

222

G. NATTA - G. MAZZANTI - I. PASQUON

---

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

**II. - Sintesi del metanolo con catalizzatori contenenti rame**



**Estratto dalla Rivista " LA CHIMICA E L'INDUSTRIA..**

**ANNO XXXVII - DICEMBRE 1955 - Pag. 1015**

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

G. NATTA · G. MAZZANTI · I. PASQUON

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

### II. - Sintesi del metanolo con catalizzatori contenenti rame

*Gli autori hanno esteso le ricerche cinetiche fatte alcuni anni fa sulla sintesi del metanolo ai catalizzatori contenenti rame. Tali catalizzatori, che sono considerati in generale troppo sensibili ai veleni rispetto ai catalizzatori zinco-cromo, possono presentare interesse qualora si usi come materia prima per la sintesi del metanolo il metano, da gas naturali (quali quelli italiani) completamente esenti di zolfo. Le misure cinetiche hanno rilevato che le stesse equazioni cinetiche, trovate dagli AA. per i catalizzatori Zn-Cr, sono applicabili ai catalizzatori Zn-Cr-Cu stabilizzati. Questi ultimi presentano attività più alta, calori di attivazione più bassi e possono consentire di effettuare la sintesi a temperature di 300-330 °C alle quali i catalizzatori Zn-Cr sono poco attivi.*

*L'eccessiva sensibilità ai surriscaldamenti dei catalizzatori contenenti rame limita l'interesse di tali catalizzatori al caso della sintesi a bassa pressione od a bassa temperatura, oppure alle sintesi a pressioni alte ma con bassi tenori di CO, ossia nei casi in cui la sintesi del metanolo venga impiegata come un processo per la depurazione parziale dell'idrogeno dal CO in esso contenuto in piccole percentuali.*

*Gli AA. discutono il significato delle costanti di adsorbimento attivato dei gas reagenti, dedotte dalle interpretazioni delle equazioni cinetiche e mettono in evidenza il fatto che solo una parte dei gas adsorbiti prende parte al processo catalitico. Nel confronto tra i catalizzatori esaminati, ai più bassi calori di adsorbimento attivato, corrispondono più bassi calori di attivazione delle reazioni catalizzate e maggiore attività dei catalizzatori alle basse temperature.*

Dalla letteratura si rileva che, fra i numerosi catalizzatori proposti per la sintesi del metanolo da CO e H<sub>2</sub>, quelli che hanno avuto applicazioni pratiche possono raggrupparsi in due categorie fondamentali: la prima comprende i catalizzatori a base di ossido di zinco, che viene impiegato per lo più in presenza di promotori, quale l'ossido di cromo. L'altra comprende i catalizzatori contenenti ossido di rame che viene per lo più impiegato in presenza di ossido di zinco e di promotori quale l'ossido cromico (4).

Tale distinzione in due gruppi è giustificata dal fatto che i catalizzatori contenenti CuO presentano un calore di attivazione (15.000÷20.000 cal/mol) molto più basso di quelli che contengono solo ZnO ed altri promotori (~ 30.000) e che sono attivi anche a temperature molto più basse (280-320 °C) alle quali i catalizzatori contenenti solo ZnO presentano una attività catalitica quasi nulla (2).

Soltanto la minor resistenza ai veleni (in particolare

H<sub>2</sub>S) ed il più rapido invecchiamento hanno impedito ai catalizzatori a base di CuO di soppiantare i catalizzatori molto meno attivi del primo gruppo.

In una nota precedente (3) avevamo studiato la cinetica della sintesi del metanolo in presenza di un catalizzatore del primo tipo ed interpretato i risultati con delle equazioni cinetiche impostate con i metodi di HOUGEN e WATSON (4) che sono risultate in perfetto accordo con i dati sperimentali.

Poichè i processi di produzione di metanolo si orientano, per la preparazione dei gas di sintesi, verso l'impiego di gas naturali, che in Italia sono per la massima parte completamente esenti da composti solforati, parte degli inconvenienti dei catalizzatori contenenti rame vengono a cessare.

Per tali ragioni abbiamo ritenuto interessante nel 1953 studiare il meccanismo della sintesi del metanolo con catalizzatori di tale tipo, anche allo scopo di esaminare la possibilità di aumentarne la stabilità. Tale

studio è stato accompagnato da una serie di accurate misure cinetiche, che abbiamo deciso ora di pubblicare perchè riteniamo che presentino un certo interesse, anche dal lato tecnico.

Le nostre ricerche sono state impostate in modo analogo al nostro studio precedente, sui catalizzatori  $ZnO-Cr_2O_3$ , al quale rimandiamo per informazioni dettagliate e per quanto riguarda la tecnica sperimentale.

I dati sperimentali del nostro studio cinetico sono risultati interpretabili con equazioni cinetiche identiche a quelle trovate per i catalizzatori  $ZnO-Cr_2O_3$ , pur risultando diversi nei due casi le costanti cinetiche, i valori dei coefficienti di adsorbimento per i gas reagenti e i calori di adsorbimento calcolati.

## A - Studio preliminare dei catalizzatori contenenti rame.

### a) Generalità e preparazione dei catalizzatori.

I catalizzatori contenenti rame, indicati dalla letteratura <sup>(1)</sup>, sono sempre associati ad altri ossidi, in particolare  $ZnO$ . Mentre l'aggiunta di promotori diversi dal  $ZnO$  non altera sensibilmente il calore di attivazione, la presenza invece di  $CuO$  lo riduce notevolmente <sup>(2)</sup>. Appariva però sinora piuttosto oscura la causa di tale comportamento, poichè mentre lo  $ZnO$  puro può risultare un catalizzatore di discreta attività iniziale <sup>(3)</sup>, se preparato con certi accorgimenti, il  $CuO$  puro non presenta invece un'attività apprezzabile. L'aggiunta di cromo risulta efficace per elevare la vita dei catalizzatori ma, mentre esso stabilizza in modo praticamente completo i catalizzatori a base di  $ZnO$ , non riesce ad impedire ma solo viene a rallentare l'invecchiamento, altrimenti rapidissimo, dei catalizzatori contenenti rame.

Per uno studio sistematico dei catalizzatori sopra indicati sarebbe stato interessante confrontare i catalizzatori a base di  $ZnO$  e  $ZnO-Cr_2O_3$  già da noi precedentemente esaminati <sup>(3)</sup> con quelli contenenti ossido di rame solo e contemporaneamente anche  $ZnO$  e  $Cr_2O_3$ . Si sarebbero perciò dovuti esaminare catalizzatori del tipo  $CuO$ ,  $CuO-ZnO$ ,  $CuO-Cr_2O_3$  e  $CuO-ZnO-Cr_2O_3$ .

Abbiamo dovuto rinunciare ad uno studio completo dei primi due tipi per la loro insufficiente resistenza all'invecchiamento, che impedisce di effettuare, in tempi successivi, prove riproducibili.

Un catalizzatore  $CuO-Cr_2O_3$  assai resistente all'invecchiamento è stato ottenuto per decomposizione termica, alla minor temperatura possibile, del cromato di rame ed ammonio. Il cromato di rame viene così ottenuto in forma pulverulenta, ma può essere pastigliato ed usato come catalizzatore. Esso presenta però per la sintesi del metanolo un'attività molto minore dei catalizzatori ternari  $CuO-ZnO-Cr_2O_3$ .

Questi ultimi presentano in generale una elevatissima attività iniziale, superiore a quella presentata da catalizzatori a base di solo  $ZnO$  e  $Cr_2O_3$ , particolarmente alta anche a temperature relativamente basse, corrispondenti a più favorevoli condizioni di equilibrio della sintesi del metanolo ed alle quali gli altri catalizzatori non sono praticamente usabili. Si nota però ancora una scarsa resistenza all'invecchiamento ed una particolare sensibilità ai veleni ( $H_2S$ , prodotti clorurati ecc.) che si fissano in maniera irreversibile sul rame, contrariamente a quanto accade per lo zinco.

Per queste ragioni lo studio cinetico della sintesi con tali catalizzatori presenta notevoli difficoltà. Alcuni criteri usati nel metodo di preparazione e di impiego dei catalizzatori hanno consentito di contenere i fenomeni di invecchiamento a limiti accettabili, dopo un periodo iniziale di assestamento.

L'inconveniente dovuto all'avvelenamento del catalizzatore da parte di prodotti estranei alla sintesi è stato eliminato con l'impiego di gas molto puri. L'idrogeno usato nelle prove di sintesi era idrogeno elettrolitico al 99,8%. L'ossido di carbonio, ottenuto da  $CO_2$  per reazione a 900-1000°C con carbone di legna, degasato mediante previo riscaldamento alla stessa temperatura, veniva depurato dall'anidride carbonica e dalle tracce di ossigeno eventualmente presenti per assorbimento, a 400 at in autoclave a scosse, con soluzioni fortemente alcaline di pirogallolo. L'ossido di carbonio così depurato aveva un titolo superiore al 99%. Le prove sono state effettuate in condizioni perfettamente controllate e riproducibili.

