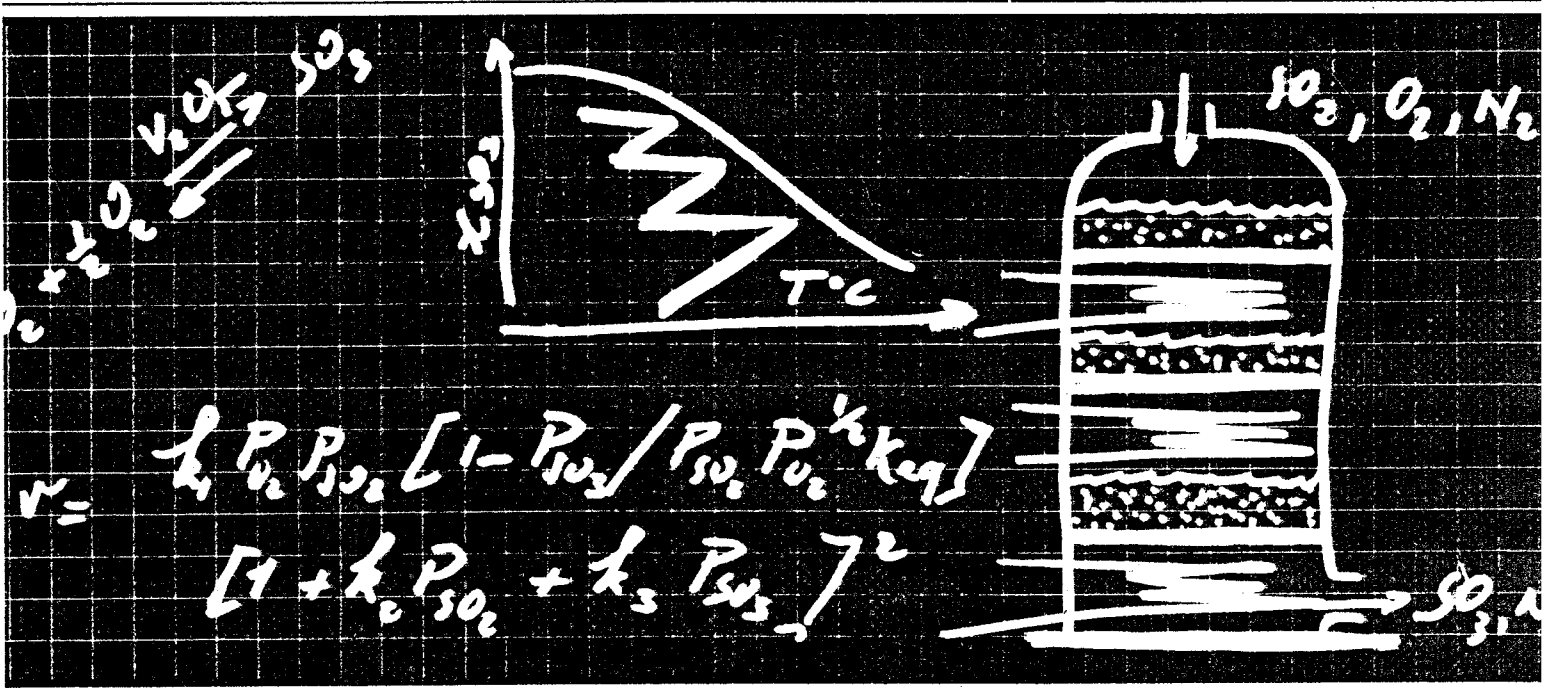


615

G. Natta, I. Pasquon, P. Centola

PRINCIPI della CHIMICA INDUSTRIALE

2. catalisi e cinetica applicata
alle reazioni dell'industria chimica.
reattori industriali



clup

PRINCIPI DELLA CHIMICA INDUSTRIALE

GIULIO NATTA

Premio Nobel per la Chimica

ITALO PASQUON

Professore ordinario di Chimica Industriale al Politecnico di Milano

PAOLO CENTOLA

Professore incaricato di Processi per la riduzione degli inquinanti nell'industria chimica e assistente ordinario nel Politecnico di Milano

VOLUME SECONDO

**Catalisi e cinetica applicate alle reazioni
dell'industria chimica. Reattori industriali**

clup

finito di stampare nell'ottobre 1978
presso le grafiche G.V., via scevola 4, milano
per conto della clup, cooperativa libreria universitaria del politecnico,
piazza leonardo da vinci 32, milano

copyright © clup, milano
prima edizione: ottobre 1978
ISBN 88-7005-384-9

PIANO GENERALE DELL'OPERA

VOLUME I

G. Natta, I. Pasquon

Applicazioni della Termodinamica
alle reazioni della grande industria chimica

VOLUME II

G. Natta, I. Pasquon, P. Centola

Catalisi e cinetica applicata alle reazioni
dell'industria chimica. Reattori industriali

VOLUME III

G. Natta, I. Pasquon, G. F. Guerreri

Metodi di separazione e purificazione e
loro applicazione ai processi industriali

VOLUME IV

G. Natta, I. Pasquon, G. F. Pregaglia

Processi della grande industria chimica: esempi e
criteri di scelta e di realizzazione

INTRODUZIONE AL II VOLUME

Un'importanza particolare, nell'ambito della chimica industriale, rivestono le condizioni operative (temperatura e pressione di esercizio, tempi di reazione, presenza o meno di catalizzatore, ecc.) e il tipo di apparecchiature scelti per realizzare le reazioni che stanno alla base dei processi chimici.

In taluni casi lo studio della termodinamica delle reazioni, seguendo i criteri riportati nel primo volume, consente di trarre conclusioni al riguardo; in generale, però, è necessario disporre anche di dati cinetici e, per le reazioni catalizzate, di informazioni sulle caratteristiche del catalizzatore.

L'impiego critico di questi vari dati necessita una loro acquisizione, da parte del tecnico, il più possibile «ragionata». Al limite, tali dati dovrebbero poter essere dedotti attraverso procedimenti logici, a partire da poche nozioni fondamentali. Purtroppo, se ciò è possibile in taluni settori della termodinamica, non così dicasi per la catalisi e la cinetica, che rimangono due scienze profondamente sperimentali, nel senso che i dati di tipo cinetico e catalitico sono acquisibili, quasi esclusivamente, per via sperimentale. In particolare, soltanto dallo studio del comportamento cinetico di una reazione è possibile dedurre il volume dell'apparecchiatura (reattore) nella quale si dovrà operare, e soltanto una profonda conoscenza dei fenomeni catalitici e delle ipotesi avanzate per interpretare il comportamento di catalizzatori consente di seguire con senso critico l'andamento di una reazione catalizzata, e di orientare le ricerche per ottenere nuovi catalizzatori, o per migliorare quelli esistenti.

In questo volume, dopo alcuni richiami di cinetica elementare, necessari per una comprensione degli argomenti, vengono illustrati, in modo essenzialmente propedeutico, gli aspetti fondamentali della catalisi industriale, il comportamento cinetico dei diversi tipi di reazioni di interesse per la grande industria chimica e i tipi di reattori utilizzati nella pratica industriale.

Un caso particolare è rappresentato dai processi di polimerizzazione, essendo un polimero una miscela di molecole di diversa lunghezza, per cui, in questo caso, oltre ai dati di tipo puramente cinetico, è necessario disporre anche di informazioni sui pesi molecolari medi e sulla distribuzione dei pesi molecolari dei prodotti ottenuti.

Tutte le parti sono corredate con esempi scelti tra processi industriali e con i riferimenti bibliografici necessari per l'approfondimento dei vari argomenti.

Il criterio adottato per presentare i diversi argomenti ha condotto ad inevitabili ripetizioni, poichè ogni reazione può essere considerata per le sue caratteristiche cinetiche e catalitiche e per il tipo di apparecchiatura utilizzata per condurla.

Nell'ultimo capitolo si è cercato, nella maggior parte dei casi, di «dedurre» in modo qualitativo, o per lo meno di giustificare, le caratteristiche dei reattori utilizzati per alcuni processi industriali, sia organici che inorganici, sulla base delle caratte-

ristiche termodinamiche, termochimiche, cinetiche, ecc. delle reazioni considerate, senza tuttavia fare ricorso ai procedimenti utilizzati per il calcolo dei reattori chimici.

È necessario sottolineare a questo proposito che non sempre i dati cinetici e quelli riguardanti il comportamento dei catalizzatori vengono utilizzati appieno, in modo quantitativo, in sede di progettazione, o di condotta dei processi, ma la loro conoscenza rimane fondamentale per la « comprensione » e la condotta critica dei processi, per la loro analisi critica anche sul piano economico, nonchè per l'approfondimento delle conoscenze sul comportamento delle reazioni e delle apparecchiature chimiche.

Milano, Marzo 1977

GLI AUTORI

INDICE

INTRODUZIONE AL II VOLUME	I
-------------------------------------	---

CAPITOLO I

DEFINIZIONI E RICHIAMI

1. Velocità di reazione	1
2. Osservazione sulla forma delle equazioni di velocità	2
3. Ordine e molecolarità formale	3
4. Reazioni cineticamente semplici e reazioni cineticamente complesse	4
5. Equazione di Arrhenius	4
6. Energia di attivazione	5
7. Relazione tra costante di velocità e costante di equilibrio	6
8. Effetto della temperatura sulle velocità di reazione - Osservazioni	9
9. Cenni sulle teorie cinetiche	11
10. Reazioni in sistemi reali	20
11. Tempo di reazione, tempo di contatto, velocità spaziale	24
12. Velocità di reazione in sistemi attraversati da flusso di materia - Equazione fondamentale dei reattori continui	25
13. Isoterme e isocrone di reazione - Curve a resa costante	27
14. Resa, conversione, selettività	30
15. Attivazione delle reazioni chimiche	30
Documentazione	35
Bibliografia	36

CAPITOLO II

CATALISI E CATALIZZATORI INDUSTRIALI

<i>Premessa</i>	37
A) <i>Caratteristiche e proprietà generali dei catalizzatori e del fenomeno ca- talitico</i>	
1. Il fenomeno catalitico	38

VIII

2. Classificazione e tipi di catalizzatori	44
3. Attività e selettività dei catalizzatori	46
4. Fattori che condizionano o determinano l'attività catalitica in catalisi omogenea	48
5. Fattori che condizionano o determinano l'attività catalitica in catalisi eterogenea	49
6. Veleni e durata dei catalizzatori	56
7. Invecchiamento dei catalizzatori eterogenei	57
8. Caratteristiche meccaniche e conducibilità termica dei catalizzatori eterogenei	59
9. Promotori	59
10. Metodi di preparazione di catalizzatori solidi - Supporti	61
11. Catalizzatori misti in generale	66
12. Misure di area superficiale e di porosità	67
 B) <i>Catalizzatori acidi o basici</i>	
1. Tipi di catalizzatori	70
2. Intermedi di reazione	71
3. Esempi di reazioni di interesse industriale	73
4. Caratteristiche e criteri di selezione di catalizzatori acidi	83
 C) <i>Catalizzatori di ossido-riduzione</i>	
1. Catalizzatori di idrogenazione	89
2. Catalizzatori di deidrogenazione	96
3. Catalizzatori di idrogenolisi	98
4. Catalizzatori di ossidazione, ammonossidazione, clorurazione, ossiclorurazione e conversione	99
5. Reazione di clorurazione e di ossiclorurazione	108
6. Reazioni di conversione del CO e di idrocarburi saturi leggeri	110
7. Caratteristiche e criteri di selezione di catalizzatori di ossido-riduzione - Teorie della catalisi (cenni)	112
 D) <i>Catalizzatori polifunzionali</i>	
1. Introduzione	124
2. Catalizzatori di reforming	125
3. Catalizzatori per il trattamento con idrogeno di frazioni petrolifere e catalizzatori di dismutazione di olefine	126
4. Caratteristiche e criteri di selezione di catalizzatori polifunzionali (esempi)	128

E) <i>Catalizzatori a base di composti metallorganici</i>	
1. Premessa	130
2. Reazioni di inserzione del CO	131
3. Reazioni di oligomerizzazione, dimerizzazione e codimerizzazione	131
4. Caratteristiche e criteri di selezione di catalizzatori a base di composti di metalli di transizione (generalità)	132
F) <i>Progettazione di catalizzatori eterogenei industriali (esempi)</i>	
1. Introduzione	138
2. Esempi	139
Documentazione	144
Bibliografia	145

CAPITOLO III

CARATTERIZZAZIONE DEL COMPORTAMENTO CINETICO DEI SISTEMI CHIMICI

<i>Premessa e osservazioni sull'ottenimento dei dati sperimentali</i>	153
A) <i>Equazioni di velocità per sistemi in regime chimico</i>	
1. Criteri generali per l'ottenimento delle equazioni di velocità	156
2. Principali tipi di equazioni di velocità	157
3. Determinazione dei parametri e verifica dell'applicabilità delle equazioni di velocità	159
4. Osservazioni sulle equazioni di velocità e sui meccanismi cinetici di reazione	165
5. Caratteristiche cinetiche di reazioni tipo	166
6. Osservazioni sull'ottenimento delle equazioni di velocità	173
7. Sistemi omogenei	174
8. Reazioni tra gas catalizzate da solidi	214
B) <i>Equazioni di velocità per reazioni cineticamente condizionate da fenomeni fisici</i>	
1. Premessa	234
2. Reazioni gas-liquido (e liquido-liquido)	235
3. Reazioni tra fluidi catalizzate da solidi	249
4. Reazioni fluido-solido, non catalizzate	255

5. Processi elettrochimici	270
Documentazione	282
Bibliografia	283

CAPITOLO IV

REAZIONI DI POLIMERIZZAZIONE

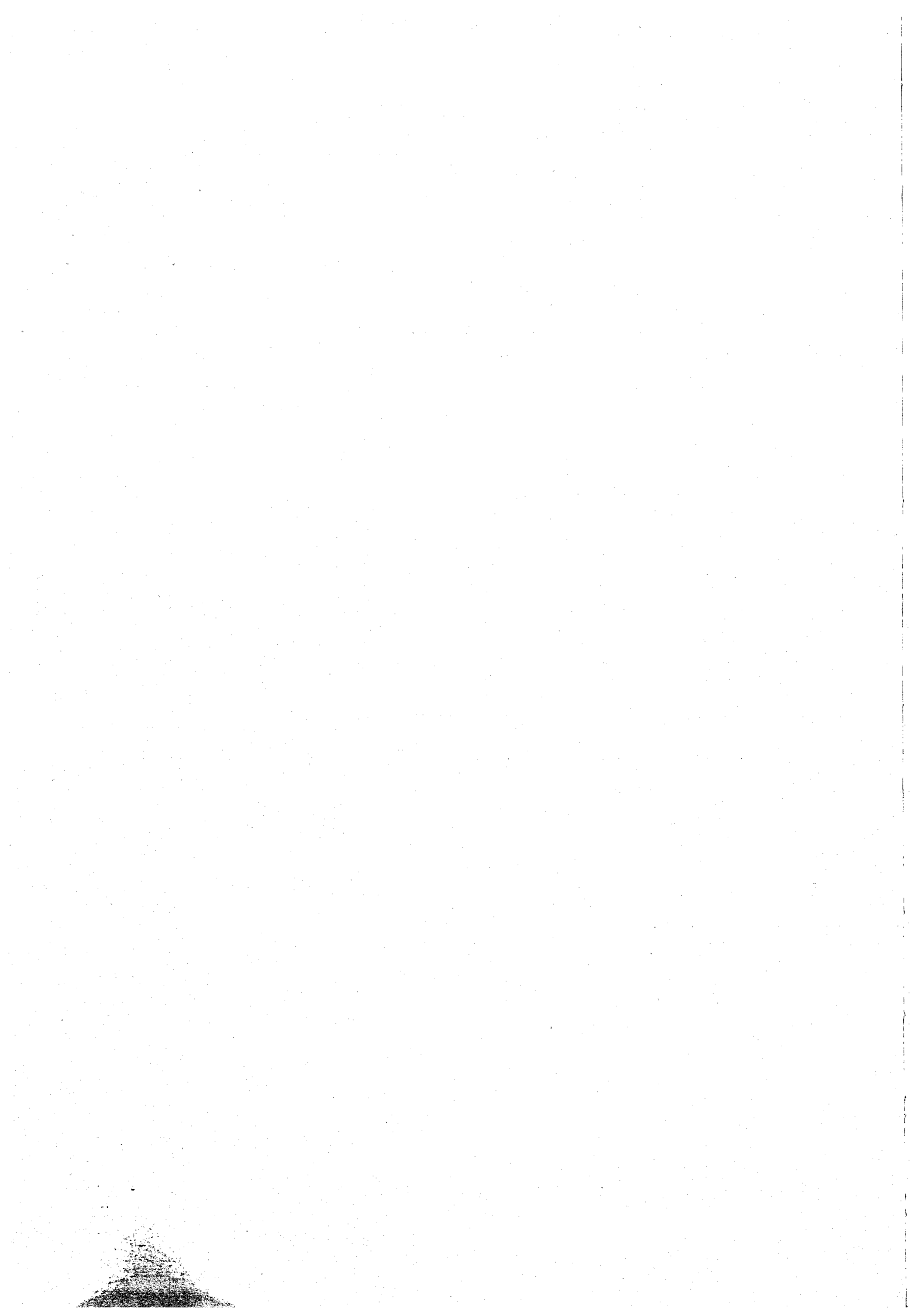
1. Premessa	289
2. Generalità e definizioni	289
3. Reazioni di policondensazione - Reazioni a schema diramante	303
4. Reazioni di poliaddizione a schema diramante	328
5. Reazioni di poliaddizione a schema lineare a stadi successivi	329
6. Caratteristiche delle reazioni di poliaddizione a catena	337
7. Polimerizzazioni radicaliche	343
8. Polimerizzazioni di tipo cationico convenzionale	380
9. Polimerizzazioni di tipo anionico convenzionale	389
10. Polimerizzazioni anioniche coordinate - Polimerizzazione stereospecifica	396
11. Reazioni di copolimerizzazione	403
Documentazione	419
Bibliografia	420

CAPITOLO V

REATTORI INDUSTRIALI E CRITERI GENERALI PER LA CONDOTTA DELLE REAZIONI

Premessa	427
A) <i>Tipi di reattori e loro caratteristiche</i>	
1. Modelli di reattori ideali discontinui, semi-continui e continui	429
2. Criteri generali di scelta per l'impiego di reattori discontinui o continui miscelati o a flusso longitudinale	430
2. Principali tipi di reattori industriali	434
B) <i>Reattori industriali: esempi e criteri di scelta</i>	
1. Reazioni endotermiche tra reagenti fluidi, non catalizzate o catalizzate in sistema gassoso	446

2. Reazioni endotermiche catalizzate in sistema fluido-solido	456
3. Reazioni endotermiche non catalizzate a cui partecipano reagenti solidi	465
4. Reazioni endotermiche condotte per via elettrochimica	475
5. Reazioni altamente esotermiche tra reagenti fluidi condotte in reattori a fiamma	484
6. Altre reazioni esotermiche in fase gas attivate termicamente	492
7. Reazioni altamente esotermiche interessate da un reagente solido .	493
8. Reazioni esotermiche tra gas catalizzate da solidi	499
9. Reazioni mediamente esotermiche interessate da equilibrio, catalizzate da solidi	512
10. Reazioni esotermiche liquido-liquido	526
11. Reazioni esotermiche gas (o vapore) - liquido	532
12. Reazioni liquido-solido	545
13. Reazioni gas - liquido - solido	552
14. Processi fotochimici	556
15. Processi di polimerizzazione	561
Documentazione	571
Bibliografia	572
INDICE ANALITICO	575



CAPITOLO I

DEFINIZIONI E RICHIAMI

1. Velocità di reazione

Si consideri la reazione



Si supponga di farla avvenire in un sistema chiuso agli scambi di materia con l'ambiente. La sua velocità, riferita ad uno dei reagenti — o ad uno dei prodotti — può essere definita come variazione del numero di moli del reagente — o prodotto — per unità di volume del sistema, nell'unità di tempo; ad esempio per il reagente A :

$$(2, I) \quad v_A = - \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt};$$

ove: v_A = velocità di reazione riferita ad A ; n_A = numero di moli di A nel sistema; V = volume istantaneo del sistema; t = tempo.

Se il volume del sistema è costante la (2, I) si può scrivere:

$$(3, I) \quad v_A = - dC_A/dt;$$

ove: C_A = concentrazione di A nel sistema.

Se il sistema è soggetto a variazione di volume, per il reagente A , si ha:

$$(4, I) \quad \frac{dC_A}{dt} = \frac{d(n_A/V)}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} - \frac{n_A}{V^2} \frac{dV}{dt},$$

e si ottiene:

$$(5, I) \quad v_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} - \frac{n_A}{V^2} \frac{dV}{dt}.$$

Diversi autori definiscono la velocità di reazione secondo la (3, I) ma, per sistemi interessati da sensibili variazioni di volume nel corso della reazione, tale definizione può dar luogo ad interpretazioni errate [1]. Nella maggior parte dei casi tuttavia le due definizioni possono essere utilizzate indifferentemente.

Per definire la velocità della (1, I) senza fare riferimento ad un dato reagente o prodotto, è opportuno scrivere:

$$(6, I) \quad v = v_i / \nu_i,$$

ove: v = velocità di reazione; v_i = velocità di reazione riferita alla specie i ;
 ν_i = coefficiente stechiometrico relativo alla specie i .

Per la reazione (1, I) condotta a V costante e *supposto che non sia interessata dalla formazione di prodotti intermedi o secondari* (diversi cioè da R) sussistono le seguenti relazioni:

$$(7, I) \quad v = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{r} \frac{dC_R}{dt}.$$

Per la definizione di velocità di reazione in sistemi aperti, attraversati da flusso di materia, si rinvia al paragrafo 12 di questo capitolo.

2. Osservazione sulla forma delle equazioni di velocità

Si consideri la reazione irreversibile:



ove A , B e R sono *gas ideali*.

Supponiamo che la velocità di formazione delle molecole R sia proporzionale al numero di urti binari delle molecole A con le molecole B , per unità di volume e per unità di tempo. Si dimostra che detto numero di urti è proporzionale al prodotto delle concentrazioni $C_A C_B$.

Per l'ipotesi fatta, si ha quindi per la (8, I):

$$(9, I) \quad v = k C_A C_B;$$

k prende il nome di *costante di velocità* ed è funzione della temperatura.

Allo stesso modo, per una reazione *tra gas ideali* del tipo:



se si ammette che la formazione di R sia conseguenza di un incontro simultaneo di una molecola di A con due molecole di B — cosa che in pratica si verifica solo in rari casi — si avrà:

$$(11, I) \quad v = k C_A C_B^2.$$

La forma delle equazioni (9, I) e (11, I) è una conseguenza diretta delle ipotesi fatte sulla natura dell'atto di reazione, ossia che questo sia un urto contemporaneo tra un certo numero di molecole reagenti.

A priori, prescindendo cioè dalla natura del meccanismo di reazione, non è possibile scrivere l'espressione della velocità di una reazione, neppure se la sua stechiometria è molto semplice.

Si vedrà più avanti che le equazioni di velocità delle reazioni chimiche possono assumere forme diverse a seconda dei casi.

La forma di queste equazioni si deduce per via sperimentale.

Dagli esempi sopra riportati si osserva che le dimensioni delle costanti di velocità dipendono dalla forma dell'equazione di velocità. Ad esempio, nell'equazione (9, I), v è espresso in (moli) (litro)⁻¹ (sec)⁻¹ e k in (moli)⁻¹ (litro) (sec)⁻¹.

Per gli esempi riportati in questo paragrafo la costante di velocità è numericamente uguale alla velocità delle singole reazioni considerate, quando la concentrazione di ogni reagente è unitaria.

3. Ordine e molecolarità formale

Si consideri la reazione (1, I). Si supponga che la sua velocità sia rappresentabile con buona approssimazione dalla relazione:

$$(12, I) \quad v = k C_A^\alpha C_B^\beta$$

ove: α e β = esponenti empirici, non necessariamente uguali rispettivamente ad a e a b ; α e β possono assumere valori interi o frazionari, positivi, negativi o nulli.

Si definisce, per la reazione considerata:

- molecolarità formale, la somma dei coefficienti stechiometrici $a + b$;
- molecolarità apparente, o meglio ordine della reazione, la somma degli esponenti $\alpha + \beta$.

Per la reazione considerata, l'ordine rispetto al reagente A è α e quello rispetto al reagente B è β .

È corretto parlare di ordine solamente se la velocità è proporzionale al prodotto di concentrazioni di reagenti elevate a una potenza.

L'ordine di una reazione si determina per via sperimentale.

4. Reazioni cineticamente semplici e reazioni cineticamente complesse

Per le reazioni (8, I) e (10, I) considerate nel paragrafo 2, tenuto conto delle ipotesi introdotte (l'atto di reazione è un semplice incontro delle molecole reagenti), la molecolarità formale è uguale all'ordine.

Queste reazioni si definiscono anche *cineticamente semplici*. Per queste reazioni la molecolarità apparente (ordine) è anche la molecolarità reale, o semplicemente *molecolarità*, ed è uguale al numero di molecole che partecipano all'atto elementare di reazione. La molecolarità reale si può definire solo per reazioni cineticamente semplici, o per atti elementari cineticamente semplici di reazioni cineticamente complesse; il suo valore è sovente uguale ad 1 o a 2 e in pochi casi uguale a 3. Non si conoscono reazioni aventi molecolarità superiore a 3.

Le reazioni non cineticamente semplici si definiscono *cineticamente complesse*.

Senza un'adeguata ricerca sperimentale non è possibile stabilire a priori se una data reazione è cineticamente semplice o cineticamente complessa. Ad esempio, i testi più classici di cinetica, scritti da cinquanta anni a questa parte, riportano come esempio di reazione cineticamente semplice la reazione $H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$. Recentemente [2] è stato mostrato che questa reazione non è bimolecolare e che potrebbe essere interessata da uno stadio elementare avente molecolarità uguale a tre, al quale partecipano due atomi di iodo e una molecola di idrogeno ($2 I + H_2 \rightarrow 2 HI$). Questa ipotesi era già stata avanzata da EYRING e da SEMENOV.

Da quanto sopra, risulta che il termine molecolarità si dovrebbe applicare a priori solo agli stadi elementari cineticamente semplici, mentre l'ordine è connesso alla forma delle equazioni empiriche di velocità.

5. Equazione di Arrhenius

L'equazione semi-empirica di ARRHENIUS, proposta nel secolo scorso, mette in evidenza la dipendenza delle costanti di velocità dalla temperatura:

$$(13, I) \quad k = A \exp(-E/RT)$$

ove: A ed E , per una data reazione = parametri positivi; R = costante dei gas; T = temperatura assoluta.

A prende generalmente il nome di *fattore preesponenziale* o *fattore di frequenza* ed ha le dimensioni di k .

E è l'*energia di attivazione* (kcal/kmole) secondo ARRHENIUS.

Secondo ARRHENIUS, per una data reazione, A ed E sono costanti, almeno per un ampio intervallo di temperatura e di pressione.

Dato il segno di E , secondo l'equazione di ARRHENIUS, k è sempre funzione crescente della temperatura.

L'equazione di ARRHENIUS, pur essendo di tipo empirico, è applicabile in molti casi, con buona approssimazione, per ampi intervalli di temperatura e di pressione.

In taluni casi, ad esempio per diverse reazioni in soluzione, la dipendenza di k dalla temperatura è meglio rappresentata dalla:

$$(14, I) \quad k = AT^\alpha \exp(-E/RT)$$

ove α è un esponente empirico.

Equazioni del tipo della (14, I) si possono dedurre per via teorica, come verrà meglio illustrato più avanti. Ma anche queste teorie si basano su ipotesi e quindi i risultati ai quali danno luogo non sono a loro volta rigorosi sul piano formale.

6. Energia di attivazione

Passando ai logaritmi, la (13, I) diventa (fig. (1, I)):

$$(15, I) \quad \ln k = -\frac{E}{RT} + \text{cost.}$$

La pendenza della retta della fig. (1, I) è proporzionale all'energia di attivazione secondo ARRHENIUS della reazione considerata.

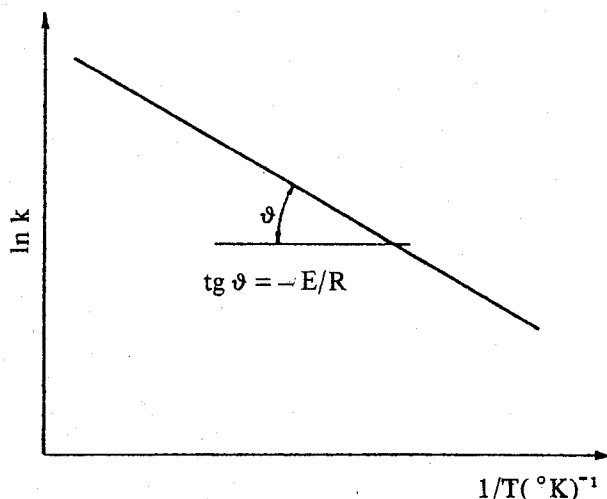


Fig. (1, I) - Diagramma di ARRHENIUS.

In pratica, se non è nota la forma dell'equazione di velocità, non è possibile determinare a priori la costante di velocità e quindi neppure calcolare l'energia di attivazione. Se tuttavia l'equazione è del tipo della (12, I), l'energia di attivazione può essere calcolata dalla sola conoscenza dei valori della velocità iniziale. Infatti, se si considera ad esempio la (12, I), si osserva che per gli stessi valori delle concentrazioni iniziali $C_{A,0}$ e $C_{B,0}$ di A e di B , si ha, a tutte le temperature:

$$(16, I) \quad \ln v_0 = \ln k + \text{cost.}$$

La pendenza della retta del diagramma della fig. (1, I) è quindi la stessa sia che si riporti in ordinata $\ln k$ o $\ln v_0$, purchè le concentrazioni iniziali dei reagenti siano le stesse alle diverse temperature.

In pratica, per reazioni per le quali l'equazione di velocità non è ancora nota, oppure è diversa dalla (12, I), è sempre possibile riportare $\log v_0$ in funzione di $1/T$ per valori costanti delle altre variabili (vedi fig. 2, I); in tale caso, la grandezza $E_{\text{app.}} = -2,30 R \text{ tg } \theta$ prende il nome di *energia di attivazione apparente*.

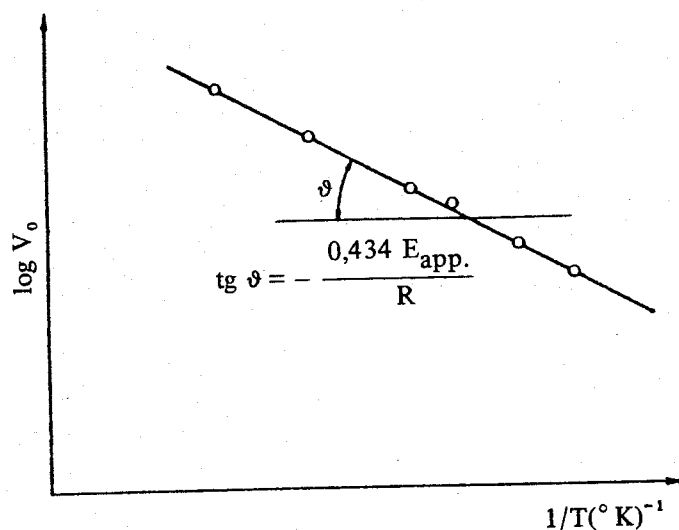


Fig. (2, I) - Determinazione per via grafica dell'energia di attivazione apparente ($E_{\text{app.}}$) di una reazione; o = punti sperimentali.

In molti casi, per un intervallo di temperatura non troppo ampio, i punti sperimentali della fig. (2, I) risultano praticamente allineati.

Le energie di attivazione apparenti assumono generalmente valori positivi, dell'ordine delle migliaia o di poche decine di migliaia di calorie per mole. In qualche caso assumono anche valori negativi.

7. Relazione tra costante di velocità e costante di equilibrio

Si consideri la reazione reversibile tra gas ideali:



Si supponga che le velocità verso destra e rispettivamente verso sinistra, si possano rappresentare con le equazioni:

$$(18, I) \quad \vec{v} = k C_A C_B,$$

$$(19, I) \quad \overleftarrow{v} = k_- C_R.$$

Sarà:

$$(20, I) \quad v = \vec{v} - \overleftarrow{v} = k C_A C_B - k_- C_R;$$

ove: \vec{v} e \overleftarrow{v} = velocità diretta e rispettivamente inversa della (17, I); k e k_- = costante di velocità diretta e rispettivamente inversa; v = velocità globale effettiva della reazione.

All'equilibrio termodinamico la velocità di reazione è nulla e:

$$(21, I) \quad k C_{A,eq} C_{B,eq} = k_- C_{R,eq};$$

ossia:

$$(22, I) \quad (k/k_-) = (C_R/C_A C_B)_{eq} = K_C;$$

ove: K_C = costante di equilibrio della reazione, espressa in termini di concentrazioni.

Per una reazione cineticamente semplice nei due sensi, il rapporto tra le costanti di velocità è quindi uguale alla costante di equilibrio espressa in termini di concentrazioni.

Se si fosse espressa la velocità in funzione delle pressioni parziali si sarebbe ottenuta la seguente equazione (deducibile dalla (20, I) sostituendo le pressioni parziali alle concentrazioni):

$$(23, I) \quad v = \frac{k}{(RT)^2} P_A P_B - \frac{k_- P_R}{RT}.$$

All'equilibrio:

$$(24, I) \quad k/k_- RT = (P_R/P_A P_B)_{eq} = K_P.$$

Supposto che le costanti di velocità siano esprimibili con l'equazione di ARRHENIUS (13, I), dalla (22, I) si ottiene:

$$(25, I) \quad \ln K_C = \ln \left(\frac{A}{A_-} \frac{\exp(-E/RT)}{\exp(-E_-/RT)} \right);$$

ossia:

$$(26, I) \quad \ln \frac{A}{A_-} - \frac{E - E_-}{RT} = \ln K_C,$$

ove. E , A , E_- , A_- = Energia di attivazione e fattore preesponenziale rispettivamente per la reazione diretta e inversa.

Derivando rispetto alla temperatura (per gas ideali K_C è funzione solo di T), si ottiene, supposti E , E_- e A e A_- indipendenti dalla temperatura:

$$(27, I) \quad (E - E_-)/RT^2 = d \ln K_C/dT;$$

ma, per l'equazione di VAN'T HOFF applicata a K_C nel caso considerato:

$$(28, I) \quad d \ln K_C/dT = \Delta U^0/RT^2;$$

ove (vedi vol. I pagg. 26 e 27):

$$\Delta U^0 = \sum_i \nu_i u_i^0 = (\partial U^0/\partial \xi)_{T,P} = (\partial U^0/\partial \xi)_{T,P};$$

ove: ΔU^0 = energia interna standard della reazione (per i gas ideali ΔU^0 è funzione della sola T); u_i^0 = energia interna molare del gas i nella propria condizione di riferimento (vedi vol. I fig. 1, I pag. 13); ν_i = coefficiente stechiometrico; ξ = grado di avanzamento della reazione.

Risulta quindi, per il caso considerato:

$$(29, I) \quad E - E_- = \Delta U^0.$$

Lo stesso risultato si sarebbe ovviamente ottenuto a partire dalla (24, I).

In taluni testi si trova:

$$(30, I) \quad E - E_- = \Delta H^0 = \sum_i \nu_i h_i^0;$$

ove: ΔH^0 = entalpia standard di reazione; h_i^0 = entalpia molare dell'individuo chimico i nel proprio stato di riferimento.

Tenuto presente che per una reazione tra gas ideali è:

$$(31, I) \quad \Delta H^0 = \Delta U^0 + RT \sum_i \nu_i,$$

la (30, I) è corretta solo se la reazione avviene senza variazione del numero di moli o se $RT \sum_i \nu_i$ è trascurabile rispetto a ΔH^0 . La relazione (30, I) si sarebbe ottenuta se si fosse scelto come esempio una reazione in soluzione diluita in un solvente (inerte rispetto alla reazione) avente un coefficiente di espansione termica nullo o trascurabile.

In pratica, i ΔG° di formazione degli individui chimici non sono generalmente definiti rispetto alle concentrazioni (vedi vol. I capitoli I e II); di conseguenza non lo saranno neppure le costanti di equilibrio dedotte dalla relazione $\Delta G^\circ = -R T \ln K$.

Si ricorda che la relazione: $d \ln K/dT = \Delta H^\circ/R T^2$ sussiste solo per alcuni stati di riferimenti (ad esempio per lo stato scelto per i gas — $P^{*0} = 1$ — e per lo stato ipotetico a molalità unitaria) (vedi cap. I del vol. I).

Poichè le costanti di velocità sono invece definite con relazioni nelle quali compaiono le concentrazioni, la relazione (30, I) non può essere verificata che in casi particolari.

Si deve inoltre osservare che le equazioni sopra riportate sono state dedotte a partire dall'equazione di *ARRHENIUS*; quindi le energie di attivazione che vi figurano sono quelle secondo *ARRHENIUS*.

L'impiego di equazioni come la (14, I), ove l'energia di attivazione che vi compare è numericamente diversa dall'energia di attivazione secondo *ARRHENIUS*, avrebbe dato luogo ad una equazione diversa dalla (29, I).

Si può però dimostrare, a partire dalla (14, I), passando ai logaritmi e derivando rispetto a T , che questa equazione si riduce formalmente a quella di *ARRHENIUS*, con lo stesso valore numerico per l'energia di attivazione, se $\alpha R T \ll E$. Questa condizione è spesso verificata per T non molto elevato, poichè α è generalmente inferiore all'unità ed E è sovente uguale ad alcune migliaia o poche decine di migliaia di cal/mole.

In pratica, relazioni come la (29, I) e la (30, I) sono da ritenersi a priori sempre approssimate, perchè sono raramente note con esattezza sia la forma dell'equazione di velocità, sia la dipendenza della costante di velocità dalla temperatura.

Non è quindi sostanzialmente errato, da un punto di vista quantitativo, ritenere che, per reazioni (o per stadi elementari semplici di reazioni complesse) interessate da equilibrio e che procedono in modo cineticamente semplice in entrambi i sensi, la differenza tra le energie di attivazione rispettivamente diretta e inversa sia praticamente uguale all'entalpia (o all'energia) standard di reazione.

L'entropia standard di reazione (ΔS°) è invece legata al rapporto tra i fattori preesponenziali.

8. Effetto della temperatura sulle velocità di reazione. Osservazioni

Le reazioni chimiche non sono quasi mai cineticamente semplici, e la loro velocità non è sempre esprimibile con equazioni del tipo della (12, I). Ne consegue che, a priori, l'andamento delle velocità di reazione al variare della temperatura, ferme restando le altre condizioni (ad es. concentrazioni dei reagenti costanti), non è simile a quello delle costanti di velocità esprimibili secondo *ARRHENIUS*.

Si possono ad esempio incontrare casi come quelli indicati nella fig. (3, I).

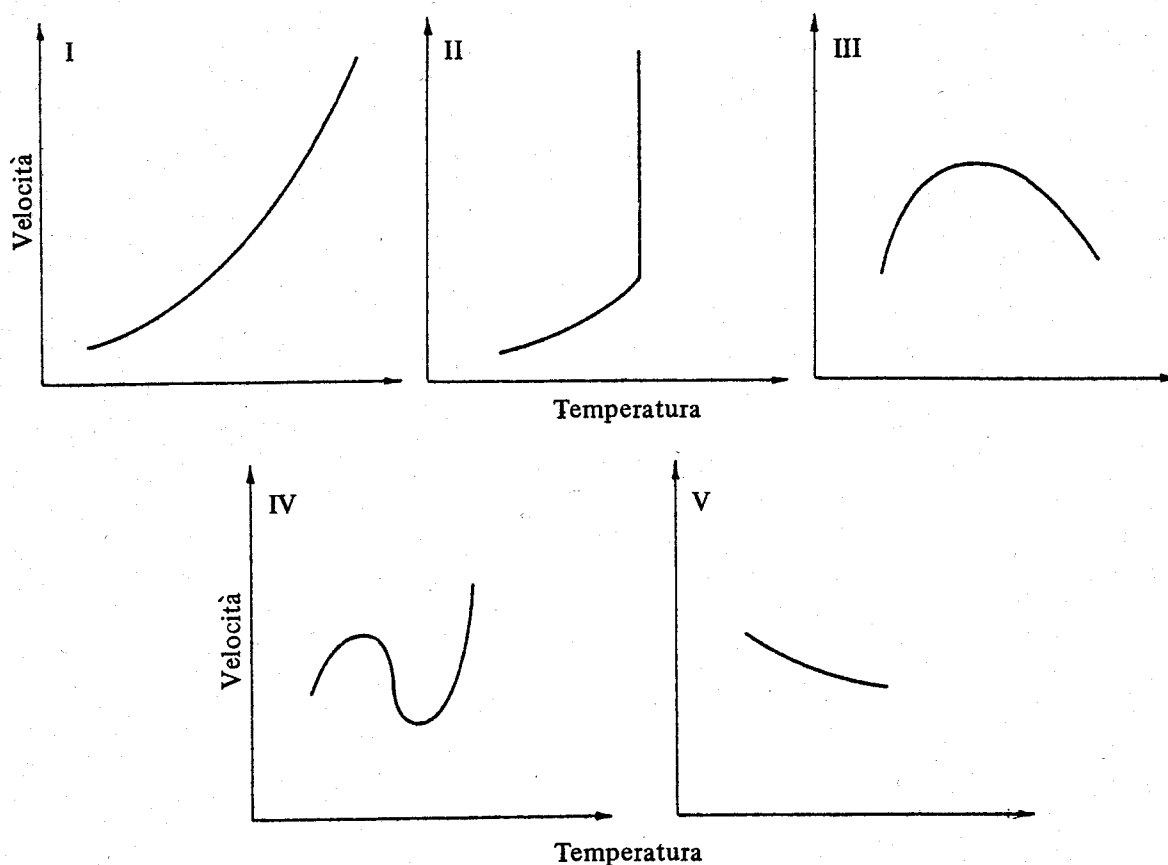


Fig. (3, I) - Varie forme di dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura [3].

Il caso I è il più frequente ed è tipico di molte reazioni irreversibili o reversibili, *supposto di valutare la velocità nelle condizioni iniziali*, ossia in assenza dei prodotti della reazione. In tal caso la curva indicata è rappresentabile con un'equazione tipo **ARRHENIUS**.

Il caso II si riscontra ad esempio per reazioni esplosive quando, in corrispondenza di un certo valore della temperatura, la velocità presenta un brusco aumento.

Il caso III si riscontra ad esempio in talune reazioni enzimatiche o catalitiche.

Il caso IV è tipico dell'ossidazione del carbonio ed il caso V si presenta nella reazione di ossidazione di NO a NO₂.

Per alcuni dei casi precedenti, relativi a sistemi eterogenei, la velocità può essere condizionata, alle più alte temperature, da fenomeni di diffusione di materia, anziché dall'atto chimico vero e proprio di reazione.

9. Cenni sulle teorie cinetiche

Diverse teorie sono state proposte per interpretare il comportamento cinetico delle reazioni chimiche.

Queste teorie sono generalmente applicabili a reazioni (o a stadi elementari di reazioni) cineticamente semplici ed hanno per scopo finale il calcolo più o meno diretto delle costanti di velocità; esse hanno trovato applicazione soltanto a casi relativamente semplici e danno sovente luogo a risultati approssimati.

Per gli scopi della chimica industriale, lo studio della cinetica delle reazioni chimiche rimane essenzialmente sperimentale.

In quanto segue, date le finalità di questo testo, ci limiteremo a ricordare gli aspetti essenziali, anche se in modo molto approssimato e sintetico, delle due teorie cinetiche più importanti, rimandando ad altri testi (vedi Documentazione a fine capitolo) per uno studio più approfondito dell'argomento.

Altri metodi di calcolo approssimati di energie di attivazione, applicabili a talune reazioni particolari, sono riportati nel capitolo III.

9.1. *Teoria degli urti* — Si consideri la reazione tra gas:



La teoria degli urti, nella sua formulazione più semplice, suppone che la velocità verso destra di una reazione di questo tipo sia esprimibile con la relazione:

$$(33, I) \quad v = Z_{AB} \exp(-E/RT);$$

ove: v = velocità di reazione; Z_{AB} = frequenza degli urti binari tra le molecole A e le molecole B espressa in termini molari per unità di volume; E = energia di attivazione della reazione.

Dalla forma dell'equazione, si osserva che non tutti gli urti binari tra i reagenti A e B sono seguiti dalla formazione del prodotto R ; la reazione ha luogo solo se la somma delle energie possedute dalle molecole che si incontrano raggiunge il valore dell'energia di attivazione E . Reagiscono quindi solo quelle molecole aventi un'energia cinetica sufficientemente elevata. Secondo le teorie più moderne, queste molecole, all'atto della reazione, danno luogo ad un « complesso attivato ». Tenuto conto dell'equazione (29, I) la relazione tra i livelli energetici del complesso attivato, dei reagenti e dei prodotti può essere rappresentata dalla fig. (4, I).

L'applicazione della teoria degli urti nella sua forma più semplice si riduce essenzialmente al calcolo del termine Z_{AB} , ossia, in generale, al calcolo della frequenza delle collisioni tra molecole nel sistema considerato.

Questi calcoli si effettuano applicando la teoria cinetica dei gas ed è evidentemente necessario tener conto delle dimensioni delle molecole. Assimilando le

molecole a sfere elastiche impenetrabili (in questo caso il gas segue la legge $P(V - b) = RT$) si trova [4]:

$$(34, I) \quad Z'_{AB} = c_A c_B \sigma_{AB}^2 \left[8 \pi k T \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right]^{1/2};$$

ove: Z'_{AB} = numero di collisioni tra una molecola A e una molecola B per secondo e per cm^3 ; c_A, c_B = rispettivamente concentrazione delle molecole A e B (molecole/ cm^3); $\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$, ove σ_A e σ_B = rispettivamente diametro delle molecole A e B (cm); k = costante di BOLTZMAN ($1,380 \times 10^{-16}$ erg ($^\circ\text{K}$) $^{-1}$); T = temperatura assoluta ($^\circ\text{K}$); m_A, m_B = rispettivamente massa delle molecole A e B (g massa).

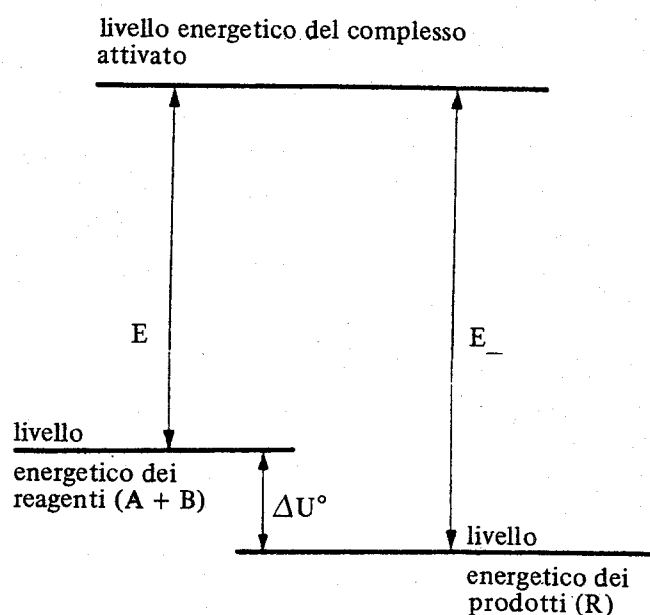


Fig. (4, I) - Relazione tra variazione di energia interna (ΔU°) e energia di attivazione (nei due sensi) per la reazione $A + B \rightleftharpoons R$.

Moltiplicando la (34, I) per il numero di AVOGADRO e introducendo le concentrazioni molari C_A e C_B si ottiene:

$$(35, I) \quad Z_{AB} = N C_A C_B \sigma_{AB}^2 \left[8 \pi k T \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right]^{1/2};$$

ove: Z_{AB} è ora espresso in termini di moli anzichè di molecole.

Risulta quindi:

$$(36, I) \quad v = Z_{AB} \left(\exp - \frac{E}{RT} \right) = N C_A C_B \sigma_{AB}^2 \left[8 \pi k T \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right]^{1/2} \exp \left(- \frac{E}{RT} \right).$$

Si osserva che, a differenza dell'equazione di ARRHENIUS, il termine pre-esponenziale che figura nella (36, I) è funzione della temperatura.

Il modello sopra considerato è il più semplice che si possa immaginare per impostare un calcolo. Altri modelli tengono conto, ad esempio, delle forze di at-

trazione e delle forze di repulsione esistenti tra le molecole [5].

I calcoli sopra citati si riferiscono a sistemi gassosi. Nei sistemi condensati i fenomeni di interazione tra le molecole sono assai più complessi e rendono più difficile la trattazione matematica del problema [6].

La teoria degli urti dà luogo in qualche caso a risultati in buon accordo con i dati sperimentali, in particolare per reazioni tra molecole semplici. Per molecole complesse il fattore preesponentiale ottenibile per via sperimentale è sovente inferiore di alcuni ordini di grandezza a quello calcolabile applicando la teoria degli urti. Ciò è stato spiegato con l'ipotesi che, per poter reagire, le molecole, oltre a trovarsi ad un certo livello energetico, devono anche essere adeguatamente orientate l'una rispetto all'altra, al momento del loro incontro. Questo fenomeno sarà tanto più determinante quanto più complessa sarà la molecola. Per tenerne conto si introduce nell'equazione (33, I) un coefficiente empirico p che prende il nome di *fattore sterico*, ossia:

$$(37, I) \quad v = p Z_{AB} \exp(-E/RT).$$

L'introduzione di questo coefficiente rende scarsamente utile sul piano pratico la teoria degli urti.

9.2. *Teoria del complesso attivato* — La teoria del complesso attivato, che prende anche il nome di teoria dello stato di transizione, o ancora di teoria della velocità assoluta di reazione, si può fare risalire a PELZER e WIGNER [7], ma è stata sviluppata soprattutto da EYRING e collaboratori [8, 9].

Una formulazione delle velocità di reazione molto simile a quella di EYRING era stata elaborata, indipendentemente, da EVANS e POLANYI [10, 11].

La deduzione delle equazioni di velocità secondo questa teoria richiede l'introduzione del concetto della superficie di energia potenziale.

Per illustrare la natura di questa superficie si considerino due molecole isolate A e BC suscettibili di reagire secondo la



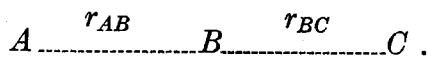
Man mano che A si avvicina a BC , aumenta la forza di attrazione tra A e B , mentre diminuisce quella tra B e C , fino alla formazione del complesso attivato, che indicheremo con $A...B...C$.

Se la reazione avviene, la forza di attrazione tra A e B continua ad aumentare, mentre diminuisce quella tra B e C e si forma AB :



L'energia del sistema costituito dai tre atomi A , B e C dipenderà dalle posizioni relative dei tre atomi, ossia dal valore di tre coordinate.

Per visualizzare i risultati del calcolo, si supponga che i tre atomi considerati siano sempre allineati (quest'ipotesi non altera sostanzialmente le conclusioni alle quali si perviene); in tale caso, l'energia del sistema è funzione delle sole due distanze interatomiche: r_{AB} e r_{BC}



L'energia elettronica o potenziale del sistema può essere diagrammata in funzione di r_{AB} e r_{BC} (figg. (5, I a e b)).

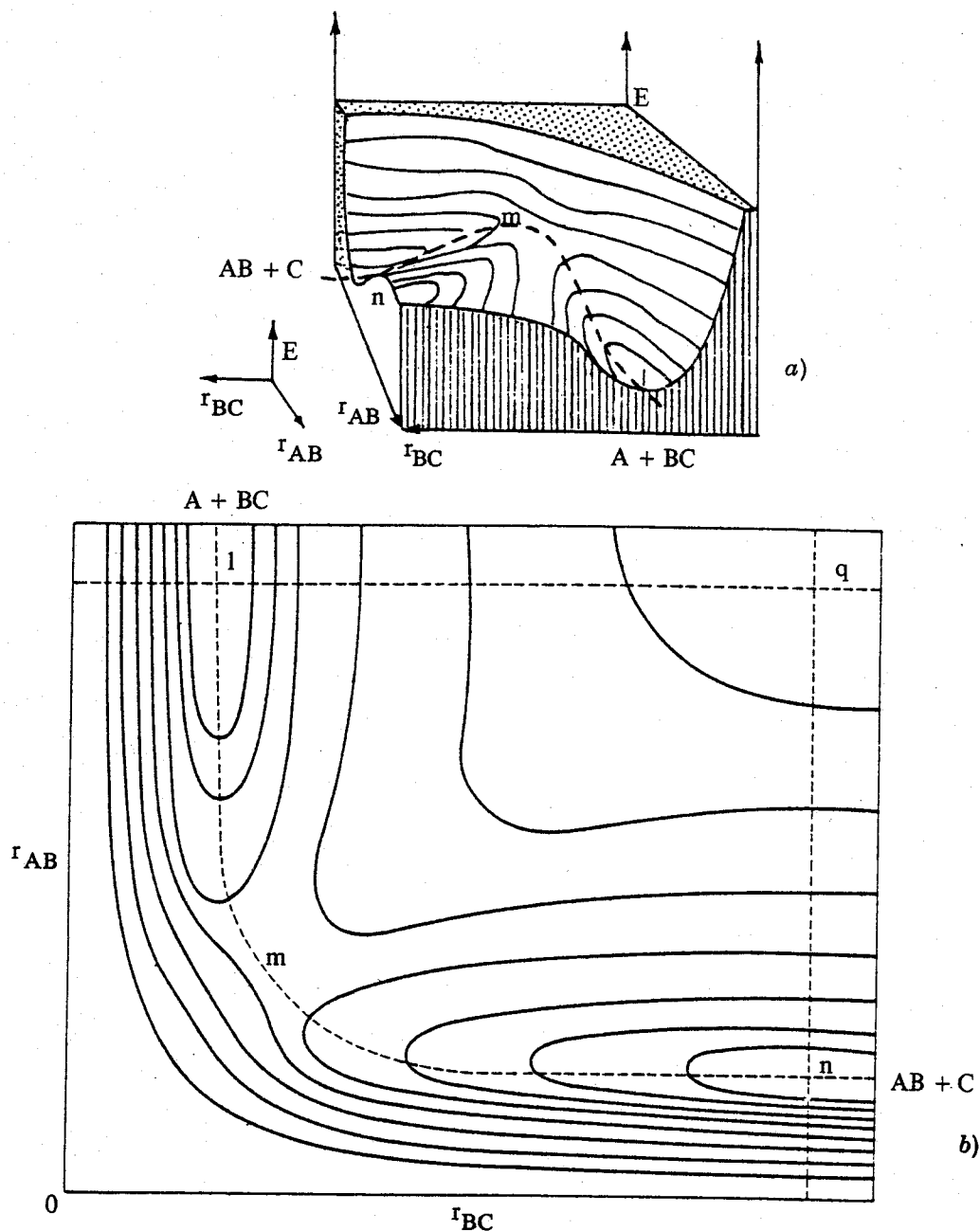


Fig. (5, I a e b) - Diagrammi di linee di energia potenziale per un sistema ABC in funzione delle distanze internucleari [3].

Le curve in grassetto sono delle linee a energia costante. La linea tratteggiata lmn della fig. (5, Ib) è la proiezione del fondo della valle della superficie di energia potenziale. Il fondo di questa valle rappresenta il cammino della reazione. Il punto l corrisponde alla configurazione che si ha quando A è lontano dalle molecole BC ed il punto n alla configurazione C lontano da AB . Il punto m corrisponde al complesso attivato $A...B...C$ (o stato di transizione) che si trova alla sommità della valle lmn . Il profilo della sezione della superficie di energia potenziale secondo la valle lmn è rappresentato nella fig. (6, I). L'ascissa di questo diagramma può essere assimilata a una coordinata di reazione. Lo stato di transizione include tutte le configurazioni comprese entro un certo intervallo δ — per ora arbitrario — alla sommità della barriera di energia potenziale.

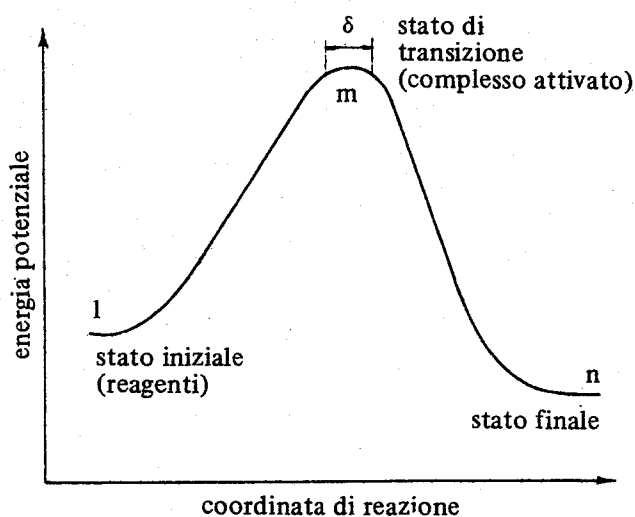


Fig. (6, I) - Profilo di reazione.

Il calcolo esatto della superficie di energia potenziale presenta, nella maggior parte dei casi, notevoli difficoltà. Ma, come viene mostrato più avanti, il calcolo finale della velocità di reazione secondo la teoria qui considerata non richiede la conoscenza di tale superficie.

La teoria del complesso attivato si basa essenzialmente sulle ipotesi seguenti:

- a) la reazione avviene attraverso la formazione di un complesso intermedio (X^*) — che prende il nome di complesso attivato;
- b) il complesso attivato esiste in stato di equilibrio con le specie reagenti;
- c) l'equilibrio tra reagenti e complesso attivato si stabilisce in modo pressochè istantaneo;
- d) la formazione del prodotto della reazione — dovuta alla decomposizione del complesso attivato — avviene con una velocità proporzionale alla concentrazione C_{X^*} di quest'ultimo.

Secondo la teoria in esame, la velocità — verso destra — di una data reazione, può essere così rappresentata [12]:

$$(40, I) \quad v = \kappa \frac{\bar{v}}{\delta} C_{X^\ddagger};$$

ove: κ = coefficiente di trasmissione; \bar{v} = velocità media con la quale il complesso attivato percorre la distanza δ ; δ = intervallo della coordinata di reazione entro il quale esiste il complesso attivato (vedi fig. (6, I)); C_{X^\ddagger} = concentrazione del complesso attivato.

Se si ammette che le molecole di complesso attivato formatesi vadano per il 50% verso destra, per dare luogo al prodotto, e per il 50% verso sinistra, ripristinando i reagenti (ossia $\kappa = \frac{1}{2}$), la (40, I) diventa:

$$(41, I) \quad v = \frac{1}{2} \frac{\bar{v}}{\delta} C_{X^\ddagger}.$$

Facendo alcune ipotesi e assunzioni [13], la (41, I) può essere trasformata nella:

$$(42, I) \quad v = \frac{kT}{h} C_{X^\ddagger};$$

ove: k = costante di BOLTZMAN = $1,380 \times 10^{-16}$ erg ($^\circ\text{K}$) $^{-1}$; h = costante di PLANCK = $6,62 \times 10^{-27}$ erg sec.

Facendo riferimento ad una reazione cineticamente semplice del tipo:



Si può scrivere:



Indicando con K_C^\ddagger la costante di equilibrio (espressa in termini di concentrazioni) tra i reagenti ed il complesso attivato, la (42, I) può essere così trasformata:

$$(45, I) \quad v = k C_A C_B = \frac{kT}{h} K_C^\ddagger C_A C_B.$$

Per cui:

$$(46, I) \quad k = \frac{kT}{h} K_C^\ddagger.$$

Introducendo la variazione di entalpia libera standard relativa alla reazione (43, I), definita previa un'opportuna scelta degli stati di riferimento [14], si ha (supposto il sistema ideale, in modo da poter ritenere unitari i coefficienti di attività):

$$(47, I) \quad \Delta G^{0\neq} = \Delta H^{0\neq} - T \Delta S^{0\neq} = -RT \ln K_C^\neq;$$

ove: $\Delta H^{0\neq}$ e $\Delta S^{0\neq}$ = rispettivamente variazione di entalpia standard e di entropia standard tra stato iniziale dei reagenti e complesso attivato.

$\Delta S^{0\neq}$ e $\Delta H^{0\neq}$ prendono rispettivamente il nome di entropia di attivazione e entalpia (o energia) di attivazione della reazione.

Sostituendo nella (46, I) si ottiene:

$$(48, I) \quad k = \frac{kT}{h} \exp - \frac{\Delta G^{0\neq}}{RT} = \frac{kT}{h} \exp - \frac{\Delta S^{0\neq}}{R} \exp - \frac{\Delta H^{0\neq}}{RT}.$$

Il confronto con l'equazione di ARRHENIUS (13, I) mostra che al termine preesponenziale di quest'ultima corrisponde il termine: $(kT/h) \exp (\Delta S^{0\neq}/R)$ che è funzione della temperatura.

Prendendo il logaritmo della (48, I) e derivando rispetto alla temperatura, a pressione e composizione costante si trova:

$$(49, I) \quad \left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_{P, \xi} = \frac{1}{T} - \left[\frac{\partial(\Delta G^{0\neq}/RT)}{\partial T} \right]_{P, \xi}.$$

Per la reazione di equilibrio tra reagenti e complesso attivato vale la (47, I); se questa reazione è tra gas ideali, tenuto presente che in tale caso:

$$\left[\frac{\partial \ln K_C^\neq}{\partial T} \right]_{P, \xi} = \frac{\Delta H^{0\neq}}{RT^2} - \frac{\sum_i \nu_i}{T},$$

si trova per $\sum_i \nu_i = -1$:

$$(50, I) \quad \left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_{P, \xi} = \frac{2RT + \Delta H^{0\neq}}{RT^2};$$

ma, applicando l'equazione di ARRHENIUS:

$$(51, I) \quad (\partial \ln k / \partial T)_{P, \xi} = E/RT^2.$$

Per il caso considerato risulta quindi:

$$(52, I) \quad E = \Delta H^{0\neq} + 2RT.$$

Questa relazione è diversa da quella riportata in molti testi, nei quali non si tiene generalmente conto del fatto che le costanti di equilibrio che compaiono nelle trattazioni cinetiche sono espresse in termini di concentrazioni e non in termini di pressioni parziali o di molalità.

Per la reazione inversa alla (43, I), anch'essa cinematicamente semplice, si avrà:

$$(53, I) \quad k_- = \frac{kT}{h} \exp - \frac{\Delta G_-^{0*}}{RT} = \frac{kT}{h} \exp \frac{\Delta S_-^{0*}}{R} \exp - \frac{\Delta H_-^{0*}}{RT}.$$

Ma, essendo la reazione cinematicamente semplice in entrambi i sensi:

$$(54, I) \quad K_C = k/k_-;$$

K_C = costante di equilibrio — espressa in termini di concentrazioni — della reazione (43, I).

Si può quindi porre:

$$(55, I) \quad \Delta G^{oc} = \Delta G^{o*} - \Delta G_-^{o*};$$

$$(56, I) \quad \Delta S^{oc} = \Delta S^{o*} - \Delta S_-^{o*};$$

$$(57, I) \quad \Delta H^{oc} = \Delta H^{o*} - \Delta H_-^{o*};$$

ove ΔG^{oc} , ΔS^{oc} , ΔH^{oc} = rispettivamente variazione di entalpia libera standard, entropia standard ed entalpia standard, riferite alle concentrazioni. Queste grandezze non sono tutte numericamente uguali a quelle che si utilizzano solitamente, e che sono relative ad altri stati di riferimento.

Ad esempio, per una reazione tra gas ideali si possono facilmente dimostrare le seguenti relazioni:

$$(58, I) \quad \Delta H^{oc} = \Delta H^o;$$

$$(59, I) \quad \Delta G^{oc} = \Delta G^o - \sum_i \nu_i RT \ln RT;$$

ove: ΔH^o e ΔG^o sono definiti nel modo usuale (vedi vol. I, cap. I).

La (55, I) può essere tradotta nel diagramma della fig. (7, I).

I valori numerici delle funzioni termodinamiche che compaiono a destra delle (55-57, I) dipendono dalla struttura del complesso attivato. Questa non può essere determinata per via sperimentale, poichè la concentrazione del complesso attivato — supposto che esista — è in ogni caso estremamente bassa.

Per procedere nei calcoli è necessario postulare la struttura di tale complesso.

Per le reazioni in fase gassosa i calcoli si effettuano generalmente con l'ausilio della meccanica statistica e delle funzioni di partizione.

Nel caso delle reazioni in fase liquida, è praticamente impossibile scrivere delle funzioni di partizione per le molecole, a causa della natura complicata dei loro moti traslazionali, rotazionali e vibrazionali. In questi casi la teoria è applicata in termini di entropia di attivazione.

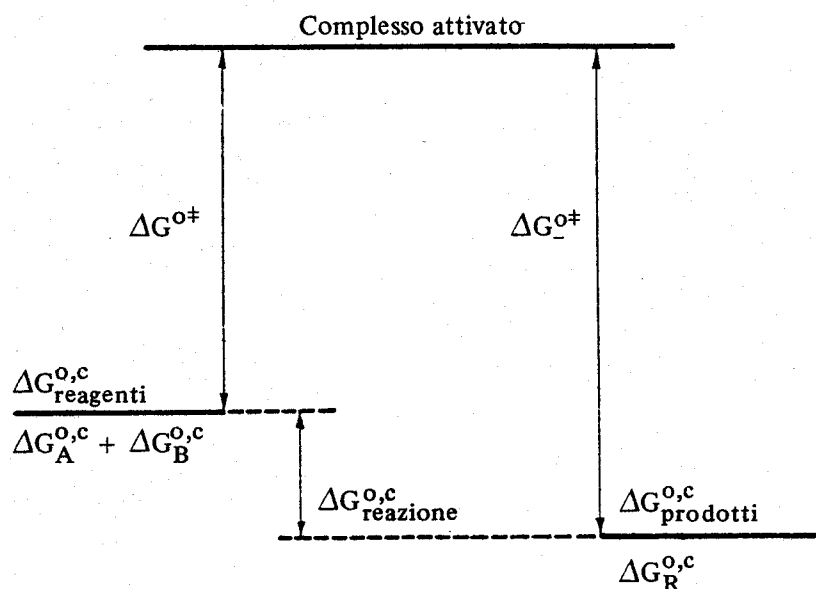


Fig. (7, I) - Relazione tra variazione di entalpia libera di attivazione (nei 2 sensi), riferita alle concentrazioni, per la reazione $A + B \rightleftharpoons R$.

Si osserva da quanto sopra che la teoria del complesso attivato costituisce — almeno teoricamente — un metodo assoluto per il calcolo delle velocità di reazione.

L'applicazione di questa teoria ad alcuni casi semplici ha dato risultati in buon accordo con l'esperienza. Si deve però precisare che le difficoltà di calcolo aumentano notevolmente con l'aumentare della complessità delle reazioni e delle molecole che vi partecipano.

La teoria del complesso attivato si presta a diverse osservazioni [5, 13, 15], data la particolarità delle ipotesi sulle quali si basa.

La sua applicabilità ai casi pratici che interessano le reazioni dell'industria chimica è in ogni caso assai remota. Essa presenta tuttavia utilità per mettere ad esempio in evidenza l'influenza della pressione, o dei fattori di non idealità, sulla velocità di reazione (vedi par. 10).

Un confronto accurato tra le diverse teorie è riportato da BENSON [16].

9.3. Osservazioni — Dalle teorie sopra illustrate si può ricavare un'importante principio che va sotto il nome di *principio della reversibilità microscopica* [17], che è generalmente così enunciato: in una reazione semplice reversibile, il cammino percorso dalla reazione inversa è lo stesso, nel dettaglio, di quello percorso dalla reazione diretta.

Questo principio si può dedurre dallo studio delle superfici di energia potenziale, oppure dall'equazione (29, I).

In effetti, tenuto presente che il cammino seguito da una reazione in un dato senso sarà quello per il quale l'energia di attivazione è minima, risulta dalla (29, I) che, per lo stesso percorso, sarà minima anche l'energia di attivazione della reazione inversa. Si deduce da questo principio che se una reazione reversibile è cineticamente semplice in un dato senso, essa lo sarà anche in senso inverso. Poichè le reazioni cineticamente semplici non hanno mai molecolarità superiore a tre, ne consegue che la molecolarità di una reazione cineticamente semplice è inferiore o, al massimo, uguale a tre, sia in un senso che nell'altro.

Reciprocamente, se la molecolarità formale di una reazione è superiore a tre in uno almeno dei due sensi, la reazione non sarà cineticamente semplice; avverrà invece attraverso una serie di stadi elementari che si potranno supporre cineticamente semplici, ciascuno avente molecolarità in entrambi i sensi al massimo uguale a tre.

Quest'ultima regola prende anche il nome di *principio del minimo cambiamento di struttura*.

Recentemente [18] è stato mostrato che il principio è ancora valido per reazioni non a catena in condizioni stazionarie, purchè i percorsi alternativi siano equivalenti tra loro per quanto riguarda l'ordine della reazione. Negli altri casi, ossia per reazioni in condizioni non stazionarie, per reazioni a catena anche se in condizioni stazionarie e per reazioni non a catena che non soddisfano alla precedente condizione, la reazione inversa può decorrere seguendo un cammino diverso da quello più favorito per la reazione diretta. In questi casi, il rapporto tra le costanti di velocità nei due sensi non è uguale alla costante di equilibrio termodinamico della reazione globale.

10. Reazioni in sistemi reali

Secondo la teoria del complesso attivato l'equazione (42, I), nella quale figura la concentrazione — e non l'attività — del complesso attivato, è applicabile anche a sistemi non ideali.

L'eventuale non idealità si manifesta condizionando il valore della grandezza K_C^* che compare nella (46, I).

Per mettere in evidenza l'influenza della composizione del sistema e della pressione sulle costanti di velocità è conveniente esprimere C_{X^*} , che compare nella (42, I), in funzione di altre grandezze.

A tale scopo è opportuno considerare separatamente i diversi casi.

10.1. *Sistemi gassosi* — Per ciascun componente di un sistema gassoso valgono le seguenti relazioni (vedi vol. I, cap. I).

$$(60, I) \quad P_i^* = \varphi_i P_i = \varphi_i x_i P = \varphi_i \frac{n_i}{V} \frac{PV}{n_t} = \varphi_i C_i \frac{PV}{n_t} = \varphi_i C_i P v;$$

ove: P^* , φ_i , P_i , x_i , C_i , n_i = rispettivamente, fugacità, coefficiente di fugacità, pressione parziale, frazione molare, concentrazione e numero di moli di i ; P e V = rispettivamente pressione e volume del sistema; n_t = numero totale di moli nel sistema; $v = V/n_t$ = volume molare del sistema.

Tenute presenti la (42, I) e la (60, I), per una reazione tra reagenti gassosi come la (43, I), si trova:

$$(61, I) \quad v = \frac{kT}{h} \frac{K_{P^*}^\ddagger}{Pv} \frac{1}{\varphi_{X^\ddagger}} P_A^* P_B^*.$$

Per una miscela di gas non ideali:

$$(62, I) \quad Pv = z_m RT,$$

ove z_m = coefficiente di comprimibilità della miscela.

Sostituendo nella (61, I) si ottiene:

$$(63, I) \quad v = \frac{kT}{h} \frac{K_{P^*}^\ddagger}{(z_m RT)} \frac{1}{\varphi_{X^\ddagger}} P_A^* P_B^* = \frac{kT}{h} \frac{K_{P^*}^\ddagger}{(z_m RT)} \frac{\varphi_A \varphi_B}{\varphi_{X^\ddagger}} P_A P_B.$$

Posto:

$$(64, I) \quad v = k_{P^*} P_A^* P_B^*.$$

Risulta:

$$(65, I) \quad k_{P^*} = \frac{kT}{h} \frac{K_{P^*}^\ddagger}{(z_m RT)} \frac{1}{\varphi_{X^\ddagger}} = \frac{kT}{h} \frac{K_{P^*}^\ddagger}{Pv} \frac{1}{\varphi_{X^\ddagger}}.$$

Ponendo invece:

$$(66, I) \quad v = k_P P_A P_B,$$

si ottiene:

$$(67, I) \quad k_P = \frac{kT}{h} \frac{K_{P^*}^\ddagger}{(z_m RT)} \frac{\varphi_A \varphi_B}{\varphi_{X^\ddagger}} = \frac{kT}{h} \frac{K_{P^*}^\ddagger}{Pv} \frac{\varphi_A \varphi_B}{\varphi_{X^\ddagger}}.$$

Esprimendo la velocità in funzione delle concentrazioni e di $K_{P^*}^\neq$ si avrebbe, a partire dalla (63, I):

$$(68, I) \quad v = k_C C_A C_B = \frac{kT}{h} K_{P^*}^\neq z_m RT \frac{\varphi_A \varphi_B}{\varphi_{X^\neq}} C_A C_B$$

ossia:

$$(69, I) \quad k_C = \frac{kT}{h} K_{P^*}^\neq z_m RT \frac{\varphi_A \varphi_B}{\varphi_{X^\neq}} = \frac{kT}{h} K_{P^*}^\neq P v \frac{\varphi_A \varphi_B}{\varphi_{X^\neq}}..$$

La costante di equilibrio $K_{P^*}^\neq$ che figura in queste equazioni è indipendente dalla composizione del sistema e dalla pressione, mentre non lo sono i coefficienti di fugacità (ad eccezione di φ_{X^\neq} che si può ritenere uguale ad uno, a causa della pressione parziale comunque bassa di X^\neq) ed il coefficiente di comprimibilità della miscela.

Da quanto sopra risulta che, secondo la teoria del complesso attivato, le diverse costanti di velocità introdotte (k_P , k_{P^*} e k_C) sono funzione, non solo della temperatura, ma anche della pressione e della composizione del sistema.

Per i sistemi che seguono la legge di addittività dei volumi (miscela ideale) i coefficienti di fugacità sono indipendenti dalla composizione del sistema e sono funzione solo di T e di P (vedi I vol., cap. IV), ma z_m continua a dipendere dalla composizione del sistema.

Se i gas considerati fossero ideali, le costanti di velocità di reazione sopra definite sarebbero tutte indipendenti dalla pressione e dalla composizione del sistema.

L'influenza della pressione sulla costante di velocità della reazione considerata, tra gas non ideali, si può valutare ad esempio a partire dalla (69, I).

Passando ai logaritmi e derivando si ottiene:

$$(70, I) \quad \left(\frac{\partial \ln k_C}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln (Pv)}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln (\varphi_A \varphi_B / \varphi_{X^\neq})}{\partial P} \right)_T$$

oppure:

$$(71, I) \quad \left(\frac{\partial \ln k_C}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln z_m}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln (\varphi_A \varphi_B / \varphi_{X^\neq})}{\partial P} \right)_T$$

I termini a destra di queste equazioni si possono valutare applicando i criteri illustrati nel cap. IV del vol. I.

Nel caso delle reazioni in fase gassosa, l'influenza della pressione sulle diverse costanti di velocità sopra definite è apprezzabile solo per valori relativamente elevati della pressione (ad es. alcune centinaia di atmosfere).

10.2. *Sistemi liquidi* — Per le reazioni che avvengono in fase liquida è più conveniente modificare la (42, I) introducendo costanti di equilibrio espresse in termini di concentrazioni.

Posto:

$$(72, I) \quad K_{a,c}^{\neq} = a_{X^{\neq}}/a_{AA}a_B = \gamma_{X^{\neq}}C_{X^{\neq}}/\gamma_A\gamma_B C_A C_B;$$

ove: a e γ = rispettivamente attività e coefficienti di attività, la (42, I) diventa:

$$(73, I) \quad v = \frac{kT}{h} \frac{K_{a,c}^{\neq}}{\gamma_{X^{\neq}}} a_{AA}a_B = \frac{kT}{h} K_{a,c}^{\neq} \frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma_{X^{\neq}}} C_A C_B.$$

Posto:

$$(74, I) \quad v = k_C C_A C_B.$$

Risulta:

$$(75, I) \quad k_C = \frac{kT}{h} K_{a,c}^{\neq} \frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma_{X^{\neq}}}.$$

Ponendo invece:

$$(76, I) \quad v = k_{a,c} a_{AA}a_B = k_{a,c} \gamma_A\gamma_B C_A C_B,$$

si ottiene:

$$(77, I) \quad k_{a,c} = \frac{kT}{h} K_{a,c}^{\neq} \frac{1}{\gamma_{X^{\neq}}}.$$

I coefficienti di attività che compaiono in queste equazioni possono essere valutati solo in alcuni casi particolari; si vedano a questo riguardo i testi di MOELWYN-HUGHES [19], di AMIS [20] o di BENSON [21]. La $K_{a,c}^{\neq}$ che compare nelle equazioni sopra riportate è funzione di T e di P .

La dipendenza di k_C dalla pressione si può mettere in evidenza passando ai logaritmi e derivando la (75, I).

Si ottiene:

$$(78, I) \quad \left(\frac{\partial \ln k_C}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_{a,c}^{\neq}}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln (\gamma_A\gamma_B/\gamma_{X^{\neq}})}{\partial P}\right)_T.$$

Si dimostra [22] che:

$$(79, I) \quad \left(\frac{\partial \ln K_{a,c}}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^0}{RT} - \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \ln v_i^0}{\partial P}\right)_T$$

ove: $\Delta V^0 = \sum_i \nu_i v_i$ = variazione di volume standard che accompagna la reazione; v_i = volume molare standard di i ; v_s^0 = volume molare standard del solvente.

La dipendenza dei coefficienti di attività dalla pressione può essere trascurata. Se è trascurabile anche il coefficiente di espansione del solvente, risulta, per la reazione che dai reagenti porta al complesso attivato:

$$(80, I) \quad (\partial \ln k_C / \partial P)_T = - \Delta V^\ddagger / RT,$$

ove si è posto:

$$(81, I) \quad \Delta V^\ddagger = \bar{v}_{X^\ddagger} - \sum \bar{v}_{\text{reagenti}};$$

\bar{v}_{X^\ddagger} e \bar{v} = volumi parziali molari; ΔV^\ddagger prende il nome di *volume di attivazione*.

Se il complesso attivato ha un volume molare minore della somma dei volumi molari dei reagenti, ΔV^\ddagger è negativo, e la costante di velocità aumenta all'aumentare della pressione.

ΔV^\ddagger è dell'ordine del volume molare delle molecole allo stato liquido, ossia dei cm^3 , per cui $\Delta V^\ddagger / R T$ è dell'ordine di $10^{-3} (\text{atm})^{-1}$. Ne risulta che l'influenza della pressione sulle velocità di reazione in fase liquida dovrebbe essere apprezzabile solo per variazioni di pressioni dell'ordine delle migliaia di atmosfere, in accordo peraltro con l'esperienza.

Lo studio delle velocità di reazione in fase liquida può essere affrontato anche con la teoria degli urti [6]. Le conclusioni alle quali si perviene per questa via non sono sostanzialmente diverse da quelle riportate in questo paragrafo.

10.3. *Osservazioni*. — Da quanto sopra risulta che, secondo la teoria del complesso attivato, non è concettualmente errato esprimere le equazioni di velocità in sistemi non ideali in funzione delle pressioni parziali anzichè delle fugacità per i sistemi gassosi, o rispettivamente delle concentrazioni e delle attività per i sistemi liquidi: in ogni caso, le costanti di velocità risultano formalmente funzione, oltrechè della temperatura, anche della pressione e della composizione del sistema.

Salvo casi particolari e per i sistemi che non si scostano molto dall'idealità, le costanti di velocità non sono in generale rappresentabili in modo del tutto soddisfacente con l'equazione di ARRHENIUS, a meno che non si considerino intervalli ristretti del valore delle singole variabili

11. Tempo di reazione, tempo di contatto, velocità spaziale

In cinetica, la variabile tempo è definita e determinata in modo diverso, a seconda che la reazione considerata sia condotta in modo discontinuo o continuo.

Si consideri ad esempio una reazione condotta in modo del tutto discontinuo, nel senso che i reagenti vengano caricati ad un certo istante in un autoclave ed i prodotti scaricati dopo un certo tempo, durante il quale l'autoclave è rimasta

chiusa agli scambi di materia con l'esterno. In questo caso, il tempo di reazione è evidentemente quello intercorso tra caricamento e scaricamento dell'autoclave, indipendentemente dal tipo di reazione considerata (in fase gassosa o liquida, catalizzata, ecc.). Si possono solo presentare incertezze di carattere sperimentale nella esatta determinazione degli istanti di inizio e fine della reazione, nelle condizioni desiderate.

Si consideri ora una reazione condotta in modo continuo in un reattore aperto, nel quale si alimentano e si scaricano in continuo rispettivamente i reagenti e i prodotti. In questo caso, la determinazione del tempo reale di reazione, o meglio di reale permanenza dei reagenti nel reattore, può presentare notevoli difficoltà. Si pensi ad esempio ad una reazione tra gas non ideali, catalizzata da un catalizzatore poroso e interessata da variazione del numero di moli.

D'altra parte, per gli scopi della cinetica chimica applicata, la conoscenza del tempo effettivo di permanenza dei reagenti nel reattore non è nè necessaria, nè sempre utile.

Per il caso qui considerato si introduce un *fattore tempo*, facilmente determinabile in base alla misura di grandezza direttamente accessibili, definito nel modo seguente:

$$(82, I) \quad \tau = W/F,$$

ove: τ = fattore tempo; W = a seconda dei casi, volume del reattore, volume apparente o peso del catalizzatore; F = portata di reagenti entranti nel reattore.

L'alimentazione F sarà espressa in normal-volumi, in moli o in peso per unità di tempo e non, ad esempio, per il caso di reagenti gassosi, in volumi reali.

Se F è espresso in Nm^3 per unità di tempo e W in m^3 , τ ha le dimensioni di un tempo. In questo caso, τ prende il nome di *tempo di contatto* e $1/\tau = F/W$ quello di *velocità spaziale*.

12. Velocità di reazione in sistemi attraversati da flusso di materia — Equazione fondamentale dei reattori continui

Nei sistemi aperti, attraversati da flusso di materia, la velocità di reazione, analogamente a quanto riportato per i sistemi chiusi, è espressa in moli reagite (o prodotte) per unità di volume di reattore (o di peso di catalizzatore) per unità di tempo. Detta v_A la velocità di scomparsa di un generico reagente A in un punto del sistema, la velocità globale di scomparsa di A nel sistema, per effetto della reazione chimica, sarà uguale all'integrale $\int v_A dV$, dV essendo un elemento di volume del sistema.

Se v_A assume lo stesso valore in tutti i punti del sistema, l'integrale diventa $v_A V$, ove V è il volume del sistema.

Per un sistema aperto, sede di una reazione chimica, il bilancio di materia relativo ad un generico reagente A può essere così espresso [23]:

$$(83, I) \quad F = F_u + F_r + dn_A/dt;$$

ove: F = velocità di alimentazione di A nel sistema (moli/tempo); F_u = velocità di uscita di A dal sistema (moli/tempo); F_r = velocità di consumo di A nel sistema, ad opera della reazione (moli/tempo); n_A = moli di A nel sistema; t = tempo.

Si può rilevare che in un reattore chiuso, perfettamente miscelato $F = F_u = 0$ e $F_r = v_A V$, per cui la (83, I) si riduce alla:

$$(84, I) \quad v_A = - \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}.$$

Si ritrova cioè la (2, I).

Nel caso di un reattore continuo che operi in condizioni stazionarie, la concentrazione di A in ogni punto del sistema è indipendente dal tempo, per cui $dn_A/dt = 0$ e la (83, I) si riduce alla:

$$(85, I) \quad F = F_u + \int v_A dV.$$

Indicando con x le moli di A reagite per mole di A entrante nel reattore si ha:

$$(86, I) \quad F - F_u = xF$$

e portando nella (85, I):

$$(87, I) \quad xF = \int v_A dV.$$

Per un reattore cilindrico continuo, che operi in condizioni stazionarie e nel quale il moto dei reagenti e prodotti sia del tipo a pistone, ossia senza gradienti radiali di concentrazione e senza miscelazione longitudinale, la (87, I) diventa, indicando con v la velocità di reazione:

$$(88, I) \quad F dx = v dV,$$

ove per le diverse grandezze si possono scegliere le seguenti unità: F = moli alimentate/ h ; x = moli prodotte (o reagite)/mole alim.; v = moli prodotte (o reagite)/ $h \times$ volume reattore; V = volume del reattore in m^3 .

La (88, I) prende il nome di *equazione fondamentale dei reattori continui*. Tenute presenti le definizioni delle diverse grandezze che vi compaiono, si può

osservare che essa rappresenta il bilancio di materia relativo ad un elemento dV di volume di un reattore tubolare continuo, operante in condizioni stazionarie, nel quale il moto dei reagenti è del tipo a pistone (vedi fig. 8, I) [24].

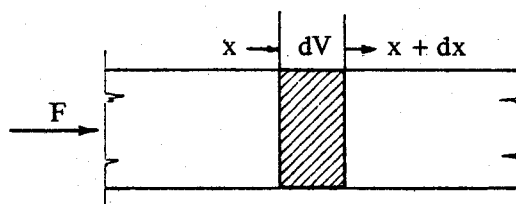


Fig. (8, I) - Reattore longitudinale con flusso a pistone.

Dalla (88, I), tenuta presente la definizione del fattore tempo (eq. 82, I) si ha:

$$(89, I) \quad v = \frac{dx}{dV/F} = \frac{dx}{d\tau}.$$

L'equazione differenziale (89, I) trova immediata applicazione per il calcolo dei reattori industriali; consente ad esempio di calcolare — nota la funzione $v(x)$ — il volume di reattore (o il peso di catalizzatore) necessari per ottenere una data produzione.

13. Isoterme e isocrone di reazione. Curve a resa costante

Il comportamento cinetico delle reazioni chimiche può essere rappresentato da equazioni, o da un insieme di dati sperimentali. In ogni caso, come è già stato osservato, le equazioni si ottengono interpretando dati sperimentali, il più delle volte presentati sotto forma di diagrammi.

Molto utilizzate al riguardo sono le *isoterme di reazione* che rappresentano la conversione ottenibile, a temperatura costante in un dato processo, in funzione del tempo di reazione (o del fattore tempo).

Con opportune tecniche sperimentali è possibile ottenere direttamente la velocità di reazione — anziché la conversione — per ciascuna condizione operativa.

Nella fig. (9, I) sono rappresentate, a titolo di esempio, alcune isoterme di reazione ottenute in laboratorio con un reattore continuo, relative alla reazione di sintesi catalitica del metanolo da CO e H₂ che è interessata da equilibrio ($\Delta G^0 = 0$ a $T = 140$ °C).

All'aumentare del fattore tempo, la reazione tende asintoticamente all'equilibrio che, in pratica, viene raggiunto in tempi relativamente brevi, tanto più brevi quanto più alta è la temperatura di reazione.

La velocità di reazione (uguale per definizione a $dx/d\tau$) si deduce per semplice derivazione dalle isoterme di reazione. La tangente all'origine ($\tau = 0$) di ciascuna isoterma fornisce la velocità iniziale della reazione alla temperatura e nelle condizioni considerate. In generale, la velocità iniziale delle reazioni aumenta all'aumentare della temperatura; per tale motivo, tenuto conto che la reazione considerata è esotermica, le isoterme della fig. (9, I) si incrociano.

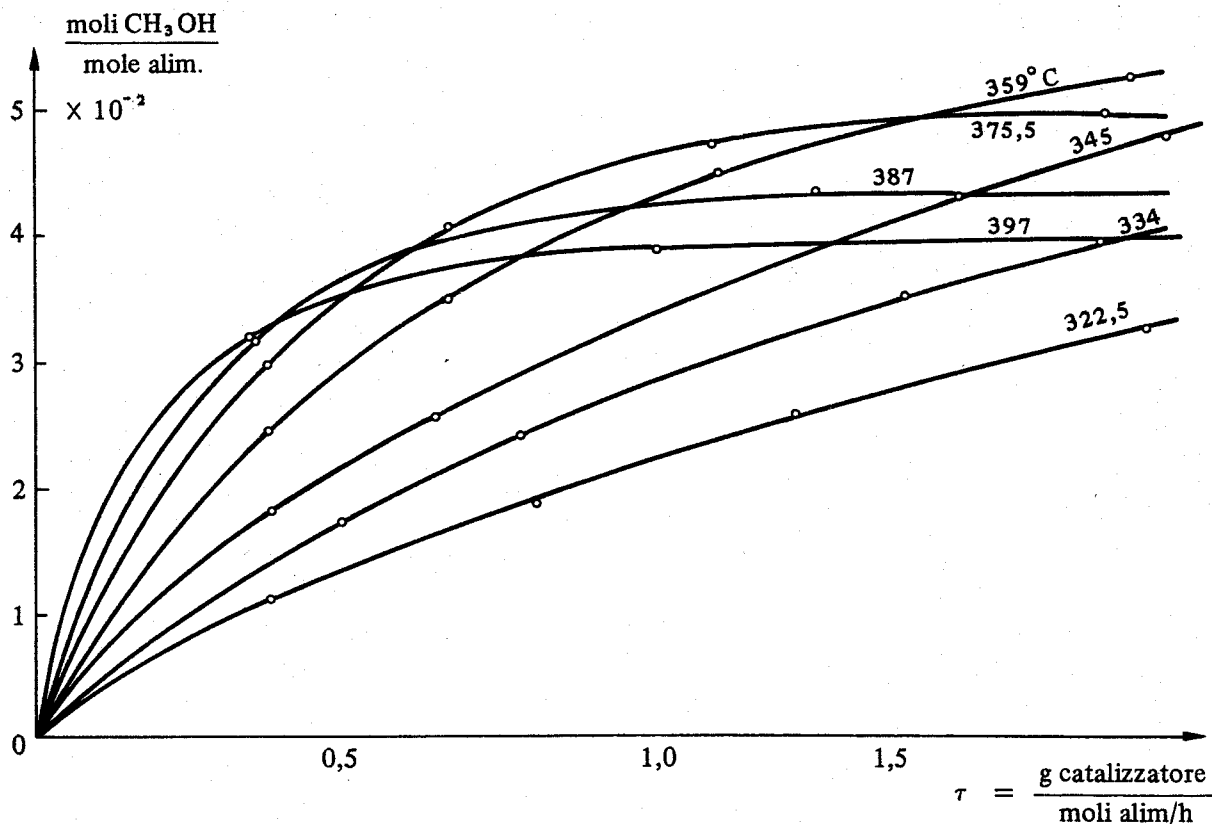


Fig. (9, I) - Isotherme di reazione. Gas di alimentazione: CO = 9,1%, H₂ = 90,9%; P = 220 atm.; catalizzatore: Cr₂O₃—ZnO [25].

Dalle isoterme di reazione si possono dedurre direttamente le *isocrone di reazione*, che rappresentano l'andamento della conversione in funzione della temperatura di reazione, a tempo di contatto costante. Alcune isocrone relative alla reazione sopra considerata sono riportate nella fig. (10, I).

L'isocrona $\tau = \infty$ corrisponde alle condizioni di equilibrio termodinamico ed è quindi calcolabile dai dati termodinamici. Per la reazione (esotermica) considerata, le isocrone corrispondenti a valori finiti di τ presentano un massimo. Tutte queste isocrone tendono asintoticamente all'isocrona $\tau = \infty$.

Un altro tipo di diagramma, particolarmente utile per lo studio del comportamento dei reattori chimici continui nei quali si conducono reazioni esotermiche interessate da equilibrio, riporta la velocità di reazione in funzione della temperatura, per valori assegnati della conversione. Uno di questi diagrammi è rappresentato nella fig. (11, I).

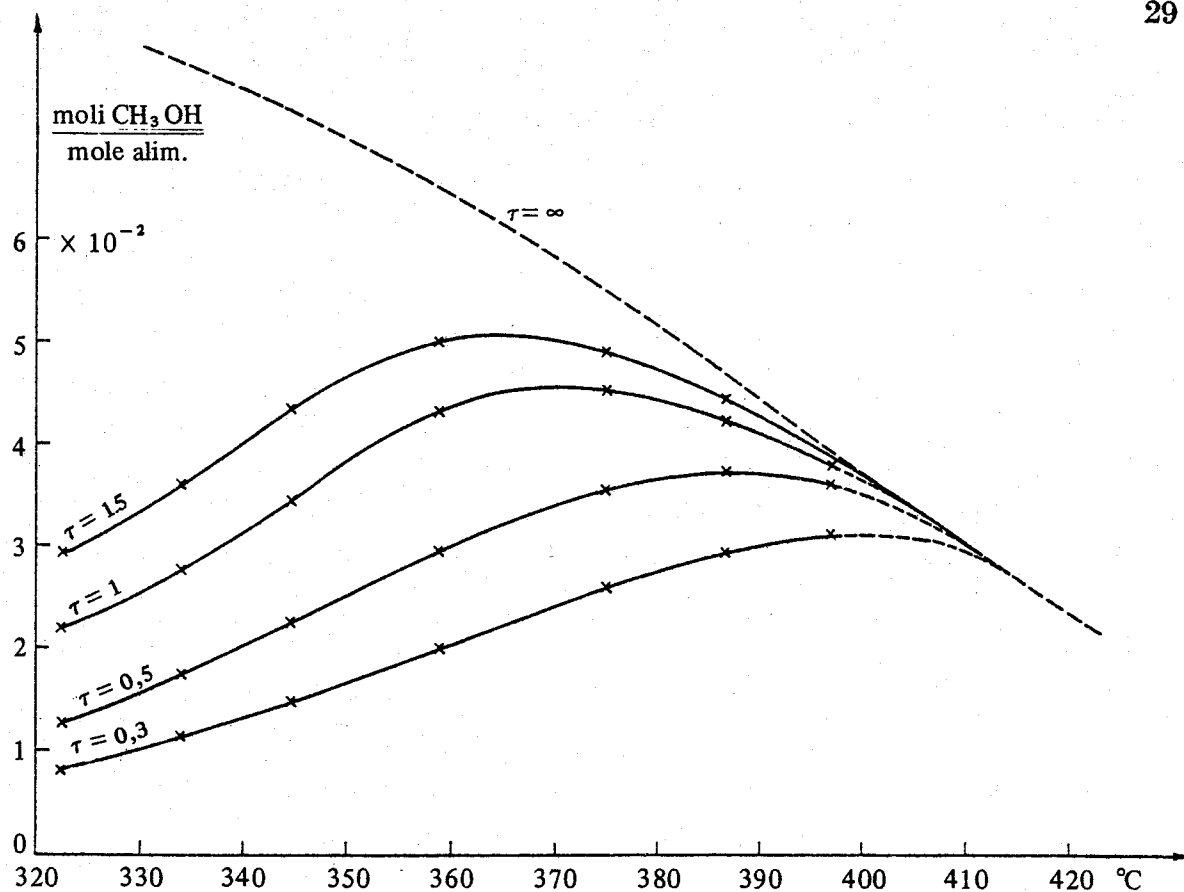


Fig. (10, I) - Isocrone di reazione. Gas di alimentazione: $\text{CO} = 9,1\%$; $\text{H}_2 = 90,9\%$; $P = 220$ atm.; catalizzatore: $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—ZnO}$ [25].

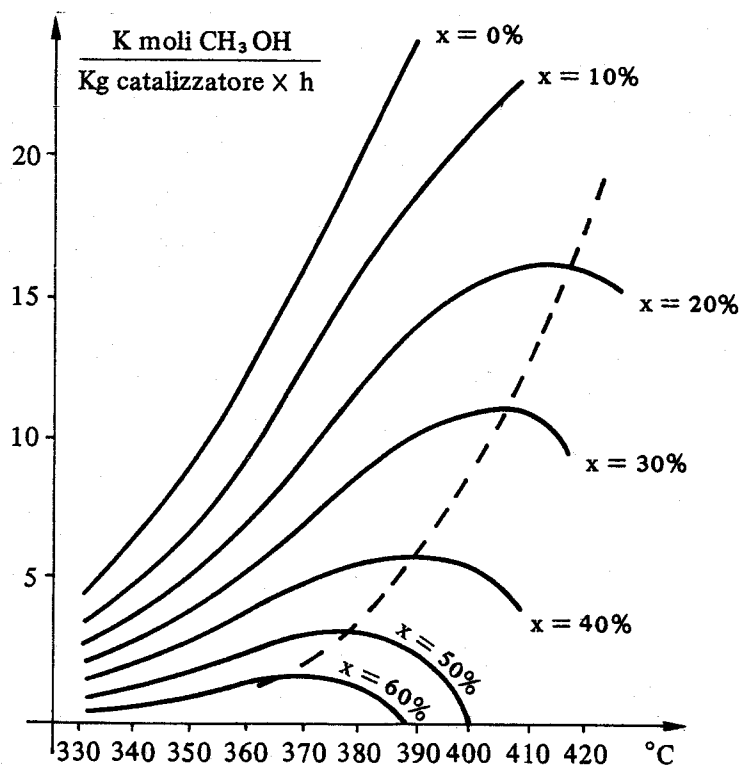


Fig. (11, I) - Dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura per la sintesi del metanolo da CO e H_2 per diversi valori di conversione in un reattore da laboratorio. Profilo ottimo di temperatura. Gas di alimentazione: $\text{CO} = 12\%$, $\text{H}_2 = 80\%$, inerti 8% ; catalizzatore: $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—ZnO}$ [26].

Per $x = 0$ la velocità di reazione aumenta con la temperatura. Per $x \neq 0$ ciascuna curva presenta un massimo e tende poi rapidamente a zero all'aumentare della temperatura. Ciascuna di queste curve incontra l'asse $v = 0$ alla temperatura alla quale la conversione all'equilibrio è quella relativa alla curva considerata.

Questi diagrammi si deducono e si interpretano facilmente a partire dalle isoterme di reazione.

14. Resa, conversione, selettività

La resa η_A^R nel prodotto R rispetto al reagente A , relativa ad un dato processo, può essere così definita:

$$(91, I) \quad \eta_A^R = \frac{\text{moli di } R \text{ ottenute}}{\text{moli di } A \text{ alimentate}} \cdot \alpha$$

ove: α = rapporto tra i coefficienti stechiometrici (vedi cap. III del volume I).

Per conversione c_A , in un dato processo, del reagente A , si intende il rapporto:

$$(92, I) \quad c_A = \frac{\text{moli di } A \text{ reagite}}{\text{moli di } A \text{ alimentate}}$$

La selettività s_A^R , rispetto al prodotto R e riferita al reagente A , ottenuta in un dato processo, è definita dal rapporto:

$$(93, I) \quad s_A^R = \frac{\text{moli di } R \text{ ottenute}}{\text{moli di } A \text{ reagite}} \cdot \alpha$$

Combinando le (91-93, I) risulta:

$$(94, I) \quad \eta_A^R = c_A \cdot s_A^R$$

Ossia, la resa è uguale al prodotto della conversione per la selettività.

15. Attivazione delle reazioni chimiche

15.1. *Premessa.* — Numerose reazioni, anche se molto favorite termodinamicamente, avvengono con velocità apprezzabile solamente se opportunamente attivate (*).

Ad esempio, la reazione:



(*) L'eventualità che talune reazioni possano o meno avvenire spontaneamente è prevedibile, in modo relativamente semplice, sulla base di alcune regole sulla conservazione della simmetria degli orbitali [27, 28].

è termodinamicamente molto favorita ($\Delta G^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} = -191,3$ kcal/mol), ma il metano e l'ossigeno possono rimanere a contatto anche per lungo tempo a temperatura ambiente senza reagire. Per opportune composizioni, la reazione avviene in modo esplosivo se innescata ad esempio con una scintilla di sufficiente intensità.

La reazione



è anch'essa favorita ($\Delta G^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} = -16,6$ e $\Delta G^{\circ}_{400^{\circ}\text{C}} = -8,3$ kcal/mol) ma, ad esempio anche a 400° , avviene con velocità apprezzabile solo in presenza di opportuni catalizzatori.

In molti casi, per poter avvenire con velocità che presentino interesse pratico, le reazioni chimiche devono essere attivate.

Si conoscono diversi tipi di attivazione a seconda del tipo di reazione [29]. Peraltro, alcune reazioni possono essere attivate in diversi modi; in tali casi, il metodo che verrà scelto in pratica dipenderà ovviamente da fattori economici, dal rendimento, ecc. In questo paragrafo ci limiteremo a ricordare i diversi metodi di attivazione, da un punto di vista del tutto generale, rimandando ai capitoli successivi per la discussione e gli esempi relativi a diversi casi.

15.2. Attivazione termica — Le costanti di velocità e le velocità iniziali (vedi par. 5 e 6) delle reazioni chimiche aumentano generalmente all'aumentare della temperatura. Ad esempio, per valori della temperatura intorno ai 500°K , la velocità di una reazione avente una energia di attivazione apparente di 20.000 cal/mol, aumenta di circa il 50% per un aumento di dieci gradi della temperatura di reazione.

Per questa ragione, numerose reazioni industriali vengono condotte a temperature relativamente elevate. Vi sono però diverse limitazioni all'agire solamente sulla temperatura per condizionare la velocità delle reazioni, oltre ad ovvi fattori di natura tecnologica ed economica.

Ad esempio, nel caso delle reazioni esotermiche, la resa all'equilibrio termodinamico diminuisce all'aumentare della temperatura e, in molti casi, (per reazioni il cui ΔG° si annulla a temperature relativamente basse) è generalmente conveniente operare alla temperatura più bassa possibile, compatibilmente con il comportamento cinetico della reazione.

Temperature troppo elevate possono provocare il deterioramento di un catalizzatore, o favorire la decomposizione del prodotto desiderato. Severe limitazioni al riguardo si incontrano in molte reazioni della chimica organica industriale, ove la reazione principale può essere accompagnata da reazioni secondarie che danno luogo a prodotti non desiderati. In effetti, all'aumentare della temperatura aumentano le costanti di velocità di tutte le reazioni, incluse quelle non desiderate e, in generale, vi sarà un limite di temperatura oltre il quale la selettività

del processo scenderà a valori inaccettabili. È opportuno osservare al riguardo che nei processi industriali la selettività è sovente un fattore determinante. Anche per questi motivi molte reazioni industriali sono condotte in presenza di catalizzatori, o di altri agenti attivanti, che consentono di ridurre le temperature di reazione.

15.3 Attivazione catalitica — Si ricorda che vengono definiti catalizzatori sostanze solide, liquide o gassose, le quali, ferme restando le condizioni operative (ad esempio temperatura e pressione), alterano le velocità di reazione, ma che ritornano al loro stato originale dopo il compimento della trasformazione chimica.

Ne consegue che il catalizzatore non modifica le condizioni di equilibrio termodinamico del sistema e, se non avvengono fenomeni particolari (avvelenamenti, sinterizzazioni, ecc.), il catalizzatore si ritrova inalterato alla fine del processo.

La natura del fenomeno catalitico è discussa nel capitolo II.

Ci limiteremo a ricordare qui che l'attivazione delle reazioni mediante impiego di catalizzatori è certamente la più importante da un punto di vista industriale e che la funzione dei catalizzatori industriali è quella di dar luogo a velocità di reazioni sufficientemente elevate, accompagnate da una buona selettività nella reazione desiderata.

15.4 Attivazione mediante iniziatori di natura chimica — Questo tipo di attivazione presenta particolare interesse nelle reazioni di polimerizzazione (vedi cap. IV). Infatti, la velocità di polimerizzazione di molti monomeri vinilici è aumentata dalla presenza di sostanze capaci di generare radicali o ioni, oppure contenenti legami molto reattivi, sui quali ha luogo la crescita delle catene polimeriche. In questi processi, frammenti della molecola dell'iniziatore si ritrovano in generale legati chimicamente alle catene polimeriche alla fine della polimerizzazione, per cui questi iniziatori non vanno considerati veri e propri catalizzatori. Malgrado ciò, in diversi testi, queste sostanze sono genericamente definite « catalizzatori di polimerizzazione ».

15.5 Attivazione fotochimica — Talune reazioni sono attivate da energia di tipo elettromagnetico, che viene fornita ad almeno una delle specie reagenti attraverso quanti di luce, la cui energia è così definita: $E = h\nu = hc/\lambda$; ove: E è l'energia, $h = 6,62 \times 10^{-27}$ erg sec è la costante di PLANCK; ν è la frequenza della radiazione; $c = 3 \times 10^{10}$ cm/sec è la velocità della luce e λ è la lunghezza d'onda della radiazione. Quando un fotone è assorbito, tutta la sua energia è trasferita alla molecola assorbente.

Le reazioni fotochimiche sono quelle interessate da radiazioni comprese nella regione dell'*UV* (1000 ÷ 4000 Å) e nel visibile (4000 ÷ 7000 Å). Le ener-

gie fornite in questi campi variano da 6 eV (2000 Å) a 1,8 eV (7000 Å). Quando questa energia viene assorbita e trasformata in energia chimica hanno luogo dissociazioni, formazioni di radicali, isomerizzazioni, reazioni di addizione, ecc.

Per radiazioni di lunghezza d'onda superiore a quella del visibile, si ha, come effetto, un trasferimento di calore alla specie assorbente, più che un passaggio di quest'ultima in uno stato eccitato.

A differenza di quella termica, l'attivazione fotochimica è specifica nei riguardi di certe molecole; inoltre, il grado di eccitazione dei reagenti può essere controllato: ciò consente in particolare di operare a più basse temperature.

L'attivazione fotochimica viene sfruttata in certe reazioni di clorurazione di paraffine e del benzene e in reazioni di nitrosazione di cicloparaffine con NOCl.

Nel caso delle clorurazioni fotochimiche, ogni quanto di luce assorbito da una molecola di Cl₂ provoca la dissociazione di quest'ultima in due radicali:



ciascuno dei quali dà generalmente inizio ad una reazione a catena (vedi cap. III) che può anche procedere in modo esplosivo. Il meccanismo a catena fa sì che per ogni quanto di luce assorbito si formi in generale più di una molecola di prodotto finale: ad esempio, nella reazione fotochimica tra H₂ e Cl₂, per ogni quanto di luce assorbito si formano più molecole di HCl (vedi cap. III). Il rapporto tra molecole di prodotto finale ottenute e quanti di luce assorbiti, prende il nome di *resa quantica*. Per diverse reazioni di clorurazione fotochimica, la resa quantica supera facilmente 100.

15.6. *Attivazione radiochimica* — I raggi α , β e γ , nonché i raggi X, i raggi di neutroni e di elettroni, a causa della loro elevata energia, possono attivare delle molecole ed innescare reazioni anche a temperature molto basse. L'azione di queste radiazioni sulle molecole può dar luogo alla formazione di radicali o di ioni che sono i veri iniziatori della reazione, che procede poi con meccanismo a catena. Questi metodi di attivazione non hanno trovato fino ad oggi molti impieghi industriali, ma sono ampiamente studiati, anche per scopi applicativi. Questo argomento non verrà preso in ulteriore considerazione in questo testo.

15.7. *Processi elettrochimici* — Nel primo volume (cap. I) si è visto che talune reazioni termodinamicamente non favorite, interessate da elettroliti, possono essere attuate per via elettrochimica; si era allora precisato che il passaggio di corrente nell'elettrolita fornisce l'energia necessaria al sistema e consente alla reazione di evolvere nel senso desiderato, per ragioni di natura termodinamica.

Si può osservare che in questi processi la reazione avviene in quanto gli ioni presenti nella soluzione si spostano verso gli elettrodi, a causa dell'esistenza di un campo elettrico. In altri processi elettrochimici che interessano reazioni

organiche (ad esempio preparazione dell'adiponitrile per idrodimerizzazione dell'acrilonitrile, o preparazione dell'acqua ossigenata in presenza di idrochinone), la reazione è resa possibile dalla formazione di ossigeno nascente.

15.8. *Altri metodi di attivazione* — Molte reazioni, ad esempio tra i componenti di una miscela esplosiva, o di decomposizione di sostanze instabili, possono essere innescate da scintille di sufficiente intensità, o da innalzamenti locali di temperatura. In questi casi, la reazione inizia (ad es. per la formazione di radicali o per effetto termico) in una zona localizzata e si propaga poi in modo esplosivo a tutta la massa del sistema.

Un cenno a parte meritano talune reazioni condotte ad alta temperatura, all'arco elettrico. In questi casi, l'attivazione può essere ritenuta di natura termica, poichè il sistema è portato e mantenuto ad alta temperatura, ma la presenza dell'arco nel sistema è responsabile della formazione di radicali e talvolta anche di ioni, il cui ruolo è determinante sull'innescò della reazione.

Ricorderemo infine che in natura e nei processi microbiologici (che in questo testo non vengono presi in considerazione) numerose reazioni sono attivate da microorganismi.

DOCUMENTAZIONE

- C. N. HINSHELWOOD, *Kinetics of Chemical Change*, Clarendon Press, Oxford (1941).
- S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER, H. EYRING, *The Theory of Rate Processes*, Mac Graw-Hill, New York (1941).
- E. A. MOELWYN-HUGHES, *The Kinetics of Reaction in Solution*, Clarendon Press, Oxford (1947).
- N. N. SEMENOFF, *Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity*, Moscow (1954) (Due edizioni tradotte in inglese: Princeton University Press (1958) e Pergamon Press, London (1958)).
- A. F. TROTMAN-DICKENSON, *Gas Kinetics*, Butterworths, London (1955).
- S. W. BENSON, *The Foundations of Chemical Kinetics*, Mc Graw-Hill, New York (1960).
- A. A. FROST, R. G. PEARSON, *Kinetics and Mechanism*, 2nd ed. Wiley, New York (1961).
- K. J. LAIDLER, *Reaction Kinetics*, Vol. I *Homogeneous Gas Reactions*; Vol. II *Reactions in Solution*, Pergamon Press, New York, (1963).
- H. EYRING, E. M. EYRING, *Modern Chemical Kinetics*, Reinhold. New York (1963).
- Z. G. SZABO, *Advances in the Kinetics of Homogeneous Gas Reaction*, Methuen, London (1964).
- A. M. NORTH, *The Collision Theory of Chemical Reactions in Liquids*, Wiley. New York (1964).
- J. AMDUR, G. H. HAMMES, *Chemical Kinetics, Principles and Selected Topics*, Mc Graw-Hill. New York, (1966).
- P. BARRET, *Cinétique Hétérogène*, Gauthier-Villars, Paris (1973).

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. HUTCHINSON, R. S. LEHRLE, J. C. ROBB, J. R. SUGGATE, *J. Chem. Soc. Faraday*, **69**, 426 (1973).
- [2] J. H. SULLIVAN, *J. Chem. Phys.* **46**, 73 (1967).
- [3] A. A. FROST, R. G. PEARSON, *op. cit.* (v. Docum.).
- [4] Vedi ad es. K. J. LAIDLER, *op. cit.* Vol. I, p. 58 (v. Docum.).
- [5] Vedi ad es. I. AMDUR, G. G. HAMMER, *op. cit.* cap. 2 (v. Docum.).
- [6] A. M. NORTH, *op. cit.* (v. Docum.).
- [7] H. PELZER, E. WIGNER, *Z. Physik. Chem. B.* **15**, 445 (1932).
- [8] H. EYRING, *J. Chem. Phys.* **3**, 107 (1935).
- [9] S. GLASSTON, K. J. LAIDLER, H. EYRING, *op. cit.* (v. Docum.).
- [10] M. G. EVANS, M. POLANYI, *Trans. Farad. Soc.* **31**, 875 (1935).
- [11] M. POLANYI, *J. Chem. Soc.*, 629 (1937).
- [12] Vedi ad es. I. AMDUR, G. G. HAMMES, *op. cit.* p. 50.
- [13] Vedi ad es. K. J. LAIDLER, vol. I *op. cit.* pp. 69 e succ.
- [14] Vedi ad es. I. AMDUR, G. G. HAMMES, *op. cit.* p. 54.
- [15] Vedi ad es. J. C. JUNGERS, J. C. BALACEANU, E. COUSSEMANT, F. ESCHARD, A. GIRAUD, M. HELLIN, P. LEPRINCE, G. E. LIMIDO, *Cinétique Chimique Appliquée*, Technip, Paris (1958) p. 248.
- [16] S. W. BENSON, *op. cit.* p. 280 (v. Docum.).
- [17] R. C. TOLMAN, *Physic. Rev.* **23**, 699 (1924) e *The Principles of Statical Mechanics*, Clarendon Press, Oxford (1938) p. 163.
- [18] R. M. KRUPKA, H. KAPLAN, K. J. LAIDLER, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 2754 (1966).
- [19] E. A. MOELWYN-HUGHES, *op. cit.* (v. Docum.).
- [20] E. S. AMIS, *Kinetics of Chemical Change in Solution*, MacMillan, New York (1949).
- [21] S. W. BENSON, *op. cit.* (v. Docum.).
- [22] Vedi ad es. I. PRIGOGINE, R. DEFAY, *Chemical Thermodynamics*, Longmans Green London (1954) p. 325.
- [23] D. C. DIXON, *Chem. Eng. Science*, **25**, 337 (1970).
- [24] O. A. HOUGEN, K. M. WATSON, *Chemical Process Principles*, Wiley, New York (1947), vol. III p. 832.
- [25] G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, I. PASQUON, *Chimica e Industria*, **35**, 705 (1953).
- [26] I. PASQUON, M. DENTE, *J. of Catalysis* **1**, 508 (1962).
- [27] R. B. WOODWARD, R. HOFFMANN, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **8**, (11) 781 (1969).
- [28] J. D. ROBERTS, R. STEWART, M. C. CASERIO, *Chimica organica*, Inter European Ed., Amsterdam (1975).
- [29] Vedi ad es. J. C. JUNGERS, e coll. *op. cit.* rif. [15] cap. II.

CAPITOLO II

CATALISI E CATALIZZATORI INDUSTRIALI

Premessa

I fenomeni catalitici sono alla base di numerosi processi chimici industriali e da diversi decenni sono oggetto di ricerche approfondite. Malgrado ciò, si è ancora lontani da una conoscenza dettagliata e sufficientemente corretta dei vari fattori che condizionano il fenomeno catalitico e dalla possibilità di « progettare » a priori i catalizzatori. Pur tuttavia, la conoscenza del comportamento dei catalizzatori noti, delle loro caratteristiche e delle varie ipotesi avanzate per interpretare i fenomeni catalitici, consente di effettuare utili parallelismi ed estrapolazioni.

In una prima parte di questo capitolo (parte *A*) si è cercato di « presentare » il fenomeno catalitico e di mettere in evidenza i fattori essenziali, sia chimici che fisici che lo determinano e lo condizionano, comuni a diversi tipi di catalizzatori e di reazioni.

In altre parti (*B*, *C*, *D*, *E*) sono descritti i diversi tipi di catalizzatori, in particolare quelli aventi interesse industriale. Le condizioni operative e l'influenza dei veleni relative alle singole reazioni non sono sempre indicate in modo dettagliato, anche perchè verranno riprese nei capitoli dedicati ai processi chimici industriali; si è preferito riportare le varie classi di catalizzatori in tabelle. In queste parti i catalizzatori sono stati raggruppati non tanto in base alla loro natura (omogenei, od eterogenei, metalli e ossidi, ecc.), ma essenzialmente secondo il tipo di meccanismo che sta alla base delle singole reazioni. Sono anche riportati gli aspetti chimici di base comuni ai singoli gruppi di reazioni, alcuni meccanismi proposti, nonché le teorie e ipotesi avanzate per interpretare il comportamento dei catalizzatori. La conoscenza di questi argomenti, anche se

nel campo della catalisi diversi aspetti concernenti le ipotesi esplicative sono in continua evoluzione, rappresenta, ancora oggi, lo strumento più efficace per pervenire ad una scelta critica e alla migliore caratterizzazione dei catalizzatori adatti per un dato tipo di reazione.

Le reazioni di polimerizzazione sono trattate in un capitolo successivo (vedi cap. IV), sia perchè nella quasi totalità dei casi esse non si possono considerare come rigorosamente catalitiche, sia perchè una loro esauriente trattazione necessita della definizione di diversi parametri e caratteristiche propri dei prodotti polimerici.

Le reazioni microbiologiche non verranno qui considerate; per il loro studio si rimanda alla letteratura specializzata [1-3].

In una ultima parte (parte F') è riportato un criterio semi-empirico, ma basato su conoscenze acquisibili dai vari settori della chimica e della catalisi, avente una certa validità per la « progettazione » a priori di catalizzatori eterogenei industriali.

A) CARATTERISTICHE E PROPRIETA GENERALI DEI CATALIZZATORI E DEL FENOMENO CATALITICO

1. Il fenomeno catalitico

L'influenza dei catalizzatori sulle velocità delle reazioni chimiche si esplica generalmente in una diminuzione dell'energia di attivazione apparente della reazione, rispetto a quella che si avrebbe operando in assenza di catalizzatore. (vedi tab. (1, II)).

Per meglio mettere in evidenza l'influenza della variazione del valore dell'energia di attivazione sulla velocità di reazione, si consideri a titolo esemplificativo la reazione irreversibile, condotta a volume costante:



Supponiamo che la sua velocità sia fornita dall'equazione:

$$(2, II) \quad v = dC_A/dt = -kC_A.$$

Integrando la (2, II) si trova che il tempo t_m di semitrasformazione, necessario per convertire il 50% del prodotto di partenza, è uguale a:

$$(3, II) \quad t_m = 1/k \ln 2.$$

Supponiamo che l'energia apparente di attivazione della (1, II), non catalizzata, sia uguale a 40.000 cal/mole e che l'intervento del catalizzatore abbia

Tabella (1, II) - *Energie di attivazione per reazioni catalizzate e non* [3].

Reazione	Catalizzatore	Energia apparente di attivazione kcal/mol	Temperatura °C
decomposizione di NO	nessuno	58,5	900
	iodio vapore	49,0	900
	Pt	32,5	700
	Au	29,0	900
decomposizione di acqua ossi- genata in soluzione acquosa	nessuno	17 ÷ 18	0 ÷ 50
	ioni iodio	13 ÷ 14	0 ÷ 50
	ioni ferrici	10	0 ÷ 50
	Pt	11 ÷ 12	0 ÷ 50
	enzimi	1 ÷ 2	0 ÷ 50
$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$	nessuno	60	600 ÷ 750
	fogli di Cu	23	310 ÷ 350
	fogli di Ag	16	400 ÷ 460
	fogli di Au	14	330 ÷ 750
inversione del saccarosio	ioni idrogeno	25	25
	invertasi	13	25

l'unico effetto apparente di ridurre a 20.000 cal/mole tale valore, senza alterare la forma dell'equazione cinetica (2, II). Si può calcolare che il rapporto t_{m1}/t_{m2} , ove t_{m1} e t_{m2} rappresentano i tempi di semitrasformazione della reazione condotta rispettivamente in assenza e in presenza di catalizzatore, assume i seguenti valori per le temperature indicate:

T °K	200	400	600	800
t_{m1}/t_{m2}	$3,16 \cdot 10^{21}$	$4,45 \cdot 10^{10}$	$1,48 \cdot 10^7$	$2,40 \cdot 10^5$

Si osserva che, per il caso considerato, una diminuzione di 20.000 cal/mole dell'energia di attivazione riduce il tempo di semitrasformazione a 600 °K di un fattore dell'ordine di 10^7 .

Supponiamo ora che il catalizzatore modifichi il decorso della reazione (1, II) nel modo seguente:



ove C è un composto intermedio, e supponiamo inoltre che le energie di attivazione di entrambi gli stadi della (4, II) (supposti di prim'ordine rispetto alla concentrazione di A e rispettivamente di C) siano ciascuna uguale a 20.000

cal/mole. Si può dimostrare che il tempo di semitrasformazione diventa in tal caso, a 500 °C, trascurando la concentrazione del composto intermedio *C*, 200.000 volte inferiore a quello che si avrebbe per la reazione non catalizzata, supposta di primo ordine (eq. 2, II) e con una energia di attivazione uguale a 40.000 cal/mole.

Si conoscono esempi di catalizzatori utilizzati in processi industriali fino a circa 1000 °C. Le reazioni industriali condotte a temperature superiori a questo valore sono, in ultima analisi, attivate per via termica e procedono con velocità molto elevata, anche senza impiego di catalizzatori; inoltre, è assai difficile che a tali temperature un eventuale catalizzatore possa essere selettivo.

Non sempre tuttavia le variazioni di velocità di reazioni in presenza di catalizzatori sono dovute a variazioni dell'energia apparente di attivazione. Talvolta, la velocità di una data reazione può assumere valori molto diversi, anche se l'energia apparente di attivazione rimane costante, passando da un catalizzatore all'altro (vedi tab. (2, II)). In questi casi il ruolo dei fattori entropici, che condizionano il valore del fattore preesponenziale che compare nell'equazione di *ARRHENIUS*, è determinante.

Tabella (2, II) - *Velocità relative dell'idrogenazione dell'etilene in presenza di catalizzatori diversi* [3].

Catalizzatore	Energia di attivazione kcal/mole	Velocità relativa
W	10,4	1
Fe	10,4	10
Ni	10,4	60
Pt	10,4	200
Pd	10,4	1600
Rh	10,4	10000

Per quanto concerne gli aspetti più strettamente chimici riguardanti il fenomeno catalitico, è da tempo universalmente accettato che i catalizzatori intervengono direttamente nelle reazioni stesse, modificandone il decorso — e quindi la velocità, che in generale aumenta — rispetto a quello che si avrebbe in assenza di catalizzatore.

Da un punto di vista energetico, l'intervento del catalizzatore sul decorso di una reazione, che in assenza di catalizzatore dovesse avvenire in un solo stadio elementare, si può schematizzare come indicato nella fig. (1, II).

Una reazione catalizzata si svolgerà quindi in una successione di più stadi ai quali parteciperanno reagenti, prodotti e catalizzatore. Al termine della reazione il catalizzatore si ritrova inalterato.

L'aumento di velocità della reazione catalizzata può essere dovuto all'attuazione di stadi elementari meno endotermici di quelli corrispondenti al processo globale, o ad alcune sue fasi, e alla formazione di particolari tipi di legami tra reagenti e catalizzatore. Questi fenomeni danno in generale luogo ad una diminuzione dell'energia di attivazione apparente del processo complessivo. Ad esempio, certi complessi di metalli di transizione dissociano la molecola di idrogeno, formando idruri relativamente stabili; la reazione di formazione di questi idruri è meno endotermica della dissociazione termica dell'idrogeno ed i complessi sopra citati sono buoni catalizzatori di idrogenazione in fase omogenea.

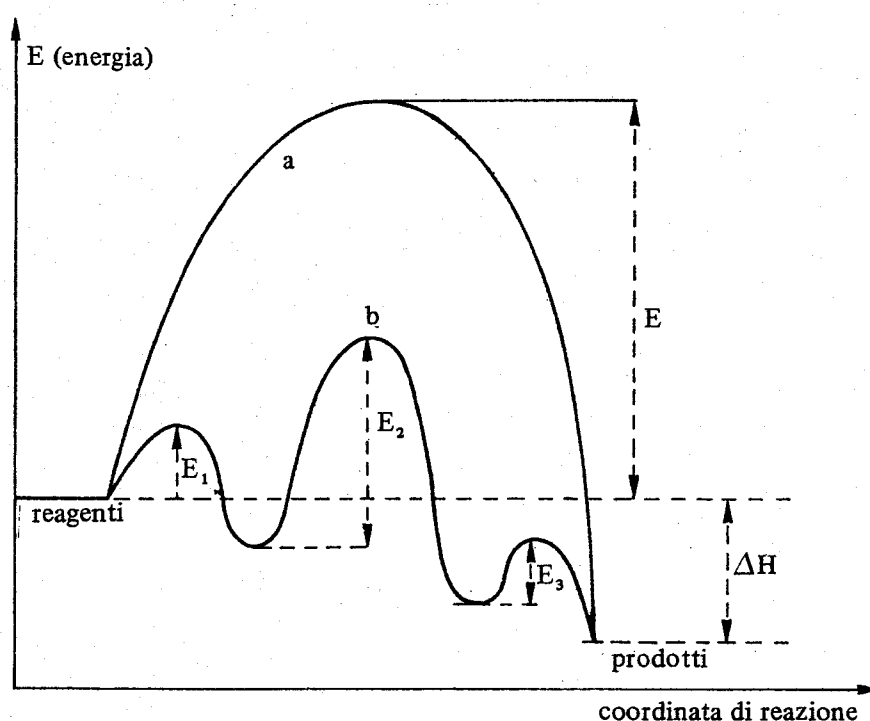


Fig. (1, II) - Profilo energetico relativo ad una reazione:

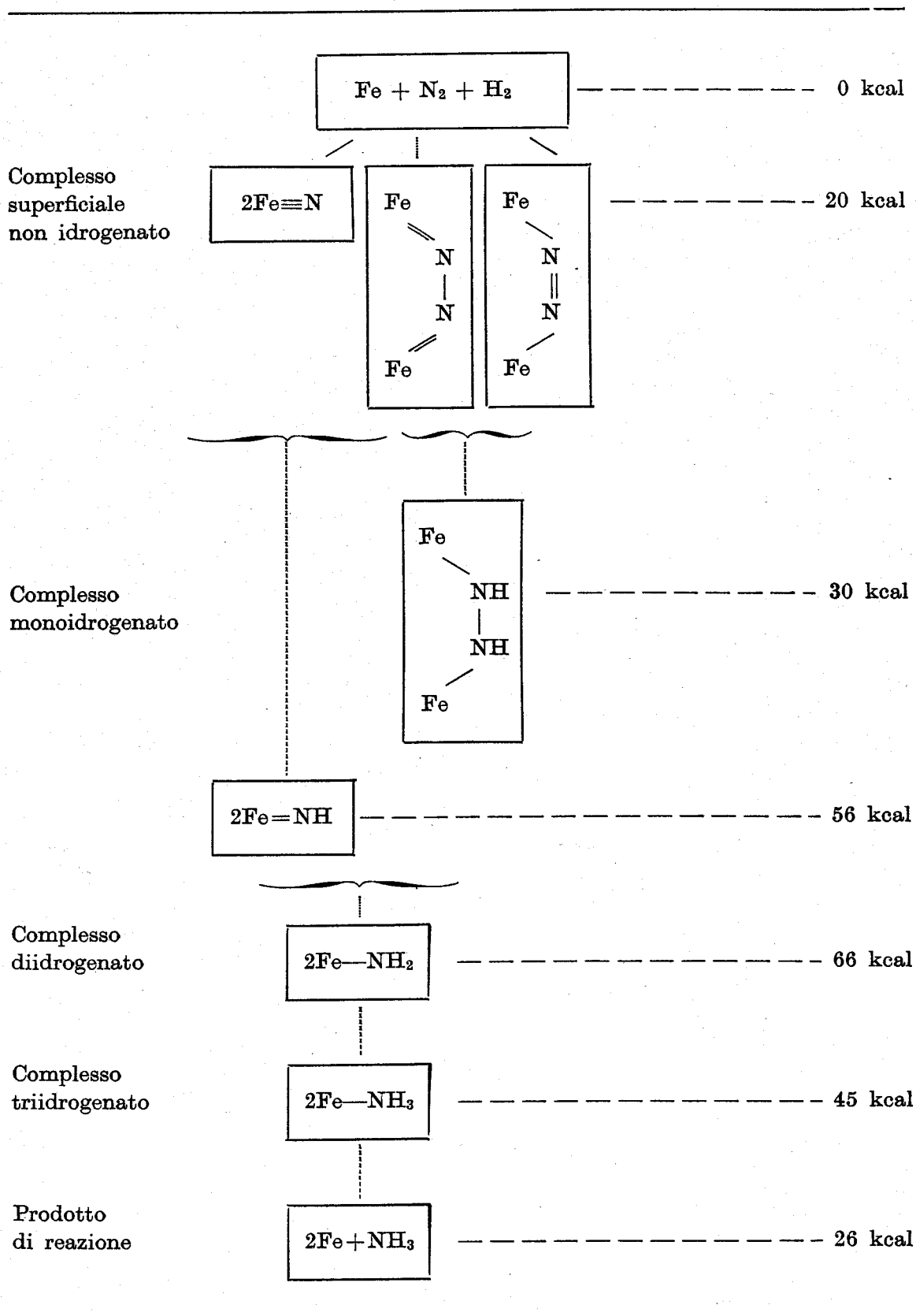
a) supposta avvenire in uno solo stadio elementare cineticamente semplice (Energia di attivazione: E);

b) supposta catalizzata e avvenire in tre stadi elementari con energia di attivazione rispettivamente: E_1 , E_2 e E_3 .

Nella reazione di sintesi dell'ammoniaca, in presenza di catalizzatori a base di Fe metallico, si ha una serie di stadi intermedi nei quali il catalizzatore interviene formando degli azoturi superficiali diversamente idrogenati. I ΔH dei singoli stadi elementari ipotizzati sono stati calcolati dalla conoscenza delle energie di legame dei vari azoturi di ferro. I risultati sono riportati nella tab. (3, II).

È interessante rilevare che i composti intermedi che si formano nei processi catalitici devono essere relativamente labili. Ad esempio, per la sintesi di NH_3 in presenza di vanadio si hanno i dati riportati nella fig. (2, II), ove sono indi-

Tabella (3, II) - Schema ipotetico di reazione e entalpie di stadi elementari per la sintesi della ammoniaca [4]



cati, a titolo di confronto, i dati relativi ad un catalizzatore al ferro (*). Nel caso del catalizzatore al vanadio l'adsorbimento dell'azoto è una reazione vera e propria, che dà luogo alla formazione di azoturi di vanadio stabili. Ne consegue che l'energia di attivazione della reazione di superficie tra tali azoturi e l'idrogeno adsorbito è molto elevata, e la velocità di reazione di sintesi è molto bassa. Questi dati sono in accordo con il fatto che il vanadio non è un catalizzatore per la sintesi dell'ammoniaca.

