliorate nella loro resistenza alla detonazione mediante processi di isomerizzazione catalitica. I gas di pirolisi ricchi di olefine vengono trasformati mediante la catalisi in benzine di polimerizzazione molto pregiate per l'alto numero di ottano, oppure trasformati in alcoli o in eteri, per idratazione catalitica e in glicoli per contemporanea ossidazione. Gli idrocarburi saturi possono venire deidrogenati ad olefine e poi polimerizzati.

L'isottano, sia esso ottenuto dall'isobutilene dei gas di pirolisi o da quello proveniente dalla disidratazione dell'alcool isobutilico sintetico, è un prodotto di dimerizzazione catalitica.

I carburanti di sintesi o di idrogenazione, qualunque sia la materia prima usata, vengono prodotti con processi catalitici in fase liquida con catalizzatore trasportato o in fase gassosa con catalizzatore fisso. I catalizzatori usati, a carattere contemporaneamente idrogenante o polimerizzante, consentono di ottenere per idrogenazione, con qualsiasi materia prima, carburanti pregiati per aviazione, costituiti, prevalentemente, da idrocarburi ramificati alifatici o naftenici.

Molti carburanti succedanei vengono ottenuti per catalisi: ad es. il metanolo prodotto per idrogenazione catalitica dell'ossido di carbonio. Esso presenta però ancor oggi maggiore interesse come materia prima per ulteriori sintesi, che come carburante.

La formaldeide ottenuta per ossidazione catalitica del metanolo è un importante prodotto intermedio per la fabbricazione di resine (bachelite, galalite, lanital, aminoplasti, ecc.) e di esplosivi sintetici, che dovranno renderci indipendenti dall'importazione di toluolo e di glicerina.

Quali nuovi esplosivi sintetici preparati in Italia con metodi catalitici accenniamo all'exogene o T_4 , esplosivo da scoppio; alla pentrite, pure potentissimo esplosivo da scoppio, etere nitrico della pentaeritrite, ottenuta per condensazione catalitica della formaldeide con l'acetaldeide; al nitrometriolo, esplosivo da lancio, etere nitrico del metiltrimetilolmetano, ottenuto per condensazione catalitica della formaldeide con la propionaldeide. Tanto la aldeide acetica come la propionica sono anch'esse frutti della catalisi, la prima per idratazione dell'acetilene e deidrogenazione dell'alcool, la seconda per disidratazione del glicol propilenico, ottenuto per ossidazione del propilene o per idrogenazione catalitica degli idrati di carbonio.

Accenniamo solo rapidamente ad altre idrogenazioni catalitiche di prodotti ossigenati (acidi grassi ad alcoli superiori, che solfonati danno ottimi detersivi; fenolo a cicloesano a cui si aprono nuove applicazioni nella fabbricazione del nuovo tessile di Nilon); nonché alle ossidazioni catalitiche di idrocarburi (naftalina ad acido ftalico; olefine ad ossidi di olefine, benzolo a fenolo o ad anidride maleica, antracene ad antrachinone, toluolo ad acido benzoico) o di aldeidi (acido acetico da acetaldeide ed ossigeno).

La catalisi nell'industria della gomma sintetica.

Prima di terminare questa rassegna non posso fare a meno di accennare ad un'altra importante industria, quella della gomma sintetica, che già è stata iniziata in Italia in impianti pilota, costruiti tutti con procedimenti e macchinari italiani, e che sta per essere ora realizzata su vasta scala industriale.

Questa industria più di ogni altra può essere portata ad esempio per dimostrare la vastità e la importanza pratica delle applicazioni della catalisi.

Qualunque sia il processo adoperato per giungere alla gomma sintetica (ossia ad un alto polimero semplice o misto di diolefine) esso si basa sulla realizzazione di parecchie diverse e spesso consecutive operazioni catalitiche. Non solo la formazione degli alti polimeri dal monomero è un processo catalitico, ma lo è pure la produzione delle diolefine.

Il butadiene, che è la diolefina più semplice e più importante, si può ottenere in pratica attraverso molte vie, tutte catalitiche:

1) Deidrogenazione del butano o del butilene (reazione endotermica in fase gassosa con catalizzatore fisso);

2) Condensazione e disidratazione delle miscele alcool-aldeide (catalisi in fase gassosa pure con catalizzatore fisso);

3) Condensazione dell'aldeide ad aldolo (catalisi omogenea in fase liquida), idrogenazione di questo a glicol butilenico (catalisi eterogenea in fase liquida con catalizzatore fisso o trasportato), disidratazione di quest'ultimo a butadiene (catalisi eterogenea in fase gasosa con catalizzatore fisso);

4) Condensazione dell'acetone con formaldeide per formare chetobutanolo (catalisi omogenea in fase liquida), riduzione a glicol (eterogenea in fase liquida) e disidratazione come nel caso precedente.