Per ogni catalizzatore sono state fatte determinazioni di attività per varie temperature e velocità spaziali, in condizioni di lavoro (alimentazione e pressione) molto vicine a quelle adottate nello studio precedente con i catalizzatori  $ZnO-Cr_2O_3$  e tali da evitare surriscaldamenti locali. Precisamente:

Composizione del gas di alimentazione:

rapporto molare  $CO/H_2 = 1 : 10$   
pressione di esercizio: 220 at.

Ogni catalizzatore è stato studiato in un intervallo di temperatura in cui era presumibile si potessero ottenere trasformazioni notevoli, pur mantenendo entro limiti, quanto più possibile ristretti, il fenomeno dell'invecchiamento. A tale scopo ogni catalizzatore è stato tenuto, preventivamente e per lungo tempo, a temperatura superiore a quella a cui sono state effettuate le misure di attività.

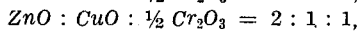
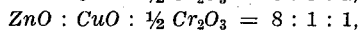
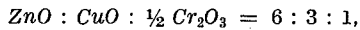
Nel reattore da noi impiegato, descritto nella nota precedente <sup>(3)</sup>, lo spazio catalitico aveva un'altezza di circa 88 mm, tale da essere compreso nella zona di temperatura costante del reattore. Tale zona è stata individuata costruendo un diagramma temperatura-altezza del reattore, ottenuto con reattore privo di catalizzatore e con circolazione di gas inerte.

I catalizzatori impiegati in grani di dimensioni di 0,6 a 0,9 mm occupavano un volume apparente totale di 6 cc.

I catalizzatori sono stati esaminati coi raggi X prima e dopo l'impiego. Si è osservato sempre, malgrado le basse temperature di impiego e la minore riducibilità del cromato di rame rispetto all'ossido di rame puro, una riduzione del rame a metallo. I catalizzatori più attivi appaiono completamente amorfi appena preparati ma, dopo l'impiego a temperature di circa 300°C, presentano nei fotogrammi coi raggi X, e via via più intense man mano che aumenta il tempo di impiego, le linee del rame metallico. Non si è però osservato lo spostamento di tali linee, dovuto alla formazione della fase  $\alpha$  degli ottoni per riduzione dell'ossido di Zn, che è stato rilevato da altri autori <sup>(5)</sup>. Tale riduzione, favorita dalla presenza di rame metallico e dalla diminuzione di energia libera che accompagna la formazione della lega, ha luogo in modo apprezzabile solo se i catalizzatori vengono portati a temperature di 380-400°C in corrente di gas di sintesi <sup>(6)</sup>.

## b) Catalizzatori esaminati.

Nel nostro studio preliminare sono stati provati tre catalizzatori ternari aventi rispettivamente le seguenti composizioni iniziali espresse in moli:



e un catalizzatore cromito di rame ( $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

I° CATALIZZATORE:  $\text{ZnO} : \text{CuO} : \frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3 = 6 : 3 : 1$ .

Una miscela accuratamente macinata di acetato di zinco, rame e cromo, nel rapporto in peso corrispondente al desiderato rapporto atomico è lentamente decomposta per riscaldamento in muffola riscaldata a 300 °C. La massa porosa, risultante dopo raffreddamento, viene frantumata e stacciata nelle dimensioni medie desiderate. Il peso specifico apparente, determinato sul catalizzatore così granulato, è risultato uguale a 1,10.

Le isoterme di reazione (moli di metanolo prodotto/moli di alimentazioni in funzione del fattore tempo, espresso in  $\text{cm}^3$  di catalizzatore/moli alim/h), sono riportate in fig. 1.

II° CATALIZZATORE:  $\text{ZnO} : \text{CuO} : \frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3 = 8 : 1 : 1$ .

E' stato preparato in modo analogo al precedente. Il peso specifico apparente risulta anche in questo caso 1,10.

Le isoterme di reazione sono riportate in fig. 2.

III° CATALIZZATORE:  $\text{ZnO} : \text{CuO} : \frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3 = 2 : 1 : 1$ .

Una miscela di acetato di Zn, Cr, Cu, nel rapporto di due moli di acetato di Zn, per una di acetato di rame e una di acetato di cromo, è riscaldata in muffola a 300 °C, in corrente di aria per 17 ore. Dopo fusione della massa, avviene la decomposizione degli acetati fino ad ossidi. La massa nera, spugnosa, è, dopo raffreddamento, frantumata in mortaio e stacciata tra maglie da 0,6 e 0,9 mm di luce. L'analisi quantitativa effettuata sul catalizzatore così prodotto ha dato i seguenti risultati:

$$\text{CuO} = 23,63\% \quad ; \quad \text{Cr}_2\text{O}_3 = 26,23\% ;$$

ZnO (per diff.) = 46,85 — sostanze volatili = 3,29%. Tali valori corrispondono ad una composizione, espressa in g atomi di metallo, uguale a:

$$\text{Zn} : \text{Cu} : \text{Cr} = 0,48 : 0,25 : 0,27.$$

Il peso specifico apparente, determinato sul catalizzatore così granulato, è risultato uguale a 0,95.

Le isoterme di reazione sono riportate in fig. 3.

IV° CATALIZZATORE: CROMITO DI RAME.

Una soluzione di 120 g di nitrato di rame in 500  $\text{cm}^3$  di acqua è aggiunta lentamente e a freddo a una soluzione di 65 g di bicromato sodico, 70  $\text{cm}^3$  di ammoniaca concentrata e 60 g di nitrato ammonico in 500  $\text{cm}^3$  di acqua.

Precipita un cromato di rame ed ammonio finemente suddiviso, che si lava per decantazione e, dopo essiccamento a 100 °C, si decompone per lento riscaldamento in sottile strato in capsula di porcellana sino ad innescamento spontaneo della decomposizione termica. Si granula il cromito di rame così ottenuto e si staccia nello stesso modo dei catalizzatori precedenti.

Le isoterme di reazione sono riportate in figura 4.

## c) Confronto preliminare dei catalizzatori.

Dal confronto delle isoterme di reazione dei tre catalizzatori ternari, dopo un uguale periodo di funzionamento (20 ore circa) si nota che l'attività del catalizza-

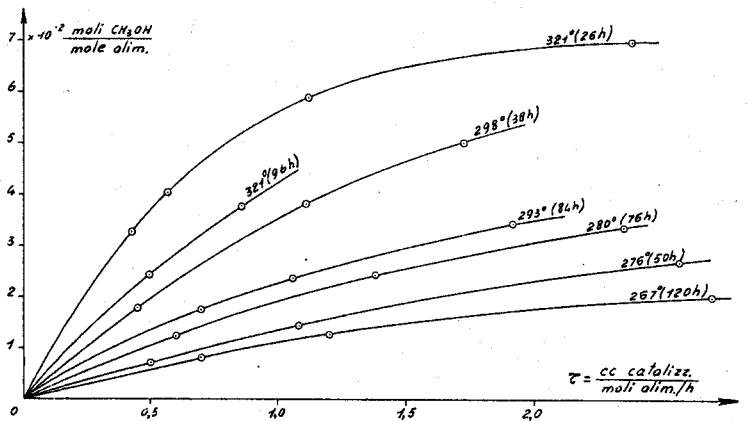


Fig. 1 - Isoterme di reazione.

Gas di alimentazione  $\text{CO} = 9,1\%$   $\text{H}_2 = 90,9\%$ .

Pressione 220 at.

Catalizzatore:  $\text{Zn} : \text{Cu} : \text{Cr} = 6 : 3 : 1$ .

(I numeri tra parentesi indicano le ore di impiego del catalizzatore).

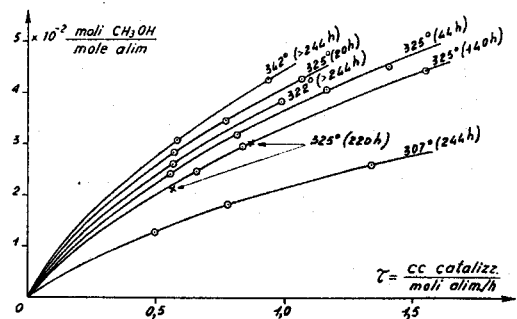


Fig. 2 - Isoterme di reazione.

Gas di alimentazione  $\text{CO} = 9,1\%$   $\text{H}_2 = 90,9\%$ .

Pressione 220 at.

Catalizzatore:  $\text{Zn} : \text{Cu} : \text{Cr} = 8 : 1 : 1$ .

(I numeri tra parentesi indicano le ore d'impiego del catalizzatore).