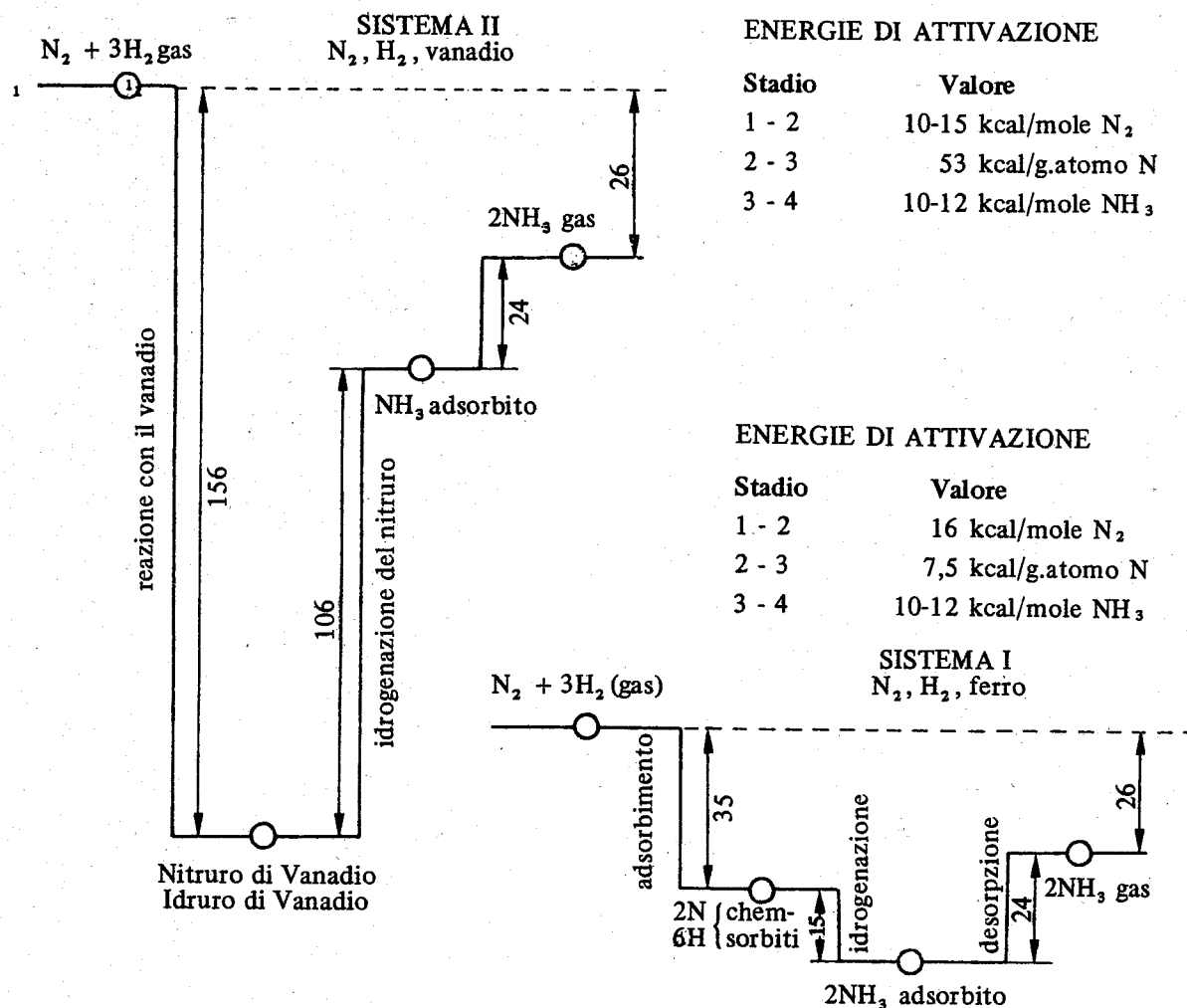
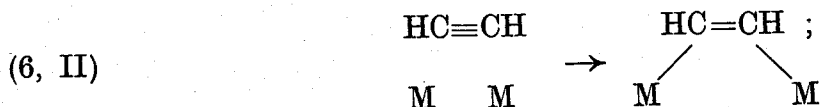
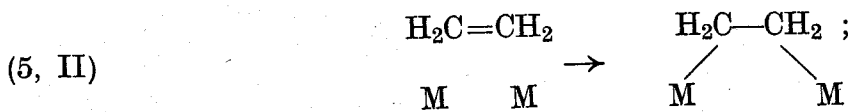


Fig. (2, II) - Entalpia ed energia di attivazione degli stadi elementari della sintesi dell'ammoniaca da N₂ e H₂ in presenza di Fe come catalizzatore e di vanadio. (I dati numerici riportati nel diagramma sono i calori di reazione (in kcal) degli stadi corrispondenti) [5].

Un altro modo di intervento dei catalizzatori è dato dalla loro peculiarità, in alcuni casi, di favorire l'orientamento delle molecole all'atto della formazione del complesso attivato, attraverso la formazione di particolari legami multipli con il catalizzatore. Per esempio, nell'idrogenazione dell'etilene e dell'acetilene

(*) I dati entalpici indicati nella fig. (2, II) non coincidono con quelli della tab. (3, II), perchè dedotti da ipotesi diverse.

con catalizzatori eterogenei, l'adsorbimento che porta ai prodotti può essere del tipo seguente:



ove M è il metallo catalizzatore.

Se l'adsorbimento è di tale tipo, i catalizzatori che possono essere attivi per queste reazioni (in questo caso i metalli) dovranno presentare delle distanze interatomiche tali che la formazione dei legami metallo-carbonio sia possibile.

I catalizzatori possono anche dar luogo ad un meccanismo a catena che sarebbe impossibile alla stessa temperatura di reazione qualora si operasse in loro assenza. Questo è ad esempio il caso di alcune reazioni di ossidazione catalizzate da sali o da complessi metallici.

2. Classificazione e tipi di catalizzatori

I catalizzatori possono essere classificati in diversi modi. Si distingue sovente tra catalizzatori eterogenei e catalizzatori omogenei. Nel caso dei catalizzatori eterogenei la reazione avviene all'interfaccia tra due fasi: in generale una fase solida (costituita dal catalizzatore) e una fase fluida, il più delle volte gassosa. I catalizzatori eterogenei maggiormente utilizzati per condurre reazioni tra fluidi sono solidi (generalmente metalli, ossidi, solfuri, cloruri). In catalisi omogenea, reagenti, prodotti intermedi di reazione e catalizzatore appartengono alla stessa fase che, nella maggior parte dei casi, è liquida. A questa classe, che può essere ulteriormente suddivisa, appartengono acidi, basi, sostanze facilmente ionizzabili, sali, complessi di metalli di transizione.

Come già precisato nella premessa, in quanto segue i catalizzatori verranno classificati in base al tipo di meccanismo della reazione catalizzata, come proposto da ROGINSKI [6], prescindendo dalla natura, omogenea o eterogenea, del mezzo di reazione.

Dalla classificazione di ROGINSKI si riterranno le seguenti tre classi:

1° Catalizzatori acido-base (per reazioni di isomerizzazione, di *cracking*, di alchilazione, di oligomerizzazione, di polimerizzazione, di idratazione, di disidratazione, di esterificazione, di saponificazione, di idroclorurazione e di condensazioni varie). A questa classe appartengono basi e acidi di BRÖNSTED o di LEWIS, ossidi isolanti, zeoliti, sali.

2° Catalizzatori di ossido-riduzione (per reazioni di idrogenazione e di deidrogenazione, di idrogenolisi, di ossidazione, di ossiclorurazione, di clorurazione, di ammonossidazione). A questa classe appartengono: metalli, ossidi semiconduttori, leghe metalliche, solfuri, complessi di metalli di transizione, ioni metallici, alogenuri.

3° Catalizzatori polifunzionali (per reazioni di reforming, idrocracking, disproporzionamento, idrodesolforazione e di idrodealchilazione di idrocarburi). A questa classe appartengono catalizzatori misti, formati da componenti delle due classi precedenti.

Oltre a queste classi si devono ricordare:

4° I moderni catalizzatori a base di composti elemento-organici (metalloalchili, complessi organometallici di metalli di transizione, sistemi ZIEGLER-NATTA costituiti da un composto di un metallo di transizione e da un composto elemento-organico), utilizzati ad esempio in reazioni di polimerizzazione, oligomerizzazione, dimerizzazione. A questa classe possono essere associati i catalizzatori a base di composti o di complessi carbonilici, utilizzati industrialmente per reazioni di inserzione del CO.

5° I catalizzatori enzimatici.

Va rilevato che le distinzioni tra queste classi non sono sempre molto nette. Ad es. W_2O_5 è un catalizzatore di ossidoriduzione, ma è anche un ottimo catalizzatore di disidratazione dell'alcool etilico a etilene. Così dicasi per il Ni, contenente ossido di nickel (circa 2%) [7], che disidrata l'alcool etilico a etere, pur essendo un catalizzatore di ossido-riduzione. Per esempio, gli ossidi riportati nella tab. (4, II) hanno, alla stessa temperatura, la capacità di deidrogenare l'etanolo ad acetaldeide (proprietà ossido-riduttiva) e di disidratarlo ed etilene (proprietà acido-base).

Tabella (4, II) - *Attività catalitica in reazioni catalizzate di deidrogenazione e disidratazione dell'etanolo* [9]

Catalizzatore	C_2H_5OH a 350 °C 1 Atm	
	$H_2 + C_2H_4O$	$H_2O + C_2H_4$
	%	%
Al_2O_3	1,5	98,5
Cr_2O_3	9	91
TiO_2	37	63
ZrO_2	55	45
Fe_2O_3	86	14
ZnO	95	5

Alcuni catalizzatori di idrogenazione, quali Ni, Pt e Pd, catalizzano anche l'isomerizzazione e la ciclizzazione di idrocarburi [7, 8]. Inoltre, non del tutto giustificata è la distinzione fatta per i catalizzatori a base di composti organometallici. Questi catalizzatori attivano infatti reazioni già classificate negli altri gruppi e, reciprocamente, taluni catalizzatori omogenei di ossidazione o di idrogenazione, come ad esempio il PdCl_2 utilizzato per l'ossidazione dell'etilene ad acetaldeide in fase acquosa, presentano strette analogie, per quanto concerne il meccanismo di reazione, con catalizzatori organometallici.

Le difficoltà che si incontrano nello stabilire delle classificazioni molto chiare, sono in primo luogo dovute al fatto che il meccanismo di diverse reazioni non è noto con sufficiente esattezza; inoltre, in questi ultimi anni, sono state sovente messe in evidenza strette analogie, a livello di meccanismo, tra reazioni di tipo diverso. Questo è ad esempio il caso di talune reazioni di polimerizzazione, oligomerizzazione, dimerizzazione, isomerizzazione, ossidazione, carbonilazione e idrogenazione catalizzate da complessi o composti di metalli di transizione [10-12].

3. Attività e selettività dei catalizzatori

L'attività di un catalizzatore può essere correlata alla velocità della reazione catalizzata riferita all'unità di peso di catalizzatore; la selettività può essere definita come riportato nel paragrafo 14 del capitolo I.

La selettività dei catalizzatori riveste un ruolo molto importante nei processi dell'industria chimica. Infatti, molti processi sfruttano reazioni che potrebbero dar luogo a diversi prodotti a partire dagli stessi reagenti, mentre in generale si desidera ottenere un solo prodotto. In questi casi sarà quindi opportuno utilizzare catalizzatori selettivi, che consentono cioè di effettuare soltanto una determinata reazione fra le varie possibili.

Questo aspetto dei processi catalitici è tipico della chimica organica, molto più di quanto non lo sia per la chimica inorganica. Si consideri ad esempio la reazione di sintesi dell'ammoniaca: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$. Fra i composti ottenibili da H_2 e N_2 (per altro ben pochi: ad es. ammoniaca, idrazina) l'ammoniaca è quello termodinamicamente più stabile, per cui alle temperature alle quali si conduce in pratica questa reazione ($400 \div 550$ °C), non si presentano problemi di selettività, dato che non sono possibili altre reazioni oltre a quella desiderata. Nel caso invece dei sistemi a cui partecipano per esempio CO e H_2 si possono avere diverse reazioni. Queste sostanze sono utilizzate su scala industriale per la sintesi del metanolo e sono state impiegate in processi per la sintesi di idrocarburi (sintesi FISCHER-TROPSCH). Da questi gas si possono anche formare altri prodotti (vedi tab. 5, II). Dai dati riportati nella tab. (5, II), si rileva che la reazione di sintesi del metanolo non è termodinamicamente favorita ($\Delta G^\circ > 0$) alla temperatura considerata. Si nota invece che è molto favorita la

Tabella (5, II) - *Caratteristiche termodinamiche di reazioni in sistemi contenenti CO e H₂.*

	ΔG° in cal/mole a 350 °C	ΔH°
$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	+ 12100	— 24450
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	— 15826	— 52222
$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$	— 19526	— 61337
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCHO}$	+ 16100	+ 5050
$\text{HCHO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	— 4000	— 29500
$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	+ 15800	— 15335
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 3700	+ 9115
$2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	— 1400	— 4600
$2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$	— 16730	— 41430

reazione che porta a metano e acqua. Il confronto tra queste due reazioni, ed il fatto che i prodotti ottenibili a partire da CO e H₂ possono a loro volta reagire, spiega come la sintesi del metanolo da CO e H₂ sia possibile solo in presenza di catalizzatori selettivi. Dall'esame dei dati riportati nella tab. (5, II), si rileva ancora che ben difficilmente la reazione tra CO e H₂ può essere limitata a CH₂O; infatti, il ΔG° di questa reazione è positivo (alla temperatura considerata), mentre quello della reazione di idrogenazione successiva della formaldeide a metanolo è negativo. In pratica, nel processo di sintesi del metanolo, sembra si formi formaldeide come prodotto intermedio che, tuttavia, non si ritrova nei prodotti di reazione. Si ritrovano invece altri prodotti quali ad esempio CH₄, CH₃OCH₃, CO₂, aldeide, chetoni, acidi, alcoli superiori, formati in reazioni secondarie. La presenza di queste reazioni secondarie, in particolare di quella che porta a metano, è responsabile del fatto che la sintesi del metanolo sia stata messa a punto successivamente alla sintesi dell'ammoniaca. Nei primi impianti realizzati si riscontrava la formazione di percentuali relativamente elevate di CH₄, sebbene venissero impiegati catalizzatori (ZnO e ZnO-Cr₂O₃) che risultavano — alla scala di laboratorio — altamente selettivi nella sintesi del metanolo. In questi primi processi, la formazione di metano nel reattore era catalizzata dal ferro proveniente dalla decomposizione del Fe(CO)₅, che si era formato al passaggio dei gas nelle tubazioni di ferro, per reazioni tra il CO e il ferro stesso. Questo inconveniente è stato superato con l'impiego di tubazioni in acciaio inossidabile che non sono attaccate dal CO.

Sempre a titolo esemplificativo, considereremo ancora alcune possibili reazioni a partire da alcool etilico (vedi tab. (6, II)). Ciascuna delle reazioni riportate nella tab. (6, II) ha trovato applicazioni industriali. Attualmente vengono utilizzate industrialmente solo la 2^a e la 3^a. Queste reazioni sono condotte a temperature tra loro abbastanza prossime e sono tutte termodinamicamente favorite. Ognuna di esse necessita di un catalizzatore selettivo. Per la 1^a si uti-

Tabella (6, II) - Reazioni dell'etanolo.

		ΔG° reazione (cal/mole)	
		600 °K	700 °K
1)	$C_2H_5OH \rightarrow CH_2=CH_2 + H_2O$	— 8200	— 11300
2)	$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + \frac{1}{2}H_2$	— 700	— 3700
3)	$2C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$	— 4400	— 6500
4)	$2C_2H_5OH \rightarrow CH_2=CHCH=CH_2 + 2H_2O$	— 12000	— 18000

lizza un catalizzatore disidratante quale silice-allumina; per la 2^a un catalizzatore deidrogenante (CuO-Cr₂O₃), per la 3^a uno disidratante condensante (H₂SO₄) e per la 4^a un catalizzatore polifunzionale.

Questi esempi sono due tra i numerosi che si possono riprendere dalla chimica industriale organica. Si può infatti affermare che praticamente tutte le reazioni organiche industriali presentano problemi di selettività.

4. Fattori che condizionano o determinano l'attività catalitica in catalisi omogenea

In catalisi omogenea gli stadi che portano ai prodotti possono essere così schematizzati:

1° eventuale trasferimento dei reagenti all'interno della fase di reazione da altre fasi (ad esempio, da una fase gassosa alla fase liquida in cui avviene la reazione);

2° interazioni fra catalizzatore e reagenti che portano ai prodotti;

3° eventuale trasferimento dei prodotti dalla fase di reazione ad altre fasi.

L'influenza degli stadi 1° e 3° sarà considerata nel cap. III.

Per quanto concerne gli aspetti chimici delle reazioni catalizzate (stadio 2) va osservato che il fenomeno catalitico è interessato dalla formazione di specie intermedie (ioni, radicali, complessi) più o meno labili.

Le proprietà chimiche dei catalizzatori, che ne determinano il comportamento catalitico, sono ovviamente legate alla natura del catalizzatore, in relazione a quella dei reagenti.

Alcune di queste proprietà, tra le più importanti per le reazioni che avvengono in fase liquida, sono le seguenti:

— proprietà acido-base: capacità di scambiare elettroni o protoni con i reagenti;

— attitudine di ioni metallici, provenienti da sali o da complessi, ad es-

sere facilmente ridotti e riossidati dai reagenti (ad es. in reazioni di ossidazione di idrocarburi saturi, o di aldeidi, e in reazioni di clorurazione);

— capacità di metalli di transizione, sovente utilizzati sotto forma di complessi, di dar luogo a legami con i reagenti, attraverso uno scambio di leganti, o un aumento del numero di coordinazione (ad es. in reazioni di idrogenazione, carbonilazione, ossidazione di olefine, polimerizzazioni ioniche coordinate).

Un altro importante fattore che può condizionare il comportamento dei catalizzatori che operano in fase omogenea è la natura dell'eventuale solvente utilizzato. Infatti, non sempre il solvente è un inerte nei riguardi dei reagenti e del catalizzatore e, in diversi casi, può avere un effetto promotore o modificatore dell'attività del catalizzatore. Le principali proprietà del solvente che ne determinano la scelta per la condotta di reazioni industriali catalizzate sono le seguenti:

— potere solvente, reattività e potere complessante nei riguardi dei reagenti, dei prodotti e del catalizzatore;

— densità, costante dielettrica, viscosità, tensione superficiale, volatilità, stabilità termica;

— facilità di separazione dai prodotti di reazione;

— costo.

In taluni casi funge da solvente uno dei reagenti o dei prodotti.

5. Fattori che condizionano o determinano l'attività catalitica in catalisi eterogenea

5.1. Generalità

Nelle reazioni condotte in presenza di catalizzatori solidi, gli stadi elementari che portano alla formazione dei prodotti possono essere così schematizzati:

1° diffusione dei reagenti dalla fase fluida verso la superficie (esterna) del catalizzatore;

2° nel caso di catalizzatori costituiti da granuli porosi, diffusione dei reagenti dalla superficie esterna del granulo verso l'interno del granulo stesso, attraverso i pori;

3° adsorbimento dei reagenti sui centri attivi del catalizzatore;

4° reazioni alle quali partecipano molecole adsorbite;

5° deadsorbimento dei prodotti;

6°, 7° diffusione dei prodotti dalla superficie del catalizzatore alla fase fluida.

In quanto segue verranno esaminati alcuni fattori che possono condizionare l'evolversi dei fenomeni concernenti essenzialmente gli stadi 3°, 4° e 5° sopra riportati ed in parte anche lo stadio 2°. Questo stadio e gli altri stadi fisici 1°, 6°, e 7° verranno ripresi in considerazione nel cap. III.

In catalisi eterogenea il fenomeno catalitico avviene all'interfaccia solido-fluido. L'attività di un catalizzatore dipenderà quindi dall'estensione di tale interfaccia, oltrechè dalla sua natura chimica. Nella pratica industriale, allo scopo di ridurre il volume dei reattori e la quantità di catalizzatore da utilizzare, è in generale conveniente operare con catalizzatori aventi una elevata area superficiale per unità di peso o di volume. Fanno eccezione taluni catalizzatori molto attivi, ed altri utilizzati in condizioni particolari, in reazioni interessate da peculiari fenomeni di selettività. Elevate aree superficiali per unità di volume sono presentate dai catalizzatori a struttura porosa, nei quali ogni granulo catalitico è costituito microscopicamente da una rete di cunicoli (pori) intercomunicanti tra di loro [14]. Al diminuire delle dimensioni dei pori, aumenta l'area specifica del catalizzatore, ma aumentano le resistenze diffusive all'interno dei granuli. Come verrà meglio riportato più avanti (vedi cap. III), questo fenomeno può dar luogo a gradienti di concentrazione dei reattivi ed a gradienti di temperatura relativamente elevati, con conseguente alterazione dell'attività e della selettività del catalizzatore. Questo inconveniente può essere ridotto modificando opportunamente la forma dei granuli catalitici e soprattutto riducendone le dimensioni; ma nel caso di reazioni condotte in modo continuo su catalizzatori a letto fisso, questa riduzione è accompagnata da un aumento delle perdite di carico lungo il letto catalitico. Nel consegue che, per un dato catalizzatore, esistono condizioni ottimali di forma e di dimensioni, sia dei granuli catalitici sia dei pori e sia della distribuzione di questi ultimi. In generale, le dimensioni dei granuli catalitici sono di qualche millimetro. La porosità si aggira sul 40-50% del volume del granulo catalitico e il diametro dei pori è dell'ordine di 10^{-5} - 10^{-7} cm.

5.2. Fenomeni di adsorbimento

Il termine adsorbimento si riferisce all'assorbimento dei fluidi — in particolare dei gas — su una superficie. Nel caso dei solidi si possono distinguere due tipi di adsorbimento: l'adsorbimento fisico e l'adsorbimento chimico o chemiadsorbimento o adsorbimento attivato.

a) Adsorbimento fisico [13-21]

In questo tipo di adsorbimento le molecole gassose adsorbite sono trattate alla superficie dei solidi da legami di tipo VAN DER WAALS o comunque da forze dello stesso tipo di quelle responsabili dei fenomeni associativi nei liquidi. L'adsorbimento fisico si verifica a pressioni inferiori a quella di condensa-

zione del gas, per cui le forze in gioco sono superiori a quelle che competono alla condensazione.

In diversi casi l'adsorbimento fisico dei gas può essere quantitativamente interpretato con l'equazione di LANGMUIR [22]. LANGMUIR impostò il problema da un punto di vista cinetico, riferendosi a delle condizioni di equilibrio dinamico tra le molecole adsorbite e quelle deadsorbite. Secondo le ipotesi di LANGMUIR, la velocità istantanea di adsorbimento è proporzionale al numero totale di molecole che incidono sull'unità di superficie per unità di tempo (ossia alla pressione parziale del gas) e alla frazione di superficie non saturata di molecole adsorbite, ossia:

$$(7, II) \quad \alpha P (1 - \theta);$$

ove: α = fattore di proporzionalità funzione della temperatura; P = pressione del gas; θ = grado di ricoprimento della superficie del solido.

La velocità di deadsorbimento è assunta essere proporzionale al grado di ricoprimento della superficie.

All'equilibrio dinamico si avrà:

$$(8, II) \quad \alpha P (1 - \theta) = \beta \theta.$$

Per cui:

$$(9, II) \quad \theta = bP/(1 + bP);$$

ove: $b = \alpha/\beta$ = parametro funzione della temperatura.

Per introdurre la quantità di gas adsorbito (espressa ad esempio in volumi per unità di superficie di solido) è sufficiente tener presente che, per una data superficie e una data temperatura, tale quantità sarà proporzionale al grado di ricoprimento, purchè si assuma l'ipotesi che l'adsorbimento dia luogo ad uno strato monomolecolare. Si avrà quindi l'equazione di LANGMUIR:

$$(10, II) \quad V = a'P/(1 + bP);$$

ove: V = volume di gas adsorbito per unità di superficie (o di peso) del solido; a' e b = parametri funzione della temperatura.

Oltre all'ipotesi relativa alla formazione di uno strato monomolecolare di gas adsorbito, è implicito nella trattazione di LANGMUIR che il calore di adsorbimento delle molecole sia indipendente dalla pressione parziale del gas che si adsorbe e dal grado di ricoprimento della superficie.

Nella fig. (3, II) è riportata una isoterma di tipo LANGMUIR.

L'indipendenza dei calori di adsorbimento dal grado di ricoprimento della superficie e il tipo di adsorbimento monomolecolare assunto per dedurre l'equazione di LANGMUIR sono ipotesi molto semplificative. In generale, il calore di

adsorbimento varia con il grado di ricoprimento. Tra le altre caratteristiche dell'adsorbimento fisico si possono ricordare le seguenti:

— la formazione dello strato monomolecolare di gas sulla superficie del solido si riscontra generalmente per un valore del rapporto $P/P_s \cong 0,4$; ove P = pressione del gas e P_s = tensione di vapore;

— nei pori aventi raggio $r < 20 \text{ \AA}$ si ha condensazione (condensazione capillare) e questa è contemporanea alla formazione dello strato monomolecolare. Di questo fenomeno non è tenuto conto nella derivazione dell'equazione di LANGMUIR;

— per $P/P_s > 0,4$ la condensazione capillare si verifica anche nei pori il cui raggio medio è compreso tra 20 e 1000 \AA ;

— l'adsorbimento fisico di una molecola avviene a una temperatura inferiore alla temperatura critica della specie molecolare che si adsorbe ed in generale lo si osserva a temperature relativamente basse;

— il calore di adsorbimento è generalmente inferiore a 10 kcal/mole ed è paragonabile (di poco superiore) al calore di condensazione delle molecole che si adsorbono;

— l'energia di attivazione dell'adsorbimento fisico è generalmente nulla, o molto bassa;

— l'adsorbimento fisico è reversibile fino a gradi di ricoprimento relativamente elevati;

— durante l'adsorbimento si possono formare più strati monomolecolari sovrapposti, sulla superficie del solido. Il numero di questi strati dipende, tra gli altri fattori, dal diametro dei pori del solido. Alcuni tipi di isoterme di adsorbimento sono riportati nella fig. (3, II).

Va ricordato infine che l'adsorbimento fisico, a differenza di quello chimico, non è in generale specifico: ossia tutti i tipi di molecole possono essere adsorbiti fisicamente su un dato solido, indipendentemente dalla loro natura chimica. Fanno eccezione i casi in cui sono presenti sulla superficie del solido degli ossidrili, che possono dar luogo ad associazioni con molecole aventi gruppi polari, attraverso la formazione di legami idrogeno. Altre eccezioni si presentano nei casi in cui le dimensioni della molecola da adsorbire sono maggiori delle dimensioni medie dei pori. In questi casi penetrano nei pori, e si adsorbono, solo le molecole aventi dimensioni sufficientemente piccole.

b) *Adsorbimento chimico* [3, 20, 21, 23-30]

Nell'adsorbimento chimico si formano veri e propri legami chimici fra la molecola che si adsorbe e la superficie del solido. Questo adsorbimento presenta quindi le caratteristiche di una reazione chimica. Le specie superficiali di tipo chimico così formatesi sono più o meno stabili. La conoscenza della natura chi-

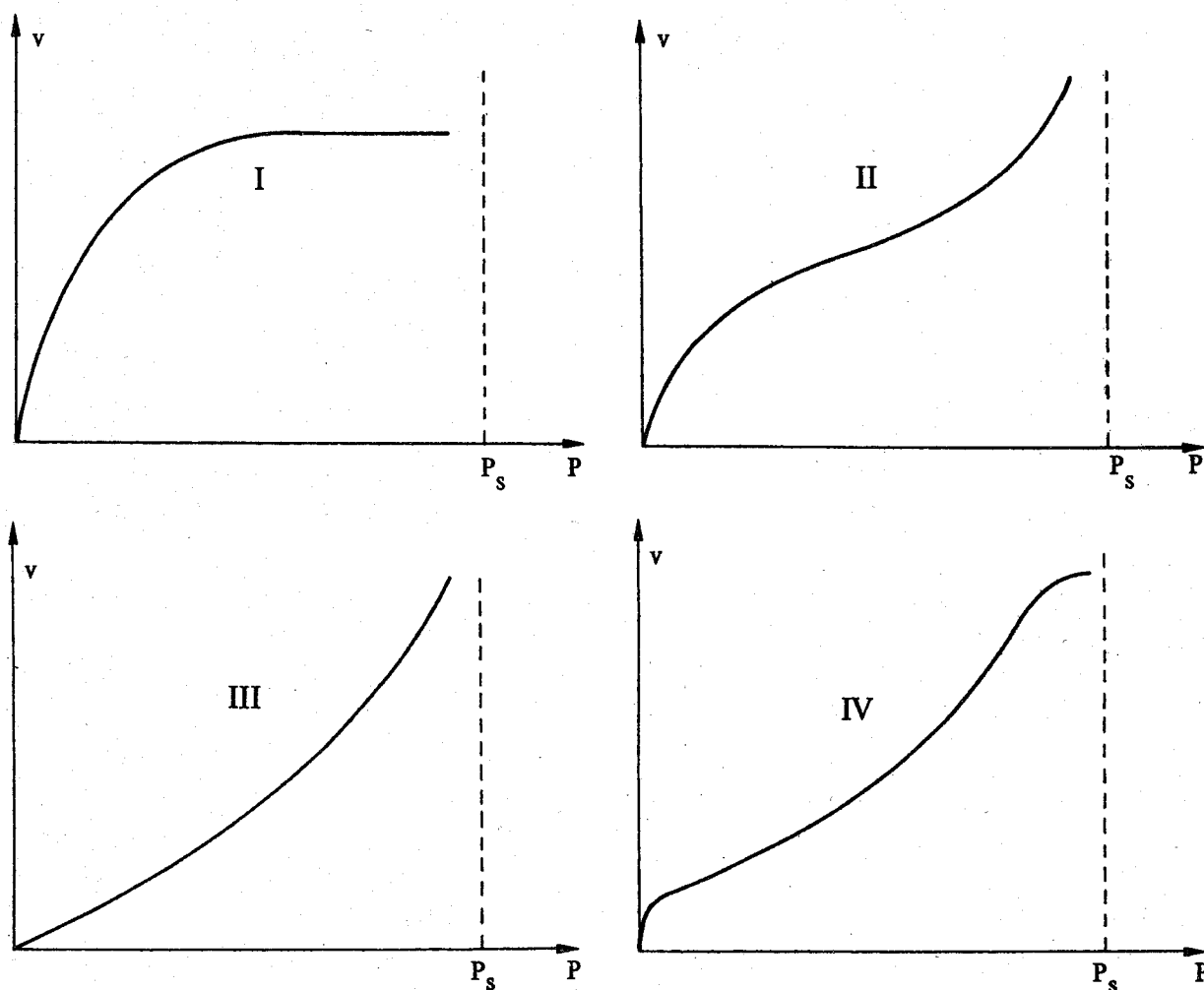


Fig. (3, II) - Esempi di isoterme di adsorbimento: I - isoterma di tipo Langunuir; II, III, IV - isoterme alle quali sono associate fenomeni di condensazione capillare e formazione di più strati di adsorbimento. P_s = tensione di vapore del gas alla temperatura dell'esperienza.

mica di queste specie e del tipo e della forza dei legami che esse formano con la superficie del catalizzatore è l'obiettivo a cui tendono i ricercatori in catalisi eterogenea, obiettivo che, fino ad ora, è stato raggiunto solo in pochi casi, nonostante siano oggi disponibili diversi metodi per l'analisi delle superfici [13, 31].

Dal punto di vista macroscopico, le caratteristiche dell'adsorbimento chimico sono le seguenti:

— il chemiadsorbimento si manifesta a temperature sufficientemente elevate. Ad esempio, la curva I riportata nella fig. (4, II) corrisponde all'adsorbimento fisico e le curve II e III a due tipi di adsorbimento chimico. Questi ultimi non sono reversibili per l'intero campo di temperatura (vedi curve IV della fig. 4, II);

L'aumento della quantità di gas adsorbito che si riscontra nel passare dalla curva I alla curva II è una conseguenza delle caratteristiche dell'adsorbimento chimico, che sono assai vicine a quelle di una reazione di superficie;

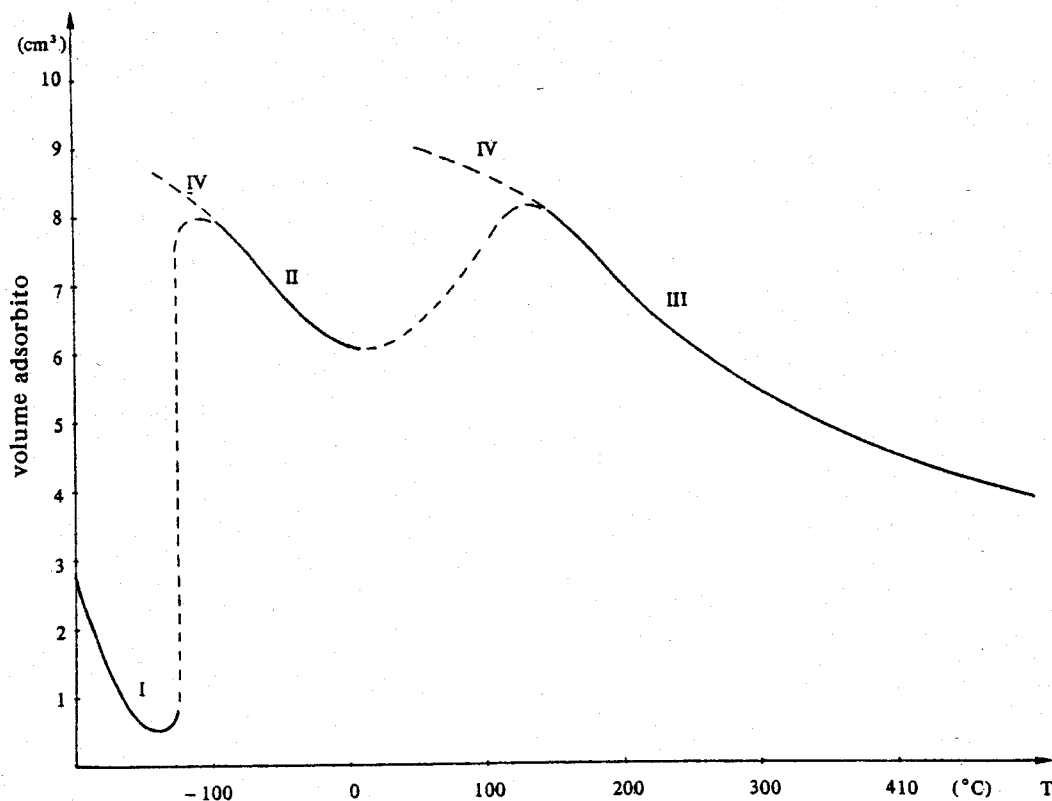


Fig. (4, II) - Esempio di isobara di adsorbimento (adsorbimento di H_2 ad 1 atm su un catalizzatore per la sintesi dell' NH_3 [5]. I adsorbimento fisico; II, III adsorbimento chimico; IV andamento qualitativo che si otterrebbe effettuando esperienze a temperature decrescenti.

— i calori di adsorbimento sono dell'ordine di quelli delle reazioni chimiche, essendo compresi tra 10 e 150 kcal/mole;

— l'energia di attivazione dell'adsorbimento chimico è bassa, ma generalmente non nulla [20]; la velocità del chemiadsorbimento può essere misurata e interpretata, ad esempio, con l'equazione di ELOVICH [21, 32];

— l'adsorbimento si realizza in generale ad un grado inferiore a quello corrispondente ad uno strato monomolecolare;

— il chemiadsorbimento è specifico, in quanto le proprietà chemiadsorbitive del solido sono strettamente legate alla natura chimica delle molecole che si adsorbono.

Dal punto di vista quantitativo, l'adsorbimento chimico può essere descritto in modo analogo a quanto visto per l'adsorbimento fisico, attraverso isoterme di adsorbimento, che mettono in relazione la quantità di sostanza adsorbita con la sua pressione parziale in fase gassosa.

Sono noti diversi tipi di isoterme di adsorbimento, che differiscono tra di loro in particolare per le ipotesi fatte sulla variazione dei calori di adsorbimento al variare del grado di ricoprimento delle superfici.

Ricordiamo qui di seguito i tipi più comuni di isoterme:

1° *Isoterma di tipo Langmuir*

Nella descrizione di questa isoterma si suppone che l'adsorbimento chimico segua le stesse leggi viste per l'adsorbimento fisico ed in particolare che i calori di adsorbimento non varino al variare del grado di ricoprimento della superficie del solido.

2° *Isoterma di Temkin*

L'isoterma di TEMKIN è rappresentata dalla seguente espressione:

$$(11, II) \quad V/V_m = (\theta/\alpha) \ln c_0 P;$$

ove: V = volume di gas adsorbito per unità di peso di solido; V_m = volume di gas adsorbito per unità di peso di solido in condizioni di saturazione; θ = grado di ricoprimento della superficie; c_0 , α = parametri funzione della temperatura; P = pressione del gas.

Questa equazione è ottenuta assumendo che il calore di adsorbimento diminuisca linearmente all'aumentare del grado di ricoprimento della superficie.

3° *Isoterma di Freundlich*

L'isoterma di FREUNDLICH è rappresentata dalla seguente espressione:

$$(12, II) \quad V = kP^{1/n};$$

ove: V = volume di gas adsorbito per unità di peso di solido; k = costante funzione della temperatura; P = pressione parziale del gas; n = esponente empirico > 1 .

Questa equazione è ottenuta assumendo che il calore di adsorbimento diminuisca in modo logaritmico all'aumentare del grado di ricoprimento della superficie del solido.

È opportuno ricordare che, in generale, durante i processi catalitici, solo una frazione molto limitata della superficie dei catalizzatori e delle specie chemiadsorbite partecipano attivamente al fenomeno catalitico. Molto probabilmente intervengono solo le specie più reattive, ed i siti attivi interessati al fenomeno catalitico sono assai simili tra di loro, anche se la superficie dei catalizzatori solidi è molto eterogenea.

Va infine osservato che il chemiadsorbimento è solo una condizione necessaria, ma non sufficiente, affinché si abbia il fenomeno catalitico.

5.3. *Fattori chimici in catalisi eterogenea.*

I fattori chimici che sono alla base dei fenomeni catalitici in catalisi eterogenea interessano il chemiadsorbimento e le reazioni a cui partecipano le specie adsorbite.

Alla luce dei lavori più recenti si può ritenere che, per diversi catalizzatori eterogenei, le proprietà chimiche responsabili del fenomeno catalitico siano praticamente quelle viste per i catalizzatori omogenei:

— proprietà acido-base superficiali (possedute da taluni ossidi e ossidi misti - ad es. Al_2O_3 - SiO_2 - che vengono utilizzati in reazioni di *cracking* di idrocarburi);

— facilità di ridursi e di riossidersi ad opera dei reagenti, posseduta ad esempio da taluni ossidi ed ossidi misti, generalmente di metalli di transizione (ad es. CuO , V_2O_5 , che vengono utilizzati in reazioni di ossidazione);

— facilità di complessare olefine e diolefine attraverso la formazione di legami π -olefinici, o π -allilici (ad es. nel caso di catalizzatori TiCl_3 , MoO_3 , Pt , utilizzati rispettivamente in reazioni di polimerizzazione, di ossidazione e di idrogenazione);

— possibilità di dar luogo alla formazione di specie di ossigeno reattive (ad es. ossigeno perossidico) attraverso l'adsorbimento di ossigeno gassoso.

6. Veleni e durata dei catalizzatori [29, 33, 34]

Il problema della durata dei catalizzatori industriali si presenta tra i più importanti da un punto di vista pratico e non sono stati risparmiati nè studi, nè esperienze nell'intento di preparare sostanze catalitiche la cui attività si potesse mantenere elevata anche per diversi anni.

La diminuzione di attività dei catalizzatori è dovuta, in molti casi, a impurezze di vario genere presenti nelle sostanze reagenti e, talvolta, anche a delle reazioni chimiche secondarie che portano a formazione di sostanze a peso molecolare elevato, le quali rimangono adsorbite sul catalizzatore.

Le impurezze presenti nelle sostanze reagenti che deprimono o annullano l'attività dei catalizzatori prendono il nome di veleni.

I veleni dei catalizzatori, paragonabili per i loro effetti, ed anche, in molti casi, per il loro meccanismo di intervento, a quelli degli organismi viventi, hanno fornito il primo indizio sull'esistenza e su talune caratteristiche dei siti (o centri) attivi dei catalizzatori solidi. Infatti, la facilità con la quale i catalizzatori possono essere avvelenati da talune sostanze è indice della elevata reattività di talune parti (centri attivi) della superficie dei catalizzatori. Il fatto, inoltre, che in molti casi siano sufficienti tracce di veleni (dell'ordine delle parti per milione) per provocare l'avvelenamento, mostra che la concentrazione dei siti attivi sulla superficie del catalizzatore è generalmente molto piccola.

I veleni si possono distinguere in veleni reversibili, nel senso che il loro effetto scompare nel tempo qualora cessi la loro alimentazione sul catalizzatore, e in veleni irreversibili. Esempi di questi tipi di veleni sono riportati in para-

grafi successivi. Ricorderemo che molti catalizzatori di ossidazione, di idrogenazione e di polimerizzazione sono avvelenati da composti solforati. In questi casi l'avvelenamento è dovuto alla formazione di solfuri superficiali più o meno stabili.

In altri casi il veleno agisce deprimendo l'adsorbimento delle sostanze che devono reagire, come per esempio nell'ossidazione catalitica dell'ammoniaca per la produzione di acido nitrico. Se sono presenti, infatti, composti volatili del silicio, questi, allorchè vengono in contatto con la rete di platino, sono ossidati e si depositano sotto forma di silice, diminuendo fortemente l'estensione o la accessibilità della superficie attiva.

In talune circostanze la selettività del catalizzatore per una data reazione può essere aumentata dalla presenza di sostanze estranee nei reagenti.

In altri casi la selettività del catalizzatore è modificata con l'aggiunta di opportuni componenti, durante la fase di preparazione del catalizzatore stesso. In generale, questo fenomeno è anche accompagnato da un abbassamento della attività del catalizzatore.

Non tutti i catalizzatori sono ugualmente sensibili ai veleni e, in alcuni casi, può risultare conveniente impiegare un catalizzatore che presenti una attività catalitica minore di altri, ma sia però meno sensibile all'azione deprimente di certe sostanze nocive.

In pratica, si realizzano oggi processi industriali nei quali la durata dei catalizzatori è di diversi anni. Per esempio, i catalizzatori a base di V_2O_5 utilizzati per l'ossidazione di SO_2 a SO_3 durano anche 10 anni e quelli utilizzati nelle diverse fasi dei processi per la sintesi dell'ammoniaca (*reforming*, conversione, sintesi) circa 5 anni. In altri casi la durata è minore: ad esempio, i catalizzatori a base di ossidi di Mo e Fe impiegati nei processi per l'ossidazione del metanolo a formaldeide hanno una durata di circa 1 anno.

7. Invecchiamento dei catalizzatori eterogenei

Nel caso della sintesi dell'ammoniaca, che fu una delle prime importanti sintesi industriali ad utilizzare catalizzatori solidi, e in molti altri processi, si dovette constatare che, dopo un breve periodo di funzionamento, certi catalizzatori perdevano la loro efficienza e non erano più in grado di attivare la reazione a velocità di interesse pratico, anche operando con reagenti esenti da veleni. Si verificava, infatti, il fenomeno del cosiddetto invecchiamento, che ostacolò in maniera gravissima l'impiego dei primi catalizzatori su scala industriale.

L'agente catalitico preparato di fresco dava in alcuni casi eccellenti risultati, ma solo dopo poche decine di ore di funzionamento diventava inservibile e contemporaneamente si poteva notare che la massa si era fatta più compatta e aveva perso moltissimo della sua porosità.

Il fenomeno si potè spiegare osservando come, anche solo per effetto della normale agitazione termica delle molecole o degli atomi, vi sia la tendenza ad una ricristallizzazione o ingrossamento dei cristalli più grossi, a spese dei piccoli, con diminuzione della superficie attiva e conseguente riduzione e perdita della attività catalitica. Tale ricristallizzazione è legata a fenomeni di diffusione, tanto più intensi quanto più alta è la temperatura, per la maggior agitazione termica delle molecole, e può essere favorita o impedita da impurità estranee.

Si comprende quindi che l'assestamento della massa in forme termodinamicamente più stabili (l'ingrossamento di un cristallo a spese di altri piccoli porta ad una diminuzione di energia libera perchè viene impegnata una maggiore energia reticolare) causa una profonda modificazione nel numero e nella distribuzione dei centri attivi e può rendere rapidamente inattiva una massa catalitica prima efficiente.

Il problema che si deve risolvere nella massima parte dei casi per ottenere delle sostanze catalitiche in grado di mantenersi efficienti per lunghi periodi di funzionamento è quello di impedire, o almeno rallentare, la tendenza alla ricristallizzazione. Poichè questo fenomeno è dovuto soprattutto all'agitazione termica, i migliori risultati dal punto di vista della resistenza all'invecchiamento si ottengono con catalizzatori contenenti dei promotori ad elevata temperatura di fusione (vedi par. A.9) oppure con catalizzatori a punto di fusione molto alto, come per esempio il platino (1764°), in confronto ad altre sostanze come il rame (1083°) ed anche il ferro (1535°), a punto di fusione relativamente più basso.

Questi fatti concordano con una vecchia ed empirica constatazione di TAMMAN, secondo la quale i fenomeni di diffusione allo stato solido iniziano ad una temperatura assoluta uguale ad un terzo circa di quella di fusione, e sono tanto più rapidi quanto più ci si avvicina a quest'ultima.

Si deve prendere in considerazione anche il sistema di preparazione del catalizzatore e, durante questa operazione, si cerca di evitare di sottoporre la massa catalitica ad innalzamenti troppo grandi della temperatura, o ad una permanenza prolungata a temperature troppo elevate.

Nella pratica industriale i fenomeni di invecchiamento possono assumere particolare importanza per reazioni altamente esotermiche, a causa di possibili surriscaldamenti locali del catalizzatore. Si deve infatti osservare che il calore svolto in una reazione è proporzionale alla massa dei prodotti ottenuti; questi, per reazioni catalitiche, sono, in generale, proporzionali al volume del catalizzatore. Quindi il calore svolto è funzione della terza potenza delle dimensioni lineari dell'apparecchio di reazione, mentre la superficie esterna disperdente, se non vengono adottate costruzioni speciali, è proporzionale al quadrato di esse. Operando in piccolo su scala di laboratorio il calore risulta facilmente disperso; per apparecchiature di dimensioni industriali si può avere un diverso regime di temperatura e si possono più facilmente verificare surriscaldamenti

locali, che possono causare reazioni secondarie, o l'inattivazione del catalizzatore per ricristallizzazione.

8. Caratteristiche meccaniche e conducibilità termica dei catalizzatori eterogenei

In diversi casi i catalizzatori solidi sono soggetti ad importanti sollecitazioni termiche e meccaniche. Per esempio, in certi casi, negli apparecchi di reazione si stabiliscono velocità di passaggio piuttosto elevate e, nel caso di impianti operanti ad alta pressione, si hanno delle forti sollecitazioni dovute al moto alternativo delle pompe di circolazione e all'alto peso specifico dei gas a pressioni elevate. Solo catalizzatori meccanicamente resistenti possono avere una buona durata. Notevole influenza hanno sulle caratteristiche meccaniche dei catalizzatori porosi il metodo di preparazione del catalizzatore ed i trattamenti ai quali questo è sottoposto durante la preparazione [35].

Tra gli altri parametri propri dei catalizzatori solidi, che condizionano il loro impiego su scala industriale, è opportuno ricordare la conducibilità termica. In particolare, nel caso di reazioni molto esotermiche che avvengono a temperature relativamente elevate, l'impiego di catalizzatori aventi conducibilità termica elevata facilita l'eliminazione del calore di reazione e limita gli aumenti locali di temperatura che potrebbero alterare irreversibilmente il catalizzatore.

Si deve tuttavia osservare che la conducibilità termica dei catalizzatori è generalmente una variabile dipendente, nel senso che essa è condizionata dalla natura dei componenti che devono essere utilizzati per ottenere un catalizzatore attivo; fanno eccezione, entro certi limiti, i catalizzatori supportati (vedi par. 10), per i quali la conducibilità può essere modificata con la scelta del supporto.

9. Promotori [5, 29, 34]

Possono essere definiti promotori sostanze che aggiunte alle masse catalitiche attive ne modificano il comportamento durante il processo. In quanto segue considereremo essenzialmente i promotori che agiscono limitando la ricristallizzazione dei catalizzatori, a cui si è fatto cenno nel paragrafo precedente.

Una prima risoluzione del problema della resistenza alla ricristallizzazione (invecchiamento) è stata quella di impiegare i catalizzatori sotto forma di una sottilissima pellicola sulla superficie di una sostanza più o meno chimicamente inerte, chiamata supporto, di natura porosa (ad es. farina fossile) ed esente da impurità; il supporto compie l'ufficio di tenere separati e lontani tra di loro i granelli del catalizzatore, impedendone l'accrescimento, e consente al catalizzatore un lungo periodo di efficienza.

Un'altra soluzione è stata fornita dall'applicazione di un concetto che si può dire opposto a quelle su cui si fonda la preparazione dei catalizzatori su supporto. Invece di disperdere il catalizzatore sopra una estesa superficie inerte, si è trovato che, in certi casi, si potevano ottenere effetti anche migliori disperdendo nella sostanza catalitica propriamente detta una piccola quantità di altre sostanze (talvolta di per sè inerti) allo stato finemente suddiviso, chiamate promotori. Infatti, catalizzatori a base di nickel, ferro, cobalto e loro ossidi, manifestano un forte aumento di attività e soprattutto di resistenza all'invecchiamento, quando sono presenti nella massa catalitica, in forma dispersa, piccole quantità di ossidi di cromo, torio, magnesio, alluminio, ecc.

È interessante osservare che le caratteristiche chimiche (valenza, basicità, facilità di riduzione, ecc.) di questo tipo di promotori sono generalmente diverse da quelle dei catalizzatori propriamente detti e che la loro temperatura di fusione è elevata.

Le notizie su questi comportamenti delle sostanze catalitiche, che presentano grande importanza dal punto di vista industriale, furono ricavate nei primi tempi in seguito ad indagini sperimentali più o meno empiriche. Ad esempio, nel caso della sintesi dell'ammoniaca si constatò che il ferro ottenuto per riduzione della magnetite minerale risultava più attivo di quello ottenuto dall'ossido salino (Fe_3O_4) puro. Gli studi successivi permisero di stabilire che queste favorevoli proprietà del minerale erano dovute alla presenza in esso di altri ossidi allo stato di soluzione solida: ossidi cubici bivalenti (di magnesio, di manganese) isomorfi con l'ossido ferroso; ossidi romboedrici trivalenti [ossido cromico (Cr_2O_3) e allumina (Al_2O_3), isomorfi con il sesquiossido (Fe_2O_3)].

Tale isomorfismo è facilitato dal fatto che i diametri degli ioni hanno valori tra loro molto prossimi (tab. 7, II). Ne consegue che gli ossidi relativi si sciolgono sotto forma di soluzione nella magnetite fusa e danno, per raffreddamento, soluzioni solide. Nella preparazione del catalizzatore, prima della riduzione, si formano degli ossidi di tipo salino, rappresentabili cioè con formule del tipo: $\text{MAl}_2\text{O}_4 = \text{MO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (ove M = metallo).

Tabella (7, II) - *Raggi ionici di alcuni cationi.*

Catione	Raggio ionico	Catione	Raggio ionico
Fe^{++}	$0,75 \cdot 10^{-8}$ cm	Fe^{+++}	$0,67 \cdot 10^{-8}$ cm
Ni^{++}	$0,69 \cdot 10^{-8}$ cm	Cr^{+++}	$0,52 \cdot 10^{-8}$ cm
Mg^{++}	$0,65 \cdot 10^{-8}$ cm	Al^{+++}	$0,50 \cdot 10^{-8}$ cm
Mn^{++}	$0,80 \cdot 10^{-8}$ cm		

Nella riduzione successiva della miscela di ossidi a metallo, solo gli ossidi di ferro vengono ridotti, mentre gli altri, non riducibili, rimangono dispersi nel cata-

lizzatore in maniera irregolare, accanto ai cristallini di ferro, creando delle discontinuità che impediscono i fenomeni di ricristallizzazione del ferro stesso.

Le sostanze di diversa natura presenti nella massa catalitica, che abbiamo elencato nel caso del catalizzatore per la sintesi dell'ammoniaca, vengono così a trovarsi interposte in modo del tutto irregolare tra i granuli di ferro ridotto e ne impediscono la ricristallizzazione.

Come abbiamo già osservato, possono servire da promotori anche sostanze che di per sé possono non essere dei catalizzatori (come Al_2O_3 o MgO nella sintesi dell'ammoniaca), o sono dei catalizzatori pochissimo attivi (Cr_2O_3 nella sintesi del metanolo con ZnO ; MgO nella conversione del gas d'acqua con catalizzatori a base di Fe_2O_3).

Un altro tipo di promotori, che ricorderemo brevemente, è rappresentato da sostanze che modificano le proprietà superficiali ed elettroniche dei catalizzatori. Si può citare ad esempio il K_2O , utilizzato nella preparazione dei catalizzatori per la sintesi dell'ammoniaca, assieme a Fe_3O_4 e a Al_2O_3 e in quelli per la deidrogenazione dell'etilbenzene a stirene, a base di Fe_2O_3 e Cr_2O_3 [36].

10. Metodi di preparazione di catalizzatori solidi [7] - Supporti

I catalizzatori solidi utilizzati nella pratica industriale sono sia porosi che non porosi. I primi trovano impiego in un maggior numero di casi, a causa della loro elevata area specifica, che è generalmente compresa tra 10 e 500 m^2/g .

In pratica, i catalizzatori porosi possono essere preparati direttamente, oppure supportando il catalizzatore vero e proprio su un supporto avente una opportuna struttura porosa.

10.1 Preparazione diretta di catalizzatori porosi

I metodi generalmente utilizzati per preparare i catalizzatori porosi sono i seguenti [29, 34, 35, 37-40]:

a) *Precipitazione da soluzioni*

I precipitati possono essere preparati sotto forma di minute particelle colloidali che successivamente si uniscono tra loro, formando dei granuli a struttura porosa. La preparazione di silice porosa, o gel di silice, è un esempio di questo metodo di preparazione.

I metodi di precipitazione più noti sono, per il gel di silice: precipitazione con acidi da soluzioni di silicati, o idrolisi di certi derivati del silicio (come tetracloruro di silicio) [40].

I metalli possono essere preparati in uno stato colloidale avente elevata area superficiale e piccole dimensioni, per precipitazione allo stato colloidale

di particolari loro sali e riduzione con opportuni riducenti (il citrato di sodio è uno dei migliori). I metalli preparati per questa via sono molto attivi, ma tendono spesso a coagulare e ciò ne limita l'impiego.

b) *Decomposizione termica*

Il catalizzatore solido viene preparato da sali complessi che, nella attivazione ad alta temperatura, perdono alcuni dei componenti, con conseguente formazione di una struttura porosa. Alcune volte questa preparazione permette di preparare solidi con ben definite dimensioni dei pori, i quali possono anche presentare un orientamento preferenziale.

Esempi di preparazione di solidi con questo metodo sono l'ottenimento di allumina per decomposizione dell'idrossido di alluminio, dell'ossido di magnesio per decomposizione del carbonato di magnesio e di ZnO e di ZnO-Cr₂O₃ per decomposizione di sali complessi.

La preparazione di questi ossidi per ossidazione diretta dagli elementi porta a solidi non porosi e quindi con bassa area superficiale.

c) *Attacco chimico*

L'attacco chimico di un solido più o meno compatto per eliminare alcuni dei suoi costituenti è uno dei metodi maggiormente utilizzati per preparare solidi porosi.

Alcuni esempi sono la preparazione del Ni Raney (nickel altamente poroso e particolarmente adatto per la condotta di reazioni in fase liquida, che si ottiene per attacco chimico di leghe Ni-Al con alcali), la riduzione di Fe₃O₄ per preparare ferro poroso, la preparazione di carbone (carbone attivo) avente una elevata area superficiale, mediante attacco con vapore od ossigeno di sostanze vegetali.

10.2. *Supporti e loro caratteristiche* [29, 34, 38, 41, 42]

Diversi fattori condizionano la scelta dei supporti per la preparazione di catalizzatori ed intervengono nel determinare il comportamento del catalizzatore stesso. Riportiamo qui di seguito i più importanti:

a) *Area superficiale e porosità*

Nella tab. (8, II) è riportata una classificazione dei supporti largamente utilizzati in pratica, con alcune caratteristiche.

I supporti con bassa area superficiale (porosi o non porosi) sono generalmente utilizzati nel caso di reazioni nelle quali il catalizzatore è molto attivo ed in cui sono possibili reazioni successive parassite, come ad esempio in diverse reazioni di ossidazione selettiva.

Tabella (8, II) - *Classificazione, proprietà e caratteristiche chimico-fisiche dei supporti di catalizzatori [38].*

a bassa area superficiale < 1 m ² /g	} non porosi	}	vetro
			α -Al ₂ O ₃
ad alta area superficiale > 1 m ² /g	} porosi	}	farina fossile
			CSi
	} non porosi	}	silice-allumina
			nero di carbone
	} porosi	}	TiO ₂
			ZrO ₂
			argilla naturale
			γ -Al ₂ O ₃
			MgO
			carbone attivo
			SiO ₂
			asbesto

Composizione chimica % (vari tipi di supporto)

Al ₂ O ₃	77	92,7	99,5	2,6	11,4	3,1	68,7	13	0,8	3
SiO ₂	17	6	—	6,5	26,4	96	29,9	67	0,9	7
Fe ₂ O ₃	1,2	0,2	—	0,2	0,3	0,3	0,3	4	0,3	2,0
TiO ₂	2,5	0,2	—	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6	—	—
CaO	0,8	0,1	—	0,1	0,4	—	0,1	2	1,5	0,2
MgO	0,6	0,2	—	0,1	—	0,1	—	11	96	0,1
Na ₂ O	0,4	0,4	—	0,1	1,1	0,2	0,4	0,3	—	0,1
K ₂ O	0,5	0,2	0,5	0,2	1	0,1	0,2	0,6	—	0,1
SiC	—	—	—	90	59,1	—	—	—	—	—
C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	87

Proprietà fisiche

porosità (% vuoto)	36	10	58	45	41	37	44			
diametro pori (μ)	} 2	} 1	} 0,03	} 30	} 0,3	} 1	} 0,3			
area sup. (m ² /g)	30	3	10	100	88	5	100			
densità reale (g/cc)	1	1	5,6	1	0,3	1	0,2	120	230	1100
% volume pori ai dia-	2	3,1	1,6	1,7	1,6	1,4	1,9	0,5	0,1	0,4
metri indicati	80	90	100	100	100	90	100			

I supporti porosi aventi area superficiale molto elevata vengono utilizzati in particolare per supportare metalli costosi (ad es. Pt), impiegati ad esempio in reazioni di idrogenazione, o di aromatizzazione di idrocarburi. In questo caso si realizza una migliore utilizzazione (e quindi un risparmio) del catalizzatore.

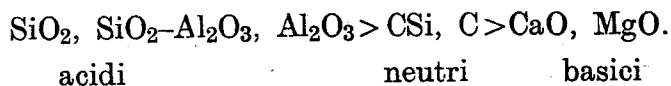
L'utilizzazione di un opportuno supporto consente anche di ridurre i fenomeni di sinterizzazione delle particelle catalitiche disperse sulla sua superficie. Ciò presenta particolare interesse nei casi in cui il catalizzatore è utilizzato ad alta temperatura, o in cui la temperatura di fusione della specie catalitica attiva è relativamente bassa, come per esempio per la V_2O_5 .

Le dimensioni dei pori del supporto, oltre a condizionare la selettività della reazione, come sopra accennato, possono favorire il raggiungimento dei centri catalitici solo da parte di molecole aventi ingombro sterico inferiore ad un certo valore.

b) *Acidità e natura del supporto*

Il supporto può condizionare il fenomeno catalitico intervenendo direttamente sul meccanismo di reazione, anche attraverso le proprie caratteristiche chimiche.

Particolarmente importante è l'acidità, la cui scala, per alcuni supporti, è la seguente:



Questa scala può essere modificata introducendo nel supporto altre sostanze. Per esempio, l'acidità di Al_2O_3 può essere depressa con l'aggiunta di metalli alcalini.

La conoscenza dell'acidità del supporto e la possibilità di modificarla sono importanti nei casi in cui detta acidità può promuovere, oltre alla reazione principale, anche reazioni parassite. Di questi effetti si parlerà nel paragrafo dedicato ai catalizzatori polifunzionali.

Anche il tipo di coordinamento proprio dei metalli che costituiscono il supporto può giocare un ruolo determinante nel condizionare il tipo di coordinazione del metallo del catalizzatore supportato. Per esempio, l'attività catalitica in reazioni di deidrociclizzazione catalizzate da MoO_3 supportato su ossidi a coordinazione tetraedrica (BeO , ZnO , ZrO_2), è inferiore a quella corrispondente agli ossidi-supporto a coordinazione ottaedrica (Al_2O_3 e vari spinelli) [37].

Variazioni di attività catalitica di metalli supportati, riscontrate al variare della natura del supporto, sono state attribuite all'influenza del tipo di supporto sulle dimensioni dei cristalliti [38], ma è ormai accertato che il supporto interviene, in diversi casi, nel modificare anche profondamente il comportamento catalitico del componente attivo supportato.

c) *Temperatura di fusione. Conducibilità termica ed altre proprietà fisiche e meccaniche dei supporti*

La temperatura di fusione dei supporti è un fattore importante, in parti-

colare per reazioni che avvengono ad alta temperatura, in quanto condiziona la stabilità dell'area superficiale del catalizzatore.

Altre importanti proprietà dei supporti utilizzati in catalisi sono la conducibilità termica, la resistenza all'abrasione, la durezza, la resistenza alla compressione e la densità.

10.3. Preparazione di catalizzatori supportati

Si conoscono diversi metodi per la preparazione di catalizzatori supportati [29, 35, 39, 42].

1° Adsorbimento ed impregnazione.

Il supporto viene immerso in una soluzione contenente un precursore della specie attiva e per evaporazione e sotto agitazione viene eliminato il solvente. Questo metodo, che permette di supportare quantità elevate di specie attiva, fornisce risultati difficilmente riproducibili. Inoltre, in aggiunta alla normale deposizione della specie attiva sul supporto, si può avere l'inclusione nei pori di quantità relativamente elevate di cristalli di specie attiva.

2° Impregnazione.

Il supporto viene immerso per un breve lasso di tempo in una soluzione contenente un precursore della specie attiva. La quantità di specie attiva supportata è calcolabile in base all'area superficiale e alla porosità del supporto. Questo metodo fornisce risultati più riproducibili del precedente.

3° Elettrodeposizione da una soluzione.

4° Coprecipitazione del supporto e del catalizzatore.

5° Precipitazione in situ.

In questo caso il supporto viene immerso nella soluzione contenente la specie attiva che viene fatta precipitare.

6° Deposizione da una fase vapore. Sublimazione.

La sublimazione è utilizzata per preparare catalizzatori metallici ad elevata area superficiale per unità di peso di metallo supportato. In questo caso il metallo è sublimato ed i suoi vapori sono successivamente condensati su un supporto quale vetro o quarzo.

Dopo questo primo stadio del processo di preparazione dei catalizzatori supportati, il prodotto ottenuto è generalmente portato ad alta temperatura, per eliminare il solvente e per attivare il catalizzatore, attivazione che, il più delle volte, consiste nel formare un determinato composto di superficie — avente opportune caratteristiche di valenza, di stabilità, di numero di coordinazione — che sarà la specie attiva nel processo catalitico.

11. Catalizzatori misti in generale

Sia i catalizzatori con promotore, sia quelli su supporto, sono casi particolari di catalizzatori misti. Vi sono sostanze cataliticamente attive che, per ragioni di costo e di durata, possono venire usate in pratica come catalizzatori soltanto con l'ausilio di promotori o di un supporto.

L'importanza dei catalizzatori misti deriva dal fatto che soltanto essi, con poche eccezioni, costituiscono i catalizzatori industriali più importanti. Consideriamo dapprima i diversi comportamenti di una miscela di due sostanze di cui una è cataliticamente inerte (fig. 5, II):

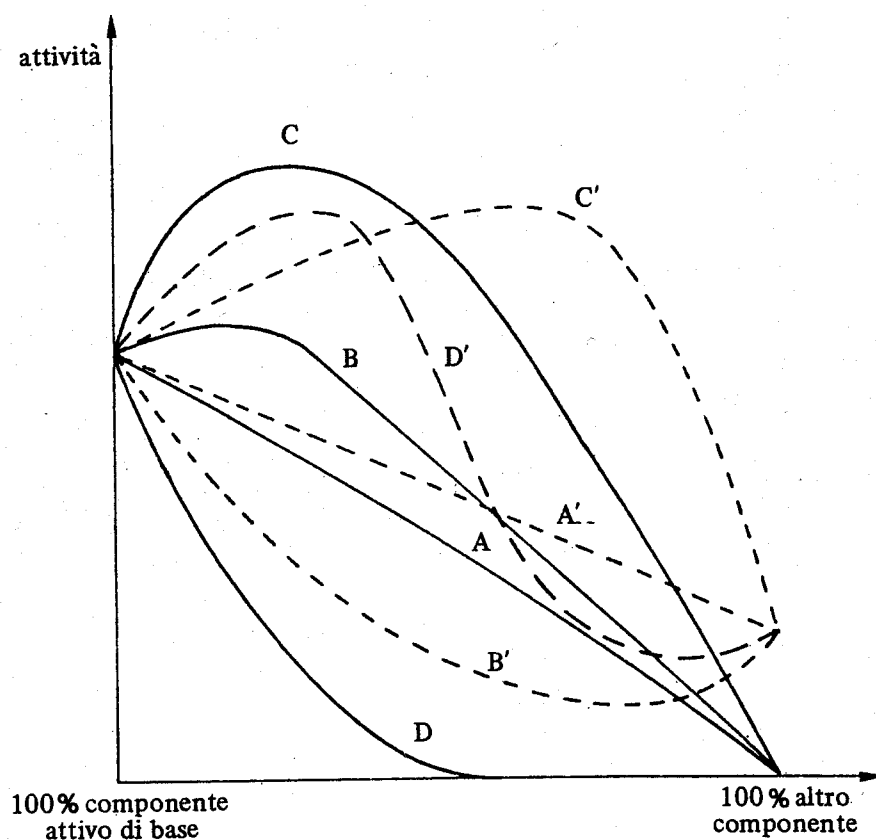


Fig. (5, II) - Andamento dell'attività di catalizzatori misti.

a) il componente inerte non esercita alcuna azione (curva *A*) e l'attività del miscuglio decresce linearmente. Presentano questo comportamento molti dei catalizzatori su supporto prima considerati.

b) La presenza di un'altra sostanza aumenta in modo graduale, ma contenuto, l'attività del catalizzatore, fino a raggiungere un massimo, dopo il quale, a maggiori concentrazioni, corrisponde una efficienza sempre minore (curva *B*). In questi casi il componente esercita una funzione che pare essere di natura meccanica e non chimica.

c) L'aggiunta di quantità molto piccole di una sostanza estranea rapidamente eleva l'attività catalitica del miscuglio fino ad un massimo (curva *C*). Si presenta cioè il caso tipico dei promotori.

d) La presenza di concentrazioni sia pure minime di una certa sostanza deprime sensibilmente l'attività del catalizzatore e in un ristretto intervallo si può giungere fino alla disattivazione completa (curva *D*). In questo caso la sostanza considerata agisce come un veleno del catalizzatore.

Il comportamento di una miscela di due sostanze entrambe chimicamente attive è invece riassunto dalle linee tratteggiate nello stesso diagramma (fig. 5, II). La curva *A'* rappresenta il caso di due sostanze che non si influenzano reciprocamente e quindi l'attività del miscuglio varia linearmente. La curva *B'* mostra il comportamento di un miscuglio in cui la presenza di uno dei due componenti agisce deprimendo l'efficienza del catalizzatore unico e, ad una data composizione, corrisponde un valore minimo dell'attività. Il caso contrario è rappresentato dalla curva *C'*. Un altro tipo di andamento è indicato dalla curva *D'*.

12. Misure di area superficiale e di porosità

Diversi metodi sono noti per la determinazione dell'area superficiale dei catalizzatori, delle dimensioni medie dei pori e della loro distribuzione.

L'aderenza dei valori ottenuti alla realtà fisica dei fenomeni indagati dipende dalle teorie che sono alla base delle equazioni che interpretano i dati sperimentali. Tra queste, quelle maggiormente utilizzate sono l'equazione B.E.T. per le misure di adsorbimento e l'equazione di KELVIN per la misura delle altre grandezze.

12.1. Misure di area superficiale [14, 18, 19, 42-46].

Il metodo B.E.T. (dalle iniziali dei nomi degli ideatori BRUNAUER, EMMETT e TELLER [47]), per la determinazione dell'area superficiale, si basa essenzialmente sulla determinazione di una isoterma di adsorbimento fisico di un dato gas sull'adsorbente di cui si vuole determinare l'area superficiale. Questa isoterma è ottenuta operando a bassa pressione parziale e a bassa temperatura.

L'equazione (o metodo) B.E.T. permette di calcolare da questa isoterma il punto in cui si raggiunge l'adsorbimento di uno strato monomolecolare di gas. Note la quantità di gas necessaria per formare questo monostrato e l'area occupata da ogni molecola adsorbita, è possibile ricavare il valore dell'area superficiale del solido. I concetti e le ipotesi che stanno alla base dell'equazione B.E.T. sono quelli visti per l'equazione di LANGMUIR per l'adsorbimento.

fisico (vedi par. 5.2), esteso però a più strati di adsorbimento. Seconda questa impostazione, una molecola si adsorbe sulla superficie di un solido con uguale calore di adsorbimento, fino alla formazione di un monostato, mentre le molecole successive si adsorbono con calore di adsorbimento diverso, più vicino al valore del calore di condensazione. La variazione del calore di adsorbimento nel passare dalla formazione di un monostato a quella di più strati porta in generale ad una variazione più o meno netta della pendenza della tangente dell'isoterma di adsorbimento, che si verifica in corrispondenza del punto in cui si raggiunge l'adsorbimento di uno strato monomolecolare di gas. Il metodo B.E.T., e le sue modificazioni successivamente proposte, permettono una determinazione più accurata di tale punto per via analitica.

Questo metodo è stato messo in discussione ma, malgrado ciò, esso continua ad essere applicato, poichè fornisce risultati attendibili.

L'equazione B.E.T., nella sua forma maggiormente utilizzata, è la seguente:

$$(13, II) \quad \frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{(C - 1)P}{V_m C P_s} + \frac{1}{V_m C};$$

ove: V = volume di gas adsorbito ad una certa pressione; P_s = tensione di vapore del gas da adsorbire alla temperatura di adsorbimento; C = costante (costante B.E.T.) legata all'energia di adsorbimento; V_m = volume di gas adsorbito corrispondente ad uno strato monomolecolare.

Il gas generalmente utilizzato per determinare le isoterme di adsorbimento è l'azoto. Le misure sono solitamente effettuate a bassissima temperatura (ad es. < -180 °C).

Attraverso misure effettuate per altra via, è stato riscontrato che il metodo B.E.T. fornisce valori molto prossimi alla realtà, per lo meno nel caso di adsorbenti i cui pori hanno dimensioni nè troppo piccole nè troppo grandi.

In base alle loro dimensioni, i pori possono essere così classificati [48]:

- micropori, con raggio $r < 20$ Å;
- pori di transizione, per $20 < r < 1000$ Å;
- macropori, per $r > 1000$ Å.

Questa classificazione non è arbitraria, ma suggerita dalla constatazione sperimentale dell'esistenza di proprietà diverse per i tre tipi di pori ora classificati. In particolare, i micropori danno facilmente luogo al fenomeno della condensazione capillare; questo fenomeno è contemporaneo alla formazione dello strato monomolecolare. I pori di transizione presentano fenomeni di isteresi nel deadsorbimento, che non sono presentati dai macropori.

È generalmente accettato che, per solidi non aventi micropori, il metodo B.E.T. fornisce un valore dell'area superficiale sufficientemente prossimo alla realtà. Per i solidi aventi micropori la questione è controversa [49].

La condensazione capillare nei micropori avviene contemporaneamente alla formazione del monostato e, molto probabilmente, anche con calore di adsorbimento diverso. Tale condensazione contribuisce ai valori della parte iniziale dell'isoterma di adsorbimento e alle variazioni della sua pendenza, proprio nel campo di pressioni parziali dove viene applicato il metodo B.E.T.; ciò porta in generale ad errori nella valutazione di V_m (vedi eq. 13, II).

Sono stati sviluppati altri metodi che permettono di calcolare l'area superficiale in modo più attendibile e che consentono inoltre di rivelare l'esistenza di micropori. Per la loro illustrazione si rimanda alla letteratura specializzata [46, 53, 54].

12.2. Misure di porosità [14, 42, 46, 52].

a) Misure di adsorbimento nel campo di condensazione capillare

Nei pori di transizione, a causa dei fenomeni di capillarità, la condensazione avviene a pressione parziale inferiore alla pressione di saturazione. Più stretto è il poro, minore è la pressione parziale alla quale avviene la condensazione.

Le dimensioni del raggio del poro sono legate alla pressione di condensazione dalla seguente equazione (equazione di KELVIN):

$$(14, II) \quad \ln (P_s/P) = 2 \sigma \bar{v}/rRT;$$

ove: σ = tensione superficiale; P_s = tensione di vapore del gas alla temperatura T ; P = pressione parziale del gas; r = raggio del poro; \bar{v} = volume molare della sostanza adsorbita assunto uguale a quello dello stato liquido.

Dall'isoterma di adsorbimento rilevata fino ad una pressione vicina a quella di saturazione (per le misure di area superficiale era solo necessario effettuare misure a bassa pressione parziale), applicando l'equazione di KELVIN, ed ipotizzando determinate forme di pori, è possibile ricavare il volume di gas adsorbito in funzione del raggio dei pori.

Queste determinazioni possono essere effettuate sia dalle curve di adsorbimento, sia da quelle di deadsorbimento; generalmente vengono utilizzate queste ultime.

Questo tipo di misure viene effettuato solo nel caso di solidi i cui pori hanno un raggio $r < 500 \text{ \AA}$. Gli errori che si commettono sono essenzialmente dovuti alla scelta assunta per il modello della forma dei pori e alla non esistenza di condizioni di equilibrio, in particolare quando viene utilizzata la curva di deadsorbimento nel caso di pori a collo di bottiglia.

b) Misure di penetrazione di mercurio

La determinazione della porosità è effettuata introducendo nei pori del mercurio sotto pressione. Dalla curva sperimentale che lega la quantità di mer-

curio penetrato alla pressione del mercurio stesso, con l'ausilio dell'equazione di KELVIN, che lega il raggio dei pori con la pressione necessaria per far penetrare il mercurio, è possibile ottenere la curva di distribuzione delle dimensioni dei pori.

Le misure di porosità con il metodo a penetrazione di mercurio sono generalmente applicate per pori aventi $r > 500 \text{ \AA}$, sia perchè per pori più piccoli si dovrebbero raggiungere pressioni elevate di mercurio, con conseguenti difficoltà tecnologiche, sia perchè ad alte pressioni si rischia di distruggere i pori più piccoli.

B) CATALIZZATORI ACIDI O BASICI

1. Tipi di catalizzatori.

I catalizzatori acidi, che sono omogenei od eterogenei, a seconda dei casi, trovano applicazioni in diverse reazioni quali le reazioni di *cracking*, di isomerizzazione, di dimerizzazione, di polimerizzazione, di alchilazione e di idroclorurazione di idrocarburi, le reazioni di disidratazione di alcoli e le reazioni di esterificazione.

I catalizzatori basici vengono utilizzati ad esempio in reazioni di isomerizzazione e dimerizzazione di olefine, per polimerizzazione di diolefine e per reazioni di etinilazione.

I catalizzatori di questo tipo maggiormente utilizzati in pratica sono i seguenti [7, 53-57]:

a) *Catalizzatori di tipo acido*

- acidi minerali, quali H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF;
- acidi complessi, quale ad es. $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$, $\text{AlCl}_3\text{-CH}_3\text{Cl}$, $\text{SbF}_5\text{-HF}$, $\text{BF}_3\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; non tutti questi complessi sono dissociati, ma reagiscono con talune olefine dando luogo a cationi. Ad esempio il complesso $\text{BF}_3\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ non è dissociato in $[\text{BF}_3\text{OC}_2\text{H}_5]^- [\text{C}_2\text{H}_5]^+$, ma reagisce come se lo fosse;
- cloruri che presentano proprietà acide, quale ZnCl_2 ;
- ossidi e ossidi misti isolanti, quali Al_2O_3 (attivato con aggiunte di alogenuri) e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ad es. al 10-25% di Al_2O_3);
- zeoliti decationate o scambiate con cationi non monovalenti.

b) *Catalizzatori di tipo basico:*

- basi quali KOH, NaOH e ammine, fosfine;
- potassio amide, composti organometallici;
- Li o Na supportati o meno su Al_2O_3 .

2. Intermedi di reazione

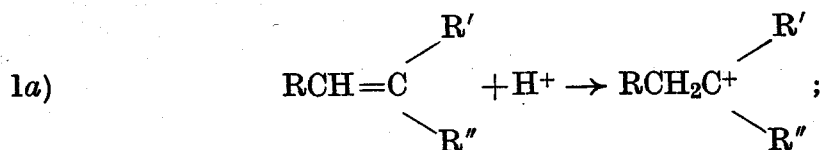
Nei processi che utilizzano questi catalizzatori l'attività catalitica e la natura dei prodotti ottenuti sono dovuti alla formazione di ioni quali intermedi di reazione.

Per quanto riguarda il meccanismo di formazione di questi ioni ed il tipo di legame che li unisce al catalizzatore, sono state avanzate diverse ipotesi, non sempre in accordo tra di loro. Alcuni esempi di meccanismi proposti per reazioni di tipo cationico di rilevante interesse industriale vengono riportati qui di seguito.

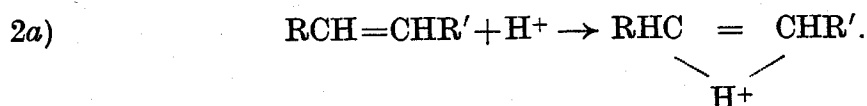
2.1. *Formazione di ioni carbenio da olefine*

Sulla formazione di ioni carbenio a partire da olefine, le ipotesi maggiormente accettate sono le seguenti:

1° reazione di un acido di BRÖNSTED (un protone) — meccanismo 1a) — con un atomo di carbonio adiacente al doppio legame [58]:



2° reazione di un acido di BRÖNSTED con lo stesso doppio legame — meccanismo 2a) — e formazione di complessi π [59]:



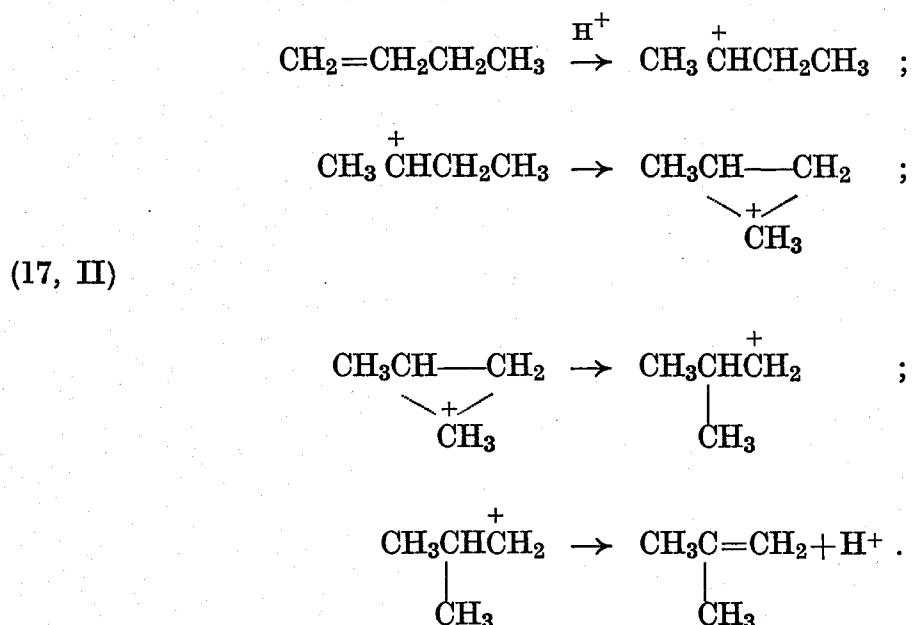
2.2. *Formazione di ioni carbenio da paraffine*

Per la formazione di ioni carbenio a partire dalla paraffine sono stati proposti due tipi di meccanismi:

nello ione (I) la rottura del legame carbonio-carbonio avviene in posizione β rispetto all'atomo di carbonio sul quale è localizzata la carica. Tale scissione dà luogo ad una molecola di propilene ed allo ione carbenio (II). Quest'ultimo isomerizza nello ione (III), più stabile del precedente, poichè la carica è localizzata su un atomo di carbonio più sostituito.

La scissione dello ione (III) fornisce a sua volta un'altra molecola di propilene e così via.

Per le reazioni di isomerizzazione è stato proposto il meccanismo seguente [9]:



Nel capitolo sulle polimerizzazioni vengono riportati altri esempi di attivazione di reazioni di tipo cationico e di tipo anionico.

3. Esempi di reazioni di interesse industriale

Alcune tipiche reazioni acido-base sono riportate nella tab. (9, II), ove sono indicate alcune condizioni operative e taluni veleni dei catalizzatori; quelle ricordate qui di seguito sono le più importanti dal punto di vista industriale.

Tabella (9, II) - Reazioni e catalizzatori acido-base.

Tipo di reazione	Catalizzatori	Esempi	Condizioni operative T (°C); P (atm)	Osservazioni
Cracking	Allumino-silicati sintetici-cristallini (zeoliti A, X, Y contenenti cationi di terre rare)	produzione di benzine	T = 400 ÷ 550° P = 2 ÷ 4	cat. commerciali eterogenei; veleni: basi azotate, Fe, V, Ni, C
	Allumino-silicati naturali		ibid.	ibid.
	Allumino-silicati amorfi (contenenti 10-45% Al ₂ O ₃ e MgO)		ibid.	ibid.
Alchilazione aromatici	AlCl ₃ + HCl	etilbenzene da etilene e benzene; dodecilbenzene da docene e benzene;	T = 80 ÷ 95° T = 55 ÷ 60°	cat. commerciale; omogeneo; veleni: basi azotate, acqua
	BF ₃ supportato	etilbenzene da etilene e benzene	T = 150 ÷ 250° P = 30 ÷ 50	cat. commerciale eterogeneo; veleni: ibid.
	Zeoliti	ibid.	T = 300 ÷ 350°	ibid.
	H ₃ PO ₄ su silice	cumene da propilene e benzene	T = 180 ÷ 225° P = 25 ÷ 70	cat. commerciali; eterogenei; veleni: composti basici
	H ₂ SO ₄	dodecilbenzene, da docene e benzene e cumene da propilene e benzene;	T = 10 ÷ 30°	ibid.
	HF	dodecilbenzene da dodecene e benzene	T = 10°	ibid.

Tipo di reazione	Catalizzatori	Esempi	Condizioni operative T (°C); P (atm)	Osservazioni
Alchilazione isoparaffine	H ₂ SO ₄ 98%	Isottano da isobutano + buteni; isobutano + propilene o penteni	T = 10° ibid.	cat. commerciale; veleni: acqua, butadiene, ammoniaca
	HF	ibid.	T = 20 ÷ 35°	ibid.
	BF ₃ + HF AlCl ₃ + HCl	isobutano + etilene	T = -80 ÷ 50°	
Alchilazione fenoli	BF ₃ , zeoliti SiO ₂ -Al ₂ O ₃	fenolo + dodecene o diisobutilene	T = 40 ÷ 60°	cat. commerciali; veleni: acqua, basi azotate
Transalchilazione aromati- ci	BF ₃ + HF	toluene → benzene + xileni ecc.	T = 20 ÷ 60°	veleni: acqua, basi
	HF Al ₂ O ₃ -SiO ₂		T = 100° T = 250°	ibid. ibid.
Alchilazione alchilaromatici sulla catena laterale	Na o Li-organici Na su allumina	<i>n</i> -propilbenzene da etilene e toluene	T = 150 ÷ 200° P = 1 ÷ 10	veleni: acqua, acidi
Isomerizzazione <i>n</i> -paraffine e cicloparaffine	AlCl ₃ + HCl	isom. butano isom. esano	T = 90 ÷ 150° P = 15 ÷ 25 T = 90 ÷ 120° P = 15 ÷ 55	cat. commerciale; omogeneo o eterogeneo; si forma H ₂ ; veleni: acqua, olefine, aromatici
	SbCl ₃ + AlCl ₃ + HCl	isom. butano	T = 80 ÷ 90° P = 20	cat. commerciale; omogeneo
	BF ₃ + HF	isom. <i>n</i> -butano, <i>n</i> -pentano, <i>n</i> -eptano, polimetilbenzeni	T = 20 ÷ 120	la T di reazione dipende dalla paraffine da isomerizzare.
	H ₂ SO ₄ 95-98% acidi derivati	isom. paraffine con C terziario	T = 25 ÷ 100°	ibid.

Tipo di reazione	Catalizzatori	Esempi	Condizioni operative T (°C); P (atm)	Osservazioni
Isomerizzazione scheletrale di olefine	Al ₂ O ₃ ; Al ₂ (SO ₄) ₃ ; P ₂ O ₅ su silica gel ZnCl ₂ su pomice		T = 200 ÷ 350° T = 250 ÷ 375°	la T di reazione dipende dall'olefina; formazione di polimeri ibid.
Isomerizzazione di doppi legami olefinici	Al ₂ O ₃ + Na o Li H ₂ SO ₄ 60% , SiO ₂ , silico-aluminati idruri di Ca o di Ba potassio ammidure in NH ₃ liquida t-butilato di K in dimetilsolfossido.		T = 0 ÷ 50° T < 80° T = 20 ÷ 50° T = 150 ÷ 475° T = 25° T = 50 ÷ 100°	veleni: acqua formazione di polimeri la T di reazione dipende dall'olefina veleni: acqua veleni: acqua veleni: acqua
Isomerizzazione alchilomatici	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ AlBr ₃ -HBr zeoliti Y deca- tionate o sostituite con ioni multivalenti	isom. xileni isom. xileni	T = 350 ÷ 900° P = 10 ÷ 30 T ≈ 20°	si opera in presenza di H ₂ ; rapida perdita di attività. Veleni: vedi cat. di <i>cracking</i>
Isomerizzazione ossido di propilene ad alcool allibico	fosfato di litio		T = 230 ÷ 270°	

Tipo di reazione	Catalizzatori	Esempi	Condizioni operative T (°C); P (atm)	Osservazioni
Idratazioni olefine	H ₃ PO ₄ 85% o fosfati acidi su SiO ₂ o su kieselguhr	alcool etilico da etilene	T = 300° P = 65 ÷ 70	cat. commerciali
		alcool isopropilico da propilene	T = 180 ÷ 260° P = 25 ÷ 65	
	resina cationica	alcool isopropilico da propilene	T = 130 ÷ 150° P = 60 ÷ 100	reazione non catalitica; processo commerciale
	H ₂ SO ₄ 90-98%	alcool etilico da etilene	T = 50 ÷ 85° P = 10 ÷ 30°	
	H ₂ SO ₄ 85%	alcool isopropilico da propilene	T = 25°	ibid.
Idratazione	Hg ⁺⁺ (+ Fe ⁺⁺)	acetaldeide da acetilene	T = 90°	
Disidratazione di alcoli	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	etilene da alcool etilico e propilene da alcool isopropilico	T = 250 ÷ 350°	da alcoli primari, a temperature inferiori, si ottiene anche etere
	γ-Al ₂ O ₃ modif. con Na			
Esterificazioni	H ⁺ (H ₂ SO ₄ e altri acidi forti)		T = 80 ÷ 100°	processi commerciali
	BF ₃ TiO ₂ resine cation.		T = 280 ÷ 320°	
Transesterificazioni	Sb ₂ O ₅ -ZnO o (CH ₃ COO) ₂ Ca composti Sn-organici	polietilentereftalato da dimetiltereftalato e glicol etilenico	T = 190 ÷ 200°	

Tipo di reazione	Catalizzatori	Esempi	Condizioni operative T (°C); P (atm)	Osservazioni
Saponificazioni (idrolisi di eteri)	acido alchil- arilsolfonico CaO, MgO ZnO	scissione grassi ibid.	T = 50 ÷ 60° T = 150 ÷ 180° P = 5 ÷ 10	cat. commerciale (processo Twit- chell)
Vinilazioni	acetato di Zn su C attivo	acetato di vini- nile da acetile- ne e acido acetico	T = 170 ÷ 225°	cat. commerciale
	K, Na, KOH	vinileteri da acetilene e alcoli	T = 120 ÷ 160° P = 1 ÷ 20	
Etilazione	acetiluro di rame	butindiole da acetilene e formaldeide	T = 100 ÷ 120° P = 4 ÷ 5	
	KOH	metilbutinolo da acetilene e acetone in NH ₃ liquida	T = 10 ÷ 40° P = 20	
Idroclorura- zione	AlCl ₃ ; SbCl ₃	cloruro di etile e di propile da HCl e olefina	T = 35-40° (con AlCl ₃)	cat. commerciale
	HgCl ₂ su C attivo	cloruro di vinile da C ₂ H ₂ e HCl	T = 160 ÷ 250°	cat. commerciale
Deidrocloru- razione	BaCl ₂ su C attivo	tricloroetilene da tetracloro- etano	T ≈ 400°	cat. commerciale
Sintesi di Koch	H ₂ SO ₄	acidi da olefi- ne CO e H ₂ O;	T = 0 ÷ 50° P = 20 ÷ 100	
	BF ₃ + H ₂ O	acido pivalico da isobutilene e H ₂ O		

Tipo di reazione	Catalizzatori	Esempi	Condizioni operative T (°C); P (atm)	Osservazioni veleni
Amminazione di alcoli	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	ammine da alcoli e NH ₃	T = 300 ÷ 400° P = 1 ÷ 5	
Sintesi di nitrili da acidi	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	adiponitrile da acido adipico e NH ₃	T = 330 ÷ 410°	
Dimerizzazione del propilene	HBr	a <i>n</i> -eseni	T = 450°	processo commerciale; veleni: acqua, O ₂
	Al(C ₃ H ₇) ₃	a 2-metilpentene-1	T = 150°	
	K	a 4-metilpentene-1	T = 150° P = 30 ÷ 80	
Oligomerizzazione propilene e buteni	H ₃ PO ₄ su SiO ₂	dodecene da propilene	T = 175 ÷ 235° P = 25 ÷ 80	processo commerciale; veleni: basi organiche, O ₂ , butadiene
	AlCl ₃ + HCl	polibuteni con PM 300-3500	T = 50 ÷ 100°	
	AlBr ₃ + HBr	oligomerizzazione del propilene	T = — 80°	

3.1. Reazioni di *cracking* [7, 9, 61-66].

Le reazioni di *cracking* di molecole idrocarburiche (essenzialmente paraffine, olefine, nafteni, aromatici superiori) vengono utilizzate per produrre molecole a numero di atomi di carbonio inferiore a quello del prodotto di partenza, e sono sfruttate nella industria petrolifera, in particolare per la produzione di benzine. Queste reazioni sono endotermiche e sono quindi maggiormente favorite alle temperature più alte. In pratica si conducono a 400 ÷ 550°. Le reazioni di *cracking* sono sempre accompagnate da altre, quali [67]:

— reazioni di isomerizzazione scheletrale o di trasferimento di protoni, che portano alla formazione di idrocarburi a numero di ottano relativamente elevato, e che sono quindi gradite;

— reazioni di polimerizzazione che portano alla formazione di coke di petrolio. Queste reazioni contribuiscono a disattivare il catalizzatore.

Le reazioni di formazione di coke non possono essere evitate ed è tipico dei catalizzatori di *cracking* di dover essere continuamente riattivati (rigenerati) per combustione del coke su di essi depositato.

I catalizzatori classici utilizzati per le reazioni di *cracking* sono quelli a base di silice-allumina amorfa con contenuto di Al_2O_3 dal 15 al 25% e le zeoliti decationate o scambiate con metalli delle terre rare. Questi ultimi catalizzatori sono più attivi, consentono di ottenere maggiori rese in benzina, a scapito della produzione di idrocarburi leggeri, formano meno coke e sono meno sensibili ai veleni; sono oggi largamente utilizzati su scala industriale.

La velocità delle reazioni di *cracking* è più elevata per le olefine che per le paraffine. Tra le paraffine, quelle con maggior numero di atomi di carbonio e quelle ramificate possiedono maggior velocità di *cracking*. Il *cracking* deidrogenante delle cicloparaffine porta essenzialmente ad idrocarburi aromatici ed il *cracking* degli alchilaromatici porta alla loro dealchilazione.

3.2. Reazioni di isomerizzazione di idrocarburi [7, 9, 68, 69]

Le reazioni di isomerizzazione di molecole idrocarburiche: spostamento di doppi legami ed isomerizzazione scheletrale, avvengono con debole variazione di energia libera. È quindi possibile, in generale, ottenere tutti gli isomeri, e la loro distribuzione non varia molto con la temperatura.

I catalizzatori, sia acidi che basici, possono essere omogenei od eterogenei. L'isomerizzazione delle olefine può anche essere catalizzata da complessi di metalli di transizione, in presenza di cocatalizzatori [70, 71].

a) Catalizzatori acidi

L'isomerizzazione dei doppi legami delle diolefine, con catalizzatori acidi omogenei, avviene in condizioni molto più blande di quelle richieste per le reazioni di isomerizzazione scheletrale.

Per l'isomerizzazione dei doppi legami è possibile utilizzare acido solforico al 60%, a temperature inferiori a 80 °C, o $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$, o acido fosforico all'80%. La percentuale di isomeri ottenuti è quella corrispondente all'equilibrio termodinamico, alla temperatura considerata.

Per reazioni di isomerizzazione scheletrale è necessario operare con acidi più concentrati, o più forti; nel caso delle paraffine aventi atomi di carbonio terziari, ossia relativamente basiche, è attivo l'acido solforico al 98%. Per l'isomerizzazione scheletrale di paraffine lineari si utilizza $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$ o $\text{BF}_3\text{-HF}$.

I catalizzatori acidi eterogenei presentano attività in reazioni di isomerizzazione a temperature più elevate di quelle richieste per i catalizzatori acidi omogenei.

Con i catalizzatori eterogenei l'isomerizzazione delle olefine porta essenzialmente a isomeri con rapporti *cis/trans* superiori al valore di equilibrio.

La reazione di isomerizzazione scheletrale avviene a temperature superiori a quelle riportate per l'isomerizzazione di doppi legami. Al_2O_3 isomerizza scheletralmente le olefine a temperature superiori ai 250 °C, mentre non isomerizza le paraffine.

b) *Catalizzatori basici*

I catalizzatori basici sia omogenei che eterogenei, utilizzati per l'isomerizzazione dei doppi legami, sono più selettivi dei catalizzatori acidi, in quanto non danno isomerizzazione scheletrale; il rapporto degli isomeri *cis/trans* ottenuti è generalmente superiore al valore corrispondente all'equilibrio.

I catalizzatori basici eterogenei sono attivi a temperature superiori ai 150 °C, mentre quelli omogenei sono attivi anche a temperature ambiente.

3.3. *Reazioni di alchilazione* [7, 9, 72-76]

Le reazioni di alchilazione di idrocarburi aromatici e di isoparaffine con olefine sono molto esotermiche e vengono condotte a temperatura relativamente basse (ad es. < 100 °C); nei processi che operano in fase liquida, e a temperature superiori (150-250 °C) in quelli operanti in fase vapore.

Il catalizzatore generalmente utilizzato per l'alchilazione del benzene con diversi tipi di olefine (etilene, propilene, dodecene) è l' AlCl_3 impiegato con un cocatalizzatore (ad es. HCl). Per alchilare l'isobutano con butene si utilizza H_2SO_4 al 98%, o HF .

I catalizzatori basici, sia omogenei che eterogenei, presentano peculiari selettività, poichè alchilano solo le catene laterali degli idrocarburi alchil-aromatici (in corrispondenza dell'idrogeno benzilico).

Le reazioni di alchilazione possono essere catalizzate anche da catalizzatori eterogenei (H_3PO_4 su silice, silice-allumina, zeoliti, BF_3 supportato). I processi più moderni per la preparazione dell'etilbenzene operano in fase vapore con catalizzatori a base di zeoliti.

3.4. *Reazioni di idratazione e di disidratazione* [77, 78]

Queste reazioni vengono generalmente utilizzate per trasformare rispettivamente olefine in alcoli ed alcoli in olefine o diolefine. Un'altra reazione di idratazione di interesse industriale è quella per l'ottenimento dell'acetaldeide per addizione dell'acqua sull'acetilene, anche se oggi i processi più importanti per la preparazione dell'acetaldeide si basano sull'ossidazione dell'etilene. Per queste reazioni vengono utilizzati catalizzatori sia omogenei che eterogenei. Questi ultimi sono meno attivi dei primi, ma sono più selettivi, in quanto danno luogo a poche reazioni secondarie acido-base.

Per la reazione di idratazione dell'etilene ad alcool etilico si utilizza gene-

ralmente H_3PO_4 supportato ad esempio su celite o su SiO_2 . La reazione è condotta a $200 \div 300$ °C e sotto pressione.

La reazione di idratazione del propilene e delle olefine superiori è generalmente condotta in presenza di H_2SO_4 diluito, a temperature inferiori a 100 °C, ma in questi casi non si può parlare di processo catalitico vero e proprio, poichè alla fine della reazione si ottiene un acido più diluito di quello di partenza.

Le reazioni di disidratazione degli alcoli sono generalmente condotte ad una temperatura di $200 \div 350$ ° su allumina più o meno modificata con sodio, che è introdotto allo scopo di ridurre le reazioni di isomerizzazione di doppi legami, nel caso delle olefine superiori. Una reazione di questo tipo, di interesse industriale, è la disidratazione del metilbutenolo a isoprene.

La reazione di idratazione dell'acetilene si conduce a circa 90 °C in presenza di ioni mercurici (introdotti come solfato di mercurio) come catalizzatore.

3.5. Reazioni di esterificazione, transesterificazione e saponificazione [7, 79]

Le reazioni di esterificazione tra alcoli e acidi sono catalizzate da acidi. Per una reazione condotta in assenza di un acido forte, l'acido organico che prende parte alla reazione fungerà anche da catalizzatore. In pratica, si opera in presenza di acidi forti (ad es. H_2SO_4), che aumentano la velocità di reazione.

Una importante reazione di transesterificazione è quella sfruttata per la preparazione del terilene (polietilentereftalato), a partire da dimetil tereftalato e glicol etilico. Questa reazione è catalizzata da Sb_2O_5 e acetato di calcio.

Oltre a quelli sopra citati, sono noti altri catalizzatori per le reazioni considerate.

Le reazioni di saponificazione (ad es. scissione dei grassi) possono essere condotte in diversi modi. Un processo catalitico opera in presenza di ossido di calcio.

Un'altra reazione da ricordare per la sua importanza industriale è la sintesi dell'acetato di vinile per addizione dell'acido acetico sull'acetilene. Questa reazione è catalizzata da acetato di zinco supportato ed è condotta in fase vapore.

3.6. Reazione di idroclorurazione [7, 79]

Le reazioni di idroclorurazione di idrocarburi insaturi (vedi tab. (9, II)) sono esotermiche e sono termodinamicamente favorite fino a circa 250 °C.

I catalizzatori più noti utilizzati per queste reazioni sono cloruri del secondo e del terzo gruppo (BaCl_2 , ZnCl_2 , AlCl_3 e nel caso dell'idroclorurazione dell'acetilene, per la preparazione del cloruro di vinile, HgCl_2 supportato).

I catalizzatori omogenei vengono impiegati a temperature inferiori (< 100 °C) a quelle richieste per i catalizzatori eterogenei.

Nel caso dell' AlCl_3 , l'attività catalitica è stata attribuita all'acidità di LEWIS posseduta da questo cloruro, acidità che facilita la polarizzazione del legame H-Cl, o dei legami C-Cl.

3.7. Reazioni di dimerizzazione, oligomerizzazione e polimerizzazione di idrocarburi insaturi [7, 9]; reazioni di policondensazione

Diversi monomeri idrocarburici insaturi possono essere polimerizzati con catalizzatori o di tipo acido o di tipo basico, o con entrambi, a seconda del tipo di reattività dell'idrocarburo stesso. In generale, il grado di polimerizzazione diminuisce all'aumentare della temperatura e, a temperatura sufficientemente elevate, si possono ottenere solo dimeri, trimeri, tetrameri, oligomeri.

A bassa temperatura (anche $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a seconda del monomero) vengono utilizzati catalizzatori omogenei, mentre ad alta temperatura (ad es. $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) si utilizzano generalmente catalizzatori eterogenei. Ad es., il propilene è polimerizzato a bassa temperatura ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) con $\text{AlBr}_3\text{-HBr}$ ad oligomeri, mentre operando a temperature più alte ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$) in presenza di H_3PO_4 supportato, si ottengono prevalentemente trimeri e tetrameri (che vengono utilizzati per la produzione di detersivi non biodegradabili).

Le reazioni di polimerizzazione di monomeri insaturi e di monomeri non idrocarburici, nonché le reazioni di policondensazione effettuate con catalizzatori di tipo acido o basico, verranno meglio illustrate nel capitolo IV.

Reazioni di oligomerizzazione, dimerizzazione e codimerizzazione sono catalizzate anche da sistemi contenenti composti o complessi metallorganici (v. cap. E.3).

3.8. Reazioni catalizzate da basi

Fra le reazioni catalizzate da basi si possono ricordare, oltre a quelle di polimerizzazione sopra menzionate, la condensazione aldolica e le reazioni di addizione di formaldeide o di acetone sul legame C-H dell'acetilene (reazioni di etinilazione) e la sintesi di vinileteri da alcoli e acetilene (vedi tab. 9, II).

4. Caratteristiche e criteri di selezione di catalizzatori acidi

In questo paragrafo verranno considerati in particolare i catalizzatori acidi eterogenei, dato il loro maggior interesse industriale, e verranno fatte alcune considerazioni su taluni catalizzatori omogenei.

4.1. Catalizzatori eterogenei

I catalizzatori eterogenei di tipo acido, più importanti dal punto di vista industriale, sono quelli a base di allumina o di silice-allumina e le zeoliti.

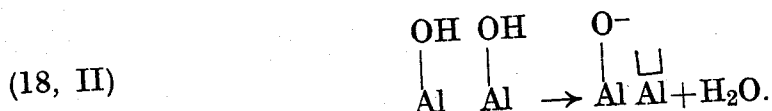
Le analogie tra i tipi di prodotti ottenuti in talune reazioni con catalizzatori sicuramente acidi e rispettivamente con catalizzatori eterogenei a base di Al_2O_3 e di $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, fanno ritenere che l'attività di questi ultimi è dovuta a peculiari proprietà acide della loro superficie. L'acidità della superficie di questi ca-

talizzatori eterogenei è stata peraltro ampiamente dimostrata con diversi metodi chimico fisici [80].

Vi sono tuttavia ancora molte controversie sul tipo di acidità dei centri acidi attivi di questi catalizzatori, ossia se trattasi di centri acidi di BRÖNSTED o di LEWIS.

a) *Catalizzatori a base di allumina*

Proprietà acide — L'acidità superficiale di Al_2O_3 pura preparata con diversi metodi (mediante idrolisi di isopropilato di alluminio, o per precipitazione di nitrato di alluminio, seguita da calcinazione a temperatura superiore a 450°C) è stata confermata con diversi tipi di misure, da diversi autori [52, 80], che sono giunti alla conclusione che tale acidità è da attribuirsi alla presenza di centri acidi secondo LEWIS. Si può inoltre ritenere che questi centri si formino sulle vacanze di ossigeno (\square) prodottesi nella reazione di disidratazione della superficie, secondo il seguente meccanismo:



L'acidità globale dell'allumina non varia molto al variare del metodo di preparazione, mentre varia la forza dei centri acidi. Per esempio, la $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta la stessa acidità della $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ma possiede una maggior quantità di centri acidi forti.

L'acidità dell'allumina è depressa dall'acqua e dalla presenza di metalli alcalini. Gli ioni alogeni aumentano sia l'acidità, sia la forza dei centri acidi e rendono sensibile l'acidità alla presenza di H_2O . Questi ioni introducono acidità di BRÖNSTED.

Correlazione fra acidità e attività catalitica — L'effetto inibitore dei metalli alcalini sull'attività dell'allumina è stato messo in evidenza da molti autori. L'attivazione ad alta temperatura è necessaria sia per avere attività catalitica, sia per avere reazione con gli indicatori acido-base. Questi risultati permettono di dedurre correlazioni qualitative fra l'acidità e l'attività catalitica di Al_2O_3 [53].

Secondo taluni autori [81, 82] che hanno studiato reazioni di isomerizzazione e di disidratazione, queste correlazioni esistono purchè siano riferite a catalizzatori preparati con le stesse modalità. Questa particolarità è stata attribuita al fatto che l'attività catalitica è legata più alla distribuzione della forza acida che all'acidità in sè, misurata con i normali indicatori. È noto che la distribuzione della forza dei centri acidi varia con il metodo di preparazione. Gli stessi autori hanno constatato ad esempio che l'allumina preparata per decomposizione di isopropilato di alluminio, che contiene centri acidi forti, isomerizza scheletralmente il 3,3-dimetilbutene-1 e il cicloesene ed è attiva nella reazione

di disidratazione del *n*-butanolo. L'allumina preparata dalla decomposizione dell'alluminato sodico, che contiene atomi di sodio che bloccano i centri acidi forti, è ancora attiva per la reazione di disidratazione del *n*-butanolo, o per la isomerizzazione del doppio legame del 3,3-dimetilbutene-1, ma non lo è più per la isomerizzazione scheletrale del 3,3-dimetilbutene-1 e per la isomerizzazione del cicloesene. L'introduzione di ioni alcalini nell'allumina è quindi un utile mezzo per variarne la selettività e l'attività.

Un'altra via per modificare l'attività dell'allumina consiste nell'introdurvi ioni alogeno (ad es. F⁻). Infatti, l'aggiunta di questi ioni modifica notevolmente le proprietà catalitiche dell'allumina, avvicinandole a quelle dei catalizzatori a base di silice-allumina [83]. Il ruolo degli ioni fluoro è quello di introdurre nell'allumina dell'acidità protonica, che sarebbe responsabile delle sue proprietà catalitiche nelle reazioni di *cracking*.

Una ipotesi più recente [84] sulla natura dell'attività catalitica dell'Al₂O₃ è quella secondo cui i centri attivi in talune reazioni sono delle coppie di ioni aventi rispettivamente proprietà acide e basiche.

b) *Catalizzatori a base di silice-allumina*

Proprietà acide — Misure di acidità hanno ampiamente mostrato che i catalizzatori a base di silice-allumina, attivati ad alta temperatura, presentano acidità superficiale superiore a quella dei due singoli ossidi presi separatamente e paragonabile a quella degli acidi forti [53, 60, 61, 84, 85]. Questa acidità è stata attribuita a centri sia di tipo BRÖNSTED, che di tipo LEWIS [53, 61, 62, 87].

L'acidità di tipo BRÖNSTED aumenta all'aumentare del contenuto di SiO₂ e quella di tipo LEWIS all'aumentare del contenuto in Al₂O₃.

A differenza di quanto riportato per i catalizzatori a base di sola allumina, in quelli a base di silice-allumina le percentuali dei due tipi di acidità non sembrano variare molto con il metodo di preparazione del catalizzatore. L'acidità totale delle silice-allumine è poco influenzata dalla presenza di acqua, mentre molto probabilmente è influenzato il rapporto tra i due tipi di acidità.

L'acidità di tipo LEWIS delle silice-allumine è stata attribuita alle vacanze anioniche localizzate sull'allumina, che si formano nella attivazione ad alta temperatura; l'acidità di tipo BRÖNSTED è stata attribuita da alcuni autori alla idratazione dei centri acidi di LEWIS e da altri agli ossidrili legati al silicio [87].

Correlazioni tra acidità e attività catalitica [53, 62] — È verosimile che in questi catalizzatori o l'uno o l'altro dei tipi di centri acidi (di tipo LEWIS o di tipo BRÖNSTED) sia attivo, a secondo del tipo di reazione. È opinione di alcuni autori che i centri di tipo BRÖNSTED siano attivi per le reazioni di alchilazione, di polimerizzazione e di *cracking*, mentre i centri di tipo LEWIS sarebbero attivi nella formazione di ioni-radicali [88].

Malgrado i numerosi dati riportati nella letteratura, risulta tuttora diffi-

coltoso stabilire per questi catalizzatori delle correlazioni quantitative attendibili tra attività nelle diverse reazioni e tipo di acidità. Una delle cause di tale difficoltà è anche dovuta al fatto che i diversi tipi di centri acidi si possono trasformare gli uni negli altri, sia durante le stesse misure di acidità che nel corso della reazione.

In ogni caso, i fattori più significativi sui quali intervenire per modificare l'attività dei catalizzatori a base di silice-allumina sono il rapporto Si/Al, la temperatura di attivazione e la presenza di acqua.

c) Zeoliti [66, 89-93]

Struttura — Le zeoliti sono silico-allumine o silico-alluminati cristallini, aventi una struttura porosa geometricamente regolare. La loro struttura è un insieme di tetraedri costituiti da gruppi SiO_4 e AlO_4 . In questi composti una carica negativa è localizzata sui gruppi AlO_4 ; questa carica è neutralizzata da un catione (H^+ , Na^+ , K^+ , ecc.).

Fra le diverse zeoliti, sia naturali che sintetiche, quelle che per la loro stabilità e per le dimensioni dei canali (7-15 Å) posseggono attività catalitica interessanti sono le faujasiti X e Y e le mordeniti.

La struttura delle faujasiti è riportata in fig. (6, II), dove si possono notare le aperture delle celle con dimensioni sui 9 Å e le posizioni proposte per i cationi.

Le faujasiti di tipo X e Y hanno strutture tra loro molto simili e differiscono per il rapporto Si/Al, che è uguale a 1 per le X e compreso fra 1 e 3 per le Y.

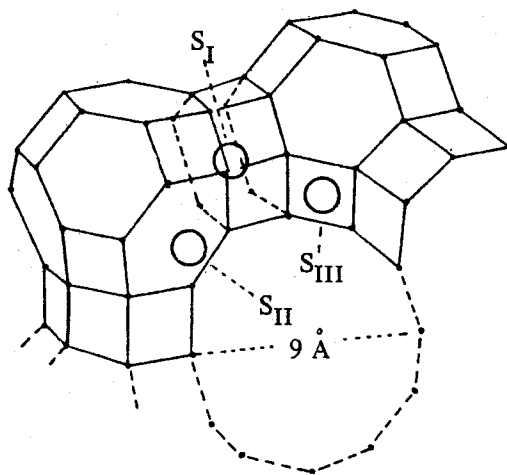


Fig. (6, II) - Struttura della faujasite.

Correlazioni tra attività catalitica ed acidità — L'attività catalitica delle faujasiti X e Y è influenzata da diversi fattori. Tra questi si possono ricordare:

— il tipo e la quantità di catione scambiato; la sua carica e le sue dimensioni. Le zeoliti aventi le migliori proprietà catalitiche sono quelle decationate e quelle scambiate con cationi non monovalenti;

- il rapporto Si/Al;
- la temperatura di attivazione che condiziona le reazioni di disidratazione e di deossidrilazione delle zeoliti;
- la presenza di acqua e di basi nel mezzo di reazione.

L'acidità delle zeoliti è stata confermata mediante misure di adsorbimento di basi. Sono stati trovati valori diversi a seconda del catione scambiato e della temperatura di pretrattamento della zeolite [94, 95].

Sulla base di diverse indagini, l'acidità delle zeoliti è stata attribuita a centri acidi sia di tipo BRÖNSTED, che di tipo LEWIS [94, 96]. Neppure per questi catalizzatori si possono stabilire correlazioni tra acidità e attività, prescindendo dal tipo di reazione catalizzata, in quanto esistono nelle zeoliti diversi tipi di centri acidi, specifici per diverse reazioni.

Le reazioni di disidratazione e deossidrilazione della zeolite, che ne influenzano l'acidità, hanno effetti diversi sull'attività catalitica a seconda delle reazioni considerate. Ciò spiega le controversie esistenti anche per le zeoliti, per quanto concerne il tipo di acidità responsabile della loro attività catalitica.

Per giustificare l'attività catalitica delle zeoliti in reazioni acido-base è stata proposta una terza ipotesi, oltre alle due proposte per le silici-allumine amorfe, secondo la quale il campo elettrostatico creato dai cationi presenti nella zeolite polarizzerebbe i legami carbonio-idrogeno, con conseguente formazione degli ioni carbonio [97]. Si giustificherebbe così l'effetto promotore riscontrato nelle zeoliti scambiate con ioni aventi la stessa carica ma dimensioni diverse.

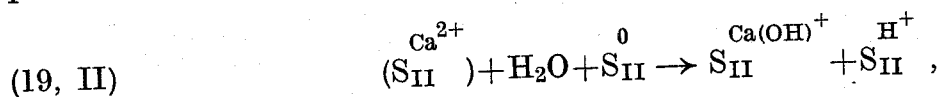
Secondo altri autori [98], la teoria del campo elettrostatico non spiega l'effetto promotore dell'acqua riscontrato in molte reazioni e la diminuzione di attività delle zeoliti all'aumentare del loro contenuto in Al. In base all'ipotesi sull'effetto del campo elettrostatico, l'aumento del contenuto in Al dovrebbe invece aumentare il numero di cationi presenti nelle zeoliti e quindi aumentare il numero di centri attivi, e pertanto l'attività.

Secondo gli stessi autori, i centri attivi nelle zeoliti sono della stessa natura di quelli presenti nei catalizzatori a base di silice-allumina amorfa, in accordo con il fatto che le energie di attivazione e la natura dei prodotti ottenuti sono gli stessi per entrambi i tipi di catalizzatori. Secondo questi autori, i centri acidi responsabili dell'attività delle zeoliti nelle reazioni di *cracking* sono di tipo BRÖNSTED e sono localizzati al centro delle facce esagonali della fig. (6, II) (posizione S_{II}^0) non occupate da cationi.

Il numero di queste posizioni non occupate da cationi, responsabili dell'attività catalitica, dipende dalla concentrazione e dal tipo di catione. Per i suddetti autori, questa ipotesi giustifica il fatto che le zeoliti contenenti cationi alcalini, che hanno tutte le posizioni S_{II} occupate, sono poco attive, o non lo sono affatto in reazioni acido-base, mentre le zeoliti scambiate con metalli delle

terre rare che, essendo trivalenti, sono presenti in minor quantità e quindi lasciano liberi più centri attivi S_{II} , presentano una elevata attività.

Questa ipotesi spiega inoltre l'effetto promotore dell'acqua, che introduce protoni nelle posizioni S_{II} secondo la reazione:



nonchè l'effetto promotore connesso all'aumento del rapporto Si/Al.

Gli stessi autori non escludono tuttavia la presenza di centri BRÖNSTED legati ai cationi, centri che possono presentare attività catalitica anche se inferiore a quella dei centri localizzati in posizione S_{II} libere da cationi.

Anche per altri autori [99] i centri acidi di tipo BRÖNSTED sono i centri attivi per le reazioni di *cracking*, il ruolo dei cationi essendo quello di stabilizzare i gruppi ossidrili.

Altre ricerche condotte sulla polimerizzazione del propilene e dell'etilene e sulla isomerizzazione del *n*-butene-1, hanno mostrato che l'attività catalitica nelle reazioni di polimerizzazione è legata ai siti acidi di tipo BRÖNSTED presenti sulla superficie esterna della zeolite, mentre l'attività nella reazione di isomerizzazione è legata ad entrambi i tipi di centri [100].

È stato anche riscontrato uno stretto parallelismo fra segnali EPR attribuiti a centri di tipo LEWIS e attività catalitica in reazioni acido-base [101]

Ricorderemo infine che in base a studi effettuati sull'influenza della disidratazione e della deossidrilazione ad alta temperatura di zeoliti scambiate con metalli di terre rare, su diverse reazioni acido-base, è stato riscontrato che nessuno di questi due fattori influenza l'attività delle zeoliti nelle reazioni di alchilazione, mentre, per reazioni di *cracking* e di isomerizzazione, l'attività diminuisce all'aumentare del grado di deossidrilazione della zeolite [102].

Selettività e dimensioni dei pori — Nel paragrafo precedente è stato messo in evidenza che l'attività catalitica delle zeoliti in reazioni acido-base è dovuta a centri attivi siti all'interno di celle aventi « finestre » le cui dimensioni sono comprese tra 7 e 10 Å per le faujasiti X e Y; per altre zeoliti, come le A, queste dimensioni sono inferiori (3-5 Å). È quindi possibile sfruttare i pori di piccole dimensioni e la loro uniformità per portare a contatto con i centri catalitici solo molecole aventi particolari dimensioni. Ciò può consentire di rendere selettive reazioni acido-base, per molecole di determinata struttura. Ad esempio, in esperienze di laboratorio è stato possibile sfruttare le particolari dimensioni di zeoliti A per effettuare il *cracking* di paraffine lineari in presenza di paraffine ramificate che rimanevano inalterate [103]. Con gli stessi catalizzatori, il *n*-butanolo è stato disidratato selettivamente in presenza di isobutanolo, sui 230 °C. Va osservato che l'esistenza dei centri attivi all'interno di pori aventi dimensioni paragonabili a quelle delle molecole dei reagenti può portare ad una rapida disattivazione delle zeoliti, dovuta alla formazione di polimeri.

4.2. Catalizzatori omogenei

In molti casi i criteri di scelta di un catalizzatore acido omogeneo sono semplicemente legati alla forza dell'acido. Nel caso di reazioni a cui prendono parte idrocarburi, data la debole basicità di queste molecole, allo scopo di produrre ioni carbonio — che sono in generale gli intermedi reattivi — è necessario utilizzare acidi forti, o molto forti. La scelta del tipo di acido e della sua forza è legata alla basicità dei reagenti e al tipo di reazione o di prodotti che si vogliono ottenere.

In un paragrafo precedente si è visto ad esempio che per reazioni di isomerizzazione di doppi legami si può utilizzare acido solforico al 60%, mentre per isomerizzazioni scheletrali è necessario utilizzare acido solforico avente concentrazione superiore al 98%.

Per l'idratazione di olefine si utilizza acido solforico a concentrazioni ed a temperature decrescenti andando dall'etilene ai buteni, per evitare la formazione di polimeri, nel caso delle olefine superiori. Infatti, la reattività delle olefine in reazioni di tipo cationico — incluse quelle di polimerizzazione — aumenta andando dall'etilene ai buteni.

Un altro fattore importante è costituito dalla natura dell'acido, se di BRÖNSTED o di LEWIS (catalizzatori FRIEDEL-CRAFTS) (vedi Tab. 9, II).

Altre considerazioni sui catalizzatori (o iniziatori) acidi omogenei verranno riportate nel capitolo sulle reazioni di polimerizzazione.

C) CATALIZZATORI DI OSSIDO-RIDUZIONE

In questo paragrafo vengono considerati i catalizzatori sia omogenei che eterogenei utilizzati nelle reazioni di ossidazione o di riduzione, quali l'idrogenazione, la deidrogenazione, l'idrogenolisi, l'ossidazione, l'ammonossidazione, la clorurazione e l'ossiclorurazione.

I catalizzatori utilizzati per i singoli tipi di reazione possono essere di natura diversa e, in taluni casi (ad es. per diverse idrogenazioni), vanno dai metalli, agli ossidi e ai solfuri di metalli — il più delle volte di transizione — ai complessi di metalli di transizione.

1. Catalizzatori di idrogenazione

1.1. Introduzione

Le reazioni di idrogenazione più importanti da un punto di vista industriale interessano composti olefinici [7, 9, 104-109], acetilenici [7, 9, 107, 108, 110] e aromatici [7, 9, 108, 111, 112], nitrili [7, 108, 110], acidi [7, 79], grassi insaturi [7, 79, 113, 114], aldeidi [7, 79, 108], nitroderivati [7, 79, 108, 115], l'azoto [4, 5, 108, 116-118], l'ossido di carbonio [7, 119-123], e idrocarburi saturi sostituiti o meno (reazioni di idrogenolisi) [7, 9, 108, 124, 125, 127] (v. tab. 10, II).

Queste reazioni sono esotermiche e generalmente favorite.

Tabella (10, II) - Reazioni e catalizzatori di idrogenazione

Tipo di reazione	Catalizzatori	Esempi	Condizioni operative T (°C); P (atm)	Osservazioni
Idrogenazione olefine	Ni su kieselguhr, su ossidi refrattari, su allumina		T = 50 ÷ 150° P = 5 ÷ 10	cat. commerciali; se si trovano con Ni allo stato di ossido, carbonato o idrato, devono essere ridotti prima dell'uso
	Ni Raney (lega Ni-Al)		ibid.	da attivarsi per trattamento con NaOH; veleni: CO, composti solforati, clorurati, As, Pb.
	Pd, Pt, Ru, Rh, su C attivo, Al ₂ O ₃ o CaCO ₃			cat. commerciali; utilizzabili per la idrogenazione di doppi legami di molecole contenenti gruppi che potrebbero avvelenare i cat. al Ni
	ossidi di Co e Mo su Al ₂ O ₃ ossidi di Ni e Mo su Al ₂ O ₃		T = 235 ÷ 340° P = 25 ÷ 35 ibid.	cat. commerciali; resistenti a composti solforati ibid.
Idrogenazione di acetilenici a olefine e di diolefine a monoolefine	Pd su Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ o CaCO ₃ ; NiO su Cr ₂ O ₃ ; CaO-MoO ₃ su Al ₂ O ₃	purificazione di etilene e altre olefine da acetilenici e da butadiene	T = 30 ÷ 200° P = 1 ÷ 35	cat. commerciali. La T e la P di reazione dipendono dal gas da trattare; possono operare in presenza di composti solforati

Tipo di reazione	Catalizzatori	Esempi	Condizioni operative T (°C); P (atm)	Osservazioni
	<p>solfuro di Ni, e solfuri di Ni e Co su Cr₂O₃</p> <p>ossidi di Co e Mo; Co, Mo, e Ni; Ni e Mo, su Al₂O₃, pre-solforati</p>	<p>ibid.</p> <p>idrogen. selettiva butadiene in presenza di buteni</p>	<p>T = 120 ÷ 300°</p> <p>P = 3 ÷ 30</p> <p>T = 250 ÷ 300°</p>	<p>cat. commerciali; operano in presenza di comp. solforati</p> <p>operano in presenza di comp. solforati</p>
Idrogenazione grassi insaturi	<p>Ni su kieselguhr,</p> <p>Ni, Zr su kieselguhr, Ni in stearina</p>	<p>idrogen. selettiva di linoleati a oleati</p> <p>idrogen. totale</p>	<p>T = 180°</p> <p>T = 125°</p> <p>P = 3,5</p>	<p>cat. commerciali; veleni: CO, comp. solforati e alogenati</p>
Idrogenazione acidi ed esteri ad alcoli	<p>CuO-Cr₂O₃ (+ BaO)</p> <p>Ni</p> <p>ZnO-Cr₂O₃</p> <p>ZnO-CuO-Cr₂O₃</p>	<p>idrogen. acidi e esteri alifatici insaturi ai corrispond. alcoli parzialmente insaturi</p> <p>idrogen. acidi saturi ad alcoli</p> <p>idrogen. acidi e esteri insaturi ad alcoli insaturi</p>	<p>T = 150 ÷ 300°</p> <p>P = 100 ÷ 300</p> <p>T = 100°</p> <p>P = 300</p> <p>T = 250 ÷ 400°</p> <p>P = 100 ÷ 300</p>	<p>cat. commerciali; veleni: composti solforati e alogenati, CO</p>
Idrogenazione di aldeidi e chetoni ad alcoli	<p>Co, Ni, supportati</p> <p>CuO-Cr₂O₃ ridotto</p> <p>solfuro di Mo su C</p>	<p>alcoli da aldeidi oxo</p>	<p>T = 25 ÷ 200°</p> <p>P = 3 ÷ 200</p> <p>T = 20 ÷ 200°</p> <p>P = 50 ÷ 200</p> <p>T = 200 ÷ 300°</p> <p>P = 200 ÷ 300</p>	<p>cat. commerciali</p> <p>cat. commerciali veleni: comp. solforati e alogenati</p>

Tipo di reazione	Catalizzatori	Esempi	Condizioni operative T (°C); P (atm)	Osservazioni
Idrogenazione di ammidi ad ammine	CuO-Cr ₂ O ₃			cat. commerciali; veleni: comp. solforati e alog.
Idrogenazione aromatici	Ni o Pt, supportati; Ni Raney	cicloesano da benzene; tetralina e decalina da naftal.	T = 65 ÷ 250° P = 5 ÷ 35	cat. commerciali; veleni: composti solforati e alog.
	Ossidi di Co Mo su Al ₂ O ₃ presolforati	idrogen. naftalina	T = 225 ÷ 300° P = 30 ÷ 50	cat. commerciali, operano in presenza di comp. solforati
Idrogenazione di nitroaromatici ad amminoaromatici	Cu, Cu Raney CuCO ₃ su SiO ₂ (il cat. deve essere ridotto)	anilina da nitrobenzene; <i>m</i> -toluendiammina da <i>m</i> -dinitrotoluene	T = 50 ÷ 200° P = 1 ÷ 5	cat. commerciali; non idrogenano l'anello
	Pd	ibid.	T ≈ 20°	
Idrogenazione fenolo a cicloesanolo	Ni, Ni Raney		T = 150 ÷ 250° P = 10 ÷ 200	cat. commerciali; veleni: comp. solforati
Idrogenazione nitrili a ammine	Co, Co Raney	ammine primarie, esametilendiammina da adiponitrile	T = 100 ÷ 150° P = 20 ÷ 100	cat. commerciali; per ottenere ammine primarie si opera in presenza di NH ₃ ; veleni: comp. solforati
	Ni, Ni Raney	ammine secondarie	T = 200° P = 3 ÷ 7	
	CuO-Cr ₂ O ₃	ammine insature da nitrili insaturi	T = 200° P = 15	cat. commerciali; veleni: comp. solforati

Tipo di reazione	Catalizzatori	Esempi	Condizioni operative T (°C); P (atm)	Osservazioni veleni
Idrogenazione di N ₂ a NH ₃	Fe-Al ₂ O ₃ -K ₂ O	sintesi dell'ammoniaca	T = 450 ÷ 550° P = 140 ÷ 1000	cat. commerciali; Fe è introdotto sotto forma di Fe ₃ O ₄ che è poi ridotto. Veleni: comp. solforati, CO, CO ₂ , H ₂ O, O ₂ , cloruri
Idrogenazione di CO a CH ₃ OH	ZnO-Cr ₂ O ₃	sintesi del metanolo	T = 300 ÷ 420° P = 100 ÷ 500	cat. commerciale; veleni: comp. solforati, Fe, Ni
	CuO-ZnO-Cr ₂ O ₃	sintesi del metanolo	T = 230 ÷ 270° P = 50	ibid.
Idrogenazione di CO e CO ₂ a CH ₄	Ni supportato, (Pt, Ru)	purificazione H ₂ con reazione di metanazione; sintesi di CH ₄	T = 230 ÷ 450° P = 1 ÷ 300	cat. commerciali; veleni: comp. di S e As.

In diversi casi in cui è richiesta una temperatura di reazione relativamente elevata è necessario operare sotto pressione, per spostare l'equilibrio termodinamico (ad esempio idrogenazione di N₂ e NH₃ e di CO a CH₃OH).

I catalizzatori più attivi in molte reazioni di idrogenazione sono i metalli di transizione. Per talune reazioni (ad es. idrogenazione di composti insaturi) questi metalli presentano buone proprietà catalitiche anche a temperatura e pressione ambientali. La loro attività è inibita da diversi veleni (vedi tab. 10, II), in particolare da composti solforati.

Gli ossidi e i solfuri dei metalli di transizione sono anch'essi attivi in reazioni di idrogenazione, ma operano a temperature più elevate dei precedenti ed in generale sotto pressione di idrogeno. I catalizzatori a base di solfuri sono meno sensibili ai veleni.

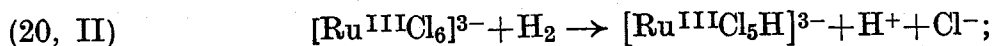
Molti ioni e complessi di metalli di transizione, che operano in fase omogenea, presentano attività catalitica in reazioni di idrogenazione anche a temperature

e pressioni relativamente basse. Questi catalizzatori presentano anche peculiari selettività nella idrogenazione di taluni gruppi funzionali.

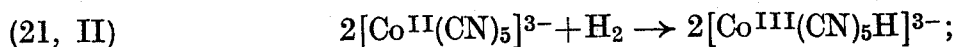
Una proprietà comune alla quasi totalità dei catalizzatori di idrogenazione è quella di attivare la molecola di idrogeno dissociandola. Nel caso dei catalizzatori eterogenei vengono adsorbite anche le molecole da idrogenare. Per le olefine, le diolefine e gli aromatici, il chemiadsorbimento può avvenire, a seconda dei casi, attraverso la formazione di legami σ -, π -olefinici o π -allilici con il catalizzatore.