Col procedimento 3), che è il più importante e che è usato anche dai tedeschi nei grandiosi impianti di Skopau, il butadiene è il frutto di quattro operazioni catalitiche successive, ivi compresa quella di sintesi dell'acetaldeide da acetilene ed acqua.

Volendo produrre una gomma sintetica del tipo Buna S, per copolimerizzazione del butadiene collo stirolo, il numero complessivo delle operazioni catalitiche necessarie sale ad 8 comprendendovi la copolimerizzazione in emulsione (catalisi eterogenea in fase liquida) e le tre fasi principali della produzione dello stirolo: produzione dell'etilene (catalisi eterogenea in fase gassosa), condensazione di questa con benzolo ad etilbenzolo (catalisi eterogenea in presenza di fasi liquide e gassose), deidrogenazione dell'etilbenzolo (catalisi eterogenea in fase vapore con catalizzatore fisso). E ciò senza tenere conto di altre operazioni catalitiche secondarie o di ricupero ma pur sempre importanti, quali la depolimerizzazione catalitica dei polietilbenzoli sottoprodotti dalla fabbricazione dell'etilbenzolo, il ricupero del butilene deidrogenabile a butadiene, e le eventuali preparazioni catalitiche di certi emulsionanti, antiossidanti, acceleranti ed altri ingredienti usati nella vulcanizzazione della gomma per giungere ai prodotti finiti.

Questo esempio così istruttivo della sintesi della gomma, se dimostra

da un lato l'importanza che assume oggi la catalisi per la varietà e complessità delle sue realizzazioni sintetiche, dimostra dall'altro anche il grande progresso dell'industria chimica moderna, che non si arresta davanti a problemi di così grande difficoltà e delicatezza, quale quello di condurre, per ottenere un solo prodotto finale, una decina di delicate e indipendenti reazioni catalitiche, effettuate tutte in condizioni diversissime, riuscendo cionondimeno ad ottenere rese complessive soddisfacenti.

Noi vediamo così che la risoluzione del compito, che il Duce ha additato al paese e che sta tanto a cuore ad ogni italiano, quello di rendere il nostro paese indipendente dagli approvvigionamenti dall'estero ed in particolare di quelli delle materie prime più pregiate, trova nella battaglia che si combatte per l'autarchia una potente e prodigiosa alleata nella catalisi. Essa crea con la sintesi e trasforma ciò che ha creato.

Essa ci ha già procurato recentemente le armi per due delle vittorie più brillanti della chimica: la sintesi dei carburanti e quella degli alti polimeri, e fa balenare mille altre prospettive di ulteriori nuove conquiste.

S I P S

INVIO DELLE PUBBLICAZIONI AI SOCI

Gli « ATTI », la rivista « SCIENZA E TECNICA », e gli eventuali supplementi, del valore complessivo di L. 160, sono inviati gratis ai Soci ordinari (quota annua: L. 30), ovvero ai Soci vitalizi ed ai Soci benemeriti che, una volta tanto, hanno pagato una quota di L. 600
o L. 1000 rispettivamente.

I nuovi Soci della S. I. P. S. non hanno diritto ai fascicoli arretrati, ma soltanto a quelli pubblicati — nell'anno in corso — in data posteriore al versamento della quota sociale. I Soci tempestivamente prenotati hanno diritto a ricevere le « RELAZIONI » integrali delle singole Riunioni sociali ad un prezzo eccezionale di favore, notevolmente inferiore al prezzo normale di vendita.

D I S G U I D I

I fascicoli, eventualmente smarriti, verranno rispediti a titolo gratuito, purché reclamati entro il mese successivo a quello della loro pubblicazione e sempre compatibilmente con la esistenza delle relative scorte. I reclami debbono essere sempre indirizzati alla:
« S. I. P. S. - SEZIONE RECLAMI - ROMA, PIAZZALE DELLE SCIENZE, 7 ».

C A M B I A M E N T O D I I N D I R I Z Z O

Dirigere le notificazioni di cambiamento d'indirizzo, accompagnate da L. 1 in francobolli, alla:
« S. I. P. S. - SEZIONE INDIRIZZARIO - ROMA, PIAZZALE DELLE SCIENZE, 7 ».

P A G A M E N T I

Tutti i pagamenti debbono essere effettuati mediante versamento nel C/C POSTALE N. 1/8410 (S. I. P. S.) - ROMA: PIAZZALE DELLE SCIENZE, 7 — A termine di Legge la ricevuta rilasciata dall'Ufficio postale, debitamente bollata e vistata, comprova il versamento fatto e quindi nessun'altra ricevuta viene rilasciata dalla Società se non appositamente richiesta con il versamento di L. 1 a titolo di rimborso spese.

S E R V I Z I O D I P U B B L I C I T À

Le richieste di Pubblicità debbono essere indirizzate esclusivamente alla
« S. I. P. S. - SEZIONE PUBBLICITA' - ROMA, PIAZZALE DELLE SCIENZE, 7 »



◆ INCISIONE DI DUILIO CABELLOTTI A ROMA ◆