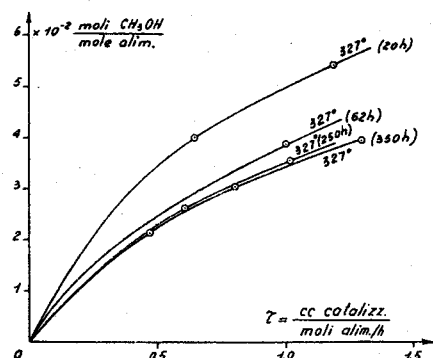


Fig. 3 - Isoterme di reazione.

Gas di alimentazione  $\text{CO} = 9,1\%$   $\text{H}_2 = 90,9\%$ .

Pressione 220 at.

Catalizzatore:  $\text{Zn} : \text{Cu} : \text{Cr} = 2 : 1 : 1$ .

(I numeri tra parentesi indicano le ore di impiego del catalizzatore).

tore II, a minore contenuto in ossido di rame, risulta circa 0,6 volte minore di quella mostrata dal catalizzatore I. Per i tre catalizzatori fortissimo è risultato l'effetto dell'invecchiamento. Tuttavia, mentre per il primo, a maggior contenuto in ossido di rame, la sua

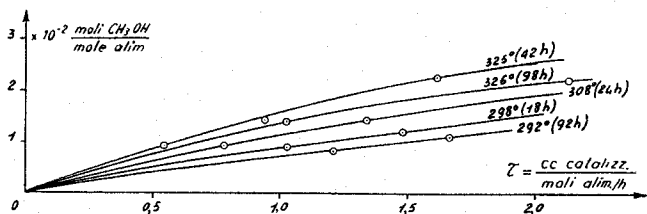


Fig. 4 - Isotherme di reazione.

Gas di alimentazione  $CO = 9,1\%$   $H_2 = 90,9\%$ .  
Pressione 220 at.  
Catalizzatore: cromito di rame.  
(I numeri tra parentesi indicano le ore di impiego del catalizzatore).

attività iniziale, dopo sole 76 ore di impiego, si è ridotta del 40% circa e tende a ridursi ulteriormente col tempo, per il secondo un analogo invecchiamento si riscontra solo dopo 140 ore di impiego, e una certa stabilità sembra raggiunta dopo 220 ore di riscaldamento.

Il catalizzatore II presenta un comportamento intermedio e la sua stabilità sembra raggiunta dopo 350 ore di riscaldamento. Tale comportamento è stato diagrammato in fig. 5, ove sono riportate le conversioni ottenute a parità di fattore tempo, in funzione del tempo di impiego.

Il catalizzatore a cromito di rame presenta una assai minore attività dei catalizzatori contenenti anche ossido di zinco, mentre notevolmente ridotto è risultato l'invecchiamento. Infatti dopo solo 92 ore di impiego si è raggiunta una attività costante pari all'80% di quella iniziale come è mostrato in fig. 5.

Le analisi effettuate sul metanolo greggio prodotto con i diversi catalizzatori, allo scopo di verificare il loro grado di selettività, hanno mostrato solo una lieve presenza di prodotti secondari, praticamente trascurabili come è riportato nella tabella 1.

Da quanto precede si vede che i catalizzatori ternari  $ZnO-Cr_2O_3-CuO$  sono più attivi di quelli costituiti da solo  $ZnO$  e  $Cr_2O_3$  e lo sono in grado maggiore quelli con maggiore tenore di  $CuO$ . Presentano tuttavia una scarsa resistenza all'invecchiamento, che diminuisce notevolmente aumentando il tenore di ossido di rame. Per queste ragioni ci siamo orientati, per effettuare il nostro

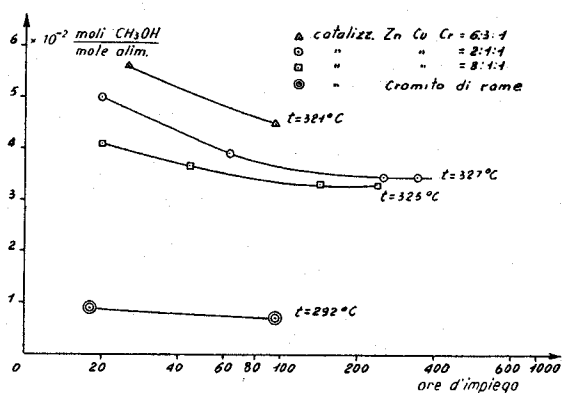


Fig. 5 - Curve di invecchiamento dei diversi catalizzatori determinate per un fattore tempo uguale ad 1.

studio cinetico, sul catalizzatore ternario a comportamento intermedio e precisamente  $ZnO:CuO:\frac{1}{2}Cr_2O_3 = 2:1:1$ .

## B - Misure cinetiche sperimentali.

### a) Riproducibilità dei dati sperimentali.

Per assicurarsi della riproducibilità dei dati sperimentali si è verificata la regolare distribuzione del catalizzatore nel reattore, mediante ripetuto controllo dell'altezza occupata dal catalizzatore nella colonnina di sintesi e si è controllata la costanza di attività del catalizzatore dopo stabilizzazione effettuata per riscaldamento in atmosfera riducente. Essa è stata ottenuta mantenendo preventivamente il catalizzatore per 350 ore in ambiente di ossido di carbonio e idrogeno alla temperatura di 335 °C. Da prove di attività, effettuate sempre nelle identiche condizioni, è risultato un in-

TABELLA 1

Analisi del metanolo greggio prodotto con diversi catalizzatori.

Catalizzatore	acido libero	esteri espressi come $CH_3COOCH_3$	prodotti carbonilici espressi come $C_3H_6O$
$Zn:Cu:Cr = 6:3:1$	assente	0,56 g/l	0,4 g/l
$Zn:Cu:Cr = 8:1:1$	assente	0,60 g/l	0,3 g/l
$Zn:Cu:Cr = 2:1:1$	assente	0,58 g/l	0,3 g/l
$CuOCr_2O_3$	assente	0,10 g/l	0,2 g/l

vecchiamento rapido durante le prime 150 ore di riscaldamento, più lento nelle ore successive ed una stabilizzazione dell'attività dopo 350 ore. Un ulteriore controllo della costanza dell'attività del catalizzatore è stato effettuato anche durante l'esecuzione e alla fine delle prove cinetiche effettuate.

### b) Prove effettuate e risultati sperimentali ottenuti.

Sono state effettuate delle serie di prove di attività a due diverse pressioni totali (200 e 315 at) per tre diverse composizioni dei gas di alimentazione: (% di  $CO$  di alimentazione: 6,3-9,2-8 e, rispettivamente, % di  $H_2$  di alimentazione: 93,7-90,8-92) con diverse velocità spaziali, ed a diverse temperature comprese tra 299 e 331,5 °C.

### c) Isotherme di reazione.

Riportando in diagramma le moli di metanolo prodotto/moli di alimentazione, per una uguale temperatura, pressione e composizione del gas di alimentazione, al variare del fattore tempo (espresso in  $\frac{g \text{ catalizz.}}{\text{moli alim/h}}$ ) si ottengono le isotherme riportate nelle figg. 6, 7 e 8. Da esse risulta che a parità di pressioni parziali di ossido di carbonio e di idrogeno di alimentazione e negli intervalli di temperatura e di fattori tempo esaminati, le trasformazioni crescono notevol-

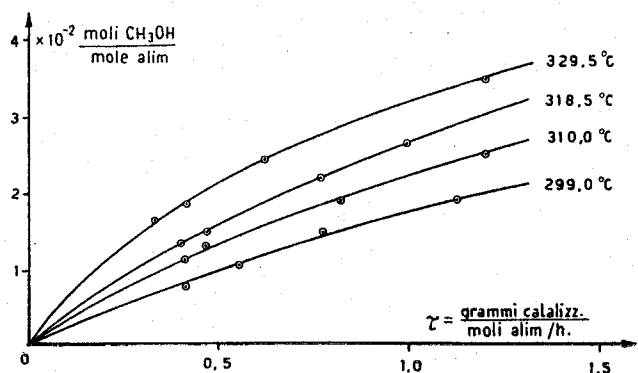
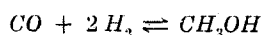


Fig. 6 - Isoterme di reazione.

Gas di alimentazione  $CO = 9,3\%$   $H_2 = 90,7\%$   
 Pressione 200 at.  
 Catalizzatore:  $Zn : Cu : Cr = 2 : 1 : 1$ .

mente all'aumentare della temperatura. In nessun caso tuttavia le trasformazioni massime, ottenute per ogni isoterma nei tempi adottati, hanno raggiunto il valore corrispondente allo stato di equilibrio termodinamico della reazione:



#### d) Isocrone di reazione.

Riportando in diagramma le conversioni, in funzione della temperatura, a parità di fattore tempo, pressione e composizione dei gas di alimentazione, si ottengono le curve di fig. 9 definibili come isocrone di reazione.