I catalizzatori omogenei di idrogenazione presentano la capacità di formare idruri in presenza di H_2 . Sono stati rilevati al riguardo tre tipi di reazione [128]:

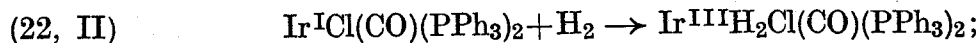
dissociazione eterolitica:



dissociazione omolitica:



inserzione:



(PPh_3 = trifenilfosfina).

Nel primo caso, H^- subentra ad un sostituente che passa in soluzione, senza alterare nè lo stato di ossidazione nè il numero di coordinazione del metallo.

Negli altri due casi l'attivazione della molecola di idrogeno è accompagnata da un aumento dello stato di ossidazione e del numero di coordinazione del metallo.

L'attività catalitica di questi complessi è influenzata dalla natura dei sostituenti e dei leganti e dal solvente nel quale vengono utilizzati.

I fattori più importanti che condizionano la scelta del catalizzatore più opportuno per una data reazione di idrogenazione sono i seguenti:

— necessità di idrogenare in modo selettivo un particolare gruppo funzionale in una molecola che ne possiede più di uno (ad es. idrogenazione di acidi insaturi ad alcoli insaturi), o di fermare la riduzione ed uno stadio intermedio di riduzione (ad es. idrogenazione di un triplo legame a doppio legame);

— eventuale presenza di reazioni secondarie che si possono avere nei casi in cui la riduzione è condotta ad alta temperatura e sotto pressione (ad esempio reazioni di idrogenolisi di legami C—S, C—N, o reazioni di isomerizzazione di doppi legami);

— resistenza ai veleni: il Pd per esempio è uno dei catalizzatori metallici meno sensibile ai veleni. I solfuri possono essere utilizzati nei casi in cui la carica da idrogenare contenga percentuali relativamente elevate di composti solforati;

— costo del catalizzatore; ad esempio, nel caso della sintesi dell'ammoniaca si utilizza il Fe, che è meno attivo del Ru, a causa del suo costo relativamente basso. Per lo stesso motivo il Ni è utilizzato in molte reazioni di idrogenazione, anche se altri metalli — più costosi — presentano migliori proprietà catalitiche.

1.2. *Catalizzatori metallici (e leghe)*

I catalizzatori metallici maggiormente utilizzati in reazioni di idrogenazione sono il Ni, il Pt ed il Pd [7, 42, 108]. Il Pd è utilizzabile nella idrogenazione selettiva dei legami acetilenici a doppi legami.

Per l'idrogenazione di taluni gruppi funzionali, o di particolari molecole, sono attivi il Cu (ad es. idrogenazione di esteri ed acidi ad alcoli), il Co (idrogenazione ad alcoli delle aldeidi ottenuti nei processi di ossosintesi), il Fe (idrogenazione dell'azoto ad ammoniaca). Altri metalli, quali Rh e Ru sono molto attivi in diverse reazioni di idrogenazione, ed altri, quali Ta, Os, Re e Ir catalizzano l'idrogenazione di gruppi funzionali particolari, ma non vengono utilizzati nella pratica industriale a causa del loro costo.

Nei casi in cui i metalli vengano utilizzati in presenza di un solvente dei reagenti, la natura di quest'ultimo, e in particolare il *pH* della soluzione, può condizionare sensibilmente sia l'attività, sia la selettività, come ad es. nella idrogenazione di aromatici sostituiti.

I metalli sono sovente utilizzati in forma porosa (ad es. Ni Raney), o supportati.

Nel caso della idrogenazione di olefine, all'aumentare della temperatura di reazione si possono avere reazioni di isomerizzazione e, in presenza di catalizzatori molto attivi quali il Ni, si possono verificare reazioni di idrogenolisi di legami carbonio-carbonio.

Per talune reazioni di idrogenazione è stato studiato il comportamento di alcune leghe metalliche.

1.3. *Catalizzatori a base di ossidi o di solfuri*

Diversi ossidi di metalli di transizione presentano proprietà catalitiche in reazioni di idrogenazione [7]. Co_3O_4 , Cr_2O_3 e ZnO sono tra i più attivi. Nella pratica industriale vengono generalmente utilizzati ossidi misti o composti. Tra i più importanti si può citare il cromito di rame, che è utilizzato nell'idrogenazione di esteri, acidi ed aldeidi ad alcoli, ed il cromito di zinco, che è utilizzato nella idrogenazione selettiva degli acidi grassi insaturi ad alcoli insaturi [7, 79]. Per questa reazione il cromito di rame è scarsamente selettivo, perchè il cromito tende ad essere ridotto con formazione di rame metallico, che catalizza anche l'idrogenazione del doppio legame. Catalizzatori $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$, contenenti o meno CuO , sono utilizzati nella sintesi del metanolo da CO e H_2 [119, 129].

Tra i solfuri aventi proprietà catalitiche idrogenanti, si può ricordare il solfuro di molibdeno, che è utilizzato nella idrogenazione di frazioni petrolifere ed il solfuro di nichel (Ni_2S_3), che idrogena ad esempio in modo selettivo i doppi legami coniugati a legami semplici.

Altri solfuri misti di metalli di transizione, quali V, Cr, Fe, Co, supportati su allumina, presentano attività catalitica in reazioni di idrogenazione [7].

1.4. Catalizzatori omogenei

Diversi catalizzatori omogenei, generalmente costituiti da composti o complessi di metalli di transizione, sono attivi in reazioni di idrogenazione [128, 130, 131]. Questi catalizzatori sono generalmente attivi anche a temperature relativamente basse e presentano interessanti proprietà selettive nell'idrogenazione di particolari gruppi funzionali contenuti in molecole relativamente complesse. Questi catalizzatori non hanno ancora trovato larga applicazione nell'industria chimica.

A questo gruppo appartengono i catalizzatori di tipo ZIEGLER, preparati a partire da un composto di un metallo di transizione (ad esempio acetilacetoni di Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni . . .) e di un composto organometallico (ad esempio alluminio trialchile, alluminio dialchilmonoidruro, dialchilmonocloruro ecc.). Questi catalizzatori possono essere omogenei od eterogenei a seconda dei casi. In generale il composto organometallico provoca la riduzione del composto del metallo di transizione.

Sono particolarmente attivi in talune reazioni di idrogenazione i catalizzatori a base di Co^{III} , Fe^{III} , Cr^{III} .

Taluni di questi sistemi catalitici possono idrogenare legami olefinici senza ridurre gruppi $-\text{CHO}$, $-\text{COO}^-$, $-\text{CO}$ e $-\text{CN}$ eventualmente presenti [132].

2. Catalizzatori di deidrogenazione

2.1. Introduzione

Le reazioni di deidrogenazione più interessanti da un punto di vista industriale sono le seguenti (vedi tab. 11, II):

- di paraffine a olefine e diolefine [7, 9, 53, 133, 134, 135];
- dell'etilbenzene a stirene [7, 36, 133];
- di olefine a diolefine [7, 9];
- di paraffine ad aromatici [7, 137];
- di nafteni ad aromatici [7, 108, 136];
- di alcoli ad aldeidi o chetoni [7, 108, 138].

Queste reazioni sono endotermiche, e termodinamicamente favorite solo a temperature sufficientemente elevate.

Presentano attività per queste reazioni ossidi metallici ed anche metalli.

Tabella (11, II) - Reazioni e catalizzatori di deidrogenazione.

Tipo di reazione	Catalizzatore	Esempi	condizioni operative T (°C); P (atm)	Osservazioni veleni
Deidrogenazione idrocarburi insaturi	Fe ₂ O ₃ -K ₂ O-Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ -MgO-CuO-K ₂ O	stirene da etilbenzene; butadiene da <i>n</i> -buteni	T = 590 ÷ 650°	cat. commerciali; operano con forte eccesso di vapore
	Cr ₂ O ₃ - γ -o η -Al ₂ O ₃	ibid.	T = 550 ÷ 650° P < 1	cat. commerciali; necessitano di frequenti rigeneraz.; veleno: H ₂ O
	ZnO-Cr ₂ O ₃	stirene da etilbenzene	T = 550 ÷ 600°	
	Ca ₃ Ni(PO ₄) ₆ -Cr ₂ O ₃	butadiene da buteni	T = 600 ÷ 630°	cat. commerciale; opera con forte eccesso di vapore
Deidrogenazione paraffine a olefine	Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	<i>n</i> -buteni da <i>n</i> -butano	T = 500 ÷ 600° P = 0,3 ÷ 3	cat. commerciale; necessita di frequenti rigenerazioni; veleno: H ₂ O
Deidrogenazione alcoli ad aldeidi o chetoni	CuO-Cr ₂ O ₃	acetaldeide da etanolo	T = 260 ÷ 290°	
	ZnO su pomice; Cu-Zn; CuO-Cr ₂ O ₃	acetone da alcool isopropil.	T = 350 ÷ 400°	
	ibid.	metiletilchetonone da alcool butilico second.	T = 400 ÷ 550°	
	CuO-Cr ₂ O ₃ Cu-Zn	cicloesanone da cicloesanolo	T = 325 ÷ 400°	
	Ru su C attivo	ibid.	ibid.	

In alcuni dei processi sopra riportati (ad es. quelli che portano a diolefine o a stirene) si può facilmente avere formazione di prodotti pesanti che disattivano il catalizzatore. In questi casi si può operare in presenza di un forte eccesso di vapor d'acqua che contribuisce a diminuire il fenomeno di disattivazione. Alcune delle reazioni sopra indicate (ad es. preparazione di butadiene da *n*-buteni, di stirene da etilbenzene, di aldeidi e chetoni da alcoli) possono essere condotte in presenza di ossigeno, dando così luogo ad una deidrogenazione ossidativa. I catalizzatori utilizzati in questi ultimi casi sono generalmente catalizzatori di ossidazione e verranno riportati in un paragrafo successivo.

Per le reazioni di deidrogenazione degli idrocarburi saturi è stato ipotizzato che l'adsorbimento dell'idrocarburo saturo sul catalizzatore avvenga previa estrazione di un atomo di idrogeno, con formazione di legami σ catalizzatore-carbonio.

2.2. Catalizzatori metallici [42, 108]

Alle temperature alle quali devono essere condotte molte reazioni di deidrogenazione i metalli catalizzano anche reazioni di *cracking* e danno luogo a formazione di coke, con conseguente abbassamento della selettività della reazione e avvelenamento dei catalizzatori. Per queste ragioni i metalli non vengono generalmente utilizzati per reazioni di deidrogenazione, a meno che la temperatura di reazione sia sufficientemente bassa ed i prodotti di reazione sufficientemente stabili. Questo è ad esempio il caso delle reazioni che portano a idrocarburi aromatici per le quali si possono utilizzare catalizzatori a base di platino supportato.

2.3. Catalizzatori a base di ossidi [7, 9, 36, 133-138]

Diverse reazioni di deidrogenazione di interesse industriale vengono effettuate in presenza di ossidi. Le più importanti tra queste sono indicate nella tab. (11, II) con i relativi catalizzatori e caratteristiche.

3. Catalizzatori di idrogenolisi [7, 9, 108, 124-127, 139]

Per reazioni di idrogenolisi si intendono quelle reazioni nelle quali si ha una idrogenazione di legami C—C, C—N, C—S, C—O, C—alogeno, S—S, con conseguente rottura del legame stesso.

Queste reazioni avvengono generalmente a temperature superiori a quelle richieste per le reazioni di addizione di idrogeno a legami insaturi. Nella maggior parte dei casi sono catalizzate da metalli di transizione, e talvolta anche da catalizzatori omogenei. Alcuni metalli presentano peculiare selettività nella idrogenolisi di taluni legami.

Alcuni esempi riguardanti queste reazioni sono riportati nella tab. (12, II). Questo argomento verrà ripreso nel paragrafo *D*, buona parte delle reazioni di idrogenolisi essendo condotte in presenza di catalizzatori polifunzionali.

Tabella (12, II) - *Reazioni di idrogenolisi*

Sostanza o legame reagente	catalizzatore
acetali	Rh supportato su Al_2O_3
alcoli, eteri ed esteri benzilici	Pd supportato su C
legami S—S	Pd
legami C—S	Ni Raney, CoO-MoO_3 su Al_2O_3
legami C—alogeno	Pd supportato su C o BaSO_4 , Ni Raney
legami C—N	Pd supportato su C, Ni Raney, PtO_2 , CoO-MoO_3 su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
legami C—C ciclici	Ni Raney, PtO_2 Pd
legami C—C non ciclici	Rh, W, Ni.

4. Catalizzatori di ossidazione, ammonossidazione, clorurazione, ossiclorurazione e conversione

4.1. Introduzione

In questo paragrafo verranno considerate le reazioni che comportano l'addizione di ossigeno a molecole organiche, o l'eliminazione di idrogeno con formazione di acqua, oltre all'ossidazione di SO_2 e di NH_3 , alle ossiclorurazioni, alla conversione del CO e di idrocarburi e a talune clorurazioni.

Le reazioni di ossidazione e di ammonossidazione vengono sfruttate in numerosi processi industriali [7, 140-143], per la produzione di aldeidi [144, 145], chetoni, acidi [146], anidride maleica ed anidride ftalica [145, 147], epossidi [108, 145, 148, 149], acrilonitrile [145, 148], fenolo [150], acetato di vinile [151], acroleina [152], acido acrilico e acrilati [153, 154], SO_3 [155, 156], NO [155], di cicloesanone e di acido adipico da cicloesano, ecc. (v. tab. 13, II). Queste reazioni sono esotermiche e generalmente molto favorite dal punto di vista termodinamico. Nella pratica industriale vengono condotte con aria, ossigeno, o miscele aria-ossigeno. In alcuni casi, in particolare per la preparazione di ossido di propilene da propilene, si utilizzano perossidi organici [142, 157].

Non verranno qui considerate le reazioni di ossidazione (generalmente non catalitiche) condotte in presenza di agenti ossidanti diversi dall'ossigeno e dai composti perossidici.

Tabella (13, II) - Reazioni e catalizzatori di ossidazione.

Reagenti	Catalizzatori	Prodotti principali	Condizioni operative T (°C); P (atm)	Osservazioni
etilene, O ₂ o aria	Ag su Al ₂ O ₃ o su carborundum	ossido di etilene	T = 200 ÷ 300° P = 10 ÷ 30	cat. commerciali; cloruri organici aumentano la selettività
ibid.	PdCl ₂ + CuCl ₂	acetaldeide	T ≈ 100° P ≈ 7	cat. commerciale; opera in fase acquosa acida per HCl
etilene, O ₂ , CH ₃ COOH	PdCl ₂ + CuCl ₂ in acido acetico	acetato di vinile	T ≈ 120° P = 30 ÷ 40	(fase liquida)
ibid.	Pd su C, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ + acetato alcalino	acetato di vinile	T = 175 ÷ 200° P = 2 ÷ 10	cat. commerciale
etilene, O ₂ e CO	PdCl ₂ + CuCl ₂ in acido acetico	acido acrilico	T = 135 ÷ 150° P = 80	(fase liquida)
propilene, O ₂ o aria	PdCl ₂ + CuCl ₂	acetone	T = 90 ÷ 120° P = 50 ÷ 100	cat. commerciale (fase acquosa acida per HCl)
	Cu ₂ O su Al ₂ O ₃ ; Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ - P ₂ O ₅ ; SnO ₂ - Sb ₂ O ₄ ; UO ₂ - Sb ₂ O ₄ ; Fe ₂ O ₃ - TeO ₂ -MoO ₃	acroleina	T = 400 ÷ 500° P = 1 ÷ 2	
	CoO-MoO ₃	acido acrilico	T = 350 ÷ 400° P = 1 ÷ 2	
propilene, aria (e CH ₃ OH)	MoO ₃ con altri ossidi	acido acrilico (acrilati)	T = 300-400° e 200-300°	cat. commerciale; reazioni in due stadi

Reagenti	Catalizzatori	Prodotti principali	Condizioni operative T (°C); P (atm)	Osservazioni:
propilene, aria e NH ₃	Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ - P ₂ O ₅ su SiO ₂ ; TeO ₂ -CeO ₂ - MoO ₃ su SiO ₂ ; SnO ₂ -Sb ₂ O ₄ ; UO ₂ -Sb ₂ O ₄ ; Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ - V ₂ O ₅ su SiO ₂ Fe ₂ O ₃ -Sb ₂ O ₄ ; Bi ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ - P ₂ O ₅	acrilonitrile	T = 420 ÷ 460° P = 1 ÷ 2	cat. commerciali; veleni: composti solf.
propilene, aria e NO	SnO ₂ -WO ₃	acrilonitrile	T ≈ 500°	
propilene e perossidi or- ganici	sali e complessi di molibdeno	ossido di pro- pilene	T = 50 ÷ 130° P = 5 ÷ 70	cat. commerciali (fase liquida)
butene, O ₂ o aria	PdCl ₂ + CuCl ₂	metiletilchetone	T = 90 ÷ 120° P = 9 ÷ 18	fase acquosa aci- da per HCl
	SnO ₂ -Sb ₂ O ₄ ; Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ ; Fe ₂ O ₃ -TeO ₂ - MoO ₃	butadiene	T = 400 ÷ 500°	
ibid.	V ₂ O ₅ ; CoO-MoO ₃	anidride maleica	T = 350 ÷ 450°	
butadiene e aria	CoO-MoO ₃	anidride ma- leica	T = 350 ÷ 400°	
isobutene e aria	Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ ; Cu ₂ O su Al ₂ O ₃	metacroleina	T = 400 ÷ 500°	
pentene e aria	CoO-MoO ₃	anidride ma- leica	T = 350 ÷ 400°	
n-butano e aria	V ₂ O ₅ -P ₂ O ₅ -TiO ₂	anidride maleica		cat. commerciale; veleni: composti solf.
2-metil-1-bu- tene e aria	Bi ₂ O ₃ -MoO ₃	isoprene	T = 400 ÷ 500°	

Reagenti	Catalizzatori	Prodotti principali	Condizioni operative T (°C); P (atm)	Osservazioni
paraffine leggere (propano, butano e superiori) e O ₂	sali di Mn o Co	acido acetico	T = 150 ÷ 250° P = 50 ÷ 200	processi commerciali (fase liquida)
paraffine e aria	ossidi di boro	alcoli	T ≈ 160° P = 10 ÷ 15	(fase liquida)
paraffine e aria	sali di Mn	acidi grassi	T = 105 ÷ 120° P = 15 ÷ 70	(fase liquida)
idrocarburi vari e aria	Pt su SiO ₂ o BaSO ₄	CO ₂ e H ₂ O	T ≈ 300°	per l'ossidazione di CH ₄ la T è maggiore
idrocarburi e aria (gas di scarico auto-veicoli)	Pt-Pd su Al ₂ O ₃	CO ₂ e H ₂ O		
cicloesano e aria	sali di Co o Mn (o HBO ₂)	cicloesanone, cicloesanolo, acido adipico;	T = 90 ÷ 200° T = 150 ÷ 250° P = 2 ÷ 15 T = 75 ÷ 85°	cat. commerciale (fase liquida)
cicloesanolo e e cicloesanone e aria (o HNO ₃)	sali di Mn (NH ₄ VO ₃)	acido adipico T = 75 ÷ 85° P = 3		cat. commerciali (fase liquida)
benzene e aria	V ₂ O ₅ su Al ₂ O ₃ o SiO ₂ + K ₂ O; V ₂ O ₅ -Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ Cu ₂ O su Al ₂ O ₃	anidride maleica CO ₂ + H ₂ O	T = 300 ÷ 400°	cat. commerciali; veleni: composti solf.
naftalina e aria	V ₂ O ₅ su Al ₂ O ₃ o SiO ₂ + K ₂ O; V ₂ O ₅ -Bi ₂ O ₃ -o MoO ₃	anidride ftalica	T = 300 ÷ 400°	cat. commerciali; veleni: composti solf.
toluene e aria	sali di Mn o Co sali di Mn o Co Cu ₂ O su Al ₂ O ₃ SnO ₂ -Sb ₂ O ₄	benzaldeide acido benzoico benzaldeide ibid.	T = 150 ÷ 200° P = 9 ÷ 30 T ≈ 350°	cat. commerciale (fase liquida); Fe e Cu inibiscono la reazione

Reagenti	Catalizzatori	Prodotti principali	Condizioni operative T (°C); P (atm)	Osservazioni
<i>p</i> -xilene e aria	sali di Mn o Co	acido tereftalico	T = 100 ÷ 275° P = 10 ÷ 40	cat. commerciali (fase liquida)
<i>o</i> -xilene e aria	V ₂ O ₅ su Al ₂ O ₃ - SiO ₂ + K ₂ O; V ₂ O ₅ -Bi ₂ O ₃ - MoO ₃	anidride ftalica	T = 300 ÷ 550°	cat. commerciali; veleni: composti solf.
acetaldeide aria o O ₂	sali di Mn o Co	acido acetico e anidride acetica	T = 55 ÷ 80° P = 1 ÷ 5	cat. commerciali (fase liquida)
acido benzoi- co e aria	sali di Cu	fenolo	T = 230°	cat. commerciale (fase liquida)
metanolo e aria	Fe ₂ O ₃ -MoO ₃ Ag (reti)	formaldeide formaldeide	T = 250 ÷ 400° T = 400 ÷ 600°	cat. commerciale; opera con eccesso di aria opera con eccesso di metanolo; ve- leni: composti solforati
etanolo e aria	Ag (reti)	acetaldeide	T = 375 ÷ 550°	cat. commerciale
alcool isopro- pilico e aria	Cu-Zn; CuO; Ag	acetone	T = 500° P = 3 ÷ 4	cat. commerciali
alcool isobu- tilico e aria	ibid.	metiletilchetone	ibid.	ibid.
NH ₃ e aria	Pt (reti) + 10% Rh	NO	T = 700 ÷ 800° P = 1 ÷ 7	cat. commerciali; veleni: comp. di S, As, alogeni, acetilenici
NH ₃ , CH ₄ e aria	Pt (reti) + 10% Rh	HCN	T = 800 ÷ 1000°	ibid.

Reagenti	Catalizzatori	Prodotti principali	Condizioni operative T (C); P atm	Osservazioni
CO e aria, gas di scarico autoveicoli	Pt-Pd su Al ₂ O ₃	CO ₂		
SO ₂ e aria	V ₂ O ₅ -K ₂ O su kieselguhr	SO ₃	T = 400 ÷ 600°	cat. commerciali; veleni: H ₂ O; H ₂ SO ₄ , cloruri e Se
H ₂ S e aria (e SO ₂)	bauxite con o senza ossidi di Fe; Al ₂ O ₃	S	T = 275 ÷ 350°	cat. commerciali; processo in 2 stadi
HCl e aria	CuCl ₂ -KCl	Cl ₂ e H ₂ O	T = 250°	cat. commerciali

Nella quasi totalità dei casi (ad eccezione in particolare dell'ossidazione di SO₂ e SO₃) si presentano importanti problemi di selettività, poichè l'ossidazione totale (a CO₂ e H₂O per le molecole organiche) è più esotermica e più favorita della reazione che porta al prodotto parzialmente ossidato che si desidera ottenere.

La possibilità di ottenere prodotti ossigenati utili è legata alla natura della molecola da ossidare, alla stabilità dei prodotti desiderati, all'accurato controllo delle condizioni operative (in particolare per quanto riguarda la temperatura di reazione) e naturalmente all'oculata scelta del catalizzatore.

Le reazioni considerate in questo paragrafo vengono effettuate, a seconda della loro natura, con diversi tipi di catalizzatori. In prima approssimazione esse si possono distinguere in:

- reazioni omogenee di tipo *redox*: catalizzate da sali, o da complessi di metalli pesanti;
- reazioni di ossidazione con ossigeno effettuate con catalizzatori eterogenei. In questo caso i catalizzatori sono o metalli o ossidi metallici;
- reazioni condotte in presenza di composti perossidici e di ossidi di metalli di transizione, per la produzione di epossidi;
- reazioni di clorurazione e di ossiclorurazione;
- reazioni di conversione.

4.2. *Catalizzatori redox, omogenei*

Le reazioni attivate da questi catalizzatori sono interessate da meccanismo radicalico o ionico. In entrambi i casi il catalizzatore interviene sotto forma di ione metallico, o di complesso ionico, che subisce salti di ossidazione durante il processo catalitico.

a) *Reazioni radicaliche* [146, 158]

Esempi caratteristici di queste reazioni sono l'ossidazione dell'acetaldeide e quella del *n*-butano e di altre paraffine ad acido acetico, che vengono condotte in presenza di un sale di Co o di Mn. Il meccanismo è a catena. Nel primo caso il catalizzatore serve in particolare a decomporre l'acido peracetico che si forma come prodotto intermedio. Nel secondo caso il catalizzatore ha anche un effetto iniziatore della reazione a catena, in quanto può dar luogo a formazione di radicali secondo lo schema:



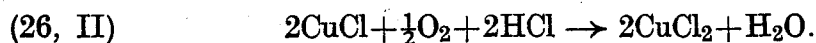
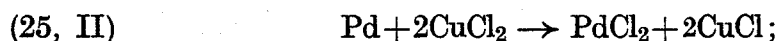
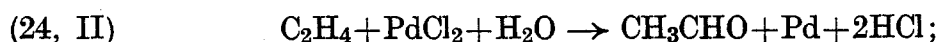
Lo ione M^+ è successivamente riossidato a ione M^{2+} .

La reazione prosegue poi con meccanismo a catena (v. par. A 7.9 del cap. III).

b) *Reazioni ioniche*

Un primo interessante esempio di questo tipo di reazione è rappresentato dall'ossidazione con aria dell'acido benzoico (ottenuto per ossidazione del toluene) a fenolo e CO_2 , catalizzata da ioni rameici [7, 140, 150]. In questa reazione si forma benzoato rameico, che si decompone in benzoato rameoso e benzoato di fenile. Il benzoato di fenile, attraverso una serie di reazioni, porta a fenolo, mentre il benzoato rameoso è riossidato a benzoato rameico ad opera dell'ossigeno.

Un altro esempio molto interessante, nel quale la formazione del composto organico ossigenato avviene ancora attraverso la decomposizione di un complesso, è rappresentato dall'ossidazione dell'etilene a acetaldeide condotta in presenza di PdCl_2 e di CuCl_2 in soluzione acquosa a circa 100°C [7, 140, 144]. Le reazioni globali che interessano questo processo possono essere così rappresentate:



Si osserva che il rame rameico funge da trasportatore di cariche per la riossidazione del palladio metallico, che si forma nella (24, II).

Un meccanismo più dettagliato è riportato nel par. E.5 di questo capitolo.

Una reazione simile alla precedente è quella di ossidazione dell'etilene a acetato di vinile che viene condotta in fase liquida in presenza di acido acetico anziché di acqua. L'acetato di vinile, da etilene, ossigeno e acido acetico, è più vantaggiosamente ottenuto operando in fase gas, in presenza di catalizzatori a base di Pd metallico supportato. Catalizzatori dello stesso tipo sono utilizzabili per la preparazione di acido acrilico da etilene, CO e O₂ [159].

4.3. Catalizzatori eterogenei di ossidazione

Questi catalizzatori sono quelli che trovano il maggior numero di applicazioni nelle reazioni di ossidazione industriali.

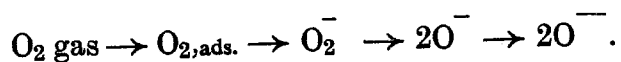
In molti casi il catalizzatore è utilizzato su supporti porosi aventi bassa area superficiale, allo scopo di ridurre l'entità delle reazioni consecutive di ossidazione totale. Per lo stesso scopo, in particolare nel caso di talune reazioni condotte a temperature relativamente elevate, si utilizzano catalizzatori non porosi (ad es. reti di Pt per l'ossidazione di NH₃ ad ossido di azoto). Trattandosi di reazioni anche molto esotermiche, la conducibilità termica del catalizzatore, o del suo supporto, è in generale un fattore importante, dato che per i catalizzatori aventi una elevata conducibilità si ha un migliore smaltimento del calore di reazione.

I catalizzatori eterogenei utilizzati in pratica nelle reazioni di ossidazione sono a base di metalli, di ossidi di metalli di transizione, di ossidi misti e di ossidi di metalli non di transizione.

a) *Meccanismi di ossidazione (generalità)*

Diversi meccanismi sono stati proposti per interpretare il comportamento dei catalizzatori di ossidazione e, a tutt'oggi, non esiste nè un meccanismo unico per tutte le reazioni di ossidazione catalizzate, nè unità di vedute da parte dei ricercatori. Si osserva tuttavia che molti dei meccanismi proposti si possono fare risalire a due tipi fondamentali, a seconda che postulino o meno l'intervento, nel processo ossidativo, di specie reattive di ossigeno adsorbito. Il primo tipo di meccanismo sembra più attendibile per certe reazioni ed il secondo per altre. Questi argomenti verranno ripresi nei paragrafi dedicati alle teorie della catalisi.

1° *Meccanismo di tipo Langmuir-Hinshelwood* — In questo meccanismo, che è stato proposto per molte reazioni di ossidazione, sia l'ossigeno che la molecola da ossidare debbono venire adsorbite sulla superficie del catalizzatore. La molecola di ossigeno allo stato adsorbito può dissociarsi portando alle seguenti specie [148, 160]:



Una di queste specie potrà reagire con la molecola adsorbita da ossidare. Nel caso delle olefine, l'adsorbimento può essere accompagnato dalla formazione di legami π -allilici che si formano dopo estrazione di un idrogeno, o di legami σ che si formano per apertura del doppio legame [20, 145, 160-162].

2° *Meccanismo di tipo Redox* — Secondo questo meccanismo, la molecola da ossidare si adsorbe sulla superficie del catalizzatore, con gli stessi tipi di legami sopra descritti se si tratta di un'olefina, e reagisce con l'ossigeno reticolato del catalizzatore — in genere un ossido o un ossido misto — che viene quindi ridotto. Il catalizzatore ridotto viene successivamente riossidato dall'ossigeno gassoso [160, 163].

b) *Catalizzatori metallici (e leghe)*

I catalizzatori metallici più attivi nelle reazioni di ossidazione sono quelli nobili dei gruppi VIII e IB: Pt, Pd, Ag, Au e il Cu [42, 108]. La bassa attività catalitica presentata da molti altri metalli è dovuta alla facilità con la quale essi formano ossidi stabili.

Alcune reazioni di ossidazione catalizzate da metalli sono riportate nella tab. (13, II). Tra queste, le più importanti da un punto di vista industriale sono:

- l'ossidazione dell'etilene a ossido di etilene catalizzata da Ag supportato;
- l'ossidazione dell'ammoniaca a NO con reti di platino contenenti fino al 10% di rodio;
- l'ossidazione di alcoli ad aldeidi o chetoni, con reti di rame;
- l'ossidazione dell'etilene, in presenza di acido acetico, ad acetato di vinile, con Pd supportato.

È stato studiato il comportamento di alcune leghe in talune reazioni di ossidazione, ma questi catalizzatori non hanno ancora trovato applicazioni industriali ad eccezione di quelli sopracitati per l'ossidazione di NH_3 a NO.

c) *Catalizzatori a base di ossidi metallici*

In genere, tutti e soltanto gli ossidi dei metalli di transizione, oltre all'interessante eccezione dei catalizzatori a base di $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$ (vedi tab. 13, II), sono attivi in reazioni di ossidazione con ossigeno.

La selettività di queste reazioni, ossia la possibilità di ottenere composti di ossidazione intermedi, anziché soltanto CO_2 e H_2O , è invece limitata a pochi ossidi quali Cu_2O e V_2O_5 e a taluni ossidi misti. I catalizzatori a base di ossidi misti selettivi in reazioni di ossidazione, o di ammonossidazione, sono in genere costituiti da un ossido di un metallo del gruppo del Mo (Mo, V, W, U) e da un ossido di un altro metallo suscettibile di assumere più stati di valenza [53, 148,

160, 164]. In diversi casi, questi ossidi misti si possono considerare come veri e propri composti.

Va osservato che la selettività di un dato catalizzatore è strettamente legata anche alla natura della molecola da ossidare. Ad esempio, un catalizzatore a base di CoO e MoO₃, che è poco selettivo nella ossidazione di CH₃OH a CH₂O, e che ossida totalmente il propilene, ossida nelle stesse condizioni e con buone rese i *n*-buteni ad anidride maleica. L'anidride vanadica ossida totalmente l'etilene, il propilene e il metanolo, ma presenta una buona selettività nell'ossidazione dei *n*-buteni ad anidride maleica e di idrocarburi aromatici ad anidride maleica o anidride ftalica, a seconda del reagente di partenza. Dalla tab. (13, II), si osserva che i catalizzatori a base di V₂O₅ e quelli contenenti MoO₃ trovano applicazione in diverse reazioni.

4.4. *Epossidazione di olefine superiori all'etilene*

Nei processi più moderni (processo HALCON [142, 157]) per la preparazione di epossidi di olefine superiori all'etilene — in particolare ossido di propilene —, l'eossidazione è condotta in presenza di un catalizzatore a base di un complesso di un metallo di transizione (ad esempio acetilacetato od ossalato di Mo, W) e di un idroperossido organico, che è responsabile dell'eossidazione dell'olefina. Il meccanismo di queste reazioni non è ancora ben noto, ma, secondo taluni autori, si formerebbe come intermedio un composto perossidico del metallo del catalizzatore [165].

In un altro processo [166] l'eossidazione del propilene è effettuata su catalizzatori eterogenei a base di Ti supportato su SiO₂.

5. Reazioni di clorurazioni e di ossiclorurazione [7, 79]

Le reazioni di clorurazione aventi maggiore interesse industriale si possono distinguere come segue:

5.1. *Reazioni di sostituzione*

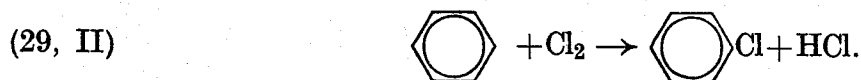
a) Su idrocarburi saturi: metano, paraffine superiori, cloderivati del metano, come ad esempio:



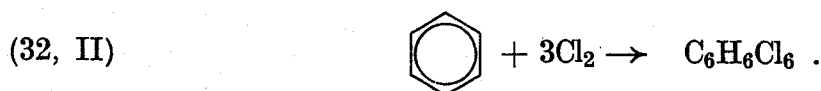
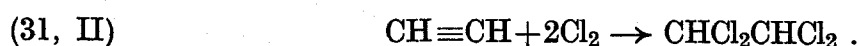
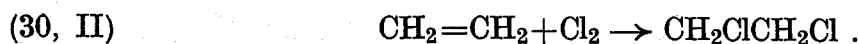
b) Su olefine:



c) Su aromatici:

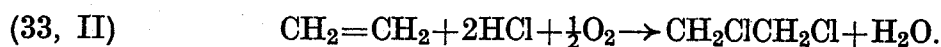


5.2. Reazioni di addizione

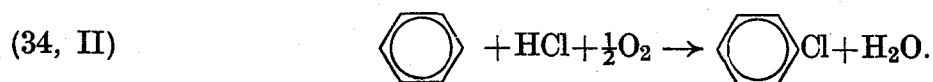


5.3. Reazioni di ossiclorurazione

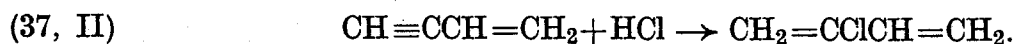
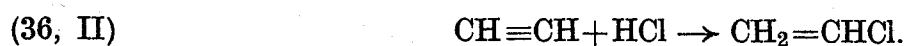
a) Di addizione su olefine:



b) Di sostituzione su aromatici:



5.4. Reazioni di idroclorurazione



Queste reazioni sono tutte esotermiche e termodinamicamente favorite. Nel caso della clorurazione delle olefine superiori all'etilene, la clorurazione per sostituzione sugli atomi di carbonio saturi è sia termodinamicamente che cineticamente più favorita ad alta temperatura dell'addizione sul doppio legame, o della sostituzione sui carboni insaturi, in accordo con i valori relativi delle energie di legame (vedi vol. I, cap. III). Per tale ragione, la (28, II), per l'ottenimento del cloruro di allile, è effettuata per via termica a circa 500°, in assenza di catalizzatori.

Anche le reazioni di clorurazione di idrocarburi saturi per sostituzione, come la (27, II), sono condotte per via termica; queste reazioni, in particolare la clorurazione di CHCl_3 per l'ottenimento di CCl_4 , possono essere attivate anche

per via fotochimica. L'attivazione fotochimica è utilizzata anche per l'addizione di Cl_2 sul benzene (eq. 32, II).

Le reazioni di idroclorurazione sono attivate da catalizzatori acidi, e sono già state considerate nel par. (B. 3.6.) di questo capitolo.

Soltanto le reazioni di addizione di Cl_2 sulle olefine o sull'acetilene (come le (30, II) e la (31, II)), la clorurazione sostitutiva del benzene (29, II) e le reazioni di ossiclorurazione, sia di addizione sulle olefine (33, II) che di sostituzione sull'anello aromatico (34, II), sono attivate da catalizzatori di ossidoriduzione (vedi tab. (14, II).

Le reazioni di clorurazione catalizzate vengono condotte a bassa temperatura ($< 100^\circ\text{C}$) per limitare l'entità delle reazioni secondarie. I catalizzatori maggiormente utilizzati sono cloruri di metalli che possono presentare più stati di valenza (SbCl_3 , FeCl_3) e che fungono da trasportatori di Cl. Si opera generalmente in fase liquida.

Il catalizzatore utilizzato per le reazioni di ossiclorurazione è costituito da $\text{CuCl}_2 + \text{KCl}$ supportato, nei processi che operano in fase gassosa, o da CuCl_2 nei processi che operano in fase liquida.

Lo stesso catalizzatore è utilizzato per l'ossidazione con aria di HCl a Cl_2 .

6. Reazioni di conversione del CO e di idrocarburi saturi leggeri [7, 167, 168]

La reazione di conversione del CO:



e quella di conversione (*reforming*) del metano con vapore:



o di altre paraffine leggere, sono largamente applicate su scala industriale per la preparazione di gas di sintesi (miscela $\text{CO}-\text{H}_2$ e H_2-N_2).

Per la prima di queste reazioni si utilizzano catalizzatori a base di $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$, che sono attivi a temperature di $350 \div 450^\circ\text{C}$ e catalizzatori a base di $\text{ZnO}-\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, che sono attivi a temperature di $180-350^\circ\text{C}$. Negli impianti moderni questi due catalizzatori sono utilizzati in serie.

La seconda reazione sopra riportata è catalizzata a $650 \div 800^\circ\text{C}$ da Ni supportato su Al_2O_3 , $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, alluminato di Ca o altri refrattari. Gli stessi tipi di catalizzatori sono attivi nella reazione di conversione della *virgin naphtha* e in quella di ossidazione parziale del metano a CO e H_2 , condotta in presenza o meno di H_2O a $800 \div 1000^\circ\text{C}$. Esempi tipici di catalizzatori utilizzati in queste reazioni sono, per il *reforming* del metano: Ni (12-22%) su Al_2O_3 fusa; per il *reforming* della *virgin naphtha*: Ni (14%) e K_2O su Al_2O_3 ; e per l'ossidazione

Tabella 14, II) - Reazioni e catalizzatori di clorurazione e ossiclorurazione.

Reagente	Tipo di reazione	Catalizzatore	Prodotto	Condizioni di reazione T(°C); P(atm)	Osservazioni
acetilene	C	FeCl ₃ -SbCl ₃	tetracloroetano	80 ÷ 90°	cat. commerciale; in soluzione (anidra).
etilene	C	FeCl ₃ -SbCl ₃	dicloroetano	135°	cat. commerciale; H ₂ O inibisce (eterogeneo)
etilene	C	SnCl ₃	dicloroetano	135°	
etilene	O	CuCl ₂ -KCl supp. su SiO ₂ , Al ₂ O ₃ o farina fossile	dicloroetano	250 ÷ 315°	
etilene	O		cloruro di vinile	500°	
etilene	O	CuCl ₂	dicloroetano	325 ÷ 425° (P = 2 ÷ 10°)	in soluzione; in presenza di O ₂ o aria
CS ₂	C	FeCl ₃	CCl ₄ + S ₂ Cl ₂	30°	in soluzione
etano	C	FeCl ₃ -SbCl ₃	monocloroetano	30°	in soluzione; H ₂ O inibisce (omogeneo)
benzene	C	FeCl ₃ -SbCl ₃	clorobenzene	60°	
benzene	C	FeCl ₃ -SbCl ₃	clorobenzene	210 ÷ 230°	con tracce di CuCl ₂ (eterogeneo)
benzene	O	CuCl ₂	clorobenzene	210 ÷ 250°	supp. su SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , farina fossile
HCl	O	CuCl ₂ -KCl	Cl ₂ + H ₂ O	250°	supp. su SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , farina fossile
tricloro etilene	C	FeCl ₃	pentacloroetano	80°	in soluzione

C = clorurazione; O = ossiclorurazione.

del metano (*reforming* secondario): Ni (14%), CaO (15%) e Al₂O₃ (67%). Questi catalizzatori sono sensibili ai composti solforati.

7. Caratteristiche e criteri di selezione di catalizzatori di ossido-riduzione - Teorie della catalisi (cenni)

7.1. Introduzione

In questo paragrafo vengono riportate le caratteristiche essenziali dei diversi tipi di catalizzatori eterogenei di ossido-riduzione ed alcuni criteri che possono essere seguiti — almeno in taluni casi — per individuare un catalizzatore adatto per effettuare una data reazione.

Alcuni di questi criteri si basano su diverse teorie proposte per interpretare il comportamento dei catalizzatori in questione. Viene essenzialmente posto l'accento sulle reazioni di ossidazione, dato il loro maggiore interesse nella moderna chimica industriale.

7.2. Catalizzatori metallici

a) Introduzione

Come si è visto in un paragrafo precedente, i metalli che presentano attività catalitica in diverse reazioni sono quelli dei gruppi VIII e IB. Oltre a questi, altri metalli di transizione presentano proprietà catalitiche in talune reazioni, ma la difficoltà di portarli e mantenerli allo stato metallico, e le loro prestazioni limitate, li rendono poco interessanti come catalizzatori. I metalli che non possiedono orbitali *d* liberi sono praticamente inattivi per le reazioni di idrogenazione.

Nella tab. (15, II) sono riportate le scale di reattività relative di metalli di transizione in alcune reazioni.

Tabella (15, II) - Scala di reattività relativa di metalli di transizione in alcune reazioni [108].

Isomerizz. e <i>cracking</i>	Pt > Pd > Ir > Rh
Idrogenaz. olefine	Pt ≈ Pd > Ni > Fe ≈ Co > Cu
Idrogenaz. acetilene	Pd > Pt > Ni ≈ Rh > Co > Fe > Cu > Ir > Ru > Os (a)
Idrogenaz. benzene	Rh > Ru > Pt > Pd (b)
Idrogenaz. benzene	Pt > Rh > Ru > Pd > Co > Ni > Fe (c)
Idrogenaz. chetoni (su film)	Rh ≈ Pt > Ni > Fe ≈ W > Pd > Au
Idrogenolisi idroc. saturi	Rh > W > Ni > Fe > Pt > Co

a) supportati su pomice

b) supportati su Al₂O₃

c) supportati su SiO₂

Ag e Au, non hanno proprietà catalitiche in reazioni di idrogenazione, a differenza del Cu. Sono molto attivi nella reazione di decomposizione di H_2O_2 . In reazioni di ossidazione, l'Ag presenta peculiari selettività (ad es. ossidazione dell'etilene a ossido di etilene). L'Au catalizza reazioni di ossidazione solo quando l'ossigeno è particolarmente attivato. Il Cu è facilmente ossidato a Cu_2O ed a CuO , e quindi in questo caso non si può propriamente parlare di catalizzatore metallico.

Tutti gli altri metalli portano all'ossidazione totale delle molecole idrocarburiche.

I metalli della prima serie di transizione: Fe, Co, Ni, hanno proprietà idrogenanti inferiori a quelle della seconda serie, ma, a causa del loro costo relativamente basso, sono maggiormente utilizzati nella pratica industriale.

Tra i metalli appartenenti al terzo sottogruppo sopra riportato, si riscontrano invece differenze, in particolare per quanto concerne la selettività in reazioni che interessano gruppi funzionali diversi.

In epoche recenti sono state proposte diverse teorie per interpretare il comportamento catalitico dei metalli e per evidenziare i fattori che ne condizionano l'attività. Queste teorie sono in continua evoluzione, ma la loro conoscenza può essere utile per stabilire delle correlazioni tra attività catalitica e proprietà dei metalli, e talvolta anche per individuare il catalizzatore più adatto per una determinata reazione; possono essere distinte in:

teorie elettroniche: nelle quali si cerca di correlare l'attività catalitica dei metalli con le loro proprietà elettroniche strutturali;

teorie energetiche: nelle quali si correla l'attività catalitica con la stabilità di eventuali composti superficiali, o tridimensionali, formati per reazione tra catalizzatore e reagente;

teorie basate su un approccio metallorganico: secondo queste teorie l'attività catalitica è dovuta alla formazione di complessi metallorganici sulla superficie del metallo. Le proprietà di questi complessi sono paragonabili a quelle di complessi simili, isolabili. Ne consegue che dalla conoscenza delle proprietà dei complessi di coordinazione si possono ricavare dati sul tipo, la stabilità e la reattività delle molecole adsorbite.

b) *Teorie elettroniche*

Si è osservato nei capitoli precedenti che i metalli che presentano proprietà catalitiche interessanti sono quelli di transizione. Si può quindi ritenere che, nei catalizzatori metallici, la presenza di orbitali d parzialmente occupati (ossia aventi una particolare struttura elettronica) condiziona in modo determinante il fenomeno catalitico.

Inoltre, le stesse differenze di comportamento catalitico fra i metalli del gruppo IB e quelli della prima serie e della seconda e terza serie di transizione

sono accompagnate da notevoli differenze di proprietà elettroniche (mentre per molti di questi metalli le proprietà geometriche sono praticamente uguali).

Nel campo delle teorie elettroniche, che risalgono agli anni 1950-1960, si possono riscontrare due filoni di pensiero che differiscono tra di loro per il parametro strutturale scelto e per il ruolo attribuito agli orbitali d nella formazione dei legami di chemiadsorbimento.

Secondo taluni autori [24, 169] i legami di chemiadsorbimento si realizzano con gli orbitali d liberi dei metalli. Ciò giustificherebbe il fatto che, in pratica, tra i metalli, soltanto quelli di transizione presentano attività catalitica per le reazioni qui considerate e il fatto che i calori di adsorbimento siano maggiori per i metalli che si trovano all'inizio della serie di transizione. Questa ipotesi interpreta inoltre il fatto che gli ultimi metalli della serie non adsorbono l'azoto molecolare. Infatti, gli orbitali d di questi metalli sono relativamente saturi e, per essere adsorbito, l'azoto necessita di orbitali d sufficientemente liberi.

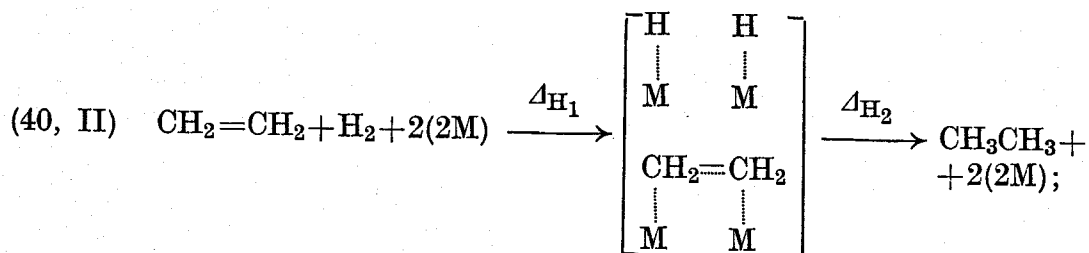
In queste ipotesi, come parametro caratterizzante la struttura elettronica del metallo era stata presa la percentuale di legame d secondo PAULING, o una sua potenza, ma le correlazioni tra tale parametro sia con l'attività, sia con la forza di adsorbimento non sono molto soddisfacenti [170, 172].

Secondo un'altra interpretazione, il ruolo degli orbitali d è quello di facilitare la formazione di legami di chemiadsorbimento attraverso una precomplessazione delle molecole che si adsorbono; il chemiadsorbimento vero e proprio avverrebbe con gli orbitali ibridizzati spd , ossia gli stessi che uniscono tra loro gli atomi di metallo e che si trovano liberi in superficie. Ciò è in accordo con il fatto che anche metalli non di transizione, quali Ag e Au, presentano proprietà chemiadsorbitive seppure con elevate energie di attivazione. Il ruolo degli orbitali d sarebbe quello di abbassare l'energia di attivazione nella formazione di legami di adsorbimento, partecipando quindi alla formazione del complesso attivato. In questa ipotesi è stato preso come parametro strutturale il calore di sublimazione che è rappresentativo della forza di legame metallo-metallo e quindi degli eventuali legami di adsorbimento. Le correlazioni effettuate con tale parametro sono migliori di quelle effettuate con la % di legame di PAULING, ma sono sempre poco soddisfacenti [173].

È opinione di molti ricercatori che il fallimento delle correlazioni tentate con l'ausilio delle teorie elettroniche non sia dovuto alla non importanza del fattore elettronico stesso nel determinare il fenomeno catalitico, ma alle semplificazioni introdotte, che considerano le proprietà elettroniche del solido intero. Queste influenzeranno solo indirettamente il fenomeno catalitico, attraverso la formazione di composti superficiali ai quali è direttamente legato il comportamento catalitico dei metalli. Inoltre, è possibile evidenziare l'influenza delle proprietà elettroniche sul fenomeno catalitico, solo quando queste interessano lo stadio cineticamente determinante della reazione.

c) *Teorie energetiche*

Le prime teorie energetiche più significative si possono fare risalire alla scuola di BALANDIN [174]. Secondo questo autore, le molecole che reagiscono sulla superficie di un catalizzatore formano dei legami chimici con più atomi del catalizzatore, portando alla formazione del complesso attivato. Per es.:



ove M è il metallo del catalizzatore.

I fattori che determinano l'attività catalitica sono le distanze interatomiche proprie del catalizzatore, in relazione alle molecole che si adsorbono, e l'energia di attivazione della reazione di formazione — o di decomposizione — del complesso attivato che, secondo BALANDIN, è proporzionale al calore di formazione (ΔH_1) — o di decomposizione (ΔH_2). Questi calori si possono calcolare da dati termochimici, postulata la natura del complesso attivato. Per i casi in cui tali dati non sono noti, BALANDIN propone un metodo cinetico indiretto per calcolarli.

Numerose ipotesi semplificative sono alla base della teoria di BALANDIN e, anche per tale ragione, questa consente di stabilire solo delle grossolane correlazioni nella ricerca del catalizzatore avente il massimo di attività per una data reazione. Essa interpreta invece in modo soddisfacente i risultati concernenti l'idrogenazione di gruppi funzionali diversi.

Secondo una ipotesi più recente, proposta da MAKISHIMA e coll. [175], le reazioni di adsorbimento portano alla formazione di veri e propri composti tri-dimensionali, dai quali dipende direttamente il comportamento catalitico dei solidi. Questi autori propongono i seguenti criteri per la ricerca del migliore catalizzatore per una data reazione:

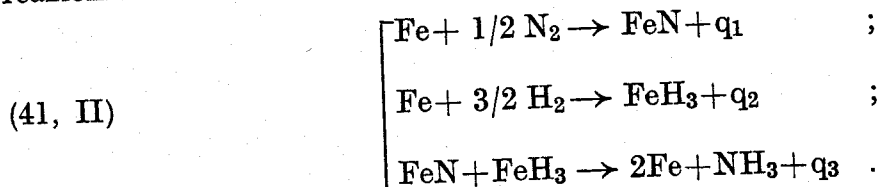
— per essere attivo come catalizzatore un solido deve poter reagire con i reagenti di cui catalizza la reazione, senza però formare composti molto stabili. Ossia un catalizzatore deve presentare una certa affinità chimica per i reagenti (ad es. per le reazioni di clorurazione vengono in genere scelti cloruri e per le reazioni di ossidazione ossidi facilmente riducibili);

— deve essere possibile stabilire un ciclo di reazioni alla fine del quale il catalizzatore viene ripristinato;

— il catalizzatore più attivo per una data reazione è quello per il quale i ΔH delle reazioni parziali del ciclo possiedono valori il più possibile vicini tra loro.

L'ipotesi secondo la quale durante l'adsorbimento si formano veri e propri composti tridimensionali permette di calcolare i ΔH delle reazioni parziali dai ΔH di formazione di composti noti.

Ad es., per la sintesi dell'ammoniaca si può proporre il seguente ciclo di reazioni:



Il miglior catalizzatore dovrebbe quindi essere quello per cui i ΔH sono tra loro più vicini, ossia:

$$(42, II) \quad q_1 \cong q_2 \cong q_3 \cong 1/3 \Delta H_{\text{NH}_3}.$$

MAKISHIMA e coll. hanno infatti osservato che il Fe, che è il catalizzatore più attivo tra quelli considerati, presenta i valori dei ΔH , per le singole reazioni del ciclo sopra riportato, meno diversi tra di loro.

Si deve tuttavia rilevare che l'ipotesi secondo la quale il catalizzatore più attivo per una data reazione è quello per il quale i ΔH dei singoli stadi possiedono valori non molto diversi tra loro, non si basa su alcuna considerazione teorica. Inoltre, i cicli di reazione proposti da MAKISHIMA e coll. sono sovente arbitrari e scarsamente attendibili e potrebbero non essere gli stessi per una data reazione condotta con catalizzatori diversi.

Malgrado ciò, la teoria di MAKISHIMA e coll. si è dimostrata fino ad ora tra le più fruttifere nello stabilire delle correlazioni.

SCHUIT e coll. [176] suppongono che sia i fattori elettronici che quelli energetici (stabilità termodinamica dei composti di superficie) possano influenzare direttamente le proprietà catalitiche dei metalli. Il fattore elettronico interviene direttamente (e quindi è possibile mettere in evidenza la sua influenza) in reazioni che avvengono con basso grado di ricoprimento della superficie del catalizzatore da parte dei reagenti e dei prodotti. Il fattore energetico interviene invece in reazioni che avvengono con elevato grado di ricoprimento della superficie. Infatti, se nel primo caso le proprietà della superficie possono ancora essere assimilabili a quelle del metallo, nel secondo esse sono più vicine a quelle dei composti di superficie.

Per poter tener conto qualitativamente dei due fattori, gli autori hanno determinato il valore della temperatura (T_r) alla quale viene raggiunta una prefissata conversione in diverse reazioni; questa temperatura è generalmente un parametro preso come misura dell'attività. Il valore di T_r è stato espresso in funzione dell'energia di attivazione della reazione e del calore di adsorbimento dei prodotti e dei reagenti.

Attraverso alcune semplificazioni e assunzioni, gli autori giungo alla seguente espressione:

$$(43, II) \quad T_r = T_a^0 + \Delta T_r^a,$$

ove T_a^0 è funzione della differenza tra l'energia dei reagenti e quella del complesso attivato su una superficie pulita, ossia a basso grado di ricoprimento. T_a^0 diminuisce all'aumentare del calore di sublimazione del metallo e quindi in T_a^0 vengono convogliati i fattori di tipo elettronico. Il secondo termine (ΔT_r^a) dell'equazione aumenta linearmente con il calore di adsorbimento dei reagenti e dei prodotti. Questo secondo parametro influenza il valore di T_r per adsorbimenti in corrispondenza di un elevato grado di ricoprimento.

Attraverso correlazioni fra T_r e il calore di sublimazione, o i calori di adsorbimento calcolati come calori di formazione di veri e propri composti di superficie, gli autori hanno trovato che le migliori correlazioni si ottengono utilizzando l'uno o l'altro dei parametri a seconda del tipo di reazione.

La teoria di SCHUIT e coll. è tra le più soddisfacenti, note in letteratura, per prevedere e giustificare l'attività catalitica dei metalli per una data reazione.

d) *Approccio metallorganico*

L'applicazione delle conoscenze della chimica metallorganica come guida allo studio del tipo, della stabilità e della reattività dei legami di chemiadsorbimento sui metalli, e quindi come criterio di selezione di catalizzatori metallici, è una tendenza che si è andata sviluppando in questi ultimi anni. È tipico dei lavori che si appoggiano su questo filone di pensiero il proporre meccanismi di reazione per la catalisi eterogenea simili a quelli generalmente proposti per la catalisi omogenea. Queste ipotesi sono giustificate dal fatto che, in diversi casi, catalizzatori eterogenei a base di un dato metallo e catalizzatori omogenei contenenti lo stesso metallo, catalizzano la stessa reazione.

Le ipotesi più interessanti alla base di questi lavori sono quelle relative all'esistenza di legami π -olefinici e di legami π -allilici nei complessi intermedi superficiali di reazione.

Secondo taluni autori, la stabilità dei complessi di superficie che si formano nell'adsorbimento di olefine e diolefine sui metalli può essere prevista dalla conoscenza della stabilità dei rispettivi complessi π -olefinici [107].

Altri autori [177] ritengono che la formazione di composti π -allilici superficiali come specie intermedie di talune reazioni, a cui prendono parte olefine o diolefine (ad es. idrogenazioni e isomerizzazioni), interessa la maggior parte delle reazioni catalizzate da metalli. Questi autori sono giunti a queste conclusioni attraverso analogie fra catalisi eterogenea e catalisi omogenea.

I criteri di scelta dei catalizzatori eterogenei e del loro miglioramento, che si basano sulle ipotesi riportate in questo paragrafo, sono limitati dal fatto che

sulla superficie di un metallo, durante l'adsorbimento di una molecola, si possono formare contemporaneamente specie chimiche diverse, la cui rispettiva influenza sul fenomeno catalitico non è facilmente evidenziabile.

7.3. *Catalizzatori a base di ossidi metallici*

a) *Introduzione*

Da un semplice esame dei vari tipi di ossidi utilizzati in processi industriali come catalizzatori è possibile fare alcune considerazioni sulle proprietà che tali ossidi devono possedere per presentare attività catalitica. Queste proprietà sono peraltro alla base delle diverse teorie che si sono sviluppate negli ultimi anni in questo settore della catalisi.

È anzitutto evidente la posizione predominante degli ossidi dei metalli di transizione in reazioni di ossidazione ed anche in talune reazioni di idrogenazione. Questa osservazione permette di affermare che la presenza di orbitali *d* liberi, e la possibilità di avere più stati di ossidazione e di coordinazione (proprietà dei metalli di transizione), sono fattori che in qualche maniera dovranno determinare il comportamento catalitico degli ossidi metallici per le sopracitate reazioni. Tale affermazione non ha tuttavia validità assoluta, poichè alcuni catalizzatori (a base di ossidi di Sn e di Sb) sono attivi e selettivi in reazioni di ossidazione, pur non contenendo metalli di transizione [178].

Tenute presenti le conoscenze desunte dalla fisica dei solidi, si può rilevare che gli ossidi semiconduttori sono generalmente attivi in reazioni di ossido-riduzione mentre gli ossidi isolanti sono generalmente utilizzati in reazioni acido-base, già considerate in un paragrafo precedente.

Considerando invece i soli catalizzatori di ossidazione, si constata che tra questi non sono compresi ossidi difficilmente riducibili quali ad es. CaO, SiO₂, ZnO, TiO₂, MgO. Ne consegue che la stabilità dell'ossido, ossia l'energia del legame metallo-ossigeno, deve essere un fattore che determinerà, in qualche modo, il comportamento catalitico degli ossidi stessi.

Queste grossolane correlazioni sono alla base della maggior parte delle teorie interpretative dell'attività catalitica degli ossidi metallici.

Queste diverse teorie si possono distinguere in: teorie elettroniche, teorie energetiche e teorie che si rifanno alle proprietà dei singoli atomi o tipi di legami presenti nei catalizzatori.

È opportuno osservare che le teorie (o ipotesi) proposte fino ad oggi non interpretano ancora in modo pienamente soddisfacente il comportamento dei diversi ossidi metallici nelle reazioni di ossidazione.

b) *Teorie elettroniche.*

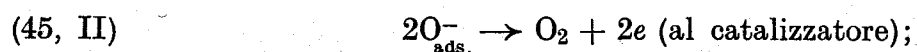
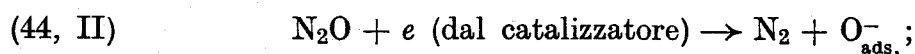
Teoria elettronica della catalisi.

Gli ossidi metallici si possono dividere in ossidi isolanti e in ossidi semiconduttori. Questi ultimi possono a loro volta avere conducibilità di tipo *n* o

di tipo p , a seconda che detta conducibilità sia dovuta rispettivamente ad elettroni liberi o a buche di elettroni.

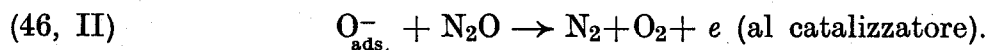
Uno dei primi esempi di correlazione tra attività catalitica e tipo di semiconducibilità è quello relativo al comportamento di una serie di ossidi metallici nella reazione di decomposizione di N_2O [179].

Gli ossidi più attivi in questa reazione sono quelli che presentano una conducibilità di tipo p . Vengono poi, nell'ordine, gli isolanti ed infine gli ossidi con conducibilità di tipo n . Per comprendere il significato di questa scala, ed anche i limiti e la validità del ruolo del fattore elettronico in catalisi eterogenea, è opportuno riportare il meccanismo descritto per questa reazione:



ove e = elettrone;

oppure:



Lo stadio lento è la cessione di elettroni al solido da parte della specie O^- adsorbita. Pertanto, maggiore è la capacità del solido di accettare elettroni, come nel caso degli ossidi di tipo p , maggiore è la velocità di reazione, in accordo con la scala di attività sopra riportata.

Nel caso invece dell'ossidazione di CO su NiO [180], l'aumento della conducibilità di tipo p , con l'introduzione nel suo reticolo di atomi alcalini, aumenta l'energia di attivazione della reazione. La diminuzione invece del carattere p con l'introduzione di atomi a valenza superiore al Ni , per esempio il Cr , ha come effetto la diminuzione dell'energia di attivazione. In questa reazione, lo stadio lento proposto è l'adsorbimento di O_2 , stadio che richiede elettroni; quindi la diminuzione della conducibilità di tipo p , a cui fa riscontro un aumento di elettroni liberi, ha un effetto promotore per la reazione di ossidazione del CO .

Da questi esempi, e da altri riportati in letteratura, si potrebbe dedurre che la semiconducibilità è il fattore che maggiormente condiziona l'attività degli ossidi metallici nelle reazioni considerate.

Queste correlazioni hanno portato alla elaborazione della teoria elettronica della catalisi sui semiconduttori, che nella sua forma più completa è stata presentata da WOLKENSTEIN [181].

Alla luce dei numerosi dati riportati nella letteratura, si deve tuttavia rilevare che per molti catalizzatori impiegati in diverse reazioni non esistono parallelismi tra attività catalitica e conducibilità del catalizzatore [182]. Si potrebbe

anzitutto osservare che questa correlazione potrebbe non avere affatto validità, poichè in generale la conducibilità della superficie è diversa da quella dell'intero solido. Le correlazioni con proprietà elettroniche superficiali, come per es. il lavoro di estrazione degli elettroni, potrebbero essere più significativi; ma non sempre questa ipotesi porta a risultati soddisfacenti

Non sembra, quindi, che il fattore elettronico giuochi sempre un ruolo determinante sulla cinetica delle reazioni catalizzate dagli ossidi metalli semiconduttori. Ciò potrebbe essere semplicemente dovuto al fatto che le reazioni catalizzate si realizzano attraverso una successione di stadi elementari, uno solo dei quali sarà in generale quello cineticamente determinante: i fattori elettronici condizioneranno la velocità di reazione solo nella misura in cui essi condizioneranno lo stadio cineticamente determinante.

In questi casi, come ad esempio per la decomposizione di N_2O sopra vista, il modo più diretto per modificare l'attività di un catalizzatore sarà quello di modificarne la conducibilità, ad esempio con l'aggiunta di opportune sostanze alla matrice del catalizzatore, quali cationi o anioni aventi una valenza diversa da quella degli elementi della matrice. In altri casi invece, come per la reazione di scambio isotopico dell'idrogeno, l'adsorbimento può avvenire attraverso la formazione di legami superficiali covalenti con gli orbitali d liberi degli atomi dei metalli presenti nel solido e il tipo di semiconducibilità non influenza la velocità di reazione, mentre è determinante la presenza o meno di orbitali d .

Taluni autori [183], investigando l'attività catalitica in alcune reazioni di diversi ossidi di metalli di transizione e di metalli vicini alle due prime serie di transizione, hanno ottenuto un andamento delle attività che non poteva in nessun modo essere interpretato in base al tipo di conducibilità degli ossidi.

Classificando gli ossidi in base alla posizione dei rispettivi metalli nella tabella periodica, questi autori hanno ottenuto un andamento caratterizzato dalla presenza di due massimi. Questi massimi si riscontrano per gli ossidi i cui metalli hanno configurazione $3d^3$, $3d^6$, $3d^7$ e $3d^8$, aventi cioè una densità intermedia di elettroni d . Gli ossidi aventi orbitali d interamente occupati, o interamente vuoti, presentano bassissima attività catalitica. Fe_2O_3 , MnO , i cui orbitali d sono occupati per metà (configurazione d^5 , che dà luogo ad una certa stabilità elettronica) sono relativamente poco attivi.

Lo stesso tipo di andamento è stato riscontrato per i solfuri degli stessi metalli utilizzati nella reazione di idrogenazione di CS_2 .

L'aver legato l'attività catalitica degli ossidi alla configurazione elettronica dello ione, anzichè a quella del solido, ha praticamente portato a far coincidere il comportamento catalitico degli ossidi a quello dei metalli che li costituiscono.

c) *Teorie energetiche*

In un paragrafo precedente (v. par. 7.2.c) sono già state illustrate alcune teorie energetiche, introdotte per interpretare il comportamento catalitico dei

metalli. Una teoria di questo tipo era stata applicata da BALANDIN [174] anche alle reazioni di idrogenazione catalizzate da ossidi metallici.

In questi ultimi anni, teorie energetiche sono state introdotte da BORES KOV [184, 185], MOROOKA e coll. [186], SACHTLER e DEBOER [187], MAKISHIMA e coll. [175] per interpretare il comportamento degli ossidi metallici in reazioni di ossidazione e in reazioni acido-base.

Nel caso delle reazioni di ossidazione, queste teorie si basano più o meno esplicitamente sul presupposto che l'energia di formazione del complesso attivato sia in gran parte condizionata dall'energia di formazione o di rottura dei legami metallo-ossigeno del catalizzatore.

Quali indici dell'energia del legame metallo-ossigeno sono stati presi in considerazione diversi parametri. Tra questi si possono ricordare:

— la forza del legame metallo-ossigeno calcolata dai ΔH di formazione dei singoli ossidi, diviso per il numero di atomi di ossigeno posseduti dall'ossido [186];

— la velocità di scambio isotopico molecolare dell'ossigeno [184, 188] tra ossigeno gassoso e ossigeno del catalizzatore; questo parametro dovrebbe anche essere un indice della reattività dell'ossigeno superficiale degli ossidi;

— il calore di adsorbimento dell'ossigeno [185], ricavato da misure di pressione parziale dell'ossigeno gassoso in equilibrio con la superficie dell'ossido, a diverse temperature; in questo caso, per alcune reazioni semplici, è stata riscontrata una correlazione lineare tra energia di legame metallo-ossigeno e energia di attivazione;

— la riducibilità dell'ossido in atmosfera di idrogeno [187]; la temperatura alla quale i catalizzatori perdono una prefissata quantità di acqua nella riduzione con idrogeno è stata presa come parametro di riducibilità dell'ossido e come indice di labilità dell'ossigeno.

Queste ricerche hanno mostrato che esistono correlazioni soddisfacenti tra energia dei legami metallo-ossigeno degli ossidi metallici e potere catalitico di detti ossidi, in reazioni di ossidazione. In particolare, gli ossidi più attivi sono quelli il cui ossigeno è più labile.

Un'altra teoria di tipo energetico è quella di MAKISHIMA e coll. [175], i cui principi, limiti e conclusioni alle quali conduce sono già stati riportati nel paragrafo relativo ai metalli. In quanto segue riporteremo un esempio relativo alla reazione di ossidazione di SO_2 a SO_3 effettuata con catalizzatori a base di ossidi metallici.

Secondo questa teoria, la reazione:



si può scindere in due stadi:



ove: MO è il catalizzatore in uno stato ossidato; M il catalizzatore in uno stato ridotto.

Attraverso una serie di calcoli risulta che il Pt e gli ossidi di V e di Fe dovrebbero essere i catalizzatori più attivi nella reazione considerata, il che è in accordo con i dati sperimentali.

d) *Altre ipotesi.*

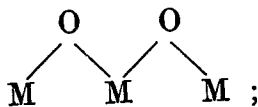
Secondo SCHUIT [189], i fattori che condizionano l'attività e la selettività dei catalizzatori di ossidazione a base di ossidi, sono:

- la tendenza dell'ossido a dissociare l'ossigeno molecolare;
- la tendenza dell'ossido ad assorbire H₂O sulle sue vacanze suscettibili di dar luogo alla formazione di carbanioni;
- la formazione di O⁻ sulla superficie durante la riossidazione del catalizzatore;
- eventuali fattori strutturali, quali ad esempio una struttura a strati dell'ossido, che consentirebbe diversi percorsi per la diffusione di O²⁻ durante la riduzione e l'ossidazione del catalizzatore.

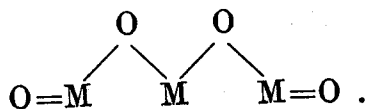
Secondo TRIFIRO' e PASQUON [190], un ruolo importante nei processi di ossidazione gioca la natura dei legami metallo-ossigeno del catalizzatore.

Negli ossidi metallici possono essere presenti almeno due tipi di legame metallo ossigeno:

1) legame a ponte:



1) legami terminali (con carattere di doppio legame):



L'esame del comportamento di diversi tipi di ossidi metallici in diverse reazioni ha condotto ad attribuire le peculiari attività catalitiche dei singoli

ossidi alla presenza o meno in essi di legami metallo-ossigeno aventi carattere di doppio legame (legami terminali), e ad avanzare le seguenti ipotesi:

— i catalizzatori che posseggono legami metallo-ossigeno con carattere di doppio legame (ad es. V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , taluni molibdati e vanadati) devono le loro proprietà catalitiche, in reazioni di ossidazione, alla capacità di tale tipo di ossigeno di sottrarre idrogeno dalle molecole organiche. Ne consegue che essi sono meglio definibili come catalizzatori di deidrogenazione ossidativa. Questi catalizzatori non sono attivi, o lo sono poco, nell'ossidazione del CO, alle temperature alle quali sono attivi nell'ossidazione di olefine. Inoltre, essi ossidano il metanolo a CH_2O , CO e H_2O ;

— i catalizzatori che non posseggono il suddetto tipo di legame (ad es. NiO, Co_3O_4 , MnO_2 , Fe_2O_3) devono le loro proprietà catalitiche alla loro capacità di adsorbire l'ossigeno gassoso, attivandolo e dando eventualmente luogo a forme di ossigeno perossidico, o a specie O^- . Questi ultimi catalizzatori possono essere definiti veri e propri catalizzatori di ossidazione. Alle temperature alle quali sono attivi nell'ossidazione del propilene, questi catalizzatori ossidano il metanolo a CO_2 e H_2O e ossidano il CO.

Questa teoria costituisce un approccio di tipo chimico per lo studio del comportamento catalitico degli ossidi metallici.

Si rileva qui una certa analogia, per la prima classe di catalizzatori, con le reazioni di ossidazione non catalitica della chimica organica (ad es. ossidazione con permanganati), nelle quali l'ossidazione avviene attraverso l'apertura di doppi legami metallo-ossigeno e, per la seconda classe, un'analogia con le reazioni di ossidazione effettuate con perossidi.

Ricorderemo infine che taluni autori [191] hanno presentato un'indagine di tipo statistico per la ricerca del catalizzatore più attivo per una data reazione, attraverso l'analisi dell'attività di 26 ossidi nell'ossidazione del CO, effettuata introducendo 20 parametri chimico-fisici propri degli ossidi stessi. Da questa analisi è stato dedotto che MoO_3 , ReO_2 e Nb_2O_5 avrebbero dovuto presentare una elevata attività catalitica nella reazione citata, il che contrasta radicalmente con i dati sperimentali.

Queste conclusioni erronee sono certamente da attribuire al fatto che tra i 20 parametri non erano considerati quelli più significativi.

Questo tipo di indagine mette in ulteriore evidenza la complessità del fenomeno catalitico.

e) *Fattori che determinano la selettività dei catalizzatori di ossidazione*

Le teorie sopra riportate non consentono in generale di analizzare i fattori che condizionano la selettività di taluni tipi di ossidi metallici in reazioni di ossidazione o di ammonossidazione di molecole organiche.

Secondo taluni autori [192], questa selettività sarebbe determinata, oltre che dalla distribuzione energetica dell'ossigeno reticolare, anche dalla distribuzione energetica dell'ossigeno superficiale: più uniforme è tale distribuzione, minore sarebbe la selettività del catalizzatore in reazioni di ossidazione.

Secondo altri [193], il parametro determinante al riguardo è la mobilità reticolare dell'ossigeno superficiale: più mobile è l'ossigeno, minore è la selettività posseduta dal catalizzatore.

Per entrambi i gruppi di autori, il fattore che determina la selettività è la probabilità che una molecola adsorbita possa reagire contemporaneamente con più atomi di ossigeno. È implicito in tali ipotesi che queste considerazioni valgono solo nel caso in cui la selettività è condizionata dall'esistenza di reazioni successive e non da centri attivi sostanzialmente diversi. Infatti, più è uniforme la distribuzione energetica dell'ossigeno, maggiore è la probabilità che una molecola adsorbita possa trovare più ossigeno in grado di reagire. Allo stesso modo, più mobile è l'ossigeno, maggiore è la probabilità che una molecola organica adsorbita possa venire a contatto con un maggior numero di atomi di ossigeni. Se la mobilità dell'ossigeno reticolare dipende — almeno in parte — dalla labilità dell'ossigeno, essa dipenderà anche da quelle proprietà geometriche della superficie che permettono la migrazione di un atomo di ossigeno da una posizione reticolare ad un'altra.

Si può osservare che tra le due ipotesi sopra riportate esiste una stretta analogia, in quanto la maggior mobilità dell'ossigeno reticolare porta anche ad una distribuzione più uniforme dell'energia di detto ossigeno.

I fattori sopra riportati sono probabilmente soltanto alcuni di quelli che possono condizionare la selettività dei catalizzatori a base di ossidi, nelle reazioni di ossidazione e di ammonossidazione di molecole organiche [189].

D) CATALIZZATORI POLIFUNZIONALI

1. Introduzione

Vengono denominati polifunzionali, o misti, i catalizzatori costituiti da un componente avente proprietà acide e da un altro avente proprietà ossido-riduttive [194]. In questi catalizzatori la formazione dei prodotti avviene per adsorbimento e successiva diffusione degli intermedi di reazione fra i centri attivi dei diversi componenti catalitici.

Questi catalizzatori (vedi tab. (16, II)) sono generalmente costituiti, per la parte acida, da silice-allumina, allumina trattata con composti alogenati, zeoliti più o meno sostituite e, per la parte avente proprietà ossido-riduttive, da uno o più metalli dell'ottavo gruppo (ad es. Pt, Ir, Re), o ossidi di metalli di transizione.

Il componente acido non ha quindi soltanto il ruolo di supporto, ossia di fornire una elevata area superficiale per una migliore utilizzazione dell'altro componente, ma interviene con le sue proprietà acide nel meccanismo di reazione. Il componente acido può anche modificare le proprietà elettroniche e catalitiche del metallo supportato. Ne consegue che i catalizzatori polifunzionali, possiedono valori di attività e di selettività non prevedibili dai valori che si otterrebbero con i singoli catalizzatori utilizzati in serie.

Tra i catalizzatori polifunzionali più importanti, sul piano industriale, si possono ricordare quelli utilizzati nei processi di *reforming*, nei processi di trattamento con idrogeno di frazioni petrolifere e in talune reazioni di dismutazione delle olefine.

Tabella (16, II) - *Catalizzatori polifunzionali.*

Catalizzatore	Tipo di reazione	Condizioni operative	
Pt-Rh e Pt-Ir su Al ₂ O ₃ (+ HF)	<i>reforming (platforming)</i> isomerizzazioni aromatizzazione	T (°C) 450 ÷ 550	P (atm) 15 ÷ 70
CoO-MoO ₃ e NiO-CoO-MoO ₃ su Al ₂ O ₃	idredesolforazione <i>idrocracking</i> idrodealchilazione disproporzionamento di	450 ÷ 550	15 ÷ 70
NiS ₂ -WS ₂ su SiO ₂ -Al ₂ O ₃	olefine idredesolforazione	200 ÷ 300 360 ÷ 450	20 20
Pd su zeoliti	<i>idrocracking</i>	400	20
MoO ₃ , WO ₃ , Mo(CO) ₆	disproporzionamento	120 ÷ 200	30
W(CO) ₆ su Al ₂ O ₃ ;	olefine		
MoO ₃ , WO ₃ su SiO ₂ ;	ibid.	300 ÷ 500	30
ReO ₂ su Al ₂ O ₃	ibid.	20 ÷ 100	1

2. Catalizzatori di *reforming* [7, 9, 108, 194-196]

I processi di *reforming* consistono nella trasformazione di frazioni di petrolio che bollono fra 90 e 200 °C in benzine ad alto numero di ottano. I processi vengono condotti a temperature comprese tra 450 e 550 °C in presenza di idrogeno per ridurre l'entità delle reazioni di deidrogenazione — diverse da quelle di aromatizzazione — con un rapporto idrogeno/idrocarburo compreso tra 2 e 10.

I catalizzatori utilizzati sono generalmente a base di Pt, Pt-Re o Pt-Ir supportati su allumina, la cui forza acida è stata modificata con aggiunta di HCl o HF.

Gli obiettivi più interessanti da raggiungere nelle reazioni di *reforming* sono la isomerizzazione delle paraffine fino al valore corrispondente all'equilibrio termodinamico e la formazione di aromatici, mentre le reazioni parassite di idrogenolisi, che porterebbero ad idrocarburi con basso numero di atomi di carbonio (etano e propano), sono da minimizzare.

La forza idro- e deidrogenante del catalizzatore viene fatta variare variando le concentrazioni dei metalli supportati, che non supera tuttavia in generale l'1%.

I moderni catalizzatori a base di Pt-Re e di Pt-Ir sono più attivi di quelli a base di solo Pt, presentano maggiore durata e consentono di ottenere benzine ad alto numero di ottano (ca. 102).

L'impiego di zeoliti come supporto non ha portato a catalizzatori migliori di quelli a base di Al_2O_3 , mentre i catalizzatori a base di $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sono meno stabili.

Per ottenere una benzina ad alto numero di ottano è opportuno avere una elevata concentrazione di aromatici, in particolare per trasformazione del metilciclopentano; questo risultato è ottenuto aumentando la forza acida del componente acido.

3. Catalizzatori per il trattamento con idrogeno di frazioni petrolifere e catalizzatori di dismutazione di olefine

In quanto segue verranno considerate le seguenti reazioni: *idrocracking* di frazioni pesanti del petrolio, dealchilazione di aromatici ramificati, idrodesolforazione di composti organici solforati.

Accomuna queste diverse classi di reazioni la natura del catalizzatore che è in genere costituito da MoO_3 , WO_3 , od ossidi misti, come $\text{MoO}_3\text{-CoO}$ supportati su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Notevoli controversie esistono in letteratura sia sul meccanismo delle reazioni di superficie sia sulla natura chimica dei componenti costituenti questo catalizzatore. Per questi argomenti si rimanda alla letteratura specializzata [126, 197-199].

3.1. Reazioni di *idrocracking* [7, 9, 124, 125, 194]

Queste reazioni consistono nella trasformazione, mediante trattamento con idrogeno, di frazioni pesanti del petrolio o di olii derivati dal carbone, in idrocarburi a minor numero di atomi di carbonio.

È stata avanzata l'ipotesi che i processi di *idrocracking* siano interessati dalla seguente serie di reazioni [200]:

- *cracking*, ossia rottura di legami C—C, C—S, C—O, C—N;
- isomerizzazione scheletrale;
- idrogenazione.

I catalizzatori maggiormente utilizzati in questi processi sono costituiti da CoO (2%), MoO₃ (12%) su γ -Al₂O₃; NiS (6%), WO₃ (19%) su SiO₂-Al₂O₃; Pd su zeoliti.

3.2. Reazioni di idrodealchilazione [7, 201]

Queste reazioni sono per lo più utilizzate per produrre idrocarburi aromatici non sostituiti (ad es. benzene e naftalina) a partire da idrocarburi aromatici ramificati (toluene e rispettivamente alchilnaftaline). I catalizzatori generalmente utilizzati sono della stessa natura di quelli riportati per l'idrocracking. Questi catalizzatori danno luogo ad una migliore distribuzione dei prodotti rispetto a quella ottenibile utilizzando catalizzatori di *cracking*.

3.3. Reazioni di idrodesolforazione [7, 126, 202, 203]

Queste reazioni consistono nella eliminazione di S da composti organici, mediante riduzione con idrogeno, con conseguente formazione di idrocarburi saturi e di H₂S; sono molto esotermiche e sono favorite in genere fino a 600 °C.

I catalizzatori utilizzati industrialmente sono costituiti da CoO (2%) e MoO₃ (14%) supportati su γ -Al₂O₃. In qualche caso si utilizzano catalizzatori a base di NiO-WO₃- γ -Al₂O₃. Per la idrodesolforazione dei residui di distillazione si utilizzano oggi catalizzatori a base di ossidi di Ni, Co e Mo supportati su γ -Al₂O₃. Questi catalizzatori operano sui 400 °C e sotto pressione di H₂.

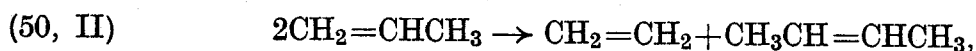
Per l'idrodesolforazione del tiofene sono state proposte le seguenti reazioni [204]:

- idrogenazione dell'anello e rottura di un legame C—S per formare una catena lineare;
- desolforazione o deidrosolforazione per dare olefina e H₂S;
- idrogenazione dell'olefina a butano.

Nella idrodesolforazione dei residui di distillazione e del petrolio grezzo i catalizzatori convenzionali sono rapidamente avvelenati dai metalli (in particolare V) e dagli asfalteni presenti nella frazione da trattare. Catalizzatori più resistenti sono stati preparati intervenendo sulla porosità del supporto in modo da impedire l'accesso delle sostanze disattivanti all'interno dei granuli catalitici.

3.4. Reazioni di disproporzionamento di olefine [205]

Le reazioni di disproporzionamento delle olefine, come ad esempio la seguente:



non hanno ancora trovato importanti applicazioni.

I catalizzatori eterogenei attivi in queste reazioni sono costituiti da ossidi di Co, Mo e W, supportati su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e sono del tipo di quelli utilizzati nei processi di idrodesolforazione (v. tab. (16, II)).

Le stesse reazioni sono attivate anche da catalizzatori omogenei, costituiti ad esempio da $\text{WCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-AlCl}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ [205], appartenenti alla classe dei catalizzatori ZIEGLER-NATTA (v. par. E).

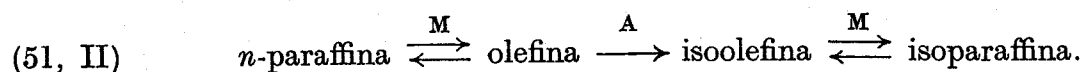
4. Caratteristiche e criteri di selezione di catalizzatori polifunzionali (Esempi)

Allo scopo di mettere in evidenza i fattori che influenzano il comportamento catalitico di catalizzatori misti, saranno discusse, a titolo esemplificativo, le reazioni che intervengono nel *reforming* di frazioni leggere del petrolio con catalizzatori al Pt supportato.

4.1. Fattori che influenzano l'attività

Le reazioni che maggiormente interessano il *reforming* catalitico di frazioni leggere con catalizzatori al platino sono: la deidrogenazione dei nafteni ad aromatici, l'isomerizzazione di alchilciclopentani seguita da aromatizzazione, l'isomerizzazione delle *n*-paraffine a isoparaffine e l'*idrocracking*.

Le reazioni di isomerizzazione di paraffine su catalizzatori polifunzionali (a base di metalli e di ossidi aventi proprietà acide) possono essere così schematizzate:



Gli stadi siglati con *A* sono catalizzati dal componente acido, quelli siglati con *M* dal componente metallico.

Le reazioni di isomerizzazione delle paraffine vengono realizzate ad alta temperatura e sotto pressione di idrogeno; in queste condizioni, le reazioni di idrogenazione e di deidrogenazione sono molto veloci e si portano rapidamente all'equilibrio, che è spostato verso la formazione di paraffine.

Ad esempio, nel caso della isomerizzazione dell'esano a 430 °C ed a 30 atm di idrogeno, la concentrazione all'equilibrio dell'olefina è dello 0,02%. Questo basso valore giustifica la bassa attività catalitica, nella reazione considerata, di catalizzatori a base di solo Pt (deidrogenante) supportato su un inerte (quantità di isoetano ottenuto ~ 1%). Dal canto loro, come è già stato riportato, i catalizzatori acidi sono poco attivi nell'isomerizzazione scheletrale delle paraffine (la conversione del *n*-esano a isoetano, con questi catalizzatori, è inferiore all'1%) [194].

Un catalizzatore costituito da una semplice miscela dei due catalizzatori precedenti presenta invece una conversione in isoetano sette volte maggiore

di quella ottenuta con il solo catalizzatore metallico. L'incremento di velocità ottenibile con quest'ultimo sistema catalitico è dovuto all'alta attività posseduta dai catalizzatori acidi nella isomerizzazione scheletrale delle olefine. La rapida isomerizzazione delle piccole quantità di *n*-olefine, formatesi nella reazione di deidrogenazione delle *n*-paraffine ad opera del metallo, sposta infatti continuamente questo equilibrio e ciò permette la continua conversione della paraffina di partenza [194].

Nel caso qui considerato, i fattori che regolano la velocità di reazione del processo globale sono le velocità dei singoli stadi e le costanti di equilibrio. Le prime sono influenzate dalla natura e dalla concentrazione del componente metallico e dalla quantità e dalla forza acida del componente acido; le seconde dalle condizioni sperimentali e dal tipo di paraffina da isomerizzare.

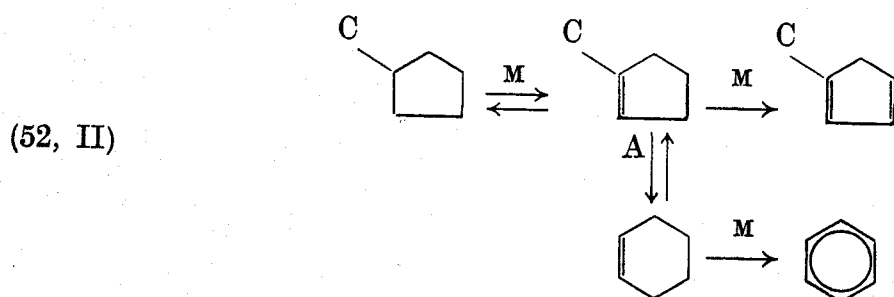
Un ulteriore fattore che influenza i valori di conversione ottenibili con un catalizzatore polifunzionale è la velocità di diffusione delle molecole da un componente catalitico all'altro.

Le condizioni più favorevoli per minimizzare gli effetti sfavorevoli dei fenomeni di trasporto si ottengono realizzando un contatto, il più intimo possibile, fra i due componenti catalitici.

L'utilizzazione di granuli di catalizzatore aventi dimensioni molto piccole, per la preparazione di catalizzatori miscelati, può permettere il raggiungimento di valori di conversione vicini a quelli ottenibili con catalizzatori supportati. In un esempio riguardante l'isomerizzazione del *n*-eptano con una miscela di catalizzatori costituiti da granuli a base di Pt e rispettivamente di silice-allumina di 70 μ di diametro, si raggiungono valori di conversione paragonabili a quelli ottenibili con catalizzatori a base di Pt supportato [194].

4.2. Fattori che influenzano la selettività

Nei processi di *reforming* presi in considerazione, le reazioni di *idrocracking* devono essere minimizzate perchè portano a idrocarburi a basso numero di atomi di carbonio. Le reazioni di isomerizzazione delle *n*-paraffine, e quelle di isomerizzazione deidrogenante degli alchilnafteni, devono essere facilitate perchè aumentano il numero di ottano della benzina prodotta. Quest'ultima reazione può essere così schematizzata, dove *M* e *A* hanno lo stesso significato riportato nel paragrafo precedente [194]:



Aumentando la velocità complessiva delle reazioni che avvengono sul componente metallico (attraverso un aumento della concentrazione del metallo sul supporto) si favoriscono sia le reazioni di isomerizzazione, sia quelle di idrogenolisi; va osservato che all'aumentare della concentrazione del componente metallico la resa in isomeri passa per un massimo, dopo il quale la concentrazione degli idrocarburi a basso numero di atomi di carbonio aumenta notevolmente.

Considerando la reazione di trasformazione del metilciclopentano a benzene, a parità di concentrazione del componente metallico nel catalizzatore, l'aumento della forza del componente acido porta ad un aumento della quantità di benzene prodotto. L'insieme di questi due fenomeni condiziona quindi il rapporto metallo/componente acido e suggerisce di operare con bassi valori di detto rapporto.

E. CATALIZZATORI A BASE DI COMPOSTI METALLORGANICI

1. Premessa.

I catalizzatori a base di composti metallorganici hanno trovato importanti applicazioni nei processi di polimerizzazione ZIEGLER-NATTA (vedi cap. IV, par. 10).

Catalizzatori di questo tipo consentono anche l'oligomerizzazione dell'etilene, la dimerizzazione e la codimerizzazione di olefine e diolefine, o di altri composti insaturi [10, 11, 131, 206] e il disproporzionamento di olefine [205, 207].

Possono essere inseriti in questa classe anche i carbonili di metalli di transizione, utilizzati in reazioni di inserzione del CO [131, 206, 208-212], e diversi complessi di metalli di transizione attivi in reazioni di ossidazione, di idrogenazione e tra CO e H₂ per la sintesi di glicoli, ecc. [11, 131, 206, 213-215]. Una caratteristica interessante di questi catalizzatori è dovuta al fatto che essi consentono di effettuare delle reazioni (ad es. polimerizzazioni stereospecifiche, idrogenazioni selettive, idroformilazione) con elevata selettività, fino ad oggi difficilmente ottenibili con altri tipi di catalizzatori.

I catalizzatori considerati in questo paragrafo si possono dividere in tre classi:

— catalizzatori costituiti da un composto od un complesso metallorganico, utilizzato da solo;

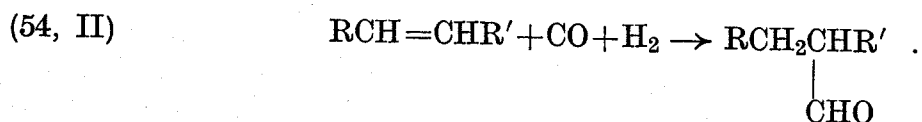
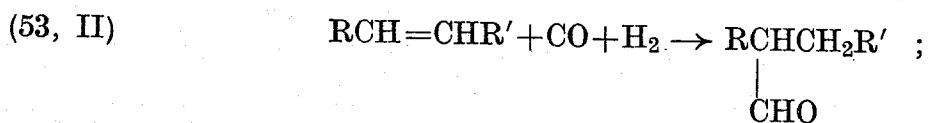
— sistemi costituiti da un composto di un metallo di transizione ed eventualmente da un altro composto (generalmente di un metallo del terzo o del secondo gruppo del sistema periodico), nessuno dei quali contenente legami metallo-carbonio; per questa classe di catalizzatori, detti legami si formano nel corso della reazione.

Questi diversi sistemi possono essere, a seconda dei casi, omogenei o eterogenei.

2. Reazioni di inserzione del CO [131, 206, 208-212, 214-216].

Le reazioni di questo tipo, più importanti dal punto di vista industriale, sono la idroformilazione delle olefine, con CO e H₂, per la preparazione di aldeidi (processi di ossosintesi) e l'addizione dell'ossido di carbonio sul metanolo per la produzione di acido acetico [217].

Le reazioni di ossosintesi possono essere così schematizzate:



Le aldeidi ottenute a partire dalle α -olefine possono essere sia normali che *iso*. Queste reazioni sono catalizzate da composti carbonilici del cobalto, quale ad esempio il dicobaltoottacarbonile [Co(CO)₄]₂. Le reazioni di idroformilazione sono condotte a circa 110 ÷ 150° ed a 100 ÷ 350 atm di CO e H₂.

Catalizzatori molto più attivi dei precedenti per le stesse reazioni, proposti in epoche più recenti, sono a base di complessi carbonilici di rodio [10, 131, 209, 211].

Un'altra reazione di inserzione del CO, di interesse industriale, è la sintesi dell'acido acrilico da acetilene, CO e H₂O, catalizzata da Ni(CO)₄.

3. Reazioni di oligomerizzazione, dimerizzazione e codimerizzazione [131, 207, 218, 219]

Tra i sistemi catalitici suscettibili di dar luogo a dimerizzazioni, codimerizzazioni e oligomerizzazioni di taluni monomeri, si possono citare i seguenti:

— i sistemi a base di solo alluminio alchile, che promuovono ad esempio la formazione di oligomeri dell'etilene (formazione di alluminio-polimerili che vengono poi decomposti ad α -olefine lineari superiori) e la dimerizzazione del propilene a 2-metilpentene-1, dal quale si può ottenere l'isoprene;

— i catalizzatori a base di Ni, che sono utilizzati per la trimerizzazione del butadiene. In questo caso, il tipo di prodotto ottenuto è strettamente legato alla natura dei leganti del metallo;

— i catalizzatori a base di RhCl_3 e di $\text{FeCl}_3\text{-AlR}_3$ attivi nella oligomerizzazione butadiene-etilene, per la preparazione dell'esadiene, e quelli a base di RuCl_2 per la dimerizzazione dell'acrilonitrile (in presenza di H_2).

4. Caratteristiche e criteri di selezione di catalizzatori a base di complessi di metalli di transizione (generalità)

In questo paragrafo verranno prese in considerazione, dato il loro particolare interesse, le sole reazioni a cui partecipano reagenti olefinici, diolefinici e acetilenici, catalizzate da complessi di coordinazione di metalli di transizione.

Le ricerche effettuate in questi campi hanno consentito di avanzare l'ipotesi, suffragata da diversi dati sperimentali, che il meccanismo di queste reazioni è generalmente interessato:

- a) da una complessazione della molecola insatura reagente su una vacanza di coordinazione del metallo del complesso;
- b) da un legame reattivo, o instabile, metallo di transizione-carbonio (o idrogeno) del complesso catalitico.

La possibilità di formazione di vacanze nella sfera di coordinazione, sulle quali si complessano le molecole reagenti, è condizionata in particolare dalla natura del metallo e dalla sua configurazione elettronica, e dai tipi di leganti.

In quanto segue vengono riportati alcuni aspetti essenziali di questi ed altri fattori, riguardanti le reazioni sopra considerate.

4.1. Configurazione elettronica e numero di coordinazione del metallo [11]

L'esperienza mostra che la configurazione elettronica dei metalli nei complessi catalitici è generalmente compresa tra d^6 e d^{10} , con una prevalenza della configurazione d^8 , il metallo essendo generalmente in un basso stato di ossidazione.

In questi complessi, il numero di coordinazione del metallo varia in senso inverso al numero di elettroni d . In particolare, per configurazioni elettroniche comprese tra d^3 e d^6 si hanno complessi esacoordinati, mentre per le configurazioni d^7 e d^8 si hanno complessi penta- e tetra-coordinati.

Si può ricordare che la presenza nella sfera di coordinazione di leganti π -accettori (quali CO , CN^-) dà generalmente luogo a numeri di coordinazione superiori a quelli dei complessi non aventi tali leganti. Va tenuto inoltre presente che la facilità dei complessi dei metalli dell'ottavo gruppo, aventi configurazione elettronica d^8 , ad assumere configurazione pentacoordinata, più stabile di quella tetraordinata, aumenta dal basso verso l'alto per la triade e andando da destra verso sinistra (vedi tab. 17, II).

L'attività catalitica di questi complessi è strettamente legata alla possibilità di formazione di vacanze nella sfera di coordinazione dello ione metallico del complesso. Queste vacanze, che si possono paragonare ai «centri attivi» dei catalizzatori eterogenei di ossido-riduzione, consentono infatti la coordinazione delle molecole reagenti nel primo stadio della reazione.

La formazione di vacanze di coordinazione in complessi aventi un basso numero di coordinazione è facilitata da configurazioni con molti elettroni *d* e da una elevata densità elettronica sul metallo.

Entrambe queste proprietà si riscontrano in complessi aventi bassi stati di ossidazione.

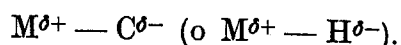
Ne consegue che la formazione di vacanze di coordinazione nei complessi a basso numero di coordinazione sarà facilitata da leganti suscettibili di stabilizzare bassi stati di ossidazione, ma aventi deboli proprietà π -accettrici, in modo da non ridurre la densità elettronica del metallo. Queste proprietà sono ad esempio possedute da leganti quali la trifenilfosfina, SnCl_3^- e gli isonitrili.

Da quanto sopra, risulta che i complessi fin qui considerati sono suscettibili di esistere in forme stabili, tra loro in equilibrio, aventi diversi stati di ossidazione e numeri di coordinazione.

Un altro modo di formazione di vacanze di coordinazione è legato alla labilità di uno o più leganti che, in soluzione, e per apporto di energia, o a temperature sufficientemente elevate, si possono dissociare.

4.2. Reattività dei legami [11]

Il complesso, per poter essere attivo, oltre ad avere delle vacanze di coordinazione, deve contenere o deve poter dar luogo a legami facenti capo al metallo, sufficientemente reattivi; questi sono in generale legami σ metallo-carbonio o metallo-idrogeno. Questi legami sono polarizzati nel senso:



La elevata reattività dei legami σ metallo di transizione-carbonio è dovuta al basso valore dell'energia di dissociazione dei legami stessi.

In generale, questi legami si possono formare secondo una delle seguenti vie:

a) Mediante riduzione o alchilazione con un idruro di un metallo non di transizione (BH_4^- , AlH_4^- , ecc.) o con un metallo alchile (AlR_3 , AlR_2X , RMgX , LiR , ecc.).

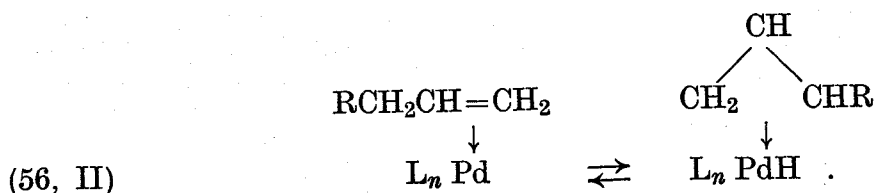
La formazione di legami metallo di transizione-carbonio per questa via, può essere così schematizzata:



ove: M = metallo di transizione; L = legante; X = sostituente (ad es. alogeno); R = alchile.

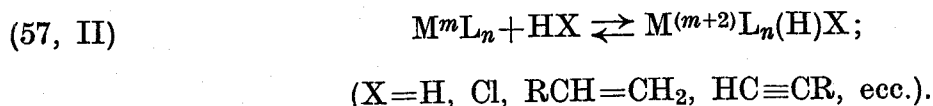
Esempi di tale tipo di attivazione interessano reazioni di polimerizzazione stereospecifica.

b) Mediante estrazione di un idrogeno da un legame carbonio-idrogeno di una molecola organica coordinata o comunque legata al metallo del complesso, come ad esempio:



c) Mediante addizione ossidativa, allo ione metallico del complesso, di molecole quali idrogeno, acidi, alchili o acilalogenuri.

Questo tipo di attivazione, particolarmente interessante, può essere così schematizzato:



oppure:



(R = radicale alchile, acile, o arile; X = alogeno o pseudologeno); L = legante; m = stato di ossidazione del metallo.

L'addizione ossidativa è favorita da bassi stati di ossidazione del metallo e da leganti che aumentano la densità elettronica del metallo stesso. Per i metalli dell'ottavo gruppo, la capacità di subire un'addizione ossidativa aumenta andando da destra verso sinistra e dall'alto verso il basso (vedi tab. 17, II).

Tabella (17, II) - *Caratteristiche di metalli di transizione in complessi* [220].

	↑		Fe ⁰	Co ^I	Ni ^{II}
(a)		(b)	Ru ⁰	Rh ^I	Pd ^{II}
		↓	Os ⁰	Ir ^I	Pt ^{II}
			←		
			(a), (b)		

- a) Il senso delle frecce indica l'aumento di tendenza a dare pentacoordinazione
 b) Il senso delle frecce indica l'aumento di tendenza a subire ossidazione

4.3. Attivazione delle molecole reagenti [11]

Le molecole insature reagenti che, attraverso le vacanze di coordinazione, si coordinano al metallo del complesso, dando luogo a legami π -olefinici, o π -allilici, subiscono, per effetto di tale coordinazione, significativi mutamenti della propria struttura elettronica; ciò dà generalmente luogo ad una variazione della reattività (attivazione, o disattivazione) della molecola complessata, facilitando, o rendendo possibile, certi tipi di reazione.

Si deve tener presente che la complessazione ad un metallo di transizione di una molecola insatura (ad esempio una olefina), con formazione di un legame π , è interessata da una donazione di tipo σ dall'olefina verso il metallo, e da una donazione di tipo π dal metallo verso l'olefina. L'importanza relativa di questi due fenomeni determina la reattività della molecola complessata verso diversi tipi di reagenti: nel caso predomina la donazione σ dall'olefina verso il metallo, si ha una diminuzione della densità elettronica sul doppio legame dell'olefina e ciò facilita un attacco nucleofilo dell'olefina stessa; nel caso prevalga la donazione π dal metallo verso l'olefina, questa funge da carbanione, poichè riceve elettroni dal metallo; in questo caso è favorito l'attacco nucleofilo.

Per quanto concerne l'influenza delle proprietà e della natura del metallo e dei leganti su questi fenomeni, si possono precisare le condizioni limite seguenti:

— *l'attacco elettrofilo* è facilitato da bassi stati di ossidazione del metallo (0, +1) e da una carica negativa del complesso. Infatti, i complessi anionici sono suscettibili solo di attacco elettrofilo e, per bassi stati di ossidazione del metallo, buona parte della densità elettronica è localizzata sul metallo e sui leganti;

— *l'attacco nucleofilo* è facilitato da elevati stati di ossidazione del metallo (+2, +3) e da una carica positiva del complesso. Ciò si giustifica con ragioni opposte a quelle viste per il caso precedente.

4.4. Reazioni tra leganti

Quando due leganti sono coordinati in posizioni adiacenti essi possono reagire tra di loro; questo fenomeno condiziona la stereochimica del processo ed interessa in particolare le reazioni di polimerizzazione stereospecifica.

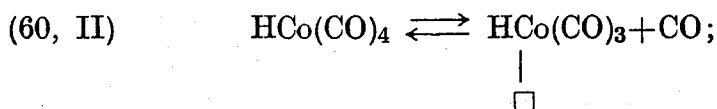
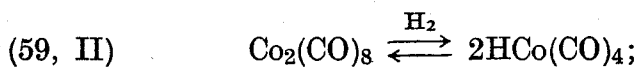
4.5. Esempi

Le considerazioni riportate nei paragrafi precedenti sono messe in evidenza negli esempi che seguono.

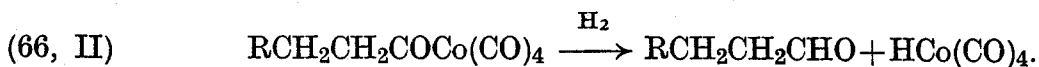
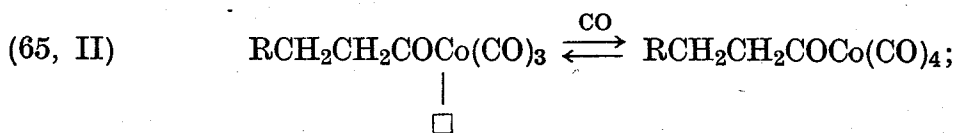
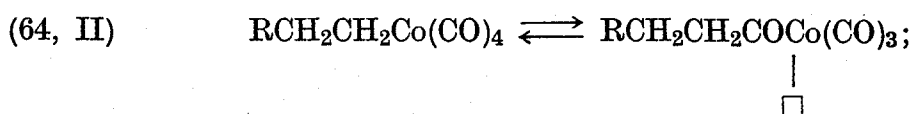
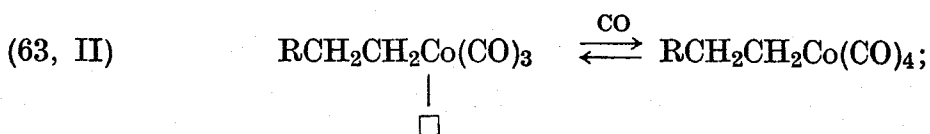
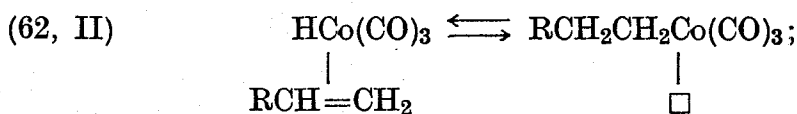
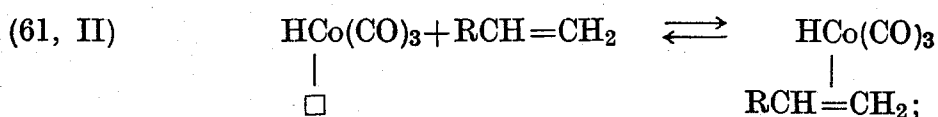
a) Idroformilazione di olefine con $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [11]

Uno dei meccanismi proposti per la reazione di idroformilazione di olefine con

CO e H₂ in presenza di catalizzatori a base di carbonili di cobalto può essere così schematizzato:



(ove \square = sito vacante);



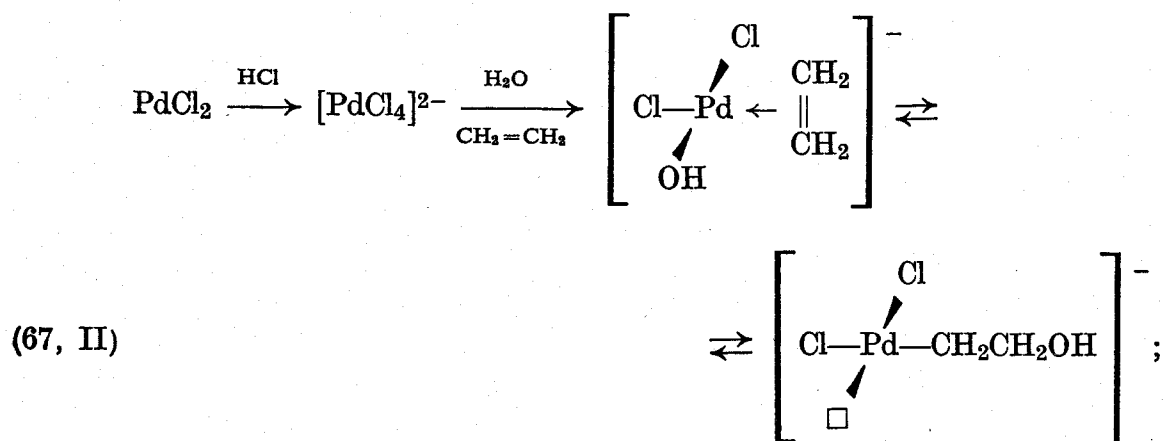
Il primo stadio è la reazione di addizione ossidativa, che porta alla formazione di idrocarbonile di cobalto HCo(CO)₄. Quest'ultimo, per decomposizione termica, fornisce l'idrocarbonile HCo(CO)₃ con un sito di coordinazione vacante, sul quale, nello stadio (61, II), si complessa l'olefina.

L'olefina così complessata si inserisce poi sul legame reattivo Co—H, dando luogo (stadio (62, II)) ad una nuova vacanza sul Co, sulla quale si complessa un'altra molecola di CO. Lo stadio (64, II) è uno spostamento intramolecolare di leganti, facilitato dalla reattività del legame Co—C. Questo spostamento dà ancora luogo ad una vacanza di coordinazione, sulla quale si complessa un'altra molecola di CO. Il complesso così ottenuto è attaccato da H₂ per dare l'aldeide e l'idrocarbonile di cobalto.

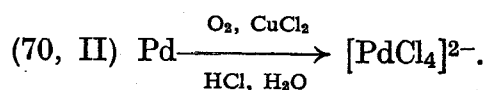
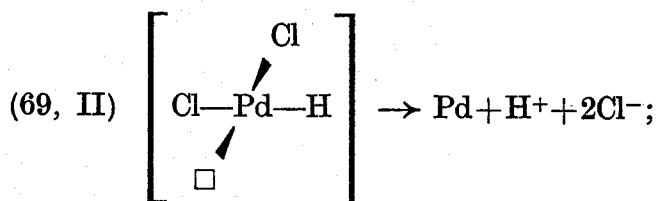
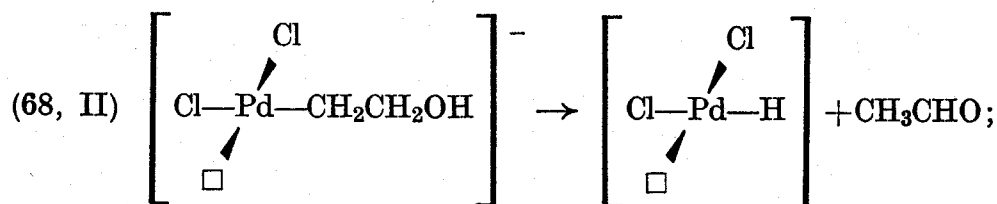
b) *Ossidazione dell'etilene ad acetaldeide con PdCl₂-CuCl₂* [11, 221]

Questo esempio è già stato considerato nel paragrafo C 4.2.

Il meccanismo proposto da taluni autori per questa reazione è il seguente:



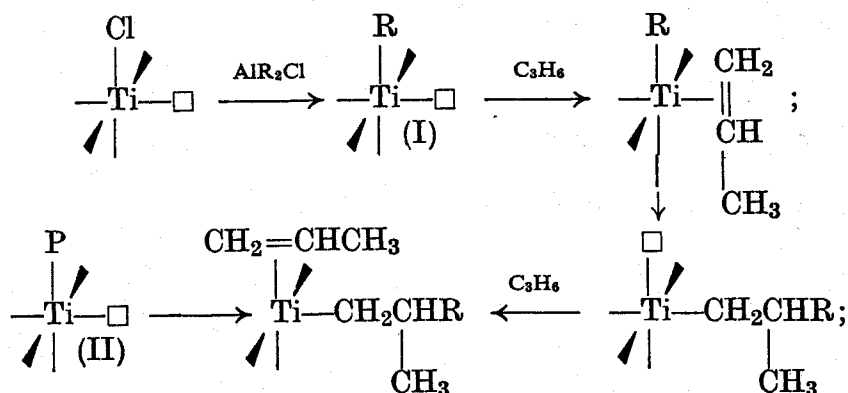
ove \square = sito vacante;



Il primo stadio della reazione è interessato dalla idrolisi di PdCl_4^{2-} , con formazione di un legame Pd—OH e di una vacanza, sulla quale si coordina l'etilene, con un legame π . L'etilene così coordinato al Pd, in uno stato di ossidazione elevato (+2), è suscettibile di un attacco nucleofilo (da parte di OH^-). È verosimile che tale attacco sia una reazione di inserzione (attacco nucleofilo interno), anziché un attacco nucleofilo esterno, poco probabile per la carica negativa del complesso. Questo attacco dà luogo alla formazione di un legame σ metallo di transizione-carbonio, che si decompone con formazione di acetaldeide.

c) Polimerizzazione isospecifica del propilene [11, 222]

La polimerizzazione del propilene a polimero isotattico è attivata da sistemi a base di TiCl_3 violetto e di un composto organometallico dell'alluminio (v. cap. IV, par. 10). I complessi catalitici attivi nella polimerizzazione contengono legami $\text{Ti}-\text{C}$ ed il meccanismo di inserzione del propilene su questi legami può essere così schematizzato:



ove: \square è un sito vacante di coordinazione, R un alchile, e P un radicale polimerile.

Si rileva che i complessi (I) e (II) hanno la stessa configurazione.

F) PROGETTAZIONE DI CATALIZZATORI ETEROGENEI INDUSTRIALI. (ESEMPI)

1. Introduzione

Dai paragrafi precedenti appare che se per talune reazioni relativamente semplici (in diversi casi aventi interesse industriale scarso o nullo) è possibile stabilire dei criteri di selezione per la scelta dei catalizzatori, si dispone di ben pochi elementi per effettuare questa scelta nel caso di reazioni più complesse, quali sono diverse reazioni di importanza industriale.

Questo stato di cose è indubbiamente dovuto alla complessità intrinseca del fenomeno catalitico eterogeneo, che ha indotto molti ricercatori a studiare essenzialmente reazioni semplici, con catalizzatori semplici e a proporre diverse teorie per interpretare uno stesso fenomeno.

È peraltro verosimile che la maggior parte di queste teorie abbia una certa attinenza con la realtà. Va infatti tenuto presente che le reazioni catalitiche avvengono attraverso una successione di stadi, ciascuno dei quali può essere accelerato da una particolare proprietà dei catalizzatori. Molto probabilmente, queste singole proprietà sono quelle messe in evidenza dalle singole teorie. Ognuna

di queste proprietà può condizionare in modo rilevante il fenomeno catalitico (e quindi la teoria diventa un criterio di selezione) quando interviene nello stadio cineticamente determinante della reazione.

Tenuto conto di queste osservazioni, è verosimile che il catalizzatore ottimo, da un punto di vista chimico, per una data reazione, debba avere proprietà che possono condizionare in modo favorevole i diversi stadi della reazione desiderata, ossia comportarsi praticamente come un catalizzatore polifunzionale. Su questa idea di catalizzatore polifunzionale è stato proposto da DOWDEN [223, 224] un criterio per la « progettazione » di catalizzatori eterogenei industriali.

Questo criterio consiste nell'« impostare » un meccanismo di reazione e nel « progettare » successivamente un catalizzatore che si adatti ai vari stadi del meccanismo proposto.

Nello stabilire il meccanismo, si tiene conto dei fattori termodinamici che possono suggerire l'eliminazione di taluni percorsi di reazione aventi stadi non favorevoli, e sono fatte le ipotesi che le reazioni di superficie non siano diverse da quelle che si possono avere in catalisi omogenea; si ritiene inoltre che la reattività di composti superficiali sia deducibile da nozioni acquisibili dalla chimica organica, inorganica o metallorganica. DOWDEN definisce « virtuale » il meccanismo così delineato. I singoli stadi elementari sono reazioni bimolecolari di tipo noto (ossidazioni, deidrogenazioni, idrogenazioni, idratazioni, ecc.). Non sono considerate reazioni fra ioni o radicali.

Descritto il meccanismo virtuale, in base alle conoscenze desunte dalle catalisi eterogenea e alle caratteristiche dei fenomeni di adsorbimento, è possibile scegliere quei solidi-catalizzatori che consentono la formazione dei legami di adsorbimento previsti, congruenti con il meccanismo virtuale. Il catalizzatore sarà costituito da una miscela di questi composti, scelti in modo tale che ciascuno sia in grado di accelerare un dato stadio della reazione, e da non favorire stadi non desiderati.

Questi criteri sono, almeno in parte, alquanto empirici, ma data la loro peculiarità verranno applicati qui di seguito a due esempi riportati dallo stesso DOWDEN.

2. Esempi

2.1. *Reforming di idrocarburi leggeri con vapore*

Questa reazione è utilizzata per produrre CO, H₂. Oltre a questi prodotti si ottengono CH₄ e CO₂.

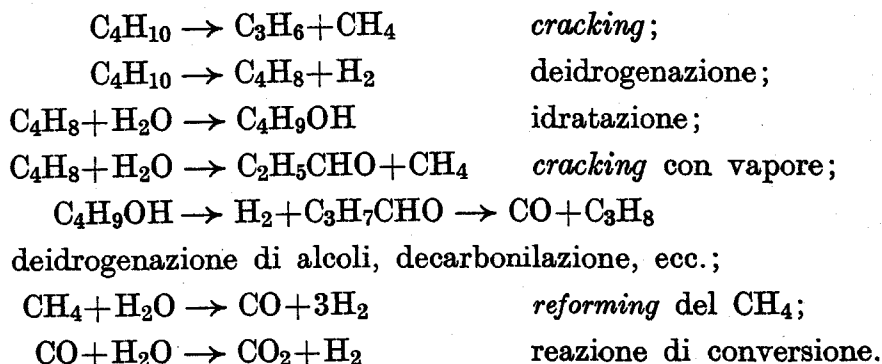
a) *Scelta del meccanismo virtuale*

Nello scrivere le possibili reazioni verranno considerati a titolo esemplificativo i soli idrocarburi C₄. Nella tab. (18, II) sono riportate le varie reazioni considerate ed i corrispondenti valori di ΔG° .

Tabella (18, II)

Reazione	Tipo	ΔG° a 900 °K (kcal/mole)
$C_4H_{10} + 4H_2O \rightarrow 4CO + 9H_2$		— 47,9
$C_4H_{10} + 8H_2O \rightarrow 4CO_2 + 13H_2$		— 54,2
$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + H_2$	deidrogenazione	+ 1,7
$C_4H_8 \rightarrow C_4H_6 + H_2$	deidrogenazione	+ 2,5
$C_4H_{10} \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	demetanazione	— 13,2
$C_4H_8 \rightarrow 2C_2H_4$	<i>cracking</i>	— 3,1
$C_4H_8 + H_2O \rightarrow C_4H_9OH$	idratazione	+ 21,8
$CH_3CH=C=CH_2 + H_2O \rightarrow C_2H_5COCH_3$	idratazione	— 5,8
$CH_3C\equiv CH + H_2O \rightarrow CH_3COCH_3$	idratazione	— 4,2
$CH_3CH_2CH=CH_2 + H_2O \rightarrow C_3H_8 + CH_2O$	<i>cracking</i> con vapore	+ 6,0
$CH_3CH_2CH=CH_2 + H_2O \rightarrow C_2H_5CHO + CH_4$	<i>cracking</i> con vapore	— 2,7
$CH_3CH=C=CH_2 + H_2O \rightarrow CH_2O + CH_2=CHCH_3$	<i>cracking</i> con vapore	— 4,7
$C_4H_9OH \rightarrow C_3H_7CHO + H_2$	deidrogenazione	— 9,7
$C_3H_7CHO \rightarrow C_3H_8 + CO$	decarbonilazione	— 29,2
$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2=C=O$	<i>cracking</i>	— 10,1
$CH_2=C=O + H_2O \rightarrow CH_3COOH$	idratazione	— 3,8
$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$	decarbossilazione	— 29,5
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	<i>reforming</i> del metano	— 0,5
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	conversione	— 1,6

Il meccanismo virtuale che tiene conto dei vari tipi di reazione è il seguente:



Inoltre, possono essere presenti reazioni — non desiderate — di polimerizzazione e di idrogenazione che portano a metano.

Le reazioni di idratazione ed il *cracking* con vapore delle olefine non sono favorite termodinamicamente e si possono trascurare.

b) *Scelta del catalizzatore*

Da una analisi del meccanismo virtuale si può dedurre che il catalizzatore deve aumentare la velocità degli stadi più importanti del meccanismo stesso. È quindi necessario in primo luogo ordinare i vari solidi, suscettibili di essere utilizzati come catalizzatori, in base alla loro attività relativa nelle diverse reazioni.

Metalli

Scale di attività nelle diverse reazioni:

- *cracking*: $W \simeq Mo > Rh > Ni > Cr > Fe > Co$;
- deidrogenazione: metalli nobili $> Ni > Co > W \simeq Cr \gg Fe$;
- dissociazione con vapore: metalli nobili $\gg Ni \gg W \gg Fe > Ag$;
- *reforming* del CH_4 :
 $Ru > W > Rh > Ni > Co > Os > Pt > Fe > Mo > Pd > Ag$;
- idrogenolisi: $Ni > metalli nobili > altri$.

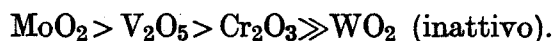
In base a queste scale di reattività, il miglior catalizzatore metallico va scelto tra i seguenti: metalli nobili $> Ni \gg Co > Fe$.

Le scale di reattività sopra riportate sono il risultato di indagini condotte in reazioni molto semplici come lo scambio H_2-D_2 , la reattività di OH in alcoli, ecc.

Ossidi

Molti ossidi catalizzano le reazioni di *cracking*, ma la maggior parte sono acidi e quindi possono catalizzare anche reazioni di polimerizzazione, non desiderate.

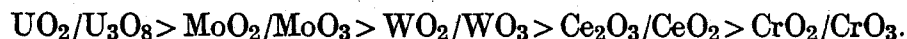
Sono stati allora scelti i seguenti:



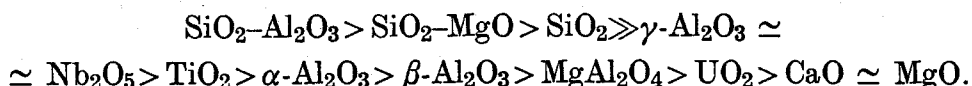
Per la dissociazione del vapor d'acqua è essenziale avere ossidi che non siano stechiometrici, per poter avere la reazione:



Per questa reazione la scala di reattività è la seguente:

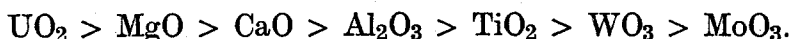


Dovendosi inoltre escludere gli ossidi acidi, è necessario scrivere la scala di acidità di diversi ossidi eventualmente utilizzabili:



Dato che la reazione è molto esotermica, e dato l'elevato valore della temperatura di reazione, è necessario utilizzare ossidi ad alta T di fusione, affinché non sinterizzino e conservino un'elevata area superficiale.

La scala del loro punto di fusione è:



Da queste considerazioni, si deduce che il catalizzatore polifunzionale, a priori ottimo per la reazione considerata, è il seguente:

- componente metallico: metallo nobile o Ni;
- supporto: $\text{MgAl}_2\text{O}_4 > \text{CaO} \cdot \beta\text{Al}_2\text{O}_3 > \alpha\text{Al}_2\text{O}_3$;
- promotore: $\text{UO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{MoO}_2 > \text{CaO} \geq \text{MgO} \geq \text{Al}_2\text{O}_3$.

La scelta del miglior catalizzatore in base a questa analisi non è diversa da quella consigliata dalla letteratura attuale.

2.2. Tentativo di ricerca di un catalizzatore per l'ossidazione di CH_4 a CH_2O

In fase omogenea la reazione di ossidazione parziale del metano avviene secondo un processo a catena per il quale la ramificazione nasce dalla ossidazione di CH_2O che si forma come prodotto iniziale; questo processo porta a CO, CO_2 , H_2O ed anche a H_2O_2 . Nell'ossidazione di CH_4 in fase eterogenea si ottengono essenzialmente CO_2 e H_2O con piccole percentuali di CH_2O , CH_3OH ed acido acetico. Le reazioni possibili sono indicate nella tab. (19, II).

Dall'analisi termodinamica è noto che le reazioni di ossidazione parziale del metano a CH_2O e CH_3OH sono favorite, ma che l'ossidazione totale a CO_2 lo è maggiormente.

Per la ricerca del meccanismo virtuale secondo DOWDEN, è necessario raggruppare le diverse reazioni possibili per tipo; si avrà quindi:

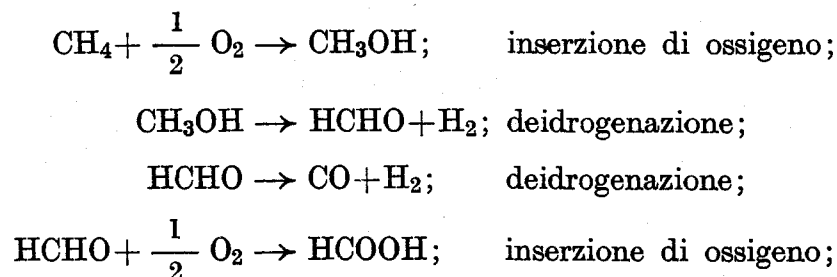
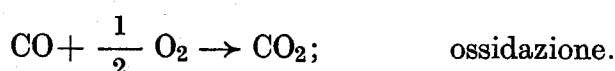
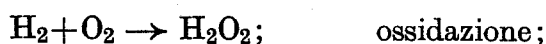
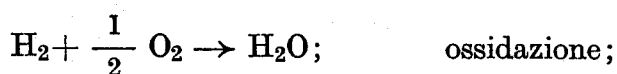


Tabella (19, II).

$2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2;$	$\text{CH}_4 + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O};$
$2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2;$	$\text{CH}_4 + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O};$
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH};$	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}_2;$
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2;$	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O};$
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2;$	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O};$
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O};$	$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2;$
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{H}_2;$	+ tutti gli altri intermedi;
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2;$	$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O};$
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2;$	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow$
$\text{CH}_4 + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}_2;$	$\text{HCHO} + \text{O}_2 \rightarrow$
$\text{CH}_4 + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O};$	} gli stessi prodotti ottenibili da CH_4 ;



Da questo schema si rileva che il catalizzatore cercato dovrebbe avere proprietà:

- deidrogenante;
- ossidativa, per inserzione di ossigeno.

Queste conclusioni permettono di escludere gli ossidi che hanno forte potere ossidante e la scelta può essere fatta dai dati riportati nel capitolo precedente. Si dovrebbero scegliere ossidi aventi legami metallo-ossigeno ad energia sufficientemente elevata, che sono di tipo n ed hanno proprietà deidrogenante. Si escludono i metalli, che difficilmente catalizzano la reazione di inserzione di ossigeno.

Va precisato che un catalizzatore idoneo ad effettuare la reazione qui considerata non è stato ancora messo a punto.

DOCUMENTAZIONE GENERALE

- G. M. SCHWAB, editor, *Handbuch der Katalyse*, Springer Verlag, Wien, vol. I, e succ. (1940, e succ.).
- D. D. ELEY, H. PINES, P. B. WEISZ, editors, *Advances in Catalysis*, Academic Press, New York, vol. I, e succ. (1948, e succ.).
- P. H. EMMETT, editor, *Catalysis*, Reinhold, New York, vol. I-VII (1954-1960).
- R. H. GRIFFITH, J. D. F. MARSH, *Contact Catalysis*, Oxford University Press (1957).
- G. C. BOND, *Catalysis by Metals*, Academic Press, New York (1962).
- P. G. ASHMORE, *Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions*, Butterworths, London (1963).
- A. A. BALANDIN e coll., *Catalysis and Chemical Kinetics*, Academic Press, New York (1964).
- J. M. THOMAS, W. J. THOMAS, *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, New York (1967).
- B. CLAUDEL, editor, *La Catalyse au Laboratoire et dans l'Industrie*, Masson, Paris (1967).
- E. K. RIDEAL, *Concepts in Catalysis*, Butterworths, London (1968).
- H. H. HEINEMANN, editor, *Catalysis Reviews*, Dekker, New York, vol. I, e succ. (1968, e succ.).
- J. E. GERMAIN, *Catalytic Conversion of Hydrocarbons*, Academic Press, New York (1969).
- O. V. KRYLOV, *Catalysis by non metals*, Academic Press, New York (1970).
- R. UGO, editor, *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Manfredi, Milano, vol. I, II e succ. (1970, 1975, e succ.).
- A. CLARK, *The Theory of Adsorption and Catalysis*, Academic Press, New York (1970).
- C. L. THOMAS, *Catalytic Processes and Proven Catalysts*, Academic Press, New York (1971).
- G. N. SCHRAUZER, editor, *Transition Metals in Homogeneous Catalysis*, Dekker, New York (1971).
- M. SITIG, *Catalyst Manufacture, Recovery and Uses*, Noyes, Park Ridge (1972).
- R. AVEYARD, D. A. HAYDON, *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry*, Cambridge Univ. Press (1973).
- D. FORSTER, J. F. ROTH, editors, *Homogeneous Catalysis II*, Adv. Chem. Ser. 132, ACS, Washington (1974).
- M. M. TAQUI-KHAN, A. E. MARTELL, editors, *Homogeneous Catalysis by Metal Complexes*, Academic Press, New York (1974).
- J. R. ANDERSON, *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, New York (1975).

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. WESTLEY, *Enzimic Catalysis*, Harper e Rew., New York (1969).
- [2] L. A. UNDERKOFER, Chem. Eng. Progress, Symposium Series, **62** (69), 11 (1966).
- [3] P. G. ASHMORE, *Catalysis and Inhibition of Chemical Reaction*, op. cit. (v. Docum.).
- [4] P. MARS, J. J. F. SCHOLTERN, P. ZWIETERING, in *Proceedings of the Symposium on The Mechanism of Heterogeneous Catalysis*, editor: J. H. de Boer, Elsevier, Amsterdam (1960).
- [5] W. G. FRANKENBURG, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. III (1955).
- [6] S. Z. ROGINSKI, Dokl. Akad. Nauk, SSSR, **67**, 97 (1949).
- [7] C. L. THOMAS, *Catalytic Processes and Proven Catalysts*, op. cit. (v. Docum.).
- [8] J. R. ANDERSON, Adv. Catalysis, **23**, 1 (1973).
- [9] J. E. GERMAIN, *Catalytic Conversion of Hydrocarbons*, op. cit. (v. Docum.).
- [10] G. F. PREGAGLIA, Chimica e Industria, **51**, 1043 (1969).
- [11] R. UGO, Chimica e Industria, **51**, 1319 (1969).
- [12] H. HEINEMANN, Chemtech **1**, 286 (1971).
- [13] R. AVEYARD, D. A. HAYDON, *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry*, op. cit. (v. Docum.).
- [14] J. C. P. BROEKHOFF, B. G. LINSEN, in *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, editor: B. G. Linsen, Academic Press, New York (1970).
- [15] J. H. DE BOER, *The Dynamical Character of Adsorption*, Clarendon Press, Oxford (1953).
- [16] H. E. RIES, Jr, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. I (1954).
- [17] T. L. HILL, Adv. Catalysis, **4**, 212 (1952).
- [18] S. BRUNAUER, *Adsorption of Gases and Vapors*, Princeton University Press, New York (1958).
- [19] D. M. YOUNG, A. D. CROWEL, *Physical Adsorption of Gases*, Butterworths, London (1962).
- [20] A. CLARK, *The Theory of Adsorption and Catalysis*, op. cit. (v. Docum.).
- [21] J. M. THOMAS, W. J. THOMAS, *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*, op. cit. (v. Docum.).
- [22] J. LANGMUIR, Trans. Farad. Soc., **17**, 621 (1921).
- [23] K. J. LAIDLER, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. I (1954).
- [24] B. M. W. TRAPNEL, *Chemisorption*, Butterworths, London (1955).
- [25] T. KWAN, Adv. Catalysis, **6**, 67 (1954).

- [26] G. PARRAVANO, M. BOUDART, *Adv. Catalysis*, **7**, 50 (1955).
- [27] J. B. DE BOER, *Adv. Catalysis*, **8**, 18 (1956).
- [28] F. S. STONE, *Adv. Catalysis*, **13**, 1 (1962).
- [29] R. H. GRIFFITH, J. D. F. MARSH, *Contact Catalysis*, op. cit. (v. Docum.).
- [30] W. E. GARNER, editor, *Chemisorption*, Butterworths, London (1957).
- [31] P. F. KANE, G. B. LARRABEE, *Characterization of Solid Surfaces*, Plenum Press, New York (1974).
- [32] C. AHARONI, F. C. TOMPKINS, *Adv. Catalysis*, **21**, 2 (1971).
- [33] E. B. MAXTED, *Adv. Catalysis*, **3**, 129 (1951).
- [34] W. B. INNES, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. I (1954).
- [35] F. TRAINA, N. PERNICONE, *Chimica e Industria*, **52**, 1 (1970).
- [36] E. H. LEE, *Catalysis Rev.* **8**, 285 (1974).
- [37] F. G. CIAPETTA, C. J. PLANK, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. I (1954).
- [38] D. DE MAIO, A. NAGHERI, *Chem. Eng.*, **75** (July 29), 127 (1968).
- [39] K. MORIKAWA, T. SHIRASAKI, M. OKADA, *Adv. Catalysis*, **20**, 98 (1969).
- [40] C. OKKERSE, in *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, op. cit. (v. rif. [14]).
- [41] F. SOLYMOSE, *Catalysis Rev.*, **1**, 233 (1968).
- [42] J. R. ANDERSON, *Structure of Metallic Catalysts*, op. cit. (v. Docum.).
- [43] P. H. EMMETT, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. I (1954).
- [44] J. C. P. BROEKHOFF, R. H. VAN DONGEN, in *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, op. cit. (v. rif. [14]).
- [45] Z. KNOR, *Catalysis Rev.* **1**, 257 (1968).
- [46] J. J. GREGG, K. S. W. SING, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York (1967).
- [47] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
- [48] M. I. DUBININ, *J. Pure Appl. Chem.* **10**, 309 (1965).
- [49] Autori vari, in *International Symposium on Surface Area Measurements*, Bristol, luglio (1969).
- [50] B. C. LIPPENS, J. H. DE BOER, *J. Catalysis*, **4**, 319 (1963).
- [51] B. C. LIPPENS, B. G. LINSEN, J. H. DE BOER, *J. Catalysis*, **3**, 32 (1964).
- [52] R. J. CVETANOVIC, Y. AMENOMIYA, *Catalysis Rev.* **6**, 21 (1972).
- [53] O. V. KRYLOV, *Catalysis by Nonmetals*, op. cit. (v. Docum.).
- [54] H. OLAF, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, vols I e II, Interscience, New York (1963).
- [55] M. KILPATRICK, *Adv. Catalysis*, **6**, 241 (1954).
- [56] A. G. EVANS, P. M. S. JONES, J. H. THOMAS, *J. Chem. Soc.* 104 (1957).
- [57] H. PINES, L. A. SCHAAP, *Adv. Catalysis*, **12**, 117 (1960).
- [58] G. M. KRAMER, T. J. WALLACE, in *Adv. in Petroleum Chemistry*, editors: K. A. KOBE, J. MCKETTA, Jr., Interscience, New York vol. IX (1964).

- [59] V. N. IPATIEFF, L. SCHMERLING, *Adv. Catalysis*, **1**, 27 (1948).
- [60] B. S. GREENSFELDER, H. H. VOGEL, G. M. GOAD, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2573 (1949).
- [61] H. V. VOGEL, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. VI (1958).
- [62] L. B. RYLAND, M. W. TAMELE, J. NORTON WILSON, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. VII (1960).
- [63] V. HAENSEL, *Adv. Catalysis*, **3**, 179 (1951).
- [64] A. G. OBLAD, T. H. MILLIKEN, Jr. G. A. MILLS, *Adv. Catalysis*, **3**, 199 (1951).
- [65] R. V. SHANKLAND, *Adv. Catalysis*, **6**, 272 (1954).
- [66] J. T. TURKEVICH, *Catalysis Rev.*, **1**, 1 (1968).
- [67] W. A. BAILEY, Jr., A. F. SARTOR, in *Adv. in Petroleum Chemistry*, op. cit. (v. rif. [58]), vol. IV (1961).
- [68] H. PINES, N. E. HOFFMAN, in *Adv. in Petroleum Chemistry*, op. cit. (v. rif. [58]) vol. III (1960).
- [69] F. E. CONDON, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. VI (1958).
- [70] R. CRAMER, *Accounts Chem. Res.*, **1**, 186 (1968).
- [71] M. ORCHIN, *Adv. Catalysis*, **16**, 123 (1966).
- [72] M. KENNEDY, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. VI (1958).
- [73] R. E. DIXON, J. G. ALLEN, in *Adv. in Petroleum Chemistry*, op. cit. (v. rif. [58]) vol. III (1960).
- [74] D. H. PUTNEY, in *Adv. in Petroleum Chemistry*, op. cit. (v. rif. [58]) vol. II (1959).
- [75] E. K. JONES, *Adv. Catalysis*, **10**, 165 (1958).
- [76] H. S. BRADY, *Diss. Abs.*, **29 B**, 4087 (1969).
- [77] M. E. WINFIELD, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. VII (1960).
- [78] J. H. DE BOER, W. J. VISSEREN, *Catalysis Rev.* **5**, 55 (1972).
- [79] P. H. GROGGINS, *Unit Processes in Organic Synthesis*, McGraw, Hill, New York (1958).
- [80] L. FORNI, *Catalysis Rev.*, **8**, 65 (1974).
- [81] H. PINES, W. O. HAAG, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2471 (1960).
- [82] H. PINES, J. MANASSEN, *Adv. Catalysis*, **16**, 49 (1966).
- [83] T. V. ANTIPINA, O. V. BULGAKOV, A. V. UVOROV, *IV International Congress on Catalysis*, Mosca (1968), preprint 77.
- [84] B. NOTARI, *Chimica e Industria*, **51**, 1200 (1969).
- [85] M. SATO, T. AONUMA, T. SHIBA, *Proceeding of the III Intern. Congress on Catalysis*, editors: W.M.H. SACHTLER, G. C. A. SCHUIT, P. ZWIETERING, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, (1965) p. 396.
- [86] H. A. BENESI, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5490 (1956).
- [87] H. P. BOEHM, *Adv. Catalysis*, **16**, 219 (1966).
- [88] J. J. ROONEY, R. C. PINK, *Trans. Farad. Soc.* **58**, 1632 (1962).
- [89] P. B. VENUTO, P. S. LANDI, *Adv. Catalysis*, **18**, 259 (1968).

- [90] J. TURKEVICH, Y. ONO, *Adv. Catalysis*, **20**, 135 (1969).
- [91] D. J. C. YATES, *Catalysis Rev.* **2**, 113 (1969).
- [92] L. RIECKERT, *Adv. Catalysis* **21**, 281 (1970).
- [93] F. G. CIAPETTA, *Chimica e Industria*, **51**, 1173 (1969).
- [94] J. W. WARD, *J. Catalysis*, **14**, 365 (1969).
- [95] J. TURKEVICH, S. YBOROWSKI, *J. Phys. Chem.* **71**, 3208 (1967).
- [96] J. B. UYTTERHOEVER, L. G. CHRISTNER, W. K. HALL, *J. Phys. Chem.* **69**, 2117 (1965).
- [97] J. A. RABO, P. E. PICHERT, D. N. STAMIREN, J. E. BOYLE, *Actes du 2ème Congrès International de Catalyse*, vol. II, p. 2055, Technip, Paris (1961).
- [98] Ya. ISAKOV, A. L. KLYCECKO-GURVICH, A. T. KHUDIEV, K. M. MINACHEV, A. M. RUBINSTEIN, *IV International Congress on Catalysis*, Moscow (1968), preprint 56.
- [99] K. V. TOPOCHIEVA, B. V. ROMANOVSKY, L. I. PIGNOZVA, Y. HOSI THANG, Y. W. BERREH, *IV International Congress on Catalysis*, Moscow (1968), preprint 57.
- [100] T. NISHIZAWA, H. HATTORI, T. UEMATSU, T. SHIBA, *IV International Congress on Catalysis*, Moscow (1968), preprint 55.
- [101] J. TURKEVICH, D. N. STAMIREN, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 749 (1964).
- [102] J. A. RABO, C. L. ANGELL, V. SCHOMAKER, *IV International Congress on Catalysis*, Moscow (1968), preprint 54.
- [103] P. B. WEISZ, V. J. FRILETTE, F. B. MOWER, *J. Catalysis*, **1**, 307 (1962).
- [104] D. D. ELEY, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. III (1955).
- [105] B. B. CORSON, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. III (1955).
- [106] S. SIEGEL, *Adv. Catalysis*, **16**, 124 (1966).
- [107] G. C. BOND, P. B. WELLS, *Adv. Catalysis*, **15**, 92 (1964).
- [108] G. C. BOND, *Catalysis by Metals*, op. cit. (v. Docum.).
- [109] P. N. RYLANDER, *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, Academic Press, New York (1967).
- [110] G. C. BOND, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. III (1955).
- [111] H. A. SMITH, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. V (1957).
- [112] A. W. WEITKAMP, *Adv. Catalysis*, **18**, 2 (1968).
- [113] J. W. COENEN, *Proc. of the Symposium on the Mechanism of Heterogeneous Catalysis*, editor: J. H. DE BOER, ELSEVIER, Amsterdam (1960).
- [114] R. O. FEUGE, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. III (1955).
- [115] H. A. SMITH, W. C. BEDOIT, Jr., in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. III (1955).
- [116] C. BOKHOVEN, C. VAN HEERDEN, R. WESTRIK and P. ZWIETERING, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. III (1955).
- [117] P. JIRŮ, *Chimica e Industria*, **52**, 128 (1970).
- [118] A. NIELSEN, *Catalysis Rev.* **4**, 1 (1971).
- [119] G. NATTA, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. III (1955).

- [120] R. B. ANDERSON, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. IV (1956).
- [121] M. GREYSON, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. IV (1956).
- [122] G. NATTA, U. COLOMBO, I. PASQUON, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. V (1957).
- [123] G. A. MILLS, F. W. STEFFGEN, *Catalysis Rev.*, **8**, 159 (1974).
- [124] A. VOORHIES, Jr., W. M. SMITH, in *Advances in Petroleum Chemistry*, op. cit. (v. rif. [58]) vol. VIII (1964).
- [125] J. H. SINFELT, *Catalysis Rev.* **3**, 175 (1970).
- [126] V. BERTI, A. IANNIBELLO, *Idrodieselizzazione di residui di petrolio*, Stazione Sperimentale per i Combustibili, San Donato Milanese (1975).
- [127] J. H. SINFELT, *Adv. Catalysis*, **23**, 91 (1973).
- [128] J. HALPERN, *Disc. Faraday Soc.* **46**, 7 (1968).
- [129] M. J. ROYAL, N. M. NIMMO, *Hydroc. Processing*, **48** (3), 147 (1969).
- [130] B. R. JAMES, *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley, New York (1973).
- [131] R. UGO, editor, *Aspects of Homogeneous Catalysis*, op. cit. (v. Docum.).
- [132] J. KWIA TEK, *Catalysis Rev.* **1**, 37 (1967).
- [133] K. K. KEARBY, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. III (1955).
- [134] G. F. HORNADAY, F. M. FERRELL, G. A. MILLS, in *Adv. in Petroleum Chemistry*, op. cit. (v. rif. [58]) vol. IV (1961).
- [135] S. CARRÀ, L. FORNI, *Catalysis Rev.* **5**, 160 (1972).
- [136] L. L. VAN REIFEN, W. M. H. SACHTLER, P. COSSEE, D. M. BROUWER, *Proceeding of the III International Congress on Catalysis*, op. cit. (v. rif. [85]) p. 829.
- [137] R. F. GOLDSTEIN, A. L. WADDAMS, *The Petroleum Chemicals Industry*, Spon, London (1967).
- [138] E. TRESZCZANOWICZ, in *Catalysis and Chemical Kinetics*, op. cit. (v. Docum.).
- [139] R. L. AUGUSTIN, *Catalytic Hydrogenation*, Dekker, New York (1965).
- [140] I. PASQUON, *Chimica e Industria* **44**, 730 (1962).
- [141] R. L. AUGUSTIN, editor, *Oxidation*, vol. I, Dekker, New York (1969).
- [142] R. L. AUGUSTIN, D. J. TRECKER, editors, *Oxidation*, vol. II, Dekker, New York (1971).
- [143] D. J. HUCKNALL, *Selective Oxydation of Hydrocarbons*, Academic Press, London (1974).
- [144] J. SMIDT, *Chemistry Industry*, 54 (1962).
- [145] H. H. VOGEL, C. R. ADAMS, *Adv. Catalysis*, **17**, 151 (1967).
- [146] H. D. MEDLEY, S. D. COOLEY, in *Adv. in Petroleum Chemistry*, op. cit. (v. rif. [58]) vol. III (1960).
- [147] J. K. DIXON, J. E. LONGFIELD, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. VII (1960), p. 183.
- [148] W. M. H. SACHTLER, *Catalysis Rev.* **4**, 27 (1971).
- [149] P. A. KILTY, W. M. H. SACHTLER, *Catalysis Rev.*, **10**, 1 (1974/75).

- [150] W. W. KAEDING, R. O. LINDBLOM, R. G. TEMPLE, *Ind. Eng. Chem.* **54**, 805 (1961).
- [151] S. NAKAMURA, T. YASUI, *J. Catalysis*, **23**, 315 (1971).
- [152] *Hydroc. Processing*, **54** (11) 105 (1975).
- [153] S. SAKUYAMA, T. OHARA, N. SHIMIZU, K. KUBOTA, *Chemtech.*, **3**, 350 (1973).
- [154] *Hydroc. Processing*, **54** (11) 106, 107 (1975).
- [155] J. K. DIXON, J. E. LONGFIELD, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. VII (1960) p. 281.
- [156] F. TRAINA, M. CUCCHETTO, A. CAPPELLI, A. COLLINA, M. DENTE, *Chimica e Industria*, **52**, 329 (1970).
- [157] R. LONDON, D. BROWN, J. L. RUSSEL, J. KOLLAR, comunicazione presentata al 7° *Congresso Mondiale del Petrolio*, Mexico (1967).
- [158] R. G. R. BACON, *Chemistry Industry* 19 (1962).
- [159] K. L. OLIVIER, D. M. FENTON, J. BIALE, *Hydroc. Processing*, **51** (11) 95 (1972).
- [160] L. YA. MARGOLIS, *Catalysis Rev.*, **8**, 159 (1974).
- [161] J. L. GARNETT, *Catalysis Rev.* **5**, 229 (1972).
- [162] Z. KNOR, *Adv. Catalysis*, **22**, 51 (1972).
- [163] P. MARS, D. W. VAN KREVELEN, *Chem. Eng. Sci.*, **3**, Sp. suppl., 41 (1954).
- [164] L. Ya. MARGOLIS, *Adv. Catalysis*, **14**, 429 (1963).
- [165] F. TRIFIRÒ, P. FORZATTI, S. PREITE, I. PASQUON, 1st *International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*, Reading (1973).
- [166] SHELL, *Int. Res. Brev. Belga* 748314 (priorità USA 2.4.1969).
- [167] H. V. SLACK, G. RUSSEL JAMES, editors, *Ammonia*, Part I (1973), Part II (1974), Dekker, New York.
- [168] J. S. CAMPBELL, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **9**, 588 (1970).
- [169] O. BEEK, *Disc. Faraday Soc.* **8**, 118 (1950).
- [170] M. BOUDART, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1040 (1950).
- [171] M. Mc. D. BAKER, G. J. JENKINS, *Adv. Catalysis*, **7**, 1 (1955).
- [172] M. BOUDART, *Chem. Eng. Progress*, **57** (8) 33 (1961).
- [173] D. D. ELEY, D. SHOATER, *Proc. Chem. Soc.* 315 (1959).
- [174] A. A. BALANDIN, *Adv. Catalysis*, **19**, 1 (1969).
- [175] V. MAKISHIMA, C. YONEDA, E. SAYTO, *Actes 2ème Congrès International de Catalyse*, Technip, Paris (1961).
- [176] G. C. A. SCHUIT, L. L. VAN REIJEN, W. M. H. SACHTLER, *Actes du 2ème Congrès International de Catalyse*, Technip, Paris (1961).
- [177] B. J. JOICE, J. J. ROONEY, P. B. WELLS, G. R. WILSON, *Discuss. Faraday Soc.* **41**, 223 (1966).
- [178] F. TRIFIRÒ, C. LAMBRI, I. PASQUON, *Chimica e Industria*, **53**, 339 (1971).
- [179] K. HANFFE, R. GLONG, H. J. ENGELL, *Zeit. Phys. Chem.*, Leipzig **201**, 223 (1952).
- [180] G. PARRAVANO, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1452 (1952).

- [181] Th. WOLKENSTEIN, *Théorie électronique de la catalyse sur semi-conducteurs*, Masson, Paris (1961).
- [182] P. C. GRAVELLE, S. J. TEICHNER, *Adv. Catalysis*, **20**, 168 (1969).
- [183] D. A. DOWDEN, S. MACKENZIE, B. M. W. TRAPNELL, *Adv. Catalysis*, **9**, 65 (1957).
- [184] G. K. BORESKOV, *Disc. Faraday Soc.*, **41**, 263 (1966).
- [185] G. K. BORESKOV, V. V. POPOVSKY, V. A. SAZONOV, *IV International Congress on Catalysis*, Moscow (1968), preprint 33.
- [186] J. Y. MOROOKA, Y. MORIKAWA, A. OZAKI, *J. Catalysis*, **7**, 23 (1967).
- [187] W. SACTLER, J. H. DE BOER, *Proceeding of the III Intern. Congress on Catalysis*, op. cit. (v. rif. [85]) p. 252.
- [188] J. NOVAKOVA, *Catalysis Rev.* **4**, 77 (1971).
- [189] G. C. A. SCHUIT, *Chimica e Industria*, **51**, 1307 (1969).
- [190] F. TRIFIRÒ, I. PASQUON, *J. Catalysis*, **12**, 354 (1968).
- [191] I. I. JOFFE, V. S. FYODOROV, B. Y. GUREVITCH, M. A. USTRAYH, I. S. FUX, K. M. MUHEMBERG, *IV International Congress on Catalysis*, Moscow (1968), preprint 63.
- [192] W. SACTLER, G. DORGELO, J. FAHRENFORT, R. VOORHOEVE, *IV International Congress on Catalysis*, Moscow (1968), preprint 34.
- [193] F. TRIFIRÒ, P. CENTOLA, I. PASQUON, P. JIRŮ, *IV International Congress on Catalysis*, Moscow (1968), preprint 18.
- [194] P. B. WEISZ, *Adv. in Catalysis*, **13**, 137 (1962).
- [195] F. G. CIAPETTA, R. M. DOBRES, R. W. BAKER, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. VI (1958).
- [196] F. G. CIAPETTA, D. N. WALLACE, *Catalysis Rev.* **5**, 67 (1972).
- [197] J. M. LIPSCH, G. C. A. SCHUIT, *J. Catalysis*, **15**, 105 (1968).
- [198] J. H. ASHLEY, P. C. H. MITCHELL, *J. Chem. Soc. (A)* 2730 (1969).
- [199] A. W. ARMOUR, J. H. ASHLEY, P. C. H. MITCHELL, *ACS Meeting*, paper 62 (*Petrochemicals*) (1971).
- [200] S. A. OADER, G. R. HILL, *Ind. Eng. Chem.* **8**, 456 (1969).
- [201] G. F. ASSELIN, in *Adv. in Petroleum Chemistry*, op. cit. (v. rif. [58]) vol. IV (1964).
- [202] J. B. MCKINLEY, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. V (1957).
- [203] S. C. SCHUMAN, H. SHALIT, *Catalysis Rev.* **4**, 245 (1971).
- [204] P. KIERAN, C. KEMBALL, *J. Catalysis*, **4**, 394 (1965).
- [205] G. C. BAILEY, *Catalysis Rev.* **3**, 37 (1970).
- [206] M. M. TAQUI-KHAN, A. E. MARTELL, editors, *Homogeneous Catalysis by Metal Complexes*, op. cit. (v. Docum.).
- [207] W. B. HUGHES in *Homogeneous Catalysis II*, editors: D. FOSTER, J. F. ROTH, op. cit. (v. Docum.).
- [208] R. KUMMER, H. J. NIENBURG, H. HOHENSCHUTZ, M. STROHMEYER in *Homogeneous Catalysis II*, editors: D. FOSTER, J. F. ROTH, op. cit. (v. Docum.).

- [209] L. MARKO, in *Aspects of Homogeneous Catalysis*, editor: R. UGO, op. cit. (v. Docum.).
- [210] J. WENDER, H. W. STERNBERG, M. ORCHIN, in *Catalysis*, op. cit. (v. Docum.) vol. V (1957).
- [211] M. ORCHIN, W. RUPILIUS, *Catalysis Rev.* **6**, 85 (1972).
- [212] F. E. PAULIK, *Catalysis Rev.* **6**, 49 (1972).
- [213] G. N. SCHRAUZER, editor, *Transition Metals in Homogeneous Catalysis*, op. cit. (v. Docum.).
- [214] A. M. BROWSTEIN, *Hydroc. Processing*, **53** (6) 129 (1974).
- [215] *Chemtech*, **5** (9) 517 (1975).
- [216] D. T. THOMPSON, R. WHYMAN, in *Transition Metals in Homogeneous Catalysis*, op. cit. (v. Docum.).
- [217] J. F. ROTH, J. H. CRADDOCK, A. HERSHMAN, F. E. PAULIK, *Chemtech.* **1**, 603 (1971).
- [218] K. ZIEGLER, H. ZEISS, editors, *Organometallic Chemistry*, Rheinhold, New York (1960).
- [219] G. LEFEBVRE, Y. CHAUVIN, in *Aspects of Homogeneous Catalysis*, op. cit. (v. Docum.).
- [220] J. P. COLLMAN, W. R. ROOPER, *Adv. in Organometallic Chemistry*, **7**, 54 (1968).
- [221] P. M. HENRY, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4437 (1972).
- [222] P. COSSEE, in *The Stereochemistry of Macromolecules*, editor: A. D. KETLEY, vol. I, Dekker New York (1967).
- [223] D. A. DOWDEN, *Chem. Eng. Progress Symposium Series*, **63** (73) 90 (1967).
- [224] D. A. DOWDEN, C. R. SCHNELL, G. T. WALKER, *IV International Congress on Catalysis*, Moscow (1968), preprint 62.

CAPITOLO III

CARATTERIZZAZIONE DEL COMPORTAMENTO CINETICO DEI SISTEMI CHIMICI

Premessa e osservazioni sull'ottenimento dei dati sperimentali

La caratterizzazione del comportamento cinetico dei sistemi chimici consiste nello stabilire e risolvere equazioni (equazioni di velocità, o equazioni cinetiche) che consentano di calcolare con sufficiente approssimazione, e in funzione delle variabili significative del sistema, la velocità delle reazioni che avvengono in detti sistemi, la variazione con il tempo (tempo di reazione, o tempo di contatto) della composizione del sistema stesso, le rese, le produzioni, ecc.

Le equazioni di velocità e, in modo più generale, l'analisi del comportamento cinetico dei sistemi chimici, possono essere utilizzate a diversi fini. I più importanti sono i seguenti:

— progettazione di reattori industriali. Ricerca delle condizioni di massima resa. Previsioni del valore delle velocità di reazione in varie condizioni di funzionamento del reattore. Controllo automatico del funzionamento del reattore, con l'impiego di un calcolatore.

— analisi di meccanismi di reazione. Calcolo di valori di costanti cinetiche per una migliore interpretazione dei fenomeni che avvengono nel sistema indagato (stadi elementari di reazioni, formazione di composti intermedi, natura dei legami chimici che si scindono e si formano durante la reazione, energia di detti legami, ecc.).

Indipendentemente dagli scopi prefissati, la caratterizzazione del comportamento cinetico dei sistemi chimici necessita in generale di un'indagine sperimentale, che può essere scissa nelle seguenti fasi:

- ottenimento di adeguati dati sperimentali;
- interpretazione dei dati sperimentali e ricerca di un'equazione o di un sistema di equazioni di velocità;
- valutazione dei vari parametri che compaiono nelle equazioni;
- risoluzione delle equazioni e controllo della loro aderenza ai dati sperimentali.

Per quanto concerne l'ottenimento dei dati sperimentali, ci limiteremo qui a fare alcune osservazioni, rimandando alla letteratura specializzata per la descrizione delle apparecchiature (reattori sperimentali) di laboratorio [1-7].

Le velocità di reazione che si misurano nei reattori sperimentali o industriali possono dipendere essenzialmente da tre gruppi di variabili o fattori:

1) variabili operative e proprietà chimiche e chimico-fisiche dei componenti il sistema: temperatura, pressione, natura chimica dei reagenti, prodotti, eventuali catalizzatori e solventi, composizione del sistema;

2) fattori fisici operativi e caratteristiche fisiche di eventuali catalizzatori solidi, quali: velocità lineare dei reagenti in un processo condotto in modo continuo; fenomeni diffusivi; area superficiale, tipo di porosità, distribuzione dei pori, dimensione dei granuli del catalizzatore; dimensioni e caratteristiche di particelle di reagenti solidi, ecc;

3) fattori meccanici e tecnologici quali: caratteristiche del reattore; velocità di agitazione e tipo di agitatore in un reattore agitato, sistema di alimentazione dei reagenti in un reattore continuo, materiale di costruzione del reattore, ecc.

In pratica, i dati sperimentali necessari per l'indagine cinetica devono essere ottenuti con un reattore il più possibile isoterma (ma talvolta si utilizzano anche reattori adiabatici). È inoltre opportuno disporre di dati che risentano il meno possibile del terzo gruppo di fattori: ciò richiede ovviamente un adeguato tipo di sperimentazione.

Particolare attenzione va inoltre posta alla purezza dei reagenti, solventi, ecc. poichè, in taluni casi, la presenza di sole tracce di certe impurezze può condizionare sensibilmente la velocità di reazione.

Il più delle volte, le velocità di reazione sono solo condizionate (e non completamente determinate) dai fattori fisici. Per molti tipi di reazioni, un criterio convenzionale consiste nel realizzare, in un primo tempo, delle serie di esperienze condotte in modo tale che i dati di tipo cinetico, che si misurano, dipendano soltanto dalle variabili del primo gruppo.

Per tutti i casi in cui è possibile scindere l'effetto dei fenomeni chimici da quelli dei fenomeni fisici, l'eventuale influenza dei fattori fisici del secondo gruppo (ad esempio fenomeni di trasporto di materia e di calore all'interfaccia e all'in-

terno dei granuli dei catalizzatori solidi, profili radiali di velocità di flusso dei reagenti in un reattore tubolare continuo, ecc.), si valuta generalmente in un secondo tempo.

Recentemente sono stati proposti e applicati metodi di indagine che consentono di analizzare contemporaneamente l'influenza dei fattori chimici, chimico-fisici e fisici, appartenenti ai due gruppi sopra riportati, attraverso dati ottenuti con reattori integrali non isotermi [8, 9]. Questi metodi, la cui introduzione è stata resa possibile dalle moderne tecniche di calcolo, riducono sensibilmente il numero di esperienze da effettuare.

I dati sperimentali ottenibili possono essere di tipo differenziale (velocità, concentrazione, velocità-tempo) o di tipo integrale (conversione-concentrazione-conversione-tempo). I dati differenziali sono direttamente applicabili per la deduzione delle equazioni di velocità.

In taluni casi questi dati si possono ottenere direttamente, limitando la conversione dei reagenti nel corso di ogni esperienza, utilizzando volumi di reazione sia piccoli che relativamente elevati. I reattori nei quali la conversione per passaggio è molto piccola prendono il nome di « reattori differenziali ».

I dati di tipo integrale sono in generale più attendibili sul piano sperimentale, purchè siano ottenuti con un reattore integrale sufficientemente isoterma. Da questi dati si possono peraltro ricavare — mediante derivazione grafica — i dati differenziali, ma l'operazione di derivazione introduce nuovi errori ed incertezze, soprattutto in corrispondenza delle condizioni iniziali, a causa delle difficoltà che, il più delle volte, si riscontrano nell'ottenere dati ad alta velocità spaziale.

I moderni metodi di calcolo consentono peraltro l'impiego diretto dei dati integrali [1, 5, 8-13].

In questo capitolo verrà fatto riferimento a dati sperimentali sia differenziali che integrali, ottenuti esclusivamente in condizioni il più possibile isoterme e tali da non risentire dell'influenza dei fattori tecnologici del gruppo 3), sopra riportati.

Osserveremo infine che l'analisi cinetica può essere condotta in modi diversi a seconda degli scopi prefissati.

Se per esempio l'equazione deve essere applicata al calcolo di un reattore industriale, al suo controllo, o alla sua ottimizzazione, qualsiasi equazione, anche empirica, che interpreti con accuratezza tutti i dati sperimentali raccolti e che eventualmente permetta anche delle estrapolazioni, può soddisfare allo scopo. Si può aggiungere che, in tal caso, l'equazione più semplice, e quindi matematicamente più maneggevole, è la più adatta.

Se lo scopo è invece una migliore conoscenza dei meccanismi di reazione, l'analisi cinetica deve approfondire la conoscenza dei singoli stadi elementari nei quali può essere scissa la reazione globale. Ciò può anche richiedere l'ausilio di tecniche sperimentali particolari.

Date le finalità di questo testo, non verranno approfonditi i criteri di indagine per lo studio dei meccanismi di reazione. In questo capitolo verranno soltanto presentati i metodi generalmente seguiti per la deduzione di equazioni atte a rappresentare, con sufficiente approssimazione, il comportamento cinetico dei sistemi chimici. Questi argomenti saranno illustrati con diversi esempi di interesse industriale, sia per reazioni la cui velocità è condizionata da soli fenomeni chimici, che per altre in cui la velocità è condizionata, o determinata, da fenomeni fisici.

Le reazioni di polimerizzazione verranno trattate nel capitolo successivo.

A) EQUAZIONI DI VELOCITÀ PER SISTEMI IN REGIME CHIMICO

In questo paragrafo verranno presi in considerazione quei sistemi per i quali la velocità di reazione è condizionata dai soli fenomeni chimici e non da fenomeni fisici quali trasporto di materia o di calore tra più regioni del sistema (vedi gruppo 2 del paragrafo precedente). Questi sistemi si dicono essere in *regime chimico* per quanto concerne il loro comportamento cinetico.

1. Criteri generali per l'ottenimento delle equazioni di velocità

Il sistema di equazioni atto a rappresentare in modo soddisfacente il comportamento cinetico di un dato sistema in regime chimico si può ricavare seguendo essenzialmente uno dei seguenti criteri:

1) postulando un opportuno meccanismo cinetico di reazione, ossia un insieme di reazioni elementari atte a rappresentare la reazione globale, eseguendo poi il calcolo — effettuato con l'ausilio dei dati sperimentali — delle costanti di velocità (o di altri tipi di costanti) che figurano nella equazione ed infine controllando l'aderenza quantitativa delle equazioni ottenute a tutti i dati sperimentali disponibili;

2) postulando il tipo di equazione, eseguendo poi il calcolo dei coefficienti (ad esempio esponenti e costanti di velocità) che figurano in esse ed effettuando infine, come nel caso precedente, il confronto tra dati sperimentali e dati calcolabili.

Le equazioni cinetiche che si postulano seguendo il secondo criterio sono quelle riscontrate in pratica in casi simili a quello preso in considerazione; in generale, esse hanno la stessa forma di quelle che si ottengono dall'analisi dei meccanismi di reazione. Ne risulta, in ultima analisi, che il criterio originale per

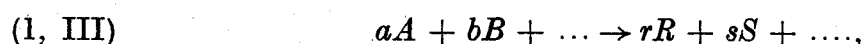
dedurre la forma delle equazioni cinetiche consiste nell'impostare e interpretare un dato meccanismo cinetico. Si può osservare che tale criterio è già stato applicato in sede di deduzione delle equazioni cinetiche relative alle reazioni cineticamente semplici, citate nel cap. I.

Il criterio base seguito nel postulare i meccanismi cinetici di reazione consiste in generale nello scindere l'equazione globale di reazione in un insieme di reazioni elementari, che si supporranno di tipo cineticamente semplice: la molecolarità formale di queste reazioni dovrà quindi essere inferiore o uguale a tre, poichè non si conoscono reazioni cineticamente semplici aventi molecolarità superiore a tale valore. In tal modo è possibile scrivere direttamente l'espressione della velocità di ogni reazione elementare, e giungere ad un insieme di equazioni differenziali, la cui soluzione fornirà la o le equazioni di velocità del sistema.

Va osservato che nello scrivere le equazioni cinetiche degli stadi elementari di cui sopra, si devono in generale introdurre ipotesi che tengano conto del tipo di reazione considerata, ad esempio se catalizzata o meno. In particolare, per le reazioni catalizzate da solidi, rivestono un'importanza determinante le ipotesi relative alle caratteristiche delle reazioni superficiali.

2. Principali tipi di equazioni di velocità

Le equazioni di velocità delle reazioni chimiche, sia omogenee che eterogenee, catalizzate o non, che si deducono seguendo i criteri esposti nel paragrafo precedente, o che comunque si riscontrano in pratica, possono essere in molti casi ricondotte (vedi ad esempio paragrafi A-5, A-7, A-8 di questo capitolo), per una reazione generica del tipo:



interessata o meno da equilibrio,

ad una delle seguenti forme:

$$(2, \text{III}) \quad v = k C_A^a C_B^b C_R^e C_S^s \dots;$$

$$(3, \text{III}) \quad v = k C_A^a C_B^b C_R^e C_S^s \dots - k' C_A^{a'} C_B^{b'} C_R^{e'} C_S^{s'} \dots;$$

$$(4, \text{III}) \quad v = \frac{k C_A^a C_B^b C_R^e C_S^s \dots}{(1 + \sum_i k_i C_A^{a_i} C_B^{b_i} C_R^{e_i} C_S^{s_i} \dots)^n};$$

$$(5, \text{III}) \quad v = \frac{k C_A^a C_B^b C_R^e C_S^s \dots - k' C_A^{a'} C_B^{b'} C_R^{e'} C_S^{s'} \dots}{(1 + \sum_i k_i C_A^{a_i} C_B^{b_i} C_R^{e_i} C_S^{s_i} \dots)^n};$$

ove: C_A, C_B , ecc. = concentrazioni; k, k' , ecc. = parametri funzione della temperatura; α, β , ecc. $\dots n$ = costanti.

La (5, III) si riduce sovente alla seguente:

$$(6, \text{III}) \quad v = \frac{k C_A^\alpha C_B^\beta C_R^\rho C_S^\sigma \dots - k' C_A^{\alpha'} C_B^{\beta'} C_R^{\rho'} C_S^{\sigma'} \dots}{(1 + k_A C_A^{\alpha_A} + k_B C_B^{\alpha_B} + k_R C_R^{\alpha_R} + k_S C_S^{\alpha_S} + \dots)^n}$$

Gli esponenti che figurano nelle (2 e 3, III) possono essere, a seconda dei casi, interi, frazionari, positivi, nulli o negativi.

Le equazioni (3, 5 e 6, III) si applicano a reazioni reversibili.

In taluni casi particolari si deve ricorrere ad equazioni più complesse quali le seguenti:

$$(7, \text{III}) \quad v = \sum_i k_i C_A^{\alpha_i} C_B^{\beta_i} C_R^{\rho_i} C_S^{\sigma_i} \dots - \sum_i k'_i C_A^{\alpha'_i} C_B^{\beta'_i} C_R^{\rho'_i} C_S^{\sigma'_i} \dots;$$

$$(8, \text{III}) \quad v = \frac{\sum_i k_i C_A^{\alpha_i} C_B^{\beta_i} C_R^{\rho_i} C_S^{\sigma_i} \dots - \sum_i k'_i C_A^{\alpha'_i} C_B^{\beta'_i} C_R^{\rho'_i} C_S^{\sigma'_i} \dots}{(1 + \sum_i k''_i C_A^{\alpha_i} C_B^{\beta_i} C_R^{\rho_i} C_S^{\sigma_i} \dots)^n}$$

In taluni casi, oltre alle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti, possono figurare in queste equazioni le concentrazioni di altre sostanze eventualmente presenti nel sistema di reazione, quali ad esempio impurezze, inibitori, attivatori, ecc.

Nelle equazioni sopra riportate, anzichè le concentrazioni, possono figurare — nel caso di reazioni tra reagenti gassosi — le pressioni parziali o le fugacità dei reagenti.

Nei casi in cui la velocità di reazione non sia condizionata da fattori fisici o tecnologici, le grandezze k, k', k_i e k'' che compaiono nelle equazioni sopra riportate sono generalmente rappresentabili con relazioni di tipo ARRHENIUS e dipendono quindi praticamente dalla sola temperatura (oltre ovviamente che dalla natura dei vari componenti chimici presenti nel sistema: reagenti, prodotti, catalizzatore, solvente, impurezze, ecc.), salvo le eccezioni e le limitazioni viste nel cap. I.

Per qualche caso particolare sono state proposte [14], per reazioni anche complesse, equazioni del tipo $v = k (C_A - C_{A,eq})$, ove: C_A e $C_{A,eq}$ = concentrazione di un reagente « guida » A rispettivamente in un istante generico e all'equilibrio. Questo tipo di equazione è del tutto empirico e la grandezza k che vi figura non è necessariamente rappresentabile da una espressione di tipo ARRHENIUS.

3. Determinazione dei parametri e verifica dell'applicabilità delle equazioni di velocità

Dopo aver postulato, o dedotto — come verrà meglio esemplificato nei prossimi paragrafi — il tipo di equazione cinetica da applicarsi ad una data reazione, è necessario verificare se l'equazione in questione è suscettibile di interpretare i dati sperimentali con una approssimazione soddisfacente.

In pratica, se il criterio seguito per determinare l'equazione cinetica è quello puramente empirico riportato nel paragrafo precedente, può essere conveniente determinare in un primo tempo l'ordine della reazione rispetto a ciascun reagente. Questa indagine è molto semplice, sia che si disponga di dati differenziali che di dati integrali.

Data la loro importanza, ricorderemo alcune caratteristiche delle reazioni di prim'ordine e di quelle di second'ordine.

Le *reazioni di primo ordine* sono quelle per le quali la velocità di reazione è proporzionale alla concentrazione C di uno solo dei reagenti (ad esempio reagente A) e di ordine nullo rispetto agli altri eventuali reagenti.

$$(9, \text{III}) \quad v = kC_A.$$

Se si dispone di dati di velocità di reazione a T costante e per diversi valori di C , l'applicabilità delle (9, III) può facilmente essere confermata o meno.

Se la reazione in esame è condotta a V costante si ha:

$$(10, \text{III}) \quad v = -dC_A/dt = kC_A.$$

Integrando tra il tempo zero e un tempo generico t , si ottiene:

$$(11, \text{III}) \quad kt = -\ln C_A + \text{cost.}$$

In questi casi, il logaritmo della concentrazione del reagente rispetto al quale la velocità è di primo ordine è funzione lineare della durata della reazione. Dalla pendenza della retta si ricava il valore della costante di velocità. Dalla (11, III) si osserva che questa costante ha le dimensioni dell'inverso di un tempo.

Per $t = 0$, $C_A = C_{A,0}$ (concentrazione iniziale di A), per cui la (11, III) diventa:

$$(12, \text{III}) \quad kt = \ln (C_{A,0}/C_A) = 2,303 \log (C_{A,0}/C_A).$$

Da questa equazione si ricava l'espressione di C_A in funzione del tempo:

$$(13, \text{III}) \quad C_A = C_{A,0} \exp (-kt).$$

La (12, III) può ovviamente essere espressa anche in termini di concentrazione del prodotto che si forma, purchè si conosca la stechiometria della rea-

zione. Ad esempio per una reazione del tipo:



si ha: $C_A = C_{A,0} - C_R$ e, sostituendo nella (12, III) si ottiene:

$$(15, \text{III}) \quad kt = 2,303 \log \frac{C_{A,0}}{C_{A,0} - C_R} = -2,303 \log \left(\frac{C_{A,0} - C_R}{C_{A,0}} \right).$$

Introducendo la resa: $\eta = C_R/C_{A,0}$, si ottiene:

$$(16, \text{III}) \quad kt = -2,303 \log (1 - \eta).$$

Nello studio delle reazioni di prim'ordine si introduce sovente il tempo di *semi-trasformazione* ($t_{1/2}$) che rappresenta il tempo necessario per convertire il 50% del reagente inizialmente presente. Dalla (12, III) si ottiene:

$$t_{1/2} = \frac{2,303}{k} \log \frac{1}{1/2} = \frac{0,6932}{k}.$$

Si osserva che per le reazioni di prim'ordine il tempo di semitrasformazione è indipendente dalla concentrazione iniziale del reagente. Inoltre, il prodotto $kt_{1/2}$, che è adimensionale, è costante e uguale a 0,6932.

Sono dette *reazioni del secondo ordine* quelle per le quali la velocità di reazione è rappresentabile da relazioni del tipo:

$$(17, \text{III}) \quad v = kC_A^2;$$

oppure:

$$(18, \text{III}) \quad v = kC_A C_B.$$

Nel primo caso, per una reazione del tipo:



indicando con $C_{A,0}$ e con C_A la concentrazione di A , rispettivamente al tempo zero (in assenza di R) e al tempo t , e operando a V costante, si ha:

$$(20, \text{III}) \quad v = -dC_A/dt = kC_A^2;$$

e, integrando:

$$(21, \text{III}) \quad 1/C_A - 1/C_{A,0} = kt.$$

In questo caso quindi, l'inverso della concentrazione del reagente, misurato in una esperienza condotta in discontinuo, è funzione lineare del tempo di reazione.

Consideriamo ora la risoluzione della (18, III) per una reazione del tipo:



Indicando con $C_{A,0}$ e $C_{B,0}$ le concentrazioni iniziali di A e rispettivamente di B , e con C_R la concentrazione di R al tempo generico t , si ha, operando a V costante:

$$(23, \text{III}) \quad v = dC_R/dt = k(C_{A,0} - C_R)(C_{B,0} - C_R).$$

Integrando si ottiene, per $C_{A,0} \neq C_{B,0}$ e $C_{R,0} = 0$:

$$(24, \text{III}) \quad \frac{1}{C_{A,0} - C_{B,0}} \left[\ln \frac{C_{A,0} - C_R}{C_{B,0} - C_R} - \ln \frac{C_{A,0}}{C_{B,0}} \right] = kt.$$

In questo caso, la grandezza $\ln [(C_{A,0} - C_R)/(C_{B,0} - C_R)]$ è funzione lineare di t .

Se $C_{B,0} \gg C_{A,0}$, si è formalmente ricondotti ad una reazione di prim'ordine poichè nel corso della reazione la concentrazione di B può essere ritenuta costante.

Un caso particolare di reazione del secondo ordine è quello di una reazione autocatalitica, ad esempio del tipo della (22, III), per la quale la velocità sia rappresentata con la relazione:

$$(25, \text{III}) \quad v = kC_A C_R.$$

Indicando con C_R la concentrazione di R all'istante generico t e con $C_{A,0}$ e $C_{R,0}$ le concentrazioni al tempo zero, rispettivamente di A e R si ha, operando a V costante:

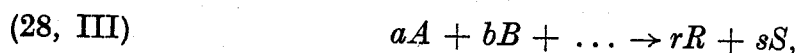
$$(26, \text{III}) \quad v = dC_R/dt = k(C_{A,0} - C_R)(C_{R,0} + C_R);$$

e integrando:

$$(27, \text{III}) \quad v = \frac{1}{C_{A,0} + C_{R,0}} \left[\ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,0} - C_R} - \ln \frac{C_{R,0}}{C_{R,0} + C_R} \right].$$

La velocità presenta un massimo per $C_R = (C_{A,0} - C_{R,0})/2$.

Se la reazione, ad esempio del tipo:



non rientra nei casi semplici sopra indicati, si può verificare se la sua velocità è rappresentabile con un'equazione del tipo della (2, III). Se la relazione è reversibile si potrà prendere in considerazione la (3, III); quest'ultima può essere

ricondata alla (2, III) considerando condizioni iniziali (tempo zero) in cui i prodotti della reazione sono assenti.

È quindi necessario ricercare valori degli esponenti α , β , ... e della costante k , tali che, per l'intero campo di valori delle variabili indagato, gli esponenti siano praticamente costanti e la costante k funzione della sola temperatura.

Se si dispone di dati differenziali, il modo di procedere è abbastanza ovvio. Si possono ad esempio utilizzare dati relativi ad esperienze effettuate alla stessa temperatura e mantenendo costante, tra una prova e l'altra, la concentrazione di tutti i reagenti, ad eccezione di uno. Ad esempio, nel caso che il reagente del quale si è variata la concentrazione tra una prova e l'altra sia A , si ottiene, per due serie di dati relativi ai valori $C_{A,1}$ e $C_{A,2}$ delle concentrazioni di A :

$$(29, \text{III}) \quad v_1/v_2 = kC_{A,1}^\alpha C_B^\beta / kC_{A,2}^\alpha C_B^\beta = C_{A,1}^\alpha / C_{A,2}^\alpha.$$

Poichè sono noti v_1 , v_2 , $C_{A,1}$ e $C_{A,2}$ il calcolo di α è immediato. In questi calcoli è conveniente utilizzare le velocità in condizioni iniziali, anche per reazioni irreversibili.

Procedendo in modo analogo si possono ottenere gli altri esponenti. Noti gli esponenti si determina k per diversi valori della temperatura. Da questi ultimi dati si può constatare se k è rappresentabile secondo l'equazione di ARRHENIUS e ricavare l'energia apparente di attivazione del processo globale.

Un altro modo di procedere consiste nell'utilizzare l'equazione (2, III) in forma logaritmica:

$$(30, \text{III}) \quad \log v = \log k + \alpha \log C_A + \beta \log C_B + \dots$$

Supposto di disporre di dati ottenuti alla stessa temperatura e relativi allo stesso valore della concentrazione delle singole specie, salvo una — ad esempio A — la (30, III) si può scrivere:

$$(31, \text{III}) \quad \log v = \log k + \alpha \log C_A + \text{cost.}$$

Riportando in diagramma $\log v$ in funzione di $\log C_A$, si può constatare se i punti sono allineati. In tale caso si ottiene una retta, dalle cui pendenza e intercetta si ricavano rispettivamente α e k . Procedendo in modo analogo si possono ottenere gli altri esponenti.

Se si dispone di dati integrali è necessario procedere all'integrazione della:

$$(32, \text{III}) \quad v = -dC_A/dt = kC_A^\alpha C_B^\beta \dots,$$

applicabile alla reazione condotta a volume costante.

Indicando con $C_{A,0}$, $C_{B,0}$, ..., le concentrazioni iniziali dei reagenti, e con x il numero di moli di A reagite per unità di volume, la (32, III), tenuto conto

della stechiometria della (28, III), diventa:

$$(33, \text{III}) \quad dx/dt = k (C_{A,0} - x)^{\alpha} (C_{B,0} - bx/a)^{\beta} \dots$$

Questa relazione è integrabile se sono noti gli esponenti ed in particolare se questi sono interi [15].

Si può facilmente constatare che il problema rimane complesso anche limitando la (33, III) ai soli due termini C_A e C_B .

Procedendo nel modo sopra indicato, gli esponenti possono essere determinati per tentativi.

Si possono eliminare le difficoltà di calcolo utilizzando ad esempio dati relativi a prove condotte con un forte eccesso di un reagente rispetto all'altro. Operando in questo modo, la concentrazione del reagente in eccesso (ad esempio B) si può ritenere praticamente costante per l'intero decorso della reazione, e la (32, III) diventa, per una reazione tra due sole specie A e B , condotta a volume costante:

$$(34, \text{III}) \quad -dC_A/dt = k' C_A^{\alpha}$$

ove k' congloba il termine C_B che si mantiene praticamente costante.

L'integrazione di questa equazione fornisce:

$$(35, \text{III}) \quad k't = \frac{1}{\alpha - 1} \left(\frac{1}{C_A^{\alpha-1}} - \frac{1}{C_{A,0}^{\alpha-1}} \right), \text{ per } \alpha \neq 1;$$

e

$$(36, \text{III}) \quad k't = \ln (C_{A,0}/C_A), \text{ per } \alpha = 1.$$

Il valore di α si può determinare con l'ausilio di queste equazioni, noti i valori sperimentali di C_A in funzione di t .

Il valore dell'esponente β si può ottenere in modo analogo operando con un forte eccesso del reagente A . Noti gli esponenti α e β si può ricavare k . Questo modo di procedere può essere applicato anche a reazioni interessate da più di due reagenti.

Se le equazioni più semplici sin qui considerate non sono applicabili, si possono prendere in considerazione quelle più complesse: ad esempio la (6, III), nel qual caso è necessario valutare più di una costante oltre all'esponente n . Anche in questo caso, l'impiego di dati differenziali relativi alle condizioni iniziali consente di risolvere agevolmente il problema.

Lo stesso problema si presenta in pratica se le equazioni in questione sono state dedotte attraverso l'analisi di un meccanismo cinetico (vedi paragrafi A-7 e A-8).

A titolo esemplificativo, illustreremo qui di seguito un caso particolare, facilmente generalizzabile.

Si supponga di voler verificare l'applicabilità della seguente equazione cinetica alla reazione di sintesi del metanolo (vedi par. A-7).

$$(37, \text{III}) \quad v = \frac{P_{\text{CO}}^* (P_{\text{H}_2}^*)^2 - P_{\text{CH}_3\text{OH}}^* / K_{\text{eq}}}{(A + BP_{\text{CO}}^* + CP_{\text{H}_2}^* + DP_{\text{CH}_3\text{OH}}^*)^3}$$

ove: P^* = fugacità; K_{eq} = costante di equilibrio della reazione di sintesi del metanolo e A, B, C, D parametri positivi (vedi par. A-8-2) da determinarsi.

Questa equazione è direttamente deducibile da un'equazione del tipo della (6, III), ove figurano le concentrazioni.

La verifica dell'applicabilità di questa equazione può essere effettuata in modi diversi, a seconda che si disponga di dati differenziali o di dati integrali. Se i dati sperimentali a disposizione sono di tipo differenziale, è conveniente utilizzare in un primo tempo i dati cinetici corrispondenti alle condizioni iniziali, per le quali $P_{\text{CH}_3\text{OH}}^* = 0$.

In tal caso si applica la relazione:

$$(38, \text{III}) \quad v_0 = P_{\text{CO},0}^* (P_{\text{H}_2,0}^*)^2 / (A + BP_{\text{CO},0}^* + CP_{\text{H}_2,0}^*)^3;$$

ove: v_0 = velocità di reazione nelle condizioni iniziali (all'istante zero); $P_{\text{CO},0}^*$, $P_{\text{H}_2,0}^*$ = fugacità di CO e rispettivamente di H_2 all'istante zero.

La (38, III) può essere così trasformata:

$$(39, \text{III}) \quad A + BP_{\text{CO},0}^* + CP_{\text{H}_2,0}^* = [P_{\text{CO},0}^* (P_{\text{H}_2,0}^*)^2 / v_0]^{1/3}.$$

Note tre serie indipendenti di valori ($P_{\text{CO},0}$, $P_{\text{H}_2,0}$, v_0) ottenuti alla stessa temperatura, è possibile calcolare una serie di valori di A, B e C . Questo calcolo può essere ripetuto per più serie di valori di $P_{\text{CO},0}^*$, $P_{\text{H}_2,0}^*$. Se i valori di A, B e C ottenuti per diverse serie di valori di queste variabili sono tutti positivi, e se variano poco passando da una serie all'altra, l'equazione può essere ritenuta valida. Si procede poi alla valutazione del parametro D che figura nella (37, III), utilizzando dati sperimentali relativi a conversioni diverse da zero. L'equazione sarà ritenuta soddisfacente se anche i diversi valori di D così calcolati sono tutti positivi e poco diversi tra di loro.

Questi calcoli possono essere ripetuti per diversi valori della temperatura.

Il logaritmo di ognuno dei parametri calcolati dovrebbe essere, con buona approssimazione, funzione lineare dell'inverso della temperatura assoluta.

Il confronto tra dati calcolati e dati sperimentali integrali (ad esempio isoterme di reazioni) si può effettuare previa integrazione grafica della (37, III) tenuta presente la (88, I).

Se nell'effettuare i calcoli sopra indicati si riscontra che uno o più dei parametri A, B, C, D non soddisfa le condizioni sopra riportate, l'equazione (37, III) non è applicabile e si deve procedere all'esame di un'altra equazione.

Qualora si disponga di dati sperimentali di tipo integrale, si può pervenire alla valutazione dei dati differenziali per derivazione e ricondurre il problema al caso precedente. Questo modo di procedere non consente sempre di ottenere valori di velocità sufficientemente precisi, in corrispondenza delle condizioni iniziali, e di conseguenza può dar luogo a valutazioni di scarso valore.

In questi casi è generalmente conveniente utilizzare direttamente i dati integrali. Le difficoltà di tipo matematico che si riscontrano nell'utilizzare equazioni integrali sono superabili con l'ausilio del calcolatore. Sono note diverse tecniche di calcolo che consentono di ottenere i valori ottimali delle costanti cinetiche, che meglio si accordano con i dati sperimentali. Queste tecniche consentono altresì di individuare le condizioni sperimentali più idonee per giungere ad una migliore valutazione dei parametri cinetici [5, 11, 16, 20], di discriminare tra di loro diversi modelli cinetici [17-20] e di generare automaticamente modelli compatibili con la (8, III) [21].

4. Osservazioni sulle equazioni di velocità e sui meccanismi cinetici di reazione

Prima di passare ad altri argomenti è opportuno fare alcune considerazioni sul significato delle relazioni cinetiche — ottenute seguendo i criteri sopra indicati — e dei parametri che vi figurano, nonché sulla utilità della conoscenza di dette equazioni, per una migliore comprensione dei meccanismi di reazione.

Si deve anzitutto tenere presente che non esistono criteri, nè teorici, nè sperimentali, per stabilire se la velocità di una data reazione è rappresentabile con *esattezza* da una qualsiasi delle relazioni riportate nel paragrafo precedente: l'origine di queste — anche di quelle dedotte da un ipotetico meccanismo cinetico — è essenzialmente empirica. Ne consegue che — in generale — le suddette relazioni si accorderanno con i dati sperimentali solo in modo più o meno approssimato, anche per dati ottenuti con elevata precisione sperimentale. Inoltre, anche le cosiddette « costanti cinetiche » che figurano nelle espressioni cinetiche, saranno in generale rappresentabili solo in modo approssimato con equazioni di tipo *ARRHENIUS*.

In altri termini, le equazioni cinetiche utilizzate in pratica sono il frutto del tentativo di rappresentare quantitativamente un fenomeno assai complesso.

Per quanto concerne il reale meccanismo cinetico della reazione, si può ammettere — tenuto presente il principio del minimo cambiamento di struttura (vedi par. 9.3 del cap. I) — che esso sarà costituito da una successione di stadi elementari cineticamente semplici. Non si può tuttavia ritenere a priori che il meccanismo cinetico postulato sia quello reale, anche in caso di ottimo accordo con i dati sperimentali. In effetti, non si può anzitutto escludere a priori che più di un meccanismo cinetico possa dar luogo ad equazioni che siano in buon ac-

cordo con i dati sperimentali. Inoltre, anche se dopo una più approfondita indagine un meccanismo solo dovesse fornire un'equazione aderente ai dati sperimentali relativi ad una data reazione, non sarebbe lecito attribuire a questo meccanismo una validità assoluta, tenuto conto delle diverse ipotesi introdotte per sviluppare i calcoli.

Si può quindi concludere che, per quanto concerne lo studio dei meccanismi di reazione, la conoscenza del comportamento cinetico è generalmente necessaria, ma raramente sufficiente.

5. Caratteristiche cinetiche di reazioni tipo

In questo paragrafo vengono ricavate le equazioni di velocità per alcuni tipi di reazioni. Nei casi meno complessi, le equazioni sono integrate, onde ottenere relazioni tra concentrazioni dei reagenti e durata della reazione. Altri esempi sono riportati in altre parti del testo e nella letteratura specializzata [5, 15, 22-26].

È opportuno rilevare che i criteri che sono alla base delle elaborazioni riportate qui di seguito sono quelli visti nel paragrafo A.1 di questo capitolo, nel senso che ogni reazione complessiva è scissa in stadi elementari, ciascuno dei quali è ritenuto cineticamente semplice.

5.1. Reazioni reversibili di ordine semplice

Si consideri a titolo esemplificativo la reazione:



Si supponga che le velocità verso destra e verso sinistra siano fornite rispettivamente dalle relazioni:

$$(41, \text{III}) \quad \vec{v} = kC_A C_B;$$

$$(42, \text{III}) \quad \bar{v} = k_- C_R C_S.$$

Per cui:

$$(43, \text{III}) \quad v = kC_A C_B - k_- C_R C_S.$$

Si consideri il caso più semplice in cui i reagenti siano utilizzati in rapporto stechiometrico; posto $a = C_{A,0} = C_{B,0}$ = concentrazione iniziale di A e di B , e supposto $C_{R,0} = C_{S,0} = 0$ si avrà, per un sistema mantenuto a V costante:

$$(44, \text{III}) \quad v = dx/dt = k(a - x)^2 - k_- x^2;$$

ove: $x = C_A = C_B$ all'istante generico t .

La (44, III) può essere risolta introducendo ad esempio la concentrazione x_e di ciascun reagente, all'equilibrio. All'equilibrio, $v = 0$ e, dalla (44, III), si ottiene: $k_- = k(a - x_e)^2/x_e^2$. Portando nella (44, III) si ottiene:

$$(45, \text{III}) \quad \begin{aligned} dx/dt &= (k/x_e^2) [(a-x)x_e - x(a-x_e)] [(a-x)x_e + x(a-x_e)]; \\ dx/dt &= [ka(2x_e - a)/x_e^2] (x_e - x) [(ax_e/(2x_e - a) - x)]. \end{aligned}$$

E integrando:

$$(46, \text{III}) \quad kt = \frac{x_e}{2a(a-x_e)} \left[\ln \frac{x_e}{x_e - x} - \ln \frac{ax_e/(2x_e - a)}{(ax_e/2x_e - a) - x} \right].$$

Questa equazione fornisce una relazione tra x e t , essendo a una grandezza nota; x_e è calcolabile dalla conoscenza della costante di equilibrio della (40, III).

5.2. Reazioni parallele irreversibili

Si considerino le reazioni parallele irreversibili:



Si supponga che, per un sistema a V costante, le velocità di scomparsa di A e di formazione di R e di S siano fornite rispettivamente dalle seguenti relazioni:

$$(48, \text{III}) \quad dC_A/dt = -k_1C_A - k_2C_A = -(k_1 + k_2)C_A;$$

$$(49, \text{III}) \quad dC_R/dt = k_1C_A;$$

$$(50, \text{III}) \quad dC_S/dt = k_2C_A.$$

Dalla (48, III) si ottiene:

$$(51, \text{III}) \quad C_A = C_{A,0} \exp [-(k_1 + k_2)t].$$

Sostituendo nelle (49 e 50, III) si ottiene, supposto $C_{R,0} = C_{S,0} = 0$:

$$(52, \text{III}) \quad C_R = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_{A,0} \{1 - \exp [-(k_1 + k_2)t]\};$$

$$(53, \text{III}) \quad C_S = \frac{k_2}{k_1 + k_2} C_{A,0} \{1 - \exp [-(k_1 + k_2)t]\}.$$

Si osserva che $C_R/C_S = k_1/k_2$.

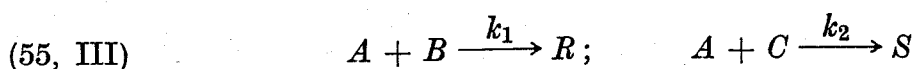
Relazioni più complesse si ottengono se gli ordini delle reazioni parallele (47, III) non sono tra loro uguali, ed anche nel caso delle reazioni del tipo:



anch'esse parallele irreversibili.

5.3 Reazioni parallele competitive

Si considerino le reazioni:



supposte avvenire contemporaneamente nello stesso sistema. Queste reazioni costituiscono un esempio di reazioni parallele irreversibili competitive. Operando a V costante e nell'ipotesi che ciascuna di queste reazioni sia cineticamente semplice si ha:

$$(56, \text{III}) \quad dC_A/dt = -k_1 C_A C_B - k_2 C_A C_C;$$

$$(57, \text{III}) \quad dC_B/dt = -dC_R/dt = -k_1 C_A C_B;$$

$$(58, \text{III}) \quad dC_C/dt = -dC_S/dt = -k_2 C_A C_C.$$

Siano: $C_{A,0}$, $C_{B,0}$ e $C_{C,0}$ le concentrazioni iniziali rispettivamente di A , B e C ; y e z le concentrazioni al tempo t rispettivamente di R e di S , che rappresentano anche le concentrazioni di B e di C reagite al tempo t (supposto $C_{R,0} = C_{S,0} = 0$), e si ponga: $x = y + z$; si ha:

$$(59, \text{III}) \quad dx/dt = -k_1 (C_{A,0} - x) (C_{B,0} - y) - k_2 (C_{A,0} - x) (C_{C,0} - z);$$

$$(60, \text{III}) \quad dy/dt = k_1 (C_{A,0} - x) (C_{B,0} - y);$$

$$(61, \text{III}) \quad dz/dt = k_2 (C_{A,0} - x) (C_{C,0} - z).$$

Dalle (60 e 61, III) si ottiene:

$$(62, \text{III}) \quad dy/dz = k_1 (C_{B,0} - y) / k_2 (C_{C,0} - z).$$

E integrando:

$$(63, \text{III}) \quad \ln \frac{C_{B,0}}{C_{B,0} - y} = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{C_{C,0}}{C_{C,0} - z}.$$

Questa equazione fornisce una relazione tra y e z , indipendente dal tempo di reazione.

5.4. Reazioni irreversibili consecutive

Sono definite reazioni irreversibili consecutive, reazioni del tipo seguente:



Ci limiteremo a considerare il caso seguente:



Supposto di operare a volume costante e supposto che l'ordine dei singoli stadi sia unitario, le equazioni differenziali relative a queste reazioni sono:

$$(66, \text{III}) \quad dC_A/dt = -k_1 C_A,$$

$$(67, \text{III}) \quad dC_B/dt = k_1 C_A - k_2 C_B,$$

$$(68, \text{III}) \quad dC_C/dt = k_2 C_B.$$

Integrando la (66, III):

$$(69, \text{III}) \quad C_A = C_{A,0} \exp(-k_1 t)$$

ove: $C_{A,0}$ = concentrazione iniziale di A .

Sostituendo nella (67, III):

$$(70, \text{III}) \quad dC_B/dt = k_1 C_{A,0} \exp(-k_1 t) - k_2 C_B.$$

Integrando si ottiene, supponendo uguale a zero la concentrazione iniziale di B :

$$(71, \text{III}) \quad C_B = \frac{C_{A,0} k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)].$$

La concentrazione della specie C può essere ricavata da un semplice bilancio di materia (supposto $C_{C,0} = 0$), tenuto conto che:

$$(72, \text{III}) \quad C_{A,0} = C_A + C_B + C_C.$$

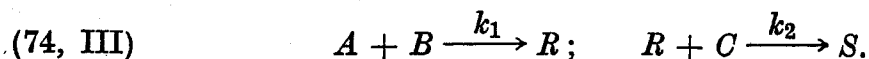
Risulta:

$$(73, \text{III}) \quad C_C = C_{A,0} \{1 + [1/k_1 - k_2] [k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)]\}.$$

Si può constatare che la concentrazione della specie intermedia B passa per un massimo per un certo valore di t .

5.5 Reazioni irreversibili consecutive e non competitive

Reazioni di questo tipo sono le seguenti:



Per queste reazioni, supposte cinematicamente semplici e supposto di operare a volume costante, si ha:

$$(75, \text{III}) \quad dC_A/dt = dC_B/dt = -k_1 C_A C_B;$$

$$(76, \text{III}) \quad dC_R/dt = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_C;$$

$$(77, \text{III}) \quad dC_C/dt = -dC_S/dt = -k_2 C_R C_C;$$

ove con C si sono indicate le concentrazioni.

Posto: $C_{A,0} - C_A = C_{B,0} - C_B = x$; ove: $C_{A,0}$ e $C_{B,0}$ = concentrazioni iniziali di A e rispettivamente di B , e sostituendo nella (75, III) si ottiene:

$$(78, \text{III}) \quad dx/dt = k_1 (C_{A,0} - x) (C_{B,0} - x).$$

Integrando:

$$(79, \text{III}) \quad k_1 t = \frac{1}{(C_{B,0} - C_{A,0})} \ln \frac{C_{A,0} (C_{B,0} - x)}{C_{B,0} (C_{A,0} - x)}.$$

Da questa relazione si ottiene:

$$(80, \text{III}) \quad x = \frac{C_{B,0} \{1 - \exp [k_1 (C_{B,0} - C_{A,0}) t]\}}{1 - (C_{B,0}/C_{A,0}) \exp [k_1 (C_{B,0} - C_{A,0}) t]}$$

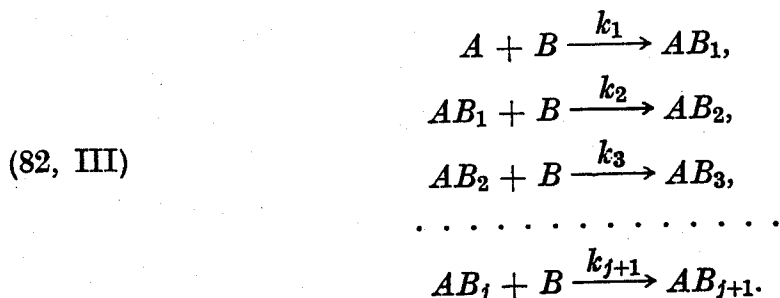
Ponendo: $C_S = y$, risulta (supposto $C_{R,0} = C_{S,0} = 0$): $x - y = C_R$ e $C_C = C_{C,0} - y$; ove $C_{C,0}$ = concentrazione iniziale di C . Sostituendo nella (77, III) si ottiene:

$$(81, \text{III}) \quad \frac{dy}{dt} = \frac{dx}{dt} - \frac{dC_R}{dt} = k_2 (x - y) (C_{C,0} - y).$$

Combinando la (80, III) con la (81, III) si ottiene l'equazione di velocità di formazione del prodotto S . L'integrazione diretta di questa equazione non è agevole. È comunque implicitamente possibile valutare y in funzione di t e calcolare anche C_R in funzione di t .

5.6. Reazioni irreversibili consecutive e competitive insieme

Queste reazioni sono ad esempio del tipo:



Per questo meccanismo è possibile valutare l'andamento delle concentrazioni delle singole specie che partecipano alla reazione in funzione del tempo e, quindi, la distribuzione dei prodotti ottenibili ad un dato istante t . È più interessante tuttavia risolvere il sistema eliminando la variabile tempo e introducendo una nuova variabile indipendente. Si ponga:

$$(83, \text{III}) \quad \begin{aligned} C_A &= C_{A,0} - x_1; \\ C_{AB_1} &= x_1 - x_2; \\ C_{AB_2} &= x_2 - x_3; \\ &\dots \dots \dots \\ C_{AB_j} &= x_j - x_{j+1}; \end{aligned}$$

ove C = concentrazione.

Si osserva che, per un sistema a volume costante, x_1, x_2, x_3, \dots , sono proporzionali (il volume V del sistema essendo il coefficiente di proporzionalità) al numero di moli delle rispettive specie $A, AB_1, AB_2, AB_3, \dots$ reagite nell'intervallo di tempo $0, t$, nelle rispettive reazioni.

Risulta, operando a volume costante:

$$(84, \text{III}) \quad \begin{aligned} dx_1/dt &= k_1 C_A C_B; \\ dx_2/dt &= k_2 C_{AB_1} C_B; \\ &\dots \dots \dots \\ dx_j/dt &= k_j C_{AB_{j-1}} C_B. \end{aligned}$$

Sostituendo con le (83, III), si ottiene:

$$(85, \text{III}) \quad \begin{aligned} dx_1/dt &= k_1 (C_{A,0} - x_1) C_B; \\ dx_2/dt &= k_2 (x_1 - x_2) C_B; \\ &\dots \dots \dots \\ dx_j/dt &= k_j (x_{j-1} - x_j) C_B. \end{aligned}$$

Allo scopo di calcolare la distribuzione dei prodotti, è opportuno eliminare le variabili t e C_B , dividendo tutte le relazioni (85, III) con la prima di esse; si ottiene:

$$(86, \text{III}) \quad \begin{aligned} \frac{dx_2}{dx_1} &= \frac{k_2}{k_1} \frac{x_1 - x_2}{C_{A,0} - x_1}; \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{dx_j}{dx_1} &= \frac{k_j}{k_1} \frac{x_{j-1} - x_j}{C_{A,0} - x_1}. \end{aligned}$$

Questo sistema di equazioni si integra facilmente con metodi reiterativi (la prima equazione è del tipo: $y' = \zeta(x)y + \psi(x)$), oppure con le trasformate di LAPLACE.

Sviluppando i calcoli si ottiene [27]:

$$(87, \text{III}) \quad x_j = C_{A,0} \left[1 + (\alpha_1)_j \frac{C_{A,0} - x_1}{C_{A,0}} + (\alpha_2)_j \left(\frac{C_{A,0} - x_1}{C_{A,0}} \right)^{K_2} + \dots + (\alpha_m)_j \left(\frac{C_{A,0} - x_1}{C_{A,0}} \right)^{K_m} \right];$$

ove si è posto:

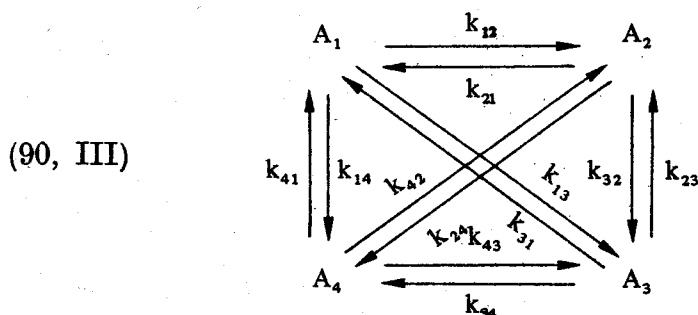
$$(88, \text{III}) \quad K_2 = k_2/k_1, \dots; \quad K_j = k_j/k_1; \quad (K_1 = k_1/k_1 = 1)$$

$$(89, \text{III}) \quad (\alpha_n)_j = \frac{K_2 K_3 \dots K_j}{K_n (K_n - 1) (K_n - K_2) \dots (K_n - K_j)} (-1)^j.$$

Le costanti K_j prendono il nome di costanti di ripartizione. Dall'equazione (87, III) si osserva che le concentrazioni delle varie specie che si formano nella reazione si possono calcolare in funzione della variabile $x_1/C_{A,0}$, ossia della conversione del reagente A . Note le concentrazioni delle varie specie formatesi, si calcola la quantità di B reagito, ed è possibile calcolare la composizione del sistema anche in funzione della quantità di B reagito riferita alla concentrazione iniziale di A .

5.7. Reazioni reversibili consecutive e competitive insieme

Un caso sufficientemente complesso è rappresentato dallo schema seguente:



Lo studio sistematico di sistemi del genere può essere risolto senza eccessive difficoltà, nel caso in cui tutte le reazioni siano di primo ordine.

Per un sistema a volume costante si può scrivere per ogni specie A_i :

$$(91, \text{III}) \quad dC_{A_i}/dt = -k_{i1} C_{A_i} - k_{i2} C_{A_i} - \dots + k_{1i} C_{A_1} + k_{2i} C_{A_2} + \dots;$$

(ove $k_{ii} = 0$);

$$(92, \text{III}) \quad dC_{A_i}/dt = -(k_{i1} + k_{i2} + k_{i3} + \dots + k_{im}) C_{A_i} + k_{1i} C_{A_1} + k_{2i} C_{A_2} + \dots$$

Si hanno quindi m equazioni differenziali in m variabili dipendenti C_{A_i} , che possono essere risolte [28].

Per la trattazione di sistemi complessi del tipo di quelli considerati in questo paragrafo è stata proposta una teoria basata su una particolare impostazione matematica del problema [29, 30].

6. Osservazioni sull'ottenimento delle equazioni di velocità

Gli esempi riportati nel paragrafo precedente mostrano che, anche nel caso di meccanismi cinetici di reazione relativamente semplici, si possono riscontrare difficoltà nel dedurre le equazioni di velocità.

Si può facilmente constatare che modifiche anche lievi al meccanismo cinetico (ad esempio attraverso il cambiamento dell'ordine di uno degli stadi elementari del processo) possono aumentare tali difficoltà in misura notevole.

In diversi casi, le difficoltà di tipo algoritmico sono superabili con l'ausilio delle moderne tecniche di calcolo. In generale, tuttavia, è sovente possibile ridurre in modo drastico la complessità del problema con l'introduzione di alcune ipotesi che non alterano l'accuratezza della determinazione.

Un'ipotesi particolarmente utile nel caso di reazioni che possono essere scisse in una serie di *stadi successivi*, consiste nel ritenere, a priori, che le costanti di velocità in un senso (ad esempio verso destra) relative ai diversi stadi elementari siano tra loro molto diverse. Ne consegue che la velocità di uno di questi stadi sarà sensibilmente inferiore a quella di tutti gli altri. Questo stadio prende il nome di *stadio cineticamente determinante* della reazione globale. In paragrafi successivi si vedrà che, in base a tale ipotesi, tutti gli altri stadi elementari del processo complessivo si possono ritenere praticamente all'equilibrio; questa semplificazione riduce in modo notevole le difficoltà algoritmiche.

In molti casi, inoltre, è lecito trascurare nei calcoli la concentrazione di specie intermedie che partecipano alla reazione.

Un'altra ipotesi semplificativa, particolarmente importante per lo studio della cinetica di molte reazioni a catena, consiste nell'assumere che siano verificate *condizioni di stazionarietà*; ad esempio, per le reazioni a catena interessate da meccanismo radicalico, questa ipotesi consiste nel ritenere che, nel sistema considerato, la concentrazione istantanea di ogni specie radicalica trasportatrice della catena cinetica di reazione, sia costante, ossia che le velocità di formazione e rispettivamente di scomparsa dei radicali siano tra loro uguali (vedi par. 7.1 es. 2).

Questi ed altri casi verranno esaminati da un punto di vista quantitativo in prossimi paragrafi.

7. Sistemi omogenei

Le reazioni in fase omogenea (gassosa o liquida) possono essere di svariata natura per quanto concerne il meccanismo cinetico e possono essere attivate in diversi modi (per via termica, catalitica, fotochimica, ecc.).

In questo paragrafo vengono discussi alcuni aspetti generali concernenti lo studio della cinetica di queste reazioni e sono riportati alcuni esempi per reazioni di interesse industriale.

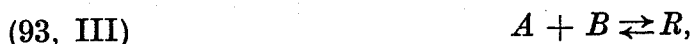
7.1. Considerazioni sull'impostazione delle equazioni cinetiche

I criteri generali normalmente seguiti per dedurre le equazioni di velocità per reazioni che avvengono in sistemi omogenei sono quelli riportati in paragrafi precedenti.

In quanto segue illustreremo, a titolo esemplificativo la deduzione dell'equazione cinetica per due casi significativi, a partire da ipotesi sul meccanismo cinetico. Esempi specifici sono riportati più avanti.

Esempio 1: reazione reversibile in condizioni di regime.

Si consideri la reazione reversibile:



Si postuli che il meccanismo cinetico di questa reazione sia rappresentabile con la seguente serie di reazioni successive:



ove X ed Y sono intermedi di reazione (ad esempio composti o complessi) non isolabili.

Si supponga che la reazione sia condotta in modo continuo, in un reattore tubolare (vedi cap. I, par. 12). In base ai criteri generali riportati in paragrafi precedenti, si ammette che le velocità dei singoli stadi elementari siano rappresentabili con equazioni semplici. Le equazioni che rappresentano il comportamento cinetico del sistema sono quindi:

$$(97, \text{III}) \quad -dx_A/d(V/F) = -dx_A/d\tau = \vec{v}_1 - \bar{v}_1 = k_1x_A - k_{-1}x_X,$$

$$(98, \text{III}) \quad -dx_B/d(V/F) = -dx_B/d\tau = \vec{v}_2 - \bar{v}_2 = k_2x_Xx_B - k_{-2}x_Y,$$

$$(99, \text{III}) \quad dx_R/d(V/F) = dx_R/d\tau = \vec{v}_3 - \bar{v}_3 = k_3x_Y - k_{-3}x_R.$$

Ove: x_A, x_B, x_R, x_X, x_Y = rispettivamente moli di A, B, R, X, Y che transitano da una sezione generica del reattore per unità di tempo, riferite all'alimentazione F del reattore; F = alimentazione del reattore (moli/unità di tempo); V = volume del reattore; $\tau = V/F$ = tempo di contatto (o fattore tempo); $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3, k_{-3}$ = costanti cinetiche dirette e rispettivamente inverse, delle reazioni (94-96, III); $\vec{v}_1, \vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}_3$ = velocità dirette e rispettivamente inverse, delle reazioni.

In condizioni di regime, le velocità globali dei singoli stadi elementari sono tra loro uguali, e risulta:

$$(100, \text{III}) \quad -dx_A/d\tau = -dx_B/d\tau = dx_R/d\tau.$$

Per il sistema considerato, la velocità di reazione è quindi rappresentabile da una qualsiasi delle (97-99, III), ma nessuna di esse può essere utilizzata direttamente per il calcolo delle velocità, perchè in ciascuna compare una variabile incognita (x_X o x_Y).

In generale, come osservato nel paragrafo precedente, le costanti di velocità di reazioni diverse sono tra loro numericamente molto diverse; ad esempio, si può fare una prima ipotesi-tentativo, che k_1 sia inferiore a k_2 ed a k_3 per alcuni ordini di grandezza, ossia che la (94, III) rappresenti lo stadio cineticamente determinante.

In generale si avrà anche $k_{-1} \ll k_{-2}$ e k_{-3} . In tal caso, si può facilmente constatare che:

$$\vec{v}_2/\vec{v}_2 \cong 1, \quad \vec{v}_3/\vec{v}_3 \cong 1, \quad \text{e} \quad \vec{v}_1/\vec{v}_1 \neq 1,$$

pur essendo:

$$v = \vec{v}_1 - \vec{v}_1 = \vec{v}_2 - \vec{v}_2 = \vec{v}_3 - \vec{v}_3 \neq 0.$$

Si può quindi scrivere:

$$(101, \text{III}) \quad k_2 x_X x_B / k_{-2} x_Y \cong 1; \quad x_Y / x_B x_X \cong K_2;$$

$$(102, \text{III}) \quad k_3 x_Y / k_{-3} x_R \cong 1; \quad x_R / x_Y \cong K_3;$$

ove K_2 e K_3 sono le costanti di equilibrio delle reazioni (95 e 96, III). L'ipotesi-tentativo introdotta equivale quindi ad ammettere che tutte le reazioni elementari intermedie siano praticamente all'equilibrio termodinamico, ad eccezione di quella cineticamente determinante.

Dalle (101, III) e (102, III) si ottiene:

$$(103, \text{III}) \quad x_X \cong x_R / K_2 K_3 x_B.$$

Portando nella (97, III) si trova, sostituendo il segno \cong con = :

$$(104, \text{III}) \quad v = \vec{v}_1 - \vec{v}_1 = k_1 x_A - k_{-1} x_R / K_2 K_3 x_B.$$

Posto $k_1/k_{-1} = K_1$ (costante di equilibrio della (94, III)) e, tenuto presente che $K_1 K_2 K_3 = K_{eq}$, essendo K_{eq} la costante di equilibrio della (93, III), calcolabile dai dati termodinamici, la (104, III) diventa:

$$(105, III) \quad v = k_1 (x_A - x_R/x_B K_{eq}).$$

Si osserva che questa relazione è sostanzialmente diversa da quella che si sarebbe ottenuta supponendo la reazione (93, III) cineticamente semplice sia verso destra che verso sinistra.

La relazione (105, III) è congruente con i dati termodinamici, poichè, all'equilibrio ($v = 0$) la (105, III) diventa: $K_{eq} = (x_R/x_A x_B)_{eq}$.

Impostazioni di questo genere possono essere estese a svariati tipi di reazioni omogenee catalizzate o non. Nel caso delle reazioni catalizzate, si dovrà fare intervenire in almeno uno degli stadi elementari il catalizzatore, che verrà considerato alla stregua di un reagente.

Esempio 2: reazioni a catena a meccanismo radicalico, in condizioni di stazionarietà.

Reazioni a catena possono avvenire in sistemi sia omogenei che eterogenei. In quanto segue verrà considerato un esempio di reazione a catena a meccanismo radicalico. Il meccanismo cinetico di queste reazioni si può scindere nelle seguenti tre fasi caratteristiche:

- fase di attivazione (o di iniziazione);
- fase di propagazione;
- fase di terminazione delle catene cinetiche.

Nelle fase di attivazione si ha la formazione dei radicali primari, che può aver luogo per via termica, per azione di catalizzatori, di iniziatori, o di radiazioni.

Si consideri a titolo di esempio una reazione attivata per via fotochimica, del tipo:

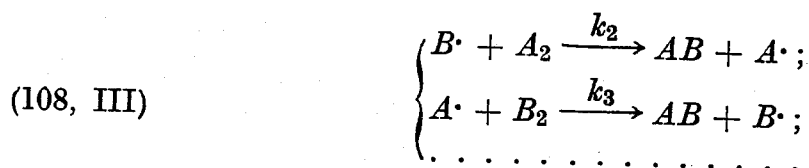


ove A_2 e B_2 sono molecole biatomiche e $h\nu$ un quanto di luce. Si supponga che il meccanismo cinetico di questa reazione possa essere scisso come segue:

fase di attivazione:



fase di propagazione:



fase di terminazione*:



Per lo schema in questione la velocità di formazione di AB è fornita dalla relazione:

$$(110, \text{III}) \quad dC_{AB}/dt = k_2 (C_{B\cdot}) C_{A_2} + k_3 (C_{A\cdot}) C_{B_2}.$$

Introducendo l'ipotesi delle *condizioni di stazionarietà*, ossia:

$$(111, \text{III}) \quad C_{A\cdot} = \text{costante e } C_{B\cdot} = \text{costante},$$

risulta:

$$(112, \text{III}) \quad k_2 (C_{B\cdot}) C_{A_2} = k_3 (C_{A\cdot}) C_{B_2};$$

e, tenuto presente il dato sperimentale secondo il quale la velocità della (107, III) è proporzionale alla quantità di energia luminosa I_{ass} assorbita per unità di volume e per unità di tempo:

$$(113, \text{III}) \quad k_1 I_{ass} = k_4 (C_{B\cdot});$$

ove k_1 è espresso in modo tale che il prodotto $k_1 I_{ass}$ rappresenti la quantità di atomi di $B\cdot$ formati per unità di tempo e per unità di volume.

Portando la (112, III) nella (110, III) si ottiene:

$$(114, \text{III}) \quad v = dC_{AB}/dt = 2k_2 (C_{B\cdot}) C_A$$

e, tenuto conto della (113, III):

$$(115, \text{III}) \quad v = (2k_2 k_1 / k_4) I_{ass} C_A.$$

Da quanto sopra si rileva che per la reazione a catena considerata, tenuto conto dell'ipotesi concernente la condizione di stazionarietà, sussistono le seguenti relazioni:

$$(116, \text{III}) \quad \text{velocità di iniziazione} = \text{velocità di terminazione}$$

$$(117, \text{III}) \quad \text{velocità globale di reazione} = \text{velocità di propagazione}$$

(*) Oltre a quello qui considerato si verificano generalmente meccanismi di terminazione interessati dalla ricombinazione di radicali.

La prima di queste relazioni è verificata per tutte le reazioni a catena in condizioni di stazionarietà e la seconda lo è praticamente per tutte le reazioni a catena.

Le reazioni a catena sopra considerate si definiscono *a catena semplice*. Oltre a queste reazioni, si conoscono reazioni *a catena ramificata*, che sono così definite perchè la loro fase di propagazione è interessata da stadi elementari che avvengono con aumento del numero dei radicali, come ad esempio: $R\cdot + M \rightarrow P\cdot + Q\cdot$.

Reazioni a catena ramificata si verificano nelle reazioni esplosive [31].

7.2. Considerazioni sulla scelta dei tipi di meccanismo

Diversi tipi di dati possono essere utilizzati nell'impostare il meccanismo cinetico di una reazione. In primo luogo, l'analisi termodinamica del sistema consentirà di precisare se esso potrà o meno essere interessato da reazioni reversibili.

La conoscenza del tipo di reazione è particolarmente utile, in quanto può consentire di procedere per analogia con casi noti. Ad esempio, se la reazione in esame è una reazione di polimerizzazione iniziata da attivatori di tipo radicalico, essa sarà certamente una reazione a catena interessata da una fase di attivazione, una fase di propagazione e una fase di terminazione di catena.

Se il tipo di reazione non è noto, l'impiego di opportuni dati sperimentali preliminari e della tabella (I, III), può consentire di definirlo. La tabella (I, III), che è applicabile solo alle reazioni omogenee, e nel caso ovviamente che tutti i reagenti e prodotti possano essere individuati ad ogni stadio della reazione, non richiede ulteriori spiegazioni, salvo ricordare le modalità da seguire per verificare se tutti i rapporti stechiometrici sono indipendenti dal campo di variabili indagato. A tale scopo, considerando ad esempio una reazione generica del tipo:



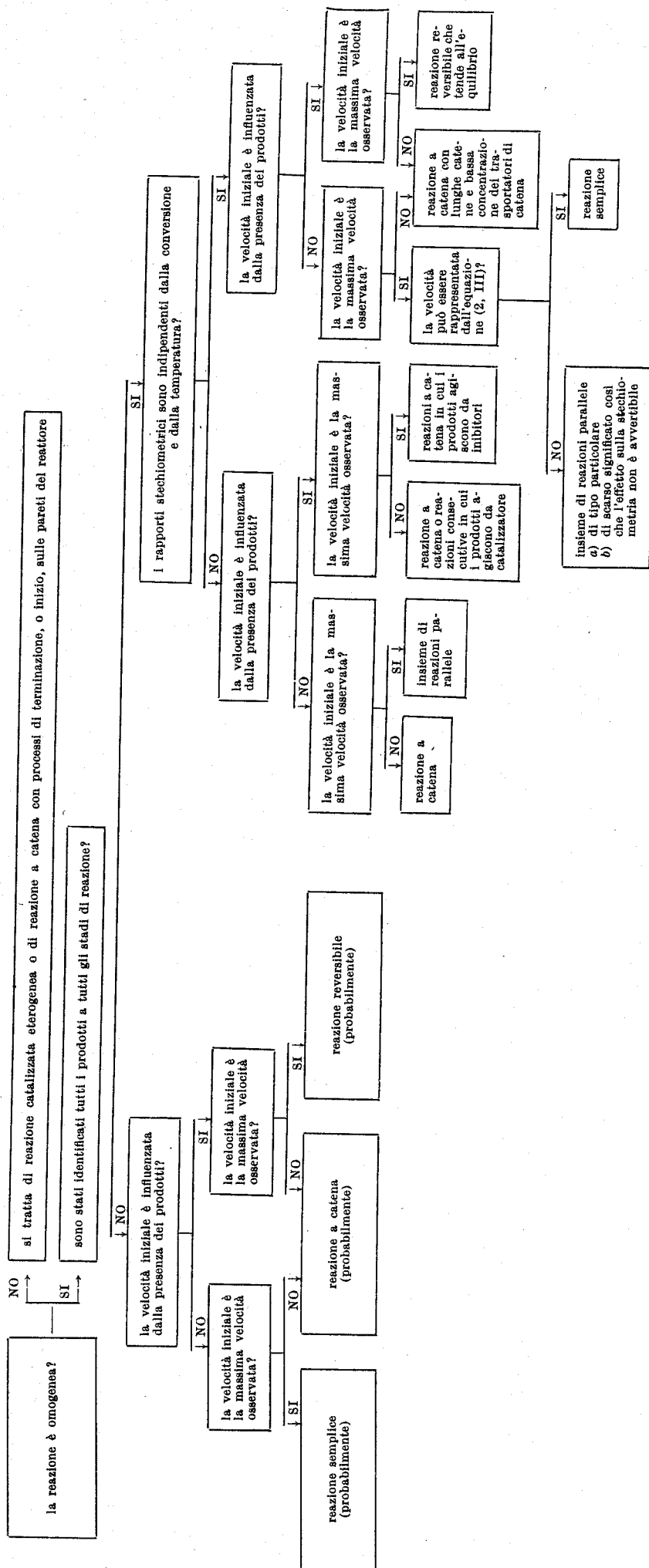
è sufficiente verificare se rimangono o meno costanti i seguenti rapporti:

$$(V_0 C_{B,0} - V C_B) / (V_0 C_{A,0} - V C_A); \quad (V C_R - V_0 C_{R,0}) / (V_0 C_{A,0} - V C_A);$$

$$(V C_S - V_0 C_{S,0}) / (V_0 C_{A,0} - V C_A)$$

ove: $V_0, C_{A,0}, C_{B,0}, C_{R,0}, C_{S,0}$ = volume del sistema e rispettivamente concentrazioni delle diverse specie all'istante zero; V, C_A, C_B, C_S = volume del sistema e rispettivamente concentrazioni delle diverse specie all'istante t .

Tabella (I, III) - Criteri di indagine per la caratterizzazione di reazioni in fase omogenea [32].

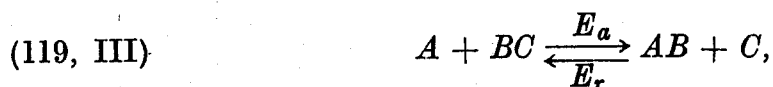


7.3. *Considerazioni sulla valutazione dell'energia di attivazione e del fattore preesponenziale per reazioni in fase gas, non catalizzate*

Nel cap. III del vol. I si è osservato che la reattività di molecole organiche in talune reazioni è strettamente legata all'energia dei legami in essa contenuti. In particolare, si era osservato che, per i casi considerati, l'attacco della molecola avveniva di preferenza in corrispondenza dei legami aventi minore energia.

Ne consegue che sussiste una dipendenza tra velocità di reazione e energia dei legami dei reagenti che partecipano alla reazione. In taluni casi, per reazioni non catalizzate, questa dipendenza è stata tradotta in termini quantitativi. In particolare, sono state proposte alcune correlazioni per la valutazione dell'energia di attivazione a partire dalle energie di legame.

Ad esempio, per reazioni che avvengono in fase gas in assenza di catalizzatori, del tipo:



e che siano *esotermiche* verso destra: (ove E_a ed E_r = energia di attivazione verso destra e rispettivamente verso sinistra), è stata proposta la relazione [33, 34]:

$$(120, \text{III}) \quad E_a = 0,055D (B - C),$$

ove $D (B-C)$ è l'energia del legame tra B e C nella molecola BC . Tenuto conto della relazione tra E_a e E_r (vedi Cap. I), si ha per la reazione inversa:

$$(121, \text{III}) \quad E_r = 0,055D (B - C) - \Delta H,$$

ove ΔH è l'entalpia di reazione.

Per reazioni *esotermiche* del tipo:



HIRSCHFELDER [34] ha trovato che l'energia di attivazione è circa uguale al 28% della somma delle energie dei legami che si scindono:

$$(123, \text{III}) \quad E_a = 0,28 [D (A - B) + D (C - D)].$$

In tabella (2, III) sono riportati per confronto valori calcolati e valori sperimentali per alcune reazioni tipiche.

Da questi dati si osserva che le espressioni sopra riportate forniscono, nella maggior parte dei casi, valori solo grossolanamente approssimati.

Tabella (2, III) - Confronto tra valori calcolati e valori sperimentali di energie di attivazione (in kcal/mol) per reazioni in fase gas [33].

	Sperim.	Calc.
$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	40,0	40
$HI + CH_3I \rightarrow CH_4 + I_2$	33,4	34
$HI + C_2H_5I \rightarrow C_2H_6 + I_2$	29,8	34
$HI + n-C_3H_7I \rightarrow C_3H_8 + I_2$	29,2	34
dimerizzazione del butadiene 1,3	25,3	33
dimerizzazione del propilene	38,0	33
$CH_2=C(CH_3)_2 + HCl \rightarrow CH_2ClCH(CH_3)_2$	28,8	46
$CH_2=CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3CH_3$	43,2	46

Altri autori hanno proposto relazioni nelle quali compaiono le entalpie di reazione. Tra queste si può citare la seguente [33]:

$$(124, III) \quad E = \alpha \Delta H + C;$$

ove: α e C sono delle costanti che assumono ciascuna medesimi valori per reazioni dello stesso tipo.

Per reazioni in cui si ha estrazione di un idrogeno, come quelle fra un radicale $\cdot CH_3$ ed un idrocarburo RH è stato proposto [33]:

$$(125, III) \quad E = 0,39D (R - H) - 27 \text{ kcal/mole.}$$

Una relazione più generale delle precedenti, proposta da SZABO [33, 35], fa dipendere l'energia di attivazione dalle energie dei legami che scompaiono e da quella dei legami che si formano:

$$(126, III) \quad E = \sum_i D_i (\text{legami che scompaiono}) - \alpha \sum_j D_j (\text{legami che si formano})$$

dove D = energia dei legami interessati dalla reazione; α = parametro che assume lo stesso valore per reazioni dello stesso tipo.

Anche la valutazione del fattore di frequenza — o termine preesponenziale — per reazioni non catalizzate, è stata oggetto di numerosi studi. Si possono ricordare al riguardo la teoria degli urti e la teoria del complesso attivato (vedi cap. I par. 9). Per reazioni non catalizzate che avvengono in fase gas sono state proposte [33] relazioni tra l'energia di attivazione e il fattore preesponenziale del tipo: $\log A = bE + C$; dove A = fattore preesponenziale; E = energia di attivazione; b e C = parametri che assumono valori costanti per reazioni dello stesso tipo. Si è notato in particolare che E aumenta con A .

È opportuno osservare che, in generale, l'applicazione delle relazioni sopra

riportate fornisce valori solo grossolanamente approssimati e non sufficientemente precisi per poter effettuare calcoli accurati di velocità. Valori approssimati delle energie di attivazione possono essere tuttavia utilizzati per individuare meccanismi cinetici di reazione.

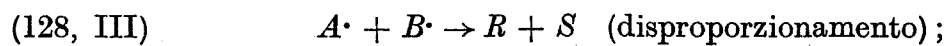
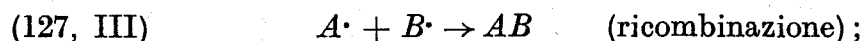
Per una trattazione più approfondita di questi argomenti si rimanda alla letteratura specializzata [33, 35].

7.4. Osservazioni sulle caratteristiche cinetiche di reazioni elementari, interessate da radicali

Diverse reazioni condotte in fase gas, o in fase liquida, sono caratterizzate da meccanismo radicalico e sono interessate da reazioni elementari a cui partecipano radicali. Alcune di queste reazioni elementari hanno proprietà particolari, che è opportuno ricordare.

I principali tipi di tali reazioni elementari sono i seguenti:

a) reazioni tra radicali, sia di ricombinazione che di disproporzionamento, ad esempio del tipo:



b) scissione di un legame stabile di una molecola, con formazione di radicali, ad esempio del tipo:



c) reazioni metatetiche tra un radicale e una molecola stabile, ad esempio del tipo:



oppure:



d) decomposizione di un radicale per dar luogo ad un altro radicale e ad una molecola stabile, ad esempio del tipo:



Le reazioni di ricombinazione o di disproporzionamento di radicali come la (127, III) e la (128, III) hanno energie di attivazione praticamente nulle o, tutt'al più dell'ordine di poche migliaia di calorie [33, 36]; in fase liquida, diverse reazioni di questo tipo sono controllate da fenomeni diffusivi.

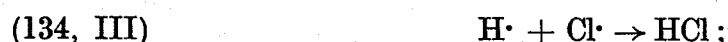
È interessante osservare che la facilità di ricombinazione dei radicali è strettamente legata alla loro complessità molecolare. Infatti, all'atto della ricombinazione, l'energia — generalmente elevata — che si libera deve prontamente disperdersi dal legame formatosi, per non dar luogo all'immediata decomposizione del legame stesso. L'allontanamento dell'energia può aver luogo in diversi modi:

— mediante redistribuzione tra i gradi di libertà interni della molecola formatasi;

— mediante urto praticamente simultaneo tra i radicali che si ricombinano e un'altra molecola;

— mediante contatto con una parete.

È evidente che il primo di questi fenomeni non può verificarsi per atomi singoli, poichè questi non possiedono gradi di libertà interni. Ne consegue che reazioni elementari che conducono alla formazione di molecole biatomiche, ad esempio del tipo seguente, non avvengono facilmente, anche se molto esotermiche:



La ricombinazione di tali atomi sarà possibile, o attraverso un urto trimolecolare con una molecola (M) presente nel sistema, o mediante ricombinazione su una parete; ad esempio:



ove M^* e parete^* stanno ad indicare la molecola M e rispettivamente la parete in uno stato energetico di livello superiore a quello iniziale.

Le reazioni elementari di decomposizione di molecole stabili in radicali, del tipo (129, III), hanno il più delle volte energie di attivazione molto prossime all'energia di dissociazione del legame $A-B$. Infatti, per la (129, III) è verificata la seguente relazione, di validità generale per reazioni semplici (vedi cap. I, par. 7, anche per le limitazioni di questa relazione):

$$(137, \text{III}) \quad E = \Delta H^\circ + E_-;$$

ove E e E_- = rispettivamente energia di attivazione verso destra e verso sinistra della (129, III). Si è visto che, in generale, per reazioni di ricombinazione, l'energia di attivazione è piccola. Ne consegue che per reazioni come la (129, III) l'energia di attivazione sarà poco diversa dal ΔH della reazione di scissione del legame, ossia dall'energia del legame stesso.

Per quanto concerne le reazioni del tipo (130, III), in cui un radicale reagisce con una molecola stabile, la loro energia di attivazione è piccola, nel caso di reazioni esotermiche ed è prossima all'entalpia di reazione, nel caso di reazioni endotermiche (tab. (3, III)).

Tabella (3, III) - Valori di energie di attivazione (in kcal/mole) per reazioni radicaliche dirette e inverse del tipo $R\cdot + A \rightleftharpoons S + Q\cdot$, [33, 36, 37].

$CH_3\cdot + C_2H_6 \rightleftharpoons CH_4 + C_2H_5\cdot$	$E = 12,0$	$E_- = 12,0$
$CH_3\cdot + C_3H_8 \rightleftharpoons CH_4 + nC_3H_7\cdot$	$E = 12$	$E_- = 10,0$
$CH_3\cdot + C_3H_8 \rightleftharpoons CH_4 + iC_3H_7\cdot$	$E = 10,1$	$E_- = 10,0$
$CH_3\cdot + C_3H_6 \rightleftharpoons CH_4 + C_3H_5\cdot$	$E = 9,6$	$E_- = 15,0$
$CH_3\cdot + C_2H_4 \rightleftharpoons CH_4 + C_2H_3\cdot$	$E = 12,0$	$E_- = 9,4$
$nC_3H_7\cdot + C_3H_6 \rightarrow C_3H_8 + C_3H_5\cdot$	$E = 8$	
$Cl\cdot + CH_4 \rightarrow CH_3\cdot + HCl$	$E = 3,85$	
$Cl\cdot + CH_3Cl \rightarrow CH_2Cl\cdot + HCl$	$E = 3,36$	
$Br\cdot + CH_4 \rightarrow CH_3\cdot + HBr$	$E = 17,8$	
$CH_3\cdot + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$	$E < 5$	
$CH_3\cdot + Br_2 \rightarrow CH_3Br + Br\cdot$	$E \approx 0$	
$C_2H_4Br\cdot + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2 + Br\cdot$	$E > 5$	

Le reazioni a cui partecipano atomi di idrogeno, ad esempio:



sono esotermiche ed hanno una energia di attivazione dell'ordine di poche migliaia di calorie (vedi tab. (4, III)).

Tabella (4, III) - Valori di energie di attivazione (in kcal/mole) per reazioni radicaliche dirette e inverse del tipo $H\cdot + RH \rightarrow H_2 + R\cdot$, in fase gas [37]

$H\cdot + C_2H_6 \rightleftharpoons H_2 + C_2H_5\cdot$	$E = 7,4$	$E_- = 12,1$
$H\cdot + CH_4 \rightleftharpoons H_2 + CH_3\cdot$	$E = 7,4$	$E_- = 12$
$H\cdot + C_2H_4 \rightleftharpoons H_2 + C_2H_3\cdot$	$E = 7,4$	$E_- = 9,4$
$H\cdot + C_3H_8 \rightleftharpoons H_2 + nC_3H_7\cdot$	$E = 7,4$	$E_- = 10,0$
$H\cdot + C_3H_8 \rightleftharpoons H_2 + iC_3H_7\cdot$	$E = 5,55$	$E_- = 10,0$
$H\cdot + C_3H_6 \rightleftharpoons H_2 + C_3H_5\cdot$	$E = 5,0$	$E_- = 15,0$

Le reazioni del tipo (131, III), di addizione di un radicale su una molecola stabile, sono in generale esotermiche ed hanno energia di attivazione relativamente bassa (v. tab. 5, III).

Tabella (5, III) - Valori di energie di attivazione (in kcal/mole) per reazioni dirette e inverse del tipo $R\cdot + M \rightleftharpoons P\cdot$, in fase gas [37].

$H\cdot + C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_5\cdot$	$E = 3,3$	$E_- = 40$
$CH_3\cdot + C_2H_4 \rightleftharpoons nC_3H_7\cdot$	$E = 7,6$	$E_- = 34$
$H\cdot + C_3H_6 \rightleftharpoons iC_3H_7\cdot$	$E = 3,6$	$E_- = 43$
$CH_3\cdot + C_3H_6 \rightleftharpoons sec\ C_4H_9\cdot$	$E = 7,6$	$E_- = 33$
$H\cdot + CH_2=CHCH_2CH_3 \rightleftharpoons sec\ C_4H_9\cdot$	$E = 3,6$	$E_- = 9$
$H\cdot + CH_3CH=CHCH_3 \rightleftharpoons sec\ C_4H_9\cdot$	$E = 5,0$	$E_- = 39$
$C_2H_5\cdot + C_2H_4 \rightleftharpoons nC_4H_9\cdot$	$E = 7,6$	$E_- = 32$
$H\cdot + C_4H_6 \rightleftharpoons CH_2=CHCHCH_3\cdot$	$E = 2,0$	$E_- = 47$

Le reazioni del tipo (132, III), di decomposizione di radicali, inverse della precedente, sono generalmente endotermiche ed hanno un'energia di attivazione di poco superiore al ΔH di reazione (v. tab. 5, III).

Altri dati per reazioni radicaliche di vario tipo sono riportate nella letteratura specializzata [33, 36, 38-40].

7.5. Esempio di reazione di terzo ordine, in fase gas: ossidazione di NO a NO₂

La reazione di ossidazione dell'ossido di azoto:



avviene in fase gassosa, anche a temperatura ambiente, in assenza di catalizzatori. Questa reazione è stata oggetto di numerosi studi, sia per la sua importanza industriale, quale reazione intermedia nel processo per la preparazione di acido nitrico da ammoniacca, sia per il suo comportamento cinetico; è stato riscontrato sperimentalmente [28] che la sua velocità verso destra è rappresentabile dall'equazione:

$$(140, III) \quad -dC_{NO}/dt = k C_{NO}^2 C_{O_2}.$$

I valori di k ottenuti da diversi autori sono riportati nella tab. (6, III), in funzione della temperatura. Si osserva che la costante di velocità diminuisce all'aumentare della temperatura. L'interpretazione di questo risultato, alla luce dell'equazione di ARRHENIUS, farebbe concludere per un valore negativo della energia di attivazione apparente. Per una reazione cineticamente semplice questa conclusione sarebbe un assurdo. Diverse ipotesi sono state avanzate per interpretare questo risultato [28].

Secondo taluni, la reazione (139, III) sarebbe cineticamente semplice e quindi trimolecolare. Tenuto conto che la costante di velocità può essere espressa

Tabella (6, III) - Valori della costante di velocità per la reazione $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ [41].

T (°K)	$k \times 10^{-9}$ (cc ² mol ⁻² sec ⁻¹)	T (°K)	$k \times 10^{-9}$ (cc ² mol ⁻² sec ⁻¹)
80,1	41,8	303,2	7,06
90,1	40,1	333,2	5,58
143,1	20,2	363,1	4,51
193,1	12,6	470,0	3,34
253,1	8,62	563,6	2,82
273,1	7,88	661,9	2,54

(vedi paragrafi 5 e 9 del cap. I) da una relazione del tipo:

$$(141, \text{III}) \quad k = A T^\alpha \exp(-E/RT),$$

la particolare dipendenza di k dalla temperatura può essere interpretata ammettendo che α sia negativo e che E sia positivo, ma sufficientemente piccolo (ad esempio dell'ordine di poche centinaia di calorie/mole).

Si deve osservare che tutte le reazioni trimolecolari, per poter avvenire con velocità apprezzabile, in particolare a temperatura ambiente, devono avere una energia di attivazione sufficientemente bassa. Infatti, per una reazione cinematicamente semplice, il termine preesponenziale dipende dalla frequenza degli urti (vedi cap. I, par. 9) e per urti trimolecolari tale frequenza sarà molto bassa. Ne consegue che, affinché la velocità della reazione sia apprezzabile, è necessario che il valore numerico del termine esponenziale sia sufficientemente elevato, ossia che E sia sufficientemente piccolo.

Secondo un'altra ipotesi, la reazione (139, III) non sarebbe cinematicamente semplice e avverrebbe secondo lo schema seguente:



ove: K = costante di equilibrio della (142, III) e k' = costante di velocità della (143, III).

Lo stadio (143, III) sarebbe quello cinematicamente determinante, per cui la (142, III) si potrebbe ritenere all'equilibrio; si avrebbe quindi:

$$(144, \text{III}) \quad C_{\text{N}_2\text{O}_2} = K C_{\text{NO}}^2;$$

e, per l'espressione della velocità:

$$(145, \text{II}) \quad v = k' C_{\text{N}_2\text{O}_2} C_{\text{O}_2}.$$

Sostituendo la (144, III) nella (145, III) si ottiene:

$$(146, \text{III}) \quad v = k' K C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}.$$

Paragonando la (146, III) con la (140, III) risulta:

$$(147, \text{III}) \quad k = k' K.$$

Ponendo: $k = A \exp(-E/RT)$ e $k' = A' \exp(-E'/RT)$, e tenuto presente che: $K = \exp(-\Delta U^0/RT) \exp(S^0/R)$, ove ΔU^0 e ΔS^0 = rispettivamente variazione di energia interna e di entalpia della (142, III), si ottiene dalla (147, III): $E = E' + \Delta U^0$.

Per una reazione che avviene senza variazione del volume: $\Delta U^0 = \Delta H^0$; per cui: $E = E' + \Delta H^0$; se $\Delta H^0 < 0$ e $|\Delta H^0| > E'$, l'energia di attivazione apparente secondo ARRHENIUS delle (139, III) risulterà negativa.

Questa reazione è stata oggetto di studi più recenti [42], che hanno portato alla formulazione di un meccanismo cinetico assai più complesso dei precedenti, che contempla la formazione di specie intermedie NO_3 , $\text{NO}_3 \cdot \text{NO}$ e N_2O_5 e che giustifica gli scostamenti della velocità dal terzo ordine, riscontrati per basse concentrazioni di NO_2 . Il comportamento cinetico della (139, III) è condizionato in maniera sensibile dai radicali $\text{OH} \cdot$, dal CO , dall' O_3 e da radiazioni eventualmente presenti [43, 44].

7.6 Esempi di reazioni a catena in fase gas attivate termicamente

Esempio 1: cracking termico di idrocarburi saturi.

Le reazioni di *cracking* termico di idrocarburi saturi presentano notevole interesse in particolare per la preparazione di olefine e diolefine leggere. Queste reazioni sono ad esempio sfruttate nei processi di *steam-cracking* di distillati leggeri (*virgin naphtha*) per l'ottenimento di etilene, propilene, butadiene, ecc.

Le reazioni di *cracking* sono endotermiche e vengono condotte, a seconda dei casi, a temperature che vanno dai 500 ai 900 °C.

In quanto segue, verrà preso in considerazione, con qualche dettaglio e a titolo esemplificativo, il *cracking* del propano.

Questa reazione è stata studiata da diversi autori. Tra i dati più recenti si possono ricordare quelli riportati nelle figure (1 e 2, III), che sono stati ottenuti in esperienze condotte con un reattore isoterma a flusso [45]. La fig. (1, III) riporta le isoterme di conversione per alcune temperature. Nella fig. (2, III) sono indicate le % di reagente e di prodotto ottenute a 800 °C in funzione del tempo di contatto.

Per la reazione in esame sono state trovate equazioni empiriche del tipo:

$$(148, \text{III}) \quad v = kC^a;$$

ove: C = concentrazione del propano e a = ordine apparente della reazione.

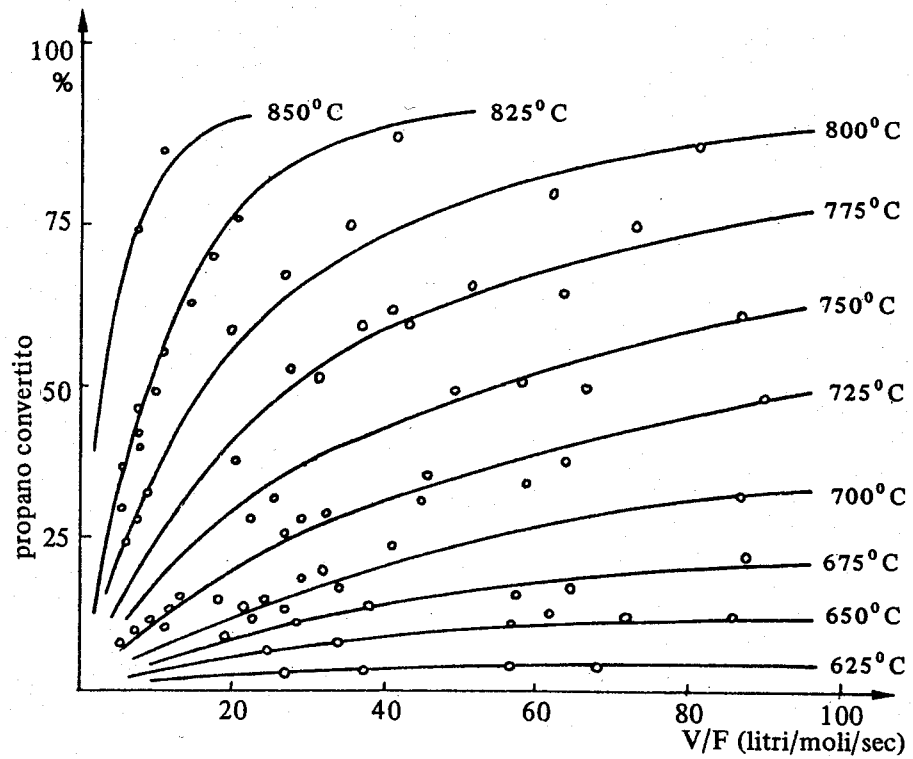


Fig. (1, III) - Isotherme per la reazione di *cracking* termico del propano [45].
(V = volume di reattore; F = moli alimentate/sec)

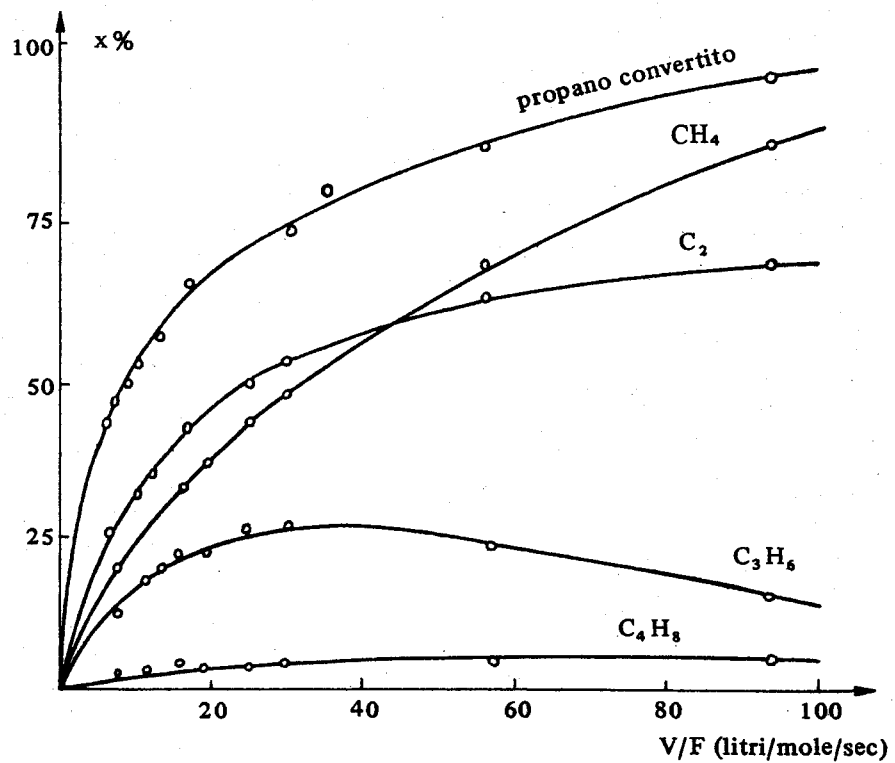
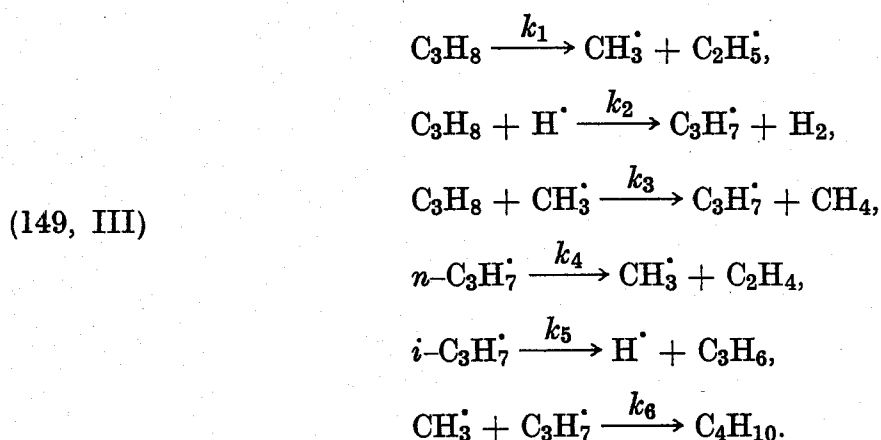


Fig. (2, III) - Dati di conversione e di resa nel *cracking* termico del propano a 800 °C [45].

I valori di α e dell'energia di attivazione trovati da diversi autori, per questa reazione, sono compresi tra 1 e 1,5 e rispettivamente tra 52 e 74.000 cal/mole, per temperature comprese tra 550 e 1000 °C.

Il meccanismo della reazione è di tipo radicalico a catena. Un meccanismo proposto è ad esempio il seguente [45]:



In base a questo meccanismo si ricava:

$$(150, \text{III}) \quad v = -dC_{\text{C}_3\text{H}_8}/dt = k_1 C_{\text{C}_3\text{H}_8} + k_2 (C_{\text{H}\dot{}}) C_{\text{C}_3\text{H}_8} + k_3 (C_{\text{CH}_3\dot{}}) C_{\text{C}_3\text{H}_8}$$

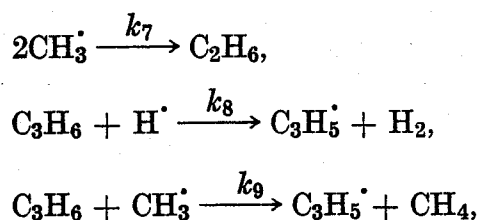
Il calcolo della concentrazione delle specie radicaliche che compaiono nella (150, III), in funzione della concentrazione di specie analizzabili, può essere effettuato ritenendo verificata l'ipotesi di stazionarietà. Un bilancio sulla produzione e sul consumo dei $\text{CH}_3\dot{}$ e $\text{H}\dot{}$ consente di esprimere la concentrazione di questi radicali in funzione della concentrazione del propano.

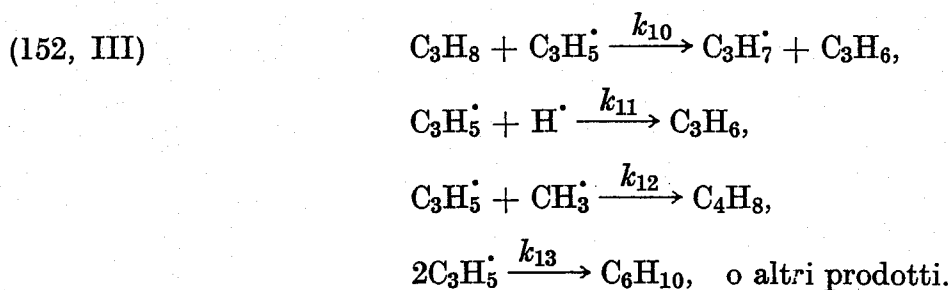
Sviluppando i calcoli non tenendo conto della differenza tra i radicali *n*- e *iso*-propilici e osservando che $k_1 < k_3$, si ottiene [45]:

$$(151, \text{III}) \quad v = [k_1 + (k_1 k_3 k_5 / k_4 k_6)^{1/2} + (k_1 k_3 k_4 / k_6)^{1/2}] C_{\text{C}_3\text{H}_8}$$

Si osserva in particolare che, in base a questa relazione, la costante che appare nella (148, III) non è rappresentabile con l'equazione di ARRHENIUS.

L'ipotesi sul meccanismo di reazione può essere resa più complessa introducendo altre reazioni elementari, oltre alle (149, III), quali ad esempio, le seguenti:





Indicando con C_A e C_R le concentrazioni del propano e rispettivamente del propilene, si trova per questo meccanismo [45]:

$$(153, \text{III}) \quad v = -dC_A/dt = 2k_1k_3C_A^2/[k_9C_R + k_9(8k_1k_7C_A)^{1/2}] + 2k_1C_A.$$

Un'analisi simile alla precedente è stata effettuata per il *cracking* di miscele di idrocarburi saturi analoghe a quelle che vengono alimentate nei processi di *steam-cracking* ad alte severità, per la produzione di olefine leggere. Da questa analisi, che è stata effettuata con l'ausilio delle costanti di velocità riportate in letteratura per le reazioni elementari interessate da radicali, è stato preparato un programma di calcolo per elaboratore elettronico, che consente di calcolare, con buona approssimazione (vedi tab. (7, III), la resa in olefine e diolefine leggere e in altri idrocarburi, ottenibili per condizioni di esercizio assegnate [46].

Tabella (7, III) - Confronto tra dati calcolati e dati sperimentali relativi allo "steam-cracking" di una "virgin-naphtha" (a, b) [46]

	Composizione (% in peso)	
	sperim. (c)	calc.
H ₂	0,8	0,6
CH ₄	12,7	11,3
C ₂ H ₂	0,2	0,2
C ₂ H ₄	24,0	24,8
C ₂ H ₆	5,0	6,5
C ₃ H ₄	0,2	0,2
C ₃ H ₆	19,7	18,7
C ₃ H ₈	0,5	0,7
C ₄ H ₈	6,5	8,4
C ₄ H ₆	3,3	2,7
C ₅ e pesanti	27,1	25,9
	100,0	100,0

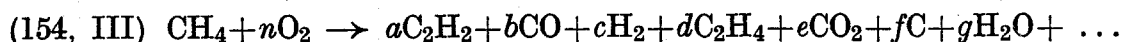
(a) $T = 700$ °C; tempo di contatto: 0,8 sec.

(b) Composizione dell'alimentazione (% mol); *i*-pentano: 14,4; *n*-pentano: 33,6; 2,2-dimetilbutano: 0,7; 2-metilpentano: 11,9; 3-metilpentano: 7,2; ciclopentano: 2,0; *n*-esano: 13,3; 2,2-dimetilpentano: 0,9; metilciclopentano: 2,0; cicloesano: 3,4; 2-metilesano: 2,0; benzene: 0,9; *n*-eptano: 3,8; dimetilesano e trimetilpentano: 2,2; metileptano: 0,4; *n*-ottano: 0,5; toluene: 0,8.

(c) J. A. KNAUS, J. L. PATTON, Chem. Eng. Progress 57, (8), 57 (1961).

Esempio 2: produzione di acetilene mediante ossidazione parziale di idrocarburi.

Uno dei processi industriali più importanti per l'ottenimento dell'acetilene si basa sulla reazione seguente:



ove $n = 0,6 \div 0,7$. Oltre ai prodotti indicati si formano acetilenici superiori, idrocarburi aromatici e altri.

Questa reazione è condotta a temperature comprese tra 1400 e 1700 °C. Il tempo di reazione è dell'ordine dei millesimi di secondo. In tali condizioni l'indagine cinetica è particolarmente difficoltosa.

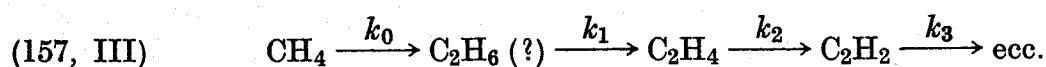
Per la reazione (154, III) sono state proposte equazioni di velocità del tipo seguente [47]:

$$(155, \text{III}) \quad v = dC_{\text{CH}_4}/dt = kC_{\text{CH}_4}^{-0,5} C_{\text{O}_2}^{1,5};$$

$$(156, \text{III}) \quad v = dC_{\text{CH}_4}/dt = kC_{\text{CH}_4}^{-0,4} C_{\text{O}_2}^{1,4}.$$

L'energia di attivazione apparente è stata valutata, a seconda degli autori [47], essere uguale a 60 o 62 kcal/mole.

Il meccanismo della reazione è di tipo radicalico a catena ed è alquanto complesso. Si suppone che il metano si trasformi ad acetilene in una successione di stadi, durante i quali si formano dapprima etano ed etilene:



La presenza dell'etano non è rilevabile sperimentalmente, e ciò è in accordo con i valori delle costanti k_0 e k_1 , riportate in letteratura [47], in base alle quali si calcola per $T = 1800$ °C: $C_{\text{C}_2\text{H}_6} = 10^{-5} \cdot C_{\text{CH}_4}$.

Sono state proposte relazioni per il calcolo delle concentrazioni di taluni di questi prodotti (in particolare di C_2H_2 e C_2H_4) in funzione del tempo di reazione [47]. Da questi dati si sono ricavate curve che forniscono la percentuale delle sostanze presenti nel sistema in quantità preponderante, in funzione del tempo di reazione (vedi fig. 3, III).

È stato osservato [48] che la composizione del sistema ottenibile nei reattori (bruciatori) per la produzione di acetilene da metano, o da altri idrocarburi, può essere calcolata senza ricorrere ad una analisi cinetica, ma supponendo che nel sistema i reagenti si portino all'equilibrio termodinamico rispetto ad alcune reazioni. Calcoli in tal senso sono stati effettuati supponendo che siano

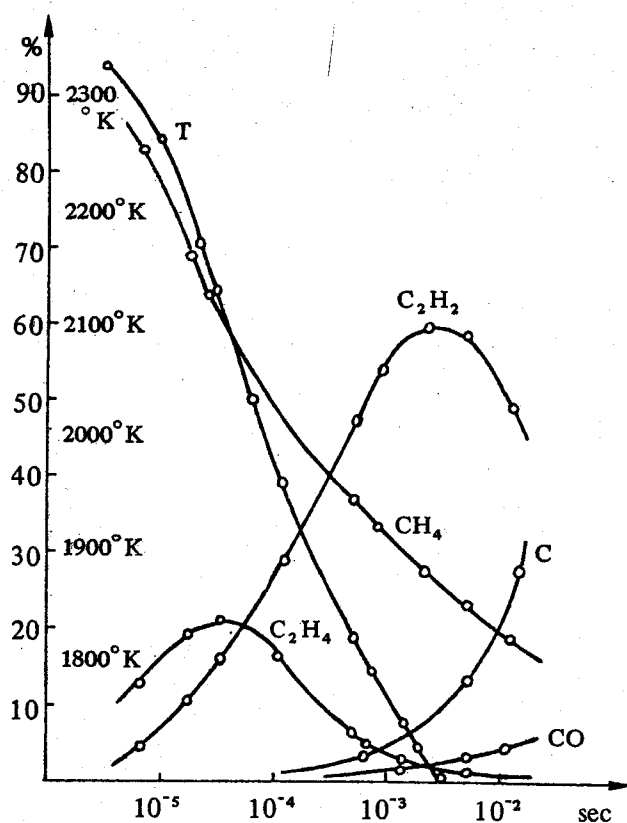
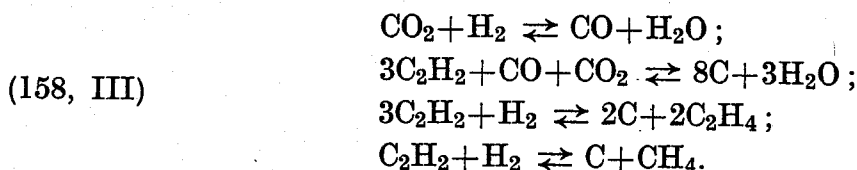


Fig. (3, III) - Dati di conversione nella reazione di ossidazione parziale del metano ad acetilene in funzione del tempo di reazione [47].

verificati simultaneamente i seguenti equilibri:



Note le costanti di equilibrio di queste reazioni, la composizione della miscela di alimentazione e la temperatura di preriscaldamento dei reagenti è possibile calcolare la composizione del sistema per diversi valori della temperatura. I risultati così calcolati sono in buon accordo con i dati sperimentali. Alcuni di questi dati sono riportati nella tab. (8, III). È opportuno ricordare che i calcoli sopra citati non si riferiscono al completo equilibrio termodinamico del sistema, in corrispondenza del quale si otterrebbe essenzialmente CO e H₂ (vedi vol. I, par. III 3b).

7.7. Esempio di reazione a catena in fase gas attivata per via fotochimica. Sintesi di HCl da H₂ e Cl₂

Numerose ricerche sono state effettuate sull'attivazione fotochimica della sintesi di HCl da H₂ e Cl₂:

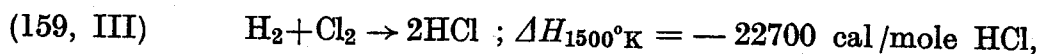


Tabella (8, III) - Confronto tra dati calcolati e valori sperimentali per la reazione di ossidazione parziale del metano ad acetilene [48]

	sperimentale (secco) %	calcolato (secco) %
CO	27	26,6
H ₂	53,7	54,1
CO ₂	3,8	3,8
CH ₄	5,1	5,1
C ₂ H ₂	8	8
C ₂ H ₄	1	1
N ₂	1,4	1,4

T reazione = 1590 °C; composizione gas naturale: CH₄ = 98%; C₂H₆ = 2%.
 T prerisc. gas naturale = 430 °C; composizione ossigeno: O₂ = 96%; N₂ = 4%.
 T prerisc. ossigeno = 370 °C; rapporto ossigeno/gas naturale: 0,677 (vol.).

anche se questa reazione è condotta su scala industriale ad alta temperatura (dell'ordine di 1000 °C nella zona centrale del reattore) per via termica (la dissociazione della molecola di Cl₂ può avvenire per via termica a $T \geq 250$ °C).

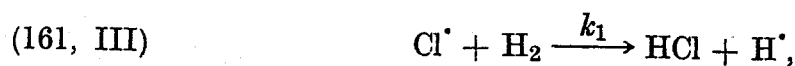
In quanto segue riporteremo una trattazione del comportamento cinetico della reazione attivata per via fotochimica [15, 49, 50].

In reattori di diametro sufficientemente elevato nei quali sia presente una concentrazione relativamente elevata di atomi di cloro, le reazioni principali sono le seguenti.

Fase di attivazione:

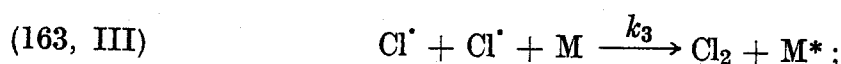


Fase di propagazione:



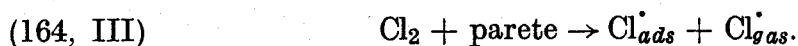
.....