#### e) Elaborazione dei dati sperimentali.

Dalle curve della fig. 9 sono state costruite, per interpolazione, tre serie di 4 isoterme (ogni serie corrispondente a dati valori delle pressioni parziali dell'ossido di carbonio e idrogeno di alimentazione), a ciascuna delle seguenti temperature: 300 °C; 310 °C; 320 °C;

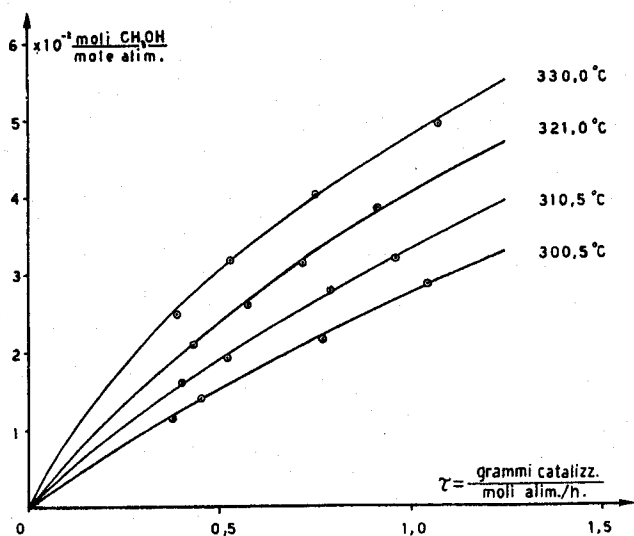


Fig. 7 - Isoterme di reazione.

Gas di alimentazione  $CO = 6,2\%$   $H_2 = 93,8\%$ .  
 Pressione 200 at.  
 Catalizzatore:  $Zn : Cu : Cr = 2 : 1 : 1$ .

330 °C. Per derivazione grafica di queste isoterme si è ottenuto, per ogni serie di prove, l'andamento della velocità di reazione:  $\frac{\text{moli di metanolo formato}}{\text{g di catalizzatore ora}}$  in funzione del fattore tempo:  $\text{g di catalizzatore/moli alim/h}$  alle suddette temperature. Un esempio di curva interpolata e della derivata corrispondente è riportato in fig. 10.

#### C - Interpretazione cinetica dei dati sperimentali.

Analogamente a quanto è stato fatto nella nota precedente, l'interpretazione cinetica dei dati sperimentali è stata effettuata applicando il metodo di HOUGEN e WATSON (\*).

#### a) Ricerca dello stadio intermedio determinante la velocità del processo complessivo.

E' stata presa in considerazione, per prima, la possibilità che il processo di sintesi avvenga per formazione diretta di metanolo con reazione trimolecolare senza dissociazione dell'idrogeno. Nell'ipotesi che lo stadio intermedio, più lento, determinante la velocità

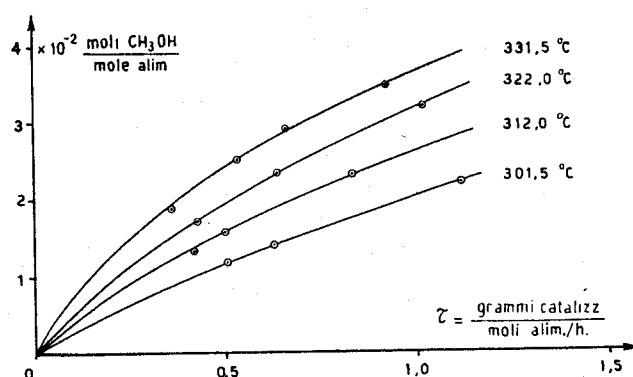


Fig. 8 - Isoterme di reazione.

Gas di alimentazione  $CO = 8\%$   $H_2 = 92\%$   
 Pressione 315 at.  
 Catalizzatore:  $Zn : Cu : Cr = 2 : 1 : 1$ .

di reazione del processo complessivo, sia la reazione superficiale in fase adsorbita, vale l'espressione (1)

$$r = \frac{k C_{Lo} K_{CO} K_{H_2} (f_{CO} p_{CO} f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 - f_{CH_3OH} p_{CH_3OH} / K_{eq})}{(1 + K_{CO} f_{CO} p_{CO} + K_{H_2} f_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_3OH} f_{CH_3OH} p_{CH_3OH})}$$

ove:

$$r = \text{velocità di reazione: } \frac{\text{moli } CH_3OH}{\text{h.g di catalizz.}}$$

$k$  = coefficiente di velocità della reazione superficiale

$C_{Lo}$  = concentrazione dei centri attivi totali espressa in « moli » per g di catalizzatore

$K_{CO}, K_{H_2}, K_{CH_3OH}$  = coefficienti di adsorbimento sulla superficie del catalizzatore di  $CO$ ,  $H_2$  e  $CH_3OH$

$f_{CO}, f_{H_2}, f_{CH_3OH}$  = coefficienti di fugacità di  $CO$ ,  $H_2$  e  $CH_3OH$

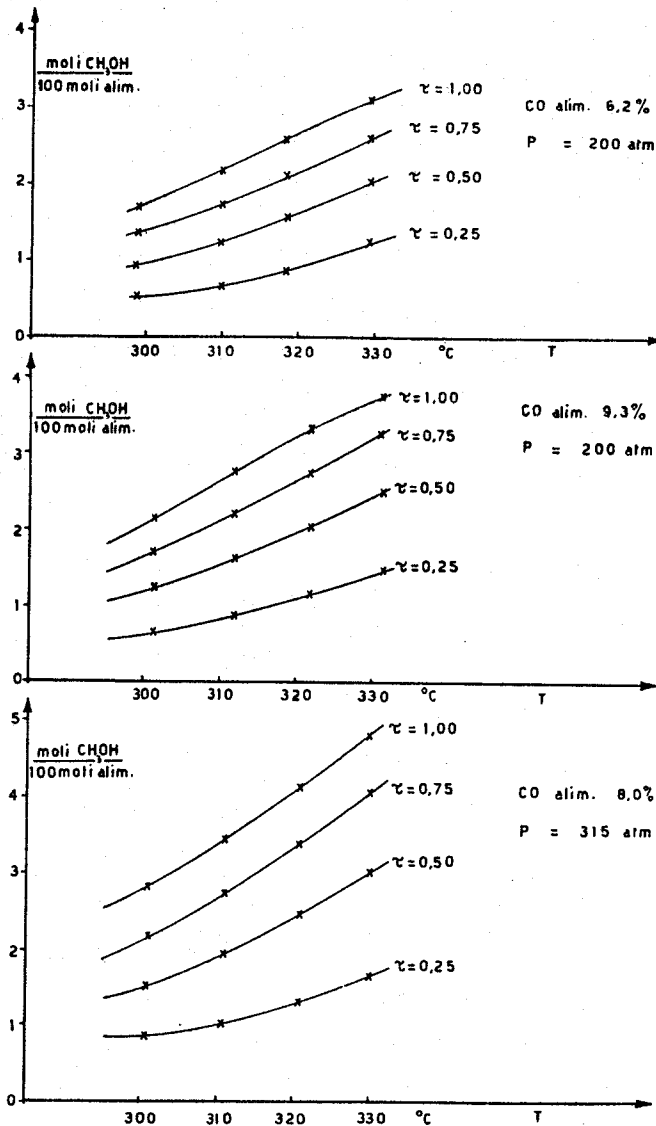
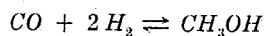


Fig. 9 - Isocrone di reazione.

$p_{CO}, p_{H_2}, p_{CH_3OH}$  = pressioni parziali di  $CO, H_2$  e  $CH_3OH$

$K_{eq}$  = costante di equilibrio termodinamica della reazione omogenea



Dividendo numeratore e denominatore della (1) per  $k C_{L_0} K_{CO} K^2_{H_2}$  si ottiene:

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

ove si è posto:

$$(3) \quad \begin{aligned} A &= 1 / (k C_{L_0} K_{CO} K^2_{H_2})^{1/3} \\ B &= K_{CO} / (k C_{L_0} K_{CO} K^2_{H_2})^{1/3} \\ C &= K_{H_2} / (k C_{L_0} K_{CO} K^2_{H_2})^{1/3} \\ D &= K_{CH_3OH} / (k C_{L_0} K_{CO} K^2_{H_2})^{1/3} \end{aligned}$$

Le grandezze  $A, B, C, D$  devono quindi risultare tutte positive e funzioni della sola temperatura. Al tempo zero,  $p_{CH_3OH} = 0$   $r = r_0$  e la (2) diviene:

$$(4) \quad r_0 = \frac{f_{CO} p_{CO} f^2_{H_2} p^2_{H_2}}{(A + B f_{CO} p_{CO} + C f_{H_2} p_{H_2})^3}$$

I valori di  $A, B, C$  sono stati determinati per ogni temperatura dalla (4) in base ai valori di  $r_0$  ottenuti dalle curve di derivazione delle tre isoterme a diverse pressioni parziali dei gas d'alimentazione a uguale temperatura (\*).