Fase di terminazione:



ove M è una molecola gassosa, presente nel sistema, che asporta l'energia che si libera nella ricombinazione degli atomi di cloro dando luogo ad una molecola M^* in uno stato energetico ad un livello superiore a quello iniziale.

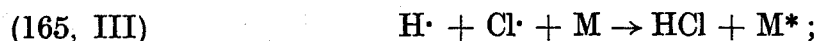
Radicali $\text{Cl}\cdot$ possono anche formarsi secondo lo schema:



Per reattori di diametro sufficientemente elevato questa reazione può essere trascurata.

La reazione di attivazione dell'idrogeno: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}\cdot$ può anch'essa essere trascurata rispetto alla (160, III), data l'elevata energia del legame $\text{H}-\text{H}$ (103 kcal).

La fase di propagazione può essere interessata da altre reazioni, oltre alle (161 e 162, III), quali le seguenti: $\text{H}\cdot + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}\cdot$; $\text{Cl}\cdot + \text{HCl} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{Cl}_2$. Le velocità di queste ultime reazioni possono tuttavia essere trascurate rispetto a quelle delle (161 e 162, III). La scomparsa dei radicali nella fase di terminazione potrebbe aver luogo anche secondo le reazioni:



Altre reazioni di terminazione sono possibili in presenza di sostanze estranee (ad. es. O_2 , H_2O).

Le reazioni (165, III) e (166, III) possono essere trascurate rispetto alla (163, III), dato il valore relativamente elevato dell'energia che si libera in esse. Le reazioni (167, III) e (168, III) possono anch'esse essere trascurate se la reazione è condotta in un reattore di diametro sufficientemente elevato.

In quanto segue vengono considerate le sole reazioni elementari (160-163, III), per cui la velocità di formazione di HCl risulta fornita dalla relazione:

$$(169, \text{III}) \quad v = k_1 (C_{\text{Cl}\cdot}) C_{\text{H}_2} + k_2 (C_{\text{H}\cdot}) C_{\text{Cl}_2} .$$

In condizioni stazionarie si ha:

$$(170, \text{III}) \quad C_{\text{H}\cdot} \text{ e } C_{\text{Cl}\cdot} = \text{costante} .$$

Per cui:

$$(171, \text{III}) \quad k_0 I_{ass} = k_3 (C_{\text{Cl}\cdot})^2 C_M ;$$

ove I_{ass} è l'energia delle radiazioni luminose assorbita per unità di tempo e per unità di volume del sistema, e:

$$(172, \text{III}) \quad k_1 (C_{\text{Cl}\cdot}) C_{\text{H}_2} = k_2 (C_{\text{H}\cdot}) C_{\text{Cl}_2} .$$

Combinando le (169, III), (171, III) e (172, III), si ottiene:

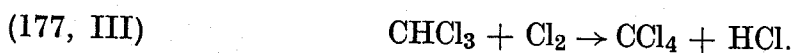
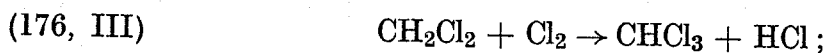
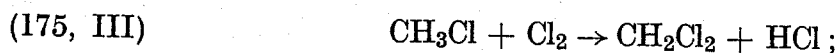
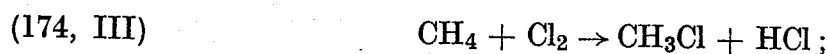
$$(173, \text{III}) \quad v = 2k_1k_0^{\frac{1}{2}} (I_{\text{ass}})^{\frac{1}{2}} C_{\text{H}_2} / k_3^{\frac{1}{2}} C_M^{\frac{1}{2}}$$

7.8. *Esempi di reazioni consecutive e competitive: clorurazione del metano; preparazione di etanolammine*

Lo studio della cinetica delle reazioni consecutive e competitive è già stato considerato nel paragrafo 5.6 di questo capitolo. Si è visto in particolare che è possibile stabilire delle relazioni che consentono di calcolare la resa nei singoli prodotti, in funzione del rapporto tra la quantità reagita di uno dei reagenti e la quantità iniziale dell'altro reagente.

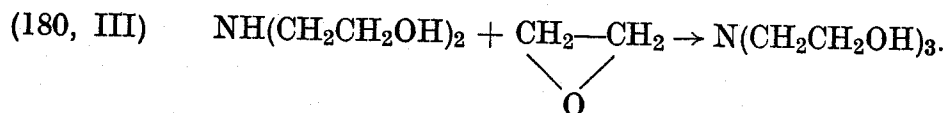
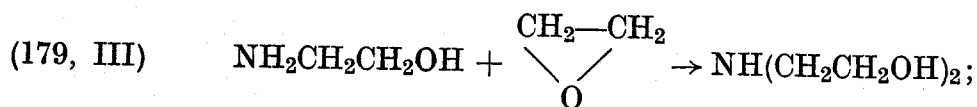
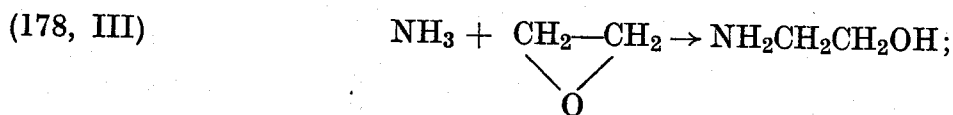
In questo paragrafo riporteremo alcuni confronti tra dati calcolati con le suddette relazioni e dati sperimentali relativi alle reazioni di clorurazione successiva del metano e alle reazioni tra ammoniaca e ossido di etilene, entrambe applicate su scala industriale.

Le reazioni di clorurazione del metano possono essere così schematizzate:



Queste reazioni possono essere condotte in fase vapore, in un unico reattore, a temperature comprese tra 350 e 400 °C. Altri impianti utilizzano più reattori che operano a temperature diverse passando da un reattore all'altro.

Le reazioni tra ossido di etilene e ammoniaca per l'ottenimento di etanolammine possono essere così schematizzate:



Queste reazioni sono condotte in fase liquida con soluzioni acquose di ammoniaca, a temperature e pressioni che vanno rispettivamente da 50 a 275 °C e da 1 a 100 atm a seconda del tipo di prodotto desiderato.

I confronti tra dati sperimentali relativi a queste due reazioni e dati calcolati con le relazioni (87, III) sono riportati nelle figure (4, III) e (5, III).

È interessante osservare che, perlomeno nel caso della clorurazione del metano, per la quale sono stati utilizzati dati sperimentali ottenuti a diverse temperature, i dati riportati nella fig. (4, III) sono praticamente indipendenti dalla temperatura. Questo risultato si interpreta ricordando che le costanti di ripartizione K_2, K_3, \dots sono dei rapporti tra costanti di velocità (vedi par. 5.6.); ad esempio tenuto presente che: $K_2 = k_2/k_1 = A_2 \exp(-E_2/RT)/A_1 \exp(-E_1/RT)$, e che le singole reazioni considerate sono tra loro molto simili, si avrà $E_2 \cong E_1$, per cui K_2 sarà praticamente indipendente dalla temperatura.

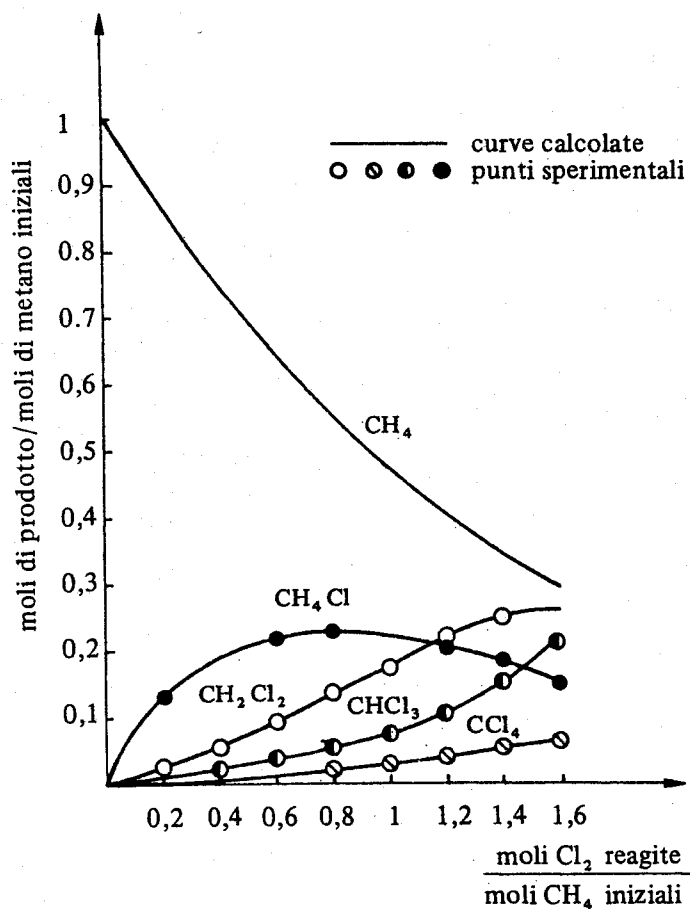


Fig. (4, III) - Dati di conversione per la reazione di clorurazione successiva del metano [27].

Si osserva che confronti tra dati calcolati e dati sperimentali riportati in questo paragrafo sono soddisfacenti, anche se il reale meccanismo della reazione risulta più complesso di quello postulato. Ad esempio, le reazioni di clorurazione del metano sono a catena, e per esse è stato proposto un meccanismo interessato da diverse specie radicaliche, del tipo di quello visto per la sintesi di HCl da H_2 e Cl_2 (par. A.7.7.) [50].

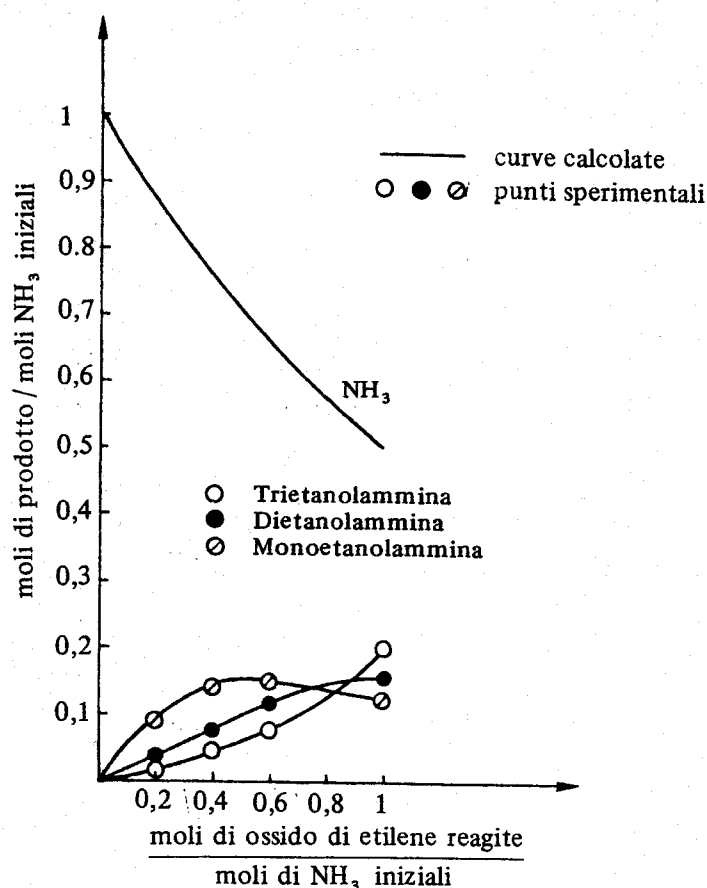


Fig. (5, III) - Dati di conversione per la reazione di addizione successiva tra ossido di etilene e ammoniaca [27].

7.9. Esempi di reazioni a catena in fase liquida: ossidazione di sostanze organiche con ossigeno molecolare

Le reazioni di ossidazione in fase liquida, con ossigeno molecolare, che procedono con meccanismo radicalico a catena, occupano una posizione importante nella chimica industriale. Queste reazioni, che possono essere condotte in presenza o meno di catalizzatori, interessano ad esempio la preparazione dell'acido acetico da acetaldeide o da paraffine leggere, la preparazione di fenolo e acetone via idroperossido di cumene, l'ossidazione di taluni idrocarburi alchil-aromatici, ad esempio per la preparazione di acidi, e l'ossidazione dell'antrachinone e dell'alcool isopropilico per la preparazione di acqua ossigenata.

Altri processi ossidativi, quali l'irrancidimento dei grassi, la degradazione di polimeri, numerosi processi biologici, sono interessati da reazioni di ossidazione a catena.

Le reazioni di ossidazione a catena in fase liquida sono state oggetto di numerose indagini, dalle quali emerge che il loro meccanismo è alquanto complesso.

In quanto segue verranno riportati gli schemi semplificati generalmente accettati per gli stadi elementari più importanti che interessano i singoli stadi della reazione complessiva [51-54].

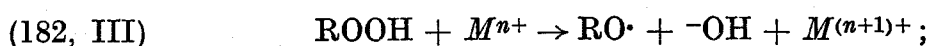
a) *Iniziazione*. La formazione dei radicali portatori di catena nella fase di attivazione può aver luogo in diversi modi:

1) mediante decomposizione di composti perossidici o di altri iniziatori, introdotti o formati nel sistema. Tale decomposizione può essere termica, catalitica, o provocata da radiazioni; nel caso degli idroperossidi può essere così rappresentata:

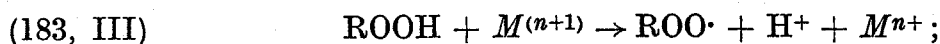
decomposizione termica:



decomposizione catalitica:

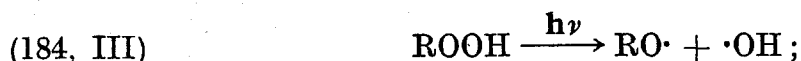


oppure:



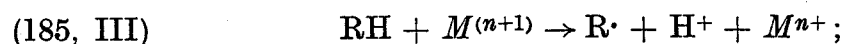
ove: M^{n+} e $M^{(n+1)}$ = ioni di un metallo suscettibile di esistere in più stati di valenza (ad es. Co, Mn, Cu, Ni, Ce, ecc.);

decomposizione fotochimica:



ove $h\nu$ = quanto di luce;

2) mediante reazione di un catalizzatore (ione di un metallo) con il substrato organico da ossidare (vedi cap. II par. C.4.2.)



questo attacco avviene di preferenza sul legame C—H avente minore energia (vedi vol. I cap. III);

3) mediante attacco diretto dell'ossigeno molecolare sul substrato organico:



Queste diverse reazioni assumono maggiore o minore importanza a seconda dei tipi di processo. In generale, le più rapide sono le (182, III), (183, III) e (184, III), seguite dalla (181, III). Le reazioni del tipo della (185, III) e della (186, III) sono relativamente lente, a meno che non si operi a temperatura sufficientemente elevata (ad es. 100°) e con particolari composti organici.

I radicali primari che si formano nella fase di attivazione reagiscono generalmente con il substrato organico, secondo lo schema seguente:



b) *Propagazione*. Alla fase di attivazione segue lo stadio di propagazione vero e proprio:



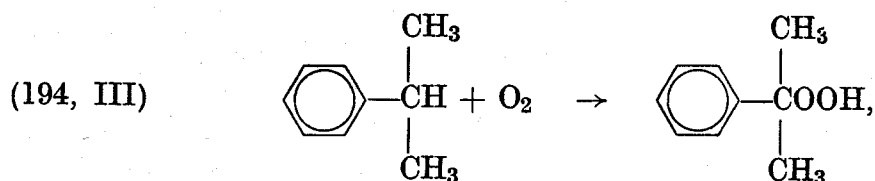
Nella (190, III) si forma un radicale $\text{R}\cdot$ che può reagire con O_2 , secondo la (189, III), dando così luogo ad una reazione a catena.

c) *Terminazione*. La catena cinetica di reazione è interrotta nelle reazioni di ricombinazione dei radicali, quali ad esempio:

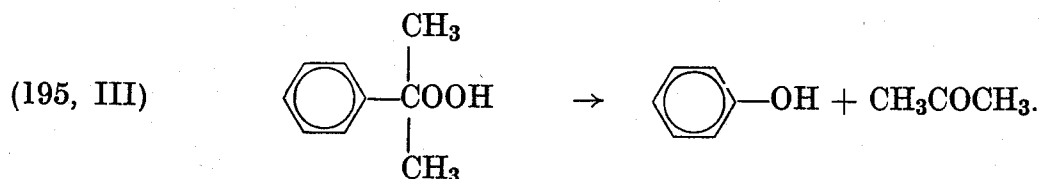


Esempio 1: autossidazione del cumene a idroperossido di cumene.

La reazione:



è alla base del processo per la preparazione del fenolo e dell'acetone a partire da propilene e benzene. Questi prodotti si ottengono per decomposizione dell'idroperossido:



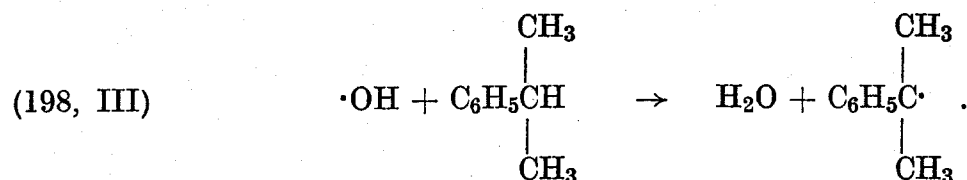
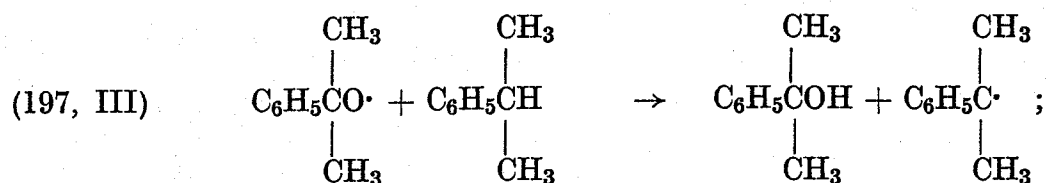
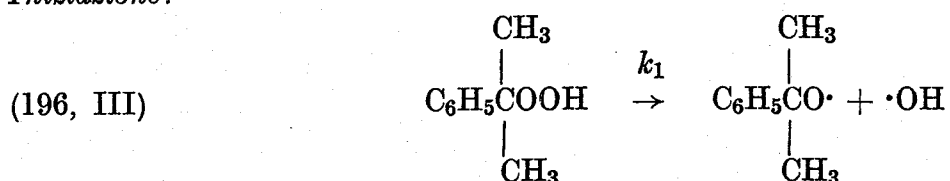
La (194, III) deve essere condotta in condizioni tali da limitare il più possibile l'eventuale decomposizione dell'idroperossido formatosi. A tale scopo è opportuno evitare la presenza nel sistema di sali di metalli di transizione che favorirebbero le reazioni (182, III) e (183, III).

Nei processi industriali si opera in assenza di catalizzatori, a circa 110 °C.

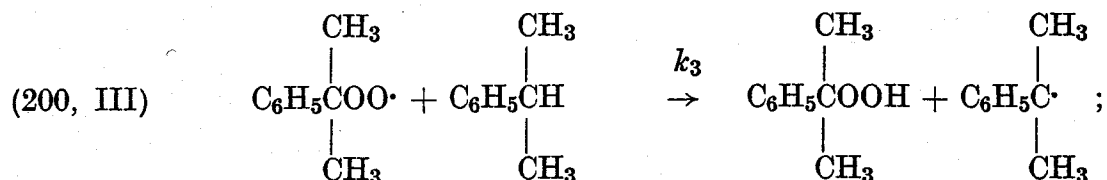
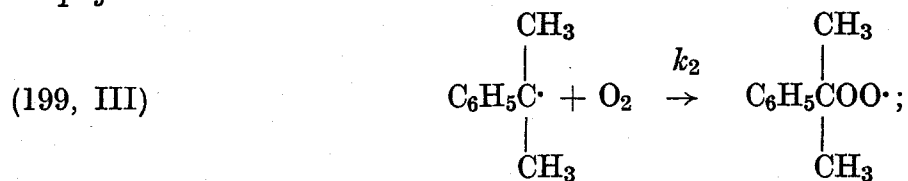
L'attacco della molecola di O₂ (194, III) avviene essenzialmente sul legame C—H terziario, essendo questo il legame più debole contenuto nella molecola (vedi Vol. I, cap. III).

Nei processi industriali la reazione è iniziata dall'idroperossido di cumene preformato. Il meccanismo cinetico semplificato della reazione, generalmente accettato, è il seguente [55-57].

Iniziazione:

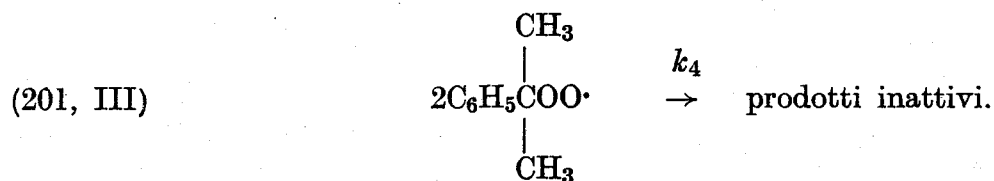


Propagazione:

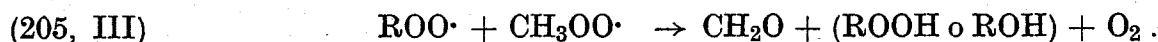
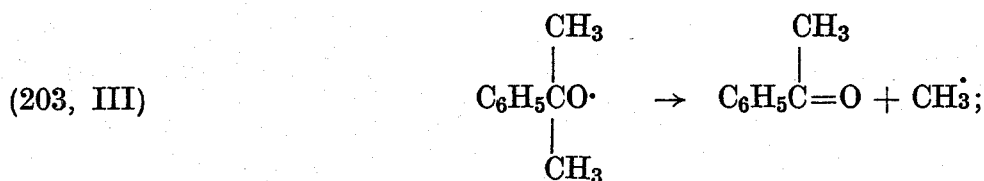
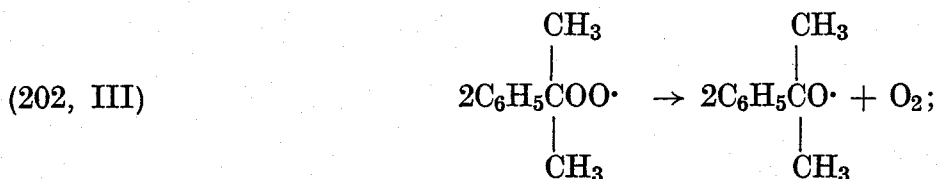


ecc.,

Terminazione:



Quest'ultima reazione non darebbe luogo direttamente all'interruzione di catena cinetica; taluni autori ritengono che il meccanismo sia più complesso; ad esempio:



In un processo condotto in modo discontinuo, senza l'aggiunta preliminare di idroperossido preformato, l'andamento della resa in idroperossido in funzione del tempo di reazione sarebbe del tipo rappresentato nella fig. (6, III); all'inizio del processo la velocità di reazione è bassa, poichè la formazione dei radicali trasportatori di catena avviene attraverso la reazione — relativamente lenta — di attacco dell'ossigeno sul legame C—H del gruppo isopropilico del cumene.

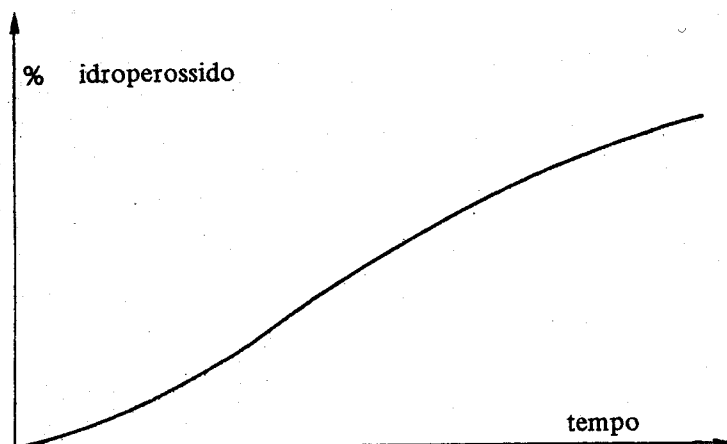


Fig. (6, III) - Andamento qualitativo della conversione nella reazione di ossidazione auto-catalitica del cumene ad idroperossido di cumene

Successivamente la concentrazione dell'idroperossido di cumene aumenta; poichè questa sostanza funge anche da iniziatore del processo a catena, si riscontra contemporaneamente un aumento della velocità di reazione. Per tale ragione, processi di questo genere sono detti « autoacceleranti » o, meno propriamente,

« autocatalitici », e l'ossidazione può essere definita come una autoossidazione. Si deve osservare che oltre un certo valore della concentrazione dell'idroperossido la velocità globale di formazione di tale prodotto non aumenta più, a causa della sempre maggiore importanza delle reazioni di decomposizione dell'idroperossido stesso.

In base al meccanismo cinetico sopra riportato e per processi condotti in modo continuo, la velocità di reazione si può dedurre introducendo l'ipotesi delle condizioni stazionarie. Per tale ipotesi risulta: velocità di iniziazione = velocità di terminazione, ossia (vedi equazioni (196, III) e (201, III)):

$$(206, \text{III}) \quad k_1 C_I = k_4 (C_{I\cdot})^2;$$

ove: C_I e $C_{I\cdot}$ = rispettivamente concentrazione dell'idroperossido di cumene e del radicale $C_6H_5C(CH_3)_2OO\cdot$.

La velocità di formazione dell'idroperossido è fornita dalla relazione (vedi equazione (200, III)):

$$(207, \text{III}) \quad v = k_3 (C_{I\cdot}) C_c;$$

ove: C_c = concentrazione del cumene.

Combinando la (206, III) e la (207, III) si ottiene:

$$(208, \text{III}) \quad v = (k_3 k_1^{1/2} / k_4^{1/2}) C_I^{1/2} C_c.$$

Si può osservare che, in base alle ipotesi sopra riportate, la (208, III) rappresenta anche la velocità di consumo di ossigeno.

L'energia di attivazione della reazione (200, III) di propagazione è stata valutata uguale a $10,13 \pm 1,00$ kcal/mole, e quella della reazione (201, III) di terminazione a $5,96 \pm 1,46$ kcal/mole [57]; è assai probabile che quest'ultima reazione elementare sia condizionata da fenomeni diffusivi.

Esempio 2: ossidazione catalitica dell'acetaldeide ad acido acetico e ad anidride acetica.

La reazione di ossidazione in fase liquida dell'acetaldeide è utilizzata su scala industriale per produrre acido acetico e/o anidride acetica:



L'ossidazione procede con relativa facilità anche a temperatura ambiente, e in assenza di catalizzatori, a causa della reattività del legame C—H attivato dal gruppo carbonilico. A temperatura inferiore all'ambiente, il prodotto prin-

cipale che si ottiene è l'acido peracetico che può reagire con l'acetaldeide, per dar luogo ad un composto di addizione che, a sua volta, si decompone in due molecole di acido acetico [59].

A temperature superiori all'ambiente, il prodotto principale che si ottiene è l'acido acetico, o l'anidride acetica, a seconda delle condizioni operative. Piccole quantità di catalizzatore aumentano la velocità di reazione, attraverso un aumento della velocità di iniziazione. Il catalizzatore utilizzato per la produzione dell'acido acetico è acetato di cobalto, o di manganese. La temperatura di reazione è generalmente compresa tra $60 \div 80^\circ$.

Nei processi per la produzione di anidride acetica si utilizzano catalizzatori costituiti da una miscela di acetato di cobalto e di acetato di rame e si opera a $50 \div 70^\circ\text{C}$, in presenza di diluenti (ad es., benzene, un eccesso di acido acetico, ecc.). La formazione dell'anidride acetica è favorita sia dalla presenza dell'acetato di rame che da quella del diluente. In quanto segue riporteremo i risultati di uno studio cinetico sull'ossidazione dell'acetaldeide ad anidride acetica, condotta in presenza di una miscela di acetato di rame e di acetato di cobalto [60].

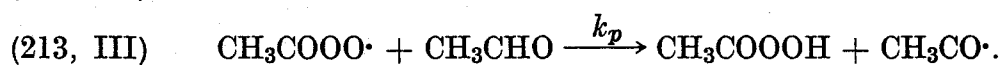
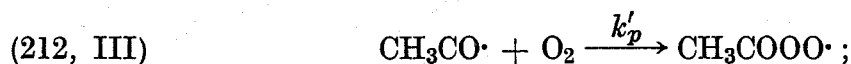
La reazione globale può essere scissa nelle seguenti fasi:

1) *Ossidazione dell'acetaldeide ad acido peracetico, secondo lo schema:*

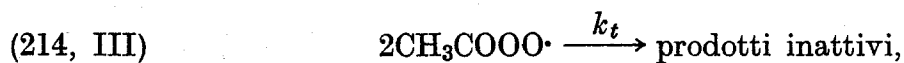
attivazione:



propagazione:



terminazione:



ove M^{3+} e M^{2+} sono i cationi metallici provenienti dal catalizzatore. Per questa fase, supposto di essere in condizioni stazionarie, si ha:

$$(215, \text{III}) \quad k_a C_{\text{CH}_3\text{CHO}} (C_{M^{3+}}) = k_t (C_{\text{CH}_3\text{COOO}\cdot})^2;$$

e, per la velocità di reazione corrispondente alla sola fase considerata:

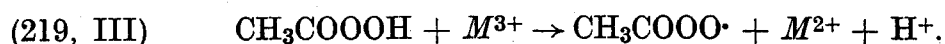
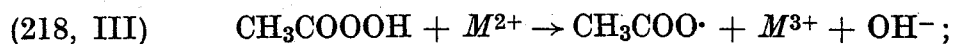
$$(216, \text{III}) \quad v_1 = k'_p (C_{\text{CH}_3\text{CO}\cdot}) C_{\text{O}_2} = k_p (C_{\text{CH}_3\text{COOO}\cdot}) C_{\text{CH}_3\text{CHO}}.$$

Combinando si ottiene:

$$(217, \text{III}) \quad v_1 = (k_p k_a^{\frac{1}{2}} / k_t^{\frac{1}{2}}) C_{\text{CH}_3\text{CHO}}^{3/2} (C_{M^{3+}})^{1/2} = k_1 C_{\text{CH}_3\text{CHO}}^{3/2} (C_{M^{3+}})^{1/2}.$$

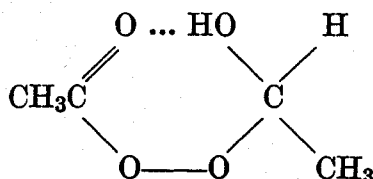
Questa equazione rappresenterebbe la velocità di formazione dell'acido peracetico, in assenza di reazioni successive.

Nel sistema, lo ione metallico è mantenuto allo stato di valenza superiore dalle reazioni:



2) Formazione del monoperacetato dell'acetaldeide (AMP)

L'acido peracetico formatosi nella (213, III) reagisce con l'acetaldeide per formare un composto che corrisponderebbe al monoperacetato dell'acetaldeide che, per brevità, verrà in seguito indicato AMP:



La reazione:



è interessata da equilibrio. L'espressione della velocità di questa reazione verso destra è:

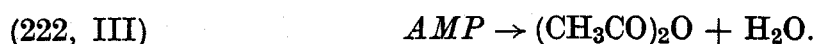
$$(221, \text{III}) \quad v_2 = k_2 (C_{\text{CH}_3\text{COOOH}}) (C_{\text{CH}_3\text{CHO}}).$$

Per l'energia di attivazione è stato trovato $E = 7$ kcal/mole.

3) Decomposizione del monoperacetato dell'acetaldeide

L'AMP si decompone facilmente ad anidride acetica e ad acido acetico. Ciò contribuisce a spostare l'equilibrio (220,III) verso destra. Ne consegue che anche la velocità globale di formazione dell'AMP è condizionata dalla velocità di successiva decomposizione del prodotto stesso.

Si ha quindi:



Per questa reazione si può scrivere:

$$(223, \text{III}) \quad v_3 = k_3 l C_{\text{AMP}};$$

ove l è la frazione di AMP che si trasforma direttamente in anidride acetica e acqua.

Inoltre:



per la quale:

$$(225, \text{III}) \quad v_4 = k_3 (1 - l) C_{\text{AMP}}.$$

Per questa reazione si è trovato $E \cong 16$ kcal/mol.

L'acqua formatasi nella (222, III) può idrolizzare l'anidride acetica:



$$(227, \text{III}) \quad v_5 = k_5 (C_{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}}) C_{\text{H}_2\text{O}}.$$

4) Formazione di diacetilperossido e sua idrolisi.

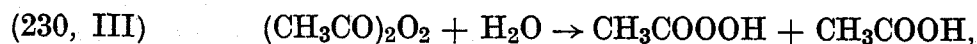
È stato osservato che, oltre alle reazioni precedenti, sono presenti anche le seguenti:



per la quale:

$$(229, \text{III}) \quad v_6 = k_6 (C_{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}}) (C_{\text{CH}_3\text{COOOH}})$$

e:



per la quale:

$$(231, \text{III}) \quad v_7 = k_7 (C_{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}_2}) (C_{\text{H}_2\text{O}}).$$

Dall'insieme di queste relazioni è possibile ricavare le espressioni delle velocità di reazione che interessano i diversi prodotti e determinare le varie costanti, nell'ipotesi che siano verificate condizioni di stazionarietà per i prodotti perossidici. Per semplicità utilizzeremo qui di seguito le seguenti notazioni:

a = concentrazione dell'acetaldeide;

b = concentrazione dell'anidride acetica;

c = concentrazione dell'acido acetico;

e = concentrazione dell'acido peracetico;

f = concentrazione dell'AMP;

g = concentrazione del diacetilperossido;

h = concentrazione dell'acqua;

tutte espresse in moli/l.

Per le velocità globali di formazione o di scomparsa dei singoli prodotti si hanno le seguenti espressioni:

$$\text{acetaldeide: } da/dt = -k_1 - k_2ae;$$

$$\text{anidride acetica: } db/dt = k_3lf - k_5bh - k_6be;$$

$$\text{acido acetico: } dc/dt = 2k_3(1-l)f + 2k_5bh + k_6be + k_7gh;$$

$$\text{acido peracetico: } de/dt = k_1 - k_2ae - k_6be + k_7gh;$$

$$\text{monoperacetato dell'acetaldeide: } df/dt = k_2ae - k_3f;$$

$$\text{diacetilperossido: } dg/dt = k_6be - k_7gh;$$

$$\text{acqua: } dh/dt = k_3lf - k_5hb - k_7gh.$$

Nell'ipotesi che la concentrazione dei composti perossidici sia stazionaria si ha: per l'acido peracetico: $de/dt = 0$, per cui: $v_1 + k_7gh = k_2ae + k_6be$; per il monoperacetato dell'acetaldeide: $df/dt = 0$, per cui: $k_2ae = k_3f$; per il diacetilperossido: $dg/dt = 0$, per cui: $k_6be = k_7gh$.

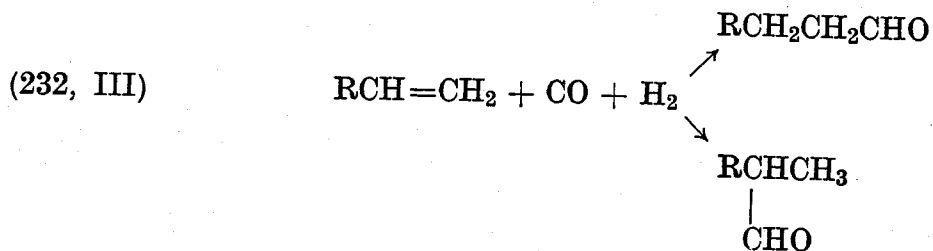
Combinando queste relazioni si ricava: $v_1 = k_2ae$; $k_2 = (-da/dt)/2ae$; $k_3 = k_1/f$.

Queste diverse costanti possono essere valutate con l'ausilio di adeguati dati sperimentali [60]. È stato in particolare trovato che, in presenza di un diluente (ad es. acetato di isobutile), il monoperacetato dell'acetaldeide si decompone praticamente tutto ad anidride acetica, per cui $l = 1$ e che l'acido acetico formatosi proviene soltanto dall'idrolisi dell'anidride acetica.

7.10. Esempi di reazioni non radicaliche condotte in fase liquida

Esempio 1: reazioni di idroformilazione.

Per le α -olefine, le reazioni di idroformilazione (vedi cap. II, par. E.2.) possono essere così rappresentate:



Nel caso di olefine leggere, il solvente utilizzato per condurre la reazione è essenzialmente costituito da una miscela di un olio e di prodotti secondari ottenuti nella reazione stessa.

Gli aspetti cinetici delle reazioni di idroformilazione, catalizzate da $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, sono grosso modo gli stessi per le diverse olefine che sono state oggetto di studi.

È stato osservato che la velocità di dissoluzione dei reagenti gassosi nella fase liquida in cui avviene la reazione è circa 30÷100 volte superiore (in assenza di reazione) a quella della reazione stessa. Ne consegue che la velocità globale di questo processo non è praticamente condizionata dai fenomeni di trasporto dalla fase gassosa verso la fase liquida.

I primi studi cinetici condotti con dicobaltoottacarbonile, e con rapporti molari $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$, hanno mostrato che per l'intero campo di pressione studiato, compreso tra 100 e 380 atm, la velocità di reazione era di prim'ordine rispetto alla concentrazione dell'olefina, all'incirca di prim'ordine rispetto alla concentrazione del catalizzatore e praticamente indipendente dalla pressione totale [61].

L'indipendenza della velocità di reazione dalla pressione, riscontrata per miscele stechiometriche di CO e H_2 , fa ritenere che questi due gas esercitino effetti praticamente uguali, ma contrastanti sulla velocità globale di reazione.

In epoche successive è stato riscontrato che, a parità di pressione parziale di CO, la velocità di reazione aumenta all'aumentare della pressione parziale dell'idrogeno e, inoltre, che, per pressioni parziali di idrogeno costanti e pressioni parziali di CO superiori ad un certo valore, la velocità diminuisce all'aumentare della pressione parziale del CO stesso [62]. Questi andamenti appaiono dai dati riportati nella fig. (7, III). Queste particolari dipendenze della velocità di reazione

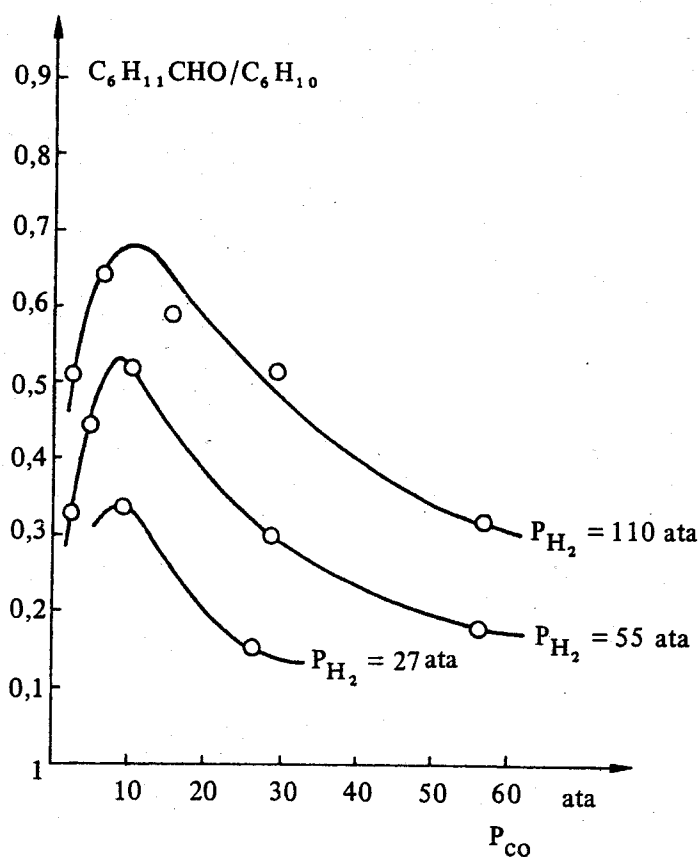
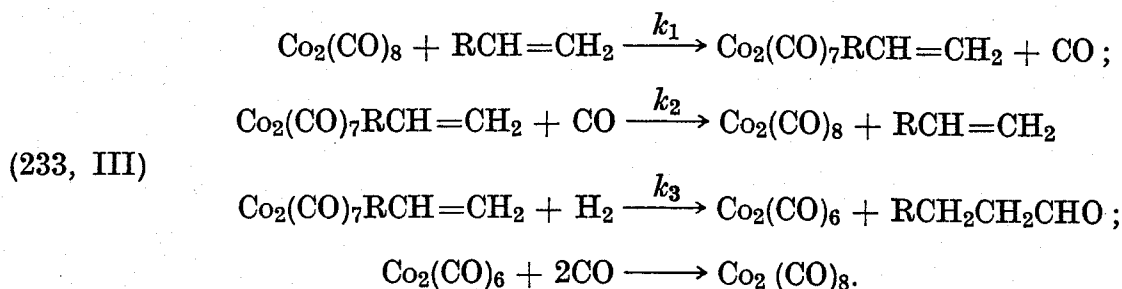


Fig. (7, III) - Andamento della conversione del cicloesene ad aldeide esaidrobenzoica in funzione della pressione del CO e dell' H_2 in esperienze isocrone a pressione costante a 110 °C. Durata: 1 h; $\text{Co}(\text{CO})_4$: 1,4% in peso; C_6H_{10} : 33% in peso; solvente: toluene [62].

dalla pressione dei reagenti sono ovviamente indicative di un particolare meccanismo di reazione. In particolare, si può desumere che il trasferimento dell'ossido di carbonio al doppio legame non avviene per reazioni dirette del CO, poichè in tal caso la velocità dovrebbe aumentare con la pressione parziale del CO stesso.

Sulla base dei dati cinetici così ottenuti, e di altri dati riguardanti la natura e la reattività del dicobaltoottacarbonile e di altri carbonili di cobalto che esistono nel sistema reagente, diversi meccanismi sono stati proposti per la reazione di idroformilazione. Uno di questi, tra i più plausibili, è stato riportato nel cap. II, par. E.5.

Un altro meccanismo semplificato è riportato qui di seguito. Da questo meccanismo è stata ricavata un'equazione cinetica che si accorda in modo soddisfacente con i dati ottenuti ad alta pressione, con diversi rapporti tra CO e H₂ [63, 64].



La velocità di formazione dell'aldeide è fornita dalla relazione:

$$(234, \text{III}) \quad v = k_3 C_X P_{\text{H}_2};$$

ove: C_X = concentrazione di $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{RCH}=\text{CH}_2$; P_{H_2} = pressione parziale dell'idrogeno.

In condizioni stazionarie risulta: $v = v_1 - v_2$; ove v_1 e v_2 = rispettivamente velocità della prima e della seconda delle (233, III). Si ha quindi:

$$(235, \text{III}) \quad k_3 C_X P_{\text{H}_2} = k_1 C_{\text{cat}} C_{\text{O}} - k_2 C_X P_{\text{CO}}$$

ove:

C_{cat} = concentrazione di $\text{Co}_2(\text{CO})_8$; C_X = concentrazione di $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{RCH}=\text{CH}_2$;

C_{O} = concentrazione dell'olefina; P_{CO} = pressione parziale di CO.

Ricavando C_X dalla (235, III) e portando nella (234, III), si ottiene per l'espressione della velocità iniziale:

$$(236, \text{III}) \quad v_0 = \frac{k_1 k_3}{k_2 (P_{\text{CO}}/P_{\text{H}_2}) + k_3} [C_{\text{Co}_2(\text{CO})_8}]_0 (C_{\text{RCH}=\text{CH}_2})_0;$$

e, invertendo:

$$(237, \text{III}) \quad \frac{1}{v_0} = \frac{k_2 (P_{\text{CO}}/P_{\text{H}_2})_0}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1} \frac{1}{(C_{\text{CO}_2}(\text{CO})_s)_0 (C_{\text{RCH}=\text{CH}_2})_0};$$

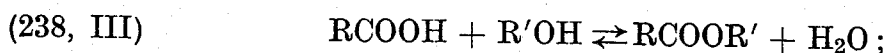
ove l'indice « o » si riferisce alle condizioni iniziali.

Questa relazione prevede che l'inverso della velocità iniziale relativa a prove effettuate con le stesse concentrazioni iniziali di catalizzatore e di olefina sia funzione lineare del rapporto $P_{\text{CO}}/P_{\text{H}_2}$.

Dal confronto con i dati sperimentali è stato osservato che tale dipendenza è verificata con buona approssimazione [64].

Esempio 2: reazioni di esterificazione.

Reazioni comunemente impiegate per la preparazione di esteri organici sono le reazioni tra un alcool e un acido:



ove R e R' = residui organici. Queste reazioni sono mediamente esotermiche e interessate da equilibrio. In taluni casi e per reazioni termodinamicamente poco favorite, l'esterificazione dell'alcool è effettuata con l'anidride dell'acido.

Le reazioni di esterificazione sono catalizzate dagli acidi e la loro velocità è proporzionale anche alla concentrazione degli idrogenioni H^+ .

Per una reazione condotta in assenza di un acido forte (o di altro catalizzatore), l'acido organico reagente fungerà anche da catalizzatore; in questo caso la concentrazione degli idrogenioni è proporzionale a quella dell'acido e, a temperatura costante, la velocità di reazione, trascurando la reazione inversa (questa ipotesi è lecita per basse conversioni e nel caso almeno uno dei prodotti venga allontanato in modo continuo) è fornita dalla seguente relazione:

$$(239, \text{III}) \quad v = k (C_{-\text{OH}}) (C_{-\text{COOH}}) (C_{-\text{COOH}}) = k (C_{-\text{OH}}) (C_{-\text{COOH}})^2;$$

ove: $C_{-\text{OH}}$ = concentrazione dell'alcool e $C_{-\text{COOH}}$ = concentrazione dell'acido.

Se i reagenti sono introdotti in rapporto stechiometrico, le concentrazioni dei singoli reagenti rimangono tra loro uguali per l'intero decorso della reazione e, posto $C_{-\text{OH}} = C_{-\text{COOH}} = C$, la velocità di scomparsa di ciascuno di questi reagenti sarà fornita (in un sistema a volume costante) dalla relazione:

$$(240, \text{III}) \quad v = -dC/dt = kC^3.$$

Integrando si ha:

$$(241, \text{III}) \quad 2kt = \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2};$$

ove: C_0 = concentrazione iniziale di ciascun reagente.

La velocità delle reazioni di esterificazione dipende sia dalla natura dell'acido che da quella dell'alcool (vedi tabb. 9 e 10, III).

Tabella (9, III) - *Dati cinetici e termodinamici per l'esterificazione dell'acido acetico a 155 °C con diversi alcoli* [65]

Alcool	Conversione %		K_{eq}
	dopo 1 h	all'equilibrio	
metanolo	55,59	69,59	5,24
etanolo	46,95	66,57	3,96
propanolo	46,92	66,85	4,07
butanolo	46,85	67,30	4,24
alcool allilico	35,72	59,41	2,18
alcool benzilico	38,64	60,75	2,39
dimetilcarbinolo	26,53	60,52	2,35
metiletilcarbinolo	22,59	59,28	2,12
dietilcarbinolo	16,93	58,66	2,01
metilesilcarbinolo	21,19	62,03	2,67
diallilcarbinolo	10,31	50,12	1,01
trimetilcarbinolo	1,43	6,59	0,0049
fenolo	1,45	8,64	0,0089

Tabella (10, III) - *Dati cinetici e termodinamici per l'esterificazione dell'alcool isobutirrico a 155 °C con diversi acidi* [65]

Acido	Conversione %		K_{eq}
	dopo 1 h	all'equilibrio	
formico	61,69	64,23	3,23
acetico	44,36	67,38	4,27
propionico	41,18	68,70	4,82
butirrico	33,25	69,52	5,20
isobutirrico	29,03	69,51	5,20
metiletilacetico	21,50	73,73	7,88
trimetilacetico	8,28	72,65	7,06
dimetiletilacetico	3,45	74,15	8,23
fenilacetico	48,82	73,87	7,99
fenilpropionico	40,26	72,02	7,60
cinnamico	11,55	74,61	8,63
benzoico	8,62	72,57	7,00
p.toluico	6,64	76,52	10,62

Dai dati riportati si osserva che il metanolo è l'alcool che esterifica più rapidamente e al quale corrisponde una più elevata costante di equilibrio. La reattività degli alcoli diminuisce passando dai primari ai secondari e dai lineari a quelli ramificati. In linea di massima, la costante di velocità e la costante di equilibrio delle esterificazioni con l'acido acetico variano nello stesso senso al variare dell'alcool. Andamenti del tutto diversi si verificano per l'esterificazione di un dato alcool (ad es. isobutilico) con una serie di acidi (vedi tab. (10, III)).

In assenza di catalizzatori le esterificazioni sono relativamente lente, per cui, in pratica, si opera in presenza di acidi forti (ad es. H_2SO_4) o di altre sostanze (vedi cap. II par. B.3.5.).

In presenza di acidi forti, la velocità di reazione può ancora essere espressa dalla:

$$(242, III) \quad v = k (C_{-OH}) (C_{-COOH}) (C_{H^+}),$$

ma, in questo caso, C_{H^+} è da ritenersi praticamente costante per l'intero decorso della reazione e si può conglobare nella costante di velocità, per cui:

$$(243, III) \quad v = k' (C_{-OH}) (C_{-COOH}).$$

Se le concentrazioni dei reagenti rimangono costanti per l'intero decorso della reazione, si ha:

$$(244, III) \quad v = -dC/dt = k' C^2;$$

e, integrando:

$$(245, III) \quad k't = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}.$$

Questa relazione è stata verificata per diverse reazioni di esterificazione e per diversi acidi forti utilizzati come catalizzatori. L'attività degli acidi minerali, o comunque forti, è molto elevata rispetto a quella degli acidi carbossilici deboli.

L'espressione della velocità di reazioni di esterificazione non è sempre del tipo semplice sopra riportato. Per qualche reazione di poliesterificazione sono state trovate espressioni assai più complesse [66].

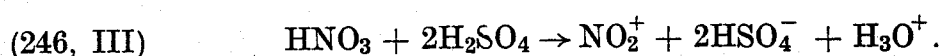
7.11. Esempio di reazione in fase liquida non catalizzata: nitratura di composti aromatici (sistema bifase)

Le reazioni di nitratura, per l'ottenimento di nitroderivati, vengono effettuate sia su idrocarburi paraffinici che aromatici. Di gran lunga più importanti sul piano industriale sono i nitroderivati aromatici, che trovano applicazioni nell'industria dei coloranti e per la preparazione di esplosivi.

La nitratura delle paraffine è condotta, a seconda dei casi, in fase vapore, o in fase liquida, sotto pressione. In questi casi il meccanismo della reazione sembra essere essenzialmente di tipo radicalico. L'agente nitrante iniziatore risulterebbe essere il biossido di azoto o i radicali $\cdot\text{NO}_2$ e $\cdot\text{ONO}$ [67].

Nella nitratura dei composti aromatici, che è condotta in fase liquida, il meccanismo è ionico, e l'agente nitrante è lo ione NO_2^+ .

In condizioni usuali l'acido nitrico è dissociato per il 3-4% in NO_2^+ [68]. In presenza di acidi forti, ad es. H_2SO_4 , e a basse concentrazioni di acqua, la dissociazione è più completa e può essere così rappresentata [69]:



Per tale ragione, molte reazioni di nitratura organica vengono condotte con la miscela solfonitrica: $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Queste reazioni sono esotermiche. A differenza delle reazioni di nitratura di alcoli, sono praticamente irreversibili.

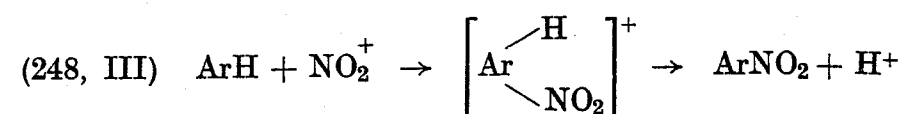
Nel caso di sostanze aromatiche non polari, quali ad esempio il benzene, il toluene ed il clorobenzene, che sono scarsamente solubili nella miscela solfonitrica, il sistema di nitratura è bifasico. Per questi sistemi, in condizioni di agitazione insufficiente, la velocità di reazione è controllata dalla velocità di dissoluzione del composto aromatico nella fase acida [70]. In quanto segue si farà riferimento a condizioni di agitazione sufficientemente elevata, in modo da assicurare la ripartizione del composto aromatico tra le due fasi, corrispondente all'equilibrio.

È stato riscontrato che la nitratura avviene essenzialmente nella fase acida e che la velocità di reazione può essere rappresentata con buona approssimazione dalla seguente relazione [71]:

$$(247, \text{III}) \quad v = k (C_{\text{HNO}_3})_T (C_{\text{ArH}})_O;$$

ove: v è espresso in moli convertite per unità di tempo e per unità di volume della fase organica; k è funzione della temperatura e della composizione della fase acida; $(C_{\text{HNO}_3})_T$ è la concentrazione molare dell'acido nitrico totale (indissociato + dissociato) nella fase acida; $(C_{\text{ArH}})_O$ è la concentrazione molare del composto aromatico ArH non nitrato, nella fase organica.

L'equazione (248, III) ed altri dati sperimentali, sono stati interpretati ammettendo che lo stadio cineticamente determinante della nitratura sia l'attacco dell'agente elettrofilo NO_2^+ sull'anello aromatico [71, 72]:



Per lo stadio elementare (248, III) si può scrivere:



ove le concentrazioni sono riferite alla fase acida. Poichè in condizioni di sufficiente agitazione la ripartizione del composto aromatico tra le due fasi è quella corrispondente all'equilibrio, si ha:



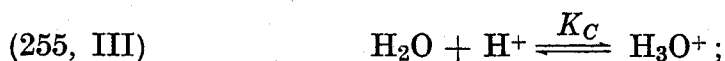
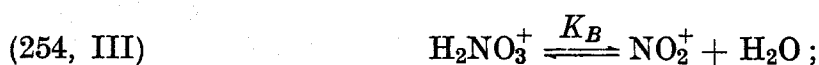
ove l'indice o si riferisce alla fase organica:

Portando la (250, III) nella (249, III) e ponendo $k'_a = k_a K$ si ha:

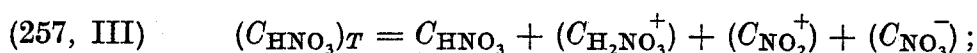


$C_{\text{NO}_2}^+$ può essere calcolato tenendo conto delle varie reazioni a cui partecipano HNO_3 e gli ioni contenenti azoto, nella fase acida. Poichè lo stadio cineticamente determinante è la (248, III), tutte le altre reazioni che hanno sede nel sistema si possono ritenere praticamente all'equilibrio.

Per i sistemi qui considerati, si ammette l'esistenza dei seguenti equilibri [71]:

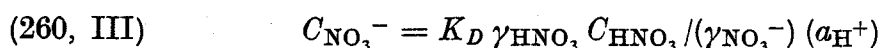
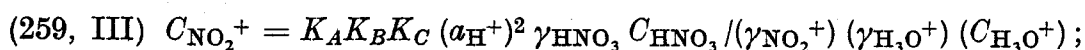
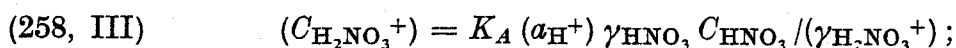


Da quanto sopra risulta:



ove tutte le concentrazioni sono riferite alla fase acida.

Dagli equilibri (253-256, III) si calcola:



ove: γ = coefficiente di attività nella fase acida; a_{H^+} = attività di H^+ nella fase acida; C = concentrazioni nella fase acida.

Portando le (258-260, III) nella (256, III) si ottiene:

$$(261, \text{III}) \quad \begin{aligned} (C_{\text{HNO}_3})_T = C_{\text{HNO}_3} [1 + K_A (a_{\text{H}^+}) \gamma_{\text{HNO}_3} / (\gamma_{\text{H}_2\text{NO}_3^+}) + \\ + K_A K_B K_C (a_{\text{H}^+})^2 \gamma_{\text{HNO}_3} / (\gamma_{\text{NO}_2^+}) (\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}) (C_{\text{H}_3\text{O}^+}) + \\ + K_D \gamma_{\text{HNO}_3} / (\gamma_{\text{NO}_3^-}) (a_{\text{H}^+})]. \end{aligned}$$

Dalle (253, III) e (254, III) si ottiene:

$$(262, \text{III}) \quad C_{\text{NO}_2^+} = K_A K_B (a_{\text{H}^+}) \gamma_{\text{HNO}_3} (C_{\text{HNO}_3})_T / a_{\text{H}_2\text{O}} (\gamma_{\text{NO}_2^+}).$$

e, combinando con la 261, III):

$$(263, \text{III}) \quad C_{\text{NO}_2^+} = K_A K_B (a_{\text{H}^+}) \gamma_{\text{HNO}_3} (C_{\text{HNO}_3})_T / a_{\text{H}_2\text{O}} (\gamma_{\text{NO}_2^+}) (1 + \Sigma)$$

Ove si è posto:

$$(264, \text{III}) \quad \Sigma = K_A (a_{\text{H}^+}) \frac{\gamma_{\text{HNO}_3}}{(\gamma_{\text{H}_2\text{NO}_3^+})} + K_A K_B K_C (a_{\text{H}^+})^2 \frac{\gamma_{\text{HNO}_3}}{(\gamma_{\text{NO}_2^+}) (\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}) (C_{\text{H}_3\text{O}^+})} + \\ + K_D \frac{\gamma_{\text{HNO}_3}}{(\gamma_{\text{NO}_3^-})} \frac{1}{(a_{\text{H}^+})}.$$

Portando nella (251, III) si ottiene:

$$(265, \text{III}) \quad v = k_a' \frac{K_A K_B (a_{\text{H}^+})}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{\gamma_{\text{HNO}_3}}{(\gamma_{\text{NO}_2^+})} \frac{(C_{\text{ArH}})_0 (C_{\text{HNO}_3})_T}{(1 + \Sigma)}.$$

Paragonando la (265, III) con la (250, III), si rileva che la k che figura nella (250, III) dipende, in modo complesso, dalla composizione della fase acida.

Dati quantitativi per il calcolo della velocità di nitratura di composti aromatici sono riportati in letteratura [71, 73].

8. Reazioni tra gas catalizzate da solidi

8.1. Introduzione

In questo paragrafo vengono esaminati ed esemplificati i criteri ed i metodi più significativi seguiti in pratica per ottenere le equazioni cinetiche delle reazioni tra gas catalizzate da solidi, nell'ipotesi che il sistema sia in regime chimico, ossia che gli stadi di tipo fisico che interessano il processo catalitico (vedi Premessa di questo capitolo e par. A.5 del cap. II), non condizionino la velocità di reazione. Ciò equivale ad ammettere che non vi siano apprezzabili gradienti di temperatura e di concentrazione all'interno del reattore ed in particolare che la fugacità di ciascun reagente, e prodotto, all'interfaccia e all'in-

terno dei granuli porosi del catalizzatore sia uguale a quella misurata nella fase omogenea gassosa.

L'influenza dei fenomeni fisici sul comportamento cinetico delle reazioni catalizzate verrà considerata in un prossimo paragrafo.

I criteri generali da seguire per impostare lo studio della cinetica delle reazioni eterogenee catalizzate non sono diversi da quelli visti per le reazioni che avvengono in fase omogenea, nel senso che, anche in questo caso, si può scindere la reazione globale in una successione di stadi elementari, nei quali interverrà anche il catalizzatore, ed introdurre delle ipotesi semplificative per risolvere il sistema di equazioni che descrive il comportamento cinetico del sistema. Tra le ipotesi maggiormente applicate si possono ricordare quelle che postulano [74]:

- la presenza di uno stadio cineticamente determinante;
- l'esistenza di un intermedio la cui concentrazione superficiale è notevolmente elevata rispetto a quella degli altri intermedi.

In questo caso, inoltre, è necessario introdurre ulteriori ipotesi, attinenti alla natura eterogenea del catalizzatore, nonché altre, riguardanti le caratteristiche delle reazioni che avvengono sulla sua superficie.

Queste ipotesi sono alla base di alcuni metodi o « modelli » proposti da diversi autori. Questi « modelli » si possono essenzialmente dividere in due grandi gruppi, a seconda che postulino o meno l'indipendenza delle caratteristiche — e quindi della reattività — dei « siti » o « centri » attivi della superficie del catalizzatore dal grado di ricoprimento della superficie stessa da parte dei reagenti e dei prodotti.

All'interno di ognuno di questi gruppi si trovano poi modelli che postulano l'esistenza di uno o più tipi di centri attivi, sulla superficie del catalizzatore.

Altri modelli considerano il catalizzatore alla stregua di un vero e proprio reagente chimico, che interviene in più stadi della reazione.

In pratica, non esiste un unico metodo di impostazione, avente validità sufficientemente generale, applicabile a tutte le reazioni eterogenee catalizzate e neppure a quelle appartenenti ad una stessa classe.

8.2. *Modello di Hougen e Watson*

Il metodo o modello di HOUGEN e WATSON [73] è tuttora uno dei più utilizzati per la deduzione delle equazioni cinetiche delle reazioni tra gas, catalizzate da solidi. Questo metodo si basa sulle seguenti ipotesi:

- sulla superficie del catalizzatore esistono dei siti attivi, disposti secondo una certa geometria, sui quali si possono adsorbire i reagenti, i prodotti, eventuali intermedi e impurezze presenti nella miscela di reazione;
- la superficie del catalizzatore è omogenea, cioè vi è un solo tipo di

centri attivi per l'adsorbimento delle diverse molecole. Questi centri occupano delle posizioni fisse e la loro concentrazione superficiale è funzione della sola temperatura;

— ogni molecola adsorbita non dissociata (di reagente, prodotto, o composto intermedio), occupa uno, e uno solo, sito attivo;

— le molecole interessate da un adsorbimento dissociativo (ad esempio adsorbimento di una molecola biatomica in atomi) si adsorbono dapprima allo stato non dissociato su siti attivi « associati » (l'). A questo adsorbimento fa seguito una rapida dissociazione, con fissazione delle parti dissociate su siti normali (l). La concentrazione totale $C_{l'_0}$ dei siti « associati » è proporzionale al quadrato della concentrazione totale dei siti normali C_{l_0} :

$$(266, \text{III}) \quad C_{l'_0} = KC_{l_0}^2.$$

Queste concentrazioni possono essere espresse in « moli » per unità di superficie o, meglio, per unità di peso di catalizzatore;

— la velocità di adsorbimento delle specie reagenti è proporzionale alla loro concentrazione, o pressione parziale (o fugacità) nella fase gassosa, e alla concentrazione dei siti non occupati (siti liberi) sulla superficie del catalizzatore;

— la velocità di deadsorbimento delle specie adsorbite è proporzionale alla concentrazione superficiale di dette specie;

— la velocità di una reazione superficiale tra due reagenti A e B adsorbiti è proporzionale alla concentrazione C_{AB}^* superficiale di coppie di molecole A e B , adsorbite in posizioni adiacenti. Dette C_A^* e C_B^* le concentrazioni superficiali di A e rispettivamente di B adsorbito, si dimostra che C_{AB}^* è proporzionale al prodotto $(C_A^*)(C_B^*)$;

— la velocità verso destra (e verso sinistra) di uno degli stadi elementari — da determinarsi — in cui può essere scisso il processo globale, è sufficientemente inferiore a quelle di tutti gli altri stadi elementari, in modo da poter ritenere che lo stadio in questione sia cineticamente determinante e che tutti gli altri siano praticamente all'equilibrio (vedi par. 7.1. di questo capitolo);

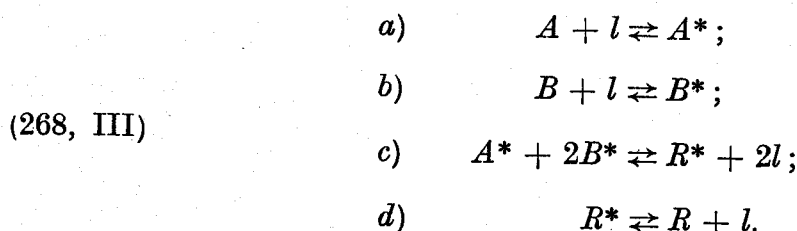
— le molecole adsorbite non interagiscono tra di loro, se non per dar luogo ai prodotti della reazione o a prodotti intermedi.

Allo scopo di mostrare il procedimento da seguire per dedurre le equazioni cinetiche con l'ausilio del metodo di HOUGEN e WATSON, si consideri a titolo esemplificativo la seguente reazione reversibile:

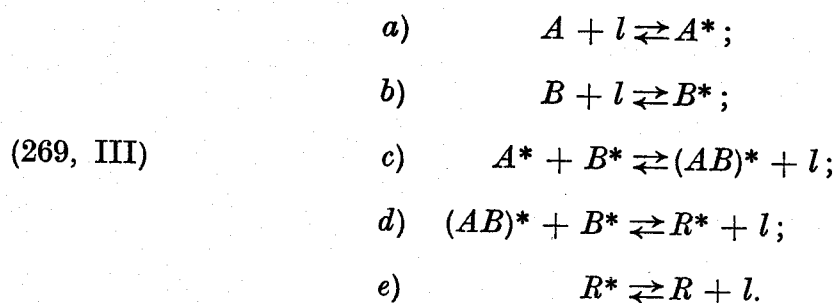


Per questa reazione si possono prendere in considerazione diversi meccanismi cinetici, quali ad esempio:

1° *Meccanismo*



2° *Meccanismo*



ove A, B, R = specie gassose non adsorbite; A^*, B^*, R^* = specie A, B, R adsorbite; $(AB)^*$ = specie intermedia adsorbita; l = sito attivo libero.

Nello scrivere questi meccanismi si è tenuto conto in particolare delle ipotesi sopra riportate, in base alle quali per ogni stadio elementare deve essere verificato il bilancio dei siti attivi liberi e occupati. Si è supposto inoltre che le molecole non subiscano dissociazione durante l'adsorbimento.

Per il primo meccanismo, tenuto conto delle ipotesi sopra riportate, si può scrivere:

(270, III)

$$\begin{aligned} v_a &= k_a C_A C_l - k_{-a} C_{A^*}; \\ v_b &= k_b C_B C_l - k_{-b} C_{B^*}; \\ v_c &= k_s (C_{A^*}) (C_{B^*})^2 - k_{-s} (C_{R^*}) C_l^2; \\ v_d &= k_r C_{R^*} - k_{-r} C_R C_l; \end{aligned}$$

ove le v sono espresse in moli per unità di tempo e per unità di peso di catalizzatore, se le concentrazioni delle molecole adsorbite e dei siti attivi sono espresse in « moli » per unità di peso di catalizzatore.

Il calcolo è stato impostato introducendo le concentrazioni delle specie reagenti ma, per le specie gassose non adsorbite, si potrebbero introdurre le pressioni parziali, o le fugacità.

Si supponga ora che lo stadio cineticamente determinante sia la reazione superficiale: $A^* + 2B^* \rightarrow R^* + 2l$, in modo che le altre reazioni elementari

si possano considerare praticamente all'equilibrio. Si avrà quindi, in prima approssimazione:

$$(271, \text{III}) \quad \begin{aligned} C_{A^*} &= \frac{k_a}{k_{-a}} C_A C_l = K_A C_A C_l; & C_{B^*} &= \frac{k_b}{k_{-b}} C_B C_l = K_B C_B C_l; \\ C_{R^*} &= \frac{k_{-r}}{k_r} C_R C_l = K_R C_R C_l, \end{aligned}$$

ove, in base alle ipotesi assunte, K_A , K_B , K_R sono le costanti di equilibrio termodinamico dei processi di adsorbimento, rispettivamente di A , B e R . Portando queste relazioni nella 3^a delle (270, III) si ottiene, per l'espressione della velocità di reazione:

$$(272, \text{III}) \quad v = v_s = k_s K_A K_B^2 C_A C_B^2 C_l^3 - k_{-s} K_R C_R C_l^3$$

In questa relazione C_l è un'incognita. Tenute presenti le ipotesi sopra riportate, si può scrivere:

$$(273, \text{III}) \quad C_{l_0} = C_l + C_{A^*} + C_{B^*} + C_{R^*} + C_{I^*};$$

ove: C_{l_0} = concentrazione totale dei siti attivi; C_l = concentrazione dei siti liberi; C_{A^*} , C_{B^*} , C_{R^*} , C_{I^*} = concentrazioni delle specie adsorbite A , B , R ed I (ove I rappresenta eventuali specie presenti nel sistema che non prendono parte alla reazione, ma che possono adsorbirsi sul catalizzatore).

Supposto $C_{I^*} = 0$, e tenuto conto delle (271, III), sostituendo nella (273, III), si ottiene:

$$(274, \text{III}) \quad C_l = C_{l_0} / (1 + K_A C_A + K_B C_B + K_R C_R).$$

Portando nella (272, III) si ha:

$$(275, \text{III}) \quad v = \frac{k_s K_A K_B^2 C_{l_0}^3 C_A C_B - k_{-s} K_R C_{l_0}^3 C_R}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_R C_R)^3}.$$

Ponendo $k_s/k_{-s} = K_s$, ove K_s è la costante di equilibrio della reazione di superficie (268, III, c) e, tenendo presente che:

$$(276, \text{III}) \quad K_{\text{eq}} = K_A K_B^2 K_s / K_R,$$

ove: K_{eq} = costante di equilibrio (espressa in termini di concentrazione) della (267, III), si ottiene, portando nella (275, III):

$$(277, \text{III}) \quad v = \frac{k_s K_A K_s C_{l_0}^3 (C_A C_B - C_R / K_{\text{eq}})}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_R C_R)^3};$$

e, facendo ovvie sostituzioni:

$$(278, \text{III}) \quad v = (C_A C_B - C_R / K_{\text{eq}}) / (\alpha + \beta C_A + \gamma C_B + \delta C_R)^3;$$

ove:

$$\alpha = 1 / (k_s K_A K_B^2 C_{l_0}^3)^{1/3}; \quad \beta = K_A / (k_s K_A K_B^2 C_{l_0}^3)^{1/3}; \quad \gamma = K_B / (k_s K_A K_B^2 C_{l_0}^3)^{1/3}; \\ \delta = K_R / (k_s K_A K_B^2 C_{l_0}^3)^{1/3}.$$

Si nota che: $\beta/\alpha = K_A$; $\gamma/\alpha = K_B$ e $\delta/\alpha = K_R$.

Procedendo in modo analogo, nell'ipotesi che per il 1° meccanismo sopra riportato lo stadio cineticamente determinante sia l'adsorbimento di A , si ottiene:

$$(279, \text{III}) \quad v = \frac{k_A C_{l_0} (C_A - C_R / C_B^2 K_{\text{eq}})}{1 + K_B C_B + K_R C_R + K_R C_R / K_s K_B^2 C_B^2}$$

Si tenga presente che per questo caso risulta:

$$C_{A^*} = K_R C_R / K_s K_B^2 C_B^2.$$

Procedendo in modo simile si possono trovare le equazioni per i casi in cui siano cineticamente determinanti altri stadi del 1° meccanismo.

Il secondo meccanismo si distingue dal primo per la formazione del composto intermedio di superficie $(AB)^*$. Per questo meccanismo riporteremo qui di seguito la deduzione dell'equazione cinetica, nell'ipotesi che lo stadio cineticamente determinante sia la reazione di superficie: $A^* + B^* \rightleftharpoons (AB)^* + l$, per cui:

$$(280, \text{III}) \quad v = v_c = k_{s_1} (C_{A^*}) (C_{B^*}) - k_{-s_1} [C_{(AB)^*}] C_l;$$

ove: k_{s_1} e k_{-s_1} sono le costanti di velocità rispettivamente diretta e inversa della prima reazione di superficie (c) del 2° meccanismo.

Gli altri stadi elementari del processo si possono ritenere praticamente all'equilibrio e, procedendo in modo analogo a quanto visto per il caso precedente, si può assumere:

$$(281, \text{III}) \quad C_{A^*} = K_A C_A C_l; \quad C_{B^*} = K_B C_B C_l; \quad C_{R^*} = K_R C_R C_l; \\ C_{AB^*} = (C_{R^*}) C_l / K_{s_2} (C_{B^*});$$

ove: $K_{s_2} = k_{s_2} / k_{-s_2} =$ costante di equilibrio della seconda reazione di superficie (d) del secondo meccanismo.

Combinando le (281, III) si ottiene:

$$(282, \text{III}) \quad C_{AB^*} = K_R C_R C_l / K_{s_2} K_B C_B.$$

Portando nella (280, III) si ottiene:

$$(283, \text{III}) \quad v = k_{s_1} K_A K_B C_A C_B C_l^2 - k_{-s_1} K_B C_R C_l^2 / K_{s_2} K_B C_B.$$

L'incognita C_l si calcola tenendo presente la relazione:

$$(284, \text{III}) \quad C_{l_0} = C_l + C_{A^*} + C_{B^*} + C_{R^*} + C_{(AB)^*}.$$

(Si è trascurata l'eventuale presenza di altre specie adsorbite).

Combinando le (281, 282 e 284, III) si ottiene:

$$(285, \text{III}) \quad C_l = C_{l_0} / (1 + K_A C_A + K_B C_B + K_R C_R + K_R C_R / K_{s_2} K_B C_B).$$

E, portando nella (283, III):

$$(286, \text{III}) \quad v = \frac{k_{s_1} K_A K_B C_A C_B - k_{-s_1} K_R C_R / K_{s_2} K_B C_B}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_R C_R + K_R C_R / K_{s_2} K_B C_B)^2};$$

oppure, tenuta presente la relazione:

$$(287, \text{III}) \quad K_{\text{eq}} = K_A K_B^2 K_{s_1} K_{s_2} / K_R,$$

(ove, K_{eq} = costante di equilibrio della (267, III), espressa in termini di concentrazioni)

$$(288, \text{III}) \quad v = \frac{k_{s_1} K_A K_B (C_A C_B - C_R / C_B K_{\text{eq}})}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_R C_R + K_R C_R / K_{s_2} K_B C_B)^2}.$$

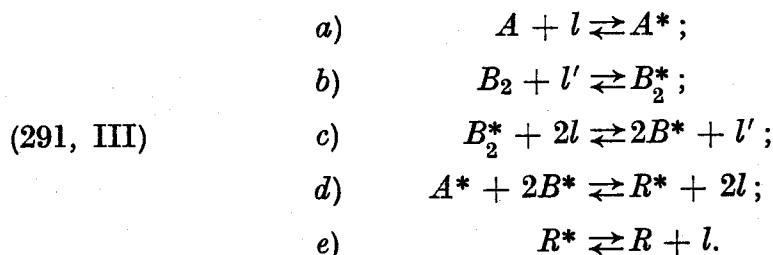
Facendo ovvie sostituzioni la (288, III) si può scrivere:

$$(289, \text{III}) \quad v = (C_A C_B - C_R / C_B K_{\text{eq}}) / (\alpha + \beta C_A + \gamma C_B + \delta C_R + \varepsilon C_R / C_B)^2$$

Si consideri come ultimo esempio la reazione:



ove B_2 è una molecola biatomica che si adsorbe allo stato dissociato. Per questa reazione prenderemo in esame, per brevità, un meccanismo solo tra quelli possibili:



ove l' = sito attivo « associato ».

Si supponga che lo stadio cineticamente determinante sia la reazione *d*) di superficie. Si avrà:

$$(292, \text{III}) \quad v = v_d = k_s (C_{A^*}) (C_{B^*})^2 - k_{-s} (C_{R^*})^2 C_l^2;$$

ove: k_s e k_{-s} = costante di velocità rispettivamente diretta e inversa della reazione di superficie *d*).

Secondo le ipotesi fatte, le altre reazioni elementari dello schema (291, III) si possono ritenere all'equilibrio e si avrà:

$$(293, \text{III}) \quad C_{A^*} = K_A C_A C_l; \quad C_{B_2^*} = K_B C_{B_2} C_l; \quad C_{B^*} = (K_B K_c C_{B_2})^{\frac{1}{2}} C_l; \\ C_{R^*} = K_R C_R C_l;$$

ove le diverse K stanno ad indicare le costanti di equilibrio dei corrispondenti stadi elementari; C_{A^*} , C_{B^*} , $C_{B_2^*}$, C_{R^*} , C_l , C_l' = concentrazioni superficiali di specie adsorbite o di siti attivi.

Sommando la (291, III, b) e la (291, III, c) e ponendo $K_{B_2} = K_B K_c =$ costante di equilibrio dell'adsorbimento dissociativo di B_2 , si ottiene:

$$(294, \text{III}) \quad C_{B^*} = (K_{B_2} C_{B_2})^{\frac{1}{2}} C_l.$$

Trascurando la concentrazione delle specie B_2 adsorbite non dissociate, si ha, in base alle ipotesi di HOUGEN e WATSON:

$$(295, \text{III}) \quad C_l = C_{l_0} - (C_{A^*} + C_{B^*} + C_{R^*}).$$

Portando nella (292, III) e tenuto conto che $K_{B_2} K_A K_s / K_R = K_{eq}$, dove: K_{eq} = costante di equilibrio della reazione globale; $K_s = k_s / k_{-s}$ = costante di equilibrio della reazione di superficie, si ottiene, con ovvie sostituzioni:

$$(296, \text{III}) \quad v = (C_A C_{B_2} - C_R / K_{eq}) / (\alpha + \beta C_A + \gamma C_{B_2}^{\frac{1}{2}} + \delta C_R)^3.$$

Da quanto sopra esposto si rileva che l'esame sistematico di tutti i modelli cinetici plausibili, deducibili dal metodo di HOUGEN e WATSON, può essere alquanto laborioso. In pratica, è tuttavia possibile procedere ad una prima cernita tra i vari modelli, con l'ausilio delle sole velocità iniziali [73].

Per quanto riguarda i metodi di verifica dell'applicabilità delle equazioni di velocità ai dati sperimentali e di calcolo dei parametri, che figurano nelle equazioni deducibili con il metodo di HOUGEN e WATSON, valgono le considerazioni riportate nel paragrafo 3 di questo capitolo.

In epoche recenti sono stati proposti procedimenti matematici per la discriminazione e la deduzione diretta di modelli cinetici del tipo HOUGEN e WATSON, anche a partire da dati integrali [17-21, 75-76].

Esempi

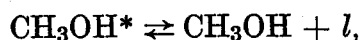
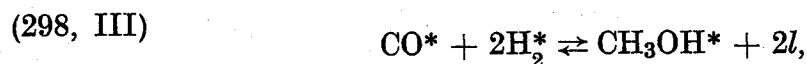
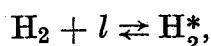
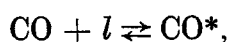
Il metodo di HOUGEN e WATSON è stato applicato con un certo successo, a diverse reazioni sia esotermiche che endotermiche, catalizzate da solidi.

Nella tab. (II, III) sono riportate le equazioni ottenute per alcuni casi significativi. Si deve osservare che per la maggior parte delle reazioni indicate, altre equazioni, oltre a quelle riportate nella tabella, interpretano in modo soddisfacente i dati sperimentali.

Qui di seguito illustreremo, con qualche dettaglio, l'esempio relativo alla sintesi del metanolo:



Con i catalizzatori a base di $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$, questa reazione è condotta a 200-400 atm e a 350-420 °C. Nell'analizzare i dati sperimentali ottenuti in queste condizioni, secondo il modello di HOUGEN e WATSON, sono stati presi in considerazione svariati possibili meccanismi [18, 77, 84]. Effettuando l'analisi con i metodi tradizionali si è riscontrato che, tra i diversi meccanismi, soltanto il seguente forniva una equazione in buon accordo con i dati sperimentali:



con l'ipotesi che lo stadio cineticamente determinante fosse la reazione di superficie: $\text{CO}^* + 2\text{H}_2^* \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}^* + 2l$.

L'equazione ottenuta è la seguente:

$$(299, \text{III}) \quad v = (P_{\text{CO}}^* P_{\text{H}_2}^{*2} - P_{\text{CH}_3\text{OH}}^* / K_{\text{eq}}) / (\alpha + \beta P_{\text{CO}}^* + \gamma P_{\text{H}_2}^* + \delta P_{\text{CH}_3\text{OH}}^*)^3;$$

Tenuto presente quanto riportato nel cap. I, par. 10, e allo scopo di far comparire nella (299, III) la costante di equilibrio K_{eq} della (297, III) espressa in termini di fugacità (direttamente calcolabile cioè dai ΔG° di formazione), le diverse equazioni introdotte per giungere alla (299, III) sono state scritte in termini di fugacità anziché di concentrazione.

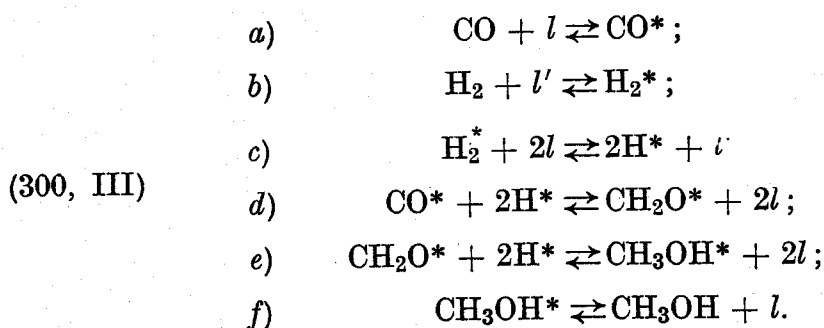
È noto, da altri dati, che sui catalizzatori a base di $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ l'idrogeno è adsorbito allo stato dissociato, per cui un meccanismo del tipo seguente potrebbe

Tabella (11, III) - Esempi di equazioni cinetiche per reazioni tra gas, catalizzate da solidi, dedotte da modelli di tipo Houggen e Watson o Langmuir-Hinshelwood

Reazione	Equazione (a)	Rif.
$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	$v_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{P_{\text{CO}}^* P_{\text{H}_2}^{*2} - P_{\text{CH}_3\text{OH}}^* / K_{\text{eq}}}{(a + \beta P_{\text{CO}}^* + \gamma P_{\text{H}_2}^* + \delta P_{\text{CH}_3\text{OH}}^*)^3}$	[77]
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ (b)	$v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3 / K_{\text{eq}}}{(a + \beta P_{\text{CH}_4} + \gamma P_{\text{H}_2} + \delta P_{\text{CO}})^3}$	[76]
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$v = \frac{k P_{\text{CO}} (1 - P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} / K_{\text{eq}} P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}})}{1 + K_{\text{B}} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{D}} P_{\text{CO}_2} + K_{\text{E}} P_{\text{H}_2} + K_{\text{B}} K_{\text{D}} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} / K_{\text{C}} K_{\text{B}} P_{\text{H}_2\text{O}}}$	[79]
$\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$	$v = \frac{k_1 P_{\text{O}_2} P_{\text{SO}_2} [1 - P_{\text{SO}_3} / P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2} K_{\text{eq}}]}{[1 + k_2 P_{\text{SO}_2} + k_3 P_{\text{SO}_3}]^2}$	[80]
$\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2-\text{CH}_2$ (c)	$v_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4} P_{\text{O}_2}^{3/2}}{(a + \beta P_{\text{C}_2\text{H}_4} + \gamma P_{\text{O}_2}^{1/2} + \delta P_{\text{P}}^2) (1 + \epsilon P_{\text{O}_2}^{1/2})^2}$ $P_{\text{P}} = \text{pressione parziale dei prodotti}$	[81]
$\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$v_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2} = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{(a + \beta P_{\text{C}_2\text{H}_4} + \gamma P_{\text{O}_2}^{1/2} + \delta P_{\text{H}_2\text{O}})^2}$	[83]

(a) K_{eq} = costante di equilibrio termodinamico della reazione. (b) Per un catalizzatore al Mo; per i catalizzatori al Ni, di tipo commerciale, vedi [78]. (c) Vedi anche [82].

essere ritenuto più aderente alla realtà [84]:



Da questo meccanismo, ed elaborando i dati sperimentali con i metodi convenzionali, è stata dedotta un'equazione in buon accordo con i dati sperimentali solo modificando una delle ipotesi alla base del metodo di HOUGEN e WATSON e, precisamente, ammettendo che entrambe le reazioni di superficie *d*) ed *e*) di formazione e rispettivamente di idrogenazione della formaldeide fossero relativamente lente, e quindi cinematicamente determinanti.

L'equazione ottenuta in questo caso, trascurando la concentrazione di CH_2O adsorbito rispetto a quella delle altre specie, è la seguente [84]:

$$(301, \text{III}) \quad v(1 + KP_{\text{H}_2}^*) = \frac{P_{\text{CO}}^*(P_{\text{H}_2}^*)^2 - P_{\text{CH}_3\text{OH}}^*/K_{\text{eq}}}{(\alpha + \beta P_{\text{CO}}^* + \gamma(P_{\text{H}_2}^*)^{\frac{1}{2}} + \delta P_{\text{CHOH}_2}^*)^3};$$

ove K è un parametro deducibile dai dati sperimentali.

In epoche più recenti, l'impiego di tecniche di calcolo più raffinate ha consentito di proporre per la sintesi del metanolo altri modelli cinetici, oltre a quelli sopra riportati, in buon accordo con i dati sperimentali [18].

Dagli esempi riportati in questo paragrafo si rileva che è possibile rappresentare in modo soddisfacente il comportamento cinetico di una data reazione, con più di un'equazione. Ciò mostra che l'esistenza di un'equazione cinetica in buon accordo con i dati sperimentali non è sufficiente per confermare la validità del meccanismo cinetico dal quale detta equazione è stata dedotta (vedi par. 4 di questo capitolo).

8.3. Modello di Langmuir-Hinshelwood

Il modello di LANGMUIR-HINSHELWOOD [85] per l'impostazione dello studio della cinetica delle reazioni eterogenee, è stato proposto in epoche antecedenti al modello di HOUGEN e WATSON.

Le ipotesi alla base dei due modelli sono in parte le stesse, ma il modello di LANGMUIR-HINSHELWOOD è più restrittivo del precedente, in quanto postula che la velocità del processo complessivo è proporzionale alla concentrazione superficiale delle specie adsorbite, tale concentrazione essendo rappresentabile

con l'equazione di LANGMUIR (vedi eq. 10, II cap. II). Si osserva che questa ipotesi equivale ad ammettere che lo stadio cineticamente determinante del processo sia sempre una reazione di superficie.

Combinando le eq. (293, III) e (295, III) si può constatare in particolare che l'espressione della concentrazione superficiale di una specie adsorbita — in condizioni di equilibrio — deducibile dalle ipotesi di HOUGEN e WATSON, è identica all'equazione di LANGMUIR. Ne consegue che il modello di LANGMUIR-HINSHWOOD può essere considerato, a tutti gli effetti, come un caso particolare del modello di HOUGEN e WATSON.

8.4. *Modello di Rideal*

Anche il modello di RIDEAL [86] è un caso particolare di quello di HOUGEN e WATSON. Questo modello assume in pratica che lo stadio cineticamente determinante della reazione globale sia una reazione elementare tra una specie adsorbita e una specie in fase gassosa.

Il modello di RIDEAL è ovviamente applicabile solo a casi particolari. È stato ad esempio proposto per l'idrogenazione dell'etilene con catalizzatori al Ni e per l'ossidazione dell'etilene ad ossido di etilene con catalizzatori a base di Ag [87]. In quest'ultimo caso si suppone che la reazione sia interessata da uno stadio elementare (cineticamente determinante) a cui partecipano l'ossigeno adsorbito e l'etilene in fase gassosa [82]; non tutti gli autori concordano con quest'ipotesi [81, 88, 89].

8.5. *Modelli con adsorbimento non competitivo*

Nel modello di HOUGEN e WATSON gli adsorbimenti delle diverse specie che partecipano alla reazione di superficie sono tra loro competitivi, nel senso che tutti i siti attivi sono ugualmente accessibili alle singole specie, indipendentemente dal grado di ricoprimento della superficie.

Altri modelli, derivati dal precedente, postulano l'esistenza di più di un tipo di centro attivo sulla superficie del catalizzatore, ogni tipo di centro essendo specifico per l'adsorbimento di una data specie chimica [90]. Altri tengono conto del fatto che, in taluni casi, l'adsorbimento di un componente è aumentato dalla presenza di un secondo componente [91].

Altri modelli infine [92, 93], applicabili a reazioni a cui partecipano molecole di dimensioni tra loro alquanto diverse, tengono conto del fatto che per concentrazioni superficiali sufficientemente elevate, oppure in particolari zone della superficie catalitica, l'ulteriore adsorbimento delle molecole aventi dimensioni maggiori può essere impedito da fattori sterici, mentre quello delle molecole di dimensioni minori può continuare fino a completa saturazione della superficie. In questi casi il fenomeno catalitico è interessato da due tipi di adsorbimento, l'uno competitivo e l'altro non competitivo.

In quanto segue svilupperemo l'equazione ottenibile in base a tale tipo di modello per una reazione reversibile tra gas ideali:



nell'ipotesi che lo stadio cineticamente determinante del processo globale sia una reazione tra le specie A e B entrambe adsorbite. Le altre ipotesi alla base del calcolo sono quelle viste per i modelli di HOUGEN e WATSON, salvo per quanto concerne l'esistenza dell'adsorbimento non competitivo.

In base al modello qui discusso, le reazioni che hanno luogo in superficie possono essere così rappresentate:



ove: A^* , B^* e R^* = rispettivamente specie A , B ed R adsorbite su siti e in condizioni in cui è possibile l'adsorbimento competitivo; $A^{*'}$ = specie A adsorbita su un sito in condizioni in cui non è possibile l'adsorbimento competitivo; l e l' = siti di adsorbimento rispettivamente competitivo e non competitivo.

Nella (302, III) la molecola A è quella avente dimensioni minori, poichè solo questa può essere interessata da adsorbimento non competitivo.

In base alle (303 e 304, III), e tenuto conto delle altre ipotesi viste per il modello di HOUGEN e WATSON, la velocità globale di reazione può essere rappresentata dalla relazione seguente:

$$(305, \text{III}) \quad v = v_1 + v_2 = k_1 (C_{A^*}) (C_{B^*}) - \alpha k_{-1} (C_{R^*}) C_l + \\ + \beta k_2 (C_{A^{*'}}) (C_{B^*}) - \beta k_{-2} (C_{R^*}) C_{l'}$$

ove: α e β = coefficienti da determinarsi; k_1 ; k_{-1} , k_2 , k_{-2} = costanti di velocità diretta e inversa rispettivamente delle reazioni 1) e 2); C = concentrazioni superficiali.

Ammettendo che gli stadi di adsorbimento e di deadsorbimento siano all'equilibrio e procedendo in modo analogo a quanto visto per il modello di HOUGEN e WATSON, si giunge, con alcuni passaggi, alla relazione:

$$(306, \text{III}) \quad v = \frac{a (P_A P_B - P_R / K_{eq})}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R)^2} + \\ + \frac{b (P_A P_B - P_R / K_{eq})}{(1 + K_A P_A) (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R)};$$

ove a e b = fattori funzione della sola temperatura, da determinarsi sperimentalmente; K_A , K_B , K_R = costanti di equilibrio delle reazioni di adsorbimento

rispettivamente delle specie A , B e R ; K_{eq} = costanti di equilibrio termodinamico delle (302, III); P_A , P_B , P_R = pressioni parziali rispettivamente di A , B e R .

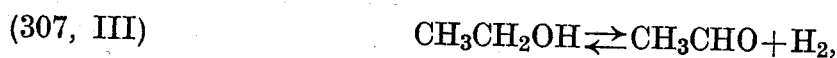
L'equazione (306, III) è stata applicata ad alcune reazioni di idrogenazione condotte in condizioni di irreversibilità, per le quali semplici modelli di HOUGEN e WATSON non fornivano risultati soddisfacenti [92, 93].

Equazioni del tipo della (306, III), basate su modelli di adsorbimenti competitivi e non competitivi e applicabili a reazioni di idrogenazione, sono state dedotte anche nell'ipotesi di un adsorbimento dissociativo della molecola di H_2 [94].

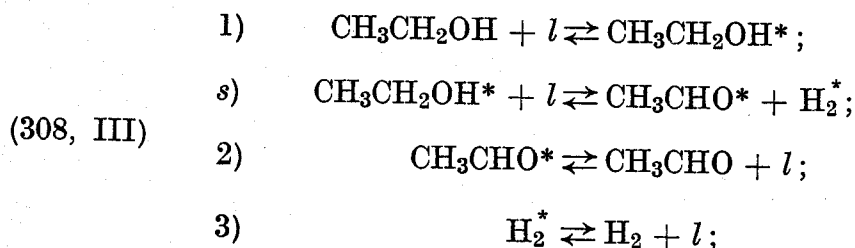
8.6. Modelli a più stadi cineticamente determinanti

Il modello di HOUGEN e WATSON prevede che soltanto uno degli stadi elementari in cui può essere scissa la reazione globale sia cineticamente determinante. Nel paragrafo 8.2. di questo capitolo è già stato riportato un esempio di equazione ottenuta nell'ipotesi che due stadi elementari fossero cineticamente determinanti. È altresì possibile sviluppare equazioni assumendo a priori che tutti gli stadi siano cineticamente determinanti [29, 95].

In quanto segue riporteremo a titolo esemplificativo la deduzione dell'equazione di velocità per la deidrogenazione catalitica dell'alcool etilico:



nell'ipotesi che la reazione globale possa essere scissa nei seguenti stadi elementari e che ciascuno di essi sia cineticamente determinante, ossia che nessuno si possa ritenere all'equilibrio:



ove l'asterisco indica la specie adsorbita e l un sito attivo. Per queste reazioni si può scrivere:

$$(309, \text{III}) \quad v_1 = k_1 (P_1 C_l - C_1 / K_1) ;$$

$$(310, \text{III}) \quad v_s = k_s (C_1 C_l - C_2 C_3 / K_s) ;$$

$$(311, \text{III}) \quad v_2 = k_2 (C_2 / K_2 - P_2 C_l) ;$$

$$(312, \text{III}) \quad v_3 = k_3 (C_3 / K_3 - P_3 C_l) ;$$

ove: v = velocità di reazione (g moli/h g cat.); P_i = pressione parziale della specie i -esima (atm); 1, 2 e 3 = rispettivamente: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3CHO e H_2 ; C_l = concentrazione dei siti attivi liberi (moli/g cat.); C_i = concentrazione della specie i -esima adsorbita (moli/g cat.); k = costanti di velocità verso destra delle singole reazioni elementari; K = costanti di equilibrio delle singole reazioni elementari.

Dal bilancio dei siti attivi si ha:

$$(313, \text{III}) \quad C_{l_0} = C_l + \sum_{i=1}^3 C_i;$$

ove C_{l_0} = concentrazione totale dei siti attivi.

Questa equazione, assieme alle (309-312, III), e tenuto presente che in condizioni di stazionarietà $v = v_1 = v_s = v_2 = v_3$, forma un sistema di equazioni algebriche non lineari. Dalla soluzione di questo sistema si ottiene una equazione quadratica in v ; si trova [95]:

$$(314, \text{III}) \quad v = [-B \pm (B^2 - 4AC)]^{1/2} / 2A;$$

dove:

$$A = D^2 \left(-\frac{K_2 K_3}{k_2 k_3 k_s} \right) + MD \left(-\frac{K_2 K_3}{k_2 k_3 k_s} (k_2 P_2 + k_3 P_3) - \frac{K_1}{k_1} \right) + K_1 M^2 \left(P_1 - \frac{P_2 P_3}{K_{\text{eq}}} \right);$$

$$C = K_1 \left(P_1 - \frac{P_2 P_3}{K_{\text{eq}}} \right);$$

$$B = D^2 \left(-\frac{1}{k_s} \right) + D - \left[\frac{K_2 K_3}{k_2 k_3 k_s} (k_2 P_2 + k_3 P_3) - \frac{K_1}{k_s} \right] + 2MK_1 \left(P_1 - \frac{P_2 P_3}{K_{\text{eq}}} \right);$$

$$D = 1 + \sum_{i=1}^3 K_i P_i; \quad M = \frac{K_1}{k_1} - \frac{K_2}{k_2} - \frac{K_3}{k_3};$$

ove: K_{eq} = costante di equilibrio termodinamico espressa in termini di pressioni parziali.

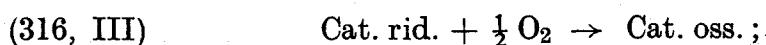
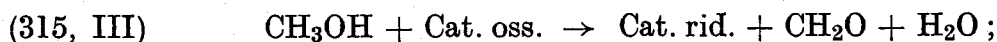
8.7. Modello di Mars e Van Krevelen

Questo modello è stato proposto per talune reazioni di ossidazione condotte in presenza di ossigeno [96]. Esso si basa sulle ipotesi seguenti:

- il processo globale può essere scisso in due stadi principali;
- nel primo stadio avviene l'ossidazione del reagente da parte del catalizzatore, con conseguente riduzione del catalizzatore;

— nel secondo stadio il catalizzatore ridotto è riossidato ad opera dell'ossigeno gassoso.

Questo modello è stato applicato a diverse reazioni di ossidazione catalizzate. Ad esempio, nel caso della produzione della formaldeide da metanolo e aria, con catalizzatori industriali a base di ossidi di ferro e di molibdeno, i due stadi sopracitati possono essere così rappresentati [97]:



ove con Cat. oss. e Cat. rid. si vogliono indicare il « sito attivo » della superficie del catalizzatore sul quale avviene l'ossidazione di una molecola di metanolo e rispettivamente il « sito attivo ridotto » risultante dallo stesso processo ossidativo.

Si supponga che le velocità della (315, III) e della (316, III) siano rappresentabili rispettivamente dalle relazioni seguenti:

$$(317, \text{III}) \quad v_1 = k_1 P_{\text{CH}_3\text{OH}}^\alpha [\text{Cat. oss.}];$$

$$(318, \text{III}) \quad v_2 = k_2 P_{\text{O}_2}^\beta [\text{Cat. rid.}];$$

ove: $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ e P_{O_2} = pressioni parziali del metanolo e rispettivamente dell'ossigeno; α , β = esponenti da determinarsi; $[\text{Cat. oss.}]$ e $[\text{Cat. rid.}]$ = siti attivi ossidati e rispettivamente ridotti, per unità di peso di catalizzatore.

Tenuto presente che per una data quantità di catalizzatore:

$$(319, \text{III}) \quad [\text{Cat. oss.}] + [\text{Cat. rid.}] = C = \text{costante},$$

in condizioni di stazionarietà si ottiene:

$$(320, \text{III}) \quad d[\text{Cat. oss.}]/dt = d[\text{Cat. rid.}]/dt = 0;$$

e:

$$(321, \text{III}) \quad v = (P_{\text{O}_2}^\beta P_{\text{CH}_3\text{OH}}^\alpha) / \left(\frac{1}{Ck_1} P_{\text{O}_2}^\beta + \frac{1}{Ck_2} P_{\text{CH}_3\text{OH}}^\alpha \right).$$

Ponendo $1/Ck_1 = a$ e $1/Ck_2 = b$, l'espressione della velocità del processo globale diventa:

$$(322, \text{III}) \quad v = P_{\text{O}_2}^\beta P_{\text{CH}_3\text{OH}}^\alpha / (aP_{\text{O}_2}^\beta + bP_{\text{CH}_3\text{OH}}^\alpha).$$

Dal confronto con i dati sperimentali è stato trovato: $\alpha = 0,5$ e $\beta = 0,5$; per cui la (322, III) diventa:

$$(323, \text{III}) \quad v = P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\frac{1}{2}} / (aP_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} + bP_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\frac{1}{2}});$$

ove i parametri a e b sono funzione della sola temperatura.

8.8. *Modello di Chaplain*

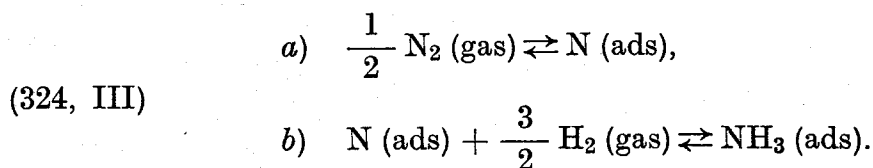
Questo modello ammette, in analogia con quanto si verifica per le reazioni enzimatiche, che ogni sito attivo possa fissare più di una specie reagente e che il processo complessivo sia costituito da una serie di reazioni consecutive, che avvengono sullo stesso sito.

Le equazioni alle quali conduce il modello di CHAPLAIN sono ancora di tipo iperbolico, ma l'esponente che compare al denominatore è sempre unitario [98].

8.9. *Equazione di Temkin e Pyzhev per la sintesi dell'ammoniaca*

L'equazione di TEMKIN e PYZHEV [99] è stata proposta per interpretare il comportamento cinetico della sintesi dell'ammoniaca da N_2 e H_2 in presenza di catalizzatori ternari a base di ferro, ed è tuttora largamente utilizzata per il calcolo dei reattori.

Era noto che la velocità di formazione dell'ammoniaca da N_2 e H_2 era uguale alla velocità di adsorbimento dell'azoto sul catalizzatore [100]; con i suddetti catalizzatori ternari, nè l'adsorbimento dell'idrogeno, nè il deadsorbimento dell'ammoniaca, potevano essere lo stadio cineticamente determinante della reazione. A partire da queste conoscenze TEMKIN e PYZHEV formularono le seguenti ipotesi di meccanismo cinetico:



Lo stadio cineticamente determinante della reazione è quello *a*) di adsorbimento dissociativo dell'azoto molecolare sul catalizzatore, mentre la reazione *b*) tra azoto atomico adsorbito e idrogeno in fase gassosa, per dare ammoniaca in fase gassosa, è praticamente all'equilibrio. In base a questa ipotesi, l'adsorbimento dell'azoto non è influenzato dalla presenza nè dell'idrogeno nè dell'ammoniaca.

Gli autori ammettono inoltre che le velocità di adsorbimento e rispettivamente di deadsorbimento dell'azoto siano fornite dalle relazioni:

$$(325, \text{III}) \quad \vec{v}_{N_2} = k_a P_{N_2} \exp(-g \theta);$$

$$(326, \text{III}) \quad \overleftarrow{v}_{N_2} = k_a \exp(h \theta);$$

ove: \vec{v}_{N_2} e \overleftarrow{v}_{N_2} = rispettivamente velocità di adsorbimento e di deadsorbimento dell'azoto; k_a e k_a = parametri funzione della sola temperatura; g e h = costanti; P_{N_2} = pressione dell'azoto; θ = grado di ricoprimento della superficie del catalizzatore da parte dell'azoto = n° centri attivi occupati/ n° centri attivi totali.

Le equazioni (325, III) e (326, III) differiscono da quelle più note di LANGMUIR:

$$(327, \text{III}) \quad v_{ads} = k P (1 - \theta);$$

$$(328, \text{III}) \quad v_{deads} = k' \theta;$$

ove P = pressione parziale del gas che si adsorbe; θ = frazione di superficie ricoperta; k, k' = parametri funzione della temperatura.

Si può tuttavia dimostrare [101] che le (325 e 326, III) sono riconducibili rispettivamente alle (327 e 328, III), per taluni campi di valori di θ , se si ammette che la superficie del catalizzatore non sia omogenea e che il calore di adsorbimento dell'azoto non sia costante, ma vari in modo lineare con il grado di ricoprimento della superficie del catalizzatore secondo la relazione:

$$(329, \text{III}) \quad -\Delta H = -\Delta H_0 (1 - \alpha \theta);$$

ove: ΔH_0 è il calore di adsorbimento corrispondente al totale ricoprimento della superficie; α = costante.

Una superficie per la quale sia verificata la (329, III) si dice uniformemente eterogenea. Per tali superfici, anche le energie di attivazione dei processi di adsorbimento variano al variare del grado di ricoprimento.

L'isoterma di adsorbimento sulla quale si basa l'equazione di TEMKIN si deduce uguagliando la velocità di adsorbimento con quella di deadsorbimento, ossia: $\vec{v}_{N_2} = \overleftarrow{v}_{N_2}$. Si ottiene:

$$(330, \text{III}) \quad k_a P_{N_2} \exp(-g \theta) = k_d \exp(h \theta);$$

ossia:

$$(331, \text{III}) \quad \theta = \frac{1}{f} \ln a_0 P_{N_2},$$

dove: $f = g + h$, e: $a_0 = k_a/k_d$.

Nella reazione di sintesi la velocità di formazione dell'ammoniaca è data dalla differenza tra le velocità di adsorbimento e rispettivamente di deadsorbimento dell'azoto, per cui:

$$(332, \text{III}) \quad v = dP_{NH_3}/dt = k_a P_{N_2} \exp(-g \theta) - k_d \exp(h \theta).$$

Prima di procedere all'eliminazione della θ da questa equazione è necessario osservare che, durante la sintesi, l'azoto in fase gassosa non è all'equilibrio con l'azoto adsorbito, poichè lo stadio (324, IIIa) non è all'equilibrio, essendo cinematicamente determinante. TEMKIN e PYZHEV ammettono che la quantità di azoto adsorbito corrisponda a quella che si avrebbe in condizioni di completo equi-

librio se la pressione parziale dell'azoto in fase gassosa fosse quella corrispondente all'equilibrio chimico, fermi restando i valori di P_{H_2} e di P_{NH_3} . Per cui, nell'ipotesi di gas ideali, il valore di P_{N_2} da introdurre nella (331, III) è fornito dalla:

$$(333, III) \quad P_{N_2} = K^{-1} P_{NH_3}^2 / P_{H_2}^3;$$

ove K = costante di equilibrio della reazione di sintesi dell'ammoniaca.

Sostituendo nella (331, III) si ottiene:

$$(334, III) \quad \theta = \frac{1}{f} \ln a_0 (K^{-1} P_{NH_3}^2 / P_{H_2}^3).$$

Combinando la (334, III) e la (332, III) si ottiene, con ovvie sostituzioni, l'equazione di TEMKIN e PYZHEV;

$$(335, III) \quad v = k_1 P_{N_2} (P_{H_2}^3 / P_{NH_3}^2)^\alpha - k_2 (P_{NH_3}^2 / P_{H_2}^3)^{1-\alpha};$$

ove: k_1 e k_2 = costanti funzioni della sola temperatura — secondo gli autori;
 α = parametro da determinarsi.

In generale si assume $\alpha = 0,5$, per cui la (335, III) diventa:

$$(336, III) \quad v = k_1 P_{N_2} P_{H_2}^{3/2} / P_{NH_3} - k_2 P_{NH_3} / P_{H_2}^{3/2}.$$

L'equazione di TEMKIN, nella sua forma originale, non fornisce risultati soddisfacenti per condizioni molto lontane dall'equilibrio. Non può inoltre essere applicata per P_{NH_3} troppo piccolo; si rileva infatti che per $P_{NH_3} = 0$ la (336, III) fornisce un valore infinito per la velocità di reazione. È stato inoltre osservato [102] che le costanti di velocità che figurano nella (336, III) dipendono anche dalla pressione e dal rapporto N_2/H_2 , e che l'esponente α dipende, oltre che dalla natura del catalizzatore, anche dalla pressione e dalla temperatura [103, 104]. Infine, la (336, III) prescinde dal comportamento non ideale dei gas. Per ovviare a questi inconvenienti — perlomeno entro certi limiti — sono state proposte da TEMKIN [105] e da altri autori [12, 106, 107] altre equazioni. Una prima modifica consiste nell'introdurre nella (336, III) le fugacità al posto delle pressioni parziali.

Lavori più recenti hanno mostrato che le ipotesi alla base del modello di TEMKIN non sono del tutto corrette. In particolare, è stato osservato che la velocità di adsorbimento dell'azoto su un catalizzatore a base di ferro con promotori Al_2O_3 e K_2O dipende dalla pressione dell'idrogeno [108]; ne consegue che il grado di ricoprimento della superficie del catalizzatore da parte dell'azoto dipende anche dalla pressione parziale dell'idrogeno. Dai lavori più recenti risulta che gli adsorbimenti dell'azoto, dell'ammoniaca e dell'idrogeno, sui catalizzatori al Fe, sono fenomeni alquanto complessi [107, 109-112].

È stato anche rilevato [113] che un'equazione (valida per basse concentrazioni di NH_3) molto prossima a quella di TEMKIN può essere ottenuta anche

a partire dal modello di HOUGEN e WATSON, senza postulare l'eterogeneità della superficie del catalizzatore.

Malgrado le limitazioni e le osservazioni sopra riportate, l'equazione di TEMKIN e PYZHEV, in particolare nelle sue forme modificate, è stata applicata, fornendo risultati soddisfacenti, al calcolo dei reattori industriali.

8.10. Equazione alle potenze

L'equazione alle potenze, del tipo cioè:

$$(337, \text{III}) \quad v = kP_1^{a_1} P_2^{a_2} \dots P_n^{a_n},$$

ove: k = costante di velocità; P_1, P_2, \dots, P_n = pressioni parziali; a_1, a_2, \dots, a_n = numeri interi o frazionari, è stata proposta e utilizzata da diversi autori per interpretare dati cinetici. Questa equazione è essenzialmente empirica ma, sulla base di talune ipotesi, essa può essere derivata da equazioni di HOUGEN e WATSON [114]. Altri autori [115] hanno peraltro mostrato che equazioni alle potenze, per reazioni catalizzate da solidi, si possono ottenere assumendo come ipotesi che lo stadio cineticamente determinante sia una reazione di superficie e che gli adsorbimenti siano interpretati da isoterme di FREUNDLICH. Altri ancora [116] hanno cercato di correlare i parametri che figurano nella (337, III) a grandezze termodinamiche, con l'ausilio dell'equazione della velocità assoluta di reazione sviluppata da LAIDLER per la catalisi eterogenea, ricavando grandezze cinetiche e termodinamiche utili per confronti fra catalizzatori diversi.

In pratica, si conoscono casi in cui sia l'equazione alle potenze, sia equazioni di HOUGEN e WATSON sono applicabili con buona approssimazione agli stessi dati sperimentali, e casi in cui i dati sperimentali sono interpretabili con equazioni di HOUGEN e WATSON e non con equazioni alle potenze [77].

8.11. Osservazioni

Le equazioni di più largo impiego nella pratica sono quelle di HOUGEN e WATSON e quelle alle potenze e, nel caso di reazioni di ossidazione, quelle deducibili da meccanismi di ossido-riduzione. Si fa ricorso ad altri modelli quando i precedenti non sono applicabili.

È opportuno osservare che, in generale, è più conveniente utilizzare equazioni contenenti il minor numero possibile di parametri indipendenti da determinare, anche se all'aumentare del numero dei parametri che figurano nell'equazione cinetica risulta migliorabile l'accordo tra dati sperimentali e dati calcolabili, assegnando ai parametri opportuni valori.

Come già osservato in precedenza, le equazioni sopra riportate, che sono dedotte dall'analisi di dati cinetici globali, non forniscono in generale informazioni molto utili per una migliore conoscenza dei meccanismi chimici di reazione.

Molto più interessanti al riguardo sono le tecniche, di più recente applicazione, che permettono di analizzare, anche in termini quantitativi, singoli stadi elementari del processo globale ed in particolare quelli che avvengono sulla superficie del catalizzatore [117].

B) Equazioni di velocità per reazioni cineticamente condizionate da fenomeni fisici

1. Premessa

Nei paragrafi precedenti si è supposto che la velocità delle reazioni chimiche fosse condizionata dalle sole interazioni che si manifestano all'atto dell'incontro tra le specie reagenti. In generale, i sistemi chimici in evoluzione sono interessati anche da fenomeni diffusivi. Tali fenomeni riguardano sia le reazioni che avvengono in sistemi omogenei, nei quali le molecole, per poter reagire, devono diffondere le une verso le altre (fanno eccezione le reazioni monomolecolari) sia quelle che avvengono in sistemi eterogenei (gas-liquido, liquido-liquido, fluido-solido) nei quali le specie fluide reagenti devono diffondere da una fase ad una altra, verso la superficie di un catalizzatore, di un elettrodo, ecc. Di natura particolare sono anche taluni fenomeni cinetici che si manifestano in processi elettrochimici.

Oltre ai fenomeni di trasporto di materia, i sistemi chimici sono generalmente interessati anche da fenomeni di trasporto di calore, ad esempio tra le diverse fasi che costituiscono il sistema. Risulta evidente che la velocità globale dei processi chimici potrà risentire anche delle caratteristiche di questi diversi fenomeni di trasporto. Questa circostanza si verifica per molti sistemi eterogenei, ma anche per sistemi omogenei; ciò è ad esempio il caso di reazioni molto rapide che avvengono in fase liquida, quali sono le ricombinazioni di ioni e di radicali, o di reazioni tra reagenti macromolecolari aventi una bassa diffusività.

In quanto segue, verranno considerati i soli sistemi eterogenei e non verranno discussi i fenomeni di trasporto di calore. Per quanto concerne la trattazione dei fenomeni diffusivi in sistemi omogenei, si rimanda alla letteratura specializzata [118].

La fenomenologia dei processi chimici cineticamente condizionati da fenomeni di trasporti di materia (e di calore), e la relativa trattazione analitica, possono dipendere da svariati tipi di fattori riguardanti le condizioni fluidodinamiche delle fasi, il loro moto relativo, il tipo di reazione chimica, la tecnologia della reazione — ad esempio, reattore continuo o discontinuo, stazionario o meno, il tipo di agitazione — la presenza o meno di bolle di gas in una fase liquida, le caratteristiche delle bolle, l'eventuale presenza, la geometria, le dimensioni, il tipo di porosità di particelle solide partecipanti alla reazione, la forma analitica dell'espressione della velocità della reazione chimica, ecc.

La trattazione dettagliata di questi argomenti esula dalla materia oggetto di questo volume e, in quanto segue, ci limiteremo a presentare in modo propedeutico e riassuntivo, con l'ausilio di esempi, alcuni degli aspetti essenziali concernenti talune reazioni la cui cinetica può essere condizionata da fattori fisici. Per una più completa trattazione degli argomenti si rinvierà volta per volta alla letteratura specializzata.

2. Reazioni gas-liquido (e liquido-liquido)

In questo paragrafo vengono esaminati essenzialmente i sistemi gas-liquido, ma le diverse considerazioni riportate si possono estendere direttamente ai sistemi liquido-liquido.

Si consideri a titolo esemplificativo un sistema gas-liquido, sede di una reazione tra un gas A , inizialmente presente nella sola fase gassosa, ed una sostanza B presente nella sola fase liquida. Si supponga che la reazione avvenga nella fase liquida e che il prodotto di reazione permanga in detta fase.

Per questo processo, la reazione globale può essere scissa nei seguenti stadi elementari:

- 1) diffusione di A dall'interno della fase gassosa verso l'interfaccia tra le due fasi;
- 2) passaggio di A attraverso l'interfaccia;
- 3) reazione chimica tra A e B nella fase liquida;
- 4) diffusione dei reagenti e dei prodotti dalla regione interfacciale verso l'interno della fase liquida.

Parallelamente agli stadi precedenti si ha la diffusione di B dall'interno della fase liquida verso la regione interfacciale interna a questa fase.

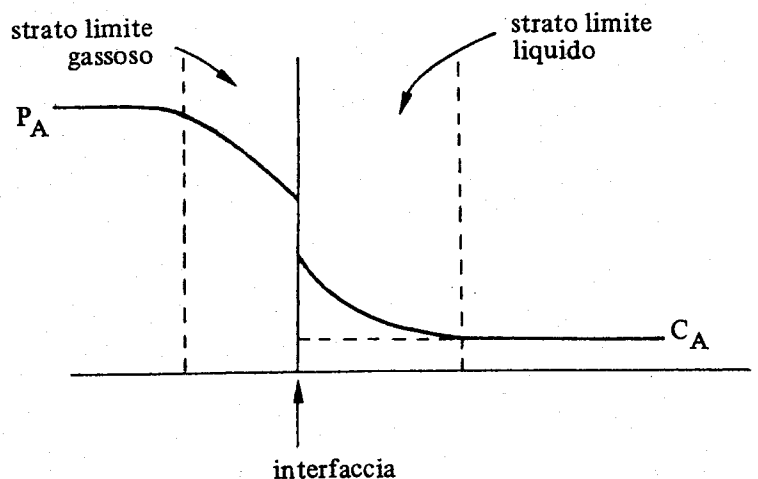
I fenomeni diffusivi sopra considerati sono possibili grazie all'esistenza di gradienti di concentrazione dei reagenti e dei prodotti tra le diverse fasi e tra zone delle singole fasi.

Per introdurre l'argomento in termini quantitativi, si consideri la figura (8, III), ove: P è la pressione di A nella fase gassosa; P_i è la pressione di A all'interfaccia; C_A^* è la concentrazione di A all'interno della massa del liquido.

Si supponga che i gradienti di concentrazione siano localizzati nella regione interfacciale, in modo che oltre una certa distanza dall'interfaccia la pressione P nella fase gas e la concentrazione C_A^0 nella fase liquida assumano valori costanti.

In condizioni stazionarie, la velocità di trasporto di A dalla fase gassosa alla fase liquida può essere rappresentata dalla:

$$(338, III) \quad a\bar{v} = v = ak_G (P - P_i) = ak_L (C_A^* - C_A^0);$$



(Fig. 8, III) - Profili di pressione e di concentrazione nel processo di diffusione di un gas A da una fase gassosa ad una fase liquida.

ove: \bar{v} = velocità di assorbimento per unità di area interfacciale (g/mole/cm²s);
 a = area interfacciale per unità di volume di liquido, v = velocità della reazione chimica (g moli/cm³ s); k_G = coefficiente di trasporto di materia in fase gassosa (g mole/cm² s atm); k_L = coefficiente di trasporto di materia in fase liquida.

Si suppone in generale che la concentrazione C_A^* sia quella corrispondente all'equilibrio fisico tra fase gassosa e fase liquida, per il valore P_i della pressione del gas all'interfaccia.

Nel caso l'assorbimento segua la legge di HENRY ($P_i = HC_A^*$) si possono eliminare P_i e C_A^* e dalla (338, III) si ottiene:

$$(339, \text{III}) \quad \bar{v} = \left(\frac{P}{H} - C_A^0 \right) / \left(\frac{1}{k_L} + \frac{1}{Hk_G} \right);$$

oppure:

$$(340, \text{III}) \quad \bar{v} = K_G (P - HC_A^0) = K_L \left(\frac{P}{H} - C_A^0 \right);$$

ove si è posto:

$$(341, \text{III}) \quad \frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L};$$

$$(342, \text{III}) \quad \frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{Hk_G}.$$

Si osserva da questa relazione che la resistenza al trasferimento globale di materia dalla fase gassosa alla fase liquida è la somma di due resistenze in parallelo, di cui una riguarda la fase gassosa e l'altra la fase liquida.

Ritornando all'equazione (338, III), si osserva che la velocità di assorbimento dipende in generale da C_A^* ; ma P_i , e quindi C_A^* , dipendono dalla velocità

di assorbimento. Dal canto suo, la velocità della reazione chimica dipende dai valori di C_A e di C_B nei vari punti della fase liquida, ma questi valori sono a loro volta condizionati dai fenomeni diffusivi. Ne consegue che il calcolo diretto di \bar{v} non è possibile.

Per impostare il problema in modo più generale, si consideri un elemento di volume gas-liquido per il sistema sopra considerato. Per tale elemento, con riferimento all'unità di volume di liquido in esso contenuto, si può scrivere il seguente bilancio, ove si è supposto che la reazione avvenga nella sola fase liquida: *quantità di A scambiata per convezione + quantità di A che diffonde dalla fase gassosa alla fase liquida — quantità di A reagita = variazione di A nel tempo.*

Si può quindi scrivere — con riferimento all'unità di volume di liquido [119]:

$$(343, \text{III}) \quad \Delta C + K_G a P (y - CH/P) - v = \partial C / \partial t;$$

ove: ΔC = quantità di A scambiata per convezione per unità di volume di liquido e unità di tempo (moli/ $t L^3$); a = superficie interfacciale gas-liquido per unità di volume di liquido (L_2/L_3); K_G = coefficiente di trasferimento globale di A dalla fase gassosa alla fase liquida: moli trasferite per unità di tempo, di area e di pressione (moli/ $L^2 t \text{ atm}$); P = pressione totale all'interfaccia gas-liquido (atm); y = frazione molare del reagente nella fase gas al tempo t (moli/moli); C = concentrazione molare del gas A nella fase liquida al tempo t (moli/ L^3); H = costante di HENRY (espressa in atm L^3/mole); $v = v(C)$ velocità della reazione chimica (moli/ $t L^3$) riferita all'unità di volume di liquido.

In condizioni in cui non vi sia scambio per convezione, la (343, III) diventa:

$$(344, \text{III}) \quad K_G a P \left(y - \frac{CH}{P} \right) - v = \partial C / \partial t.$$

E, in condizioni stazionarie:

$$(345, \text{III}) \quad K_G a P \left(y - \frac{CH}{P} \right) - v = 0.$$

Si ritrova cioè la (340, III).

Equazioni simili alla (343, III) si possono scrivere per il bilancio di materia della fase gassosa per diversi tipi di reattori [119, 120].

Si è osservato (vedi eq. 341, III) che K_G dipende sia da k_G che da k_L ; in generale, a meno dei casi in cui la velocità di reazione in fase liquida è molto elevata, si ha: $k_G \gg k_L/H$, per cui:

$$(346, \text{III}) \quad K_G = k_L/H.$$

La (344, III) diventa:

$$(347, \text{III}) \quad \frac{k_L a P}{H} \left(y - \frac{CH}{P} \right) - v = \partial C / \partial t.$$

Tenuto presente che $yP = HC^*$, ove C^* è la concentrazione di A nel liquido all'interfaccia, all'equilibrio con la fase gassosa, la (347, III) può essere trasformata nella seguente:

$$(348, \text{III}) \quad k_L a (C^* - C) - v = \partial C / \partial t.$$

Lo studio di questi fenomeni può essere impostato in una forma diversa, considerando il bilancio di materia per un elemento di volume della fase liquida. Si consideri al riguardo la fig. (9, III), che riporta l'andamento della concentrazione del gas reagente disciolto nel liquido, in funzione della distanza dalla superficie interfacciale.

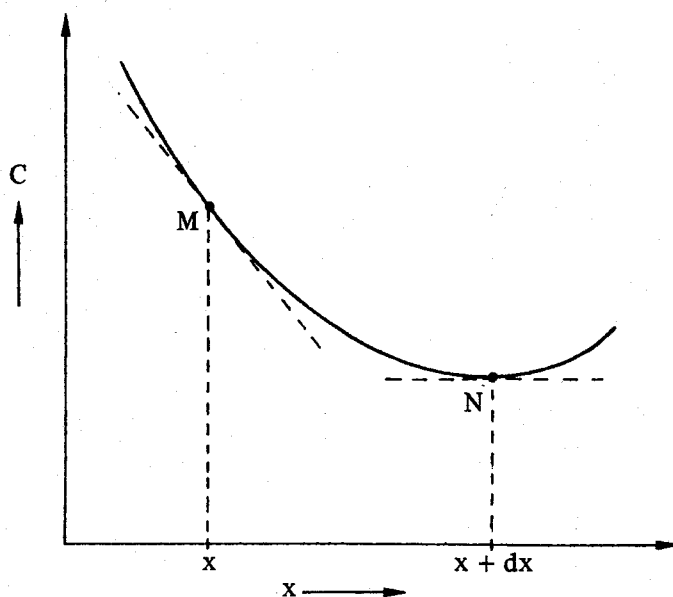


Fig. (9, III) - Profili di concentrazione di un soluto che diffonde in un liquido.

Il flusso di A che diffonde attraverso l'unità di superficie di un piano normale all'asse x , passante per M è:

$$(349, \text{III}) \quad F_i = -D \partial C / \partial x;$$

ove: D = coefficiente di diffusione o diffusività del soluto (L^2/t). Il flusso di A che esce dall'elemento considerato dal piano passante in N è:

$$(350, \text{III}) \quad F_u = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + dx \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right).$$

Per cui, dal bilancio riferito all'elemento considerato, supposto di volume unitario: *quantità di A entrata per diffusione* — *quantità di A uscita per diffusione* — *quantità di A reagita* = *variazione di concentrazione*, si ottiene:

$$(351, \text{III}) \quad D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v = \frac{\partial C}{\partial t}.$$

Questa equazione, a differenza della (343, III), non tiene conto dei fenomeni convettivi.

La risoluzione delle equazioni sopra riportate presenta, a seconda dei casi, diversi gradi di difficoltà, sia di natura matematica (si tenga anche presente che v è funzione di C), sia per la necessità di conoscere le grandezze K_G , k_L , a o D . Si può rilevare che il valore di a dipende essenzialmente da fattori fisici e meccanici (tipo di agitazione, presenza e natura di bolle gassose nel sistema, moti relativi tra le fasi, ecc.); quello di K_G è strettamente legato alle condizioni fluidodinamiche del sistema e alle caratteristiche cinetiche della reazione chimica.

In qualche caso particolare si può prescindere dalla conoscenza di a [121]. Diversamente, tale grandezza deve essere valutata per via sperimentale. Il più delle volte, l'indagine sperimentale fornisce più facilmente il valore del prodotto $k_L a$, o meglio di $K_G a$.

In pratica, le reazioni considerate in questo paragrafo si possono dividere in tre gruppi fondamentali, a seconda dei valori relativi tra velocità dei fenomeni diffusivi e velocità dei fenomeni chimici; si possono così distinguere:

1) reazioni cineticamente controllate dai fenomeni fisici, in cui la velocità della reazione chimica è infinitamente elevata rispetto a quella dei fenomeni fisici;

2) reazioni cineticamente controllate dai fenomeni chimici, in cui la velocità dei fenomeni diffusivi è infinitamente elevata rispetto a quella dei fenomeni chimici;

3) reazioni cineticamente condizionate sia dai fenomeni chimici che dai fenomeni diffusivi, in cui le velocità dei singoli tipi di fenomeni sono entrambe relativamente importanti.

Questi diversi casi sono rappresentati nelle figg. (10 e 11, III). Si osserva che nel caso limite corrispondente a reazione chimica infinitamente rapida, A e B non possono coesistere contemporaneamente in presenza l'uno dell'altro, e che la reazione avviene in una zona praticamente bidimensionale della regione interfacciale.

Nel caso limite 2), in cui la velocità di reazione è infinitamente lenta rispetto a quella dei fenomeni diffusivi, la concentrazione dei reagenti in tutta la massa delle singole fasi è quella corrispondente all'equilibrio fisico tra le fasi.

Nel caso intermedio 3), i profili di concentrazione possono assumere diversi andamenti, a seconda che la velocità specifica dei fenomeni diffusivi sia maggiore, minore o paragonabile a quella dei fenomeni chimici.

Una classificazione più dettagliata di queste reazioni è stata proposta da ASTARITA [121] che considera cinque gruppi di reazioni, a seconda che la loro velocità sia: bassa, elevata, intermedia tra bassa e elevata, istantanea, o intermedia tra elevata e istantanea.

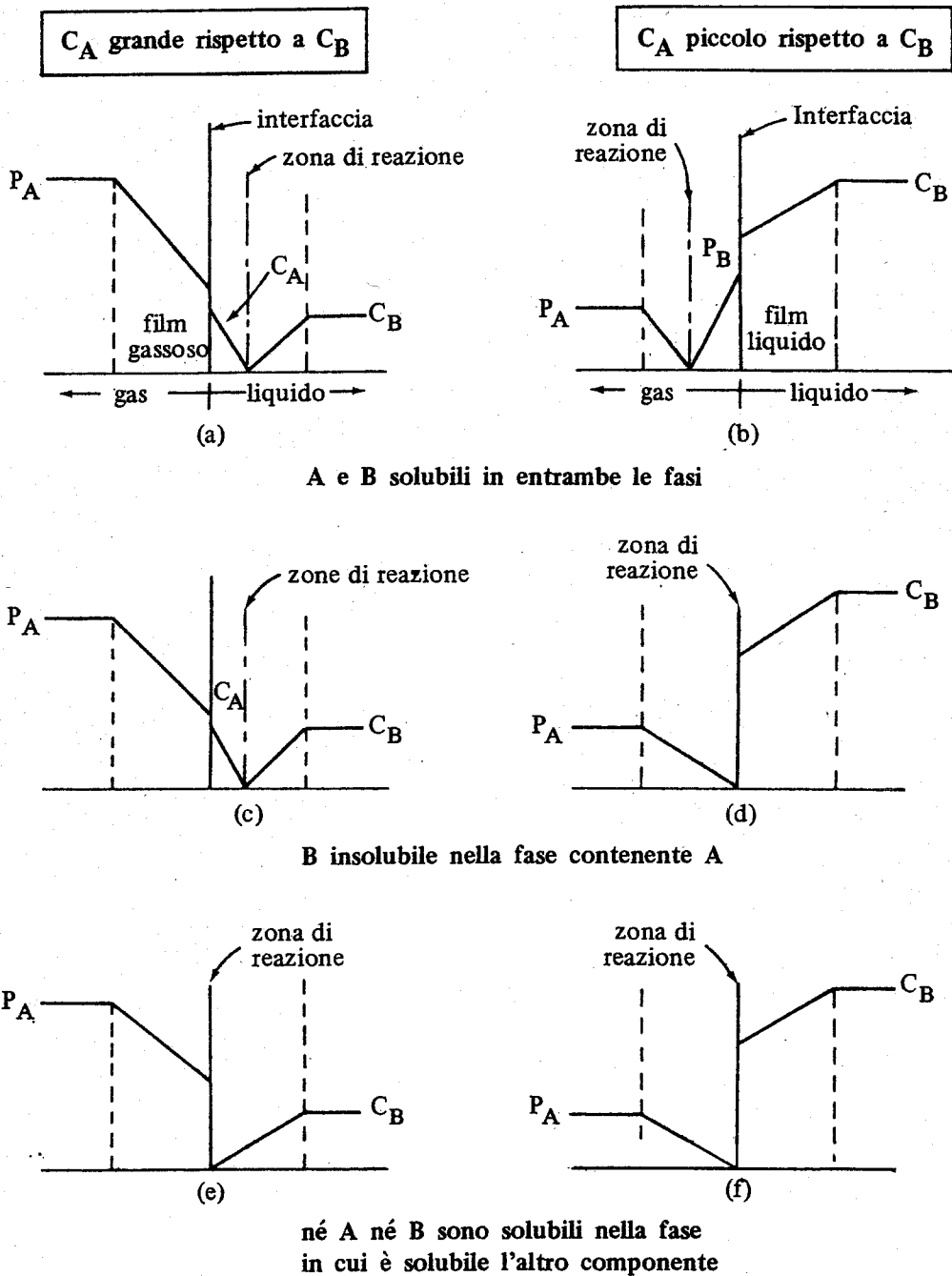
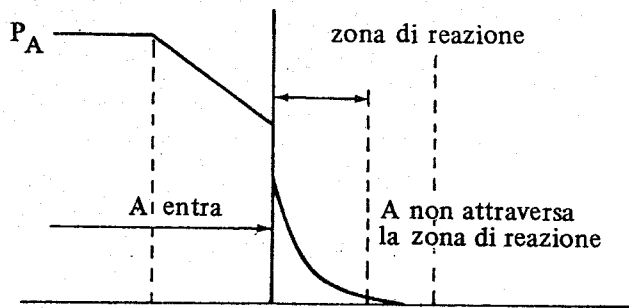


Fig. (10, III) - Profili di concentrazione in un sistema gas-liquido per una reazione chimica istantanea del tipo: $A_{(g)} + bB_{(l)} \rightarrow$ prodotti; in a , b e c entrambi i reagenti influenzano la velocità; in d , e e f , solo uno dei reagenti influenza la velocità [14].