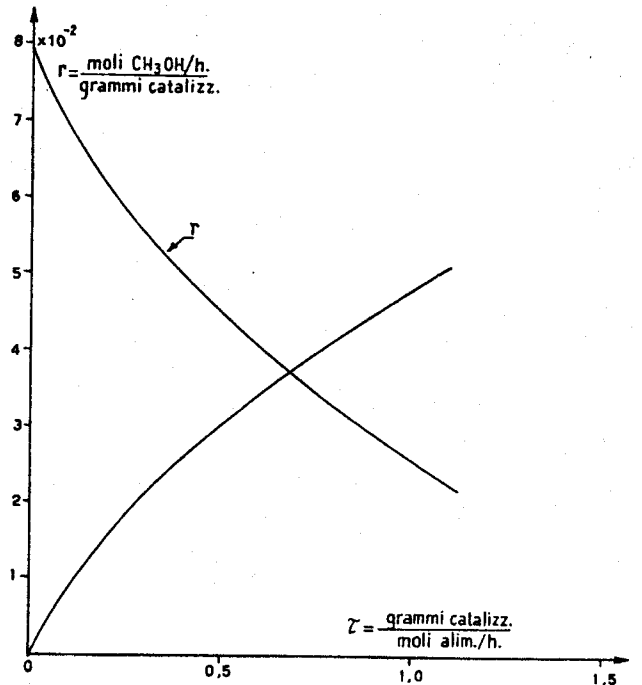


Fig. 10 - Esempio dell'andamento tipico della curva derivata  $r$  di una isoterma. La curva convessa rappresenta la isoterma esprimendo le ordinate in  $\frac{\text{moli } CH_3OH}{\text{moli alim.}} \times 10^{-2}$ .

Per tutto l'intervallo di temperatura considerato,  $A, B, C$  presentano valori costantemente positivi e una variazione regolare al variare della temperatura. Per ogni temperatura, i valori di  $D$  sono stati calcolati dalla (2), noti i relativi valori di  $A, B, C$ , considerando un punto di ognuna delle tre isoterme corrispondenti alle diverse pressioni parziali dei gas di alimentazione (\*\*). Dei tre valori ottenuti per ogni temperatura (valori tutti molto prossimi tra loro) è stato assunto come definitivo il valore medio.

I valori di  $D$ , così calcolati, risultano anch'essi sempre positivi per tutto l'intervallo di temperatura considerato, e costantemente decrescenti all'aumentare della temperatura. Analoghi calcoli, effettuati in base all'ipotesi che il processo catalitico avvenga attraverso la formazione intermedia di formaldeide, hanno invece portato a valori delle  $D$  sempre negativi, per ogni temperatura

(\*) I coefficienti di attività sono stati calcolati in base ai diagrammi di Newton (6).

(\*\*) I valori delle costanti di equilibrio da introdurre nella (2) sono stati calcolati in base ai valori noti di  $\Delta F^0_{CH_3OH}$  (7) e di  $\Delta F^0_{CO}$  (8).

Resta così confermata, entro i limiti sperimentali in cui si è operato, anche per questo catalizzatore contenente ossido di rame, l'ipotesi che il processo di sintesi avvenga per formazione diretta di metanolo e che lo stadio intermedio, determinante la velocità di reazione, sia la reazione superficiale in fase adsorbita. La espressione della velocità di reazione è, quindi, data dall'equazione (1). Integrando tale formula nel modo descritto nel seguente paragrafo, sono stati determinati per approssimazioni successive i valori più probabili di  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  che sono stati applicati nelle successive verifiche.

Nella fig. 11 sono riportate in diagramma le curve che danno la variazione delle grandezze  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  in funzione della temperatura.

#### b) Verifica della equazione cinetica.

Mediante la (2) è possibile prevedere la velocità di reazione per qualsiasi temperatura, composizione dei gas di alimentazione, pressione, entro i limiti della sua validità, sostituendo in essa i valori di  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  corrispondenti ad ogni temperatura. La formula che dà la velocità di reazione  $r$ ,

$$(5) \quad r = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{W}$$

ove  $r$  è determinata dalla (2)

$dx/dt$  = numero di moli prodotte nell'unità di tempo

$W$  = peso di catalizzatore espresso in grammi

non viene integrata direttamente, per la difficoltà di esprimere le diverse variabili in funzione del tempo. Si è usato il metodo di HOUGEN e WATSON per l'integrazione delle equazioni cinetiche per reazioni a flusso continuo (9) che conduce alla seguente relazione:

$$(6) \quad r dW = F dx_A$$

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

$W$  = peso di catalizzatore

$F$  = moli di alimentazione per unità di tempo

$x_A$  = moli di  $A$  convertite per mole di alimentazione.

Integrando si ottiene:

$$W/F = \tau = \int_0^x (dx_A/r)$$

Nel nostro caso:

$$(7) \quad \tau = \int_0^x \frac{(A + B f_{CO} p_{CO} + C f_{H_2} p_{H_2} + D f_{CH_3OH} p_{CH_3OH})^3 dx}{f_{CO} p_{CO} f_{H_2}^2 p_{H_2}^2 - f_{CH_3OH} p_{CH_3OH} / K_{eq}}$$

ove  $x$  = moli di  $CH_3OH$  formate per mole di alimentazione.

Le pressioni parziali dell'ossido di carbonio, dell'idrogeno e del metanolo sono esprimibili in funzione di  $x$ . Sostituendo nella (7) per varie temperature i valori di  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  trovati e le pressioni parziali corrispondenti alla composizione dei gas d'alimentazione alla pressione di esercizio e a dati valori di  $x$ , con integrazione grafica è possibile costruire delle isoterme teoriche e confrontarle con i relativi punti sperimentali.

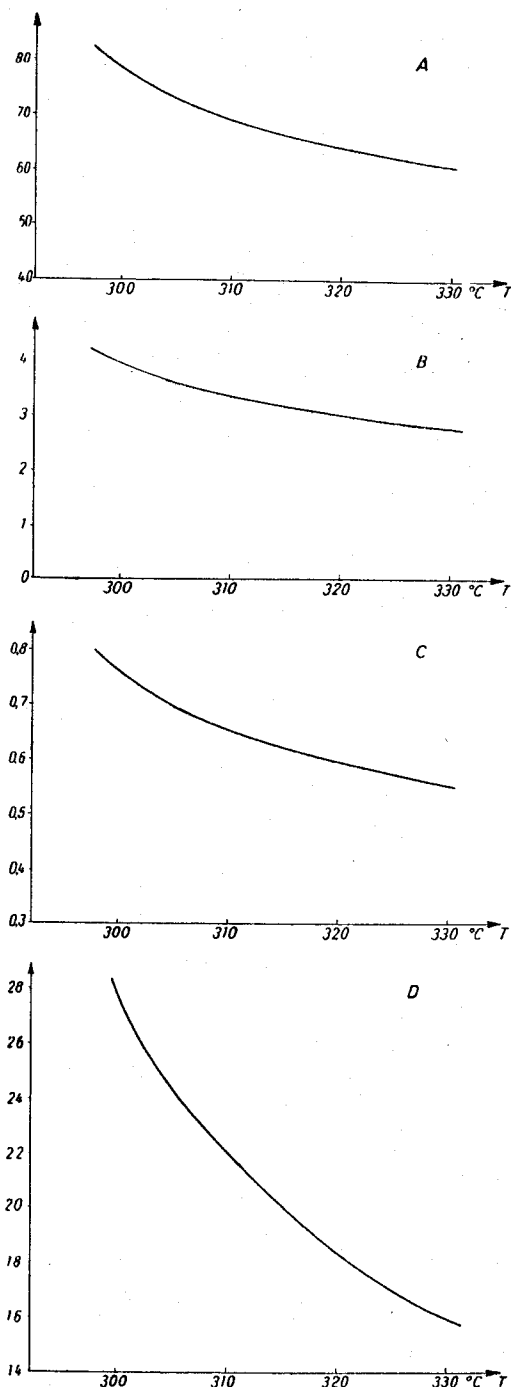


Fig. 11 - Variazione dei coefficienti  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  in funzione della temperatura.

In fig. 12 sono rappresentate alcune curve calcolate, e alcuni punti sperimentali. Come si vede, la concordanza è particolarmente soddisfacente, tenuto conto delle numerose cause di errore insite nel procedimento stesso di calcolo.

#### c) Coefficienti di adsorbimento.

L'impostazione cinetica sviluppata in questa nota è basata sull'ipotesi, confermata dai dati sperimentali, che le reazioni di adsorbimento sui centri attivi siano tanto rapide, rispetto alla reazione fra molecole adsorbite, da poter essere considerate all'equilibrio.