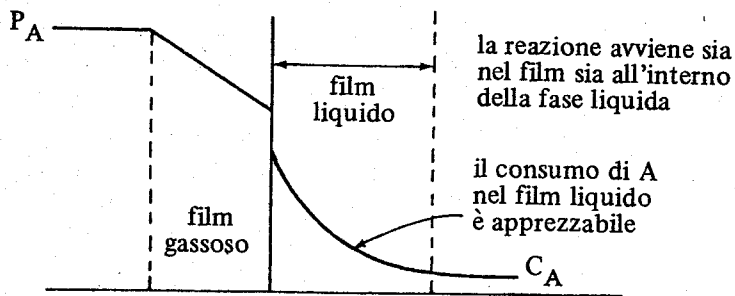
Le equazioni corrispondenti a questi diversi casi sono state risolte per alcune espressioni semplici della velocità di reazione [121, 122]. Altri casi sono riportati in letteratura [123].

Dalle considerazioni sopra riportate si può dedurre che, nel caso di reazioni parallele o consecutive in sistemi gas-liquido, i fenomeni di trasferimento di materia possono condizionare, non solo la velocità, ma anche la *selettività* della reazione.



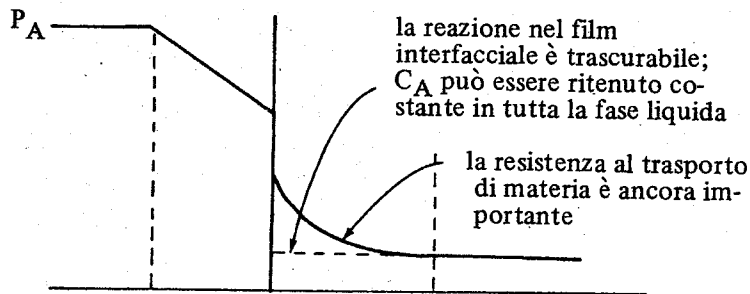
(a)

resistenza alla reazione <
resistenza alla diffusione



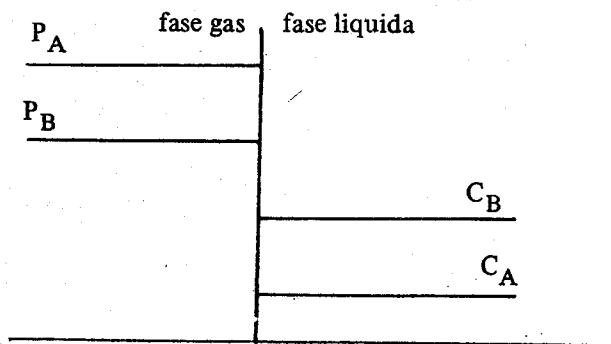
(b)

resistenza alla reazione \approx
resistenza alla diffusione



(c)

resistenza alla reazione >
resistenza alla diffusione



(d)

Fig. (11, III) - Profili di concentrazione in un sistema gas-liquido per reazione chimica con velocità: a) relativamente elevata; b) paragonabile; c) lenta; d) molto lenta, rispetto alla velocità dei fenomeni diffusivi [14].

Si considerino, a titolo esemplificativo, le seguenti reazioni irreversibili consecutive:



ove $A(g)$ è il reagente gassoso che deve diffondere dalla fase gassosa alla fase liquida e B , C e D sono reagenti, o prodotti, presenti nella fase liquida.

Si supponga che le velocità delle (352 e 353, III) siano fornite rispettivamente dalle relazioni:

$$(354, \text{III}) \quad v_1 = k_1 C_A C_B;$$

$$(355, \text{III}) \quad v_2 = k_2 C_A C_C;$$

ove: k_1 e k_2 = costanti di velocità; C_A , C_B , C_C = concentrazioni in fase liquida rispettivamente di A , B e C .

La selettività rispetto al prodotto C è definibile come rapporto tra la quantità di C formato, rispetto alla quantità di B reagito, ossia dal rapporto:

$$(356, \text{III}) \quad (v_1 - v_2)/v_1 = 1 - k_2 C_C / k_1 C_B.$$

Tale selettività dipende quindi dal rapporto C_C/C_B .

Se la reazione avviene in una zona limitata in prossimità della superficie del liquido, la diffusione di B in detta zona, e la diffusione di C da detta zona verso l'interno della fase liquida, danno luogo a valori del rapporto C_C/C_B nella stessa zona superiori a quelli che si hanno all'interno della fase liquida.

I profili di concentrazione per alcuni casi relativi ad effetti rispettivamente piccoli, moderati ed elevati, dei fenomeni di diffusione sulla selettività sono riportati nella figura (12, III). Si osserva che nel caso in cui la reazione sia così rapida da dar luogo ad una concentrazione di B praticamente nulla nella zona di reazione (fig. 12c, III), la selettività diventa molto piccola.

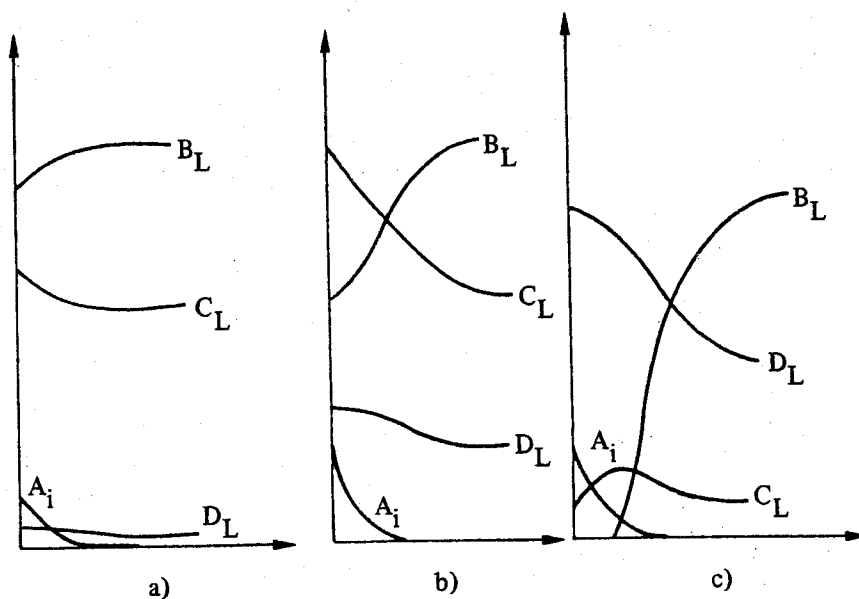


Fig. (12, III) - Profili di concentrazione per reazioni consecutive (v. eqq. 352 e 353, III). Effetto della diffusione sulla selettività (v. eq. 356, III). a) piccolo, b) moderato, c) elevato (A_i = concentrazione di A all'interfaccia; l'indice L si riferisce all'interno della fase liquida) [124].

La diffusione può influenzare anche la selettività di reazioni parallele, ma in misura minore di quanto visto per il caso precedente. Si considerino al riguardo le seguenti reazioni irreversibili:



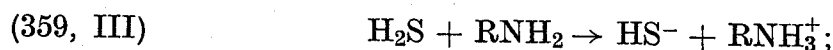
In questo caso, per reazioni di prim'ordine, la selettività, come sopra definita, dipende dal rapporto C_D/C_B . Per reazioni lente, o moderatamente rapide, le concentrazioni di B e di D vicino all'interfaccia sono inferiori a quelle corrispondenti all'interno della fase liquida, ma il rapporto C_D/C_B varia meno di quanto visto per le reazioni successive.

Per una trattazione quantitativa di questi ultimi fenomeni si rimanda alla letteratura specializzata [124].

Esempio 1: reazione istantanea — Assorbimento di H_2S in soluzione acquosa di monoetanolamina (MEA).

L'operazione di assorbimento di H_2S in soluzioni di monoetanolamina trova applicazione nei processi in cui l' H_2S deve essere separato e recuperato da altri gas; ad esempio: da gas naturali, da gas di raffineria, da gas di sintesi, ecc.

La reazione che ha luogo in questi sistemi:



è praticamente istantanea e può essere scissa nei seguenti stadi elementari:



Si dimostra [122] che per reazioni istantanee irreversibili, la velocità di reazione nella fase liquida è fornita dalla relazione:

$$(362, \text{III}) \quad v = k_L a (C_A^* + D_B C_B^0 / z D_A)$$

ove: v = velocità di reazione (moli/t L^3); a = area interfacciale per unità di volume (L^2/L^3); C_A^* = concentrazione del reagente A (gassoso) all'interfaccia, nella fase liquida (moli/ L^3); C_B^0 = concentrazione del reagente B disciolto nella fase liquida, all'interno di tale fase (moli/ L^3); z = numero di moli di B che reagiscono con una mole di A , secondo la stechiometria della reazione; per la (359, III): $z = 1$; D_A , D_B = diffusività di A e rispettivamente di B nella fase liquida (L^2/s).

Se $z D_A C_A^* \ll D_B C_B^0$ (in pratica se $C_A^* \ll C_B^0$) la (362, III) diventa:

$$(363, \text{III}) \quad v \cong k_L a D_B C_B^0 / z D_A.$$

In tal caso, la velocità di reazione nella fase liquida è indipendente da C_A^* , e quindi anche dalla pressione parziale del soluto all'interfaccia.

In queste condizioni, la velocità di reazione è controllata dalla diffusione di B dall'interno della fase liquida verso l'interfaccia.

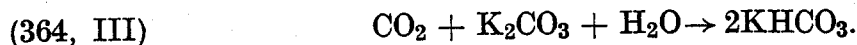
Nel caso dell'assorbimento di H_2S effettuato a 20 atm con una soluzione contenente 0,25 g mole/l di monoetanolamina in una colonna a riempimento, è stato trovato [122]: $k_{La} = 0,030 \text{ s}^{-1}$. Tenuto presente che il rapporto $D_B/D_A = 0,64$, si trova: $k_{La} C_B^0 D_B / z D_A = 0,030 \times 0,25 \times 10^{-3} \times 0,64 = 4,8 \times 10^{-6} \text{ g mole/cm}^3 \text{ s}$.

Dato l'elevato valore della velocità di reazione in fase liquida, è necessario effettuare un paragone con la velocità di diffusione nella fase gassosa, fornita dalla (338, III). Tale grandezza può essere valutata in eccesso ponendo $P_i = 0$. Per le condizioni sperimentali sopra indicate, è stato trovato: $k_{Ga} = 6,0 \times 10^{-5} \text{ g mole/cm}^3 \text{ s atm}$. Supposto che il contenuto di H_2S nel gas sia dello 0,1%, si trova: $k_{Ga} P = 6,0 \times 10^{-5} \times 20 \times 0,1 \times 10^{-2} = 1,2 \times 10^{-6} \text{ g mole/cm}^3 \text{ s}$. Questo valore è inferiore a quello calcolato per la velocità in fase liquida, per cui, per il caso considerato e nelle condizioni indicate, il processo globale è controllato dalla diffusione del reagente gassoso (H_2S) dalla massa della fase gassosa verso l'interfaccia.

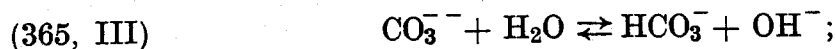
Esempio 2: reazione rapida reversibile — Assorbimento di CO_2 in soluzioni di K_2CO_3 .

L'assorbimento di CO_2 in soluzioni di K_2CO_3 trova applicazione industriale per esempio nei processi di depurazione di gas di sintesi per la preparazione dell'ammoniaca.

L'assorbimento può essere condotto sia in assenza che in presenza di attivatori (arseniti alcalini, nel processo Giammarco-Vetrocoke). L'assorbimento è interessato dalla reazione globale:



In questi processi, il carbonato di potassio è preferibile a quello di sodio data la maggior solubilità di $KHCO_3$ rispetto a quella di $NaHCO_3$. Nelle soluzioni acquose di K_2CO_3 il sale è interamente dissociato ed hanno luogo i seguenti equilibri [122]:



In presenza di CO_2 hanno luogo le seguenti reazioni:



La reazione (368, III) è di secondo ordine e, in soluzioni a $\text{pH} > 10$ è nettamente più rapida della (369, III), che è di prim'ordine rispetto a C_{CO_2} . La velocità della (369, III) può tuttavia essere mantenuta elevata dalla presenza di attivatori (arseniti) e diventare superiore a quella della (368, III). Le reazioni (365 e 367, III) sono istantanee.

Nei processi non catalizzati, allo scopo di aumentare la velocità di reazione, si opera a temperature relativamente elevate ($100 \div 110^\circ\text{C}$), anche se la reazione di assorbimento è esotermica e, sul piano termodinamico, sarebbe maggiormente favorita alle basse temperature. Da quanto sopra esposto, in assenza di catalizzatori, la velocità globale del processo chimico è quella della reazione reversibile (368, III). Per questa reazione si può scrivere:

$$(370, \text{III}) \quad \vec{v}_{(368)} = k_{\text{OH}} C_{\text{CO}_2} (C_{\text{OH}^-});$$

ove k_{OH} = costante di velocità verso destra della (368, III). Posto:

$$(371, \text{III}) \quad K_1 = (C_{\text{H}^+}) (C_{\text{HCO}_3^-}) / C_{\text{CO}_2};$$

$$(372, \text{III}) \quad K_2 = (C_{\text{H}^+}) (C_{\text{CO}_3^{--}}) / C_{\text{HCO}_3^-};$$

$$(373, \text{III}) \quad K_w = (C_{\text{H}^+}) (C_{\text{OH}^-}).$$

Si ha:

$$(374, \text{III}) \quad K_1 / K_w = [(C_{\text{HCO}_3^-}) / C_{\text{CO}_2} (C_{\text{OH}^-})]_{\text{eq.}}$$

Per cui:

$$(375, \text{III}) \quad K_1 / K_w = (C_{\text{HCO}_3^-}) / (\vec{v}_{(368)} / k_{\text{OH}});$$

e:

$$(376, \text{III}) \quad \vec{v}_{(368)} = k_{\text{OH}} K_w (C_{\text{HCO}_3^-}) / K_1.$$

Per la velocità globale:

$$(377, \text{III}) \quad v_{(368)} = \vec{v}_{(368)} - \overleftarrow{v}_{(368)},$$

si ha:

$$(378, \text{III}) \quad v_{(368)} = k_{\text{OH}} \left[C_{\text{CO}_2} (C_{\text{OH}^-}) - \frac{K_w}{K_1} (C_{\text{HCO}_3^-}) \right];$$

ossia:

$$(379, \text{III}) \quad v_{(368)} = k_{\text{OH}} (C_{\text{OH}^-}) (C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2, e});$$

ove:

$$(380, \text{III}) \quad C_{\text{CO}_2, e} = K_w (C_{\text{HCO}_3^-}) / K_1 (C_{\text{OH}^-});$$

$$(381, \text{III}) \quad C_{\text{CO}_2, e} = K_2 (C_{\text{HCO}_3^-})^2 / K_1 (C_{\text{CO}_3^{--}}),$$

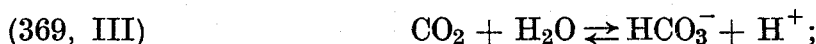
è la concentrazione che si avrebbe se la CO_2 disciolta fosse all'equilibrio con le concentrazioni locali di HCO_3^- e CO_3^{--} . Se le concentrazioni di CO_3^{--} e HCO_3^- sono le stesse in tutta la massa liquida, anche C_{CO_2} , è costante.

Si dimostra [122] che, in tali condizioni, la velocità di assorbimento in un sistema agitato è fornita dalla

$$(382, \text{III}) \quad v = (C_{\text{CO}_2}^* - C_{\text{CO}_2, e}) a (k_L^2 + D_{\text{CO}_2} k_{\text{OH}} C_{\text{OH}^-})^{\frac{1}{2}};$$

ove: v = velocità di assorbimento (moli/ $L^3 t$); a = area interfacciale per unità di volume di soluzione (L^2/L^3); k_L = coefficiente di trasporto di materia per la fase liquida (L/t); D_{CO_2} = coefficiente di diffusione della CO_2 nella fase liquida (L^2/t); C_{OH^-} si calcola dal rapporto tra la (373, III) e la (372, III).

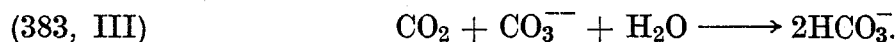
Nei processi condotti in presenza di attivatore, ad es. $\text{As}(\text{OH})_2\text{O}^-$, che è introdotto sotto forma di As_2O_3 nella soluzione di K_2CO_3 , la velocità del processo globale è quella della reazione tra CO_2 e H_2O :



che è seguita dalla:



In questo caso, la reazione globale è:



La velocità verso destra della (369, III) è:

$$(384, \text{III}) \quad \vec{v}_{(369)} = k_C C_{\text{CO}_2} C_{\text{cat}},$$

ove C_{cat} = concentrazione della specie ioniche $\text{As}(\text{OH})_2\text{O}^-$ presenti in soluzione. È opportuno osservare che la concentrazione di queste specie aumenta con la temperatura e con il pH della soluzione. Per queste ragioni, nei processi industriali, si opera in ambiente alcalino e a temperatura superiore all'ambiente.

Procedendo in modo analogo a quanto sopra riportato per l'assorbimento in assenza di catalizzatori e tenuto conto che la (369, III) è reversibile, si trova, per la velocità del processo globale [122]:

$$(385, \text{III}) \quad v = k_C C_{\text{cat}} [C_{\text{CO}_2} - K_2 (C_{\text{HCO}_3^-})^2 / K_1 (C_{\text{CO}_3^{--}})].$$

Ossia, tenuto presente che il secondo termine nella parentesi è uguale alla concentrazione che si avrebbe per la CO_2 se questa fosse all'equilibrio con le concentrazioni locali di $\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ e di $\text{C}_{\text{CO}_3^{--}}$:

$$(386, \text{III}) \quad v = k_C C_{cat} [C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2,e}].$$

Anche in questo caso la velocità di assorbimento può essere espressa con l'equazione (379, III), ove si sostituisca k_{OH} con k_C e C_{OH^-} con C_{cat} .

Esempio 3: clorurazione catalitica del benzene

La clorurazione del benzene a clorobenzene si effettua in fase liquida per reazione tra Cl_2 gassoso e benzene, in presenza di catalizzatori solubili nel benzene, quale SnCl_4 .

In questa reazione, oltre al monoclorobenzene, si possono ottenere diclorobenzene ed altri policlorobenzene. Lo studio della cinetica di questa reazione ha fornito, per la velocità dei processi chimici, le relazioni qui di seguito riportate [125].

Per la clorurazione del benzene, a basse conversioni:

$$(387, \text{III}) \quad v_1 = k_1 C_{\text{SnCl}_4} C_{\text{Cl}_2};$$

ove k_1 = costante di velocità; C_{SnCl_4} e C_{Cl_2} = concentrazioni di SnCl_4 e rispettivamente di Cl_2 nella fase liquida; l'energia di attivazione corrispondente alla (387, III) è risultata uguale a 8,1 kcal/mole.

Per la clorurazione del benzene ad alte conversioni (trascurando l'esistenza di policlorobenzene, diversi dal diclorobenzene):

$$(388, \text{III}) \quad v_1' = k_1' C_B C_{\text{Cl}_2} C_{\text{SnCl}_4},$$

ove k_1' = costante di velocità; C_B = concentrazione del benzene; l'energia di attivazione corrispondente alla (388, III) è risultata uguale a 8,3 kcal/mole. Per la clorurazione del monoclorobenzene, a basse conversioni:

$$(389, \text{III}) \quad v_2 = k_2 C_{\text{Cl}_2} C_{\text{SnCl}_4}$$

e, ad alte conversioni, trascurando la presenza di policlorobenzene:

$$(390, \text{III}) \quad v_2' = k_2' C_M C_{\text{Cl}_2} C_{\text{SnCl}_4};$$

ove: C_M = concentrazione del monoclorobenzene; per l'energia di attivazione di queste ultime due reazioni è stato trovato $E = 10,2$ kcal/mole.

La cinetica della reazione qui considerata è stata anche studiata per un sistema costituito da una fase liquida attraversata da una corrente di Cl_2 disperso sotto forma di bolle [125]. In tali condizioni, la velocità del processo globale è condizionata anche dal trasporto del cloro dalla fase gassosa verso la fase liquida.

Applicando la (348, III) si ottiene, per basse conversioni, trascurando la velocità di clorurazione del monoclorobenzene

$$(391, III) \quad -dC/dt = v_1 - k_L a (C_i - C);$$

ove: C = concentrazione del cloro nella fase liquida; k_L = coefficiente di trasporto del Cl_2 in fase liquida (g mole/cm² s atm); a = area interfacciale delle bolle per unità di volume di liquido (cm²/cm³); C_i = concentrazione del Cl_2 all'interfaccia gas-liquido (moli/litro); C = concentrazione del Cl_2 all'interno della fase liquida.

Tenuta presente la (387, III), la (391, III) può essere integrata e si ottiene:

$$(392, III) \quad C = [1 - \exp(-k_1 C_{\text{SnCl}_4} - k_L a) t] [k_L a C_i / (k_1 C_{\text{SnCl}_4} + k_L a)].$$

Da quest'equazione è possibile ricavare $k_L a$, note le costanti e i dati di solubilità di Cl_2 .

Per alte conversioni la forma dell'espressione non muta, ma per poter valutare C_i è necessario conoscere la solubilità di Cl_2 nel monoclorobenzene. I calcoli sono stati sviluppati applicando la seguente relazione: $C_i = (1 - W) S_B + W S_M$; ove: S_B = solubilità del Cl_2 in benzene; S_M = solubilità del Cl_2 in monoclorobenzene; W = conversione del benzene.

L'integrazione dell'equazione relativa ad alte conversioni consente di ricavare le produzioni di monoclorobenzene e di diclorobenzene in funzione del tempo e della conversione del benzene. I risultati sono riportati nelle figure (13, III) e (14, III).

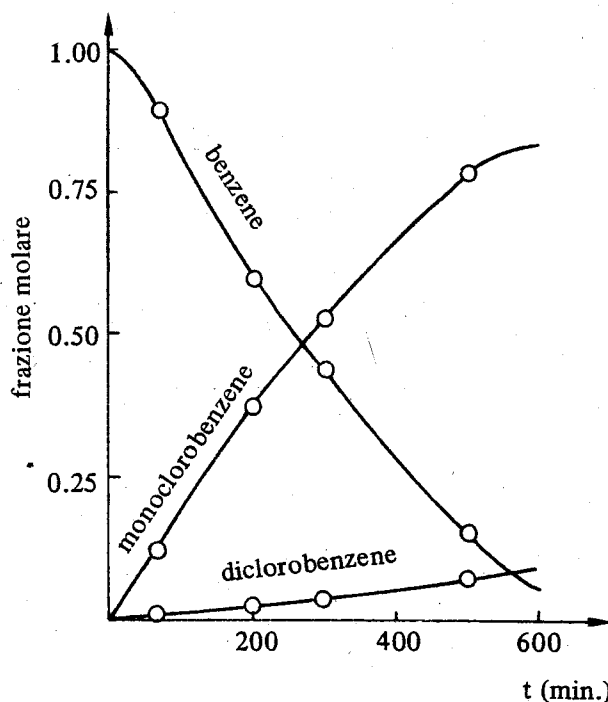


Fig. (13, III) - Conversioni e rese nella clorurazione del benzene a 30 °C [125].

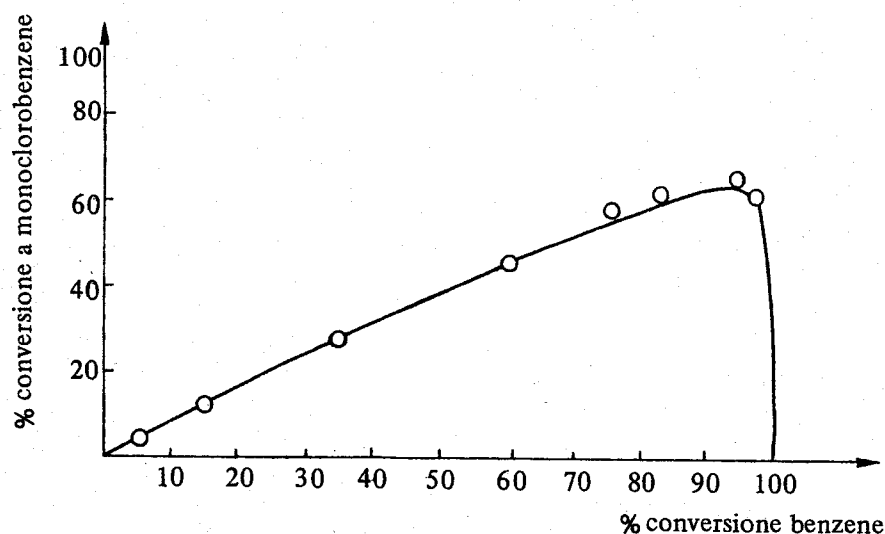


Fig. (14, III) - Andamento della resa in monoclorobenzene in funzione del benzene convertito nella reazione di clorurazione del benzene a 45 °C [125]

3. Reazioni tra fluidi catalizzate da solidi

Nelle reazioni tra fluidi catalizzate da solidi porosi il fenomeno diffusivo concernente il trasferimento di materia dei reagenti dall'interno della fase gassosa ai siti attivi presenti sulla superficie del catalizzatore, può essere scisso in due fasi: la prima riguardante la diffusione verso la superficie esterna del granulo catalitico e la seconda, in serie con la prima, riguardante la diffusione dalla superficie esterna del granulo fino all'interno dei pori. La trattazione del primo tipo di fenomeno è simile a quella vista nel paragrafo precedente.

Dalle espressioni riportate in letteratura [73, 126] per il calcolo del gradiente di pressione parziale che si stabilisce nel film interfacciale tra l'interno della fase gassosa e la superficie esterna del granulo, si rileva che, nei reattori a flusso, tale gradiente aumenta all'aumentare della velocità di reazione e diminuisce al diminuire delle dimensioni dei granuli catalitici e all'aumentare della portata dei reagenti.

Per molti esempi di reazioni industriali, questi gradienti possono essere trascurati e si può ritenere che la pressione parziale dei reagenti all'interfaccia del granulo sia praticamente uguale a quella nell'interno della fase gassosa.

È tuttavia opportuno osservare che la velocità specifica dei fenomeni di trasporto aumenta meno rapidamente, con l'aumentare della temperatura, di quella delle reazioni chimiche. Ne consegue che all'aumentare della temperatura i fenomeni diffusivi tenderanno a condizionare sempre più la cinetica del processo globale, fino a determinarla completamente; questo è ad esempio il caso della reazione di ossidazione dell'ammoniaca in presenza di reti di platino, che è condotta a circa 800 °C (vedi esempio 2 di questo paragrafo).

I gradienti di temperatura che si stabiliscono all'interfaccia del granulo

catalitico si possono calcolare con l'ausilio di relazioni simili a quelle proposte per il calcolo dei gradienti di pressione parziale [73]. Per reazioni molto esotermiche tali gradienti di temperatura possono assumere valori rilevanti (di alcune decine di gradi) [127].

Per la trattazione quantitativa dei fenomeni diffusivi all'interno dei pori si rimanda alla letteratura specializzata [128, 130]. In quanto segue ci limiteremo a fare su questo argomento alcune considerazioni di carattere elementare.

In generale, per catalizzatori porosi aventi granuli di dimensioni superiori ad alcuni mm, i gradienti di concentrazione che si stabiliscono all'interno della struttura porosa del granulo catalitico sono maggiori di quelli che si stabiliscono tra la superficie esterna del granulo e l'interno della fase gassosa. Questo è ad esempio il caso di molti catalizzatori industriali. L'entità dei gradienti di concentrazione all'interno dei granuli catalitici aumenta in particolare all'aumentare delle dimensioni dei granuli e al diminuire delle dimensioni medie dei pori.

Oltre ai gradienti di concentrazione tra l'interno e la superficie esterna del granulo si stabiliscono in generale anche dei gradienti di temperatura, la cui entità dipende in particolare dalla conducibilità del granulo catalitico, dalla termicità della reazione e dal valore della velocità di reazione [128-131]. L'esistenza di questi gradienti porta a differenze tra le velocità di reazione che si hanno sulla superficie esterna e rispettivamente all'interno del granulo catalitico.

Una rappresentazione quantitativa di questo fenomeno è fornita dal *fattore di efficienza* del catalizzatore:

$$(393, \text{III}) \quad \eta = v_{eff} / v_{s,e} S;$$

ove: η = fattore di efficienza del catalizzatore; v_{eff} = velocità di reazione effettiva per l'intero granulo catalitico; $v_{s,e}$ = velocità di reazione in corrispondenza della superficie esterna del granulo, riferita all'unità di superficie; S = superficie attiva (interna ed esterna) del catalizzatore.

Il fattore di efficienza è generalmente compreso tra zero ed uno, ma, per taluni casi particolari relativi a reazioni esotermiche, può essere superiore all'unità [132].

Questo fattore è funzione del modulo di THIELE e diminuisce all'aumentare di detto modulo [130, 133], essendo:

$$(394, \text{III}) \quad \Lambda = \frac{V_p}{S_p} \left(\frac{v_s}{C_1 D_{eff}} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{D_p}{6} \left(\frac{v_s}{C_1 D_{eff}} \right)^{\frac{1}{2}};$$

ove: Λ = modulo di THIELE; V_p = volume della particella di catalizzatore; $D_p = 6V_p/S_p$ = diametro caratteristico delle particelle di catalizzatore; v_s = velocità di reazione (riferita all'unità di volume di catalizzatore) che si avrebbe se ovunque entro la particella si avessero i valori di concentrazione e di temperatura

che si hanno in corrispondenza della superficie esterna; C_1 = concentrazione superficiale di un reagente guida; D_{eff} = coefficiente di diffusione effettiva del reagente guida all'interno della particella di catalizzatore.

La relazione quantitativa esistente tra fattore di efficienza e modulo di THIELE è riportata in letteratura, sotto forma di diagrammi, per alcuni tipi di reazioni [129] (v. anche fig. (15, III)).

Dall'esame dei parametri che compaiono nel modulo di THIELE si rileva che per avere fattori di efficienza sufficientemente elevati, prossimi all'unità, è necessario, in particolare, che le dimensioni dei granuli siano sufficientemente piccole, e che il coefficiente di diffusione effettiva all'interno dei pori sia sufficientemente elevato. Quest'ultima condizione si verifica in particolare per pori aventi un diametro sufficientemente elevato. Si osserva inoltre che il fattore di efficienza tende a diminuire all'aumentare della velocità di reazione: in queste condizioni i fenomeni diffusivi diventano sempre più cineticamente determinanti.

Per i metodi di valutazione del fattore di efficienza si rimanda ad altri testi [129, 130, 134-137].

Si deve ancora rilevare che, in condizioni in cui i fenomeni diffusivi hanno velocità comparabile con le velocità degli stadi chimici della reazione, non solo il fattore di efficienza è inferiore all'unità, ma possono essere alterati sia il valore dell'energia apparente di attivazione, sia l'ordine della reazione [127-129].

Per quanto concerne l'influenza dei fenomeni diffusivi sulla *selettività* (in condizioni isoterme) delle reazioni catalizzate, occorre distinguere se le reazioni che possono avvenire nel granulo catalitico sono tra loro parallele, o successive [129, 136, 138].

Reazioni parallele. Nel caso si abbia una reazione parassita che decorre in parallelo rispetto alla reazione principale desiderata, i fenomeni diffusivi possono alterare il valore della selettività solo se la dipendenza delle singole velocità di reazione dalla concentrazione dei reagenti è diversa per le due reazioni. Se l'ordine della reazione parassita è maggiore di quello relativo alla reazione principale, l'esistenza di fenomeni diffusivi cineticamente determinanti ha come effetto un aumento della selettività.

Reazioni successive. Nel caso di due reazioni successive la diffusione lenta dei prodotti dall'interno verso l'esterno del granulo catalitico ha come effetto finale un aumento, per l'insieme del granulo catalitico, della velocità della reazione successiva rispetto a quella della prima reazione.

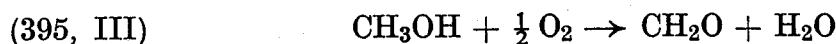
Se il composto desiderato è quello ottenuto nella prima reazione, l'esistenza di fenomeni diffusivi cineticamente determinanti all'interno del granulo catalitico ha come effetto la diminuzione della selettività.

Nel caso quindi di esistenza di reazioni successive a quelle che portano al prodotto principale, è necessario favorire i trasferimenti di materia all'interno del granulo catalitico. Ciò si ottiene utilizzando catalizzatori aventi pori di

diametro relativamente elevato, e quindi un'area superficiale relativamente piccola.

Esempio 1: Reazioni cinematicamente condizionate da fenomeni diffusivi: deidrogenazione ossidativa del metanolo a formaldeide e sintesi del metanolo.

La deidrogenazione ossidativa del metanolo a formaldeide



è oggi condotta su scala industriale in presenza di catalizzatori porosi a base di $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, a temperature di $300 \div 400^\circ\text{C}$. La reazione è assai selettiva ($90 \div 95\%$), il prodotto secondario principale essendo il CO, che proviene dall'ossidazione della formaldeide [139]:



Lo studio dell'influenza dei fenomeni di trasporto di materia sul comportamento cinetico di questa reazione ha portato alla seguente espressione di velocità, applicabile a reattori industriali [127]:

$$(397, \text{III}) \quad v_{eff} = v_s \frac{6,9}{D_p} \left(\frac{C_s D_{eff}}{v_s} \right)^{\frac{1}{2}}$$

che, tenuta presente l'espressione di v_s [97]:

$$(398, \text{III}) \quad v_s = P_{\text{O}_2,s}^{\frac{1}{2}} (P_{\text{CH}_3\text{OH},s}^{\frac{1}{2}}) / (a P_{\text{O}_2,s}^{\frac{1}{2}} + b P_{\text{CH}_3\text{OH},s}^{\frac{1}{2}})$$

diventa:

$$(399, \text{III}) \quad v_{eff} = \frac{(P_{\text{CH}_2\text{OH},s}^{\frac{3}{4}}) (P_{\text{O}_2,s}^{\frac{1}{2}})}{a P_{\text{O}_2,s}^{\frac{1}{2}} + b P_{\text{CH}_3\text{OH},s}^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{6,9}{D_p} \left(\frac{D_{eff}}{RT_s} \right)^{\frac{1}{2}};$$

ove: v_{eff} = velocità di reazione media effettiva entro la particella di catalizzatore; C_s = concentrazione del reagente guida all'interfaccia della superficie esterna del granulo catalitico; $P_{\text{CH}_3\text{OH},s}$ e $P_{\text{O}_2,s}$ = rispettivamente pressione parziale del metanolo e dell'ossigeno alla superficie esterna del catalizzatore; a , b = parametri funzione di T ; $D_p = 6V_p/S_p$ = diametro caratteristico delle particelle di catalizzatore; D_{eff} = coefficiente di diffusione effettivo all'interno del granulo catalitico; T_s = temperatura sulla superficie esterna del granulo catalitico.

Per i gradienti medi di concentrazione dei reagenti, che si stabiliscono nel film interfacciale alla superficie esterna del granulo catalitico, sono state calcolate le seguenti relazioni [127]:

$$(400, \text{III}) \quad \begin{aligned} \Delta x_m &= x_{\text{CH}_3\text{OH}} - x_{\text{CH}_3\text{OH},s} \cong 2(x_{\text{O}_2} - x_{\text{O}_2,s}) = \\ &= x_{\text{CH}_2\text{O},s} - x_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{v_{eff}}{K_x} \frac{D_p}{6}; \end{aligned}$$

ove: x_i e $x_{i,s}$ = rispettivamente frazione molare di i in fase gas e alla superficie esterna della particella catalitica; K_x = coefficiente di scambio di materia gas-solido.

I gradienti medi di temperatura alla superficie esterna del granulo catalitico si possono valutare con la relazione [127]:

$$(401, \text{III}) \quad \Delta T_m = (T_s - T)_m = Q x_m / C_{pm}.$$

In pratica, per il caso considerato e per particelle di catalizzatore di dimensioni di circa 3 mm, corrispondenti a quelle di catalizzatori industriali, Δx_m non supera in generale lo 0,6%, ma ΔT_m può raggiungere i 30÷40 °C.

I risultati conclusivi sono sintetizzati nella fig. (15, III), che riporta l'efficienza del catalizzatore in funzione del modulo di THIELE. Da questi dati si può rilevare che per granuli catalitici aventi dimensioni superiori a circa 3 mm (modulo di THIELE > 2), l'efficienza può scendere a valori inferiori a 0,3. Inoltre, la presenza di resistenze al trasporto di materia all'interno della struttura porosa del granulo catalitico modifica l'ordine apparente della velocità di reazione rispetto al metanolo.

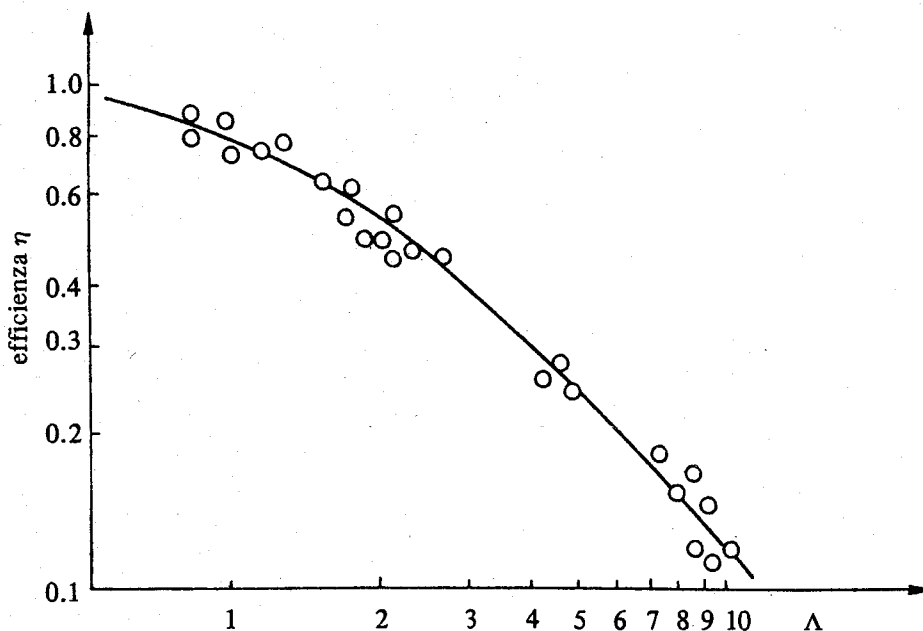


Fig. (15, III) - Fattore di efficienza in funzione del modulo di THIELE, nella reazione $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ [127].

Il basso valore dell'efficienza è essenzialmente dovuto alla presenza di importanti gradienti di concentrazione all'interno della struttura porosa delle particelle di catalizzatore, per cui la concentrazione del metanolo diminuisce sensibilmente procedendo verso l'interno del granulo, mentre quella della formaldeide aumenta. Ne consegue che nella parte centrale del granulo catalitico

la velocità di ossidazione del metanolo è minima, mentre quella di ossidazione della formaldeide (vedi eq. 396, III) è massima. Ciò suggerisce di utilizzare delle particelle catalitiche costituite da cilindretti cavi per aumentare sia l'efficienza del catalizzatore, sia la sua selettività. Dalle ricerche effettuate è stato anche possibile calcolare la dimensione e la distribuzione ottimale dei pori all'interno dei granuli catalitici.

Nei processi convenzionali, la sintesi del metanolo da CO e H₂:



si conduce con catalizzatori a base di ZnO-Cr₂O₃ a pressioni di 200 ÷ 400 atm e temperature di 350 ÷ 420°.

Lo studio dell'influenza dei fenomeni di trasporto di materia e di calore, per un catalizzatore di tipo industriale ha dato luogo ai valori dell'efficienza del catalizzatore riportati nella tabella (12, III).

Tabella (12, III) - *Fattore di efficienza per la sintesi del metanolo calcolato per un reattore industriale [140]*

x (% CO conv.)	T (°C)				
	330	350	370	390	410
0	0,91	0,83	0,69	0,58	0,52
10	0,93	0,86	0,71	0,60	0,52
20	0,94	0,88	0,73	0,61	0,53
30	0,95	0,90	0,75	0,63	0,54

$P = 280$ atm; Φ ; reattore = 700 mm; alimentazione: CO 12%, H₂ 80%, inerti 8%; catalizzatore: $\Phi \cong 5,5$ mm; $l \cong 16$ mm; $\theta \cong 0,68$; $\rho_A = 1,73$ g/cm³; $\rho_B = 0,83$ g/cm³.

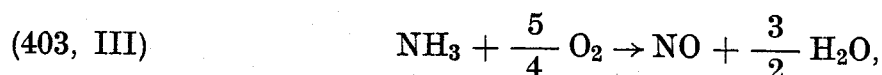
(θ = frazione di vuoto nei granuli di catalizzatore;

ρ_A = densità dei granuli di catalizzatore;

ρ_B = densità del catalizzatore versato).

Esempio 2: Reazione cineticamente controllata da fenomeni diffusivi: ossidazione dell'ammoniaca.

L'ossidazione catalitica dell'ammoniaca per la produzione di NO:



è alla base dei processi industriali per la preparazione dell'acido nitrico. Nei processi tradizionali questa reazione è condotta ad alta temperatura (700 ÷ 800 °C) in reattori adiabatici, in presenza di catalizzatori costituiti da reti di platino contenenti 5 ÷ 10% di rodio e con miscele NH₃-aria contenenti dall'8 all'11% di NH₃. Si deve osservare che l'NO che si forma nella (403, III) è termodinamicamente instabile e tende a decomporsi negli elementi.

Il meccanismo cinetico della (403, III) è alquanto complesso e non è tuttora ben noto [141, 144]. Si ritiene che durante la reazione la maggior parte della superficie del catalizzatore sia ricoperta da ossigeno adsorbito, con il quale reagiscono le molecole di ammoniaca anch'esse adsorbite.

I diversi studi cinetici effettuati [144-148] mostrano che lo stadio controllante della reazione è la diffusione delle molecole di ammoniaca verso la superficie del catalizzatore. Secondo uno dei primi lavori effettuati sull'argomento, questo fenomeno può essere descritto come un processo di diffusione stazionario e unidirezionale in flusso laminare [145].

In base a tale ipotesi è stato calcolato:

$$(404, \text{III}) \quad v = D/RT \bar{Z};$$

ove: v = velocità di reazione per unità di superficie di catalizzatore e per atm di NH_3 ($k \text{ mol/m}^2 \text{ s atm NH}_3$); D = coefficiente di diffusione dell'ammoniaca in aria (m^2/s); T = temperatura media del gas all'interfaccia del catalizzatore; \bar{Z} = lunghezza media del cammino di diffusione, integrato sull'area di una maglia compresa tra 4 fili (m).

Oltre alla (404, III) è stata proposta la seguente equazione empirica [145]:

$$(405, \text{III}) \quad v = 1,027 U/PC_P;$$

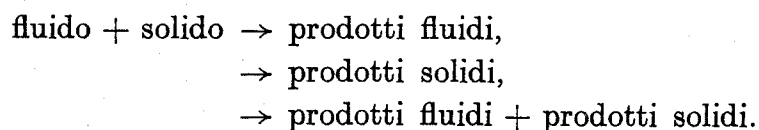
ove: $U = 0,9 \lambda_f Re^{0,33}/d$ ($k \text{ cal/m}^2 \text{ s } ^\circ\text{K}$); λ_f = conducibilità termica media ($k \text{ cal/m s } ^\circ\text{K}$); d = diametro del filo (m); P = pressione totale (atm); C_p = calore molare medio della miscela gassosa ($\text{kcal/kmole } ^\circ\text{K}$).

Per i seguenti dati: $P = 1 \text{ atm}$; $P_{\text{NH}_3} = 0,11 \text{ atm}$; $d = 6 \times 10^{-5} \text{ m}$, $\bar{Z} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ m}$; $T = 737 \text{ } ^\circ\text{K}$; $D = 0,24 \cdot 10^{-4} (T/300)^{3/2} \text{ m}^2/\text{s}$; $Re = 0,77$; $C_p = 7,6 \text{ kcal/kmol } ^\circ\text{C}$, le due relazioni forniscono valori abbastanza prossimi tra di loro e, precisamente, per la (404, III): $v = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ kmol/m}^2 \text{ s atm NH}_3$, e per la (405, III): $v = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ kmol/m}^2 \text{ s atm NH}_3$.

4. Reazioni fluido-solido non catalizzate

4.1. Premessa

In questo paragrafo verranno considerate reazioni tra un fluido e un solido, rappresentabili secondo uno degli schemi seguenti:



Queste reazioni interessano processi dell'industria chimica, quali ad esempio

l'arrostimento di solfuri metallici (piriti, blende) per produrre SO_2 e ossidi metallici, reazioni di prodotti carboniosi con ossigeno, vapor d'acqua o CO_2 , la preparazione di CS_2 da carbone e zolfo, la riduzione di ossidi metallici per la preparazione di catalizzatori metallici, reazioni di dissoluzione di sali, di attacco acido di minerali, di metalli, ecc.

La trattazione quantitativa del comportamento cinetico di queste reazioni presenta in generale notevoli difficoltà. In quanto segue viene riportata una trattazione elementare, basata su modelli di reazione semplificati e valida per granuli sferici, che conduce a soluzioni approssimate [14]. Impostazioni aventi validità più generale si possono trovare nella letteratura specializzata [149, 150]. I modelli che verranno applicati considerano i due casi seguenti:

1) il solido è poroso, ma la resistenza alla diffusione dei reagenti fluidi all'interno dei pori è trascurabile, cosicchè la reazione avviene contemporaneamente sia all'interno, sia sulla superficie esterna della particella, e praticamente con le stesse caratteristiche cinetiche;

2) il solido non è poroso, oppure la resistenza alla diffusione all'interno dei pori è relativamente elevata, cosicchè la reazione procede dalla superficie esterna verso l'interno della particella, interessando progressivamente le parti più interne.

In quanto segue verrà considerata soltanto quest'ultima ipotesi, perchè sembra meglio rappresentare la realtà di diversi casi pratici. Si esamineranno inoltre le due ipotesi limiti seguenti:

a) le particelle solide reagiscono dando luogo ad un prodotto di reazione solido-poroso che conserva forma e dimensioni delle particelle originali;

b) le particelle solide reagiscono, riducendosi progressivamente di dimensioni, fino a scomparire del tutto. Questo modello è applicabile sia a reazioni che danno luogo a soli prodotti gassosi, sia a reazioni in cui il prodotto solido formatosi si distacca — man mano che si forma — dalla superficie del reagente solido, sotto forma di particelle di dimensioni minute rispetto a quelle delle particelle originali e in modo da non offrire resistenza ai processi diffusivi.

Verrà inoltre fatto riferimento a reagenti fluidi gassosi, la trattazione generale essendo indipendente dalla natura del fluido (gassoso o liquido).

Nel caso più generale in cui i prodotti della reazione sono solidi e gassosi si possono individuare i seguenti 5 stadi successivi (fig. 16, III):

1) diffusione del reagente gassoso dall'interno della fase gassosa fino alla superficie del solido;

2) penetrazione e diffusione del reagente gassoso attraverso lo strato poroso di solido reagito, fino alla superficie del nucleo non reagito;

3) reazione chimica tra il gas e il solido;

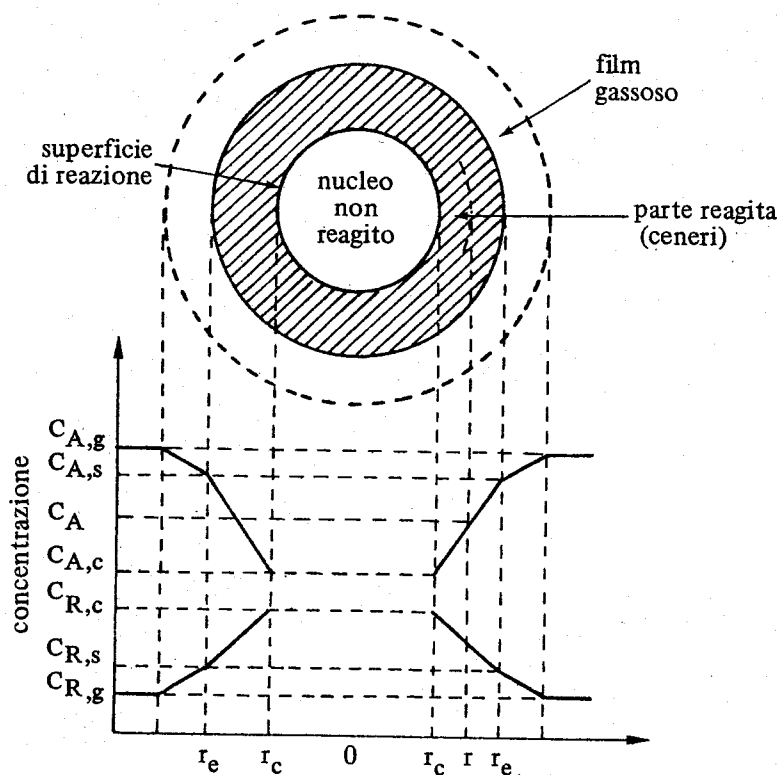


Fig. (16, III) - Profili di concentrazione dei reagenti e prodotti per una reazione $A(g) + bB(s) \rightarrow rR(g) + sS(s)$ per una particella di dimensione costante [14]

4) diffusione dei prodotti gassosi attraverso lo strato di solido reagito, fino alla superficie esterna del solido;

5) diffusione dei prodotti gassosi dalla superficie esterna del solido, fino all'interno della massa di fluido.

Nel caso in cui le dimensioni delle particelle solide si riducano progressivamente durante la reazione, gli stadi si riducono al 1), al 3) e al 5) (fig. 17, III).

Ciascuno di questi stadi può presentare, a seconda dei casi, maggiore o minore resistenza alla reazione globale.

Verranno essenzialmente presi in considerazione i casi limiti in cui la resistenza offerta alla reazione da uno solo di questi stadi elementari è molto elevata rispetto a quella offerta dagli altri, per cui tale stadio si potrà ritenere cinematicamente determinante.

Si farà inoltre riferimento a reazioni irreversibili, in modo da poter trascurare in ogni caso l'influenza degli stadi 4) e 5) sulla reazione globale.

4.2. Cinetica controllata dalla reazione chimica

Nel caso in cui la velocità del processo globale sia controllata dalla sola reazione chimica, i gradienti di concentrazione di A all'interfaccia gas-solido e all'interno dell'eventuale solido poroso reagito possono essere trascurati, e la concentrazione di A sulla superficie del solido reagente è quella che si ha all'interno

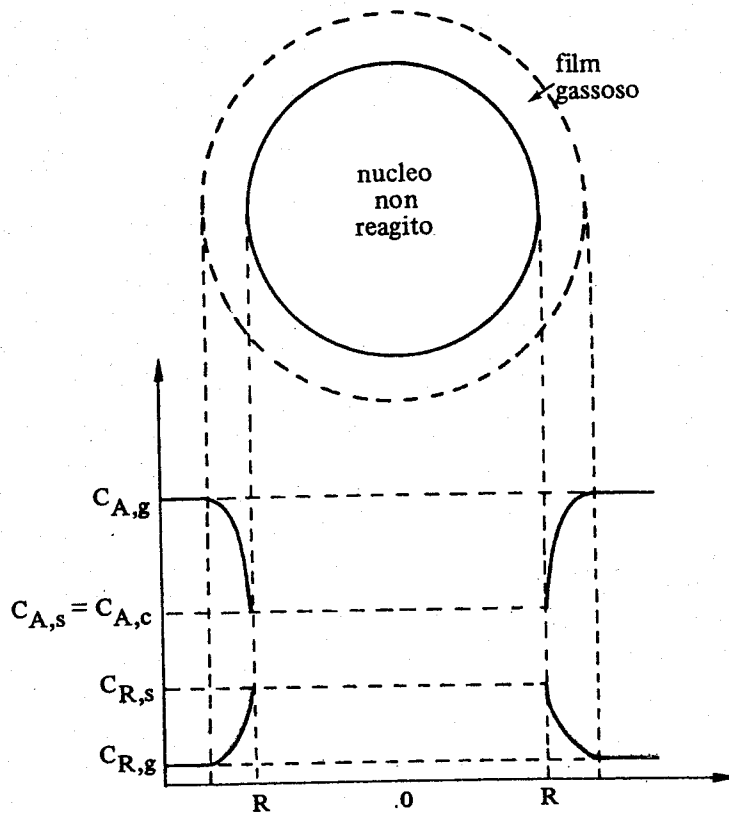


Fig. (17, III) - Profili di concentrazione dei reagenti e prodotti per una reazione del tipo $A(g) + bB(s) \rightarrow rR(g)$ tra un gas ed un solido le cui dimensioni si riducono durante la reazione [14].

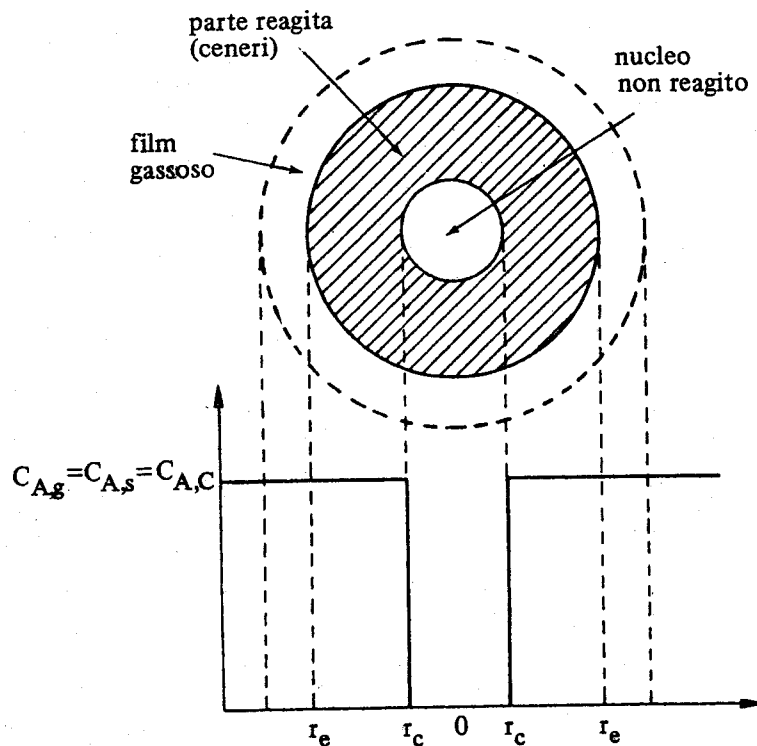


Fig. (18, III) - Rappresentazione di una particella solida reagente quando la reazione chimica è lo stadio controllante, per una reazione del tipo $A(g) + bB(s) \rightarrow$ prodotti [14].

della fase gassosa (fig. 18, III). La quantità di solido che reagisce dipende quindi direttamente da tale concentrazione ed è proporzionale alla superficie di solido non reagito.

Nello scrivere le equazioni di velocità per le reazioni qui considerate, è importante precisare se la velocità è riferita all'unità di superficie o all'unità di volume (o di massa) delle particelle solide.

Si consideri a titoli esemplificativo una reazione irreversibile del tipo:



e si supponga che la velocità di reazione sia di prim'ordine rispetto alla concentrazione di A .

Per le ipotesi fatte, la velocità di reazione riferita all'unità di area della superficie del solido non reagito è fornita dalla relazione seguente:

$$(407, \text{III}) \quad \bar{v} = k_s C_A;$$

ove: k_s = costante di velocità, funzione della temperatura; C_A = concentrazione di A .

La velocità di reazione riferita all'unità di volume di solido non reagito si può esprimere come segue:

$$(408, \text{III}) \quad v = k' S_v C_A,$$

ove: k' = costante di velocità funzione della temperatura; S_v = area della superficie esterna del solido non reagito, riferita all'unità di volume di quest'ultimo.

Introducendo un termine di concentrazione anche per il solido B , si potrebbe scrivere:

$$(409, \text{III}) \quad v = k'' C_A C_B^m;$$

ove k'' = costante di velocità funzione della temperatura; m = ordine apparente relativo al solido.

Dal confronto tra la (409, III) e la (408, III), e tenuto conto che S_v è funzione del tempo, si osserva anzitutto che m non può essere uguale a zero; ne consegue che una reazione di ordine zero rispetto al reagente solido, la cui velocità sia rappresentabile con un'equazione del tipo della (409, III), non è realistica. Si può inoltre facilmente dimostrare [151] che il solido B sarà sempre consumato in un tempo finito. Questa osservazione mostra che deve necessariamente essere $m < 1$. Si dimostra ancora che il valore di m è determinato dalle proprietà della struttura porosa del solido B e che tale valore varia man mano che il solido reagisce [151].

Per la reazione (406, III), tenuta presente la (407, III) si può scrivere, per una particella sferica, con riferimento all'unità di superficie del solido non reagito.

$$(410, \text{III}) \quad \frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_B}{dt} = \frac{b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = bk_s C_{A,g},$$

ove k_s = costante di velocità della (406, III), definita dalla (407, III); b = coefficiente stechiometrico della (406, III); N_B e N_A = rispettivamente moli di B e moli di A ; r_c = raggio del nucleo non reagito; $C_{A,g}$ = concentrazione di A nella fase gassosa.

Esprimendo N_B in funzione di r_c si ha:

$$(411, \text{III}) \quad dN_B = b dN_A = \rho_B dV = \rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = 4\pi\rho_B r_c^2 dr_c;$$

ove ρ_B = densità molare del solido; e, portando nella (410, III):

$$(412, \text{III}) \quad \frac{1}{4\pi r_c^2} \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = - \rho_B \frac{dr_c}{dt} = b k_s C_{A,g};$$

Separando le variabili e integrando si ottiene:

$$(413, \text{III}) \quad t = \rho_B (r_e - r_c) / bk_s C_{A,g};$$

ove: r_e è il raggio iniziale della particella.

Per il caso qui considerato, la (413, III) è indipendente dal fatto che nella reazione si formino prodotti solidi, o soltanto prodotti gassosi.

4.3. Cinetica controllata della diffusione esterna

Si consideri anzitutto una reazione per la quale le particelle conservano forma e dimensioni durante la reazione.

Per una reazione del tipo della (406, III), la cui cinetica sia interamente controllata dalla diffusione del reagente gassoso dall'interno della fase fluida fino alla superficie esterna della particella, la concentrazione $C_{A,s}$ si può ritenere nulla (vedi fig. 19, III), per cui la velocità di reazione riferita all'unità di area della superficie esterna della particella risulta:

$$(414, \text{III}) \quad \bar{v} = -dN_B/S_e dt = dk_G (C_{A,g} - C_{A,s}) = bk_G C_{A,g} = \text{cost};$$

ove: \bar{v} = velocità di reazione riferita all'unità di area della superficie esterna della particella; S_e = area della superficie esterna della particella; N_B = moli di B ; b = coefficiente stechiometrico della (406, III); k_G = coefficiente di trasporto

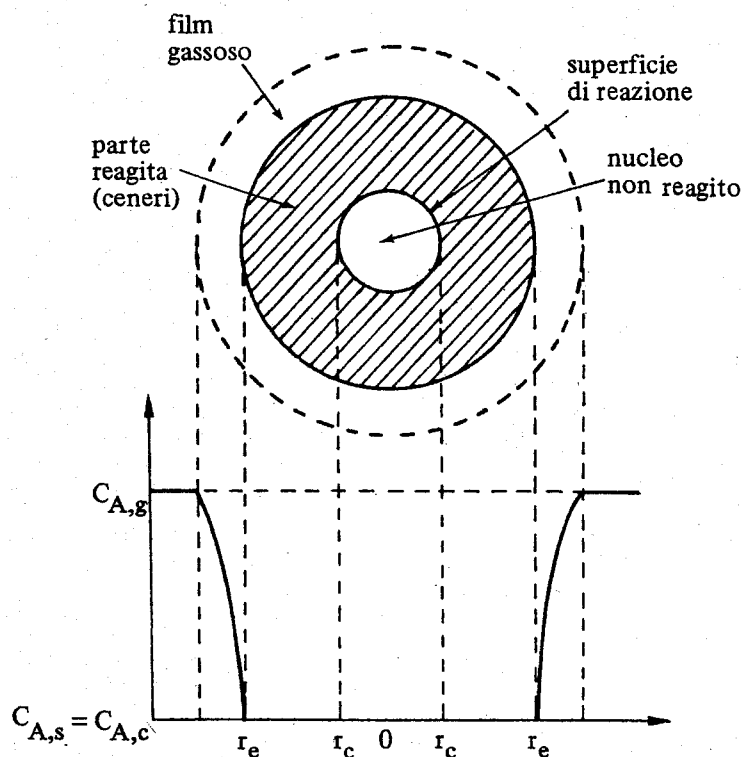


Fig. (19, III) - Rappresentazione di una particella solida reagente quando la diffusione nella fase gassosa è lo stadio controllante, per una reazione del tipo $A(g) + bB(s) \rightarrow$ prodotti [14].

di A nella fase gassosa; $C_{A,g}$ = concentrazione di A all'interno della fase gassosa; $C_{A,s}$ = concentrazione di A alla superficie esterna della particella.

La (414, III) può essere espressa in funzione del raggio r_c del nucleo non reagito, tenuto conto della (411, III). Portando nella (414, III) si ha:

$$(415, \text{III}) \quad -\frac{1}{S_e} \frac{dN_B}{dt} = \frac{\rho_B r_c^2}{r_e^2} \frac{dr_c}{dt} = -bk_G C_{A,g}$$

ove: r_e = raggio della particella originale.

L'integrazione della (415, III) fornisce la relazione tra il tempo t di reazione e il raggio del nucleo non reagito:

$$(416, \text{III}) \quad t = \frac{\rho_B r_e}{3bk_G C_{A,g}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{r_e} \right)^3 \right].$$

Il valore di k_G che figura nella (416, III) dipende da diversi fattori, quali la velocità relativa tra particelle e fluido, le dimensioni delle particelle e le proprietà del fluido. Come già osservato per le reazioni catalizzate da solidi, k_G aumenta al diminuire delle dimensioni delle particelle e all'aumentare della velocità relativa tra gas e particelle.

Nel caso di reazioni in cui le particelle solide si riducono di dimensioni man mano che la reazione procede, l'impostazione del calcolo è simile a quella sopra

riportata, ma è resa più complessa dal fatto che k_G varia durante la reazione stessa, a causa della variazione di dimensione delle particelle.

4.4 Cinetica controllata dalla diffusione interna

La situazione relativa al caso in cui la velocità di reazione è interamente controllata dalla diffusione di A attraverso lo strato poroso di solido reagito è illustrata nella figura (20, III). Questa situazione non si può ovviamente riscontrare nei casi in cui non vi siano prodotti solidi di reazione.

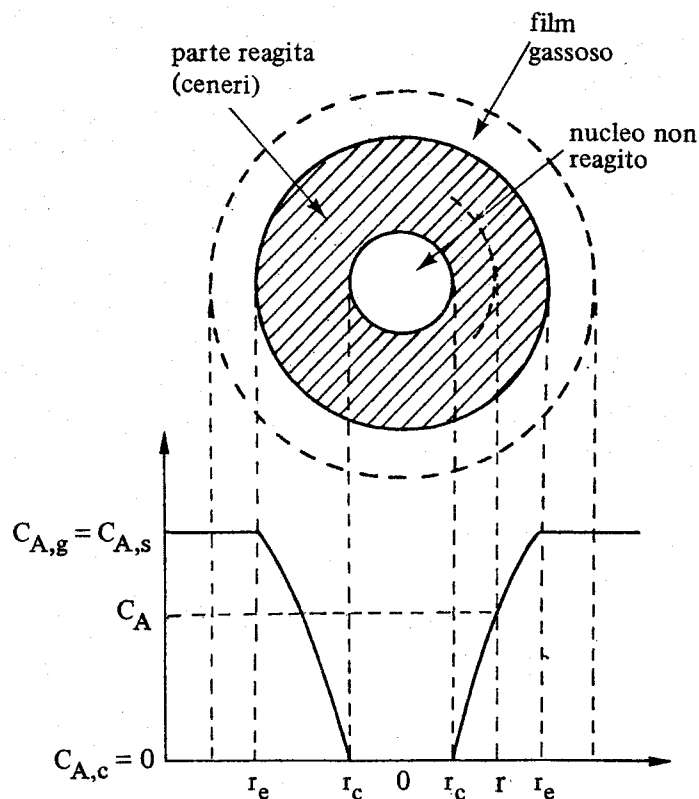


Fig. (20, III) - Rappresentazione di una particella solida reagente quando la diffusione nel prodotto solido reagito è lo stadio controllante, per una reazione del tipo $A(g) + bB(s) \rightarrow$ prodotti [14].

Al progredire della reazione lo spessore dello strato di solido reagito aumenta progressivamente, e di conseguenza aumenta anche la resistenza alla diffusione all'interno di tale strato.

Tenuto conto che la velocità di diffusione di A nello strato reagito è notevolmente superiore alla velocità con la quale varia il raggio del nucleo non reagito, si può supporre di trovarsi in condizioni di quasi-stazionarietà per quanto concerne il gradiente di concentrazione di A in un dato istante e per un dato valore del raggio del nucleo non reagito. In base a tale ipotesi, e indicando con F_A il flusso di A attraverso un elemento unitario di superficie della particella ad una certa distanza r generica dal centro della particella, si può scrivere:

$$(417, \text{III}) \quad -dN_A/dt = 4\pi r^2 F_A = 4\pi r^2 D_A dC_A/dt;$$

ove: $F_A = D_A dC_A/dr$; N_A = moli di A ; C_A = concentrazione di A ; D_A = coefficiente di diffusione di A nello strato poroso di solido reagito.

Integrando la (417, III) tra r_e e r_c si ottiene:

$$(418, \text{III}) \quad -\frac{dN_A}{dt} \int_{r_e}^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4 D_A \int_{C_{A,g} = C_{A,s}}^{C_{A,c} = 0} dC_A;$$

$$(419, \text{III}) \quad -\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_e} \right) = 4\pi D C_{A,g}.$$

Questa relazione può essere ulteriormente integrata esprimendo N_A in funzione di r_c con l'ausilio della (411, III), applicabile anche al caso qui considerato. Si ottiene così:

$$(420, \text{III}) \quad -\rho_B \int_{r_c}^{r_e} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_e} \right) r_c^2 dr_c = b D C_{A,g} \int dt;$$

e:

$$(421, \text{III}) \quad t = \frac{\rho_B r_e^2}{6b D_A C_{A,g}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{r_e} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{r_e} \right)^3 \right];$$

ove: t = tempo di reazione; ρ_B = densità molare del solido B ; r_e = raggio esterno della particella; r_c = raggio del nucleo non reagito; b = coefficiente stechiometrico della (406, III); D_A = coefficiente di diffusione di A nel solido poroso reagito; $C_{A,g}$ = concentrazione di A nella fase gassosa.

4.5. *Importanza relativa dei diversi stadi elementari*

Si consideri una reazione tra un gas e un solido, tale che al progredire della reazione le dimensioni e la forma delle particelle solide rimangano invariate. Per tale reazione, l'importanza relativa dei diversi stadi elementari dipende, oltre che dalle dimensioni delle particelle e dalla velocità relativa tra gas e solido, anche dal grado di avanzamento della reazione e dalla temperatura.

Si rileva infatti che, al progredire della reazione, la resistenza all'interfaccia gas-superficie esterna della particella non aumenta, mentre la resistenza dovuta alla diffusione del reagente attraverso lo strato poroso di prodotto solido di reazione e quella dovuta alla reazione chimica, aumentano.

Per le reazioni gas-solido qui considerate può quindi essere opportuno introdurre una velocità media di reazione — che tenga conto delle diverse resistenze — calcolata in base al tempo necessario per raggiungere la completa conversione delle particelle solide.

Per reazioni irreversibili di prim'ordine rispetto al reagente gassoso e per particelle sferiche, tale calcolo può essere impostato in modo relativamente sem-

plice. Si consideri la fig. (16, III); con riferimento alla reazione (406, III), le velocità istantanee dei singoli stadi elementari, riferite all'unità di superficie esterna, si possono così esprimere: per la diffusione all'interfaccia gas-solido:

$$(422, \text{III}) \quad -\frac{1}{S_e} \frac{dN_A}{dt} = k_G (C_{A,g} - C_{A,s});$$

per la diffusione nello strato di solido poroso reagito, si ottiene, sviluppando i calcoli in modo analogo a quanto riportato nel par. 4.4.:

$$(423, \text{III}) \quad -\frac{1}{S_e} \frac{dN_A}{dt} = k_D (C_{A,s} - C_{A,c}) / 2 \left(\frac{r_e}{r_c} - 1 \right).$$

Per la reazione chimica che avviene sul nucleo di solido non reagito:

$$(424, \text{III}) \quad -\frac{1}{S_e} \frac{dN_A}{dt} = k_s r_c^2 C_{A,c} / r_e^2;$$

ove: $S_e = 4\pi r_e^2$ = superficie esterna della particella; r_e = raggio della particella; r_c = raggio del nucleo non reagito; $k_D = 2D/r_e$ = coefficiente medio di trasporto attraverso lo strato di solido reagito, $r_e/2$ essendo lo spessore medio di tale strato; k_G = coefficiente di trasporto nella fase gas; k_s = costante di velocità della reazione chimica; $C_{A,g}$, $C_{A,s}$, $C_{A,c}$ = concentrazione di A , rispettivamente nella fase gassosa, alla superficie esterna della particella e alla superficie del nucleo di solido non reagito.

In condizioni di regime le velocità dei singoli stadi sono tra loro uguali e, combinando le (422-424, III) tenuto conto della (411, III), si ottiene, per la velocità media di reazione, riferita all'unità di area della superficie esterna della particella:

$$(425, \text{III}) \quad -\frac{1}{S_e} \frac{dN_A}{dt} = \bar{k} C_{A,g} = C_{A,g} \left(\frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_D} + \frac{3}{k_s} \right).$$

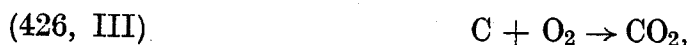
Per reazioni di ordine diverso dall'unità i calcoli presentano maggiori difficoltà.

Per quanto concerne l'influenza della temperatura, si deve osservare che solitamente gli stadi chimici sono più sensibili a tale variabile di quanto non lo siano gli stadi fisici. Ne consegue che all'aumentare della temperatura gli stadi fisici condizioneranno viepiù la cinetica del processo globale (vedi fig. 21, III).

4.6. Esempi

Esempio 1: Combustione del carbone.

La reazione di combustione del carbone supposto costituito da solo carbonio:



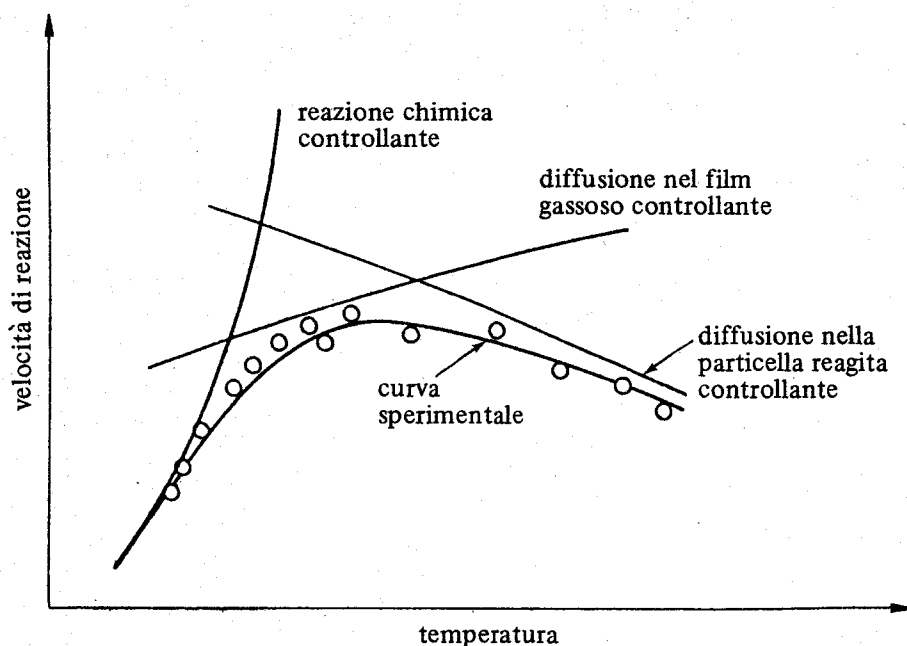
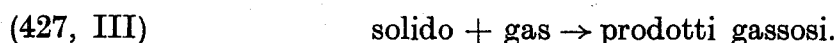


Fig. (21, III) - Andamento della velocità in funzione della temperatura per una reazione gas-solido [14].

può essere considerata come una reazione del tipo:



Il meccanismo di questa reazione è alquanto complesso [152].

Per quanto concerne l'ordine della reazione chimica rispetto all'ossigeno è stato osservato che esso può dipendere sia dalla temperatura che dalla pressione [152]. In opportune condizioni, tale ordine è unitario [152, 153]; in tal caso la velocità media di reazione riferita all'unità di area della superficie esterna può essere rappresentata — per una particella sferica — dalla relazione seguente:

$$(428, \text{III}) \quad -\frac{1}{S_e} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi r^2} 4\pi r^2 \rho_B \frac{dr}{dt} = -\rho_B \frac{dr}{dt} = \bar{k} C_A;$$

ove: S_e = superficie esterna della particella; r = raggio della particella; N_B = moli di carbonio; ρ_B = densità del carbone; \bar{k} = costante media di velocità; C_A = concentrazione dell'ossigeno nella fase gassosa.

Dalla (425, III), tenuto presente che nel caso in esame non vi è accumulo di prodotto solido reagito attorno al nucleo non reagito, si ha:

$$(429, \text{III}) \quad \frac{1}{\bar{k}} = \frac{1}{k_s} + \frac{1}{k_G}.$$

L'andamento della velocità globale di combustione al variare della temperatura è riportato nella fig. (22, III), per alcuni valori della velocità del gas e delle dimensioni delle particelle.

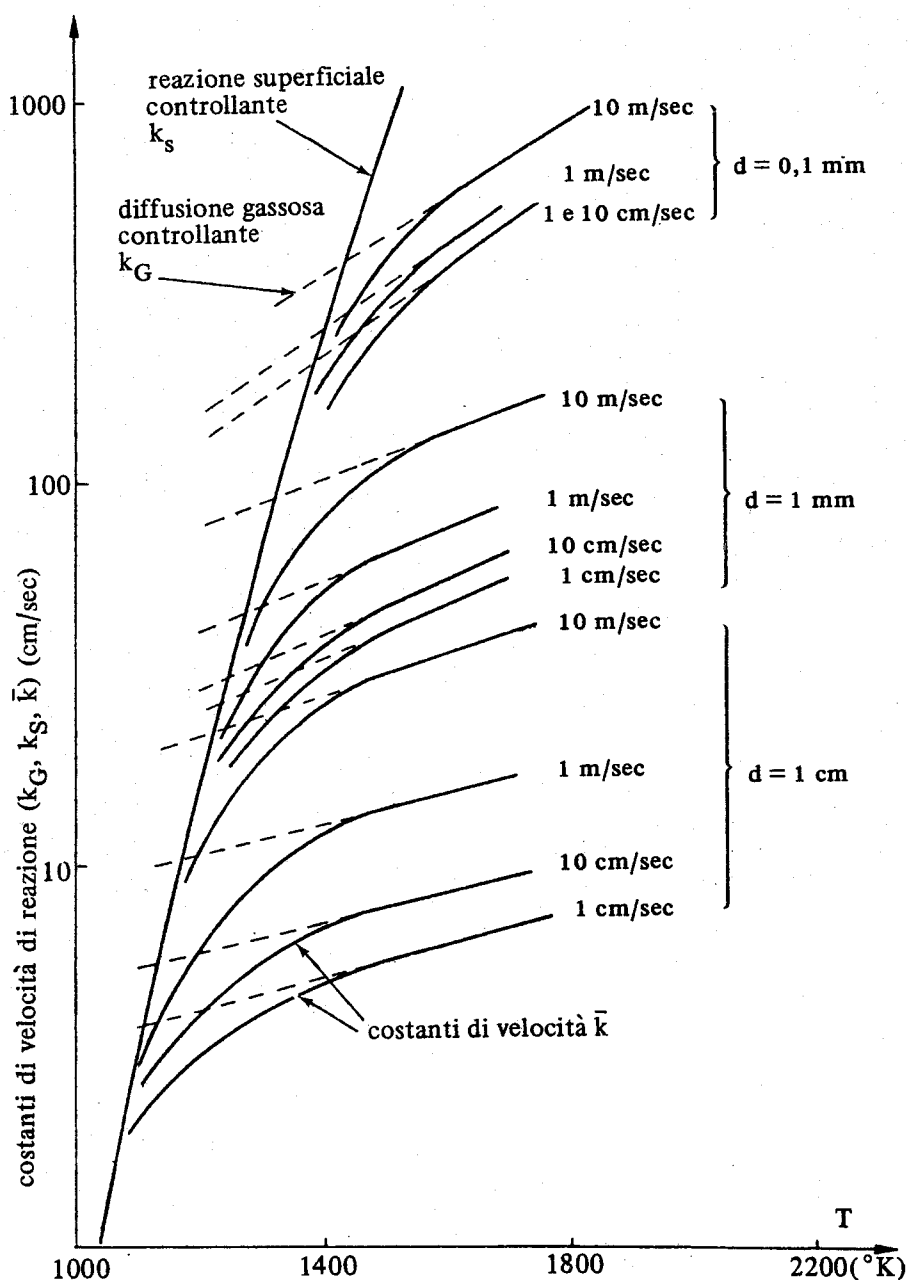


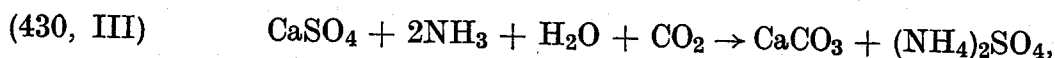
Fig. (22, III) - Velocità di combustione di particelle di carbone puro in funzione della temperatura per diversi valori della velocità del gas e delle dimensioni (d) delle particelle [14].

Si osserva che, per ciascuna coppia di valori della velocità del gas e delle dimensioni delle particelle, oltre un certo valore della temperatura, la velocità di combustione è interamente controllata dai fenomeni diffusivi. In tali condizioni, la velocità di combustione può essere incrementata aumentando la velocità di passaggio del gas.

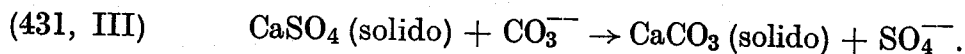
In condizioni in cui la reazione è interamente controllata dal processo chimico, la velocità per unità di superficie è indipendente dalle dimensioni delle particelle e dalla velocità del gas.

Esempio 2: produzione di solfato ammonico da anidrite.

Il solfato ammonico è ottenuto industrialmente per reazione tra ammoniaca e acido solforico e, come prodotto secondario, nei processi per la produzione di caprolattame. In alcuni casi particolari può essere preparato da solfato di calcio secondo la reazione:



la quale, essendo condotta in soluzione acquosa, può essere così rappresentata:



Lo studio della cinetica di questa reazione è stato impostato supponendo che le particelle solide di CaSO_4 siano attaccate dagli ioni CO_3^{--} , provocando una sostituzione progressiva degli ioni SO_4^{--} , che passano in soluzione [154] (vedi fig. (23, III)). Gli stadi che in questo processo possono condizionare la velocità di reazione sono:

- 1) la diffusione dei reagenti (CO_3^{--}) attraverso il CaCO_3 , dalla soluzione fino alla superficie del nucleo non reagito di CaSO_4 ;
- 2) la reazione chimica alla superficie del nucleo di CaSO_4 ;
- 3) la diffusione dei prodotti (SO_4^{--}) attraverso il CaCO_3 , dalla superficie del nucleo di CaSO_4 fino alla soluzione.

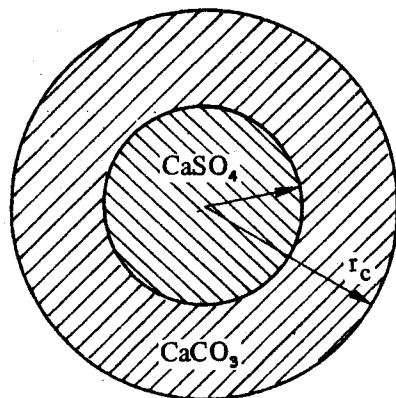


Fig. (23, III) - Rappresentazione schematica di una particella reagente di CaSO_4 nella reazione $\text{CaSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [154].

I fenomeni diffusivi all'interfaccia solido-soluzione sono molto rapidi. Per ciascuna particella di solido reagente i profili di concentrazione degli ioni reagenti,

nello strato di CaCO_3 formatosi, si possono rappresentare come indicato nella fig. (24, III).

Impostando i calcoli in modo analogo a quanto indicato nel paragrafo 4.4. si ottiene per la velocità di diffusione degli ioni CO_3^{--} , riferita ad ogni particella:

$$(432, \text{III}) \quad dN_A/dt = 4\pi r_e r_c D_A (C_{A,l} - C_{A,c}) / (r_e - r_c);$$

e, per la velocità di diffusione degli ioni SO_4^{--} :

$$(433, \text{III}) \quad dN_B/dt = 4\pi r_e r_c D_B (C_{B,c} - C_{B,l}) / (r_e - r_c);$$

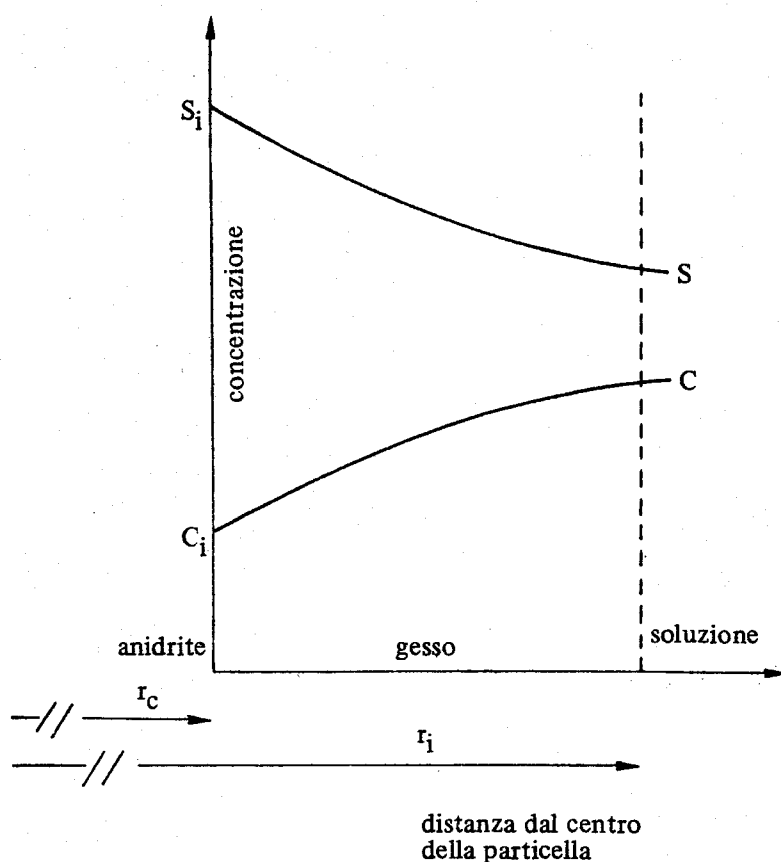


Fig. (24, III) - Profili di concentrazioni degli ioni solfato (S) e delle specie contenenti CO_2 (C) nello strato reagito (CaCO_3) di una particella di CaSO_4 [154].

ove: N_A , N_B = rispettivamente: equivalenti di ioni CO_3^{--} e SO_4^{--} che diffondono nell'unità di tempo attraverso la superficie di ogni particella; r_e = raggio esterno di ogni particella; r_c = raggio del nucleo di CaSO_4 non reagito; D_A , D_B = coefficienti di diffusione attraverso lo strato di CaCO_3 rispettivamente di CO_3^{--} e di SO_4^{--} ; $C_{A,l}$, $C_{A,c}$ = concentrazione di CO_3^{--} rispettivamente all'interno della soluzione acquosa e alla superficie del nucleo non reagito di CaSO_4 ; $C_{B,l}$, $C_{B,c}$ = concentrazione di SO_4^{--} rispettivamente all'interno della soluzione acquosa e alla superficie del nucleo non reagito di CaSO_4 .

Per la velocità della reazione chimica alla superficie del nucleo non reagito di CaSO_4 si può scrivere [154]:

$$(434, \text{III}) \quad dN/dt = 4\pi r_c^2 k (C_{A,c} - C_{A,c}^*);$$

ove: k = costante di velocità; $C_{A,c}$ e $C_{A,c}^*$ = concentrazione di CO_3^{--} effettiva e rispettivamente all'equilibrio con il solido alla superficie del nucleo non reagito di CaSO_4 .

La velocità di reazione può anche essere espressa dalla relazione seguente:

$$(435, \text{III}) \quad dN/dt = -4\pi \rho r_c^2 dr_c/dt;$$

ove: N = moli di CaSO_4 ; ρ = densità molare di CaSO_4 ; r_c = raggio del nucleo non reagito di CaSO_4 .

In condizioni di regime, le velocità di diffusione e la velocità dello stadio chimico sono tra loro uguali. Si possono quindi eliminare dalle equazioni precedenti le concentrazioni delle specie all'interfaccia del nucleo non reagito di CaSO_4 , e calcolare la resa della reazione.

Sviluppando i calcoli si ottiene [154]:

$$(436, \text{III}) \quad \int_0^t [C - K_A (C_0 - C) / K_B E] dt = \\ = \frac{\rho r_e^2}{6D} \left[1 + \frac{K_A}{K_B E} \right] [1 - 3(1 - \eta)^{2/3} + 2(1 - \eta)] + \frac{\rho r_e}{Ek} [1 - \eta]^{1/3};$$

ove: C = concentrazione di tutte le specie chimiche contenenti anidride carbonica; C_0 = valore di C nelle acque di alimentazione; $K_A = (C_{\text{CO}_3^{--}}) (C_{\text{Ca}^{++}})$; D = coefficiente di diffusione nello strato di CaCO_3 ; $\eta = 1 - r_c^3/r_e^3$ = resa della reazione; $E = (C_{\text{CO}_3^{--}})/C^*$; C^* = concentrazione di tutte le specie chimiche contenenti anidride carbonica, in equilibrio con la fase solida.

L'integrale fornisce una relazione concentrazione-tempo. Il primo termine a destra della (436, III) è connesso alla resistenza dovuta alla diffusione attraverso lo strato di CaCO_3 ed il secondo alla velocità di reazione alla superficie del nucleo di CaSO_4 non reagito. Questo processo è infatti controllato da entrambi gli stadi.

Noti i valori: $\rho = 16,5 \text{ kmoli/m}^3$; $k = 2,6 \text{ m/h}$; $D_A = D_B = D = 7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{h}$; $K_A/K_B = 3 \cdot 10^{-6}$; $E = 1,6 \cdot 10^{-4}$ e le dimensioni delle particelle di CaSO_4 , si può calcolare la resa in funzione di C (vedi tabella 13, III).

I dati calcolati sono in buon accordo con dati sperimentali ottenuti in laboratorio, in particolare per conversioni elevate. L'accordo può essere migliorato introducendo un fattore di forma, per tener conto della non sfericità e della non omogeneità delle particelle.

Tabella (13, III) - Confronto tra conversioni calcolate e sperimentali nella reazione
 $\text{CaSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [154]

CaSO ₄ convertito		Concentrazione molare di CO ₂	
misurato	calcolato	misurata	calcolata
81,3	72,3	0,42	0,81
88,7	84,5	0,37	0,52
90,9	89,8	0,58	0,61
94,1	92,3	0,57	0,51
94,7	94,7	0,45	0,41
96,2	96,3	0,34	0,34

Velocità di alimentazione dell'anidrite (kg/h)	87×10^3
Frazione di CaSO ₄ nell'alimentazione	93%
Velocità della soluzione (m ³ /h)	142
Soluzione al 1° reattore (m ³ /h)	121
Soluzione al 2° reattore (m ³ /h)	9,5
Soluzione al 3° reattore (m ³ /h)	11,5
Concentrazione molare della soluzione entrante (moli/l)	4,38
Numero di reattori	9

5. Processi elettrochimici.

5.1. Premessa

Tra le industrie più importanti che si basano su processi elettrochimici si possono ricordare quelle dell'alluminio, del cloro e della soda, degli accumulatori e quelle galvaniche.

In quanto segue verranno presentati solo alcuni aspetti elementari e introduttivi riguardanti il comportamento cinetico di questi processi. Per una trattazione più approfondita si rimanda alla letteratura specializzata [155-157].

Come ben noto, i processi elettrochimici sfruttano le trasformazioni chimiche provocate dal passaggio della corrente elettrica in un sistema contenente un elettrolita, il sistema essendo collegato elettricamente ad un circuito esterno da due elettrodi.

Per poter affrontare lo studio della cinetica di queste reazioni, è necessario anzitutto conoscere i fenomeni che si manifestano mettendo a contatto un elettrodo con una soluzione di elettrolita. Quando si immerge un metallo in un mezzo acquoso ha luogo una redistribuzione di cariche elettriche tra le fasi in contatto e, come conseguenza, si instaura tra di esse una differenza di potenziale. Si ha in tal modo la formazione di un *doppio strato elettrochimico* tra le superfici messe a contatto.

L'ipotesi oggi maggiormente accettata sulla costituzione del doppio strato è illustrata nella fig. (25, III). In base a questo modello si possono distinguere tre zone:

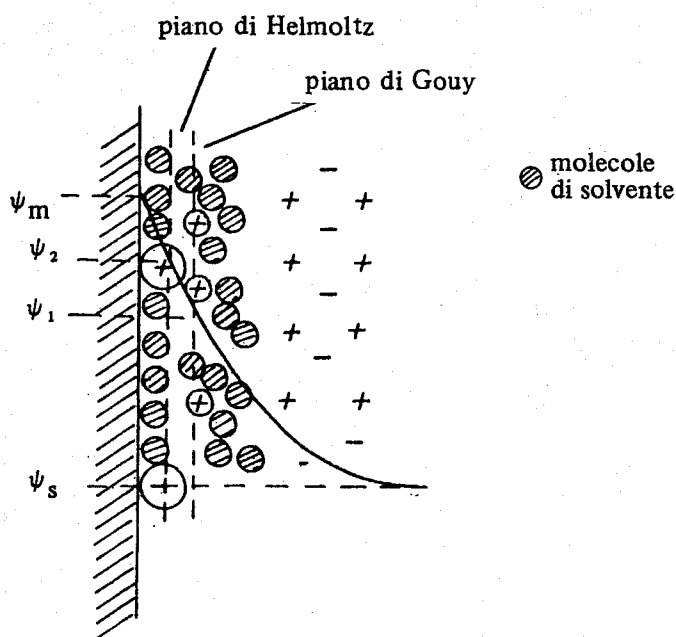


Fig. (25, III) - Modello secondo DEVONATHAN, BOKRIS, e MÜLLER per la struttura del doppio strato a contatto di un elettrodo. È indicato l'andamento del potenziale elettrico in funzione della distanza dalla superficie dell'elettrodo [158].

1) una zona interna delimitata dalla superficie dell'elettrodo e dal piano interno di HELMOLTZ, costituita da uno strato monomolecolare compatto di molecole di *solvente* fortemente adsorbite sulla superficie del metallo. Gli ioni dissolvatati, specificamente adsorbiti, possono penetrare questo strato;

2) una zona intermedia delimitata dai piani interno di HELMOLTZ ed esterno di HELMOLTZ (o piano di GOUY), costituita da ioni in uno stato di solvatazione primaria;

3) una zona esterna, o strato diffuso, per la quale non sussiste la condizione di elettroneutralità. Questa zona, a differenza delle prime due, non possiede una struttura compatta. Le sue dimensioni sono dell'ordine di pochi Å.

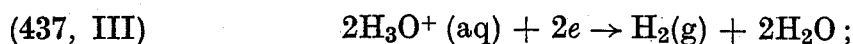
In base a questo modello, la composizione degli strati immediatamente adiacenti alla superficie del metallo non è uguale a quella che si ha nella massa della soluzione e ogni strato sarà interessato da una variazione di potenziale elettrico (1). Si individuano così il potenziale Ψ_m alla superficie del metallo, il potenziale Φ_2 in corrispondenza del piano interno di HELMOLTZ, il potenziale Φ_1 in corrispondenza del piano di GOUY ed il potenziale Ψ_s nella massa dell'elettrolita.

(1) Il potenziale elettrico ϕ di una specie i è legato al potenziale chimico μ_i e al potenziale elettrochimico $\tilde{\mu}_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,P, n_j \neq i}$, ove G = entalpia libera del sistema comprendente tutte le cariche elettriche agenti, dalla relazione: $\tilde{\mu}_i = \mu_i + n_i F\phi$, ove F = Faraday e n_i = numero di cariche della specie i .

5.2. Stadi elementari nei processi elettrochimici

In quanto segue verrà preso in esame, a titolo esemplificativo, il processo di scarica catodica dell'idrogeno. Molte considerazioni relative a tale processo si possono tuttavia estendere ad altri processi di scarica sia anodica che catodica.

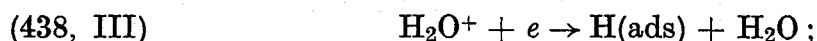
Il processo di scarica dell'idrogeno in soluzione acida ⁽²⁾:



(ove e = elettrone) può essere scisso nei seguenti stadi:

1) trasporto dello ione idratato dall'interno della massa della soluzione elettrolitica fino al piano esterno del doppio strato elettrochimico;

2) interazione tra lo ione idratato, nel doppio strato, e un elettrone del metallo, con formazione di un atomo di H adsorbito sulla superficie dell'elettrodo:



3) formazione e deasorbimento delle molecole di H_2 ;

4) diffusione di H_2 dalla superficie dell'elettrodo.

Lo stadio 1), di trasporto dalla massa della soluzione fino alla superficie esterna del doppio strato, può avvenire secondo tre meccanismi: di *migrazione*, *convezione* e *diffusione*. La migrazione è dovuta all'esistenza del campo elettrico. In generale, soltanto una frazione della corrente è trasportata per migrazione. Un contributo notevole può essere dato dalla convezione naturale, provocata ad esempio da un'agitazione meccanica, o da un intenso sviluppo di gas alla superficie dell'elettrodo.

Il trasporto per diffusione è dovuto all'instaurarsi di gradienti di concentrazione delle specie ioniche, parallelamente alla superficie dell'elettrodo. Questi gradienti, che sono propri dei processi eterogenei in evoluzione, si stabiliscono in uno strato di dimensioni alquanto ridotte (ad es. dell'ordine di $10^{-1} \div 10^{-3}$ mm) nella regione interfacciale elettrodo-soluzione. Le dimensioni di tale strato sono in ogni caso molto superiori a quelle dello « strato diffuso » riguardante il doppio strato elettrochimico.

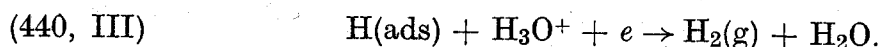
Per lo stadio 3) si possono ipotizzare almeno due meccanismi:

a) ricombinazione diretta di due atomi di H adsorbiti:



⁽²⁾ L'idrogenione è rappresentato H_3O^+ per comodità; tale ione è di fatto idratato da più di una molecola d'acqua.

b) reazione tra un H adsorbito e un idrogenione idratato del doppio strato:



Ciascuno degli stadi sopra elencati può condizionare la velocità del processo globale, ma la resistenza maggiore all'avanzamento della reazione è generalmente offerta dagli stadi 2) e 3) di natura elettrochimica o chimica.

5.3. Sovratensioni

Nei sistemi elettrochimici attraversati da corrente la differenza di potenziale che si instaura tra la superficie di un elettrodo e la massa della soluzione nella quale è immerso è diversa da quella relativa allo stesso sistema in condizioni di equilibrio, in assenza cioè di passaggio di corrente. Ciò è dovuto all'instaurarsi di una *sovratensione* che può essere suddivisa in altrettanti termini quanti sono gli stadi elementari nei quali può essere scisso il processo globale [157].

Con riferimento al processo di scarica catodica dell'idrogenione, visto nel paragrafo precedente, si possono quindi distinguere, in particolare, le seguenti sovratensioni elementari:

a) una *sovratensione di diffusione*, dovuta all'esistenza di un gradiente di concentrazione di ioni in prossimità della superficie dell'elettrodo;

b) una *sovratensione di reazione*, o *chimica*, dovuta alla disidratazione degli idrogenioni idratati. La presenza di questa reazione altera le concentrazioni delle specie reagenti rispetto a quelle della massa omogenea. La somma della sovratensione di diffusione e della sovratensione chimica è denominata *sovratensione di concentrazione*.

Un altro importante caso di sovratensione chimica è quello di ricombinazione degli atomi di H (ads) alla superficie dell'elettrodo, per dare luogo a H₂.

c) una *sovratensione di trasferimento elettronico o di barriera*, che è associata allo stadio di acquisizione degli elettroni e di formazione di H adsorbito. Questa sovratensione è il termine caratteristico della reazione elettrochimica vera e propria. Essa è localizzata nel doppio strato elettrochimico ed è causata da una polarizzazione di detto strato. Il passaggio di corrente comporta quindi un'alterazione di struttura del doppio strato ed una conseguente variazione della densità di carica superficiale sui due fronti del doppio strato, che si comportano come le armature di un condensatore separate da un dielettrico imperfetto e quindi permeabile alla corrente.

In base alle ipotesi sulla natura del doppio strato, si ritiene che il potenziale Φ_1 del piano di GOUY (vedi fig. 25, III), non dipenda dal potenziale applicato all'elettrodo; l'insorgere della sovratensione di barriera è quindi accompagnato dalla variazione del solo potenziale Ψ_m alla superficie dell'elettrodo.

La sovratensione di barriera e la sovratensione di reazione legata alla ricombinazione degli atomi di H adsorbiti sulla superficie dell'elettrodo, dipendono, in larga misura, dallo stato delle fasi contigue ed in particolare dalla natura della superficie dell'elettrodo. Questo argomento verrà approfondito nel paragrafo successivo;

d) una *sovratensione ohmica o di resistenza*. La presenza di bollicine di H_2 che si sviluppano alla superficie dell'elettrodo può dar luogo ad una sovratensione di resistenza. Tale sovratensione dipende sia dalla posizione che dallo stato meccanico degli elettrodi. In particolare, l'entità di questo fenomeno, che prende il nome di « effetto bolla », è maggiore per elettrodi orizzontali anziché verticali e si attenua se sulla superficie sono presenti aperture opportunamente distanziate che consentono al gas di espandersi nella parte non antistante all'altro elettrodo. L'effetto bolla è ulteriormente ridotto per esempio con l'impiego di strutture reticolari.

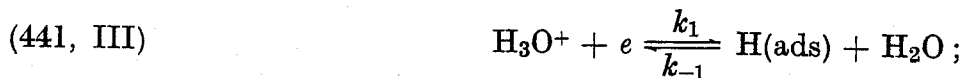
In taluni processi l'elettrodo subisce trasformazioni chimiche provocate dalla stessa reazione elettrochimica; questo è ad esempio il caso dei processi nei quali i prodotti della reazione d'elettrodo precipitano sulla superficie di quest'ultimo, sotto forma di sali o di ossidi, i quali presentano una conduttività inferiore a quella dell'elettrodo originale; ne consegue che tale fenomeno è accompagnato dall'instaurarsi di una *sovratensione ohmica di elettrodo*.

La resistenza ohmica nella massa dell'elettrolita non dipende dalla densità di corrente; quella dello strato di diffusione è invece influenzata da tale variabile, giacché i gradienti di concentrazione delle specie ioniche, che si stabiliscono in tale strato, variano al variare della corrente. Ciò è causa di un termine dissipativo denominato *sovratensione o polarizzazione di resistenza dello strato di diffusione*.

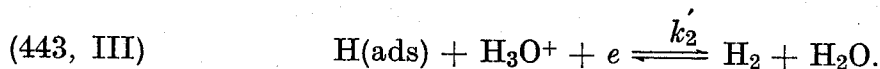
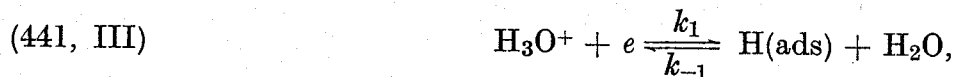
5.4. Velocità di reazione. Legge di TAFEL

La velocità di reazione dei processi elettrochimici dipende dalle diverse sovratensioni sopracitate. In quanto segue verranno considerati anzitutto i fenomeni connessi alle sole condizioni del doppio strato e della superficie metallica, prescindendo cioè dai fenomeni di trasporto diffusivo e dall'effetto bolla. Si consideri a titolo esemplificativo la reazione di scarica dell'idrogeno. I meccanismi proposti per tale processo si possono così riassumere (vedi par. 5.2.):

Meccanismo I:



Meccanismo II:



Esaminiamo anzitutto l'ipotesi secondo la quale la reazione (441, III) di trasferimento del protone dal piano di Gouy alla superficie dell'elettrodo è cinematicamente determinante. La velocità di tale processo di scarica si può ritenere di prim'ordine rispetto alla concentrazione degli idrogenioni in corrispondenza del piano di Gouy. Si può peraltro assumere che tale concentrazione sia all'equilibrio con quella degli H_3O^+ nella massa della soluzione [158]. Si avrà pertanto:

$$(444, \text{III}) \quad C_{(\text{H}_3\text{O}^+)_G} / (C_{\text{H}_3\text{O}^+}) = \exp(-\Phi_1 F/RT),$$

ove: $C_{(\text{H}_3\text{O}^+)_G}$, $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$ = concentrazione degli idrogenioni in corrispondenza del piano di Gouy e rispettivamente nella massa della soluzione; Φ_1 = potenziale elettrico del piano di Gouy; F = Faraday.

Si dimostra [159-161] che l'energia di attivazione del processo di scarica è, a parità di altre condizioni, una funzione lineare della differenza di potenziale tra superficie dell'elettrodo e piano di Gouy, per cui:

$$(445, \text{III}) \quad k_1 = A_1 \exp\{-[\varepsilon_1 - \beta(\Phi_1 - \Psi_m)F]/RT\},$$

ove: k_1 = costante di velocità della reazione diretta (441, III); A_1 = fattore di frequenza; ε_1 = energia di attivazione che si avrebbe per $\Phi_1 - \Psi_m = 0$; β = coefficiente compreso tra 0 e 1 (in diversi casi = 0,5); Φ_1 e Ψ_m = potenziale elettrico del piano di Gouy e rispettivamente della superficie dell'elettrodo; F = Faraday.

La velocità verso destra della (441, III) dipende anche dalla frazione di siti liberi $(1 - \theta)$ della superficie dell'elettrodo sui quali si possono adsorbire atomi di H.

La velocità del processo considerato sarà quindi fornita dalla relazione:

$$(446, \text{III}) \quad \vec{v} = C_{(\text{H}_3\text{O}^+)_G} (1 - \theta) A_1 \exp\{-[\varepsilon_1 - \beta(\Phi_1 - \Psi_m)F]/RT\};$$

ove: θ = frazione di siti della superficie dell'elettrodo occupati da atomi di H adsorbiti.

Per la reazione (441, III) inversa si ha:

$$(447, \text{III}) \quad k_{-1} = A_{-1} \exp\{-[\varepsilon_{-1} + (1 - \beta)(\Phi_1 - \Psi_m)F]/RT\};$$

ove: A_{-1} = fattore di frequenza; ε_{-1} = energia di attivazione della (441, III) inversa, per $\Phi_1 - \Psi_m = 0$.

Se si ammette che la velocità della (441, III) inversa sia proporzionale alla

concentrazione degli atomi di H adsorbiti sulla superficie dell'elettrodo, si ottiene:

$$(448, \text{III}) \quad \bar{v} = (C_{\text{Hads}}) A_{-1} \exp \left\{ - [\varepsilon_{-1} + (1 - \beta) (\Phi_1 - \Psi_m) F] / RT \right\}.$$

Nella (448, III) non figura la concentrazione di H_2O , dato l'elevato eccesso di questa specie sulla superficie dell'elettrodo.

In condizioni di equilibrio: $v = \bar{v} - \bar{v} = 0$; ove v = velocità complessiva della (441, III). Uguagliando le (446, III) e (448, III) si ottiene, tenuta presente la (441, III):

$$(449, \text{III}) \quad (C_{\text{H}_3\text{O}^+}) / (C_{\text{Hads}}) = \frac{A_{-1}}{A_1 (1 - \theta)} \exp [(\varepsilon_1 - \varepsilon_{-1} + \Psi_m^0 F) / RT];$$

ove: Ψ_m^0 = potenziale alla superficie dell'elettrodo in condizioni di equilibrio, in assenza cioè di passaggio di corrente.

La densità di corrente è uguale alla velocità della reazione corrispondente, moltiplicata per F . In condizioni di equilibrio, le densità di corrente verso destra e verso sinistra della (441, III) sono tra loro uguali e si ha:

$$(450, \text{III})$$

$$i_0 = F (C_{\text{H}_3\text{O}^+}) [\exp (-\Phi_1 F / RT)] (1 - \theta) A_1 \cdot \exp \left\{ - [\varepsilon_1 - \beta (\Phi_1 - \Psi_m^0) F] / RT \right\};$$

i_0 prende il nome di *corrente di scambio*.

Quando il sistema è interessato da passaggio di corrente si manifesta all'elettrodo una sovratensione, per cui, tenuta presente l'indipendenza di Φ_1 dalla tensione applicata all'elettrodo si ha:

$$(451, \text{III}) \quad \Psi_m = \Psi_m^0 + \eta;$$

ove: η = sovratensione catodica.

La presenza di questa sovratensione modificherà le densità di corrente per un fattore $\exp (-\beta \eta F / RT)$ per la reazione verso destra e rispettivamente $\exp (1 - \beta) \eta F / RT$ per la reazione verso sinistra. Si avrà quindi:

$$(452, \text{III}) \quad i_1 = i_0 \exp [-\beta \eta F / RT];$$

$$(453, \text{III}) \quad i_{-1} = i_0 \exp [(1 - \beta) \eta F / RT].$$

La densità di corrente risultante sarà quindi:

$$(454, \text{III}) \quad i = i_1 - i_{-1} = i_0 \{ \exp [-\beta \eta F / RT] - \exp [(1 - \beta) \eta F / RT] \}.$$

Se η è sufficientemente piccolo, l'esponenziale può essere sviluppato in serie e, tenendo conto del solo primo termine dello sviluppo, si ottiene:

$$(455, \text{III}) \quad i = -i_0 \eta F / RT.$$

In questo caso, i varia linearmente con η .

Se invece η è relativamente elevato, circostanza che si verifica in condizioni lontane dall'equilibrio elettrochimico, uno dei due termini della (451, III) può essere trascurato rispetto all'altro. Ad esempio, se è elevato e negativo, si ha:

$$(456, \text{III}) \quad i = i_0 \exp(-\beta\eta F/RT),$$

ossia (1):

$$(457, \text{III}) \quad \eta = a - b \log i,$$

ove: a = costante; $b = 2,303 RT/\beta F$; β assume spesso il valore 0,5.

La (457, III) prende il nome di *equazione di Tafel*, dal quale era stata dedotta per via sperimentale [162].

La (487, III) è stata dedotta partendo dall'ipotesi che lo stadio cineticamente determinante del processo globale di scarica dell'idrogenone fosse la

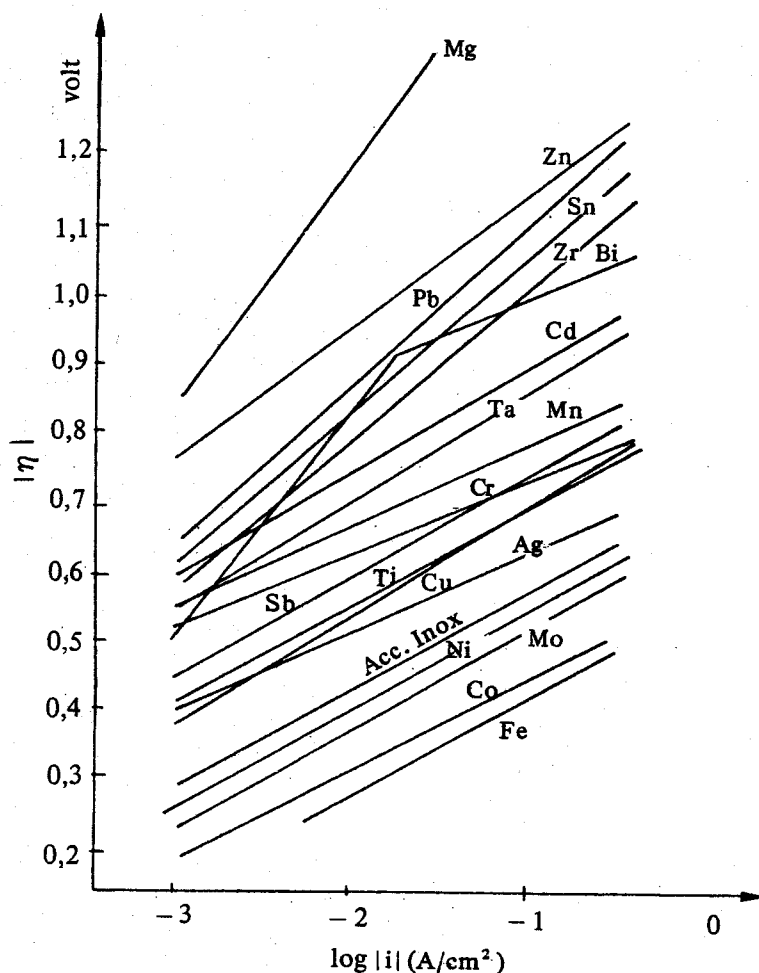


Fig. (26, III) - Sovratensione catodica (η) dell'idrogeno su diversi metalli in una soluzione 6N di NaOH a 25 °C [157].

(1) In base alle convenzioni, sia la sovratensione catodica η che la densità di corrente catodica i sono negative, per cui la (457, III) andrebbe scritto: $\eta = a - b \log |i|$.

reazione (441, III) di trasferimento del protone. Una relazione simile alla (457, III) si ottiene anche nell'ipotesi che il processo sia controllato dalla reazione (442, III) di ricombinazione degli atomi di H sulla superficie dell'elettrodo [158], nel cui caso $b = 2,303 RT/2F$. Valori di b in accordo con quest'ultima relazione si riscontrano per taluni metalli, quali ad esempio il Pt e il Pd in soluzioni acide.

Anche il meccanismo II, nell'ipotesi che lo stadio cineticamente determinante sia la reazione (441, III) conduce ovviamente alla relazione (457, III). Anche nel caso lo stadio cineticamente determinante sia la reazione (443, III) di interazione tra gli idrogenioni e l'H adsorbito, si ottiene una relazione analoga alla (457, III) con $b = 2,303 RT/(1 + \beta) F$.

Altri casi particolari sono riportati in letteratura [158, 163].

L'equazione di TAFEL è stata confermata per la scarica dell'idrogenione su diversi metalli (vedi fig. (26, III)) e per numerosi altri processi anodici e catodici.

Si osserva che le rette della fig. (26, III) sono per la maggior parte quasi parallele tra di loro, la loro pendenza essendo prossima a 0,12, in accordo cioè con la (457, III) se si assume $\beta = 0,5$.

Da questa figura appare anche l'attitudine elettrocatalitica di vari metalli nel processo di scarica dell'idrogeno. Tale attitudine è in generale in stretta relazione con le proprietà chemiadsorbitive del metallo nei riguardi della molecola di idrogeno, come appare dalla fig. (27, III). Le proprietà chemiadsorbitive sono

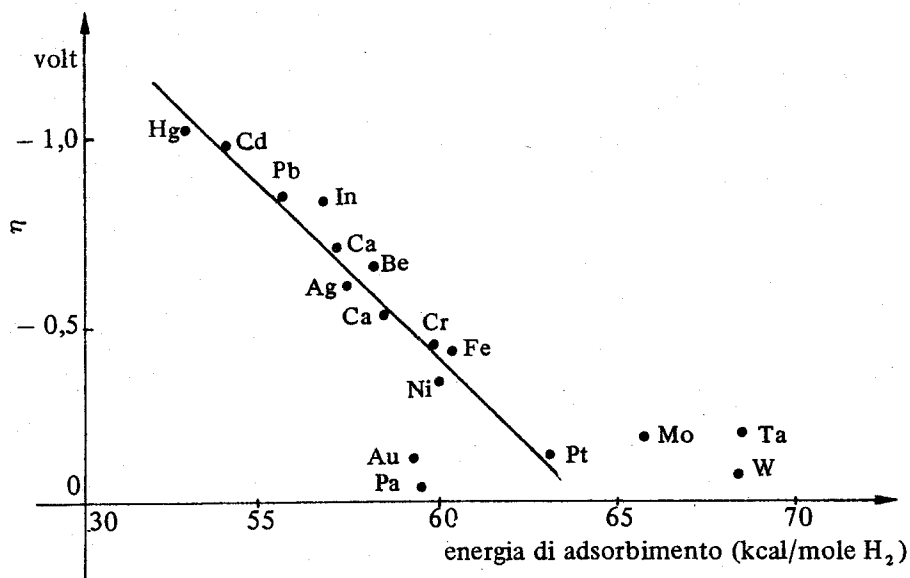


Fig. (27, III) - Relazione tra energia di adsorbimento su vari metalli e sovratensione di scarica dell'idrogeno a 10^{-3} A/cm² in soluzione 1N di HCl a 25 °C [157].

a loro volta legate alle proprietà catalitiche del metallo nelle reazioni di idrogenazione. Per tali ragioni, i metalli che catalizzano le reazioni di idrogenazione, quali Pt, Pd, Fe, Co, presentano basse sovratensioni di scarica nei riguardi dell'idrogeno (vedi tab. 14, III). A titolo comparativo, nelle tabelle (15 e 16, III) vengono riportate le sovratensioni di scarica dell'ossigeno e del cloro su alcuni elettrodi.

Tabella (14, III) - *Sovratensione di scarica dell'idrogeno a 25 °C su diversi elettrodi in soluzione 2N di H₂SO₄ (valori assoluti) [164]*

Elettrodo	A/cm ²				
	0,001	0,01	0,1	0,5	1,0
Carbone	—	0,70	0,90	1,10	1,17
Cu	0,48	0,58	0,80	1,19	1,25
Grafite	0,60	0,78	0,98	1,17	1,22
Fe	0,40	0,86	0,82	1,26	1,29
Hg	0,90	1,04	1,07	1,10	1,12
Ni	0,56	0,75	1,05	1,21	1,24
Pt (platinato)	0,015	0,03	0,04	0,05	0,05
Zn	0,72	0,75	1,06	1,20	1,23

Tabella (15, III) - *Sovratensione di scarica di OH⁻ a O₂ a 25 °C su diversi elettrodi in soluzione 1N di KOH [164]*

Elettrodo	A/cm ²				
	0,001	0,01	0,1	0,5	1,0
Cu	0,42	0,58	0,60	0,74	0,79
Grafite	0,53	0,9	1,09	1,19	1,24
Ni (levigato)	0,35	0,52	0,73	0,82	0,85
Ni (spugnoso)	0,41	0,56	0,69	0,74	0,76
Pt (platinato)	0,40	0,52	0,64	0,71	0,77
Pt (levigato)	0,72	0,85	1,28	1,43	1,49

Tabella (16, III) - *Sovratensione di scarica del cloro a 25 °C su diversi elettrodi, in soluzione satura di NaCl e KCl [164]*

Elettrodo	A/cm ²				
	0,001	0,01	0,1	0,5	1,0
Grafite	—	—	0,25	0,42	0,5
Pt (platinato)	0,006	0,016	0,026	0,05	0,08
Pt (levigato)	0,008	0,03	0,054	0,16	0,24

La dispersione che si riscontra nella fig. (27, III), per i metalli che presentano sovratensione più bassa, è attribuibile all'incerta conoscenza dei parametri impiegati per il calcolo dell'energia di adsorbimento.

Da quanto sopra si rileva che alcuni dei fenomeni che condizionano il comportamento elettrocatalitico degli elettrodi sono propri della catalisi eterogenea.

Si comprende quindi come non soltanto la natura del metallo, ma anche lo stato della sua superficie abbia un'importanza determinante. Inoltre, anche nei processi elettrochimici, analogamente a quanto si verifica nei processi catalitici, talune sostanze presenti anche solo in tracce possono dar luogo all'avvelenamento della superficie attiva. Altre sostanze contaminanti, depositandosi agli elettrodi, possono modificarne le proprietà elettrochimiche, con conseguente alterazione del decorso del processo.

Una variabile di particolare importanza nei processi elettrochimici è il pH della soluzione. La sua influenza è trattata in letteratura per diversi casi [155, 157, 158, 163].

Nelle figg. (28, III) e (29, III) sono riportate a titolo esemplificativo la dipendenza della sovratensione dal pH e rispettivamente dalla densità di corrente per la scarica dell'idrogeno su catodo di mercurio. La dipendenza della sovratensione di scarica dalla densità di corrente appare anche dalle tabelle (14-16, III).

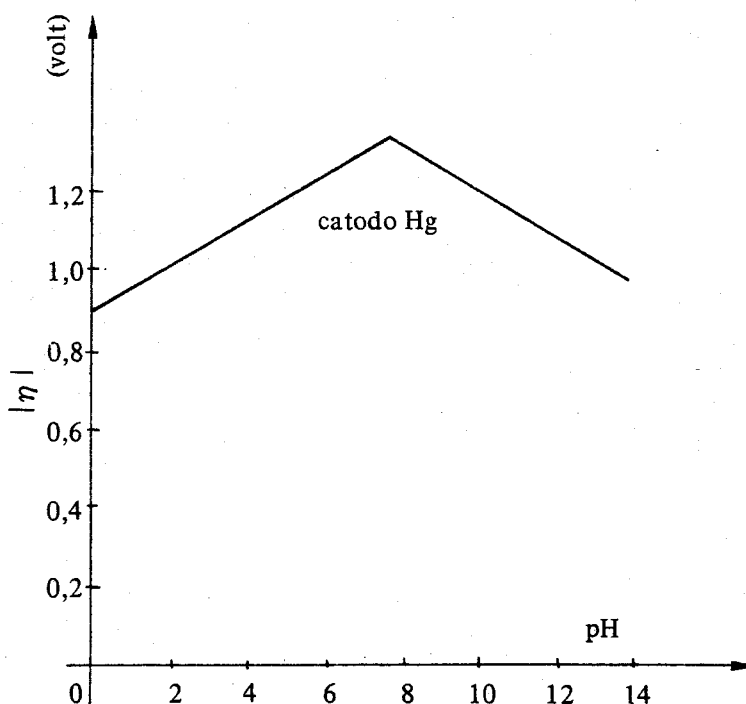


Fig. (28, III) - Dipendenza della sovratensione (η) di scarica dell'idrogeno dal pH su catodo di mercurio a 10^{-4} A/cm² [157].

Dalla fig. (29, III) si può in particolare dedurre l'ordine della reazione elettrochimica, rispetto al pH (1 per pH da 0 a 8, e 0 per pH da 8 a 14). La variazione di tale ordine è dovuta ad una variazione della natura dello stadio cinematicamente determinante del processo globale. Si può inoltre osservare che la corrente di scarica dell'idrogeno sul mercurio si riduce a valori esigui in soluzioni alcaline o poco acide. Ciò spiega la possibilità di scaricare il sodio anziché l'idro-

geno, da soluzioni di NaCl, nei processi industriali per la produzione di Cl_2 e NaOH che operano con catodi di mercurio.

Le considerazioni fin qui riportate suppongono che il processo elettrochimico non sia condizionato da fenomeni diffusivi in prossimità degli elettrodi.

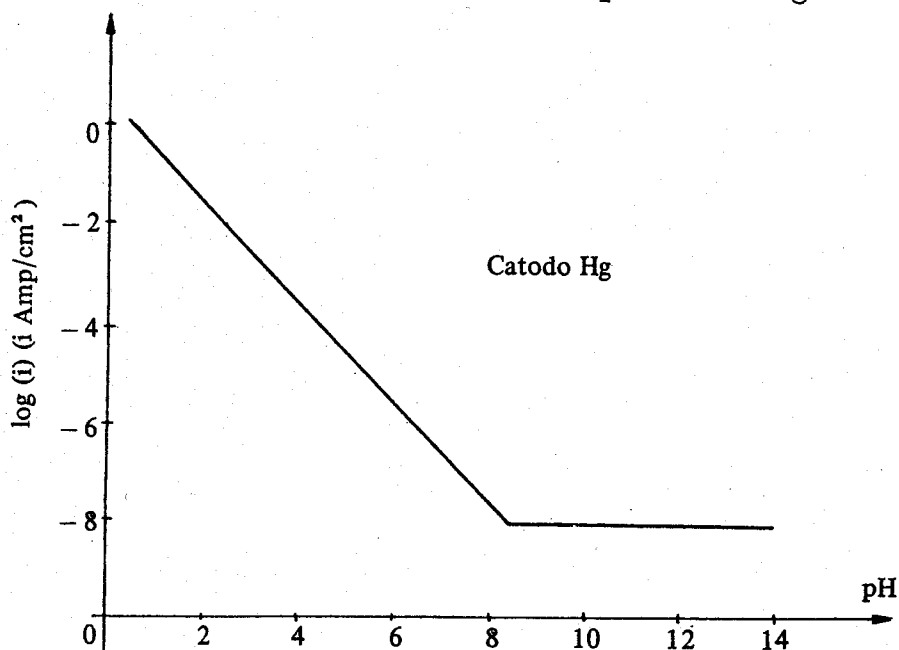


Fig. (29, III) - Dipendenza della densità di corrente di scarica dell'idrogeno dal pH su catodo di mercurio alla tensione catodica di $-1,4$ V [157].

L'instaurarsi di gradienti di concentrazione darebbe luogo ad una sovratensione di diffusione fornita dalla relazione:

$$(458, \text{III}) \quad \eta_d = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_0}{a_s},$$

ove: η_d = sovratensione di diffusione, n = numero di cariche trasportate dallo ione; a_0 e a_s = attività dello ione rispettivamente all'interno della massa della soluzione e nelle immediate adiacenze del doppio strato elettrochimico.

In pratica, i fenomeni diffusivi diventano determinanti per la cinetica di reazioni elettrochimiche solo per concentrazioni relativamente piccole di specie reagenti e per densità di corrente elevate. In particolare, la sovratensione di diffusione può assumere valori elevati per talune impurezze presenti in piccola concentrazione nella soluzione, limitandone così la loro codeposizione.

DOCUMENTAZIONE

- N. N. SEMENOV, *Chemical Kinetics and Chain Reactions*, Oxford Univ. Press, London (1935).
- O. A. HOUGEN, K. M. WATSON, *Chemical Process Principles*, Vol. III, Wiley, New York (1947).
- C. N. HINSHELWOOD, *The Kinetics of Chemical Change*, Oxford, Clarendon Press, (1949).
- A. A. FROST, R. G. PEARSON, *Kinetics and Mechanism*, Wiley, New York (1953).
- E. W. R. STEACIE, *Atomic and Free Radical Reactions*, Reinhold, New York (1954).
- J. C. JUNGERS et al., *Cinétique Chimique Appliquée*, Technip, Paris (1958).
- N. N. SEMENOV, *Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity*, Pergamon Press, London (1958/59).
- S. W. BENSON, *The Foundations of Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, New York (1960).
- O. LEVENSPIEL, *Chemical Reaction Engineering*, Wiley, New York (1962).
- C. N. SATTERFIELD, T. K. SHERWOOD, *The Role of Diffusion in Catalysis*, Addison-Wesley, New York (1963).
- Z. G. SZABO, *Advances in the Kinetics of Homogeneous Gas Reaction*, Methuen, London (1964).
- G. ASTARITA, *Mass Transfer with Chemical Reaction*, Elsevier, New York (1967).
- M. BOUDART, *Kinetics of Chemical Processes*, Prentice-Hall, Englewood, Cliffs, N. J. (1968).
- C. H. BAMFORD, C. F. H. TIPPER, editors, *Comprehensive Chemical Kinetics*, Elsevier, Amsterdam (1969 e succ.).
- P. V. DANKWERTS, *Gas-Liquid Reactions*, McGraw-Hill, New York (1970).
- C. N. SATTERFIELD, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, MIT Press, Cambridge, Massachusetts (1970).
- J. M. SMITH, *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill, New York (1972).
- C. CAPELLOS, B. H. J. BIELSKI, *Kinetic Systems*, Interscience, New York (1972).
- P. BARRET, *Cinétique hétérogène*, Gauthier-Villars, Paris (1973).
- S. CHURCHIL, *Interpretation and use of Rate Data*, McGraw. Hill, New York (1974).
- E. T. DENISOV, *Liquid-Phase Reaction Rate Constants*, Plenum Press, New York (1974).
- R. ARIS, *The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts*, Oxford, University Press (1975).
- M. J. PILLING, *Reaction Kinetics*, Oxford University Press (1975).

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. H. BAMFORD, C. F. H. TIPPER, editors, *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 1, op. cit. (V. Docum.).
- [2] I. PASQUON, F. TRIFIRÒ, *Chimica e Industria* **51**, 944 (1969).
- [3] B. CLAUDEL, *La Catalyse au laboratoire et dans l'industrie*, Masson, Paris (1967).
- [4] R. B. ANDERSON, *Experimental Methods in Catalytic Research*, Academic Press, New York (1968).
- [5] S. CHURCHILL, *Interpretation and Use of Rate Data*, op. cit. (v. Docum.).
- [6] S. L. KIPERMAN, *Int. Chem. Eng.*, **11**, 513 (1971).
- [7] L. K. DORAISWANY, D. G. TAJBL, *Catalysis Rev.*, **10**, 177 (1974).
- [8] G. EMIG, H. HOFMANN, H. FRIEDRICH, *Chemical Reaction Eng., Proceedings of the second Intern. Symposium on Chemical Reaction Eng.*, Elsevier, Amsterdam (1972).
- [9] M. DENTE, E. RANZI, O. D. QUIROGA, G. BIARDI, *Chimica e Industria*, **55**, 563 (1973).
- [10] A. CAPPELLI, M. DENTE, *Chimica e Industria* **47**, 1068 (1965).
- [11] Y. BARD, L. LAPIDUS, *Catalysis Rev.* **2**, 67 (1968).
- [12] G. BUZZI FERRARIS, G. DONATI, *Ing. Chim. Ital.* **6**, 1 (1970).
- [13] L. ZANDERIGHI, S. CARRÀ, *Chimica e Industria* **51**, 1332 (1969).
- [14] O. LEVENSPIEL, *Chemical Reaction Engineering*, cp. Cit. (v. Docum.).
- [15] J. C. JUNGERS et al., *Cinétique Chimique Appliquée*, op. cit. (v. Docum.).
- [16] G. BUZZI FERRARIS, G. DONATI, *Ing. Chim. Ital.* **6**, 139 (1970).
- [17] G. F. FROMENT, R. MEZAKI, *Chem. Eng. Sci.* **25**, 293 (1970).
- [18] G. BUZZI FERRARIS, G. DONATI, *Ing. Chim. Ital.* **7**, 53 (1971).
- [19] G. DONATI, G. BUZZI FERRARIS, *Ing. Chim. Ital.* **8**, 183 (1972).
- [20] D. M. HIMMELBAU, *Process Analysis by Statistical Methods*, Wiley, New York (1970).
- [21] G. BUZZI FERRARIS, G. DONATI, F. REJNA, S. CARRÀ, *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 1621 (1974).
- [22] D. A. MCQUARRIE, *Stochastic Approach to Chemical Kinetics*, Methuen, London (1967).
- [23] M. BOUDART, *Kinetics of Chemical Processes*, op. cit. (v. Docum.).
- [24] N. M. RODIGUIN, E. N. RODIGUINA, *Consecutive Chemical Reactions*, Van Nostrand, Princeton (1964).
- [25] S. W. BENSON, *The Foundations of Chemical Kinetics*, op. cit. (v. Docum.).
- [26] L. BERANEK, *Adv. Catalysis*, **24**, 1 (1975).
- [27] G. NATTA, E. MANTICA, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3152 (1952).
- [28] A. A. FROST, R. G. PEARSON, *Kinetics and Mechanism*, op. cit. (v. Docum.).
- [29] J. WEI, C. D. PRATER, *Adv. in Catalysis* **13**, 203 (1962).
- [30] J. WEI, *Ind. Eng. Chem. (Fundam.)* **4**, 161 (1965).