Le grandezze  $B$ ,  $C$ ,  $D$  della (2) sono proporzionali ai coefficienti di tali equilibri. Infatti dalla (3) risulta:

$$(8) \quad K_{CO} = \frac{B}{A}; \quad K_{H_2} = \frac{C}{A}; \quad K_{CH_3OH} = \frac{D}{A}$$

Pertanto mentre non è possibile valutare separatamente il valore di  $k$  che compare nella (1), perchè inglobato nel fattore cinetico  $kC_{L_0}$ , risulta però possibile determinare i valori che assumono i coefficienti di adsorbimento. In fig. 13 è stato diagrammato in scala semilogaritmica il variare di tali coefficienti al variare dell'inverso della temperatura assoluta. Tali curve presentano andamento sensibilmente rettilineo in accordo con la costanza delle variazioni medie di entalpia ed entropia, relative ai processi di adsorbimento, nel piccolo intervallo di temperatura considerato. Infatti poichè è

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

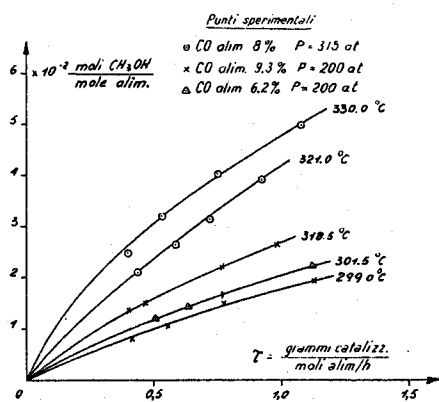


Fig. 12 - Verifica dell'equazione cinetica. Le curve rappresentano le isoterme di reazione calcolate con l'equazione cinetica proposta.

è possibile determinare le variazioni medie di entalpia  $\Delta H$  relative ai processi di adsorbimento calcolando la pendenza di tali rette.

Esse risultano:

$$\begin{aligned} \Delta H_{H_2} &= -1.500 \text{ cal/mol} \\ \Delta H_{CO} &= -2.000 \text{ cal/mol} \\ \Delta H_{CH_3OH} &= -7.000 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

Tali valori corrispondono a processi esotermici in accordo con quanto sempre verificato per fenomeni di adsorbimento.

I coefficienti di adsorbimento sebbene non ci permettano di determinare le concentrazioni reali dei singoli gas adsorbiti, poichè esse dipendono dalla concentrazione incognita dei centri attivi, consentono però di ottenere utili indicazioni sui rapporti tra le concentrazioni dei singoli gas adsorbiti. Il fatto che la  $K_{CO}$  risulti 5 volte maggiore della  $K_{H_2}$ , e che la  $K_{CH_3OH}$  sia circa 6 volte superiore alla  $K_{CO}$ , significa che nell'adsorbimento attivato sui centri attivi del catalizzatore esiste

una preferenza per il metanolo rispetto all'ossido di carbonio e all'idrogeno, e per l'ossido di carbonio rispetto all'idrogeno. Poichè la velocità di reazione in fase adsorbita è funzione delle concentrazioni dell'ossido di carbonio e dell'idrogeno sui centri attivi, essa raggiunge il valore massimo per un rapporto tra le attività in fase gassosa diverse da quello stechiometrico.

Sul significato fisico di tali costanti, c'è da osservare quanto segue:

Da studi effettuati da altri AA. (10) risulta che, in genere, la quantità di gas adsorbito su un catalizzatore solido cresce con l'aumentare del tempo di permanenza del gas sul catalizzatore, a parità delle altre condizioni,

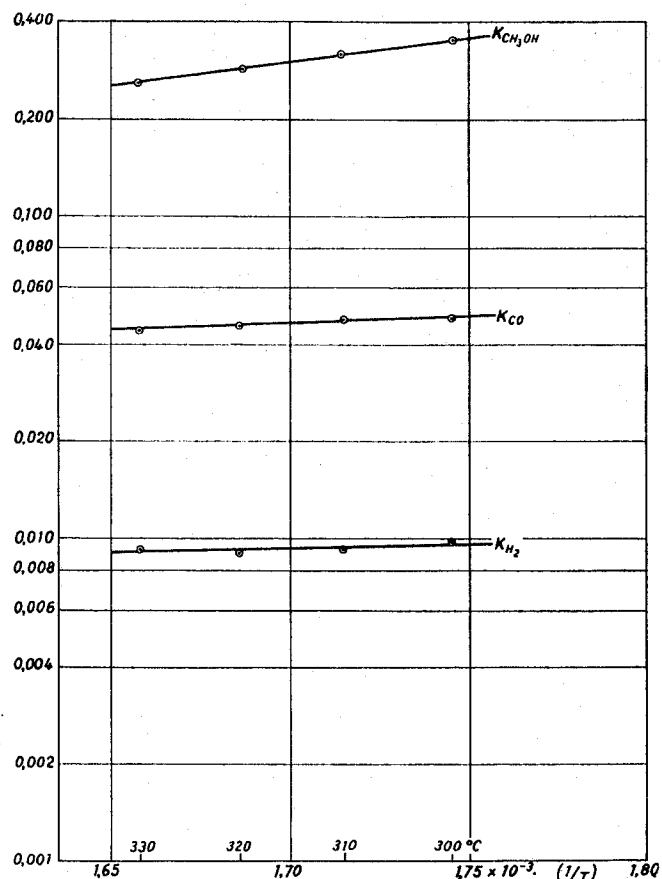


Fig. 13 - Coefficienti di adsorbimento, interessanti la catalisi, del  $CO$ ,  $H_2$  e  $CH_3OH$  sul catalizzatore  $Zn : Cu : Cr = 2 : 1 : 1$  in funzione degli inversi della temperatura assoluta.

e che l'equilibrio di adsorbimento non viene raggiunto se non dopo un tempo assai lungo. Inoltre, in generale, il calore di adsorbimento diminuisce con l'aumentare della quantità di componente già adsorbito. Per tali ragioni i coefficienti di adsorbimento, calcolati per un sistema ad un dato tempo di permanenza, non possono essere considerati come delle costanti che consentono di rappresentare l'equilibrio di adsorbimento di un sistema gassoso. E' questa la ragione per cui non si può sostituire nelle formule cinetiche i valori delle costanti di equilibrio di adsorbimento dedotte dalle misure dirette di adsorbimento.

A questo proposito, proprio nel caso dell'adsorbimento di ossido di carbonio e idrogeno, secondo misure di adsorbimento effettuate da altri AA. (11) su un catalizzatore a base di  $ZnO$  e  $Cr_2O_3$  risulta che, mentre per tempi di permanenza brevi il  $CO$  è adsorbito in preferenza dell' $H_2$ , per tempi di permanenza sempre crescenti l'adsorbimento dell' $H_2$  aumenta fino a raggiungere il valore di quello del  $CO$ .

Il calore di adsorbimento determinato per via cinetica (tab. 5) si riferisce solo a quella parte di idrogeno e di  $CO$  adsorbito che partecipano alla reazione catalitica. Una misura del calore di adsorbimento fatta su di un catalizzatore completamente degasato tiene conto invece di tutto il gas adsorbito. E' molto verosimile che solo una parte, probabilmente piccola, di gas assorbiti è in condizioni tali da reagire facilmente. E' pure verosimile che quelle parti che vengono adsorbite con i massimi calori di adsorbimento siano fissate troppo tenacemente, quindi reagiscono meno facilmente.

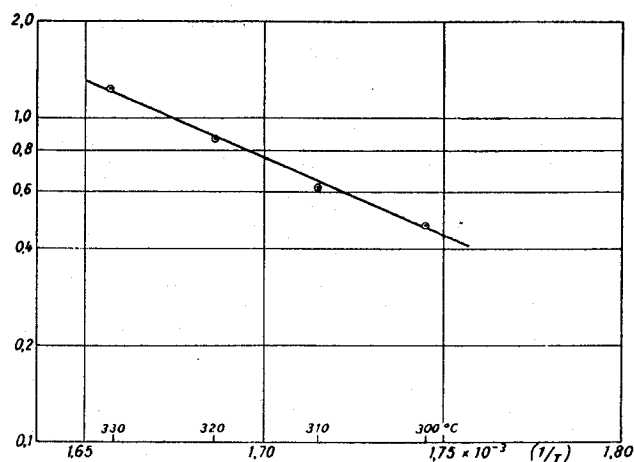


Fig. 14 - Variazione del fattore cinetico  $kC_{L_0}$  in funzione dell'inverso della temperatura assoluta.

Ciò spiega la maggiore attività catalitica nel caso in cui si hanno bassi calori di adsorbimento attivato.

Tale ipotesi trova una conferma nel fatto che l'adsorbimento attivato ha luogo prevalentemente nelle condizioni in cui i composti massivi non possono sussistere.

Ad alti calori di adsorbimento corrispondono elevate temperature di catalisi: infatti la reazione catalitica ha luogo per lo più quando l'adsorbimento attivato tende ad assumere una certa reversibilità.

In fig. 14 è stato diagrammato in scala semilogaritmica il variare del fattore cinetico  $kC_{L_0}$  al variare dell'inverso della temperatura assoluta; tale curva presenta andamento sensibilmente rettilineo e crescente con la temperatura.

#### d) Determinazione del calore apparente di attivazione del processo di sintesi.

Per calore apparente di attivazione intendiamo quello dato dalla relazione:

$$(9) \quad E = \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} R \ln \frac{r_{0_2}}{r_{0_1}}$$

In base ai valori delle velocità iniziali  $r_{0_1}$  e  $r_{0_2}$  ottenuti dalla curva di derivazione di due isoterme alle stesse pressioni parziali di ossido di carbonio e idrogeno di alimentazione, il calore apparente di attivazione è risultato essere di 20.000 cal/mol. Tale valore è dello stesso ordine di grandezza di quelli che si ottengono per i catalizzatori contenenti ossido di rame, studiati precedentemente.

Nella tabella 2 sono riportati i calori di attivazione per i diversi tipi di catalizzatori.

Il calore apparente di attivazione di 20.000 calorie, presentato dai catalizzatori  $ZnO-Cr_2O_3-CuO$ , risulta intermedio tra quello dei catalizzatori  $ZnO-Cr_2O_3$  (e dei più attivi catalizzatori a base di solo  $ZnO$ ) che è di 30.000 cal e quello del catalizzatore  $CuO-Cr_2O_3$  che è di 16.000 cal. Il valore trovato di 20.000 cal potrebbe cor-

TABELLA 2

Calori di attivazione apparenti per diversi catalizzatori.

Catalizzatore	Metodo di preparazione	Calore di attivazione apparente espresso in cal/mol
$ZnO$ (2)	decomp. di acetati di $Zn$	30.000
$Zn:Cu = 89:11$ (3)	decomp. di acetati di $Zn, Cr$	30.000
$Zn:Cu:Cr = 6:3:1$	decomp. di acetati di $Cu, Zn, Cr$	20.000
$Zn:Cu:Cr = 2:1:1$	decomp. di acetati di $Cu, Zn, Cr$	20.000
$Zn:Cu:Cr = 8:1:1$	decomp. di acetati di $Cu, Zn, Cr$	20.000
Cromito di rame	da cromato di rame e ammonio	16.000

rispondere a quello calcolabile per un catalizzatore eterogeneo (miscela di due catalizzatori uno  $ZnO-Cr_2O_3$ , l'altro  $CuO-Cr_2O_3$ ) se si supponesse che la reazione fosse dovuta per circa  $\frac{1}{4}$  al primo catalizzatore e per circa  $\frac{3}{4}$  all'altro.

La relativamente scarsa attività, malgrado il basso calore di attivazione del catalizzatore  $CuO-Cr_2O_3$ , può essere dovuta al fatto che l'ossido di zinco agisce in parte da promotore esaltando l'attività dell'ossido di rame. Il calore di attivazione più alto del catalizzatore ternario può essere dovuto al fatto che l'ossido di zinco non agisce solo da promotore, ma anche da catalizzatore. L'ossido di cromo ha prevalentemente un'azione stabilizzante, impedendo l'invecchiamento, altrimenti rapido del  $ZnO$ , e quello rapidissimo, perchè accompagnato da riduzione a rame, del  $CuO$ .

#### Confronto tra i dati cinetici ottenuti con i catalizzatori diversi.

Nelle tabelle 3 e 4 sono riportati i valori della grandezza  $A, B, C, D$ , dei coefficienti di adsorbimento  $K_{CO}, K_{H_2}, K_{CH_3OH}$ , e del fattore cinetico  $kC_{L_0}$ , risultanti dalla presente nota e dalla precedente (1).

Nelle ultime colonne sono indicati i rapporti tra i valori delle costanti di equilibrio di adsorbimento e del

TABELLA 3  
Fattori cinetici a 330 °C.

Catalizzatore	A	B	C	D	$K_{CO}$	$K_{H_2}$	$K_{CH_3OH}$	$kC_{L_0}$	Rapporti			
									$K_{CO}$	$K_{H_2}$	$K_{CH_3OH}$	$kC_{L_0}$
Zn:Cr = 89:11	60	3,55	0,73	19,0	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$12,2 \cdot 10^{-3}$	$3,17 \cdot 10^{-1}$	0,53	1,31	1,34	1,22	0,44
Zn:Cu:Cr = 2:1:1	61	2,75	0,55	15,9	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$2,60 \cdot 10^{-1}$	1,20				

TABELLA 4  
Fattori cinetici a 325 °C

Catalizzatore	A	B	C	D	$K_{CO}$	$K_{H_2}$	$K_{CH_3OH}$	$kC_{L_0}$	Rapporti			
									$K_{CO}$	$K_{H_2}$	$K_{CH_3OH}$	$kC_{L_0}$
Zn:Cr = 89:11	50	3,80	0,82	21,2	$6,60 \cdot 10^{-2}$	$14 \cdot 10^{-3}$	$3,90 \cdot 10^{-1}$	0,37	1,44	1,52	1,44	0,36
Zn:Cu:Cr = 2:1:1	62,5	2,85	0,57	17,1	$4,60 \cdot 10^{-2}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$2,70 \cdot 10^{-1}$	1,03				

fattore cinetico relativi ai due catalizzatori. La tabella 3 riporta i valori calcolati per la temperatura di 330 °C e la tabella 4 quelli relativi alla temperatura 325 °C. Non si è potuto estendere il confronto ad un intervallo più ampio di temperatura perchè i catalizzatori ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentano un'attività catalitica insignificante sotto 325 °C, mentre quelli contenenti CuO invecchiano rapidamente a temperatura superiore a 330 °C.

Dall'esame di queste tabelle si può notare che tutti i valori di A, B, C, D e  $K_{CO}$ ,  $K_{H_2}$ ,  $K_{CH_3OH}$  relativi al catalizzatore ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> risultano leggermente maggiori dei corrispondenti dati ottenuti per il presente catalizzatore. In particolare, i valori dei coefficienti di adsorbimento, relativi a ciascun componente gassoso, risultano dello stesso ordine di grandezza, ciò che indicherebbe una quasi eguale tendenza all'adsorbimento attivato per ambedue i catalizzatori.

I valori dei coefficienti di adsorbimento decrescono, in ambedue i casi, all'aumentare della temperatura.

Per quanto riguarda invece i valori ottenuti per il fattore cinetico, essi risultano, nell'intervallo di temperatura tra 325 °C e 330 °C, circa 2,5 volte maggiori per il catalizzatore in esame che per il catalizzatore ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ciò che potrebbe spiegare la quasi doppia velocità di reazione, dopo stabilizzazione, presentata dal

presente catalizzatore, rispetto a quella mostrata dal catalizzatore ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alle stesse condizioni di impiego. Differenze più nette nel comportamento dei due catalizzatori, si notano esaminando i rispettivi valori medi dei calori di adsorbimento e dei calori apparenti di attivazione, riportati nella tabella 5.

I dati riportati giustificano la maggior attività catalitica dei catalizzatori contenenti ossido di rame.

### Conclusione.

Lo studio cinetico della sintesi del metanolo in presenza di un catalizzatore ternario corrispondente alla composizione iniziale ZnO :  $\frac{1}{2}$ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : CuO = 2:1:1 ha potuto essere effettuato nonostante la tendenza all'invecchiamento dei catalizzatori di questo tipo.

L'apparecchiatura usata, capace di funzionare in modo continuo e a pressione e temperatura costanti, ha permesso di tracciare dodici isoterme di reazione che esprimono il numero di moli di metanolo prodotte per mole di alimentazione al variare del fattore tempo  $\tau$  definito come rapporto tra il peso del catalizzatore e il numero di moli di alimentazione per ora. Lo studio cinetico effettuato in base al metodo proposto da HOUGEN e WATSON per processi di catalisi eterogenea, ha

TABELLA 5  
Calori di adsorbimento dei reagenti e energia di attivazione apparente e dedotta per la reazione superficiale.

Catalizzatore	Calori di adsorbimento			Energie di attivazione	
	$\Delta H_{H_2}$ cal/mol	$\Delta H_{CO}$ cal/mole	$\Delta H_{CH_3OH}$ cal/mole	app. cal/mole	superf. cal/mole
Zn:Cr = 89:11	— 24.000	— 35.000	— 30.000	30.000	50.000
Zn:Cu:Cr = 2:1:1	— 2.000	— 1.500	— 7.000	20.000	22.000

portato alle conclusioni che lo stato intermedio più lento, determinante la velocità del processo complessivo, è la reazione superficiale in fase adsorbita tra le molecole di ossido di carbonio e idrogeno, analogamente a quanto già riscontrato nella nota I per il catalizzatore  $ZnO-Cr_2O_3$ .