- [31] N. N. SEMENOV, *Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity*, op. cit. (v. Docum.).
- [32] D. MARGERISON in *Comprehensive Chemical Kinetics*, editors: C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, Vol. 1, op. cit. (v. Docum.).
- [33] Z. G. SZABO, *Advances in the Kinetics of Homogeneous Gas Reaction*, op. cit. (v. Docum.).
- [34] J. O. HIRSCHFELDER, *J. Chem. Physics* **9**, 645 (1941).
- [35] Z. G. SZABO, T. BERGES, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **57**, 113, 123 (1968).
- [36] E. W. R. STEACIE, *Atomic and Free Radical Reactions*, op. cit. (v. Docum.).
- [37] M. DENTE, F. LOSCO, comunicazione privata.
- [38] T. KUNUGI, T. SAKAI, K. SOMA, Y. SASAKI, *Ind. Eng. Chem. (Fundam.)* **9** (3) 314 (1970).
- [39] J. A. KERR, M. J. PARSONAGE, *Evaluated Kinetic Data in Gas Phase*, I Vol. Butterworths (1972).
- [40] C. H. BAMFORD, C. F. H. TIPPER, editors, *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 18 (1976), op. cit. (v. Docum.).
- [41] L. S. KASSEL, *The Kinetics of Homogeneous Gas Reactions*, ACS Monograph Series, New York (1932).
- [42] J. C. TREACY, F. DANIELS, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2033 (1955).
- [43] D. D. DAVIS, G. M. KLAUBER, *Science* **186**, 733 (1974).
- [44] B. J. MAYLAND, *Hydroc. Processing*, **51** (5), 143 (1972).
- [45] A. G. BUEKENS, G. F. FROMENT, *Ind. Eng. Chem. (Proc. Des. Dev.)* **7** (3), 435 (1968).
- [46] M. DENTE, E. RANZI, G. ANTOLINI, F. LOSCO, Comunicazione presentata al « Simposio sull'impiego dei calcolatori nelle fasi di ricerca precedenti la progettazione degli impianti chimici ». Firenze aprile 1970; ibid. dati non pubblicati.
- [47] P. J. LEROUX, P. M. MATHIEU, *Chem. Eng. Progress* **57** (11), 54 (1961).
- [48] A. CAPPELLI, *Chimica e Industria* **48**, 1271 (1966).
- [49] R. M. NOYES, L. FOWLER, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3043 (1951).
- [50] N. N. SEMENOV, *Chemical Kinetics and Chain Reactions*, op. cit. (v. Docum.).
- [51] J. L. BOLLAND, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **3**, 1 (1949).
- [52] G. H. TWIGG, *Chemistry Industry*, **4** (1962).
- [53] R. G. R. BACON, *Chemistry Industry* **19** (1962).
- [54] H. D. MEDLEY, S. D. COOLEY in *Advances in Petroleum Chemistry*, editors: K. A. Kobe, J. Mc Ketta Jr., Vol. 3, Interscience, New York (1960).
- [55] H. S. BLANCHARD, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4548 (1959).
- [56] J. A. HOWARD, J. C. ROBB, *Trans Farad Soc.* **59**, 1590 (1963).
- [57] D. G. HENDRY, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5433 (1967).
- [58] T. G. TRAYLOR, C. A. RUSSEL, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3698 (1965).
- [59] C. E. H. BAWN, T. P. HOBIN, L. RAPHAEL, *Proc. Roy. Soc. A* **237**, 313 (1956).
- [60] B. H. CARPENTER, *Ind. Eng. Chem. (Proc. Des. Dev.)* **4** (1) 105 (1965).

- [61] G. NATTA, R. ERCOLI, *Chimica e Industria* **34**, 503 (1952).
- [62] G. NATTA, R. ERCOLI, S. CASTELLANO, *Chimica e Industria* **37**, 6 (1955).
- [63] A. R. MARTIN, *Chemistry and Industry*, 1536 (1954).
- [64] I. WENDER, S. MELTIN, S. ERGUN, H. W. STERNBERG, H. GREENFIELD, J. Am. Chem. Soc. **78**, 5401 (1956).
- [65] P. H. GROGGINS, *Unit Processes in Organic Synthesis*, McGraw-Hill, New York (1958).
- [66] CHING YUN HUANG, Y. SIMONO, T. ONISUKA, *Kobunshi Kagaky* **23** (254), 408 (1966); *C. A.* **66**, 8074 (1967).
- [67] L. F. ALBRICHT, *Chem. Eng.* (6), 149 (1966).
- [68] J. CHÉDIN, S. FÉNÉANT, R. VANDONI, *Comptes Rendus*, **826**, 1722 (1948).
- [69] R. J. GILLESPIE, J. GRAHAM, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, E. R. PEELING. *Nature* **158**, 480 (1946).
- [70] F. GOULD, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt, Rinehart and Winston N.Y. (1969).
- [71] R. C. MILLER, O. S. NOYCE, T. VERMEULEN, *Ind. Eng. Chem.* **56**, (6) 43 (1964).
- [72] H. D. HUGHES, C. K. INGOLD, R. I. REED, *Nature* **158**, 448 (1946).
- [73] O. A. HOUGEN, K. M. WATSON, *Chemical Process Principles*, Vol. III op. cit. (v. Docum.).
- [74] M. BOUDART, *A.I.Ch.E.J.*, **18**, 465 (1972).
- [75] R. E. LUMPKIN Jr., W. D. SMITH Jr., J. M. DOUGLAS, *Ing. Eng. Chem. (Fundam.)* **8**, 407 (1969).
- [76] S. KALIAGUINE, N. KALIAGUINE, J. VANDERSCHUREN, *Chem. Eng. Sci.* **26** (8) 1169 (1971).
- [77] G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, I. PASQUON, *Chimica e Industria* **35**, 705 (1953).
- [78] K. ATWOOD, C. BERT KNIGHT in *Ammonia*, editors: A. V. SLACK, G. RUSSEL JAMES, Part I, Dekker, New York (1973).
- [79] D. J. BORGARS, J. S. CAMPBELL, in *Ammonia*, op. cit. (v. rif. [78]), Part. II (1974).
- [80] F. TRAINA, M. CUCCHETTO, A. CAPPELLI, A. COLLINA, M. DENTE, *Chimica e Industria*, **52**, 329 (1970).
- [81] P. D. KLUGHERZ, P. HARRIOT, *A.I.Ch.E. J.*, 856 (1971).
- [82] H. T. SPATH, K. D. HANDEL, in *Chemical Reaction Engineering II*, editor: H. M. HULBURT, III Intern. Symp. on Chemical Engineering, Evanston Ill., Agosto 1974, *Adv. in Chem. Series 133 ACS*, Washington (1974).
- [83] R. V. CARRUBBA, J. L. SPENCER, *Ing. Eng. Chem. (Process Des. Dev.)*, **9**, 414 (1970).
- [84] I. PASQUON, *Chimica e Industria* **42**, 352 (1960).
- [85] C. N. HINSHELWOOD, *The Kinetics of Chemical Change*, op. cit. (v. Docum.).
- [86] E. K. RIDEAL, M. S. TAYLOR, *Catalysis in Theory and Practice*, McMillan, London (1926).

- [87] A. ORZECOWSKI, K. E. MACCARMACK, *Can. J. Chem.* **32**, 388, 415, 432 e 443 (1954).
- [88] H. H. VOGEL, C. R. ADAMS, *Adv. Catalysis* **17**, 151 (1967).
- [89] R. E. KENSON, M. LAPKIN, *J. Phys. Chem.* **74**, 1493 (1970).
- [90] S. KOLBE, *Ind. Eng. Chem. (Fund.)* **6** (2), 109 (1967).
- [91] W. A. SCHELLER, *Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. «Carl Schorlemmer», Leuna Mersburg*, **14** (4) 338 (1972).
- [92] G. C. BOND, J. TURKEVICH, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 281 (1953).
- [93] G. B. ROGERS, M. M. LIH, C. A. HOUGEN, *A.I.Ch.E. J.* **12** (2), 369 (1966).
- [94] R. MEZAKI, *J. Catalysis* **10** (3), 238 (1968).
- [95] R. W. BRADSHAW, B. DAVIDSON, *Chem. Eng. Sci.* **24**, 1519 (1969).
- [96] P. MARS, D. W. VANKREVELEN, *Chem. Eng. Sci. Special Suppl.* **3**, 31 (1954).
- [97] M. DENTE, R. POPPI, I. PASQUON, *Chimica e Industria* **46**, 326 (1964).
- [98] R. A. CHAPLAIN, *Chem. Techn. (Leipzig)*, **24** (1) 4 (1972).
- [99] M. I. TEMKIN, V. PYZHEV, *Acta Physicochim. URSS* **12**, 327 (1940).
- [100] P. H. EMMETT, S. BRUNAUER, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 35 (1934).
- [101] S. BRUNAUER, K. S. LOVE, R. G. KEENAN, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 751 (1942).
- [102] V. D. LIVSCHITZ et al., *J. Fiz. Khim.* **26**, 538 (1952).
- [103] A. NIELSEN, *J. Catalysis* **3** (1) 68 (1964).
- [104] W. G. FRANKENBURG, in *Catalysis*, editor: P. H. Emmett, vol. III, Reinhold New York (1955).
- [105] M. I. TEMKIN, *J. Fiz. Khim.* **24**, 1312 (1950).
- [106] A. NIELSEN, J. KJAER, B. HANSEN, *J. Catalysis* **3**, 68 (1964).
- [107] A. NIELSEN, *Catalysis Rev.*, **4**, 1 (1974).
- [108] K. TAMARU, *Proc. 2nd Int. Congr. on Catalysis* **1**, 325 (1961).
- [109] P. JIRU, *Chimica e Industria* **52**, 128 (1970).
- [110] N. TAKEZAWA, P. H. EMMETT, *J. Catalysis* **11**, 131 (1968).
- [111] V. PONEC, Z. KNOR, *J. Catalysis* **10**, 73 (1968).
- [112] A. NIELSEN, *Chimica e Industria* **51**, 1052 (1969).
- [113] A. OZAKI, H. TAYLOR, M. BOUDART, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A258**, 47 (1960).
- [114] M. BOUDART, *A.I.Ch.E. J.* **2** (1), 62 (1956).
- [115] T. KWAN, *J. Phys. Chim.* **60**, 1033 (1956).
- [116] L. L. VANREIJEN, G. C. A. SCHUIT, *Bull. Soc. Chim. Belge* **67**, 489 (1958).
- [117] G. PARRAVANO, *Chimica e Industria* **51**, 937 (1969).
- [118] A. M. NORTH, *Quart. Rev.* **20**, 421 (1966).
- [119] R. W. SCHAFFLEIN, T. W. F. RUSSELL, *Ind. Eng. Chem.* **60** (5) 12 (1968).
- [120] P. T. CICHY, T. W. F. RUSSELL, *Ind. Eng. Chem.* **61** (8) 7, 15 (1969).
- [121] G. ASTARITA, *Mass Transfer with Chemical Reaction* op. cit. (v. Docum.).
- [122] P. V. DANKWERTS, *Gas-Liquid Reactions*, op. cit. (v. Docum.).

- [123] K. ONDA, E. SADA, T. TOBAYASHI, M. FUJINE, *Chem. Eng. Sci.* **25**, 753, 761, 1023 (1970).
- [124] P. H. HARRIOT, *Canad. J. Chem. Eng.* **48** (2) 109 (1970).
- [125] B. SILBERSTEIN, H. BLISS, J. B. BUTT, *Ind. Eng. Chem. (Fundam.)* **8** (3) 367 (1969).
- [126] H. J. HUANG, N. F. SATHER, *Chem. Eng. Sci.* **25**, 340 (1970).
- [127] M. DENTE, I. PASQUON, *Chimica e Industria* **47**, 359 (1965).
- [128] C. N. SATTERFIELD, T. K. SHERWOOD, *The Role of Diffusion in Catalysis*, op. cit. (v. Docum.).
- [129] C. N. SATTERFIELD, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, op. cit. (v. Docum.).
- [130] R. ARIS, *The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction, in Permeable Catalysts*, op. cit. (v. Docum.).
- [131] J. C. M. LEE, D. LUSS, *Ind. Eng. Chem. (Fundam.)* **8**, 596 (1969).
- [132] P. B. WEISZ, J. S. MICH, *Chem. Eng. Sci.* **17**, 265 (1962).
- [133] A. WHEELER, *Adv. in Catalysis* **3**, 249 (1957).
- [134] N. Y. SOHN, R. P. MERRILL, E. E. PETERSEN, *Chem. Eng. Sci.* **25**, 399 (1970).
- [135] W. R. PATERSON, D. L. CRESWELL, *Chem. Eng. Sci.* **26**, 605 (1971).
- [136] C. MCGREAVY, J. M. THORNTON, *Chem. Eng. Sci.* **25**, 303 (1970).
- [137] M. DENTE, G. BIARDI, *Ing. Chim. Ital.* **5**, 65 (1969).
- [138] J. J. CARBERRY, *Chimica e Industria* **51**, 951 (1969).
- [139] M. DENTE, A. COLLINA, *Chimica e Industria* **47**, 821 (1965).
- [140] I. PASQUON, M. DENTE, *J. Catalysis* **1**, 508 (1962).
- [141] J. K. DIXON, J. E. LONGFIELD, in *Catalysis*, editor: P. H. Emmet, vol. VII, p. 281, Reinhold (1960).
- [142] C. W. NUTT, S. KAPUR, *Nature* **220**, 697 (1968); *ibid.* **224**, 169 (1969).
- [143] L. D. SCHMIDT, D. LUSS, *J. Catalysis*, **22**, 269 (1971).
- [144] C. N. SATTERFIELD, D. H. CORTEZ, *Ind. Eng. Chem. (Fundam.)*, **9**, 613 (1970).
- [145] A. P. OELE in *Chemical Reaction Engineering*, editors: P. V. Dankwerts, R. F. Badour, p. 146, *Suppl. Chem. Eng. Science*, Pergamon Press, New York (1957).
- [146] M. A. SHAH, D. ROBERTS, in *Chemical Reaction Engineering II*, op. cit. (v. rif. [82]).
- [147] D. ROBERTS, G. R. GILLESPIE, in *Chemical Reaction Engineering II*, op. cit. (v. rif. [82]).
- [148] E. J. NOWAK, *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 19 (1966).
- [149] P. BARRET, *Cinétique hétérogène*, op. cit. (v. Docum.).
- [150] J. BESSON, in *Reaction Kinetics in Heterogeneous Chemical Systems*, editor: P. BARRET, *Proceedings of the 25th Int. Meeting of the Soc. de Chimie Physique*, Dijon 1974, Elsevier, Amsterdam (1975).
- [151] R. E. CUNNINGHAM, A. CALVELO, *Ind. Eng. Chem. (Fundam.)* **9** (3), 505 (1970).
- [152] P. L. WALKER JR., F. RUSINKO JR., L. G. AUSTIN, *Adv. Catalysis* **11**, 133 (1959).

- [153] A. L. PARKER, H. C. HOTTEL, *Ind. Eng. Chem.* **28**, 1334 (1936).
- [154] G. B. CORDELL, *Ind. Eng. Chem. (Proc. Des. Dev.)* **7** (2) 278 (1968).
- [155] K. J. VETTER *Elektrochemische Kinetik*, Springer Verlag (1961).
- [156] W. H. BRUCKNER in *Enciclopedia of Electrochemistry*, editor: C. F. Hampel, Reinhold, New York (1964).
- [157] P. GALLONE, *Principi dei Processi Elettrochimici*, Tamburini, Milano (1970).
- [158] K. J. LAIDLER, *Chem. Education* **47** (9) 600 (1970).
- [159] J. BUTLER, *Trans. Farad. Soc.* **19**, 729, 734 (1924).
- [160] J. ERDEY-GRUZ, M. VOLMER, *Z. phys. Chem.* **A150**, 203 (1930).
- [161] A. FRUMKIN, *Z. phys. Chem.* **A164**, 121 (1933).
- [162] J. TAFEL, *Z. phys. Chem.* **54**, 641 (1905).
- [163] B. F. CONWAY, M. SALOMON, *Electrochem. Acta* **9**, 1599 (1964).
- [164] C. L. MANTELL, *Industrial Electrochemistry*, McGraw-Hill, New York (1950).

CAPITOLO IV

REAZIONI DI POLIMERIZZAZIONE

1. Premessa

I prodotti polimerici sintetici, ed in particolare gli alti polimeri, hanno assunto in questi ultimi anni una enorme importanza industriale. Questi prodotti sono infatti alla base della preparazione delle materie plastiche, delle gomme e delle fibre sintetiche, di rivestimenti protettivi e di adesivi. Le materie plastiche e le gomme sintetiche rappresentano oggi le due prime voci, da un punto di vista quantitativo, dei prodotti organici finiti preparati dall'industria chimica.

Per questi motivi, numerosi tecnici e studiosi sono interessati allo studio delle polimerizzazioni, ai processi produttivi, alla trasformazione e alla lavorazione di prodotti polimerici; si è pertanto ritenuto opportuno dare un certo sviluppo a questo capitolo, correndolo di diversi esempi di interesse industriale.

Si deve anche tener presente che l'industria prepara oggi un numero rilevante di prodotti polimerici, diversi tra di loro, ottenuti con svariati metodi, a partire da svariate materie prime; in quanto segue ci siamo limitati ad illustrare i concetti ed i fondamenti essenziali connessi alle reazioni di preparazione delle diverse classi di polimeri aventi maggiore interesse industriale, riportando solo pochi esempi per ogni caso.

In questo capitolo non vengono considerati gli aspetti tecnologici riguardanti la preparazione dei polimeri (vedi cap. V) e neppure le proprietà dei prodotti polimerici.

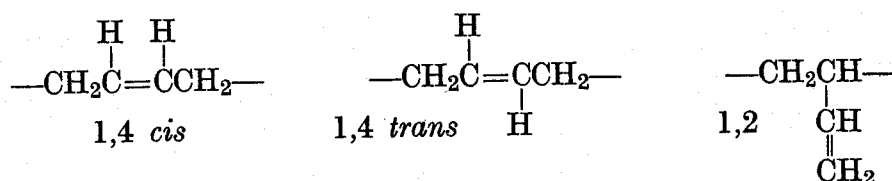
2. Generalità e definizioni

2.1. *Unità strutturali, unità monomeriche, unità ripetentisi* — I polimeri sono prodotti naturali, o sintetici, le cui molecole sono costituite da più *unità*

strutturali tra loro unite chimicamente — generalmente mediante legami covalenti — il concatenamento essendo limitato da gruppi terminali. Le unità strutturali sono almeno bifunzionali, poichè ciascuna di esse è unita ad almeno due altre unità.

I polimeri sintetici si preparano per polimerizzazione di sostanze relativamente semplici, di basso peso molecolare, dette *monomeri*. La polimerizzazione di un dato monomero dà luogo ad un *omopolimero* del monomero considerato. Durante la reazione di polimerizzazione ciascuna molecola di monomero dà luogo ad una unità che si concatena con le altre. Se la composizione chimica di tale unità è quella del monomero di partenza, essa prende il nome di *unità monomerica*; questo è ad esempio il caso dei monomeri vinilici ($\text{CH}_2=\text{CHX}$), per i quali le unità monomeriche sono anche le unità strutturali sopra citate.

Alcuni tipi di monomeri, in particolare quelli polifunzionali, possono dar luogo ad unità monomeriche tra loro strutturalmente diverse. Ad esempio, dal butadiene si possono ottenere tre tipi di unità monomeriche:



Se le unità monomeriche contenute in un polimero lineare (costituito da unità strutturali bifunzionali) sono tra loro uguali e si succedono in modo regolare lungo le molecole polimeriche (catene polimeriche), esse prendono il nome di *unità ripetentisi*. Ad esempio, nel poliisobutene (monomero: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$) l'unità monomerica $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ è anche unità strutturale e unità ripetentesi.

L'unità ripetentesi può derivare oltre che da un solo monomero, come nei casi sopra considerati, anche dalla reazione tra due tipi di monomeri. Ad esempio nel caso del nylon 6.6, che si ottiene da esametildiammina e acido adipico, l'unità ripetentesi è: $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$, mentre le unità strutturali sono: $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$ e $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$. In questi casi le unità strutturali provengono da una reazione di condensazione tra due tipi di molecole.

I polimeri costituiti da due o più tipi di unità strutturali e ottenuti da due o più tipi di monomeri prendono generalmente il nome di *copolimeri*. Fanno eccezione i polimeri (polimeri di condensazione), come ad es. il nylon 6.6, nei quali l'unità ripetentesi è costituita dall'unione delle due unità strutturali derivanti dai due tipi di monomeri.

Le proprietà dei prodotti polimerici sono condizionate dai seguenti fattori:

- struttura molecolare (composizione chimica, isomeria e tipo di concatenamento delle unità strutturali);
- polimolecolarità (distribuzione dei pesi molecolari);

- macromolecolarità (gradi medi di polimerizzazione);
- molteplicità conformazionale (diverse conformazioni che possono assumere le catene polimeriche).

2.2. *Struttura molecolare — Polimeri lineari, ramificati e reticolati* — Per quanto riguarda la struttura molecolare si può anzitutto osservare che le unità strutturali possono essere legate tra di loro in modo da dare luogo, a seconda dei casi, a:

- polimeri lineari;
- polimeri ramificati;
- polimeri reticolati o tridimensionali.
- polimeri a stella.

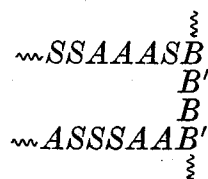
Ad esempio il nylon 6: $X-[CO(CH_2)_5NH]_x-Y$ e il polipropilene isotattico: $X'-[CH_2CH(CH_3)]_x-Y'$ (ove X, X', Y, Y' sono opportuni gruppi terminali) sono polimeri lineari. I copolimeri lineari, come ad esempio quelli costituiti da due tipi di unità strutturali ($-A-$ e $-B-$), possono essere:

- statistici $\sim ABBAABBAB \sim$;
- a blocchi (o segmenti) $\sim AAABBBBBBAAAABBBB \sim$;
- alternanti $\sim ABABABAB \sim$.

I copolimeri del primo tipo sono quelli che fino ad oggi hanno trovato maggiori applicazioni industriali per la preparazione di fibre (copolimeri dell'acrilonitrile e del cloruro di vinile) di gomme sintetiche (copolimeri butadiene-stirene, copolimeri etilene-propilene) e di materie plastiche (copolimeri stirene-acrilonitrile, cloruro di vinile-acetato di vinile, ecc.).

Copolimeri a blocchi vengono impiegati per la preparazione di fibre elastiche e di elastomeri termoplastici.

I polimeri ramificati sono generalmente copolimeri, come ad esempio le resine *ABS* — tipo *B* — ottenute per copolimerizzazione ad innesto di stirene e acrilonitrile su polibutadiene preformato. In questo caso la struttura del polimero può essere così rappresentata:



ove: B, B' rappresentano una generica unità monomerica derivante dal butadiene (vedi par. 2.1); A e S rappresentano unità monomeriche derivanti rispettivamente dall'acrilonitrile e dallo stirene.

Diversi omopolimeri, anche se prevalentemente di tipo lineare, presentano delle corte ramificazioni derivanti dal particolare tipo di meccanismo di polimerizzazione, come ad esempio nel caso del polietilene ad alta pressione (vedi par. 7.5.).

I polimeri reticolati — o tridimensionali — sono generalmente ottenuti per reticolazione di polimeri (omopolimeri e copolimeri) lineari, o mediante reazioni di policondensazione tra monomeri polifunzionali. Per esempio, gli elastomeri (sintetici e naturali) sono prodotti reticolati ottenuti mediante vulcanizzazione (in molti casi con zolfo) di catene polimeriche di tipo lineare.

I polimeri reticolati ottenuti mediante reazioni di policondensazione si preparano generalmente a partire da almeno due tipi di molecole. Alcuni esempi di struttura di polimeri reticolati di interesse industriale sono riportati nella tabella (I, IV) del par. 3.

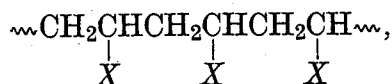
I polimeri a stella sono costituiti da più segmenti di catena che si irradiano da uno stesso punto.

Fenomeni di isomeria

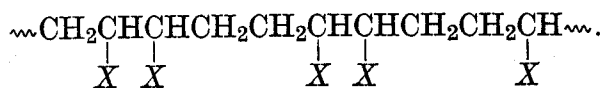
Gli omopolimeri ottenibili da un dato monomero possono essere interessati da fenomeni di: *isomeria di posizione*, *isomeria di struttura* e *isomeria sterica*.

Tali fenomeni rivestono notevole importanza, anche perchè differenziano tra di loro — generalmente in modo rilevante — per quanto riguarda le proprietà fisiche, meccaniche, ecc., polimeri *isomerici*, aventi cioè la stessa composizione chimica.

Fenomeni di *isomeria di posizione* si riscontrano ad esempio nei polimeri lineari di monomeri vinilici, nei quali le unità strutturali possono essere tutte concatenate testa-coda:

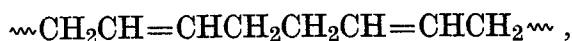


oppure anche testa-testa e coda-coda:

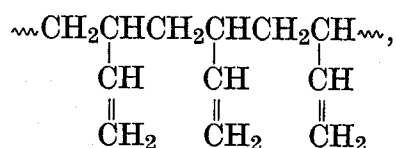


Si può ricordare che, per questi polimeri, il concatenamento testa-coda è in generale una condizione necessaria (non sufficiente) per dare luogo ad un prodotto cristallizzabile. Il concatenamento di molti polimeri di monomeri vinilici è prevalentemente testa-coda, indipendentemente dal meccanismo di polimerizzazione.

Fenomeni di *isomeria di struttura* si riscontrano per esempio nei polimeri del butadiene, che può polimerizzare con concatenamento 1,4, dando luogo ad una catena a struttura polienica:

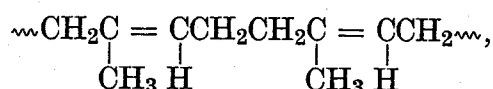


con concatenamento 1,2, dando luogo ad una catena a struttura polivinilica:

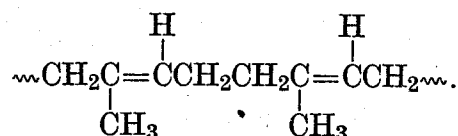


o con concatenamento misto 1,2 e 1,4.

Un primo tipo di *isomeria sterica* è quello *cis-trans* (detto anche *isomeria geometrica*) che si riscontra nei polimeri 1,4 delle diolefine coniugate: ad esempio la gomma naturale è il polimero 1,4 *cis* dell'isoprene:



mentre la guttaperca è il polimero 1,4 *trans* dell'isoprene:



Il primo di questi polimeri è un ottimo elastomero (ad es. a temperatura ambiente), a differenza del secondo che presenta proprietà elastomeriche solo al di sopra della sua temperatura di fusione, che è relativamente elevata.

Un altro caso importante di *isomeria sterica* è quello riscontrabile nei polimeri vinilici, per la presenza di un atomo di carbonio terziario nelle unità strutturali. Supposto di stendere su un piano la catena principale di un polimero vinilico (con concatenamento testa-coda), e tenendo presente la configurazione tetraedrica degli atomi di carbonio, si nota che i gruppi laterali possono trovarsi tutti della stessa parte del piano (polimero *isotattico*), o alternativamente da una parte e dell'altra del piano (polimero *sindiotattico*), oppure succedersi in modo non ordinato lungo la catena polimerica (polimero *atattico*) (fig. 1, IV).

Gli omopolimeri nelle cui macromolecole le unità monomeriche si susseguono secondo una data regola, per quanto concerne la loro configurazione sterica e la loro struttura chimica, prendono il nome di polimeri *tattici*. Questi polimeri sono *stereoregolari* e sono, generalmente, cristallini o cristallizzabili.

In alcuni casi i polimeri stericamente regolari possono manifestare attività ottica. Questo accade quando le macromolecole contengono atomi di carbonio asimmetrici aventi tutti la stessa configurazione.

Molti polimeri stereoregolari, ed anche otticamente attivi, sono stati preparati per la prima volta dalla scuola di NATTA, che, per questi prodotti, ha anche proposto una appropriata nomenclatura [1-4]. Ad esempio, dal propilene si prepara il polipropilene isotattico, il polipropilene sindiotattico e il polipropilene atattico (vedi fig. 1, IV).

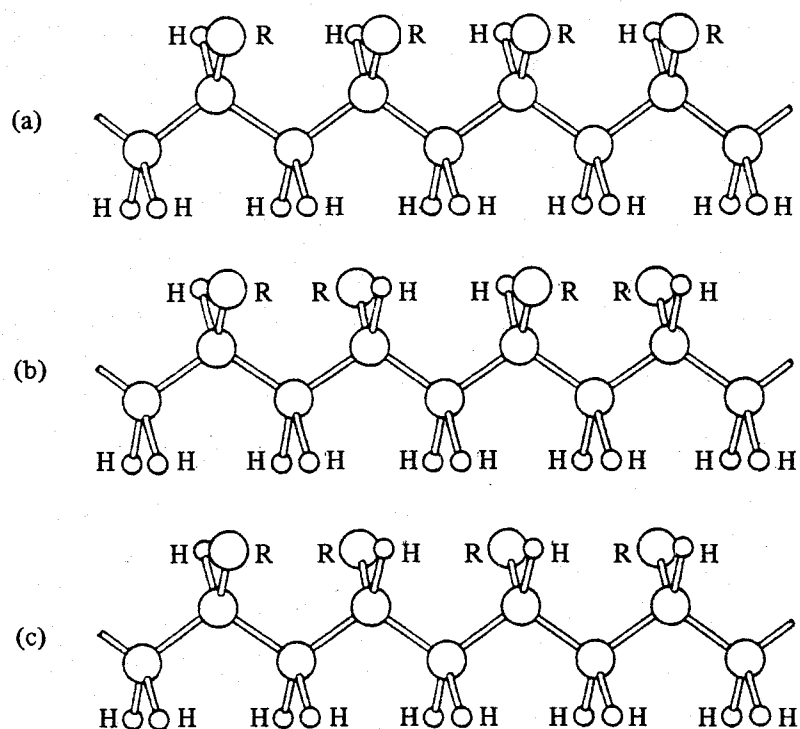


Fig. (1, IV) - Configurazione di catene polimeriche (supposte stese su un piano) derivanti da monomeri $\text{CH}_2 = \text{CHR}$: a) isotattico; b) sindiotattico; c) atattico.

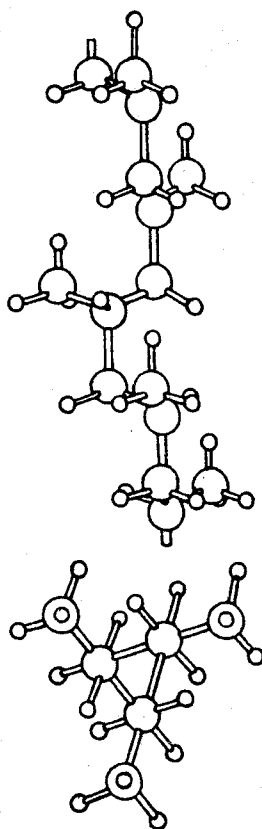


Fig. (2, IV) - Conformazione delle catene di polipropilene isotattico allo stato cristallino [2].

L'interesse pratico dei polimeri stereoregolari è dovuto al fatto che possiedono, in molti casi, caratteristiche fisiche e meccaniche e possibilità di impiego nettamente superiori a quelle degli stessi polimeri, non stereoregolari. Ad esempio, il polipropilene isotattico è un prodotto cristallino che fonde sopra 175 °C e può presentare un carico di rottura relativamente elevato ($\sim 400 \text{ kg/cm}^2$), mentre il polipropilene atattico è un prodotto gommoso avente una scarsissima resistenza meccanica.

Le catene polimeriche del polipropilene isotattico, nel reticolo cristallino, hanno conformazione elicoidale (vedi fig. 2, IV).

Questi ordinamenti basati sull'isomeria sterica, inclusa quella di tipo *cis-trans*, sono denominati *tassie*. Si dirà quindi che il polibutadiene 1,4 *cis* è *cis-stattico*, mentre il polibutadiene 1,4 *trans* è *transtattico*.

Nella (fig. 3, IV) sono riportate a titolo di esempio le conformazioni (nel polimero allo stato cristallino) delle catene polimeriche dei quattro polimeri stereoregolari ottenuti a partire dal butadiene.

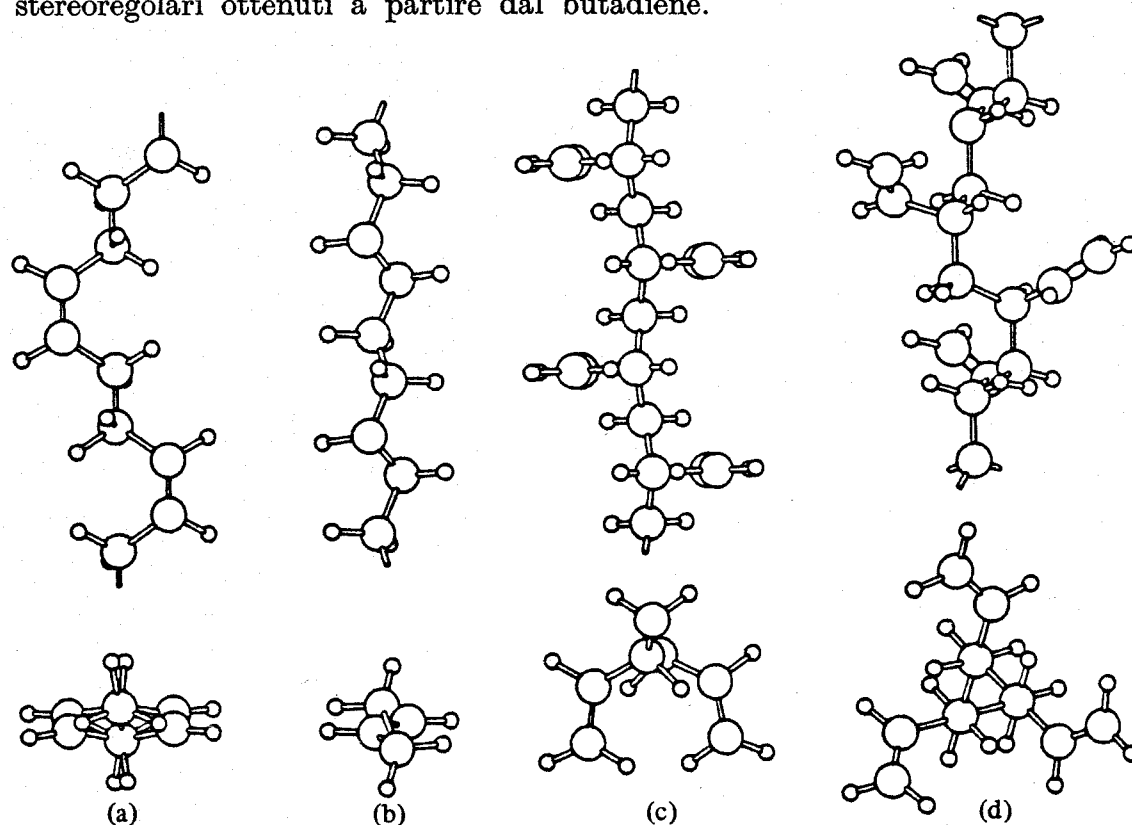


Fig. (3, IV) - Conformazione delle catene dei diversi stereoisomeri del polibutadiene, allo stato cristallino [2]: a) 1,4 *cis*; b) 1,4 *trans*; c) 1,2 *sindiotattico*; d) 1,2 *isotattico*.

Tra i polimeri naturali che presentano fenomeni di isomeria sterica si possono ricordare, oltre alla gomma naturale e alla guttaperca, l'amido e la cellulosa (fig. 4, IV). Questi due ultimi polimeri, nei quali le unità strutturali di *D*-glucosio sono tra loro unite da legami rispettivamente α -1,4-glucosidici e β -1,4-glucosidici, sono otticamente attivi.

Gli esempi di polimeri tattici sopra riportati sono tra i più semplici che si conoscano. Per altri esempi e per la nomenclatura relativa ai diversi casi, si rimanda alla letteratura specializzata [3, 4].

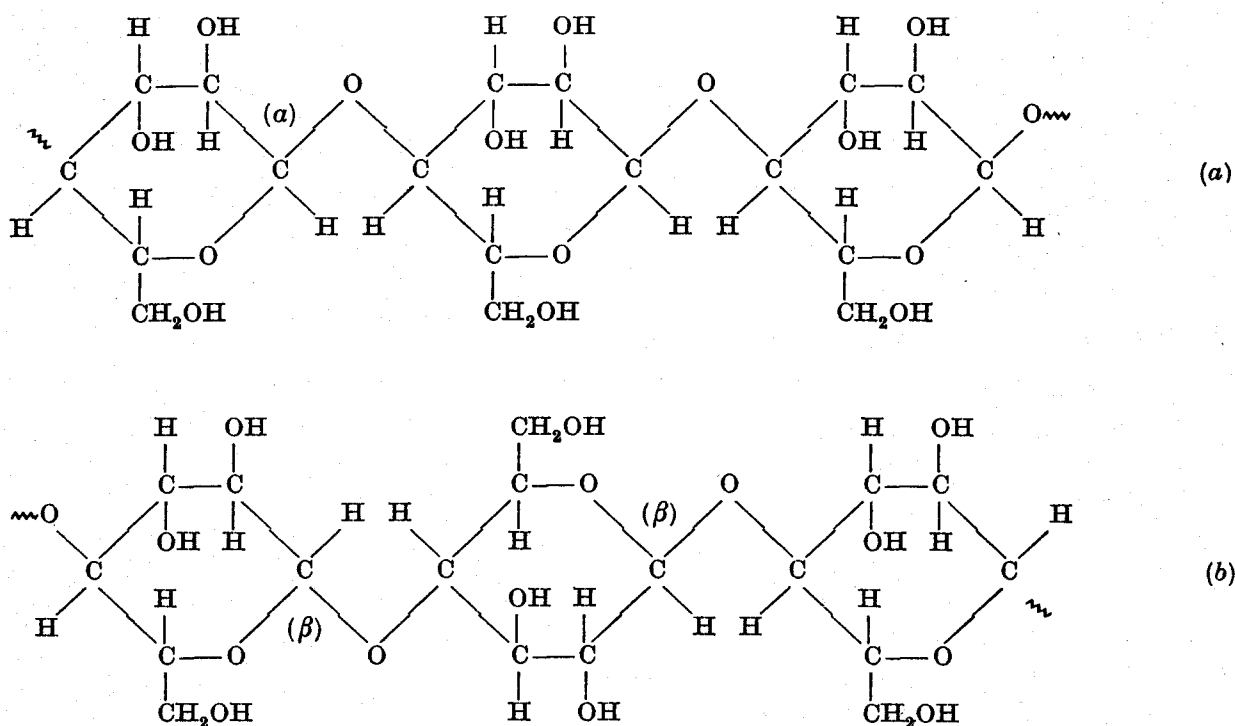


Fig. (4, IV) (a) amido; (b) cellulosa

2.3. *Polimolecolarità*. — La formazione delle catene polimeriche nei processi di polimerizzazione è regolata da fenomeni statistici, connessi alla cinetica dei singoli stadi elementari che interessano il processo globale. Ne deriva che le molecole (macromolecole) di un dato polimero formatosi in un dato processo non avranno in generale tutte la stessa lunghezza. I polimeri interessati da questo fenomeno vengono detti *polidispersi*, per quanto riguarda la distribuzione dei pesi molecolari. Polimeri monodispersi si trovano in natura.

La distribuzione dei pesi molecolari di un polimero è condizionata, oltre che dal processo di polimerizzazione, anche dai trattamenti o dalle trasformazioni (degradazione termica, fenomeni di ossidazione, ecc.) ai quali può essere sottoposto il polimero dopo la sua formazione.

Il tipo di distribuzione dei pesi molecolari di un dato polimero può condizionare talune caratteristiche del prodotto (a parità di peso molecolare medio — vedi paragrafo successivo), quali ad esempio la sua lavorabilità ed il suo carico di rottura.

La distribuzione dei pesi molecolari di un dato polimero si può rappresentare mediante curve di distribuzione dei pesi molecolari di tipo integrale (o cumula-

tivo), o di tipo differenziale. Nella curva di tipo integrale della (fig. 5, IV) è riportato il rapporto $I = W/W_0 = f(x)$ in funzione del *grado di polimerizzazione* x (numero di unità strutturali contenute in una data catena polimerica), ove W è il peso di polimero le cui macromolecole hanno grado di polimerizzazione uguale o inferiore a x , e W_0 è il peso totale di polimero.

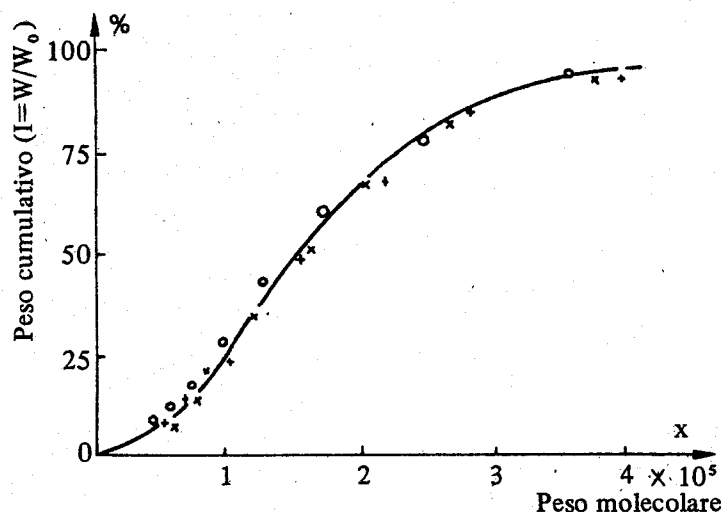


Fig. (5, IV) - Esempio di curva integrale di distribuzione dei pesi molecolari di un polimero lineare (polistirene) [5].

La distribuzione differenziale ponderale (fig. 6, IV-B) (ottenibile per derivazione della curva integrale) ponderale è rappresentata dalla funzione:

$$(1, IV) \quad w_x = \frac{1}{W_0} \frac{dW}{dx} = \frac{xN_x}{\sum_x xN_x};$$

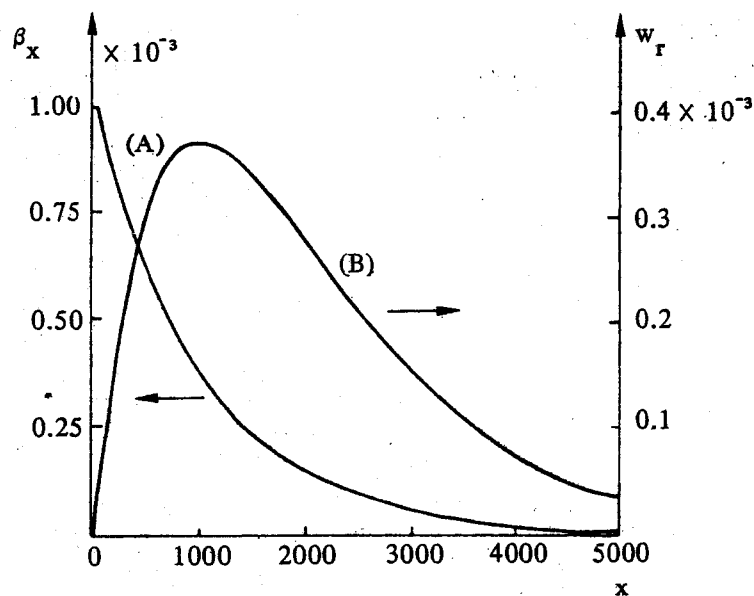


Fig. (6, IV) - Esempi di curve differenziali di distribuzione dei pesi molecolari di un polimero lineare: A) Distribuzione numerale; B) Distribuzione ponderale.

ove: w_x è la frazione in peso di macromolecole aventi grado di polimerizzazione x ; N_x è il numero di macromolecole aventi grado di polimerizzazione x ; $\sum_x xN_x$ è il numero totale di molecole di monomero polimerizzate.

Oltre alla funzione di distribuzione ponderale w_x si definisce anche una funzione β_x di distribuzione numerale dei pesi molecolari (fig. 6, IV-A):

$$(2, IV) \quad \beta_x = N_x/N;$$

ove: $N = \sum_x N_x =$ numero totale di macromolecole presenti nel polimero.

Un'altro tipo di distribuzione numerale è il rapporto $N_x/\sum_x xN_x$; questo rapporto è proporzionale a β_x , il coefficiente di proporzionalità essendo uguale all'inverso del grado medio numerale di polimerizzazione (vedi par. 2.4).

Le curve di distribuzione dei pesi molecolari si ottengono generalmente per via sperimentale. In taluni casi le funzioni di distribuzione si possono anche calcolare, ad esempio quando è noto nel dettaglio il meccanismo cinetico di polimerizzazione, ma le difficoltà di calcolo non sono sempre facilmente superabili [5, 6, 7].

2.4. *Macromolecolarità (pesi molecolari medi)*. — A causa della dispersione dei valori dei pesi molecolari delle catene polimeriche dei polimeri, la macromolecolarità di un dato polimero dovrà essere caratterizzata con opportuni valori medi.

A tale scopo si utilizzano:

- il peso molecolare medio numerale (\overline{M}_n);
- il peso molecolare medio ponderale (\overline{M}_w);
- il peso molecolare medio centrifugale (\overline{M}_z);
- il peso molecolare medio viscosimetrico (\overline{M}_v).

Grandezze equivalenti alle precedenti sono i corrispondenti gradi di polimerizzazione medi ($\bar{x}_n, \bar{x}_w, \bar{x}_z, \bar{x}_v$), legati ai pesi molecolari medi dalla relazione $\overline{M} = M_0\bar{x}$, M_0 essendo il peso molecolare dell'unità strutturale.

Le grandezze sopra riportate sono così definite:

$$(3, IV) \quad \overline{M}_n = \sum_x N_x M_x / \sum_x N_x = \sum_x \beta_x M_x;$$

$$(4, IV) \quad \overline{M}_w = \sum_x W_x M_x / \sum_x W_x = \sum_x w_x M_x = \sum_x N_x M_x^2 / \sum_x N_x M_x;$$

$$(5, IV) \quad \overline{M}_z = \sum_x W_x M_x^2 / \sum_x W_x M_x = \sum_x N_x M_x^3 / \sum_x N_x M_x^2;$$

$$(5 \text{ bis}, IV) \quad \overline{M}_v = (\sum_x W_x M_x^a / \sum_x W_x)^{1/a} = (\sum_x N_x M_x^{(1+a)} / \sum_x N_x M_x)^{1/a} = ([\eta]/K)^{1/a}.$$

ove: N_x = numero di molecole di grado x ; M_x = peso molecolare delle molecole di grado x ; $\beta_x = N_x / \sum_x N_x$ = frazione molare di molecole di grado x ; W_x = peso dell'insieme di molecole di grado x ; $w_x = W_x / \sum_x W_x$ = frazione in peso dell'insieme di molecole di grado x ; $[\eta]$ = viscosità intrinseca; K e α = parametri (vedi eq. 9, IV).

Queste diverse medie si possono determinare per via sperimentale [8]. I metodi basati sulla misura di grandezze colligative delle soluzioni liquide del polimero in un solvente (determinazioni osmotiche, crioscopiche e ebullioscopiche) e quelli basati sulla determinazione dei gruppi terminali forniscono la media numerale. Infatti, il valore di queste grandezze dipende principalmente dal numero e non dalla natura delle molecole presenti. La media ponderale può essere ottenuta con il metodo della diffusione della luce, e quella centrifugale con i metodi all'ultracentrifuga.

Molto utili da un punto di vista pratico, per la loro rapidità di esecuzione, sono i metodi basati su misure viscometriche, che in ultima analisi si riducono a misure di tempi, ad esempio di svuotamento di una bolla. Questi metodi sono fondati sulla constatazione, basata soprattutto sui lavori di STAUDINGER, che è possibile definire e valutare, per un dato polimero, un peso molecolare medio particolare (viscosimetrico), nota la viscosità intrinseca del polimero, tale grandezza essendo così definita:

$$(6, IV) \quad [\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{(\eta_{soluz.} - \eta_{solv.}) / \eta_{solv.}}{C};$$

ove: $[\eta]$ è la viscosità intrinseca (generalmente espressa in $100 \text{ cm}^3/\text{g}$); $\eta_{soluz.}$ la viscosità della soluzione di polimero di concentrazione C in un dato solvente, ad una data temperatura; $\eta_{solv.}$ la viscosità del solvente puro alla temperatura considerata; C la concentrazione (in $\text{g}/100 \text{ cm}^3$) del polimero nel solvente.

Supposto di aver frazionato un polimero in modo da ottenere tante frazioni praticamente monodisperse, si osserva sperimentalmente che il logaritmo della viscosità intrinseca e il logaritmo del peso molecolare delle singole frazioni di un dato polimero in un dato solvente sono tra loro legati da una relazione praticamente lineare [9]:

$$(7, IV) \quad \log [\eta]_i = \log K + \alpha \log M_i;$$

ove: K ed α sono costanti per un dato tipo di polimero in un dato solvente ad una data temperatura.

Tenuta presente la (7,IV) e la proprietà additiva della viscosità intrinseca espressa dalla (8,IV):

$$(8, IV) \quad [\eta] = \sum_i W_i [\eta_i] / W;$$

ove: $[\eta]$, W sono rispettivamente la viscosità intrinseca e il peso del polimero globale; $[\eta_i]$, W_i rispettivamente la viscosità intrinseca e il peso della frazione i -esima di polimero; si ricava la seguente relazione di MARK-HOUWINK:

$$(9, IV) \quad [\eta] = K \bar{M}_v^\alpha;$$

ove \bar{M}_v prende il nome di peso molecolare medio viscosimetrico. Nella maggior parte dei casi l'esponente α assume valori compresi tra 0,5 e 0,8; si può osservare che la media viscosimetrica coincide con la media ponderale per $\alpha = 1$.

Per un polimero monodisperso le diverse medie coincidono.

Per talune classi di polimeri vi è proporzionalità diretta tra peso molecolare medio viscosimetrico e peso molecolare medio numerico [10].

Il valore numerico del rapporto:

$$(10, IV) \quad r = \bar{M}_w / \bar{M}_n,$$

è generalmente assunto come *indice di polidispersità* di un polimero.

Per molti tipi di polimeri ottenuti in processi di polimerizzazione a catena caratterizzati da un meccanismo radicalico (vedi par. 7) e condotti in un sistema omogeneo, sussiste la relazione:

$$(11, IV) \quad \bar{M}_z : \bar{M}_w : \bar{M}_v : \bar{M}_n = 3 : 2 : 1,95 \div 1,90 : 1,$$

ossia: $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2$.

In parecchi casi il rapporto \bar{M}_w / \bar{M}_n assume valori anche molto superiori a 2. Ciò si riscontra ad esempio per polimeri ottenuti in sistemi di polimerizzazione eterogenei. Più raramente il rapporto \bar{M}_w / \bar{M}_n assume valori inferiori a 2.

A seconda del valore del grado medio di polimerizzazione, i polimeri prendono il nome di: *oligomeri*, *bassi polimeri*, *medi polimeri* e *alti polimeri*. Le delimitazioni tra queste classi, con valori ben definiti del grado di polimerizzazione, sono arbitrarie e non sono generalmente le stesse per tutti i polimeri. Si possono comunque definire oligomeri i polimeri aventi un grado di polimerizzazione dell'ordine delle unità, e alti polimeri quelli aventi un grado di polimerizzazione di almeno alcune centinaia o migliaia di unità. Secondo la nomenclatura IUPAC [11], un polimero lineare di una data serie è generalmente considerato un alto polimero quando le sue proprietà fisiche e meccaniche (per esempio carico di rottura o, per i polimeri cristallini, temperatura di fusione) non variano sensibilmente per un ulteriore aumento del grado di polimerizzazione. I prodotti di maggiore interesse per le industrie delle materie plastiche, delle gomme, delle fibre e dei film sono generalmente gli alti polimeri.

Le proprietà degli alti polimeri in soluzione o allo stato fuso (ad esempio viscosità) dipendono invece anche dal grado di polimerizzazione. Ad esempio,

nella pratica industriale, è in molti casi opportuno limitare il peso molecolare degli alti polimeri per facilitarne la lavorabilità.

Si può ancora ricordare che i valori relativamente elevati delle grandezze fisiche o meccaniche, quali la temperatura di fusione (per i prodotti cristallini) e il carico di rottura, presentati da molti polimeri, sono strettamente legati al fatto che le molecole che costituiscono il polimero hanno un elevato grado medio di polimerizzazione. In effetti, i prodotti polimerici sono interessati da fenomeni associativi tra le molecole polimeriche che li costituiscono, dovuti alla presenza, a seconda dei casi, di legami di VAN DER WAALS o di legami idrogeno; la ripetizione di questi legami per tutta l'estensione delle macromolecole degli alti polimeri conferisce a molti di questi prodotti una elevata energia di coesione.

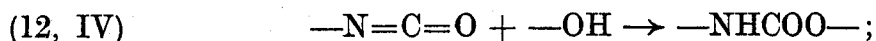
2.5. Molteplicità conformazionale — Ciascuna macromolecola contenuta in un dato polimero, a causa della possibilità di rotazione libera (che richiede però il superamento di barriere energetiche) attorno ai numerosi legami semplici tra i gruppi di atomi in essa contenuti, può assumere numerose conformazioni, in particolare se il polimero è in soluzione o allo stato fuso.

Tale molteplicità conformazionale rende conto di numerose proprietà dei polimeri in soluzione o allo stato fuso, quali la viscosità relativamente elevata — anche di soluzioni diluite — il particolare comportamento reologico, l'orientabilità delle macromolecole sotto stiro, le proprietà elastomeriche di taluni polimeri, e diverse altre.

2.6. Classificazione delle reazioni di polimerizzazione — Sono state proposte numerose classificazioni delle reazioni di polimerizzazione, ciascuna di esse basata su un dato aspetto della reazione (stechiometria, meccanismo, iniziazione, omogeneità o meno del sistema, ecc.), del tipo di polimero ottenuto, o della tecnologia del processo.

Secondo le classificazioni convenzionali, le reazioni di polimerizzazione vengono distinte in *reazioni di policondensazione* e in *reazioni di poliaddizione*, a seconda che la formazione delle molecole polimeriche sia accompagnata o meno dalla formazione concomitante di piccole molecole (ad es. H_2O , NH_3 , HCl). Come esempi di reazioni di policondensazione (vedi par. 3) si possono citare la preparazione del nylon 6.6, del terilene e delle resine fenolo-formaldeide.

Le reazioni di poliaddizione, in senso convenzionale, includono tipi di reazioni assai diverse tra di loro. Ad esempio, nella preparazione dei poliuterani si sfruttano reazioni di poliaddizione del tipo:



ma, come verrà meglio mostrato più avanti, lo schema globale di queste reazioni presenta strette analogie con quello delle reazioni di policondensazione prima viste.

Oltre a questo caso, le reazioni di poliaddizione interessano la polimerizzazione di monomeri ciclici (ϵ -caprolattame, ossido di etilene, ossido di propilene, triossano, ecc.), di monomeri vinilici e simili (etilene, propilene, cloruro di vinile, stirene, ecc.), di diolefine coniugate (butadiene, isoprene), di aldeidi (formaldeide), ecc. I polimeri ottenuti in talune di queste poliaddizioni, come ad esempio il policaprolattame (nylon 6), prendono ancora il nome di polimeri di condensazione, a causa delle analogie strutturali con polimeri simili ottenuti mediante reazioni di policondensazione.

Un'altra classificazione definisce reazioni di *polimerizzazione a stadi successivi* le reazioni nelle quali le specie intermedie reattive (catene polimeriche in accrescimento) sono relativamente stabili ed anche isolabili. Esempi caratteristici di queste reazioni sono le già citate reazioni di policondensazione (preparazione del nylon 6.6, dei poliesteri), ma anche reazioni di poliaddizione come la reazione di polimerizzazione del caprolattame iniziata da acqua, la preparazione dei poliuterani, ecc.

Vengono invece definite reazioni di *polimerizzazione a catena* le reazioni nelle quali le specie intermedie reattive sono altamente instabili, per cui la propagazione delle catene polimeriche avviene in generale con velocità elevata. Le specie intermedie reattive (macromolecole in accrescimento) sono generalmente macroradicali o macroioni. Possono rientrare in questa classe anche polimerizzazioni nelle quali la elevata reattività delle macromolecole in accrescimento è dovuta alla presenza di un legame altamente reattivo, ad esempio un legame metallo-carbonio polarizzato. In queste polimerizzazioni si formano generalmente alti polimeri sin dai primi istanti del processo di polimerizzazione.

Esempi tipici di polimerizzazione a catena sono le polimerizzazioni di monomeri vinilici iniziate da radicali, o da certi iniziatori di tipo ionico. In questa classe rientrano anche reazioni di polimerizzazione di monomeri ciclici; questo è per esempio il caso della polimerizzazione anionica del caprolattame iniziata da basi forti, in ambiente anidro [12], anzichè da acqua come nei processi più classici.

La distinzione tra poliaddizioni a stadi successivi e poliaddizioni a catena non è sempre netta (vedi par. 6).

Altre classificazioni si basano sulla natura delle specie reattive che intervengono nella fase di propagazione, o sul meccanismo del processo di propagazione: ad es. *polimerizzazione radicalica*, *polimerizzazione ionica*, *polimerizzazione coordinata*; oppure su talune caratteristiche dei polimeri ottenuti: *polimerizzazione stereospecifica*, ecc.

Ognuna di queste classificazioni presenta vantaggi propri, ma anche limitazioni.

In questo capitolo si sono tenute presenti in primo luogo le analogie tra gli schemi cinetici globali di reazione, dalle quali deriva spesso un'analogia di impostazione del calcolo delle espressioni delle velocità di reazione e, in qualche

caso, anche dei gradi medi di polimerizzazione e della distribuzione dei pesi molecolari.

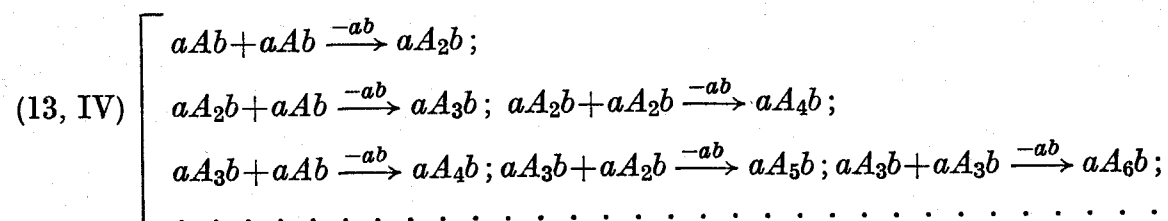
Verranno considerate a parte talune polimerizzazioni (come per esempio le polimerizzazioni in emulsione) le cui caratteristiche cinetiche sono condizionate in misura notevole dalla non omogeneità del sistema nel quale sono condotte.

3. Reazioni di policondensazione — Reazioni a schema diramante —

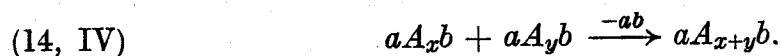
3.1. *Premessa* — Vengono definite polimerizzazioni a schema diramante [13] le polimerizzazioni in cui ciascun gruppo reattivo del monomero che partecipa al processo di polimerizzazione è monofunzionale ed è distinto dagli altri gruppi reattivi presenti nella molecola (ad es. polimerizzazioni di amminoacidi, di diacidi con glicoli o diammine, di diisocianati con glicoli, ecc.).

A questa classe appartengono quindi non solo le reazioni normalmente definite di policondensazione, ma anche talune reazioni di poliaddizione come quella già citata che interessa la preparazione dei poliuterani (par. 2.6).

L'aspetto comune di queste reazioni è costituito dal fatto che le specie intermedie (macromolecole in accrescimento) possono reagire tra di loro, ad esempio secondo lo schema:



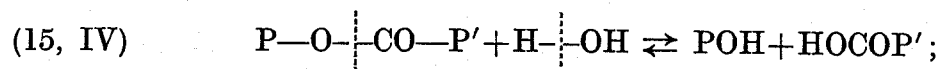
Tutte le specie molecolari presenti nel sistema partecipano al processo di polimerizzazione secondo la reazione:



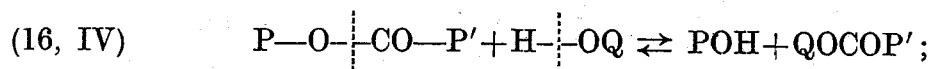
In questi sistemi le specie molecolari presenti sono chimicamente stabili ed eventualmente isolabili. Si tratta quindi di polimerizzazioni a stadi successivi. Durante la reazione si ha un aumento graduale del grado medio di polimerizzazione, con conseguente diminuzione (in un sistema discontinuo) del numero di molecole polimeriche presenti; per tempi di reazione infiniti, supposto di partire da un monomero aAb , o da una miscela $aAa + bBb$ in rapporto rigorosamente stechiometrico, escludendo la presenza di impurezze (ad es. composti monofunzionali) e di reazioni secondarie (ad es. ciclizzazioni, degradazioni), o di reazioni

di equilibrio, il prodotto finale della reazione ottenuto secondo lo schema (13, IV) dovrebbe essere una singola macromolecola. In pratica però, molti processi di policondensazione sono interessati da reazioni secondarie di tipo degradativo e da reazioni di interscambio tra macromolecole [9, 14, 15]. Per esempio, nel caso dei poliesteri, si possono avere reazioni degradative ad opera dell'acqua, degli alcoli, o degli acidi del tipo:

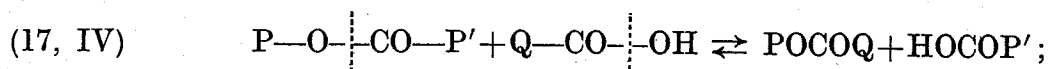
idrolisi:



alcoholisi:

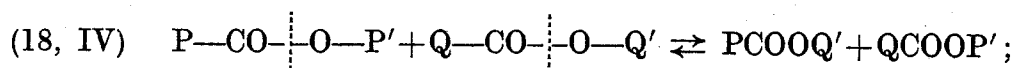


acidolisi:



ove P e P' sono segmenti di catena polimerica.

Le molecole QOH e $QCOOH$ che intervengono nella (16, IV) e rispettivamente nella (17, IV) possono essere sia i monomeri di partenza — nel qual caso si hanno reazioni degradative — sia le stesse molecole polimeriche — nel qual caso si hanno reazioni di interscambio — oppure alcoli, o acidi monofunzionali presenti nel sistema come impurezze. Questi sistemi possono anche essere interessati da reazioni di transesterificazione:

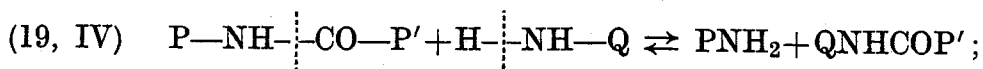


ove P , P' , Q e Q' sono segmenti di catena polimerica.

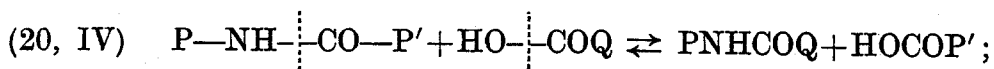
Reazioni degradative di acidolisi sono state osservate anche nel caso delle poliammidi [14].

Le poliammidi possono essere interessate anche da reazioni di interscambio simili a quelle viste per i poliesteri [14, 15].

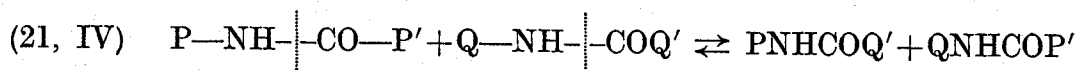
amminolisi:



acidolisi:



ammidolisi:

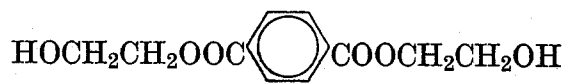


ove, P , P' , Q e Q' sono segmenti di catena polimerica.

Reazioni simili alle precedenti interessano anche altri polimeri di condensazione oltre a quelli qui considerati [14].

Queste diverse reazioni secondarie sono generalmente catalizzate da acidi (sempre presenti nei sistemi sopra considerati) e possono assumere importanza nei molti casi in cui le reazioni di policondensazione sono condotte a temperature relativamente elevate (in diversi processi si opera oltre i 200 °C).

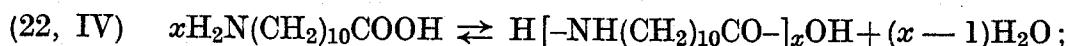
3.2. *Policondensazione bifunzionale (a polimeri lineari). Esempi* — Le reazioni di policondensazione bifunzionale sono interessate da monomeri del tipo aAb (per es. $H_2N(CH_2)_{10}COOH$ nella preparazione del nylon 11), o da coppie di monomeri del tipo aAa e bBb (ad es. $H_2N(CH_2)_6NH_2$ e $HOOC(CH_2)_4COOH$ nella preparazione del nylon 6.6) oppure anche da monomeri del tipo aAa (ad es.



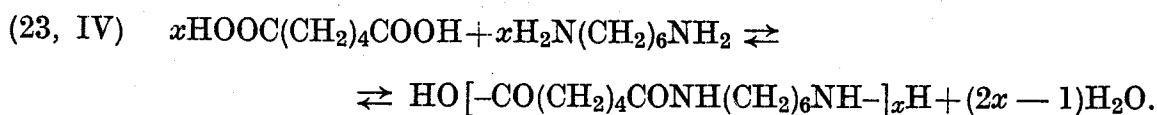
nella preparazione del terilene). I polimeri ottenuti in queste reazioni sono generalmente lineari.

Le reazioni globali di polimerizzazione relative a questi esempi si possono così rappresentare:

nylon 11:

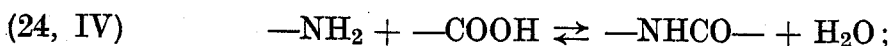


Nylon 6.6:



Il nylon 6.6 si prepara generalmente dal sale 6.6 (adipato di esametildiammonio [vedi tab. (1,IV)]. Si opera a 270 ÷ 280 °C.

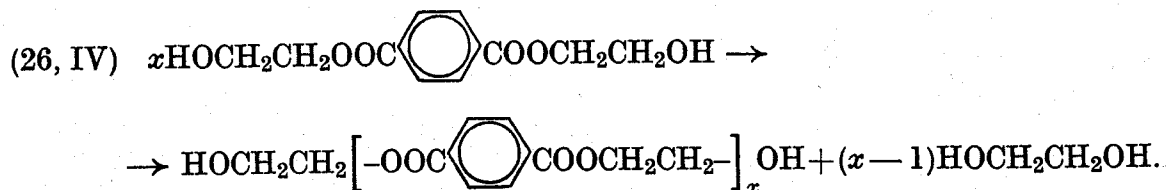
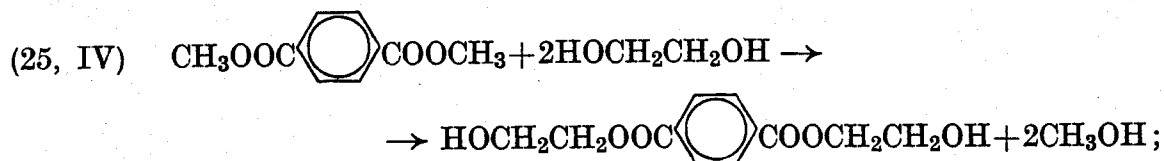
I ΔH° delle reazioni di ammidazione:



sono compresi tra -1400 e -6000 cal/mole [16].

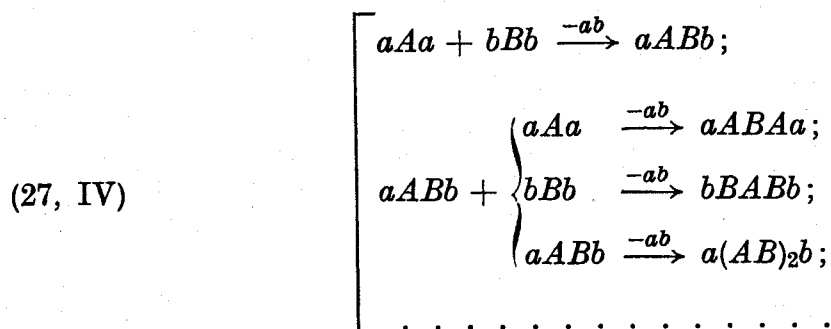
Il terilene (polietilentereftalato) si può ottenere a partire da dimetilterefta-

lato e glicol etilenico:



Altri esempi di polimeri di questo tipo, tra i più importanti preparati dall'industria chimica, sono riportati nella tabella (1,IV).

Partendo da un monomero aAb , lo schema di reazione di policondensazione (in assenza di reazioni secondarie) è quello riportato in (13,IV). Partendo da due monomeri aAa e bBb lo schema di reazione è:



Le specie molecolari presenti in questi ultimi sistemi sono del tipo $a(AB)_x Aa$, $a(AB)_x b$, e $bB(AB)_x b$, ecc., con $x = 0, 1, 2, \dots$. Tutte queste specie partecipano alle reazioni di formazione del polimero, analogamente a quanto visto per lo schema (13, IV).

3.3. Cinetica delle reazioni di policondensazione bifunzionale in fase omogenea. — Dalle osservazioni riportate nel paragrafo precedente risulta che la velocità di polimerizzazione nei processi di policondensazione è più propriamente una velocità di scomparsa di gruppi funzionali. Questi gruppi scompaiono nelle reazioni principali del processo (schemi 13, IV e 27, IV). Tra le reazioni secondarie sopra considerate (15-18, IV), supposto di operare in assenza di impurezze, solamente la reazione di idrolisi (15, IV) è accompagnata da variazione della quantità di gruppi funzionali terminali; se l'acqua che si forma è continuamente asportata durante il processo, questa reazione può essere trascurata.

Tabella (1, IV) - Esempi di polimeri sintetici di importanza industriale, detti di condensazione, ottenuti in reazione di polimerizzazione a schema diramante

Tipo di polimero	Gruppo caratteristico	Monomeri e reagenti di partenza	Prodotti
Polimeri ottenuti mediante policondensazione			
Poliammidi rif. bibl. [17-22]	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---NH---} \end{array}$	Acido adipico + esametilendiammina $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH} + \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ oppure: adipato di esametilendiammonio (sale 66) $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3$	nylon 6.6: $\text{H}[-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_x\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (*)
		Acido sebacico + esametilendiammina $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH} + \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	nylon 6.10: $\text{H}[-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-]_x\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (*)
		Acido aminoundecanoico $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	nylon 11: $\text{H}[-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-]_x\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
		p-Xililendiammina + acido tereftalico	KEVLAR [23]

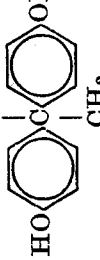
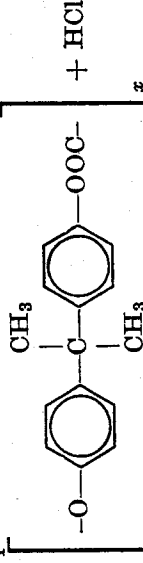
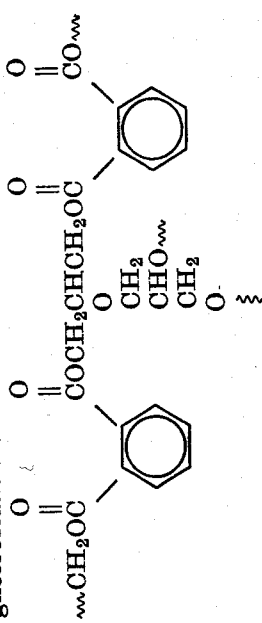
(*) I gruppi terminali possono anche essere due $-\text{COOH}$ o due $-\text{NH}_2$.

(segue) Tabella (1, IV) - Esempi di polimeri sintetici di importanza industriale, detti di condensazione, ottenuti in reazione di polimerizzazione a schema diamante

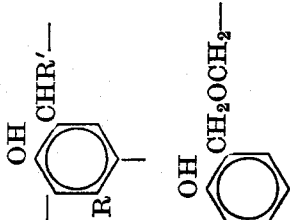
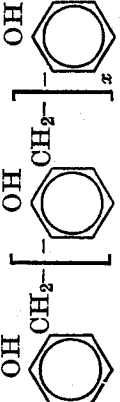
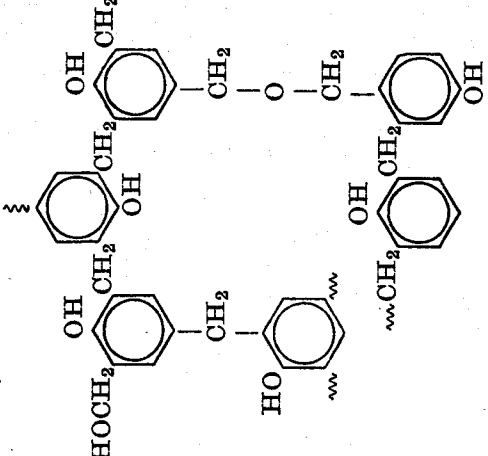
Tipo di polimero	Gruppo caratteristico	Monomeri e reagenti di partenza	Prodotti
Polimeri ottenuti mediante policondensazione			
Poliesteri lineari rif. bibl. [14, 17-19, 24-28]	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	acido tereftalico + glicol etilenico $\text{HOOC} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{COOH} + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Terilene: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2 \left[-\text{OOC} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{COOCH}_2\text{CH}_2 - \right]_x \text{OH}$ $+ \text{H}_2\text{O} \text{ o } + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (*)
		oppure: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
		ottenuto da dimetilterefalato + glicol etilenico	
		$\text{H}_3\text{COOC} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{COOCH}_3 + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
		acido bibasico saturo (malonico, succinico, adipico, sebacico, tereftalico, anidride ftalica) + alcool bivalente saturo (glicol etilenico, glicol propilenico, glicol butilenico)	Resine alchidiche lineari sature, a base di: $\text{HO}[-\text{CORCOOR}'\text{O}-]_x\text{H}$ (*)
		acido bibasico insaturo (maleico, fumarico, cloromaleico, itaconico, mesaconico, aconitico) + alcool bivalente (glicol etilenico, glicol propilenico, glicol butilenico, glicol dietilenico, glicol trietilenico)	Resine poliestere a base di: $\text{HO}[-\text{CO}(\text{CH}_2)_x\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_y\text{COO}(\text{CH}_2)_z\text{O}-]_x\text{H}$ (*) reticolate con un monomero vinilico (stirene, acrilonitrile, metilmetacrilato, acetato di vinile, diallil-ftalato ecc.)

(*) I gruppi terminali possono essere tra loro uguali o diversi

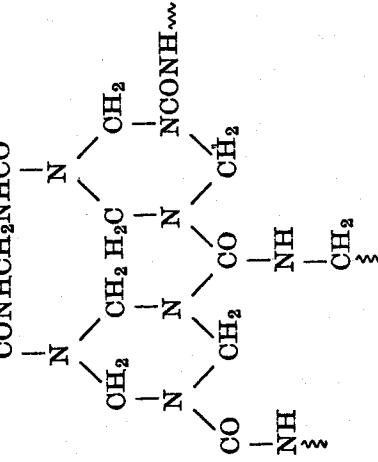
(segue) Tabella (1, IV) - Esempi di polimeri sintetici di importanza industriale, detti di condensazione, ottenuti in reazioni di polimerizzazione a schema diramante

Tipo di polimero	Gruppo caratteristico	Monomeri e reagenti di partenza	Prodotti
Polimeri ottenuti mediante policondensazione			
Policarbonati	—O—C(=O)—	bisfenolo CH_3 + fosgene  $\text{HO—C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—OH} + \text{COCl}_2$	policarbonati:  $+ \text{HCl}$
Poliesteri tridimensionali	—C(=O)—O—	acido polibasico (<i>anidride ftalica</i> , acido ossalico, malonico, succinico, adipico, sebacico, tartarico, malico, citrico, tetraidroftalico ecc.) + alcool polivalente (<i>glicerina</i> , alchilglicerina, esantriolo, pentaeritrite, sorbitolo, ecc.)	Resine alchidiche, poliesteri termoindurenti, es.: gliceroftaliche: 

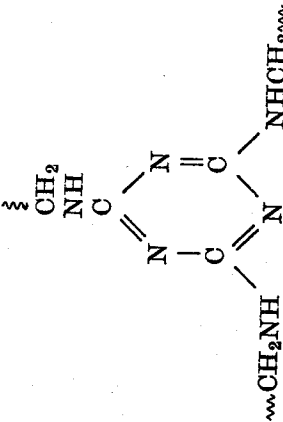
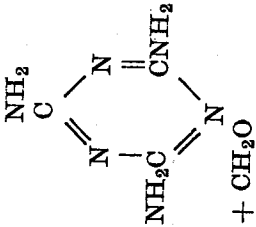
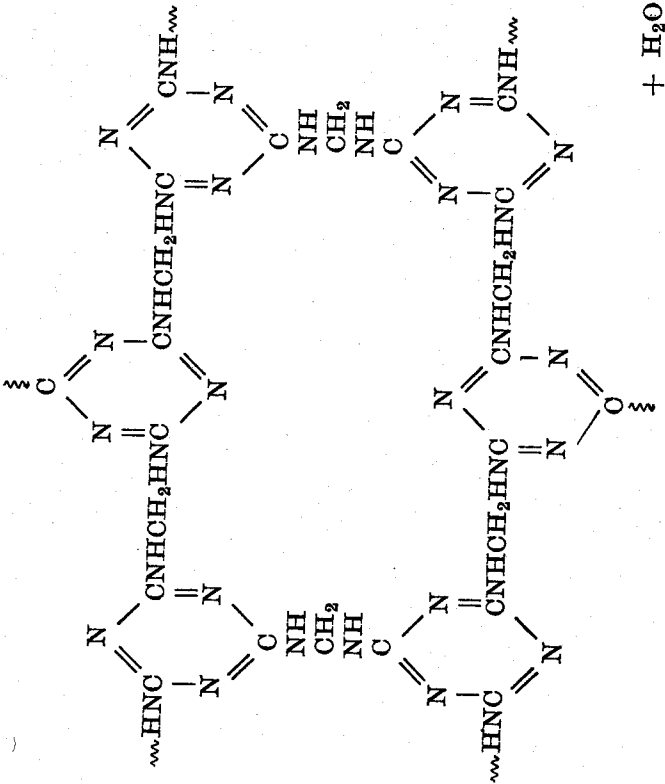
(segue) Tabella (1, IV) - Esempi di polimeri sintetici di importanza industriale, detti di condensazione, ottenuti in reazioni di polimerizzazione a schema diramante

Tipo di polimero	Gruppo caratteristico	Monomeri e reagenti di partenza	Prodotti
Policondensati fenoli aldeidi rif. bibl. [18, 30, 31]		fenolo (<i>fenolo</i> , <i>m-cresolo</i> , <i>xilenoli ecc...</i>) + aldeide (<i>formaldeide</i> , <i>acetaldeide</i> , <i>furfurolo ecc.</i>)	Resine fenoliche Fenoplasti Novolacche, es.:  Resoli, es.:  + H ₂ O

(segue) Tabella (1, IV) - Esempi di polimeri sintetici di importanza industriale, detti di condensazione, ottenuti in reazioni di polimerizzazione a schema diramante

Tipo di polimero	Gruppo caratteristico	Monomeri e reagenti di partenza	Prodotti
Policondensati urea formaldeide rif. bibl. [17, 18]	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{NCONH---} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \end{array}$	urea + formaldeide in eccesso (in soluzione acquosa, o sotto forma di triossimetilene o paraformaldeide) in ambiente basico $\text{H}_2\text{NCONH}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	Resine ureiche- Ammoplanisti $\text{CONHCH}_2\text{NHCO}$  $+ \text{H}_2\text{O}$

(segue) Tabella (1, IV) - Esempi di polimeri sintetici di importanza industriale, detti di condensazione, ottenuti in reazioni di polimerizzazione a schema diramante

Tipo di polimero	Gruppo caratteristico	Monomeri e reagenti di partenza	Prodotti
Policondensati melammina formaldeide rif. bibl. [17, 18, 32]		melammina + formaldeide 	Resine melamminiche Amminoplasti  + H ₂ O

(segue) Tabella (1, IV) - Esempi di polimeri sintetici di importanza industriale, detti di condensazione, ottenuti in reazione di polimerizzazione a schema diamante.

Tipo di polimero	Gruppo caratteristico	Monomeri e reagenti di partenza	Prodotti
Resine epossidiche rif. bibl. [18, 35-37]	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{---ROCH}_2\text{CH---} \end{array}$ e gruppi terminali $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH---} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$	Composto con idrogeni reattivi (<i>bisfenolo</i> , resorcinolo, novolacche, 1,4 butandiolo, glicerina, ecc.) + epiclorigidrina + NaOH	Resine epossidiche es. da bisfenolo e epiclorigidrina
Polimeri ottenuti mediante policondensazione			
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CHCH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ </div> <div style="text-align: center;"> $\text{e } \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CHCH}_2\text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$ </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CHCH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH---CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ </div> <div style="text-align: center;"> $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH---CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CHCH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$ </div> <div style="text-align: center;"> + NaCl </div> </div>			

(segue) Tabella (1, IV) - Esempi di polimeri sintetici di importanza industriale, detti di condensazione, ottenuti in reazione di polimerizzazione a schema di ramante.

Tipo di polimero	Gruppo caratteristico	Monomeri e reagenti di partenza	Prodotti
Poliuretani rif. bibl. [18, 19, 38-42]	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \diagdown \text{N}-\text{C}-\text{O} \diagup \\ \diagup \end{array}$	<p>Diisocianato (toluenediisocianato)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OCN} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NCO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>difenilmetano diisocianato, esametilendiiisocianato, naftalendiisocianato ecc.) + poliuretano o poliuretano con p.m. dell'ordine delle migliaia (*) + H₂O</p>	<p>Poliuretani espansi, es.:</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HOROCN} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p style="text-align: center;">CH₃</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HOROCN} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p style="text-align: center;">CH₃</p>

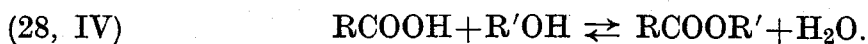
R = catena poliuretano o poliuretano
Elastomeri poliuretani (es. Vulkollan): da diisocianati particolari es. naftalen 1,5 diisocianato + poliuretano. Fibre spandex.

(*)Poliestere (p.m. 1000 ÷ 10000) da glicoli (glicol etilenico, glicol butileno, glicerina) + acido bicarbossilico (acido adipico, ftalico).
Poliestere (p.m. 2000 ÷ 4000) da epossidi (ossido di propilene, ossido di etilene) + alcoli bi- o tricarbossilici (glicerina, esantriolo, trimetilolpropano).

Si è constatato che la reattività dei gruppi funzionali presenti alle estremità delle varie specie molecolari contenute nel sistema è praticamente indipendente dalla lunghezza delle catene polimeriche, almeno per un ampio intervallo del valore del grado di polimerizzazione medio [7, 9, 17]. Ciò è in accordo con esperienze effettuate su composti appartenenti ad una data serie organica (ad es. alcoli alifatici e acidi grassi), nelle quali si è osservato che la reattività dei singoli gruppi funzionali è indipendente dal peso molecolare del composto stesso, se si eccettuano i primi termini della serie; nelle reazioni di policondensazione, le specie molecolari di basso peso molecolare sono presenti in concentrazione elevata fino a gradi di conversione relativamente elevati (vedi parr. 3.4. e 3.5.), per cui l'effetto della presenza di tali specie sulla cinetica del processo complessivo non sarà sempre trascurabile.

L'incremento della viscosità del mezzo durante la polimerizzazione, dovuto all'aumento del peso molecolare delle specie molecolari, riduce la mobilità e la velocità di diffusione di queste ultime. Malgrado tale fenomeno, la velocità globale di polimerizzazione non subisce decrementi apprezzabili. Ciò è dovuto al fatto che la reattività dei gruppi funzionali, che intervengono nelle reazioni di policondensazione è in generale relativamente bassa, per cui i fenomeni di diffusione non risultano cinematicamente determinanti.

Un'altra ipotesi, sovente alla base di talune impostazioni dello studio della cinetica delle reazioni di policondensazione, consiste nel trascurare le reazioni inverse. Quest'ipotesi può sembrare limitativa a causa dell'esistenza di equilibri, come ad esempio nelle reazioni di esterificazione:



Nella pratica industriale, tuttavia, l'acqua di reazione è allontanata mano a mano che si forma e ciò consente — a meno che lo stadio di distillazione dell'acqua non sia cinematicamente determinante — di trascurare l'influenza delle reazioni inverse nell'impostazione dello studio della cinetica della polimerizzazione. L'allontanamento dell'acqua presenta qualche difficoltà quando la viscosità del mezzo raggiunge valori molto elevati, a causa della presenza di macromolecole ad alto grado di polimerizzazione e dato che si opera generalmente in assenza di solvente, con il polimero allo stato fuso; in queste condizioni vi può essere un effetto delle reazioni inverse [17, 43].

Il comportamento cinetico delle reazioni di poliesterificazione lineari, condotte in fase omogenea, è paragonabile a quello delle normali esterificazioni organiche viste nel cap. III (par. A.7.11). In particolare, sono applicabili le stesse equazioni cinetiche, con l'avvertenza di introdurre le concentrazioni dei gruppi funzionali anziché quelle dei reagenti.

Il decorso di queste reazioni si segue mediante semplice titolazione dei gruppi funzionali presenti.

È sovente conveniente sostituire la variabile C , che compare nelle relazioni del par. A.7.11 del cap. III, con il grado di avanzamento della reazione — o più semplicemente grado di reazione — che verrà indicato con la lettera p , e che rappresenta la frazione di gruppi funzionali inizialmente presenti che hanno reagito al tempo t ; per cui, trascurando la variazione di volume del sistema:

$$(29, IV) \quad C = (1 - p) C_0;$$

ove: C , C_0 = concentrazione rispettivamente istantanea e iniziale di ciascun tipo di gruppo funzionale.

Sostituendo nella (241, III) si trova, per reazioni non catalizzate:

$$(30, IV) \quad 1/(1 - p)^2 = 1 + 2 k C_0^2 t.$$

La validità di questa relazione è stata in generale riscontrata per diverse reazioni di poliesterificazione, non catalizzate da acidi forti, solo per valori di p sufficientemente elevati (ad es. $p > 0,8$) [9, 17].

Introducendo la variabile p nella (244, III) e integrando, risulta, per reazioni catalizzate:

$$(31, IV) \quad 1/(1 - p) = 1 + k' C_0 t.$$

Questa relazione è stata verificata per diverse reazioni di poliesterificazione, per valori di p compresi in un ampio intervallo [9, 17].

Oltre agli acidi forti, sono utilizzati per la reazione di poliesterificazione altri tipi di catalizzatori [14, 44, 45] (vedi anche cap. II, par. B.3.5).

Dai dati riportati in letteratura si rileva che l'energia di attivazione della maggior parte delle reazioni di poliesterificazione tra diacidi, anidri e glicoli o altri alcoli polibasici è generalmente compresa tra 10.000 e 30.000 cal/mole.

I calori di esterificazione sono quelli delle normali reazioni di esterificazioni (ad es. $\Delta H^\circ = -10 \div 12$ kcal/gruppo funzionale, per diversi casi).

Le relazioni sopra riportate sono state ottenute supponendo di operare con un monomero del tipo aAb , oppure con una miscela $aAa + bBb$, nella quale i reagenti sono in rapporto stechiometrico. Le relazioni relative ai casi in cui si operi con rapporti diversi dallo stechiometrico si ottengono senza difficoltà.

Come esempio ricorderemo la preparazione del polietilentereftalato basata sulle reazioni (25-26, IV) che vengono condotte in presenza di un catalizzatore (ad es. Sb_2O_3 e acetato di calcio) [46]. La prima, di transesterificazione, si conduce a $150 \div 200^\circ$ e dà luogo anche a policondensati del diidrossietil-tereftalato. La seconda, di policondensazione, si conduce a circa 280° sotto vuoto, in modo da allontanare in continuo il glicoletilenico che si libera. Secondo taluni autori, quest'ultima reazione è di second'ordine e la sua energia di attivazione è di circa 36 kcal/mole [14]; il suo comportamento cinetico

è paragonabile a quello delle poliestericazioni. Questo argomento è stato passato in rassegna da diversi autori [7, 42, 45] ed in particolare da WILFONG, che cita svariati sistemi catalitici e metodi di preparazione di poliesteri lineari e che rileva come non tutti gli autori siano concordi sul comportamento cinetico e sul valore delle energie di attivazione di queste reazioni.

A causa della elevata reattività intrinseca degli acidi carbossilici con le ammine, le reazioni di poliammidazione non richiedono in generale catalizzatori; queste reazioni sono generalmente di second'ordine e la loro velocità è esprimibile con equazioni come la (244, III) [9, 17].

Le considerazioni riportate in questo paragrafo non tengono conto di eventuali reazioni secondarie o comunque parassite. Le più importanti tra queste, per quanto riguarda il comportamento cinetico della reazione, sono dovute all'eventuale presenza nel sistema di composti monofunzionali che interrompono la crescita delle catene polimeriche, o a fenomeni di ciclizzazione intramolecolari. Ad esempio, oltreché a polimeri lineari, gli amminoacidi possono dar luogo a lattami e gli ossiacidi a lattoni. La facilità di formazione di molecole cicliche dipende dal numero di atomi che costituiscono il ciclo, dai sostituenti e dagli eventuali eteroatomi presenti nel ciclo. In generale, cicli a cinque o a sei atomi sono relativamente stabili. Quelli con meno di cinque atomi, o più di sei, lo sono molto meno, e i monomeri che potrebbero dar luogo a tali molecole cicliche forniranno di preferenza polimeri lineari [16]. Ad esempio, il caprolattame (ciclo a sette atomi) polimerizza con relativa facilità fornendo polimeri lineari; anche l'esametilendiammina e l'acido adipico forniscono preferenzialmente polimeri lineari, anziché molecole cicliche, poichè per intercondensazione si formerebbero cicli relativamente instabili. I lattoni a 5 atomi sono molto stabili, mentre i lattami lo sono meno. Si può ricordare ad esempio che è possibile preparare il nylon 4 a partire dal 2-pirrolidone ($\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{CO}$), ossia da una molecola con un ciclo a cinque atomi [47].

3.4. *Gradi medi di polimerizzazione nelle policondensazioni bifunzionali, in fase omogenea.* — Il grado medio numerico \bar{x}_n di polimerizzazione di un polimero contenuto in un dato sistema è fornito per definizione dal rapporto:

$\bar{x}_n = \text{molecole di monomero polimerizzate/numero di macromolecole presenti nel sistema.}$

Per le considerazioni sopra viste, si può ritenere che nelle reazioni di policondensazione il polimero ottenuto in un dato sistema, dopo un certo tempo t di reazione, sia costituito da tutto il monomero inizialmente introdotto. Per $t = 0$ il grado di polimerizzazione si assume uguale ad uno; per consuetudine, il grado di polimerizzazione di una molecola polimerica di policondensazione del tipo: $X(\text{AB})_xY$ (X e $Y =$ gruppi terminali) si assume uguale a $2x$ e non ad x .

Sia che si parta da un monomero aAb che da una coppia di monomeri $aAa +$

+ bBb utilizzati in rapporto stechiometrico, il numero di molecole presenti nel sistema è, in ogni caso, uguale al numero di gruppi terminali di una data specie (ad es. a) ancora presenti nel sistema. Si ha pertanto, per i casi considerati, supposto di operare a volume costante:

$$(32, IV) \quad \bar{x}_n = C_0/C = 1/(1 - p);$$

ove: \bar{x}_n è il grado medio numerale di polimerizzazione; C_0 e C la concentrazione di ciascun gruppo funzionale, rispettivamente all'inizio della reazione e al tempo t considerato; p il grado di avanzamento della reazione al tempo t .

La relazione (32, IV) mostra che per ottenere polimeri di condensazione con gradi di polimerizzazione sufficientemente elevati è necessario raggiungere gradi di reazione alquanto prossimi all'unità (vedi tabella 2, IV).

Tabella (2, IV) - *Relazioni tra conversione e gradi medi numerali di polimerizzazione nelle reazioni di policondensazione.*

Conversione %	p	\bar{x}_n
50	0,50	2
90	0,90	10
99	0,99	100
99,9	0,999	1.000

Per la preparazione di taluni polimeri di condensazione di interesse industriale (ad es. resine fenoliche, ureiche, alchidiche e talune poliestere) è sufficiente raggiungere gradi di polimerizzazione dell'ordine di 10 o 20, ossia gradi di avanzamento uguali a 0,90 o poco più, e ciò non presenta eccessive difficoltà. Nel caso invece della preparazione di polimeri di condensazione per fibre (poliammidi: nylon, e poliestere: terilene) sono richiesti gradi di polimerizzazione uguali a $100 \div 200$ il che corrisponde a un grado di avanzamento della reazione uguale a $99 \div 99,5\%$. Il raggiungimento di questi valori può presentare qualche difficoltà, e in questi casi la tecnologia del processo richiede accorgimenti particolari: si deve ad es. operare anche sotto vuoto per allontanare le molecole di condensazione, in modo da spostare l'equilibrio, e ad alta temperatura (ad es. 200 °C), in assenza di solvente, nel polimero allo stato fuso.

Si può osservare dalla (32, IV) che il grado di polimerizzazione medio è funzione solo di p , e non ad esempio della temperatura di reazione. Un valore assegnato di p sarà ovviamente ottenuto in tempi diversi a seconda delle condizioni operative (vedi ad es. eqq. 30 e 31, IV). Questo risultato presenta interesse anche perchè, in pratica, le reazioni di policondensazione non sono condotte a temperatura costante.

Sostituendo la (32, IV) nella (30, IV) risulta, per reazioni condotte in fase omogenea:

$$(33, IV) \quad \bar{x}_n^2 = 1 + 2 k C_0^2 t,$$

e nella (31, IV):

$$(34, IV) \quad \bar{x}_n = 1 + k' C_0 t.$$

Da queste relazioni si osserva che nelle reazioni di poliesterificazione non catalizzate da acidi forti il grado medio di polimerizzazione è praticamente funzione lineare della radice quadrata del tempo di reazione (eq. 33, IV). Operando invece in presenza di un acido forte, il grado medio di polimerizzazione aumenta linearmente con il tempo (eq. 34, IV); ciò consente di ridurre notevolmente i tempi necessari per raggiungere gli elevati gradi di reazione richiesti in taluni di questi processi. La relazione (34, IV) è stata verificata sperimentalmente in diversi casi.

La presenza di impurezze che possono interrompere la crescita delle catene polimeriche (ad es. molecole monofunzionali) esercita una notevole influenza sull'andamento della reazione.

Introducendo il coefficiente:

$$(35, IV) \quad u = C_{A,0}/(C_{A,0} + 2 C_{I,0});$$

ove: $C_{A,0}$ e $C_{I,0}$ = concentrazioni iniziali del monomero bifunzionale (nel caso di polimerizzazione con due monomeri si suppone di operare in condizioni stechiometriche) e rispettivamente delle molecole monofunzionali; si trova [9]:

$$(36, IV) \quad \bar{x}_n = (1 + u)/[2 u (1 - p) + 1 - u].$$

Per $p \rightarrow 1$, dalla (36, IV), risulta:

$$(37, IV) \quad \bar{x}_n \rightarrow (1 + u)/(1 - u).$$

Se ad esempio $C_{I,0}/C_{A,0} = 0,5\%$, $u = 100/101$ risulta, sempre per $p \rightarrow 1$, $\bar{x}_n \rightarrow 201$. Per $u = 0$ si avrebbe invece $\bar{x}_n \rightarrow \infty$.

Questo esempio mostra come la presenza di piccole percentuali di impurezze monofunzionali renda molto difficile l'ottenimento di gradi di polimerizzazione elevati.

Una influenza del tutto simile è esercitata dal valore del rapporto tra i reagenti, nel caso si tratti di una policondensazione tra due tipi di monomero. In effetti, se il rapporto tra le concentrazioni iniziali delle specie bifunzionali reagenti è definito con la relazione:

$$(38, IV) \quad u = C_A/C_B,$$

il grado medio numerale di polimerizzazione espresso in funzione del grado di avanzamento p è ancora fornito dalla relazione (36, IV). In questo caso, p è definito rispetto ai gruppi funzionali presenti in difetto. Ne consegue che per ottenere gradi di polimerizzazione molto elevati nelle reazioni di policondensazione, non è sufficiente raggiungere gradi di conversione molto alti rispetto ad uno dei reagenti e operare in assenza di composti monofunzionali, ma è anche necessario operare con un rapporto rigorosamente stechiometrico tra i reagenti bifunzionali di partenza. Per questo motivo, ad esempio, la produzione del nylon 6.6 è preferibilmente effettuata a partire dal sale 6.6 (adipato di esametilendiammonio), che è facilmente cristallizzabile e quindi ottenibile allo stato puro.

Da quanto sopra, risulta anche che il grado di polimerizzazione dei polimeri di condensazione può essere controllato durante la polimerizzazione stessa, mediante aggiunta di molecole monofunzionali, o operando con opportuni rapporti tra le specie molecolari bifunzionali reagenti. Ad esempio, il nylon 6.6 è preparato polimerizzando il sale 6.6 in presenza di $0,5 \div 1\%$ di acido acetico, che ha anche la funzione di stabilizzante del peso molecolare del polimero.

3.5. *Distribuzione dei pesi molecolari dei polimeri lineari di condensazione in fase omogenea* — La distribuzione dei pesi molecolari dei polimeri lineari ottenuti in reazioni di policondensazione, condotte in fase omogenea, a partire da un monomero del tipo aAb , o da due monomeri utilizzati in rapporto stechiometrico, si può calcolare risolvendo il sistema di equazioni differenziali relative alla variazione di concentrazione di ciascuna specie molecolare presente nel sistema.

Le curve di distribuzione dei pesi molecolari dei polimeri ottenuti nei processi di condensazione si possono però calcolare più facilmente sulla base di considerazioni statistiche, in particolare se sono trascurabili le reazioni degradative viste nel paragrafo 3.1. Questo calcolo è stato proposto da FLORY [9].

Il parametro p , introdotto nel paragrafo precedente, rappresenta la quantità di gruppi funzionali reagiti dopo un certo tempo t , rispetto ai gruppi funzionali iniziali. Il parametro p rappresenta anche la probabilità che ciascun gruppo funzionale presente nel sistema di reazione ha avuto di reagire nell'intervallo di tempo $0, t$ in una delle reazioni principali [ad es. schemi (13 e 27, IV)]. La differenza $1-p$ rappresenta invece la probabilità che, nello stesso intervallo di tempo, ciascun gruppo funzionale ha avuto di non reagire.

La formazione di una molecola polimerica di grado di polimerizzazione x è conseguenza del verificarsi, nell'intervallo di tempo $0-t$, di una successione di $x-1$ eventi (reazioni di condensazione) ciascuno avente probabilità p , seguita da un evento di probabilità $1-p$. Quindi, la probabilità che nell'intervallo di tempo considerato si siano formate molecole polimeriche aventi grado di polimerizzazione x , è data dalla relazione:

$$(39, IV) \quad \beta_x = p^{x-1} (1-p).$$

Questa grandezza rappresenta la frazione di macromolecole di grado di polimerizzazione x presenti nel sistema, ossia:

$$(40, IV) \quad \beta_x = N_x / \sum_x N_x = N_x / N = p^{x-1} (1 - p);$$

ove: N_x = numero di molecole polimeriche di grado x ; $\sum_x N_x = N$ = numero complessivo di molecole presenti nel sistema.

La (39, IV) rappresenta quindi la funzione di distribuzione numerale dei gradi di polimerizzazione dei polimeri di policondensazione.

La funzione di distribuzione ponderale si calcola a partire dalle relazioni precedenti, tenendo presente che la frazione in peso della specie di grado di polimerizzazione x nel sistema è:

$$(41, IV) \quad w_x = x N_x M_0 / \sum_x x N_x M_0 = x N_x / N_0;$$

ove: M_0 = peso molecolare dell'unità base; N_0 = numero complessivo di unità base introdotte e presenti nel sistema.

Ma, per definizione:

$$(42, IV) \quad N = N_0 (1 - p).$$

Combinando le (40, 41 e 42, IV) si ottiene:

$$(43, IV) \quad w_x = x p^{x-1} (1 - p)^2.$$

La funzione di distribuzione ponderale integrale (vedi par. 2.3.) si ottiene per integrazione della (43, IV); si trova:

$$(44, IV) \quad I_x = 1 - [1 + (1 - p)x] p^x.$$

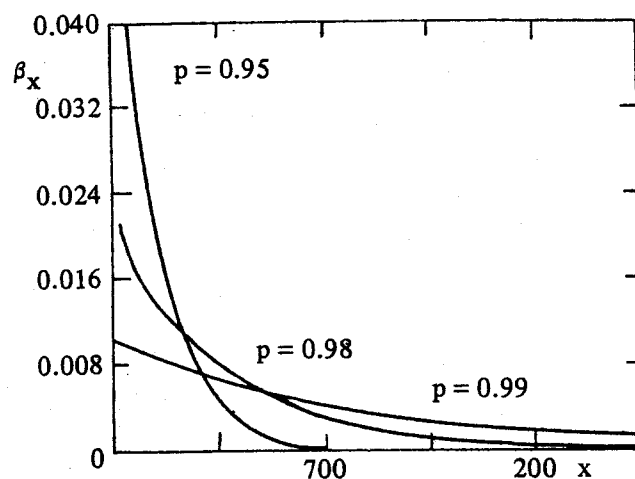


Fig. 7, IV) - Curve di distribuzione numerale di pesi molecolari per diversi valori del grado di conversione p , calcolati secondo l'equazione (41, IV) (FLORY-SCHULZ).

Funzioni di distribuzione dei pesi molecolari uguali alle precedenti sono state dedotte anche da SCHULZ [48].

Da queste relazioni, si nota che, in assenza di reazioni secondarie, la distribuzione dei pesi molecolari dei polimeri lineari di condensazione dipende solo dal grado di avanzamento della reazione — come d'altra parte il grado medio di polimerizzazione — ed è indipendente dalle altre variabili del sistema, come ad esempio la temperatura.

Alcune curve di distribuzione calcolate secondo le equazioni di FLORY-SCHULZ, sono riportate nelle figure (7 e 8, IV).

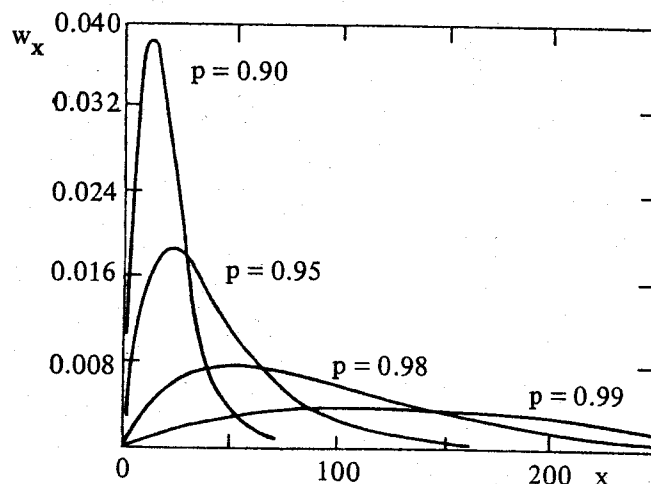


Fig. (8, IV) - Curve di distribuzione ponderale di pesi molecolari per diversi valori del grado di conversione p , calcolati secondo l'equazione (45, IV) (FLORY-SCHULZ).

Dalla relazione (43, IV) è possibile calcolare il grado di polimerizzazione medio ponderale del polimero, tenuta presente la sua definizione:

$$(45, IV) \quad \bar{x}_w = (\sum_x x^2 N_x) / (\sum_x x N_x) = \sum_x x w_x = \sum_x x^2 p^{x-1} (1-p)^2.$$

Si trova:

$$(46, IV) \quad \bar{x}_w = (1+p)/(1-p)$$

Secondo l'impostazione di FLORY, l'indice di polidispersità [vedi eq. (10, IV)] dei polimeri lineari policondensati assume il valore:

$$(47, IV) \quad r = \bar{x}_w / \bar{x}_n = 1 + p.$$

Poichè in generale il grado di avanzamento che si raggiunge nelle reazioni di policondensazione è prossimo all'unità, risulta $r \cong 2$.

La distribuzione dei pesi molecolari rappresentata dalle equazioni (39, IV) e successive, e alla quale corrisponde un indice di polidispersità vicino a 2, è

detta *distribuzione più probabile*. Tale distribuzione si ritrova per altri polimeri sintetici (vedi par. 7) ed è quella alla quale tende una miscela di polimeri interessata da reazioni di interscambio come le (15-18, IV) [9]; è anche quella che si otterrebbe degradando un polimero costituito da molecole di lunghezza praticamente infinita, supposte verificate talune ipotesi [9].

Le relazioni riportate in questo paragrafo sono valide per polimeri ottenuti a partire da un monomero del tipo aAb e da una miscela rigorosamente stechiometrica di monomeri aAa e bBb . Per rapporti diversi dello stechiometrico, il calcolo risulta più complesso. Per esempio, tenuta presente la definizione del parametro u (eq. 38, IV) si trova, per $p = 1$ [9]:

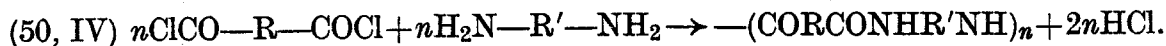
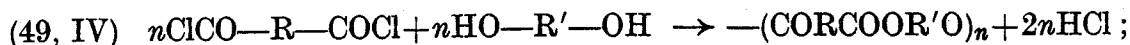
$$(48, IV) \quad w_x = x u^{(x-1)/2} (1 - u)^2 / (1 + u).$$

Le equazioni fin qui riportate sono state dedotte trascurando le reazioni secondarie di degradazione e di interscambio (vedi eq. 15-18, IV). Si può facilmente constatare che le reazioni di interscambio tra catene polimeriche non hanno nessuna influenza sul valore del grado di polimerizzazione medio numerale, poiché queste reazioni non danno luogo a variazione del numero di macromolecole presenti nel sistema. È stato dimostrato [9, 49] che queste reazioni non modificano neppure la distribuzione dei pesi molecolari, che rimane del tipo più probabile, rappresentabile cioè con l'equazione di FLORY-SCHULZ [eq. (41, IV)]. Il parametro p che figura in questa equazione rappresenta quindi la probabilità che ciascun gruppo funzionale ha avuto di reagire, indipendentemente dal tipo di reazione alla quale può aver partecipato.

Diversi autori [15] hanno trovato dati sperimentali in buon accordo con la teoria di FLORY-SCHULZ, sia per poliammidi (ad es. nylon 6.6, nylon 6.10) che per poliesteri (ad es. polietilentereftalato). In tutti questi casi l'indice di dispersità x_w/x_n è poco diverso dal valore limite teorico 2.

Altri autori [14, 29] hanno ottenuto curve sperimentali di distribuzione dei pesi molecolari, sia di poliammidi che di poliesteri, molto più ristrette (corrispondenti anche a valori di x_w/x_n poco diversi dall'unità) di quelle prevedibili dalle equazioni di FLORY-SCHULZ. Questi ultimi dati sono stati però criticati [15].

3.6. Policondensazione interfacciale — I polimeri lineari di condensazione sopra citati possono essere preparati anche a partire dai cloruri degli acidi corrispondenti. Per esempio, per la preparazione dei poliesteri e delle poliammidi si possono sfruttare, rispettivamente, le seguenti:



Le costanti di velocità di queste reazioni sono notevolmente superiori a quelle che si hanno con i corrispondenti diacidi o diesteri; ciò consente di con-

durre la reazione di policondensazione a temperatura relativamente bassa, evitando altresì l'impiego di catalizzatori.

In questi casi la polimerizzazione è condotta con la tecnica della *policondensazione interfacciale* [19] (vedi fig. 9, IV), nella quale si opera in presenza di due solventi immiscibili, in ciascuno dei quali è disciolto uno dei reagenti. Ad esempio, le reazioni di poliammidazione si conducono a temperatura ambiente ponendo l'ammina nella soluzione acquosa e il cloruro dell'acido in una fase organica.

La reazione avviene all'interfaccia tra le due fasi; il polimero che precipita è allontanato in modo continuo come film o come filamento (vedi fig. 9, IV).

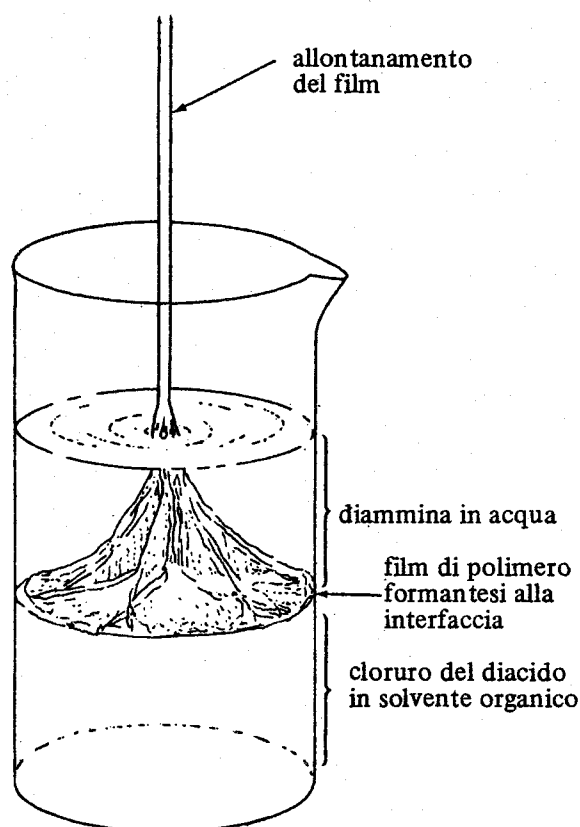


Fig. (9, IV) - Polimerizzazione interfacciale; allontanamento del film polimerico dall'interfaccia.

In questi processi la velocità di polimerizzazione è generalmente condizionata da fenomeni diffusivi. Si deve inoltre osservare che lo schema cinetico globale non può essere assimilato a quelli visti nei paragrafi precedenti, in quanto i monomeri reagiscono solamente con le catene polimeriche in accrescimento, che si trovano all'interfaccia. Ciò consente in particolare di ottenere pesi molecolari più elevati di quelli ottenibili nelle policondensazioni condotte in fase omogenea, anche per gradi di conversione relativamente bassi. Anche la distribuzione dei pesi molecolari è diversa da quella di FLODY-SCHULZ.

Nelle policondensazioni interfacciali non è necessario utilizzare reagenti molto puri, poichè alle basse temperature alle quali si opera le velocità delle reazioni secondarie sono alquanto ridotte. In questi processi, inoltre, non è richiesta una esatta stechiometria tra i monomeri disciolti nelle due fasi, a differenza di quanto visto per le reazioni condotte in fase omogenea.

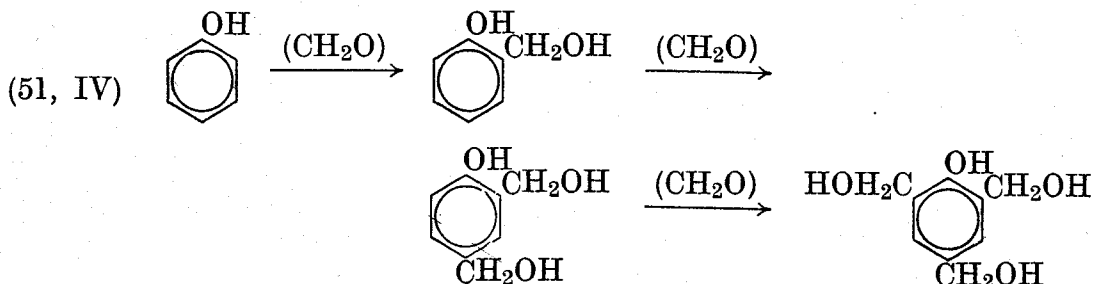
Malgrado questi vantaggi, la tecnica della polimerizzazione interfacciale ha scarse applicazioni industriali, a causa del costo relativamente elevato dei cloruri degli acidi e dei solventi.

3.7. *Policondensazione polifunzionale (a polimeri tridimensionali)* — Le reazioni di policondensazione interessate da almeno un monomero avente più di due gruppi funzionali danno luogo a polimeri ramificati o, più frequentemente, a polimeri tridimensionali reticolati.

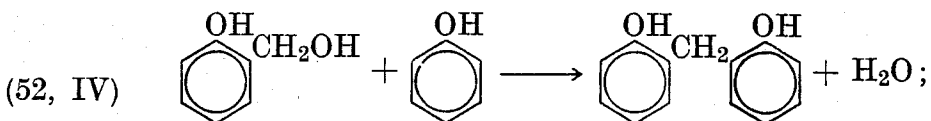
Alcuni esempi di questi polimeri, di interesse industriale, sono riportati nella tabella (1, IV).

Molte di queste reazioni sono condotte in presenza di catalizzatori, la cui natura condiziona talvolta il tipo di polimero ottenuto. Ad esempio, la reazione di policondensazione tra fenolo e formaldeide può essere catalizzata da acidi (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 ecc.), o da basi (NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_3 ecc.) [17, 30, 31].

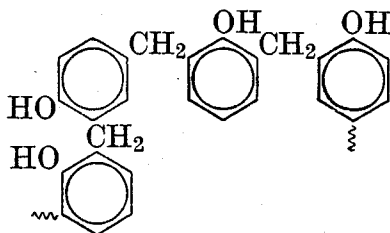
In ambiente neutro o alcalino si formano in un primo tempo i metiloli:



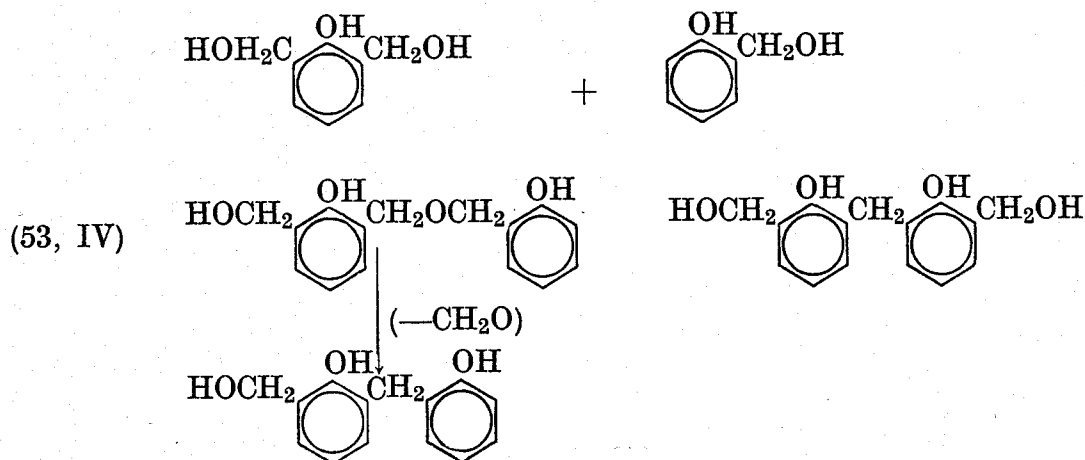
In ambiente acido e con rapporto molare formaldeide-fenolo inferiore ad uno, i metiloli condensano con il fenolo:



per dar luogo a polimeri solubili a struttura di tipo lineare (novolacche):



In ambiente acido, e con un eccesso di formaldeide, i metiloli possono condensare con formazione di ponti metilenici o eterei.



Questi prodotti (resoli) sono ancora solubili e fusibili. Durante la fase finale della preparazione dei fenoplasti, dopo la mescola con le cariche e i pigmenti, la policondensazione prosegue e si giunge ai prodotti insolubili e infusibili.

Per la trattazione della cinetica delle reazioni di policondensazione polifunzionali si rimanda alla letteratura specializzata [14, 19].

Particolare interesse riveste nel caso delle reazioni di policondensazione polifunzionali lo studio del fenomeno della gelazione. I polimeri tridimensionali sono generalmente insolubili, anche per gradi di polimerizzazione medi numerali relativamente bassi. Al procedere delle reazioni di policondensazione polifunzionali, si osserva un progressivo aumento della viscosità del mezzo, che tende bruscamente a raggiungere valori altissimi, con relativa separazione di un gelo insolubile di polimero. Questo fenomeno prende il nome di gelazione. La gelazione si raggiunge in corrispondenza di un valore critico del grado di reazione p , che non è necessariamente vicino all'unità. Ad esempio, nelle reazioni di policondensazione della glicerina con acidi bicarbossilici si è trovato che il punto di gelo è raggiunto per $p = 0,765$ [9].

In corrispondenza del punto di gelo il grado medio ponderale di polimerizzazione tende all'infinito, mentre quello medio numerale assume un valore finito. Questo comportamento, che è caratteristico dei processi di policondensazione polifunzionali, indica che i polimeri ottenuti in tali processi hanno una distribuzione dei pesi molecolari alquanto dispersa.

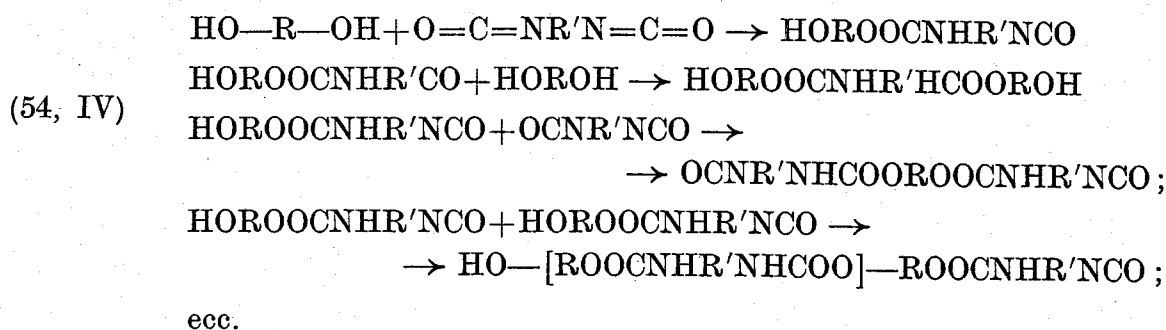
Il calcolo del punto in cui ha inizio la gelazione, nonché dei gradi medi di polimerizzazione numerale e ponderale e delle funzioni di distribuzione dei pesi molecolari dei polimeri di condensazione tridimensionali, è stato affrontato per alcuni casi, con l'introduzione di alcune ipotesi semplificative. Per la trattazione di questi diversi argomenti e i relativi esempi, si rimanda alla letteratura specializzata [9, 17, 50, 51].

4. Reazioni di poliaddizione a schema diramante

Tra gli esempi di reazioni di poliaddizione a schema diramante più interessanti dal punto di vista industriale, si può citare la reazione di formazione dei poliuretani. Questi polimeri, che sono caratterizzati dalla presenza del gruppo NCOO, sono preparati per reazione tra un glicol e un diisocianato. Nella pratica industriale sono molto utilizzati i toluendiisocianati e i polieteri, o i poliesteri, con gruppi terminali alcoolici (vedi tabella (1, IV)). I poliuretani sono ancora comunemente definiti di condensazione, anche se nella reazione tra il glicol e il diisocianato non vi è formazione di molecole di condensazione, accanto alle molecole polimeriche.

Lo schema formale di queste reazioni è del tutto simile a quello visto (29, IV) per le reazioni di policondensazione tra due monomeri del tipo aAa e bBb , con la sola differenza che, nel caso ora considerato, non vi è condensazione di molecole di basso peso molecolare.

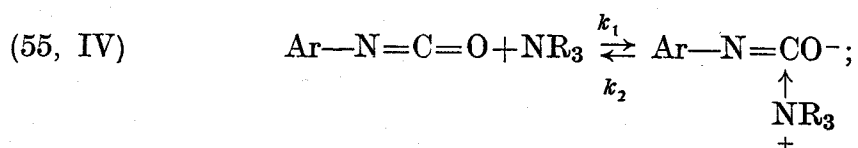
Per il processo di formazione di poliisocianati lineari si ha:

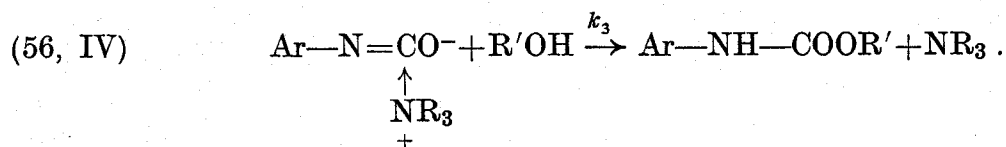


Queste reazioni sono catalizzate sia da acidi che da basi [40]. In passato si operava in assenza di solvente, con reagenti e prodotti allo stato fuso, e quindi a temperatura relativamente elevate (ad es. > 200 °C). Maggiore interesse presentano i processi condotti in soluzione, ad esempio in dimetilsolfossido nei quali si può operare a temperature inferiori (ad es. $100 \div 110$ °C). La trattazione dello studio cinetico delle reazioni di formazione dei poliuretani lineari e del calcolo della distribuzione dei pesi molecolari e dei gradi di polimerizzazione medi può essere impostata in modo analogo a quanto visto per le reazioni di policondensazione lineari, illustrate nel paragrafo 3, data l'analogia degli schemi tra i due tipi di reazione.

Sono stati effettuati diversi studi sulle reazioni tra isocianati e alcoli [17, 40, 41, 51]. Diversi autori trovano velocità di second'ordine.

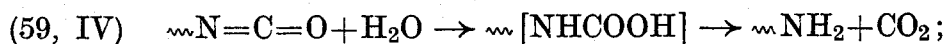
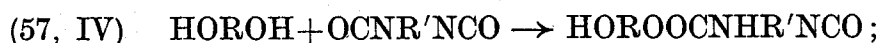
Per le reazioni condotte in presenza di catalizzatori basici (ad es. un'ammina: NR_3) è stato proposto il seguente meccanismo [40]:



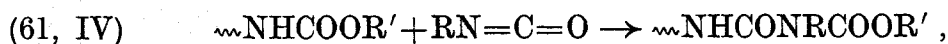


Diversi esempi sul comportamento cinetico di reazioni che interessano la preparazione dei poliuretani sono riportati nella letteratura specializzata [40-42, 52].

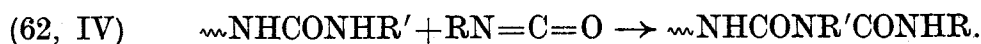
Lo studio della cinetica delle reazioni di formazione dei poliuretani espansi — che sono prodotti tridimensionali — a partire da diisocianati, polieteri (o poliesteri) e acqua, presenta maggiori difficoltà. In questo caso infatti, il processo globale consta di diverse reazioni, alcune delle quali possono essere così schematizzate:



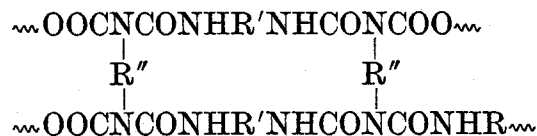
La CO_2 che si libera nella (59, IV) rigonfia la massa polimerica, che assume così l'aspetto espanso. I gruppi uretanici possono reagire con un eccesso di isocianato:



oppure con i gruppi ureici sostituiti:



Queste reazioni, ed altre, danno luogo alla formazione di reticolazioni, del tipo:



5. Reazioni di poliaddizione a schema lineare a stadi successivi

5.1. *Generalità* — Vengono definite reazioni di poliaddizione a schema lineare [13] le polimerizzazioni di monomeri il cui gruppo reattivo, che prende parte al processo di polimerizzazione, è bifunzionale, nel senso che dà luogo ad una unità monomerica bifunzionale (come il doppio legame dei monomeri vini-lici, o il legame reattivo dei monomeri ciclici — ad esempio il legame C—N del caprolattame, o uno dei legami C—O dell'ossido di etilene).

In queste reazioni, a differenza di quanto visto per le reazioni a schema diramante (vedi parr. 3.1. e 4.), la formazione delle catene polimeriche avviene solo per addizioni successive di unità monomeriche su catene polimeriche in accrescimento.

Le reazioni di poliaddizione a schema lineare si possono distinguere in reazioni a stadi successivi, delle quali ci occuperemo in questo paragrafo, e in reazioni a catena. Alcune differenze tra le reazioni a stadi successivi e le reazioni a catena (vedi par. 6) sono già state ricordate nel paragrafo 2.6. In particolare, si è visto che nelle reazioni di poliaddizione a stadi successivi le specie intermedie reattive (catene in accrescimento) sono relativamente stabili.

In generale, la velocità di queste reazioni è relativamente lenta, il grado di polimerizzazione dei polimeri ottenuti è modesto e cresce gradualmente durante la polimerizzazione; l'ottenimento di polimeri ad alto peso molecolare richiede tempi di reazione relativamente elevati; in molti casi, le singole specie molecolari polimeriche sono presenti in quantità separabili per ciascun grado di polimerizzazione, ad esempio specie AM_1 , AM_2 , AM_3 ecc. dello schema (63, IV e succ.). Queste caratteristiche sono simili a quelle viste per le reazioni di policondensazione.

Lo schema principale delle reazioni considerate in questo paragrafo può essere così rappresentato:



.....

ove A è una molecola sulla quale ha inizio la formazione della catena polimerica, M è il monomero che polimerizza.

Le costanti k_1 , k_2 , k_3 , ..., dei diversi stadi sono in generale tra loro poco diverse e tendono ad un valore asintotico all'aumentare della lunghezza della catena polimerica.

Oltre che dalle reazioni principali sopra riportate (63, IV e succ.), talune polimerizzazioni a schema lineare a stadi successivi possono essere interessate da altre reazioni che condizionano sia la velocità del processo globale sia la distribuzione dei pesi molecolari del polimero ottenuto. Questo è ad esempio il caso della polimerizzazione del caprolattame in presenza di acqua (vedi par. 5.2.).

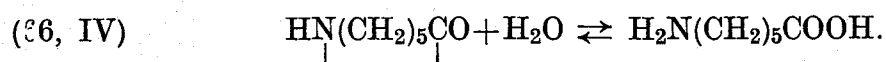
Diverse reazioni di polimerizzazione che rientrano in questa classe non sono interessate da uno stadio di terminazione delle catene polimeriche, a differenza di quanto si riscontra per molte reazioni a catena che vengono considerate in paragrafi successivi.

Possono polimerizzare mediante questi processi sia monomeri ciclici che monomeri lineari. Tra i casi di maggior interesse dal punto di vista industriale citeremo i seguenti:

1° *Esempio: Polimerizzazione del caprolattame iniziato da acqua, per la preparazione del nylon 6* (p. m. 20 ÷ 30.000)

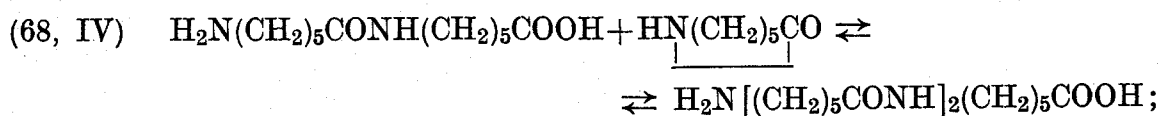
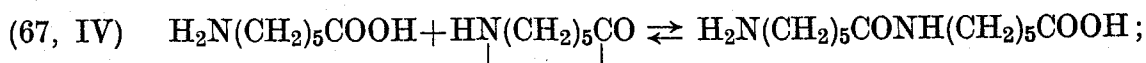
Questa reazione si conduce su scala industriale a 220 ÷ 250 °C in presenza di piccole quantità di acqua (ad es. 1% in peso). Il caprolattame anidro non polimerizza a 220 ÷ 250° [53].

In presenza di acqua, la prima reazione che interessa il processo è verosimilmente l'idrolisi del caprolattame, che dà luogo all'acido aminocaproico:



Il ΔH° di questa reazione è uguale a circa +2200 cal/mole [54].

La formazione del polimero può aver luogo per condensazioni successive di molecole di acido aminocaproico sulle macromolecole aminoacide, con eliminazione di acqua, che rientra in ciclo, e/o per addizione delle molecole di caprolattame sui gruppi reattivi dell'acido aminocaproico formatosi nella reazione (66, IV), e successivamente sui gruppi reattivi delle molecole polimeriche [12, 55, 56]:



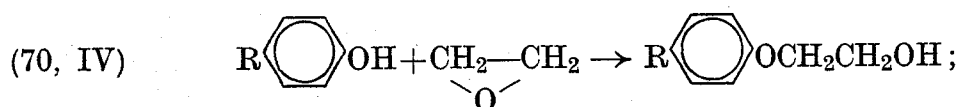
ecc.

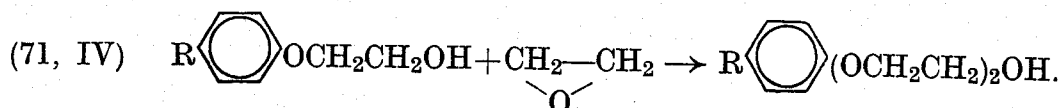
Il ΔH° di queste reazioni è uguale a -3500 ÷ -4000 cal/mole [12, 54, 56].