Pertanto la velocità di reazione è esprimibile con la seguente espressione

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

dove  $r$  = moli di metanolo formate per unità di peso di catalizzatore e per unità di tempo

$f_{CO}$ ,  $f_{H_2}$ ,  $f_{CH_3OH}$  = coefficienti di fugacità di  $CO$ ,  $H_2$  e  $CH_3OH$

$p_{CO}$ ,  $p_{H_2}$ ,  $p_{CH_3OH}$  = pressioni parziali di  $CO$ ,  $H_2$  e  $CH_3OH$   
 $K_{eq}$  = costante di equilibrio termodinamica della reazione complessiva  $CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$

$A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  = grandezze positive funzioni della sola temperatura dipendenti dalle costanti di adsorbimento delle specie reagenti.

Sono stati determinati i valori di  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  fra l'intervallo di temperatura da 300 a 330 °C. La formula di velocità proposta è stata verificata per confronto di isoterme calcolate con punti sperimentali, e trovata applicabile con sufficiente approssimazione.

I coefficienti di adsorbimento, dedotti dai dati cinetici, presentano valori numerici maggiori per l'ossido di carbonio che per l'idrogeno e maggiori per il metanolo che per l'ossido di carbonio.

E' stata determinata la variazione di tali coefficienti in funzione della temperatura nell'intervallo fra 300 e 330 °C: si è così potuto determinare i calori di adsorbimento sui centri attivi del catalizzatore che interessano la catalisi per l'idrogeno, l'ossido di carbonio e il metanolo.

Il calore apparente di attivazione del processo complessivo è risultato di 20.000 cal/g.mole, dello stesso ordine di grandezza di quello calcolato per altri catalizzatori a base di ossido di zinco, ossido di rame e ossido di cromo.

Il confronto tra i dati ottenuti nel presente studio cinetico e quelli ottenuti nello studio precedente col catalizzatore  $ZnO-Cr_2O_3$  ha mostrato che, mentre i valori dei coefficienti di adsorbimento sono dello stesso ordine di grandezza per i due catalizzatori, il valore del fattore cinetico  $kC_{r_0}$  è circa 2,5 volte maggiore per il catalizzatore stabilizzato contenente rame. I calori di adsorbimento per l'idrogeno, l'ossido di carbonio e il metanolo dedotti dai risultati cinetici per il presente catalizzatore sono molto minori di quelli osservati con il catalizzatore  $ZnO-Cr_2O_3$ .

Sembrirebbe quindi che la presenza iniziale di ossido di rame, nei catalizzatori a base di ossido di zinco e ossido di cromo, agisca nel senso di diminuire i calori di adsorbimento dei gas che partecipano alla reazione ed il calore apparente di attivazione, e di aumentare il fattore cinetico, nell'espressione della velocità per la reazione superficiale in fase adsorbita.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano, settembre 1955.

G. NATTA - G. MAZZANTI - I. PASQUON

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA - « Catalysis » vol. III, p. 349 - Ed. P. H. Emmett-Reinhold Publishing Corporation - N. Y. 1955.
- (2) G. NATTA, P. CORRADINI, *Proceedings of the international Symposium on the reactivity of solids* - Gothenburg 1952, p. 620.
- (3) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, I. PASQUON, *La Chimica e l'Industria* 35, 705 (1953).
- (4) O. A. HOUGEN, K. M. WATSON, *Ind. Eng. Chem.* 35, 529 (1943).
- (5) K. N. IVANOV, *Mem. Inst. Chem. All. Ukrain - Akad. Sci.* 1, 49 (1934).
- (6) R. H. NEWTON, *Ind. Eng. Chem.* 27, 302 (1935).
- (7) J. M. SMITH, *Chem. Eng. Progress* 44, 521 (1948).
- (8) J. O. CLAYTON, W. F. GIAUQUE, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 2610 (1932).
- (9) O. A. HOUGEN, K. M. WATSON: « Chemical Process Principles » J. Wiley e Sons - N. Y. 1947, vol. III, pag. 832.
- (10) V. A. PLOTNIKOV, D. A. POSPEKOV, *Mem. Inst. Chem. All. Ukrain. Acad. Sci.* 1, 1953-67 (1934); W. E. CARNEZ, J. MAGGS, *Trans. Faraday Soc.* 32, 1744 (1936).
- (11) G. SARTORI, *Gazz. Chim. It.* 67, 69 (1937).

G. NATTA - G. MAZZANTI - I. PASQUON: **Interprétations cinétiques de la catalyse hétérogène et leurs applications aux réactions des gaz à haute pression - II - Synthèse du méthanol avec des catalyseurs contenant du cuivre.**

Les auteurs ont étendu les recherches cinétiques effectuées il y a de cela quelques années sur la synthèse du méthanol aux catalyseurs contenant du cuivre. Ces catalyseurs, qui sont retenus en général trop sensibles aux poisons par rapport aux catalyseurs zinc-chrome, peuvent présenter quelque intérêt si l'on emploie comme matière première pour la synthèse du méthanol le méthane, des gaz naturels (comme ceux italiens) complètement dépourvus de soufre. Les mesures cinétiques ont montré que les équations cinétiques, trouvées par les AA. pour les catalyseurs *Zn-Cr*, sont applicables aux catalyseurs *Zn-Cr-Cu* rendus stables. Ces derniers présentent une activité plus élevée, des énergies d'activation plus basses et ils peuvent consentir d'effectuer la synthèse à des températures de 300-330° auxquelles les catalyseurs *Zn-Cr* sont peu actifs. L'excessive sensibilité aux échauffements des catalyseurs contenant du cuivre, limite l'intérêt de ces catalyseurs au cas de la synthèse à basse pression ou à basse température, ou bien aux synthèses à hautes pressions mais avec de faibles teneurs de CO. Les AA. déduisent les constantes d'adsorption des gaz prenant part à la réaction, de l'interprétation des équations cinétiques.

Ils en discutent le sens et ils mettent en évidence le fait que seulement une partie des gaz adsorbés prend part au mécanisme catalytique.

G. NATTA - G. MAZZANTI - I. PASQUON: **Kinetic Interpretations of the Heterogeneous Catalysis and their Applications to the High Pressure Reactions of Gases - II - Methanol Synthesis with Copper Containing Catalysts.**

The AA. have extended the kinetic researches on the methanol synthesis, started some years ago, to the copper containing catalysts.

These catalysts, which are generally considered too sensitive to poisons in front of the zinc-chromium catalysts, may be of practical interest if, as raw material for the synthesis of methanol, methane is used from natural gases, which (like the Italian ones) do not contain sulfur.

Kinetic determinations have shown that the same kinetic equations, found by the AA. for the *Zn-Cr* catalysts, may be used for the *Zn-Cr-Cu* stabilised catalysts. Because of the higher activity and lower activation heat, these catalysts may be used to carry out the synthesis at temperatures of 300-330°C at which the *Zn-Cr* catalysts show a very low activity.

Copper containing catalysts, because of their high sensitivity to superheating, may be used only for low pressure or low temperature syntheses, and for high pressure synthesis with a low CO content.

The AA. discuss the significance of the activated adsorption constants of the reagent gases, deduced from the kinetic equations. The AA. point out that only part of the gases adsorbed takes part in the catalytic process.

G. NATTA - G. MAZZANTI - I. PASQUON: **Kinetische Interpretierung der heterogenen Katalyse und ihre Anwendung auf die Reaktionen zwischen Gasen bei hohen Drucken - II - Methanolsynthese mit kupferhaltigen Katalysatoren.**

Die Autoren haben die vor einigen Jahren durchgeführten kinetischen Untersuchungen über die Methanolsynthese auf kupferhaltige Katalysatoren ausgedehnt.

Derartige Katalysatoren werden im Vergleich zu den Zink-Chrom-Kontakten im allgemeinen als zu empfindlich gegenüber Katalysatorgiften angesehen. Sie können jedoch von Interesse sein wenn man als Ausgangsmaterial fuer die Methanolsynthese das Methan aus vollkommen schwefelfreien Erdgasen (wie man sie in Italien vorfindet) verwendet. Die kinetischen Messungen haben gezeigt, dass die selben kinetischen Gleichungen, die von den Autoren fuer die *Zn-Cr*-Katalysatoren gefunden wurden, auch fuer die stabilisierten *Zn-Cr-Cu*-Kontakte anwendbar sind. Letztere zeigen eine höhere Aktivität, niedrigere Aktivierungswärmen und können die Durchführung der Synthese bereits bei Temperaturen von 300-330° bei denen die *Zn-Cr*-Katalysatoren wenig aktiv sind, gestatten.

Die uebermässige Empfindlichkeit der kupferhaltigen Katalysatoren gegenüber Ueberhitzungen beschränkt das Interesse fuer solche Katalysatoren auf den Fall der Synthese bei niedrigem Druck oder niedriger Temperatur, oder auf die Synthese bei hohem Druck aber niedrigem CO-Gehalt.

Die Autoren diskutieren die Bedeutung der durch Interpretierung der kinetischen Gleichungen abgeleiteten Konstanten der aktivierten Adsorption der reagierenden Gase und zeigen dass lediglich ein Teil der adsorbierten Gase am katalytischen Prozess teilnimmt.