La reazione di polimerizzazione tende a portarsi ad un equilibrio che può essere rappresentato dall'equazione seguente:



2° *Esempio: Poliaddizione dell'ossido di etilene in presenza di alcoli* (alcoli aromatici nel caso dei processi industriali) per l'ottenimento di polimeri (p. m. 400 ÷ 1000) che trovano impiego nella preparazione di tensioattivi non ionici, o ionici, per solfonazione dei precedenti [57]:

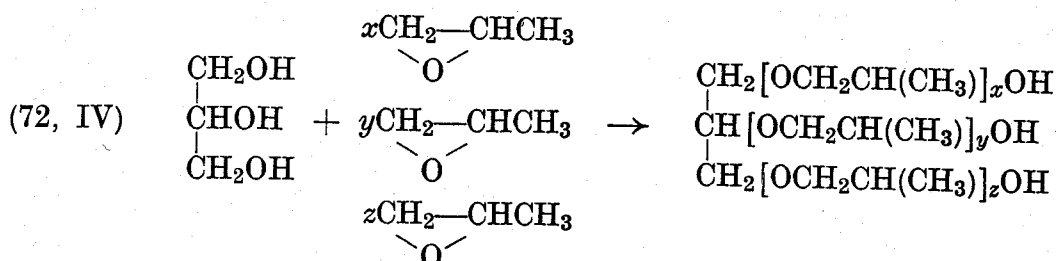




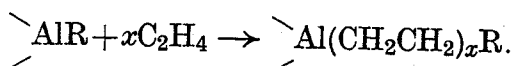
Il ΔH° delle reazioni successive alla (70, IV) è uguale a circa -1700 cal/mole.

L'ossido di etilene può essere polimerizzato anche in presenza di acidi e, anche in questo caso, secondo taluni autori [58], il meccanismo è ancora da ritenersi del tipo poliaddizione a stadi, anziché cationico a catena (vedi par. 6.).

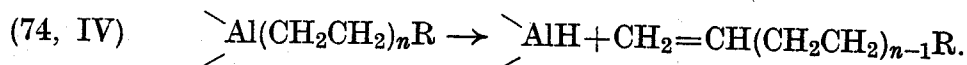
3° Esempio: Poliaddizione dell'ossido di propilene in presenza di glicerina per l'ottenimento di polimeri (p. m. 2500 ÷ 5000) che trovano impiego nella preparazione di poliuterani [57]:



4° Esempio: Poliaddizione dell'etilene ad oligomeri in presenza di alluminio trialchile (AlR_3 , ad esempio $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) [59]



A temperature superiori a 100 °C il prodotto di questa reazione può dar luogo ad α -olefine lineari, ad esempio attraverso la reazione:



La molecola $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{AlH} \\ \diagup \end{array}$ può aggiungere una molecola di C_2H_4 per ridare alluminio trialchile, sul quale possono addizionarsi altre molecole di etilene.

L'alluminio polimerile formatosi nella (73, IV) può anche essere ossidato con aria ad alluminio alcoolato, dal quale, mediante idrolisi, si ottengono alcoli primari lineari.

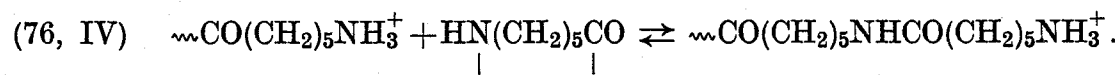
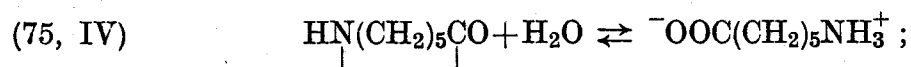
Alcuni dei polimeri sopra considerati, ad es. il nylon 6, ed anche i polimeri dell'ossido di etilene, prendono ancora il nome di polimeri di condensazione, anche se le reazioni considerate non sono delle policondensazioni.

I diversi monomeri di cui agli esempi sopra riportati possono essere polimerizzati anche con meccanismo a catena (vedi par. 6.), dando per lo più luogo a polimeri ad alto peso molecolare. Ad esempio, come è già stato ricordato, il

caprolattame può essere polimerizzato con meccanismo ionico a catena in ambiente anidro in presenza di basi forti [12]. Nella pratica industriale l'ossido di etilene è anche polimerizzato con meccanismo anionico a catena in presenza di basi forti (vedi par. 9) ed anche in presenza di acidi [57], e il polietilene ad alto peso molecolare è ottenuto con meccanismo radicalico a catena (vedi par. 7.), o con meccanismo anionico coordinato (vedi par. 10.).

5.2. *Cinetica. Esempi* — Nei processi di poliaddizione a stadi a schema lineare, non interessati da reazioni di equilibrio, la crescita delle catene polimeriche avviene praticamente, sin dall'inizio del processo di polimerizzazione, su tutti i gruppi funzionali, o molecole, che possono addizionare le molecole di monomero (per esempio gruppi —OH nella poliaddizione dell'ossido di etilene in presenza di alcoli, o molecole di AlR_3 nella oligomerizzazione dell'etilene); in questi casi, qualora il processo non sia interessato da altre reazioni oltre a quelle dello schema (63-65, IV), l'espressione della velocità di reazione sarà relativamente semplice. Nel caso della poliaddizione dell'etilene su $Al(C_2H_5)_3$ in benzene, a temperatura inferiore a 100 °C e a pressione di poche decine di atmosfere di etilene, la velocità di addizione dell'etilene è proporzionale alla concentrazione dell'etilene in fase liquida e a quella dell'alluminio alchile. L'energia di attivazione della reazione è uguale a circa 21000 cal/mole C_2H_4 [60].

Il comportamento cinetico della reazione di polimerizzazione del caprolattame in presenza di acqua è assai più complesso. In questo processo il polimero si forma attraverso più di una reazione (vedi eqq. 66-68, IV), e ciascuna di queste sembra procedere sia per via catalitica che non catalitica. Il meccanismo sarebbe interessato anche da reazioni ioniche, quali le seguenti [12]:



Poichè queste diverse reazioni sono interessate da equilibrio, l'espressione della velocità di reazione è somma di più termini [12, 55, 56]. Si è osservato che la reazione globale è del tipo autoaccelerante (autocatalitico) e che la velocità di reazione passa per un massimo, per un dato valore della conversione. L'effetto autocatalitico è stato attribuito all'azione catalitica dei gruppi —COOH (che si formano per idrolisi del caprolattame (vedi eq. 66, IV)) sulla reazione di poliaddizione delle molecole di caprolattame sui gruppi terminali —NH₂ delle catene polimeriche. Dopo la prima fase del processo, quest'ultima reazione catalizzata predomina sulle altre. In tali condizioni e se si trascura l'effetto della rea-

zione inversa, la velocità globale del processo è praticamente fornita dalla seguente relazione [61]:

$$(77, IV) \quad v = k C_M (C_{-NH_2}) (C_{-COOH}) = k C_M (C_{-COOH})^2;$$

ove: C_M = concentrazione del monomero; $C_{-NH_2} = C_{-COOH}$ = concentrazione dei gruppi funzionali $-NH_2$ e $-COOH$.

Il valore della costante di velocità che figura nella (75, IV) è stato valutato uguale a circa 30 e $77 \text{ kg}^2\text{h}^{-1}\text{moli}^{-2}$ per prove condotte rispettivamente a $221,5^\circ\text{C}$ e a $253,5^\circ\text{C}$, con un rapporto molare iniziale $x_{H_2O}/x_{CL} = 0,05$ (ove CL = caprolattame) [61]. I tempi di reazione necessari per l'ottenimento di alti polimeri sono dell'ordine delle ore.

5.3. *Gradi medi di polimerizzazione e distribuzione dei pesi molecolari* — I gradi medi di polimerizzazione e la distribuzione dei pesi molecolari di un polimero sintetico possono essere condizionati in misura notevole dal valore relativo delle costanti cinetiche dei singoli stadi del processo e dalla presenza di reazioni secondarie, anche se queste ultime hanno poca influenza sulla velocità globale del processo di polimerizzazione. Esempi al riguardo sono già stati visti in paragrafi precedenti. È quindi opportuno prendere in considerazione diversi casi.

a) *Reazioni a schema lineare senza terminazione e senza reazioni secondarie.*

Esempi

Nei casi in cui il processo di poliaddizione a stadi successivi non sia interessato da reazioni di terminazione delle catene polimeriche, o da altre reazioni secondarie (ad es. reazioni di equilibrio, di degradazione, di interscambio tra catene polimeriche, ecc.) in modo che lo schema globale della reazione sia quello indicato in (63-65, IV), l'impostazione dello studio cinetico, ed il calcolo della distribuzione dei pesi molecolari del polimero ottenuto, non presentano eccessive difficoltà.

Questi calcoli sono stati effettuati da diversi autori, sulla base di diverse ipotesi, in particolare per quanto riguarda i valori relativi dalle costanti di velocità che compaiono nelle (63-65, IV).

$$1^\circ \text{ caso: } k_1 = k_2 = k_x = k.$$

Per questo caso si trova [9], supposto che la velocità di ciascun stadio dello schema (63-65, IV), sia di primo ordine rispetto alla concentrazione dei reagenti:

$$(78, IV) \quad \beta_x = (\bar{x}_n - 1)^{(x-1)} \exp [-(\bar{x}_n - 1)/(x - 1)!],$$

ove: β_x = funzione di distribuzione numerale dei pesi molecolari del polimero; \bar{x}_n = grado medio numerale di polimerizzazione.

La (78, IV) è una funzione di POISSON.

La funzione di distribuzione ponderale è rappresentata dalla seguente relazione (ove si è posto: $m = \bar{x}_n - 1$) [9]:

$$(79, IV) \quad w_x = [m/(m+1)] x m^{(x-2)} \exp(-m)/(x-1)!$$

Da queste relazioni si può ricavare:

$$(80, IV) \quad r = \bar{x}_w/\bar{x}_n = 1 + m/(m+1)^2.$$

Le curve di distribuzione ponderale di questi polimeri sono molto ristrette. Il rapporto \bar{x}_w/\bar{x}_n tende ad 1 per $m \rightarrow \infty$.

Distribuzioni che seguono con buona approssimazione la legge di POISSON (eq. 73, IV) sono state riscontrate per gli oligomeri dell'etilene ottenuti secondo la reazione (73, IV) [59, 60] e per poliglicoli [62]. Anche per diversi tipi di polimeri dell'ossido di etilene è stato riscontrato un valore del rapporto x_w/x_n poco diverso dall'unità [63].

$$2^\circ \text{ Caso: } k_1 \neq k_2 = k_3 = k_x = k_p.$$

In generale, la costante di velocità del primo stadio dei processi di polimerizzazione il cui schema è rappresentato dalle (63-65, IV) è diversa da quella degli stadi successivi. I calcoli relativi a questo caso danno luogo a funzioni di distribuzione assai complesse [64], che non riteniamo opportuno riportare qui.

Anche in questo caso le curve di distribuzione ponderale sono molto ristrette, ed il rapporto $r = \bar{x}_w/\bar{x}_n$ è di poco superiore all'unità, per un ampio intervallo valori del rapporto k_1/k_p .

$$3^\circ \text{ Caso: } k_1 \neq k_2 \neq k_3 \neq k_n.$$

Questo caso, che è il più generale, è già stato considerato nel cap. III par. A.5.6.

Le equazioni riportate nel paragrafo sopra citato sono state ad esempio applicate allo studio della poliaddizione dell'ossido di etilene in presenza di alcool [65]. In questo caso è stato osservato che le costanti di velocità dei singoli stadi del processo di addizione non sono tra loro uguali, essendo, in generale, la costante relativa al primo stadio inferiore a quella degli stadi successivi.

b) Polimerizzazioni a schema lineare interessate da reazioni secondarie: polimerizzazione del caprolattame iniziata da acqua

È già stato osservato che la polimerizzazione del caprolattame iniziata da acqua è essenzialmente una poliaddizione catalizzata delle molecole di caprolattame sui gruppi terminali delle catene polimeriche.

Se il processo in esame fosse interessato solamente da questa reazione, la distribuzione dei pesi molecolari sarebbe rappresentata dalla funzione di POISSON (eq. 78, IV), o da una delle equazioni di cui al 2° e al 3° caso considerati nel paragrafo precedente, a seconda del valore relativo delle costanti di velocità dei singoli stadi del processo. In tal caso, la curva di distribuzione dei pesi molecolari del polimero sarebbe alquanto ristretta, e il rapporto \bar{x}_w/\bar{x}_n sarebbe poco diverso dall'unità. In pratica, la reazione di polimerizzazione del caprolattame iniziata da acqua è interessata da reazioni reversibili di interscambio tra le catene polimeriche (amminolisi, acidolisi, ammidolisi) (vedi eq. 19-21, IV).

Analogamente a quanto visto per i processi di policondensazione (vedi per. 3), queste reazioni, per un sistema in condizioni di equilibrio termodinamico, danno luogo ad un polimero la cui distribuzione dei pesi molecolari è del tipo più probabile, rappresentabile cioè dall'equazione di FLORY-SCHULZ (eq. 39, IV). In questo caso, per gradi di polimerizzazione sufficientemente elevati, il rapporto \bar{x}_w/\bar{x}_n è poco diverso da 2. In pratica, diversi autori hanno trovato distribuzioni molto prossime a quella più probabile (eq. 39, IV), [15], oppure, a seconda delle condizioni operative, intermedie tra i due casi limiti sopra considerati [15, 66]; altri [15] trovano curve di distribuzione più ristrette.

Il grado medio di polimerizzazione numerale \bar{x}_n del polimero si può facilmente calcolare, tenuto presente che la polimerizzazione del caprolattame, iniziata da acqua, porta ad uno stato di equilibrio; in effetti, nell'ipotesi che per ogni molecola di acqua reagita si abbia una molecola di polimero, risulta, all'equilibrio:

$$(81, IV) \quad \bar{x}_n = (N_{M,0} - N_{M,eq}) / (N_{H_2O,0} - N_{H_2O,eq});$$

ove: $N_{M,0}$ e $N_{H_2O,0}$ = moli di monomero e rispettivamente di acqua inizialmente presenti; $N_{M,eq}$ e $N_{H_2O,eq}$ = moli di monomero e rispettivamente di acqua presenti all'equilibrio.

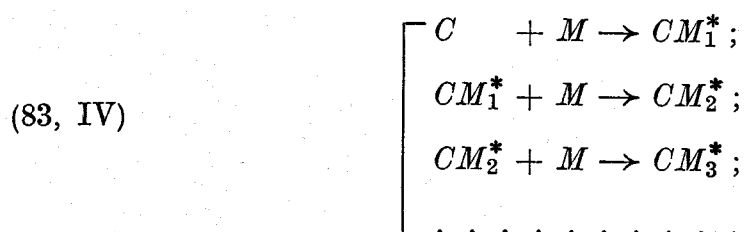
Le reazioni di interscambio tra macromolecole (eqq. 19-21, IV) considerate in un paragrafo precedente non hanno nessuna influenza sul valore del grado medio numerale del polimero; \bar{x}_n può quindi essere calcolato in prima approssimazione considerando le sole reazioni principali (67, IV e succ.), supposte all'equilibrio [54, 55]. Si trova

$$(82, IV) \quad \bar{x}_n = 1 / (1 - K_3 C_M);$$

ove K_3 è la costante di equilibrio delle reazioni (67, IV e succ.) (si suppone che le costanti di equilibrio di queste reazioni siano uguali tra di loro) e C_M è espresso in moli/kg. I dati sperimentali sono in buon accordo con i dati calcolati, solo per concentrazioni sufficientemente basse di H_2O ($\sim < 1$ mole H_2O /kg di soluzione).

6. Caratteristiche delle reazioni di poliaddizione a catena

6.1. *Generalità.* — Lo schema generale delle reazioni di poliaddizione a catena, per quanto riguarda la crescita delle catene polimeriche, è quello già visto nel paragrafo 5.1., e può essere così rappresentato:



ove C è un iniziatore, o un catalizzatore, oppure lo stesso monomero, e M è il monomero.

Come è già stato osservato nel paragrafo 2.6., nei processi di polimerizzazione a catena, a differenza di quanto visto per le polimerizzazioni a stadi successivi, le catene polimeriche in accrescimento sono delle specie intermedie molto reattive (ad esempio radicali o ioni). Queste polimerizzazioni possono essere classificate a seconda della natura dell'estremità reattiva della macromolecola in accrescimento. Ad esempio, nel caso di monomeri con doppi legami etilenici, si possono avere i seguenti tipi di polimerizzazioni a catena:

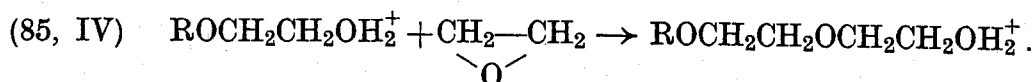
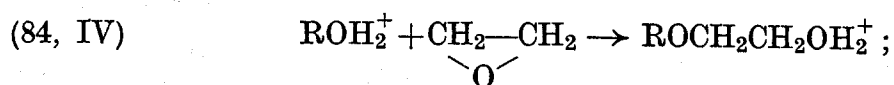


Nelle polimerizzazioni ioniche, all'estremità reattiva della macromolecola in accrescimento è generalmente affacciato un contro-ione.

Oltre ai casi sopra riportati, si conoscono altre reazioni di polimerizzazione ritenute a catena, come ad esempio le polimerizzazioni anionica coordinata e cationica coordinata, nelle quali l'estremità reattiva della catena sulla quale si aggiungono le unità monomeriche non è uno ione vero e proprio, ma in generale un legame polarizzato.

Si deve osservare che l'appartenenza di talune reazioni di polimerizzazioni alle poliaddizioni a stadi successivi, piuttosto che alle poliaddizioni a catena, non è sempre chiara. Ad esempio la poliaddizione dell'etilene sui legami polarizzati $\left(\text{Al}^{\delta+} - \text{C}^{\delta-} \right)$ dell'alluminio alchile, vista in un paragrafo precedente, è ritenuta a stadi, mentre la poliaddizione del butadiene sui legami polarizzati $\left(\text{Li}^{\delta+} - \text{C}^{\delta-} \right)$ del litio alchile è generalmente ritenuta a catena. Un altro esem-

pio riguarda la polimerizzazione dell'ossido di etilene in presenza di un alcool, catalizzata da acidi. Questa reazione può essere rappresentata come un'addizione delle molecole di ossido di etilene su un alcool protonato [58]:

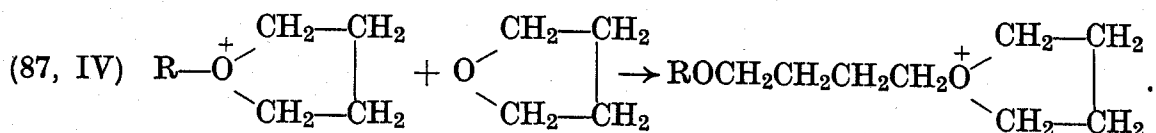


L'alcool protonato è però interessato dall'equilibrio di deprotonazione, che è molto rapido:



In questo tipo di polimerizzazione la carica positiva sulla quale si addizionano le unità monomeriche non è quindi sempre localizzata sulle catene polimeriche in accrescimento, ma è continuamente distrutta e riformata nell'equilibrio (86, IV). Per questo motivo, la reazione di polimerizzazione dell'ossido di etilene catalizzata da acidi, è ritenuta da taluni autori [58] una reazione di poliaddizione a stadi successivi (vedi par. 5), piuttosto che una reazione a catena di tipo cationico convenzionale, e ciò indipendentemente dal valore della velocità dello stadio di propagazione delle catene polimeriche.

Nel caso invece della polimerizzazione del tetraidrofurano, si ritiene che il meccanismo di propagazione possa essere rappresentato con l'equazione:



In questo caso, la carica positiva è sempre localizzata sull'atomo di ossigeno e la reazione è ritenuta cationica a catena, anche se la sua velocità non è molto diversa da quella relativa alla polimerizzazione dell'ossido di etilene.

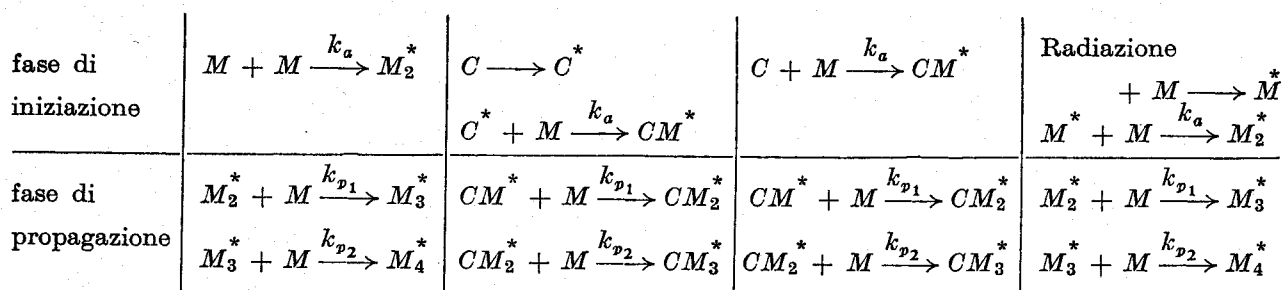
Da questi esempi si può osservare che queste classificazioni sono talvolta artificiali e che esse presuppongono la conoscenza di taluni aspetti del meccanismo di reazione, non sempre facilmente delucidabili.

In generale, nei processi di polimerizzazione a catena ed in particolare in quelli caratterizzati da meccanismo radicalico, si formano rapidamente, sin dai primi istanti della reazione, catene polimeriche ad alto peso molecolare. In questi sistemi di polimerizzazione sono quindi presenti, ad ogni istante della reazione, catene polimeriche ad alto grado di polimerizzazione, accanto a molecole di monomero non reagito. Ciò differenzia notevolmente i processi di poliaddizione a catena dai processi di polimerizzazione a schema diramante prima visti ed anche

dai processi di poliaddizione a stadi successivi. Inoltre, nei processi di polimerizzazione a catena, la concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento in un dato istante è in generale notevolmente inferiore a quella relativa agli altri processi (policondensazioni e poliaddizioni a stadi successivi).

Lo schema globale delle reazioni di polimerizzazione a catena può essere suddiviso, a seconda dei casi, in due o più fasi (vedi cap. III). Nella prima fase (di iniziazione, o attivazione) si formano le specie reattive (ad esempio, radicali o ioni) sulle quali si addizioneranno le unità monomeriche. A questa fase segue la fase di propagazione vera e propria delle catene polimeriche.

Alcuni schemi tipici di queste reazioni sono i seguenti:



ove M è il monomero e C un iniziatore; l'asterisco indica le specie intermedie reattive (ad es. radicale o ione).

In questi processi, la costante k_a della fase di iniziazione può essere, a seconda dei casi, inferiore o superiore alle k_p della fase di propagazione.

In generale, questi processi sono anche interessati da una *fase di terminazione di catena cinetica*, nella quale le specie intermedie reattive si disattivano (ad esempio per incontro di due macroradicali, nei processi in cui tali specie sono radicali — vedi par. 7.4). La fase di terminazione della catena cinetica dà anche luogo alla terminazione della crescita delle catene polimeriche. Oltre a queste fasi, i processi di polimerizzazione a catena possono essere interessati anche da *processi di trasferimento di catena cinetica* durante i quali vi è terminazione delle catene polimeriche, ma non della catena cinetica di reazione (vedi ad es. par. 7.5).

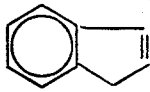

Ai processi di polimerizzazione a catena sono particolarmente interessati i monomeri vinilici ($CH_2=CHX$), i monomeri diolefinici, ed altri monomeri comunque contenenti almeno un legame insaturo $C=C$, $C=O$, ecc. Anche diversi monomeri ciclici possono polimerizzare con processi a catena.

L'attitudine dei monomeri insaturi contenenti un legame $C=C$ a polimerizzare con un dato meccanismo: radicalico, di tipo cationico, o di tipo ionico, è legata alla polarità del doppio legame stesso. In generale, i monomeri che hanno un sostituente elettrondonatore legato ad un atomo di carbonio del doppio legame, e che pertanto possono dare luogo ad unità monomeriche — e quindi a catene polimeriche in accrescimento — contenenti un carbocatione relativamente stabile, tenderanno a polimerizzare con meccanismo di tipo cationico. I mono-

meri insaturi con un sostituyente elettronaccettore adiacente al doppio legame tenderanno invece a polimerizzare con meccanismo di tipo anionico.

Nella tabella (3, IV) alcuni monomeri sono classificati — in modo indicativo — in base alla loro attitudine a polimerizzare con i diversi tipi di meccanismo sopra citati.

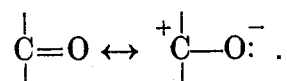
Tabella (3, IV) - *Classificazione di alcuni monomeri etilenici sostituiti, in base alla loro attitudine a polimerizzare con diversi meccanismi a catena [67, 68]*

Meccanismo di tipo cationico	Meccanismo di tipo radicalico	Meccanismo di tipo anionico
$\text{CH}_2=\overset{\text{X}}{\text{C}}$	$\text{CH}_2=\overset{\text{X}}{\text{C}}$	$\text{CH}_2=\overset{\text{X}}{\text{C}}$
$\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCH}_3 \\ \text{CH}_2=\text{CHOR} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCH}_3 \\ \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$  	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CHCl} \\ \text{CH}_2=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CF}_2 \\ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{array} \\ \text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2 \\ \text{CH}_2=\text{CCN} \\ \quad \\ \quad \text{COOR} \\ \text{CH}_2=\text{CHNO}_2 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CHCN} \\ \text{CH}_2=\text{CCOOR} \\ \quad \\ \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CHCOOR} \\ \text{CH}_2=\text{CCN} \\ \quad \\ \quad \text{CH}_3 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2=\text{CH} \\ \quad \\ \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3=\text{CHCOCH}_3 \\ \text{CH}_2=\text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \quad \text{CH}_3 \end{array}$

Si può notare che taluni monomeri possono polimerizzare con più di un meccanismo. Lo stirene è un esempio tipico di monomero che dà luogo ad alti polimeri con meccanismi di diverso tipo (radicalico, cationico e anionico). L'isobutene omopolimerizza con meccanismo cationico, ma può copolimerizzare con meccanismo radicalico, ad esempio con l'acrilonitrile. Il tipo di meccanismo di polimerizzazione non dipende quindi solo dalla natura intrinseca del monomero,

ma anche dalle condizioni operative (natura del mezzo di polimerizzazione: solvente, iniziatore, catalizzatore, natura di altri monomeri eventualmente presenti, oltre, in taluni casi, dalla temperatura e dalla pressione).

I monomeri carbonilici, come per esempio le aldeidi, polimerizzano con meccanismo ionico (cationico o anionico), a causa del tipo di polarizzazione che interessa il gruppo carbonilico:



I polimeri di un dato monomero ottenuti con tipi diversi di meccanismo non sono sempre dello stesso tipo. Ad esempio, il propilene può polimerizzare con meccanismo cationico fornendo oligomeri liquidi o polimeri amorfi; la polimerizzazione anionica coordinata stereospecifica di questo monomero (vedi par. 10) dà invece luogo ad alti polimeri solidi cristallini (polipropilene isotattico). La polimerizzazione radicalica del propilene è ancora solo una curiosità scientifica: avviene ad altissima pressione (alcune migliaia di atmosfere) e non dà luogo a polimeri di interesse pratico [69]. Il butadiene è polimerizzato, o copolimerizzato, su scala industriale per la preparazione di elastomeri sintetici, con meccanismo radicalico (gomme stirene-butadiene: gomme SB o GRS), con meccanismo anionico (primo tipo di gomma stirene-butadiene oggi sostituita dalle gomme SB), e con meccanismo anionico coordinato (gomme a base di polibutadiene 1,4 *cis*).

6.2. Aspetti termodinamici delle reazioni di poliaddizione

Entalpia di polimerizzazione — Le reazioni di poliaddizione sono generalmente esotermiche. Alcuni valori di entalpie di polimerizzazione sono stati riportati in paragrafi precedenti, altri sono indicati nella tabella (4, IV).

Tabella (4, IV) - *Entalpie di polimerizzazione di alcuni monomeri (*)* [70]

Monomero	kcal/mol	Monomero	kcal/mol
etilene	—22,7	cloruro di vinilidene	—18
propilene	—20,5	metacrilato di metile	—13,5
stirene	—16,7	isobutene	—12,3
acetato di vinile	—21,0	isoprene	—17,8
acrilonitrile	—18,4	butadiene	—17,6

(*) I dati riportati si riferiscono al monomero allo stato liquido e al polimero allo stato solido amorfo o leggermente cristallino.

L'entalpia del processo globale di formazione di un polimero dipenderà, a priori, dal tipo e dallo stato del polimero ottenuto (ad esempio, polimero stereoregolare, atattico, liquido, solido, amorfo, cristallino, ecc.). Va ricordato, in

particolare, che l'entalpia di cristallizzazione dei polimeri cristallizzabili può assumere valori di alcune migliaia di calorie. L'entalpia di una reazione di addizione testa-testa sarà, a priori, diversa da quella relativa ad una addizione testa-coda, a causa di differenze tra i rispettivi fenomeni di interazione sterica o elettronica. Lo stesso dicasi per un'addizione di tipo isotattico o sindiotattico rispetto ad un'addizione di tipo atattico. Le differenze di entalpia relative a questi ultimi fenomeni non assumono in generale valori elevati [71] ma, in taluni casi, sono sufficienti a favorire un tipo di concatenamento tra le unità monomeriche piuttosto che un altro. Ad esempio, il poliisobutene e il cloruro di vinile sono polimeri testa-coda anche a causa di questi fenomeni. Per le stesse ragioni il cloruro di vinile, anche se polimerizzato con meccanismo radicalico, ha un concatenamento oltre che testa-coda, anche parzialmente di tipo sindiotattico [72]. In generale però, l'ottenimento di polimeri stereoregolari, come il polipropilene isotattico, il polibutadiene 1,4 *cis*, ecc., è strettamente connesso a fenomeni catalitici, ed è possibile solo con l'impiego di catalizzatori stereospecifici.

Da quanto sopra si può concludere che l'entalpia di polimerizzazione di un dato monomero sarà praticamente indipendente dal meccanismo di reazione, purchè non si tenga conto dell'entalpia di un eventuale cristallizzazione del polimero.

Equilibri nelle reazioni di polimerizzazione — temperatura di depolimerizzazione — La variazione di entropia dei processi di polimerizzazione assume valori negativi; poichè le entalpie di polimerizzazione sono anch'esse negative, ne consegue che queste reazioni possono essere interessate da equilibri. Questo è ad esempio il caso della maggior parte delle reazioni di policondensazione viste in un paragrafo precedente. Anche talune reazioni di poliaddizione, come ad esempio la polimerizzazione del caprolattame, o la polimerizzazione della formaldeide [36, 73] possono essere interessate da un equilibrio, alla temperatura alla quale si conduce la polimerizzazione, del tipo:



ove: X = gruppo terminale; M = monomero.

La temperatura alla quale le catene polimeriche in accrescimento (sotto forma di macroradicali) sono all'equilibrio con il monomero ad una pressione parziale di 1 atm, prende il nome di temperatura di depolimerizzazione (*ceiling temperature* in inglese). Al di sopra di questa temperatura la reazione di depolimerizzazione è termodinamicamente favorita rispetto alla reazione di polimerizzazione. Per i polimeri di monomeri di tipo etilenico (o vinilico) questa temperatura è relativamente elevata, ad esempio uguale a circa 300 °C per il polistirene. Per la poliformaldeide si hanno valori inferiori: circa 120° [7,74]. A causa di tale fenomeno i polimeri della formaldeide si depolimerizzano facilmente e per poter essere utilizzati devono essere stabilizzati [36, 73].

7. Polimerizzazioni radicaliche

7.1. *Generalità* — Numerosi polimeri e copolimeri di importanza industriale sono preparati mediante reazioni di polimerizzazione caratterizzate da meccanismo radicalico (vedi tab. 5, IV).

Tabella (5, IV) - *Esempi di polimeri e copolimeri di importanza industriale preparati con polimerizzazione radicalica*

polivinilcloruro e copolimeri del cloruro di vinile	polivinilacetato
polietilene bassa densità	politetrafluoroetilene
polistirene e copolimeri dello stirene	copolimeri butadiene-stirene
copolimeri dell'acrilonitrile	copolimeri butadiene-acrilonitrile
polimetilmetacrilato	policloroprene

Queste polimerizzazioni sono esempi tipici di reazioni a catena, le cui caratteristiche sono state riportate nel paragrafo 6 e nel cap. III par. A.7.

Analogamente a quanto visto per altre reazioni a catena radicaliche, il meccanismo cinetico delle polimerizzazioni radicaliche si può dividere in tre fasi essenziali:

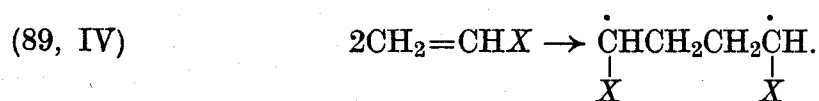
- fase di attivazione o iniziazione;
- fase di propagazione;
- fase di terminazione.

Nella maggior parte dei casi, il processo globale di polimerizzazione è anche interessato da reazioni di trasferimento di catena.

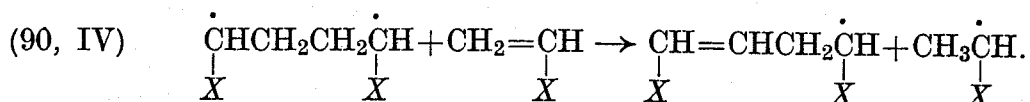
7.2. *Attivazione e iniziatori. Esempi* — Nella fase di iniziazione — o attivazione — dei processi di polimerizzazione radicalica, si formano dei radicali sui quali inizia la crescita delle catene polimeriche.

L'attivazione delle polimerizzazioni radicaliche può avvenire in diversi modi:

— *per via termica*: questo tipo di iniziazione è stato ad esempio riscontrato a 100 ÷ 150 °C per lo stirene e per il metilmetacrilato. In questi casi il meccanismo di formazione dei radicali non è stato del tutto delucidato [7]: potrebbe essere interessato da una reazione del tipo:



Si ritiene che questi diradicali evolvano rapidamente a monoradicali, ad esempio mediante reazione con una molecola di monomero secondo lo schema seguente:



Questo tipo di iniziazione interessa taluni processi industriali per la preparazione di polimeri (ad es. polimerizzazione in massa dello stirene).

— *con iniziatori. Esempi:* gli iniziatori delle polimerizzazioni radicaliche sono sostanze che decomponendosi forniscono radicali, ad esempio attraverso la scissione omolitica di un legame:



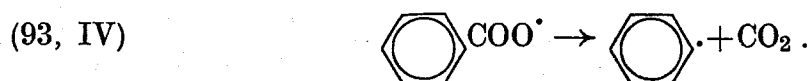
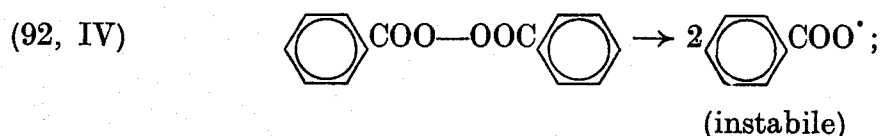
Tabella (6, IV) - *Esempi di iniziatori di tipo perossidico di interesse industriale per polimerizzazioni radicaliche [44]*

Nome (formula)	Condizioni usuali di impiego	
	Solvente	T (°C)
perossido di benzoile $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	organico	80 ÷ 100
perossido di acetile $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{C}-\text{CH}_3$	organico	70 ÷ 90
bis(<i>p</i> -bromobenzoil)perossido $\text{BrC}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$	organico	60 ÷ 80
di- <i>tert</i> -butil perossido $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	organico	80 ÷ 100
<i>tert</i> -butil idroperossido $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$	acqua	60 ÷ 80
dicumil perossido $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OO}(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	organico	120 ÷ 140
idroperossido di cumene $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$	acqua	80 ÷ 100
bis(<i>p</i> -metossibenzoil)perossido $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{OCH}_3$	organico	60 ÷ 80

La velocità di decomposizione deve essere contenuta entro certi limiti, da un lato per non avere una velocità di produzione dei radicali troppo lenta che darebbe luogo a velocità di polimerizzazione troppo basse e dall'altro anche per evitare l'impiego di sostanze troppo instabili. Poichè tale velocità di decomposizione è legata al valore dell'energia del legame che si scinde, ne consegue che

potranno essere vantaggiosamente utilizzate come iniziatori sostanze contenenti legami aventi energia sufficientemente bassa, contenuta entro certi limiti. È stato calcolato [75] che energie di 30 ÷ 35 kcal/legame sono valori soddisfacenti al riguardo. Dai dati riportati nella tab. (4, III) del vol. I (pag. 114) si osserva che i legami —O—O— soddisfano a questa condizione. Per questo motivo i composti perossidici sono largamente impiegati come iniziatori di polimerizzazioni radicaliche. Altri iniziatori interessanti sono i diazocomposti. Numerosi dati di velocità di decomposizione di queste sostanze sono riportati ad esempio da BAMFORD e coll. [5].

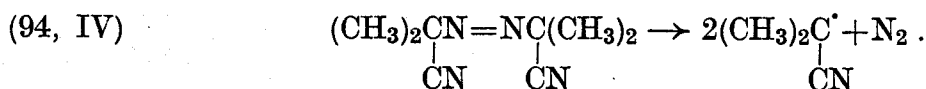
Come esempio riporteremo il caso del perossido di benzoile che si decompone a 50 ÷ 100° per via termica, secondo le reazioni:



Alcuni tipi di iniziatori di tipo perossidico sono riportati nella tabella (6, IV).

Questi iniziatori presentano interesse pratico perchè non sono molto costosi e possono essere impiegati, a seconda dei tipi, in un intervallo di temperatura relativamente ampio. Il loro carattere ossidante può però dar luogo a formazione di prodotti secondari e a fenomeni di corrosione. Questi inconvenienti non sono presentati dai diazocomposti.

Alcuni diazocomposti utilizzati come iniziatori in polimerizzazioni radicaliche, sono riportati nella tabella (7, IV). Queste sostanze si decompongono dando luogo a radicali e ad azoto. Ad esempio, nel caso dell'azo-bis-(isobutirronitrile) (AIBN):



La decomposizione dei composti perossidici e dei diazocomposti può essere provocata anche per via fotochimica.

La reazione di decomposizione di taluni iniziatori può essere interessata da equilibrio, come ad esempio nel caso del tetrafenilsuccinonitrile a 100 °C:

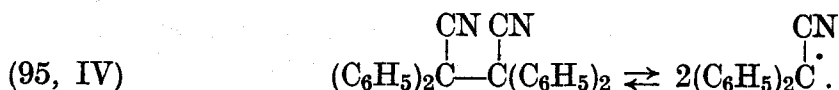


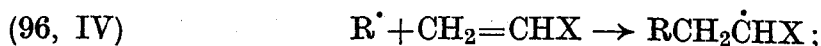
Tabella (7, IV) - Esempi di iniziatori diazocomposti per polimerizzazioni radicaliche [44].

Nome	Formula	T usuale d'impiego (°C)
2,2'-azo-bis(isobutirronitrile)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \\ \text{CN} \qquad \text{CN} \end{array}$	50 ÷ 70
2,2'-azo-bis(2-metilbutirronitrile)	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \qquad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \qquad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \\ \text{CN} \qquad \text{CN} \end{array}$	60 ÷ 80
2,2'-azo-bis(metilisobutirrato)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \\ \text{COOCH}_3 \qquad \text{COOCH}_3 \end{array}$	60 ÷ 80

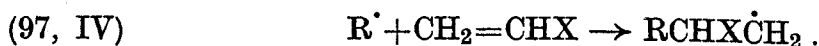
La ricombinazione dei due radicali provenienti dalla decomposizione di un iniziatore può anche essere provocata dall'*effetto gabbia* [7].

La stabilità dei radicali, e quindi la loro reattività e efficacia come iniziatori di polimerizzazione, dipende in larga misura dalla loro natura (vedi volume I cap. III); ne consegue che non tutti i radicali possono iniziare polimerizzazioni radicaliche. Ad esempio, i radicali primari sono meno stabili e più reattivi dei radicali secondari che sono a loro volta meno stabili dei radicali terziari; il radicale benzile $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2$ è meno reattivo del radicale fenile $\dot{\text{C}}_6\text{H}_5$ [7].

L'aggiunta della prima unità monomerica sui radicali iniziatori ($\text{R}\cdot$) formati nelle reazioni sopra riportate, è la vera reazione di inizio di catena; ed esempio con un monomero vinilico:



oppure:

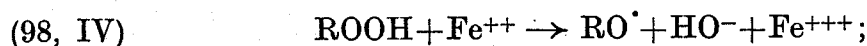


I radicali che iniziano la polimerizzazione si ritrovano, a fine polimerizzazione, chimicamente legati alle catene polimeriche. Gli iniziatori qui considerati non sono quindi dei catalizzatori nel vero senso del termine.

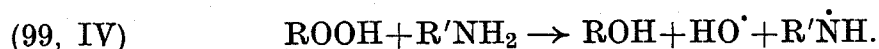
A causa di reazioni secondarie, non tutti i radicali formati per decomposizione dell'iniziatore danno luogo alla formazione di catene polimeriche. Si definisce *efficienza dell'iniziatore* il rapporto tra la quantità di radicali che si ritrovano nel polimero e la quantità di radicali provenienti dalle molecole di iniziatore decomposte. La maggior parte degli iniziatori utilizzati nelle reazioni di polimerizzazione di tipo vinilico ha un'efficienza compresa tra 0,6 e 1 [7].

La concentrazione di iniziatore presente nei processi industriali di polimerizzazione è generalmente molto piccola (ad esempio dell'ordine di $1 \cdot 10^{-2}\%$ in moli).

— *con sistemi redox. Esempi:* la decomposizione in radicali dei composti contenenti un legame perossidico (ad es. acqua ossigenata, idroperossidi) è accelerata dalla presenza di agenti riducenti come ad esempio gli ioni ferrosi o le ammine. Con un idroperossido la reazione di ossidoriduzione è del tipo:

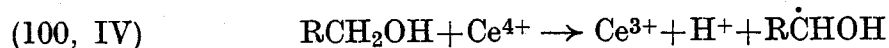


oppure:

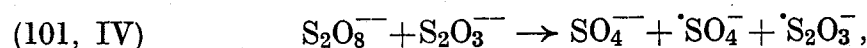


In presenza di monomero, i radicali RO^{\cdot} , HO^{\cdot} e $R'\dot{N}H$ possono iniziare la polimerizzazione.

Alcuni esempi di sistemi *redox* utilizzati in processi industriali sono riportati nella tabella (8, IV). Non tutti i sistemi *redox* impiegano composti perossidici. Per esempio, gli ioni Ce^{4+} o V^{5+} possono ossidare diversi composti organici, come nel caso seguente:



Nel caso dei sistemi a base di persolfato, lo ione persolforico $^{-}OSO_2OOSO_2O^{-}$, è ridotto dai tiosolfati secondo la reazione:



che può essere accompagnata dalla seguente:

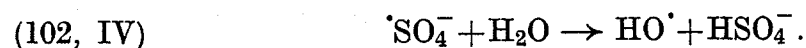
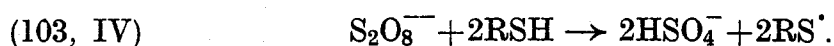


Tabella (8, IV) - Esempi di sistemi redox di interesse industriale per polimerizzazioni radicaliche in emulsione acquosa [5, 44, 76, 77]

Agente ossidante	Agente riducente	Monomero	T di impiego (°C)
persolfato di potassio (K ₂ S ₂ O ₈)	bisolfito di sodio (NaHSO ₃)	acrilonitrile	35
perossido di benzoile (C ₆ H ₅ C(O)OO(O)CC ₆ H ₅)	solfo ferroso d'ammonio ((NH ₄) ₂ SO ₄ · FeSO ₄ · 6H ₂ O)	acetato di vinile	40
acqua ossigenata (H ₂ O ₂)	solfo ferroso d'ammonio ((NH ₄) ₂ SO ₄ · FeSO ₄ · 6H ₂ O)	stirene	65
persolfato di potassio (K ₂ S ₂ O ₈)	<i>tert.</i> dodecilmercaptano (C ₁₂ H ₂₅ SH)	butadiene-stirene	50
acqua ossigenata (H ₂ O ₂)	<i>tert.</i> dodecilmercaptano (C ₁₂ H ₂₅ SH)	butadiene-acrilonitrile	50
p.mentan idroperossido (CH ₃ -C ₆ H ₁₀ -C(CH ₃) ₂ OOH)	solfo ferroso eptaidrato (FeSO ₄ · 7H ₂ O) + <i>tert.</i> dodecilmercaptano (C ₁₂ H ₂₅ SH) solfoformilato sodico diidrato della formaldeide (HOCH ₂ SO ₂ Na · 2H ₂ O)	butadiene-stirene	5

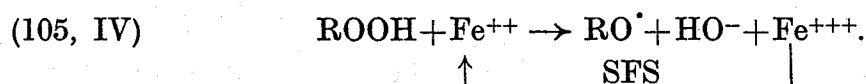
Nel caso della polimerizzazione (o copolimerizzazione) del butadiene, la reazione è molto lenta se si opera in assenza di mercaptani. In questo caso i radicali iniziatori si formano secondo la reazione:



Un altro sistema redox è il sistema bisolfito-sale ferrico nel quale il bisolfito è ossidato ad opera del sale ferroso:



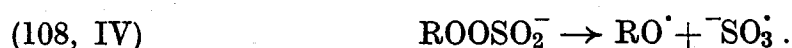
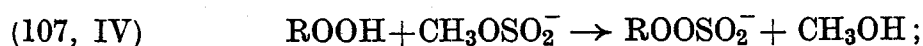
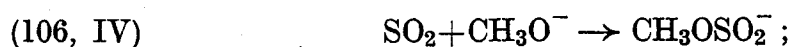
Uno dei sistemi *redox* più importanti per la copolimerizzazione butadiene-stirene, che si conduce in emulsione acquosa, è quello riportato in fondo alla tabella (8, IV). In questo sistema, il solfossilato sodico della formaldeide (SFS) (o Rongalite C) agisce da agente riducente e consente di operare con concentrazioni di sale di ferro notevolmente inferiori a quelle richieste in altri casi:



In questi sistemi si opera anche in presenza di agenti chelanti (Versene: sali sodici dell'acido etilendiamminatetracetico e della N,N (2-idrossietil)glicina), che hanno la funzione di mantenere il ferro in soluzione, nelle condizioni alcaline del sistema.

I sistemi *redox* sono generalmente impiegati per polimerizzazioni in emulsione o in sospensione in fase acquosa (vedi par. 7.). Una loro interessante peculiarità è connessa al fatto che in essi la decomposizione degli iniziatori è controllata. Inoltre, taluni sistemi *redox* consentono di produrre radicali — e quindi di condurre le reazioni di polimerizzazione — a temperature relativamente basse (ad esempio inferiori alla temperatura ambiente), per le quali sarebbero altrimenti necessari iniziatori molto instabili. Ciò presenta interesse in quanto le proprietà di un dato polimero dipendono il più delle volte anche dalla temperatura di polimerizzazione. Ad esempio, le « gomme fredde », ottenute per copolimerizzazione dello stirene con il butadiene a circa 5 °C con sistemi *redox*, hanno proprietà migliori delle stesse gomme stirene-butadiene ottenute a temperatura più elevata (ad es. 50 °C).

— con idroperossidi, SO₂ e un agente nucleofilo: l'aggiunta di SO₂ e di un agente nucleofilo (ad es. CH₃ONa) agli idroperossidi provoca la decomposizione di questi ultimi anche a bassa temperatura (ad es. —30 °C), producendo radicali che possono iniziare polimerizzazioni. Questo sistema è utilizzato in un particolare processo per l'ottenimento di un PVC di tipo sindiotattico [78]. Il meccanismo proposto per la formazione dei radicali iniziatori è il seguente:



La polimerizzazione inizia sul radicale $\text{}^-\text{SO}_3^{\cdot}$, mentre il radicale RO \cdot si decompone.

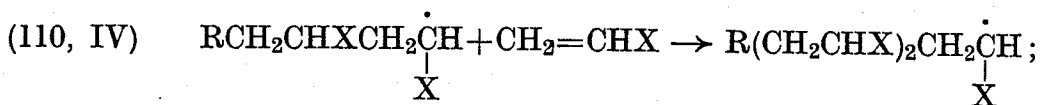
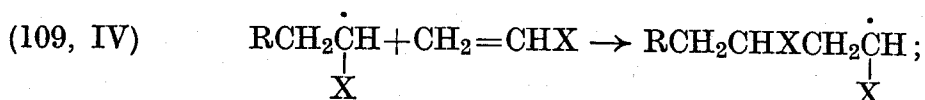
— *con ossigeno*: la polimerizzazione dell'etilene ad alta pressione (1000 ÷ 3000 atm.), e a 80 ÷ 300 °C (a seconda del tipo di iniziatore e della pressione: ad es. 190 ÷ 210 °C a 1500 atm con O₂ come iniziatore), che dà luogo al politene o polietilene ad alta pressione, o polietilene a bassa densità, può essere iniziata da piccole percentuali di ossigeno (ad es.: 0,01 ÷ 0,1% rispetto all'etilene) [79, 80]. In questi processi l'ossigeno reagisce con l'idrocarburo (si presume si formi un perossido di etilene), per dar luogo a radicali che iniziano la polimerizzazione.

In altri casi, come ad es. nella polimerizzazione del metacrilato di metile o del cloruro di vinile, l'ossigeno agisce da inibitore della polimerizzazione.

— *con altri metodi*: si conoscono altri tipi di iniziazione di polimerizzazioni radicaliche di taluni monomeri, come ad esempio l'attivazione fotochimica, con raggi UV, β o γ [51, 68, 81], per bombardamento con particelle quali elettroni o neutroni, o per via elettrochimica [7, 82].

Questi diversi metodi di iniziazione rivestono fino ad oggi — salvo pochi casi particolari — solo interesse scientifico.

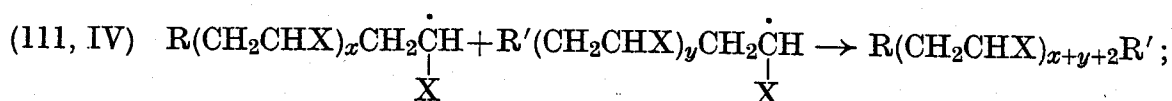
7.3. *Propagazione* — La propagazione delle catene polimeriche avviene per addizione successiva delle molecole di monomero sui radicali presenti all'estremità di ciascuna macromolecola in accrescimento; ad esempio, nella polimerizzazione testa-coda di un monomero vinilico CH₂=CHX:



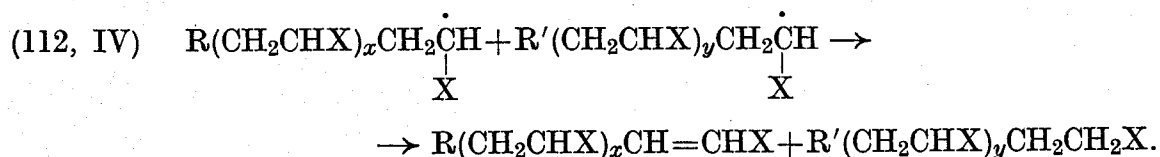
ecc.

In questa fase del processo vi è conservazione della quantità totale dei radicali presenti nel sistema.

7.4. *Terminazione o rottura delle catene cinetiche*. — La terminazione delle catene cinetiche, che dà anche luogo alla terminazione delle catene polimeriche, avviene per disattivazione dei radicali in accrescimento. Tale disattivazione può essere provocata da agenti estranei (inibitori), o per reazione tra i radicali presenti nel sistema. In quest'ultimo caso la terminazione può avvenire in due modi: per associazione bimolecolare di due catene in accrescimento (o di una catena con un radicale iniziatore); ad esempio per un polimero di tipo vinilico:

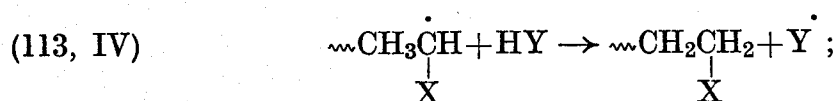


oppure per reazione di disproporzionamento, dovuta al trasferimento di un radicale idrogeno da una catena polimerica in accrescimento ad un'altra:

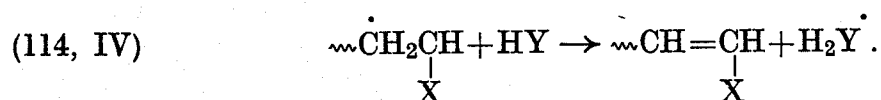


L'importanza relativa di questi due tipi di terminazione dipende dal monomero polimerizzato e dal tipo di polimerizzazione (ad es. in massa, in soluzione, in emulsione). Ad esempio, per lo stirene, gli acrilati, l'acrilonitrile e l'acetato di vinile predomina in generale la ricombinazione, mentre per il metilmetacrilato l'uno o l'altro, o entrambi i processi di terminazione, possono essere importanti a seconda delle condizioni operative [5, 9, 83, 84].

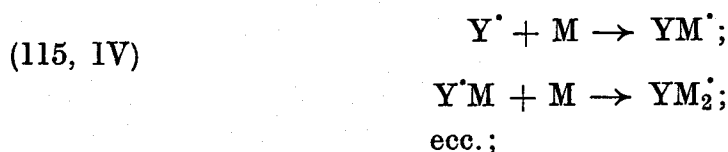
7.5. *Trasferimento di catena. Esempi* — Le reazioni di trasferimento di catena sono reazioni nelle quali l'estremità della catena polimerica in accrescimento si disattiva dando però luogo ad un altro radicale, sul quale inizia la crescita di una nuova catena polimerica; ad es.:



oppure:



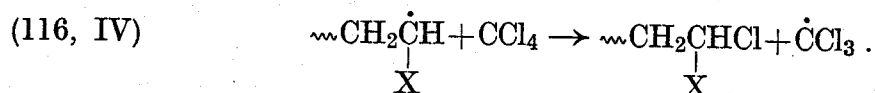
I radicali che si formano in queste reazioni iniziano nuove catene polimeriche; per esempio:



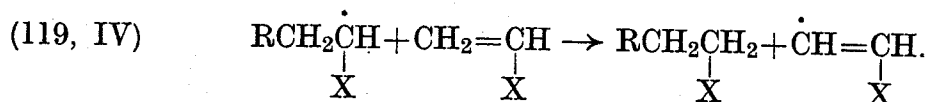
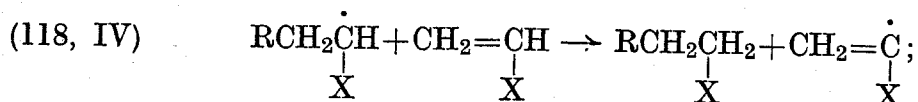
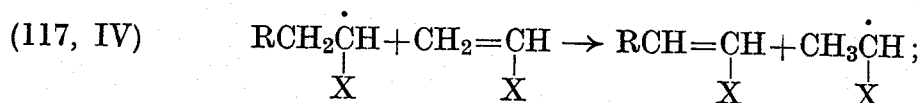
ove: HY = agente trasferitore di catena; M = monomero.

Le reazioni di trasferimento di catena danno luogo alla terminazione delle catene polimeriche, ma non a quelle delle catene cinetiche. Queste reazioni condizionano il peso molecolare del polimero senza alterare praticamente la velocità globale del processo di polimerizzazione, a meno che la velocità con la quale i radicali formati nel processo di trasferimento rientrano nella catena cinetica non sia sensibilmente diversa dalla velocità di propagazione.

Molte sostanze, incluso il solvente nel quale si conduce eventualmente la polimerizzazione, lo stesso monomero e le catene polimeriche presenti nel sistema, possono dar luogo a reazioni di trasferimento di catena cinetica con le catene polimeriche in accrescimento. Ad esempio, il tetracloruro di carbonio, il toluene, il tetracloroetano ecc., agiscono da trasferitori di catena nella polimerizzazione dello stirene, dell'acetato di vinile e del metacrilato di metile [85]. Con il tetracloruro di carbonio il trasferimento di catena avviene secondo la reazione:



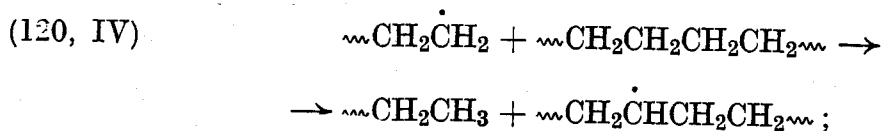
Il trasferimento di catena con il monomero è stato ad esempio riscontrato nel caso della polimerizzazione dello stirene iniziata da perossido di benzoile e in diversi altri casi. La reazione di trasferimento può essere, a seconda dei casi, una delle seguenti:



Nei processi di polimerizzazione radicalici, il trasferimento di catena con il monomero può dar luogo ad irregolarità di struttura delle catene polimeriche [9].

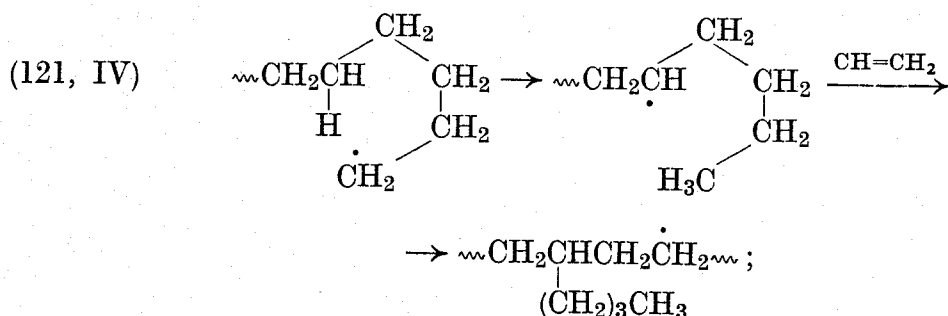
Come esempio di trasferimento di catena con le catene polimeriche preformate, si può ricordare il caso del polietilene ad alta pressione. In questo processo si possono avere due tipi di reazioni di trasferimento con le catene polimeriche:

a) trasferimento intermolecolare:



il radicale formatosi sulla catena polimerica preformata può dare inizio alla crescita di una nuova catena polimerica che si innesta sulla precedente, dando così luogo ad una ramificazione (lunga);

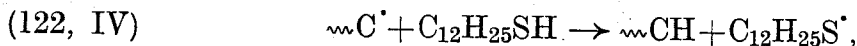
b) trasferimento intramolecolare:



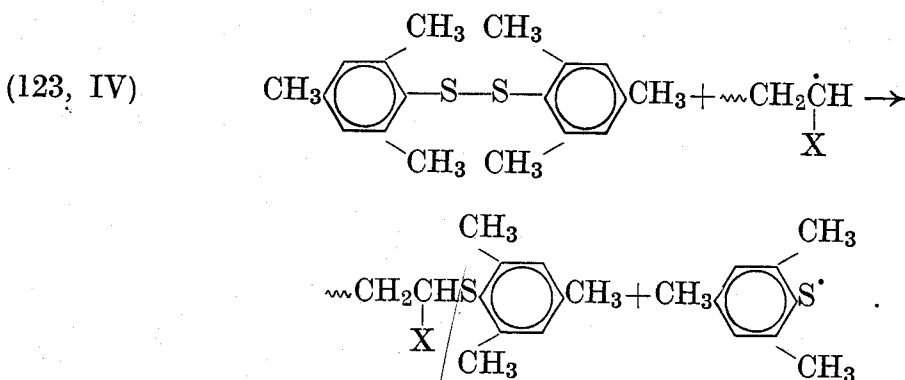
quest'ultimo trasferimento dà luogo ad una ramificazione corta, di soli quattro atomi di carbonio.

Queste ramificazioni sono responsabili dei valori relativamente bassi della densità e della temperatura di fusione del polietilene ad alta pressione, nonché della sua resilienza più elevata, rispetto a quelle del polietilene (polietilene alta densità) ottenuto a bassa o media pressione, con meccanismo di tipo anionico coordinato.

In molti casi, il peso molecolare del polimero che si desidera ottenere in un dato processo è regolato mediante aggiunta al sistema di polimerizzazione di agenti trasferitori di catena (o regolatori del peso molecolare). Molto utilizzati al riguardo, nei processi di polimerizzazione radicalici, sono i mercaptani, come ad esempio il dodecilmercaptano ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$), che agisce secondo la reazione:



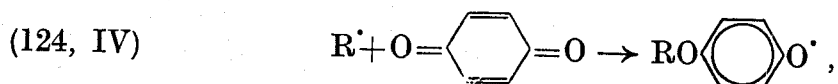
e taluni disolfuri. In quest'ultimo caso la reazione di trasferimento è del tipo seguente:



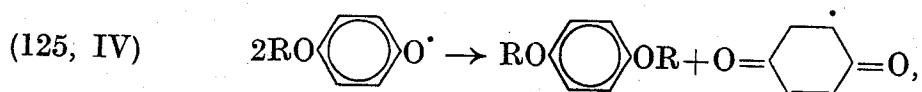
Taluni composti clorurati come ad es. il CCl_4 (vedi eq. 116, IV) nel caso della polimerizzazione di diversi monomeri, e l'idrogeno, nel caso della polimerizzazione dell'etilene ad alta pressione [86], possono agire da efficaci agenti regolatori del peso molecolare. Nel caso della polimerizzazione dell'etilene, non è ben dimostrato se l'idrogeno agisce da trasferitore di catena vero e proprio od anche da agente di terminazione delle catene cinetiche.

7.6. *Inibizione, induzione, inibitori, agenti ritardanti. Esempi* — Talune sostanze, aggiunte anche in piccolissime quantità (ad es. dell'ordine delle p.p.m.), ai sistemi nei quali si conducono polimerizzazioni di tipo radicalico, possono inibire completamente la polimerizzazione o ridurne sensibilmente la velocità. Queste sostanze prendono rispettivamente il nome di inibitori e di agenti ritardanti, ma non vi è sempre una distinzione netta tra un tipo e l'altro.

Le polimerizzazioni condotte in presenza di inibitore presentano un periodo di induzione la cui durata è spesso all'incirca proporzionale alla quantità di inibitore. L'interpretazione più semplice di questo fenomeno consiste nell'ammettere che l'inibitore reagisca con i radicali iniziatori mano a mano che si formano, dando luogo a radicali relativamente stabili, incapaci di reagire con il monomero, o a radicali che si ricombinano tra di loro. Ad esempio con il *p*-benzoquinone, può aver luogo la seguente reazione:



che dà luogo ad un radicale stabilizzato per risonanza e quindi scarsamente reattivo nei riguardi del monomero. Questi radicali possono reagire tra di loro ad esempio secondo la reazione:



La reazione di polimerizzazione non ha inizio finchè tutto l'inibitore non ha reagito.

In molti casi, la velocità di polimerizzazione è indipendente dalla concentrazione di inibitore inizialmente presente.

Diverse altre reazioni oltre alle (124 e 125, IV) sono state proposte per giustificare l'effetto degli inibitori, a seconda della natura dell'inibitore stesso, del monomero e dell'iniziatore [5, 9, 68, 83].

Gli inibitori di polimerizzazione sono generalmente utilizzati per facilitare la conservazione, il trasporto o la lavorazione (ad es. la distillazione) di monomeri facilmente polimerizzabili. Taluni inibitori molto utilizzati a tale scopo sono

i chinoni, i fenoli (ad es. *tert.*butilcatecolo $(\text{CH}_3)_3\text{C} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$) e lo zolfo. Questi

inibitori sono generalmente aggiunti al monomero in ragione di diverse unità o poche decine di p.p.m.

Anche l'ossigeno, in opportune concentrazioni e con taluni monomeri, può dare luogo a fenomeni di inibizione, dovuti alla formazione di radicali perossidici, scarsamente reattivi con il monomero [5]:



Questa reazione assume particolare importanza nel caso di macroradicali molto reattivi con l'ossigeno. Per tale ragione, diverse reazioni di polimerizzazione devono essere condotte in assenza di ossigeno. Si ricorda che in altri casi l'ossigeno può invece fungere da iniziatore.

Alcuni esempi relativi a reazioni condotte in presenza di agenti inibitori o ritardanti sono riportati nella fig. (10, IV). L'azione chimica degli agenti ritardanti non è qualitativamente diversa da quella degli inibitori. In questo caso si ammette ad esempio che la sostanza ritardante non reagisca con tutti i radicali iniziatori che si formano, consentendo così alla polimerizzazione di avere luogo. Queste sostanze reagiscono anche con i macroradicali in accrescimento, dando ancora luogo a radicali scarsamente reattivi nei riguardi del monomero, con conseguente rallentamento della velocità globale di polimerizzazione. In questi casi si osserva generalmente all'inizio della reazione un periodo di induzione, durante il quale la velocità di polimerizzazione aumenta, a causa della scomparsa graduale delle molecole di agente ritardante.

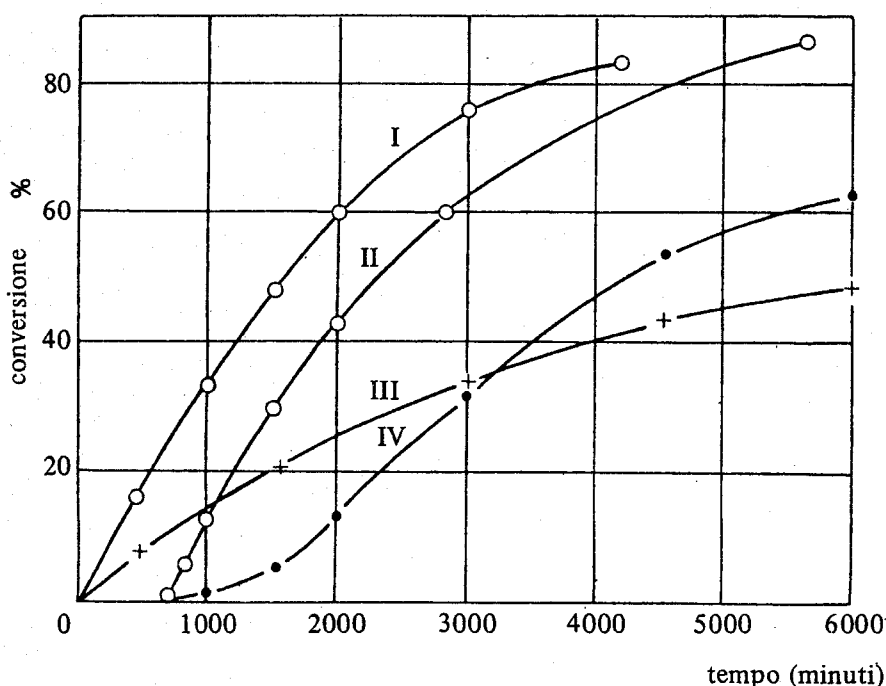


Fig. (10, IV) - Polimerizzazione termica dello stirene a 100 °C. Curva I: stirene puro; curva II: 0,1% di benzochinone; curva III: 0,5% di nitrobenzene; curva IV: 0,2% di nitrosobenzene [19].

Questi diversi fenomeni rivestono notevole importanza nel caso delle polimerizzazioni di tipo radicalico e rendono conto delle difficoltà che si riscontrano spesso nell'ottenimento di dati riproducibili nelle indagini di tipo cinetico. In effetti, poichè la concentrazione dei macroradicali in accrescimento in questi

sistemi è dell'ordine di $1 \cdot 10^{-8}$ moli/l, piccolissime concentrazioni di impurezze presenti nel monomero, o nei solventi, possono alterare il decorso della polimerizzazione.

7.7. *Cinetica in sistemi omogenei. Esempi* — Lo studio della cinetica delle polimerizzazioni a catena di tipo radicalico, condotte in assenza di inibitori o di agenti ritardanti, si basa generalmente sulle seguenti ipotesi, che sono state verificate in pratica in molti casi:

— durante il processo di polimerizzazione si raggiunge molto presto, praticamente sin dai primi istanti della reazione, uno stato di stazionarietà (condizioni stazionarie) durante il quale la velocità della fase di attivazione è uguale alla velocità della fase di terminazione delle catene cinetiche [7];

— le costanti di velocità dei singoli stadi delle fasi di propagazione (eqq. 109, 110, IV, ecc.) e quelle di ciascun tipo di reazione di terminazione (eqq. 111 e 112, IV) delle catene cinetiche, sono indipendenti dalla lunghezza dei macroradicali che partecipano alla reazione. Queste ipotesi sono senz'altro verificate per i macroradicali di grado sufficientemente elevato, mentre non lo sono a priori per i macroradicali di grado molto basso. Malgrado ciò, l'introduzione di tali ipotesi non dà luogo in generale ad errori apprezzabili nello studio quantitativo della cinetica del processo globale di polimerizzazione, poichè la concentrazione dei macroradicali di grado molto basso è in generale molto piccola rispetto alla somma di tutti i macroradicali in accrescimento presenti nel sistema;

— la velocità di ogni reazione elementare del processo globale è di prim'ordine rispetto alla concentrazione delle specie che prendono parte alla reazione elementare considerata.

Da quanto riportato nei paragrafi precedenti, si osserva che per i processi di polimerizzazione radicalica possono presentarsi svariati tipi di schemi di reazione.

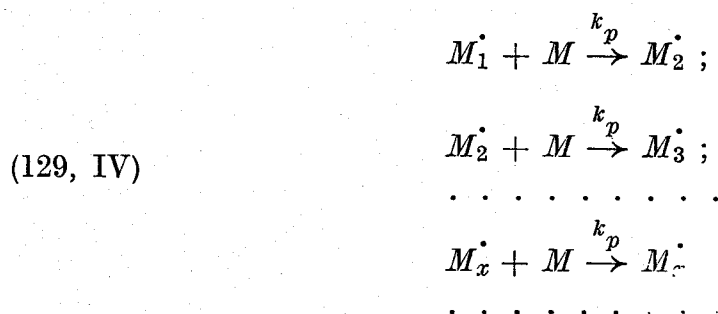
In quanto segue considereremo a titolo esemplificativo solo un caso semplice di reazione attivata da iniziatori, nell'ipotesi che l'efficienza dell'iniziatore sia, unitaria. Molti altri casi sono trattati nella letteratura specializzata [5, 7, 68, 87].

Fase di attivazione:



ove: I = agente iniziatore; M = monomero; R^\cdot = radicale iniziatore.

Fase di propagazione:



ove: M_x^\bullet = macroradicale di grado x .

Fase di terminazione:



In questo schema: $1 \leq x, y < \infty$. Si trascurano inoltre le reazioni del tipo:



Tale ipotesi è del tutto accettabile poichè: $R^\bullet \ll \sum_1^\infty M_x^\bullet$.

La velocità di polimerizzazione è uguale alla velocità di scomparsa del monomero (con il segno cambiato). Se si suppone di operare a volume costante:

$$(132, \text{IV}) \quad v = -dC_M/dt ;$$

ove: v = velocità di polimerizzazione; C_M = concentrazione del monomero.

Per lo schema (127-130, IV), risulta:

$$(133, \text{IV}) \quad v = dC_M/dt = k_a C_{R^\bullet} C_M + \sum_1^\infty k_p C_M C_{M_x^\bullet} ;$$

e, posto:

$$(134, \text{IV}) \quad C_{m^\bullet} = \sum_1^\infty C_{M_x^\bullet} ;$$

si ottiene:

$$(135, \text{IV}) \quad v = k_a C_{R^\bullet} C_M + k_p C_M C_{m^\bullet}.$$

In generale: $C_{R^\bullet} \ll C_{m^\bullet}$ e $k_a C_{R^\bullet} \ll k_p C_{m^\bullet}$ anche se i radicali iniziatori sono sovente più reattivi dei macroradicali ($k_a > k_p$) [5]; si può osservare, tenuto conto delle (137, IV) nella (152, IV) e tenendo presente che in quest'ultima $\sum_i v_{t_i} = v_t$, che il rapporto $k_p C_{m^\bullet} / k_a C_{R^\bullet}$ è dell'ordine di grandezza del grado

medio numerale di polimerizzazione. Ne consegue che per gli alti polimeri, come quelli che si ottengono nei processi di polimerizzazione radicalica, il primo termine a destra della (135, IV) è trascurabile rispetto al secondo, per cui:

$$(136, IV) \quad v \cong v_p = k_p C_M C_{m\cdot} ;$$

ove: v_p = velocità globale di propagazione delle catene polimeriche.

In questa equazione è incognito il termine $C_{m\cdot}$.

Questo termine si calcola applicando l'ipotesi delle condizioni stazionarie.

Si osserva che i radicali $M_x\cdot$ ($1 \leq x < \infty$) si formano e scompaiono solo nella fase di attivazione e rispettivamente nella fase di terminazione.

Pertanto, la condizione di stazionarietà ($C_{m\cdot} = \text{costante}$) si traduce nella uguaglianza:

$$(137, IV) \quad v_a = v_t ;$$

ove: v_a = velocità di attivazione (eq. 128, IV); v_t = velocità di terminazione (eq. 130, IV).

In condizioni di stazionarietà è anche: $C_{R\cdot} = \text{cost.}$ Ossia:

$$(138, IV) \quad v_I = v_a = v_t ;$$

ove: v_I = velocità della reazione di formazione dei radicali iniziatori di catena (eq. 127, IV).

La velocità di terminazione è fornita dalla:

$$(139, IV) \quad v_t = k_t M_1 \sum_1^{\infty} M_x\cdot + k_t M_2 \sum_1^{\infty} M_x\cdot + \dots ;$$

ossia, tenuta presente la (134, IV):

$$(140, IV) \quad v_t = k_t C_{m\cdot}^2 .$$

Si può osservare che la forma di questa equazione non dipende dal fatto che la reazione di terminazione sia di combinazione o di disproporzionamento. Al più, k_t sarà somma di più termini, ciascuno corrispondente ad un tipo di terminazione. Poichè:

$$(141, IV) \quad v_I = k_I C_I ;$$

ove: C_I = concentrazione dell'iniziatore;

si ottiene dalla (138, IV):

$$(142, IV) \quad k_I C_I = k_t C_{m\cdot}^2 ;$$

per cui:

$$(143, IV) \quad C_{m\cdot} = (k_I C_I / k_t)^{1/2} .$$

Sostituendo nella (136, IV), si ottiene:

$$(144, IV) \quad v = k_p (k_I/k_t)^{1/2} C_M C_I^{1/2};$$

e, ponendo:

$$(145, IV) \quad k = k_p (k_I/k_t)^{1/2},$$

e sostituendo nella (144, IV):

$$(146, IV) \quad v = k C_M C_I^{1/2}.$$

Per lo schema considerato, la velocità di polimerizzazione è quindi di primo ordine rispetto alla concentrazione del monomero e di ordine 1/2 rispetto alla concentrazione dell'iniziatore.

Questa equazione può essere facilmente verificata all'inizio della polimerizzazione, quando si conosce la concentrazione delle specie reagenti, in particolare se si opera in assenza di inibitori o di agenti ritardanti. Ad esempio, nella fig. (10, IV) la velocità iniziale di polimerizzazione, per le prove condotte in assenza di agenti ritardanti, si deduce direttamente dalla pendenza delle tangenti all'origine delle linee riportate. Si nota che tale velocità si mantiene praticamente costante per un intervallo di tempo relativamente ampio; questo risultato è in accordo con l'ipotesi di stazionarietà.

Nello schema sopra considerato si è supposta uguale ad uno l'efficienza dell'iniziatore (ogni radicale proveniente dalla decomposizione delle molecole di iniziatore inizia una catena polimerica). L'impostazione dello studio cinetico ed i relativi risultati sarebbero identici a quelli ottenuti, anche se l'efficienza fosse inferiore all'unità, purchè costante durante il processo di polimerizzazione. In effetti, ridurre l'efficienza di un fattore costante, equivale a ridurre proporzionalmente la costante k_I della reazione di formazione dei radicali iniziatori.

Nei casi in cui i radicali iniziatori si possono ricombinare tra di loro (vedi ad es. eq. 95, IV), o in cui l'efficienza dell'iniziatore è molto inferiore all'unità, la concentrazione dei radicali iniziatori C_R può diventare proporzionale a C_I , e la velocità di polimerizzazione risultare uguale a:

$$(147, IV) \quad v = k C_M^{3/2} C_I^{1/2}.$$

Gli esempi sopra riportati sono casi particolari. Ma in generale la velocità dei processi di polimerizzazione di tipo radicalico, attivati con iniziatori, si può rappresentare con una equazione del tipo:

$$(148, IV) \quad v = k C_I^\alpha C_M^\beta;$$

ove α assume spesso valori compresi tra 0,5 e 1 e β valori compresi tra 1 e 1,5.

Per le reazioni attivate per via termica si trova in diversi casi [5, 68, 83]:

$$(149, IV) \quad v = k C_M^2.$$

Per le reazioni iniziate mediante irraggiamento si possono talvolta ottenere relazioni semplici come la seguente [68]:

$$(150, IV) \quad v = kI_0^{1/2} C_M^{3/2};$$

ove: I_0 = intensità della radiazione.

In diversi casi si ottengono espressioni della velocità di polimerizzazione più complesse di quelle fin qui riportate [5, 7, 68].

7.8. *Relazioni tra parametri cinetici e gradi di polimerizzazione* — Il grado di polimerizzazione medio numerale di un polimero formatosi in un processo di polimerizzazione è uguale, per definizione, al rapporto tra il numero di molecole di monomero polimerizzate e il numero di macromolecole presenti nel sistema all'istante considerato. Le macromolecole presenti nel sistema sono quelle in accrescimento (macromolecole « vive ») e quelle formatesi nei processi di terminazione (eqq. 111 e 112, IV) e in quelli di trasferimento di catena (ad es. eqq. 113, 114, 116-119, 122, 123, IV) (macromolecole « morte »); per cui:

$$(151, IV) \quad \bar{x}_n = \frac{\int_0^t v dt}{\int_0^t \sum_i v_{t_i} dt + \int_0^t \sum_i v_{tr_i} dt + C_{m^*}};$$

ove: \bar{x}_n = grado medio numerale di polimerizzazione; v = velocità di polimerizzazione espressa in moli di monomero polimerizzate per unità di tempo e unità di volume; $\sum_i v_{t_i}$ e $\sum_i v_{tr_i}$ = somma delle velocità dei processi di terminazione di catena cinetica e rispettivamente di trasferimento di catena, espresse in moli di macromolecole formate per unità di tempo e unità di volume; C_{m^*} = concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento; t = tempo.

Nei processi di polimerizzazione radicalica C_{m^*} è molto piccolo (dell'ordine di 10^{-8} moli/l) e le costanti di velocità di propagazione (k_p) e di terminazione di catena (k_t) sono molto elevate; ne deriva che il termine C_{m^*} diventa trascurabile rispetto agli altri termini che figurano al denominatore della (151, IV), praticamente sin dai primi istanti della reazione. Per cui, tenendo presente che la velocità di polimerizzazione v è praticamente uguale alla velocità di propagazione v_p delle catene polimeriche, risulta:

$$(152, IV) \quad \bar{x}_n \cong \frac{\int_0^t v_p dt}{\int_0^t \sum_i v_{t_i} dt + \int_0^t \sum_i v_{tr_i} dt}$$

A differenza di quanto visto per il calcolo della velocità globale del processo di polimerizzazione, nell'impostare il calcolo dei gradi medi di polimerizzazione

si deve tener conto della natura degli stadi di terminazione delle catene cinetiche (se di disproorzionamento o di combinazione — vedi eqq. (111 e 112, IV)).

Supposto che il processo di terminazione delle catene cinetiche sia bimolecolare e di un solo tipo, sostituendo nella (152, IV) le singole velocità con le corrispondenti relazioni, in funzione dei diversi parametri del processo, si ottiene:

$$(153, IV) \quad \bar{x}_n = \frac{k_p \int_0^t C_M C_{m^*} dt}{k_t \int_0^t C_{m^*}^2 dt + \sum_i \int_0^t k_{tr_i} C_{m^*} C_{X_i}^\alpha dt}$$

ove: C_M , C_{m^*} e C_{X_i} = concentrazione del monomero e, rispettivamente, delle catene polimeriche in accrescimento e dell'agente trasferitore di catena X_i (X_i può anche essere lo stesso monomero, o l'eventuale solvente); α = opportuno esponente (in diversi casi $\alpha = 1$); k_p , k_t , k_{tr_i} = costanti di velocità, rispettivamente, dei processi di propagazione, di terminazione e di trasferimento di catena « i ».

Da questa relazione si osserva che, salvo casi particolari, il grado medio numerale del polimero formatosi nell'intervallo di tempo 0, t è funzione della durata della polimerizzazione.

Poichè in molti casi la concentrazione del monomero non è mantenuta costante durante la polimerizzazione, non è sempre possibile una immediata semplificazione della (153, IV). Può essere opportuno in tali casi prendere in considerazione un « grado di polimerizzazione medio numerale istantaneo » ($\bar{x}_{n,ist}$) definito con la relazione:

$$(154, IV) \quad \bar{x}_{n,ist} = \frac{k_p C_M C_{m^*}}{k_t C_{m^*}^2 + \sum_i k_{tr_i} C_{m^*} C_{X_i}^\alpha} = \frac{k_p C_M}{k_t C_{m^*} + \sum_i k_{tr_i} C_{X_i}^\alpha}$$

In condizioni stazionarie C_{m^*} è costante e, per conversioni limitate, $\bar{x}_{n,ist}$ — e anche \bar{x}_n — varieranno poco.

Tenuta presente la relazione (154, IV) si possono considerare diversi casi. Ad esempio se $k_t C_{m^*}^2$ è trascurabile rispetto a $\sum_i k_{tr_i} C_{X_i}^\alpha$, $\bar{x}_{n,ist}$ — e quindi anche \bar{x}_n — è del tutto indipendente dalla concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento. Se, ferma restando l'ipotesi precedente, il processo di trasferimento quantitativamente più importante è il trasferimento con il monomero: $C_{X_i}^\alpha = C_M$, e la (154, IV) diventa;

$$(155, IV) \quad \bar{x}_{n,ist} = \bar{x}_n = k_p / k_{tr_M}$$

ove: k_{tr_M} = costante di velocità del processo di trasferimento di catena con il monomero.

In questo caso, il grado di polimerizzazione medio numerale è praticamente costante per l'intero decorso della polimerizzazione, anche per C_M variabile.

Operando con concentrazioni di monomero decrescente e in presenza di un agente trasferitore di catena la cui concentrazione diminuisca durante la polimerizzazione, tutti i termini che compaiono nella (154, IV) diminuiscono (o rimangono praticamente costanti come ad esempio $k_t C_m^*$, se sono verificate le condizioni di stazionarietà) e ciò può dare luogo ad una compensazione tale che $\bar{x}_{n,ist}$ (ed anche \bar{x}_n) vari poco con il decorso della polimerizzazione, almeno per un ampio intervallo di conversione.

Se l'agente trasferitore predominante è il solvente, il termine corrispondente ($C_{X_i}^a$) si può ritenere costante e $\bar{x}_{n,ist}$ (ed anche \bar{x}_n) diminuisce col progredire della polimerizzazione condotta in discontinuo (C_M decrescente). Si può però facilmente dimostrare, tenendo presenti le definizioni delle diverse medie dei gradi di polimerizzazione (par. 2-4), che ad una data diminuzione del grado medio numerale del polimero durante la reazione di polimerizzazione corrisponde una diminuzione meno marcata del grado medio ponderale, o di quello viscosimetrico.

Per questi diversi motivi si osserva che, in molti casi, il grado medio *ponderale* (e quello medio *viscosimetrico*) di polimeri ottenuti in processi di polimerizzazione di tipo radicalico, varia poco per un ampio intervallo della durata della polimerizzazione, anche se si opera a concentrazione decrescente di monomero.

In pratica, nello studio dei processi di polimerizzazione, allo scopo di meglio mettere in evidenza (ad esempio mediante diagrammi lineari) l'influenza delle diverse variabili sul grado medio di polimerizzazione, anziché utilizzare le equazioni (153 e 154, IV) si utilizzano le equazioni reciproche, ad esempio:

$$(156, IV) \quad \frac{1}{\bar{x}_{n,ist}} = \frac{k_t C_m^*}{k_p C_M} + \frac{\sum_i k_{tr_i} C_{X_i}^a}{k_p C_M}$$

Sostituendo la (143, IV) nella (156, IV) si ottiene:

$$(157, IV) \quad \frac{1}{\bar{x}_{n,ist}} = \frac{(k_t k_I)^{1/2}}{k_p C_M} C_I^{1/2} + \frac{\sum_i k_{tr_i} C_{X_i}^a}{k_p C_M}$$

L'esponente α che compare in queste equazioni è sovente uguale ad uno.

Da questa relazione si nota, in particolare, che il grado di polimerizzazione diminuisce all'aumentare della concentrazione dell'iniziatore. Per questo motivo, nei processi per l'ottenimento di polimeri ad alto peso molecolare, non è in generale possibile aumentare a piacere la concentrazione dell'iniziatore, il che darebbe luogo ad un aumento della velocità globale di polimerizzazione, ma anche a una diminuzione del peso molecolare.

Dalla (157, IV), e da altre simili deducibili per altri meccanismi di reazione, si osserva che l'inverso del grado medio numerale di polimerizzazione di polimeri ottenuti in processi di tipo radicalico può essere funzione lineare del rapporto C_X^a/C_M (ad esempio C_S/C_M — ove C_S = concentrazione del solvente — nel caso di trasferimento di catena di prim'ordine con il solvente). In altri casi, per C_M costante e a parità di altre condizioni, si possono riscontrare dipendenze lineari dell'inverso del grado di polimerizzazione dalla concentrazione dell'iniziatore elevata ad un opportuno esponente, il cui valore dipenderà dal meccanismo di reazione.

Nei casi frequenti in cui vi è proporzionalità tra i pesi molecolari medio numerale e medio ponderale, o viscosimetrico [10], le dipendenze lineari sopra viste sussistono per tutti i tipi di medie.

7.9. Energie di attivazione — Costanti di velocità degli stadi elementari. Esempi — La costante di velocità che compare nelle equazioni — come la (148, IV) — che esprimono la velocità globale dei processi di polimerizzazione, è generalmente uguale al prodotto — con opportuni esponenti — delle costanti di velocità delle reazioni di diverse fasi del processo (vedi eq. 145, IV). Poiché ciascuna di queste costanti elementari può essere rappresentata con buona approssimazione con l'equazione di ARRHENIUS, risulta che anche la costante globale sarà di tipo esponenziale.

L'energia di attivazione determinabile dalla conoscenza della costante globale di velocità è l'energia di attivazione apparente del processo globale.

I valori delle energie apparenti di attivazione delle reazioni di polimerizzazione di tipo radicalico si ottengono da semplici misure cinetiche. Tali valori sono generalmente superiori a 10 kcal/mol [5]. Questa è una delle ragioni essenziali per le quali queste polimerizzazioni sono per lo più condotte a temperature non troppo basse (ad es. superiori a 0 °C), mentre talune reazioni di polimerizzazione di tipo cationico (vedi par. 8), possono essere condotte a temperature molto basse (anche -100 °C), a causa del basso valore (anche negativo) della loro energia apparente di attivazione.

Facendo ovvie sostituzioni, dall'equazione (145, IV) si ottiene:

$$(158, IV) \quad A \exp\left(\frac{-E_{app}}{RT}\right) = \frac{A_p \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \left[A_I \exp\left(\frac{-E_I}{RT}\right)\right]^{1/2}}{\left[A_t \exp\left(\frac{-E_t}{RT}\right)\right]^{1/2}} ;$$

e:

$$(159, IV) \quad E_{app} = E_p + \frac{1}{2} (E_I - E_t) ;$$

ove: E_{app} , E_p , E_I e E_t = rispettivamente energia di attivazione apparente del processo globale e energia di attivazione della fase di propagazione, della fase

di attivazione e della fase di terminazione delle catene cinetiche; A_{app} , A_p , A_I e A_t = fattori preesponenziali relativi rispettivamente al processo globale e alle suddette fasi elementari del processo globale.

Equazioni simili alle (158 e 159, IV) si possono ottenere per meccanismi di polimerizzazione diversi da quello sopra considerato che ha portato alla (145, IV).

Dalle misure di semplici velocità globali di polimerizzazione, o di gradi medi di polimerizzazione, si possono valutare solo valori di rapporti di costanti di velocità degli stadi elementari del processo globale di polimerizzazione e, di conseguenza, solo differenze tra i valori delle corrispondenti energie di attivazione [vedi ad es. eqq. (145, 147 e 150, IV)].

I valori della velocità di decomposizione (k_I) degli iniziatori, generatori di radicali, e della corrispondente energia di attivazione, si possono valutare dallo studio della reazione di decomposizione degli iniziatori stessi. La energia di attivazione (E_I) di decomposizione spontanea di molti perossidi e diazocomposti è compresa tra 20 e 40 kcal/mole [9]. Anche l'energia di attivazione della fase di iniziazione nei processi attivati per via termica è spesso compresa tra 30 e 40 kcal/mole [5, 83]. I valori k_p e E_p relativi allo stadio di propagazione si possono valutare con diverse tecniche. Alcuni di questi valori sono riportati nella tabella (9, IV) assieme ai valori delle costanti di velocità di terminazione e delle corrispondenti energie di attivazione. In taluni casi la fase di terminazione sembra essere condizionata da fenomeni diffusivi.

Tabella (9, IV) - Parametri cinetici per le fasi di propagazione e di terminazione in reazioni di polimerizzazione radicaliche [68]

Monomero	k_p $\times 10^{-3}$	E_p	A_p $\times 10^{-7}$	k_t $\times 10^{-7}$	E_t	A_t $\times 10^{-9}$
acetato di vinile	2,30	6,3	3,2	2,9	3,2	3,7
acrilato di metile	2,09	7,1	10	0,95	5,3	15
acrilonitrile	1,96	3,9	—	78,2	3,7	—
cloruro di vinile	12,3	3,7	0,33	2,300	4,2	600
metacrilato di metile	0,705	4,7	0,087	2,55	1,2	0,11
stirene	0,145	7,3	0,45	2,9	1,9	0,058
1,3-butadiene	0,100	0,3	12	—	—	—

I valori di k_p si riferiscono a $T = 60$ °C; E_p è espresso in kcal/mole di monomero; E_t è espresso in kcal/mole di catena polimerica in propagazione; A_p e A_t sono espressi in l/mole-sec.

Dai dati riportati si può rilevare che E_p ed E_t assumono valori relativamente bassi e che, per diversi monomeri, E_p è sovente superiore a E_t .

Da questi diversi dati si nota ancora che il valore generalmente superiore a 10 kcal/mole assunto dall'energia di attivazione apparente del processo globale di polimerizzazione è dovuto al valore relativamente elevato dell'energia di attivazione dello stadio di iniziazione del processo. Ciò è anche dimostrato indirettamente dal fatto che è possibile condurre reazioni di polimerizzazione

radicaliche a temperature molto basse (ad es. $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$) aumentando notevolmente la velocità della fase di attivazione, ad esempio mediante irraggiamento con raggi γ .

Noti i valori delle costanti di velocità di propagazione, delle velocità globali e dei gradi medi di polimerizzazione, è possibile calcolare la concentrazione dei macroradicali in accrescimento in un dato istante, il tempo richiesto per l'addizione di ciascuna unità monomerica sulle catene polimeriche in accrescimento, e la vita media delle macromolecole in accrescimento.

Ad esempio, come è già stato ricordato in paragrafi precedenti, la concentrazione C_m della totalità dei macroradicali in accrescimento nei processi qui considerati, è dell'ordine di $1 \cdot 10^{-8}$ moli/l. Il tempo di addizione di ciascuna molecola di monomero sui macroradicali in accrescimento è dell'ordine dei millisecondi e quello della vita media delle macromolecole in accrescimento dell'ordine dei secondi. Quest'ultimo valore dipende ovviamente dal grado di polimerizzazione raggiunto nel processo.

Da misure di pesi molecolari di polimeri ottenuti in presenza di agenti trasferitori di catena, è possibile calcolare direttamente il rapporto tra la costante di velocità di trasferimento (k_{tr}) e la costante di velocità di propagazione delle catene (k_p) e di conseguenza la differenza tra le energie di attivazione corrispondenti a questi processi elementari.

In effetti, tenuta presente l'equazione (154, IV), supposto di essere in presenza di un solo agente trasferitore di catena e assumendo $\alpha = 1$, si può scrivere:

$$\frac{1}{\bar{x}_{n,ist}} = \frac{1}{(\bar{x}_{n,ist})_0} + \frac{k_{tr}C_X}{k_p C_M};$$

ove: $(\bar{x}_{n,ist})_0$ = grado di polimerizzazione medio istantaneo ottenuto in assenza di agente trasferitore di catena; C_X e C_M = concentrazione dell'agente trasferitore di catena e rispettivamente del monomero.

Alcuni valori del rapporto k_{tr}/k_p e della differenza $E_{tr} - E_p$, relativi alla polimerizzazione dello stirene, sono riportati a titolo indicativo nella tabella (10, IV).

Tabella (10, IV) - Valori del rapporto tra la costante di velocità di trasferimento di catena (k_{tr}) con alcune sostanze e la costante di propagazione delle catene polimeriche (k_p) e della differenza $E_{tr} - E_p$, nella polimerizzazione dello stirene a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5, 68].

Sostanza	k_{tr}/k_p $\times 10^5$	$E_{tr} - E_p$ (kcal/mole)
toluene	1,25	10,1
trifenilmetano	35	5,1
cicloesano	0,24 ÷ 0,31	13,4
tetracloruro di carbonio	900 ÷ 920	
cloruro di metilene	1,5	
n-butilmercaptano	2.100.000	

Nel caso in cui il processo sia interessato solamente da trasferimento di catena con il monomero, il secondo termine a destra della (160, IV) risulta uguale a k_{tr}/k_p poichè in tale caso $C_X = C_M$.

Alcuni valori del rapporto $k_{tr,M}/k_p$ per reazioni di trasferimento di catena con il monomero sono riportati nella tabella (11, IV).

Dati i valori di E_{tr} e di E_I rispetto a quelli di E_p ($E_{tr} - E_p > 0$ e $E_I - E_p > 0$), si può facilmente osservare dall'equazione (157, IV) o da altre simili, che il peso molecolare del polimero ottenuto nelle polimerizzazioni radicaliche aumenterà in generale al diminuire della temperatura.

Tabella (11, IV) - Valori del rapporto $k_{tr,M}/k_p$, tra la costante di velocità di trasferimento di catena con il monomero e la costante di propagazione in polimerizzazioni radicaliche [68].

Monomero	$k_{tr,M}/k_p$ $\times 10^4$	Monomero	$k_{tr,M}/k_p$ $\times 10^4$
acetato di vinile	1,75 ÷ 2,8	cloruro di vinile (30 °C)	6,25
acrilammide	0,6	metacrilato di metile	0,07 ÷ 0,18
acrilato di metile	0,036 ÷ 0,325	stirene	0,6 ÷ 1,1
acrilonitrile	0,26 ÷ 0,3		

I valori riportati si riferiscono a $T = 60$ °C, ad eccezione del dato per il cloruro di vinile.

7.10. *Influenza della viscosità del mezzo sulla velocità di polimerizzazione — Fenomeni di autoaccelerazione* — Nei processi di polimerizzazione condotti in fase liquida, in presenza o meno di solvente, si verifica un progressivo aumento della viscosità del mezzo, man mano che la polimerizzazione procede, dovuto all'aumentare della concentrazione di macromolecole ad alto peso molecolare. Tale fenomeno può a priori condizionare i processi diffusivi delle varie specie che partecipano alla reazione, con relativa influenza sulla velocità del processo globale [88]. Si è già osservato che tale eventualità non si verifica nelle reazioni di policondensazione, a causa del valore relativamente basso della velocità delle reazioni elementari proprie di tali processi (vedi par. 3).

Nel caso di talune polimerizzazioni radicaliche condotte ad esempio in monomero liquido, in assenza di solvente, si possono invece riscontrare anomalie, caratterizzate da un brusco incremento della velocità di polimerizzazione quando la conversione (e quindi la viscosità del mezzo) raggiunge un valore sufficientemente elevato. In corrispondenza di tale aumento di velocità si verifica anche un rapido aumento del peso molecolare del polimero che si forma.

Tale fenomeno è stato attribuito ad una diminuzione della costante di velocità di terminazione k_t , causato dalla diminuita mobilità dei macroradicali nel mezzo di polimerizzazione. In effetti, la velocità di ricombinazione dei radicali è molto rapida (circa un urto utile su 10^4 , contro uno su 10^{13} per le reazioni di policondensazione) e in un ambiente molto viscoso i fenomeni diffusivi possono

diventare controllanti. Come osservato in precedenza, per taluni monomeri (ad es. metacrilato di metile) la fase di terminazione delle catene polimeriche sembra essere condizionata da fenomeni diffusivi anche per conversioni relativamente modeste [7].

La diminuzione della costante (k_t) di velocità apparente dello stadio di terminazione (senza che peraltro sia diminuita la reattività intrinseca dei singoli macroradicali), dà luogo ad una diminuzione della velocità di scomparsa dei radicali e di conseguenza ad un aumento della loro concentrazione. Ne deriva così un aumento della velocità globale e del grado di polimerizzazione del polimero che si forma.

Questi fenomeni di diffusione non si fanno praticamente sentire sulle reazioni di attivazione e di propagazione per almeno due motivi: anzitutto la costante di velocità di questi stadi, in cui reagisce un radicale con una molecola di monomero, è notevolmente inferiore a quella dello stadio di terminazione (circa un urto utile ogni 10^9 invece di $1/10^4$) ed inoltre la mobilità delle molecole di monomero è poco influenzata dalla viscosità del mezzo.

7.11. Distribuzione dei pesi molecolari — Gradi medi di polimerizzazione —

Da un punto di vista generale il calcolo delle funzioni di distribuzione dei pesi molecolari dei polimeri sintetici si effettua risolvendo il sistema di equazioni differenziali che rappresentano le variazioni nel tempo delle concentrazioni delle singole specie macromolecolari che si formano [5, 6].

Tali calcoli, salvo casi particolari, presentano notevoli difficoltà.

Nel caso dei polimeri ottenuti in processi di polimerizzazione a catena con meccanismo radicalico, a causa di talune peculiarità di questi processi, il calcolo delle suddette funzioni si può effettuare — almeno per taluni schemi di reazione — con relativa facilità, sulla base di considerazioni di carattere statistico.

Si consideri una reazione di polimerizzazione in cui la terminazione delle catene polimeriche avviene per disproporzionamento, oppure prevalentemente per trasferimento di catena, in modo che ogni catena polimerica che termina la sua crescita dia luogo ad una catena polimerica « morta » di uguale grado di polimerizzazione.

Siano v_p e v_t la velocità di propagazione e, rispettivamente, la velocità di terminazione delle catene polimeriche, o di trasferimento di catena, o la somma delle due.

La probabilità p che una data macromolecola in accrescimento ha di continuare la sua crescita per addizione di una nuova molecola di monomero, anziché di terminarla, dando luogo ad una catena polimerica « morta », è data dalla relazione:

$$(161, IV) \quad p = v_p / (v_p + v_t).$$

La probabilità β_x che si formi una macromolecola di grado x , per effetto della successione di $x - 1$ eventi (propagazione) di probabilità p e di un evento (terminazione) di probabilità $1 - p$, è data dalla relazione:

$$(162, IV) \quad \beta_x = N_x/N = p^{x-1} (1 - p);$$

ove: β_x = funzione di distribuzione numerale dei pesi molecolari; N_x e N = numero di macromolecole di grado x e rispettivamente numero totale di macromolecole.

Si ritrova la funzione di distribuzione detta più probabile che era stata dedotta per i polimeri ottenuti mediante reazioni di policondensazione (vedi par. 3).

Per la funzione di distribuzione in peso, si calcola (vedi eq. 43, IV):

$$(163, IV) \quad w_x = xN_x/\sum_x xN_x = xp^{x-1} (1 - p)^2.$$

Le relazioni (162 e 163, IV) si basano su un'ipotesi che è stata implicitamente ammessa; in effetti la (162, IV) può essere dedotta solamente se si ammette che la probabilità p sopra definita rimanga praticamente costante per l'intera durata della formazione di ciascuna catena polimerica. Ciò è possibile solamente se durante la formazione di ogni singola macromolecola le condizioni del sistema in cui avviene la polimerizzazione variano per infinitesimi. Affinchè ciò sia verificato è anzitutto necessario che il rapporto C_M/C_{m^*} sia molto alto, superiore per alcuni ordini di grandezza al grado medio numerale \bar{x}_n di polimerizzazione. Questa condizione è generalmente verificata nelle reazioni di polimerizzazione radicalica, in cui C_M è dell'ordine dell'unità (in moli/l) e C_{m^*} dell'ordine di $1 \cdot 10^{-8}$ moli/l, mentre \bar{x}_n è generalmente dell'ordine di $1 \cdot 10^3 \div 1 \cdot 10^5$.

Si dimostra inoltre [6] che affinché la (162, IV) sia applicabile per tutti i valori di x , relativi al polimero considerato, è necessario che il rapporto Q/C_{m^*} — ove Q è la quantità di monomero polimerizzato espresso in moli/l — sia sufficientemente elevato.

Ciò risulta evidente dalle seguenti osservazioni:

- 1) per un polimero qualsiasi deve essere $\sum_x \beta_x = 1$;
- 2) $\sum_x p^x (1 - p)$ è uguale a 1 solo se x può assumere tutti i valori tra 1 e ∞ ;

3) la (162, IV) consente di calcolare β_x in modo univoco per qualsiasi valore di x .

Affinchè in un dato polimero la frequenza delle catene di lunghezza x (x essendo grande a piacere) sia uguale a $p^x (1 - p)$ è necessario che la polimerizzazione abbia potuto evolvere sufficientemente, ossia che il rapporto Q/C_{m^*} abbia potuto raggiungere valori sufficientemente elevati.

Si può osservare che solo se sono verificate queste condizioni la distribuzione delle catene polimeriche risulta indipendente dal tipo di attivazione del processo di polimerizzazione.

Per valori di $1 - p$ uguali a circa $1 \cdot 10^{-4}$, simili cioè a quelli che si riscontrano in numerosi processi di polimerizzazione radicalica, si può dimostrare [6] che l'equazione (162, IV) è applicabile solo per valori di Q/C_m superiori a circa $2 \cdot 10^5$. Affinchè la (162, IV) sia valida anche per Q sufficientemente piccolo ad esempio, per $Q = 0,02$ moli di monomero polimerizzate/l, deve essere $C_m < 1 \cdot 10^{-7}$. Tale condizione è appunto verificata nei processi di polimerizzazione radicalica. In altri casi invece, anche a parità di rapporto v_p/v_t , le diverse equazioni riportate in questo paragrafo non possono essere applicate [6, 89].

Per il caso sopra considerato, il grado di polimerizzazione medio numerale, (se v_p e v_t o il loro rapporto sono costanti) è fornito dalla relazione:

$$(164, IV) \quad \bar{x}_n = v_p/v_t = p/(1 - p).$$

I polimeri ottenuti nei processi di polimerizzazione radicalica hanno generalmente gradi di polimerizzazione medi numerali molto elevati (dell'ordine delle migliaia o più); ne deriva che il fattore p è molto prossimo all'unità e si può scrivere:

$$(165, IV) \quad \bar{x}_n = 1/(1 - p).$$

Si ritrova l'equazione (32, IV) dedotta per i polimeri ottenuti per policondensazione.

La distribuzione media ponderale, per il caso qui considerato, e ferme restando le ipotesi sopra avanzate, è fornita dall'equazione seguente (vedi eq. 46, IV):

$$(166, IV) \quad \bar{x}_w = (1 + p)/(1 - p).$$

Per cui, tenuto presente che il valore di p è prossimo all'unità:

$$(167, IV) \quad r = \bar{x}_w/\bar{x}_n = 1 + p \cong 2.$$

Il valore del rapporto \bar{x}_w/\bar{x}_n dipende ovviamente dallo schema di reazione considerato e dalle ipotesi introdotte; si può dimostrare [5] che in taluni processi in cui la terminazione delle catene polimeriche avviene prevalentemente per combinazione, l'indice di dispersità del polimero tende a 1,5. Lo stesso dicasi per alcuni processi in cui la propagazione delle catene polimeriche è di tipo biradicalico, ossia quando avviene alle due estremità di ciascuna catena in accrescimento [5].

Queste diverse relazioni sono state confermate sperimentalmente per diversi polimeri ottenuti mediante polimerizzazione radicalica in sistema omogeneo.

Ad esempio, la curva tracciata nella figura (5, IV) è una curva calcolata per un certo meccanismo di reazione, mentre i punti sono sperimentali.

Diversi altri casi, oltre a quelli considerati in questo paragrafo, sono ad esempio riportati da BAMFORD [5].

7.12. *Cinetica in sistemi eterogenei — Polimerizzazione in emulsione — Polimerizzazione in sospensione.* — L'impostazione dello studio della cinetica dei processi di polimerizzazione e le relazioni tra parametri cinetici e gradi di polimerizzazione, viste nei paragrafi precedenti, si riferiscono a processi condotti in sistemi omogenei e sono a priori applicabili solo a tali sistemi.

Nella pratica industriale, diverse reazioni di polimerizzazione sono condotte in sistemi eterogenei ed il loro comportamento, per quanto riguarda gli aspetti di tipi cinetico, può differenziarsi notevolmente da quello visto per le reazioni condotte in sistemi omogenei. I metodi di iniziazione di questi processi ed il loro meccanismo globale, per quanto concerne l'esistenza e la natura di fasi distinte di attivazione, propagazione e terminazione, non sono sostanzialmente diversi da quelli visti per le polimerizzazioni condotte in sistemi omogenei.

Le cause di eterogeneità possono essere di diversa natura. Ad esempio, nel caso della polimerizzazione del polietilene ad alta pressione, il monomero è alimentato in fase gassosa e il polimero è ottenuto allo stato fuso. La polimerizzazione dell'acrilonitrile si effettua generalmente in soluzione acquosa, dalla quale il polimero precipita sotto forma di polvere finemente suddivisa. Altri processi di polimerizzazione sono condotti in emulsione o in sospensione acquosa. In questi casi, nè il monomero nè il polimero sono solubili in acqua. In taluni processi di polimerizzazione in massa (in presenza di monomero puro), come ad es. in un processo per la preparazione di un polivinilcloruro di tipo particolare [90] il polimero che si forma è insolubile nella fase monomerica. Altri esempi e tipi di processi di polimerizzazione eterogenei sono riportati da BAMFORD e coll. [5].

Le caratteristiche tecnologiche ed altri aspetti particolari dei diversi tipi di polimerizzazione (in massa, in soluzione, in emulsione, in sospensione) verranno meglio discussi nel cap. V. In questo paragrafo esamineremo in particolare alcuni aspetti di carattere cinetico concernenti la polimerizzazione dell'etilene ad alta pressione, le polimerizzazioni in emulsione e le polimerizzazioni in sospensione.

Esempio: polimerizzazione dell'etilene ad alta pressione

Nel paragrafo (7.2) si è osservato che l'etilene può essere polimerizzato ad alta pressione (ad es. 1500 atm), in presenza di tracce di ossigeno (ad es. 0,02%) che funge da iniziatore e a temperature generalmente superiori a 100 °C.

La polimerizzazione radicalica dell'etilene può essere iniziata anche da taluni perossidi e diazocomposti, o mediante irraggiamento (ad es. con raggi γ) [79, 86]. Sono oggi utilizzati su scala industriale anche processi a media o bassa

pressione nei quali si impiegano catalizzatori che agiscono con meccanismo di tipo ionico, ma i processi ad alta pressione sono tutt'ora molto importanti.

Lo studio sperimentale della polimerizzazione dell'etilene ad alta pressione presenta notevoli difficoltà di natura tecnologica, connesse sia alle elevate pressioni di esercizio, sia alla elevata esotermicità della reazione di polimerizzazione. In effetti, dai dati della tabella (4, IV) si osserva che il calore di polimerizzazione dell'etilene è superiore a quello degli altri monomeri, e se tale calore è riferito all'unità di peso di monomero polimerizzato, si ottengono differenze rilevanti: ad es. 800 ÷ 1000 cal/g per l'etilene contro 164 cal/g per lo stirene.

In questi processi il monomero è presente in fase gassosa, poichè si opera ad una temperatura superiore alla temperatura critica dell'etilene ($T_c = 10\text{ }^\circ\text{C}$ e $P_c = 50\text{ atm}$), ma anche allo stato disciolto nel polimero fuso (la temperatura di fusione del polietilene ottenuto in questi processi è generalmente di poco superiore a $110\text{ }^\circ\text{C}$). Nei casi in cui si operi in presenza di ossigeno come iniziatore, questo può dar luogo alla formazione di radicali mediante reazione sia con l'etilene in fase gassosa, sia con l'etilene, o lo stesso polimero, in fase liquida. La reazione di polimerizzazione può iniziare sia in fase gassosa che in fase liquida.

Gli studi quantitativi relativi a questo processo sono ulteriormente complicati dal fatto che si opera in presenza di una fase gassosa molto densa (la densità dell'etilene a 1500 atm a $200\text{ }^\circ\text{C}$ è circa uguale a $0,46\text{ g/cm}^3$), il cui comportamento si avvicina a quello di un liquido.

Per questi ed altri motivi [86] non vi sono interpretazioni sufficientemente dettagliate e attendibili del meccanismo di polimerizzazione dell'etilene ad alta pressione, e in quanto segue ci limiteremo a riportare alcuni dati sperimentali relativi a questo argomento ed alcune delle ipotesi che sono state avanzate per giustificare la necessità di operare ad alta pressione.

La conversione dell'etilene a polietilene è particolarmente influenzata dalla percentuale di ossigeno, oltre che dalla pressione; la conversione passa sempre per un massimo al variare della percentuale di ossigeno. Oltre il massimo si riscontra anche una sensibile diminuzione del peso molecolare, ed oltre una certa percentuale di ossigeno la reazione diventa esplosiva, con formazione di CH_4 e C. Per questi motivi, la produzione industriale del polietilene, se effettuata con O_2 come iniziatore, richiede accurati controlli del tenore in O_2 nell'etilene che alimenta i reattori e, malgrado ciò, in pratica, non sono infrequenti le esplosioni, peraltro controllabili e controllate.

Nella tabella (12, IV) sono riportate le espressioni delle velocità di polimerizzazione dell'etilene ad alta pressione, relative a diverse condizioni, e con diversi iniziatori. Da questi dati si rileva che per le polimerizzazioni iniziate con metodi diversi dall'irraggiamento, l'energia di attivazione del processo globale è relativamente elevata (circa 30 kcal/mole). Si osserva inoltre che l'ordine della velocità globale di polimerizzazione rispetto alla pressione è in generale nettamente superiore all'unità.

Tabella (12, IV) - *Espressioni della velocità di polimerizzazione dell'etilene ad alta pressione* [86].

Iniziatore (moli/l)	Velocità di polimerizzazione (moli C ₂ H ₄ /l · h)	Condizioni sperim.	
		P (atm)	T (°C)
—	$1, 2 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-30.500}{RT}\right) \cdot P^{4,9}$	1200 ÷ 2000	200 ÷ 264
acetossima	$1,81 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{-31.900}{RT}\right) \cdot P^{2,6} C^{0,4} (*)$	1200 ÷ 2000	180 ÷ 210
di- <i>tert</i> -butilperossido (0,0014—,0068)	$1,37 \cdot 10^{11} \exp\left(\frac{-29.100}{RT}\right) P^{2,2} C^{0,7} (*)$	380 ÷ 1050	120 ÷ 140
2,2'-azo-bis-(iso- butirronitrile) (0,0102—0,0612)	proporz. a: $P^{1,2} C^{0,9} (*)$	400 ÷ 1200	51
ossigeno	proporz. a: $P^{2,8}$	1160 ÷ 1800	230
raggi γ (0,45 e 4,2 curie)	prop. a: $\exp\left(\frac{-3.300}{RT}\right) P^{2,0} C^{0,9} (*)$	473 ÷ 1185	20 ÷ 125
raggi γ (0,45 e 4,2 curie)	prop. a: $\exp\left(\frac{-13.600}{RT}\right) P^{3,1} C^{0,8} (*)$	675 ÷ 1375	100 ÷ 200

(*) C è la concentrazione dell'iniziatore o l'intensità della radiazione.

Non è possibile attribuire a priori la dipendenza della velocità di polimerizzazione dalla pressione ad un semplice aumento del numero degli urti, piuttosto che a fenomeni di orientamento o di distorsione molecolari, connessi alla pressione elevata. Su questi argomenti sono state avanzate diverse ipotesi e sono stati effettuati anche taluni calcoli [86].

Per quanto riguarda la necessità di operare ad alta pressione, si può pensare, in accordo con quanto proposto da alcuni autori [86], che ciò sia dovuto ad una tendenza dei radicali polietilenici a disattivarsi ad esempio attraverso reazioni con prodotti derivanti dall'iniziatore, o attraverso trasformazioni intramolecolari del radicale stesso: solamente in presenza di concentrazioni elevate di etilene la reazione di propagazione delle catene polimeriche sarebbe cineticamente favorita rispetto alle reazioni distruttive dei radicali. A favore di quest'ipotesi si può ricordare che l'etilene polimerizza in presenza di talune sostanze generatrici di radicali, anche a bassa pressione, ma che i prodotti ottenuti in queste condizioni sono in generale degli oligomeri di peso molecolare relativamente basso. Altri dati sperimentali [86] fanno ritenere che anche l'energia di attivazione della fase di propagazione delle catene polimeriche, e non solo quella apparente del processo globale, sia relativamente elevata rispetto a quella che si riscontra nella polimerizzazione di altri monomeri.

I pesi molecolari dei polietileni ottenuti in questi processi sono generalmente molto dispersi; gli indici di dispersità $r = \bar{x}_w/\bar{x}_n$ determinati da diversi autori

su numerosi campioni di polietilene ad alta pressione sono infatti compresi fra 1,9 e 100 [79, 86, 91]. Ciò è attribuibile almeno in parte alla eterogeneità del sistema.

Polimerizzazione in emulsione — Esempi

I processi di polimerizzazione in emulsione acquosa sono largamente sfruttati su scala industriale, ad esempio nella preparazione del polivinilcloruro, dei copolimeri butadiene-stirene, del policloroprene, di taluni polimeri del metacrilato di metile, dello stirene, ecc.

In questi processi, il monomero — che è insolubile in acqua — è disperso nella fase acquosa sotto forma di goccioline, in presenza di un agente emulsionante, che conferisce stabilità all'emulsione stessa. La polimerizzazione è di tipo radicalico e gli iniziatori utilizzati (a seconda dei casi: sistemi *redox*, acqua ossigenata, perossidi organici, persolfati — vedi tabella (8, IV)) sono solubili nella fase acquosa.

I dati relativi alla composizione di un sistema e alle condizioni operative riguardanti una copolimerizzazione butadiene-stirene sono riportati a titolo esemplificativo nella tabella (13, IV). In diversi altri casi, come ad esempio nella preparazione delle gomme fredde stirene-butadiene, la composizione del sistema nel quale si conduce la polimerizzazione è ben più complessa di quella riportata nelle tabelle (8, IV) o (13, IV); vengono ad esempio aggiunti fino ad una decina di componenti oltre ai monomeri e all'acqua [76].

Tabella (13, IV) - Copolimerizzazione butadiene-stirene.
Gomma SB (Tipo 1000-calda) (76).

<i>Monomeri</i>	Composizione (a)
butadiene	71
stirene	29
<i>Iniziatore</i>	
persolfato di potassio	0,3
dodecilmercaptano	0,5
<i>Acqua - Emulsionante</i>	
acqua (rapporto finale monomero/H ₂ O = 1 : 2)	190
stearato di sodio	5
<i>Agente per l'arresto della polimerizzazione</i>	
idrochinone	0,1
<i>Condizioni della polimerizzazione</i>	
temperatura °C	50
conversione finale, %	72
coagulazione	sale-acido
antiossidante	(N-fenil-β-naftilammina) PBNA

(a) Espressa in parti per 100 di monomero.

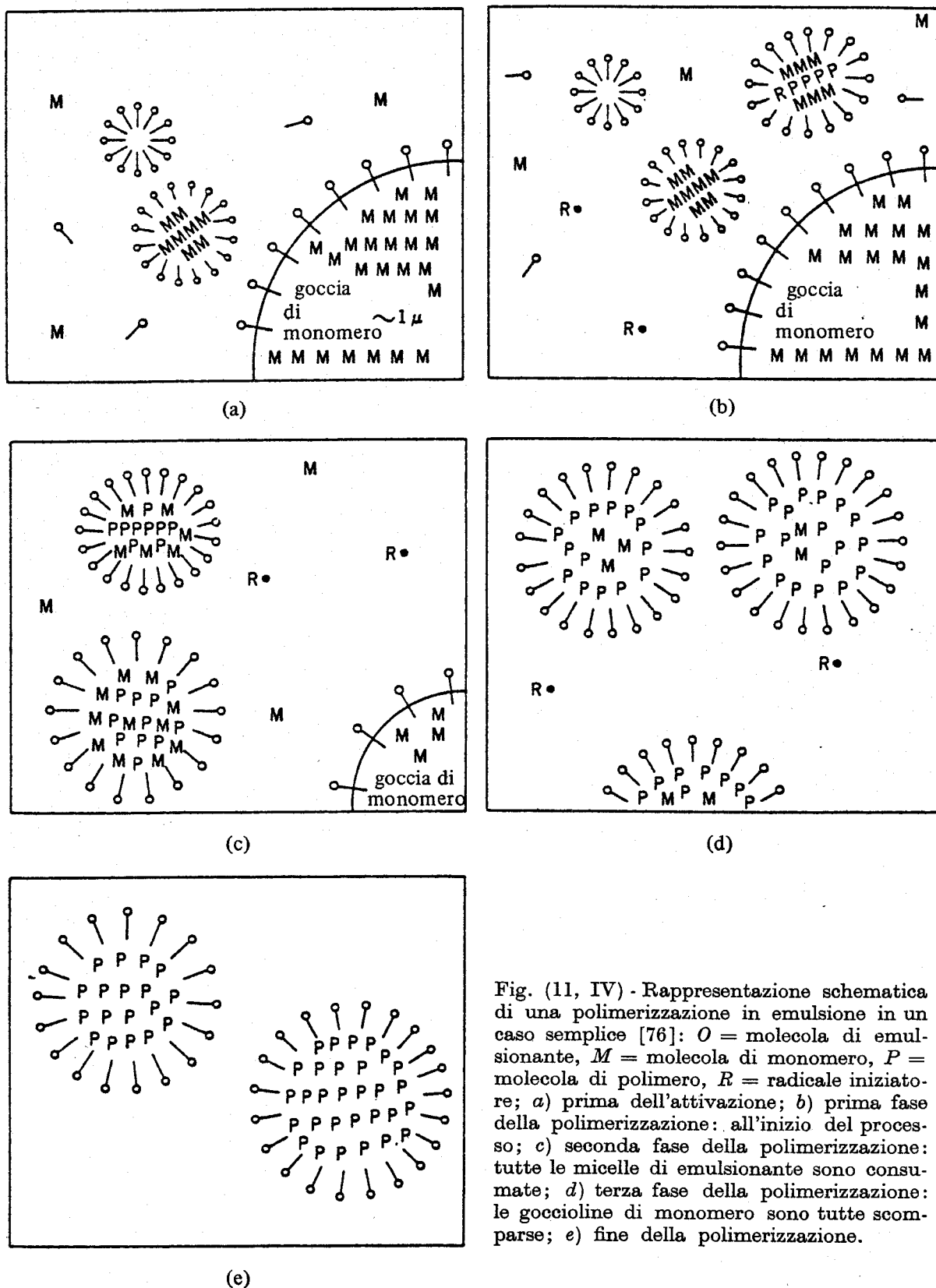


Fig. (11, IV) - Rappresentazione schematica di una polimerizzazione in emulsione in un caso semplice [76]: O = molecola di emulsionante, M = molecola di monomero, P = molecola di polimero, R = radicale iniziatore; a) prima dell'attivazione; b) prima fase della polimerizzazione: all'inizio del processo; c) seconda fase della polimerizzazione: tutte le micelle di emulsionante sono consumate; d) terza fase della polimerizzazione: le goccioline di monomero sono tutte scomparse; e) fine della polimerizzazione.

Nei casi più semplici, in cui il sistema contiene solo il monomero, l'acqua, l'emulsionante e l'iniziatore, il meccanismo delle reazioni di polimerizzazione può essere esemplificato con l'ausilio della fig. (11, IV). Prima della polimerizzazione

[fig. (11a, IV)], in assenza di iniziatore, il sistema contiene molecole e aggregati di molecole (micelle) di emulsionante e qualche molecola di monomero dispersi o disciolti nella fase acquosa, e goccioline di monomero stabilizzate dalle molecole di emulsionante; la parte liofoba di queste ultime è orientata verso la fase monomerica.

Alcune micelle racchiudono del monomero. Le micelle di emulsionante hanno un diametro di circa $50 \div 100 \text{ \AA}$ e le gocce di monomero un diametro di circa $1 \div 10 \mu$. Nelle condizioni normalmente utilizzate, ogni cm^3 di acqua contiene, come ordine di grandezza, 10^{18} micelle di emulsionante.

Nella prima fase della polimerizzazione [fig. (11b, IV)] si formano i radicali, provenienti dall'iniziatore. Questi radicali iniziano la reazione di polimerizzazione nelle micelle di emulsionante che contengono il monomero, e non nelle goccioline di monomero. Poichè la velocità di formazione dei radicali è dell'ordine di $1 \cdot 10^{13}$ radicali/ cm^3 sec (ad es. a $50 \text{ }^\circ\text{C}$) [5], tenuto presente che la concentrazione delle micelle è dell'ordine di $1 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$, la probabilità che ogni radicale generato incontri una micella contenente monomero è molto elevata, e la polimerizzazione inizia rapidamente.

Ogni micella nella quale ha luogo la polimerizzazione è alimentata da molecole di monomero provenienti per diffusione dalle goccioline di monomero, che fungono così da « serbatoio » per la polimerizzazione. Queste micelle monomero - polimero - emulsionante tendono quindi a dilatarsi. Dopo un certo tempo, tutte le molecole di emulsionante presenti nel sistema sono adsorbite sulla superficie esterna delle micelle [fig. (11c, IV)]. Da questo istante in poi, il numero di micelle monomero - polimero - emulsionante presenti nel sistema non può più aumentare. Con il procedere della reazione le goccioline di monomero scompaiono [fig. (11d, IV)] e alla fine della polimerizzazione il sistema contiene solo particelle di polimero in sospensione — che costituiscono un lattive — di $400 \div 500 \text{ \AA}$ di diametro e in quantità dell'ordine di $10^{15}/\text{cm}^3$ [fig. (11e, IV)].

Lo studio della cinetica di questi processi si imposta sulla base di alcune ipotesi e considerazioni, che emergono dallo schema sopra illustrato. Questo studio, e quello del meccanismo delle polimerizzazioni in emulsione, è stato affrontato da diversi autori [76, 93-96]. Anche per le polimerizzazioni in emulsione, si introduce l'ipotesi della stazionarietà, secondo la quale la concentrazione C_m delle macromolecole in accrescimento si mantiene costante per un ampio intervallo di tempo.

Si può inoltre ammettere che durante la fase *c* della fig. (11, IV), la velocità globale di polimerizzazione si mantenga costante: in effetti, durante tale fase, la quantità di micelle nelle quali avviene la polimerizzazione non varia, e la concentrazione del monomero in ciascuna particella si mantiene pressochè costante, per l'apporto continuo di monomero proveniente dalle goccioline di monomero. La concentrazione di monomero nelle micelle dipende quindi solo dalla velocità di polimerizzazione in ciascuna micella e dalla velocità di diffusione

del monomero, e non ad esempio dalla quantità di monomero inizialmente presente nel sistema. Nelle reazioni di copolimerizzazione tale costanza è verificata per ciascuna specie di monomero. Ciò presenta particolare interesse, poichè la costanza della concentrazione delle singole specie monomeriche nella fase nella quale avviene la polimerizzazione, assicura la costanza di composizione del copolimero che si forma (vedi par. 11).

L'andamento della velocità di polimerizzazione per l'intero decorso del processo, può essere rappresentato dalla figura (12, IV). Dalle osservazioni sopra riportate, si conclude che durante la fase a velocità costante la velocità di polimerizzazione è proporzionale al numero di micelle, alla concentrazione del monomero nelle micelle (che non dipende dalla quantità totale di monomero presente nel sistema) e a quella dei macroradicali in accrescimento in ogni particella. Per

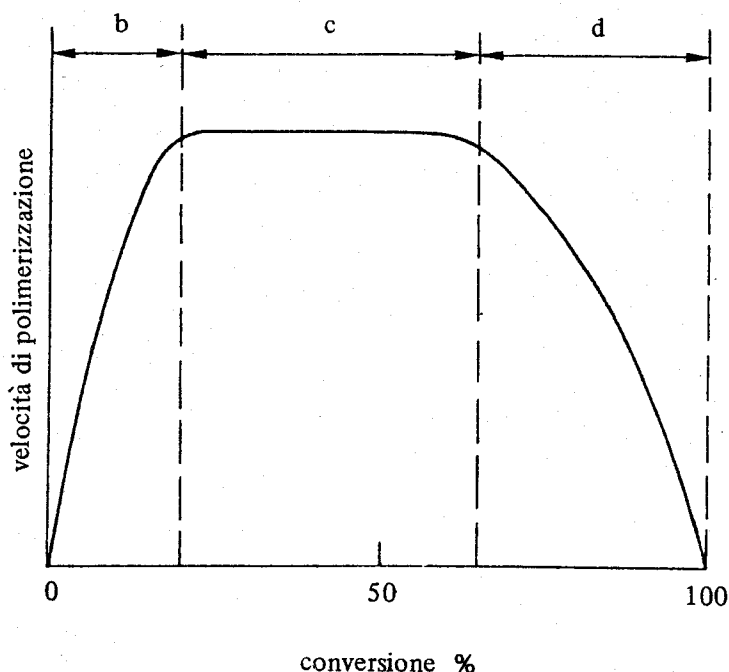


Fig. (12, IV) - Andamento della velocità di polimerizzazione di un monomero insolubile in acqua, in un processo in emulsione in funzione della conversione, per un caso semplice [76]:
 a) formazione delle particelle; b) periodo a velocità costante controllato dalla diffusione;
 c) consumo totale del monomero.

quanto riguarda quest'ultima grandezza, si può osservare che, a causa delle dimensioni limitate delle particelle, ogni radicale che entra nella particella avrà una elevata probabilità di reagire con un altro radicale (o macroradicale) eventualmente già presente nella particella. Questa osservazione conduce ad ammettere in prima approssimazione che in ciascuna particella di lattice presente nel sistema vi sia uno solo o nessun radicale, e che in media il numero di radicali presenti in ciascuna particella in un dato istante sia uguale a $1/2$. Quindi, se

sono verificate le ipotesi fin qui riportate, la velocità globale di polimerizzazione per unità di volume del sistema, sarà fornita dalla relazione:

$$(168, IV) \quad v_p = nk_p C_{M,m} / 2N$$

ove: v_p = velocità di polimerizzazione per unità di volume del sistema; n = numero di particelle di lattice per unità di volume; N = numero di Avogadro; $C_{M,m}$ = concentrazione del monomero nelle micelle; k_p = costante di velocità di propagazione delle catene polimeriche.

Da questa relazione si osserva che *per un numero assegnato di particelle*, la velocità globale non dipende dalla concentrazione dell'iniziatore nella fase acquosa. Poichè $C_{M,m}$ nelle singole particelle si mantiene costante per un ampio intervallo di tempo, ne consegue che nelle condizioni sopra considerate la velocità di polimerizzazione ad una temperatura assegnata dipenderà solo dal numero di particelle presenti. Tale numero dipende a sua volta dalla concentrazione dell'agente emulsionante e da quella dell'iniziatore. È stato dimostrato [76, 92] che, in ultima analisi, la velocità globale di polimerizzazione, per il caso semplificato sopra considerato, è fornita dalla relazione:

$$(169, IV) \quad v_p = kC_I^{2/5} C_E^{3/5} C_{M,m} ;$$

ove: v_p = velocità di polimerizzazione per unità di volume; k = costante (funzione della sola temperatura); C_I , C_E = rispettivamente concentrazione dell'iniziatore e dell'emulsionante nel sistema; $C_{M,m}$ = concentrazione del monomero nelle micelle.

Da questa equazione si osserva che la velocità delle polimerizzazioni condotte in emulsione aumenta all'aumentare delle concentrazioni dell'iniziatore e dell'agente emulsionante. Durante la fase stazionaria la concentrazione del monomero nelle micelle non dipende praticamente dalla concentrazione media globale di monomero nel sistema. Equazioni diverse dalla (169, IV) sono riportate in letteratura per altri casi ed altre ipotesi [93].

Un'altra differenza essenziale tra le polimerizzazioni condotte in emulsione e quelle condotte in soluzione o in massa, riguarda la fase di terminazione della reazione. In entrambi i casi la terminazione ha luogo per incontro di due radicali, ma nelle reazioni in emulsione ciascuna micella ove avviene la polimerizzazione non contiene in pratica più di una catena polimerica in accrescimento, per cui la terminazione di catena avrà luogo solo per reazione con i radicali iniziatori che diffondono nella particella stessa. In questo caso, quindi, la velocità di terminazione delle macromolecole in accrescimento in ciascuna micella dipenderà essenzialmente dalla velocità di formazione dei radicali iniziatori e dalla loro velocità di diffusione nelle micelle. Nei processi condotti in sistemi omogenei, invece, la velocità di terminazione di catena è proporzionale al quadrato della concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento. A causa di tali fenomeni, la ve-

locità di terminazione nei processi in emulsione sarà, in generale, inferiore a quella che si ha negli altri casi. Ciò consente di ottenere più facilmente polimeri ad alto peso molecolare con una velocità di polimerizzazione, riferita alla quantità di monomero, superiore a quella corrispondente alle reazioni condotte in soluzione o in massa.

Da un punto di vista quantitativo si può osservare che, in condizioni di regime, tutti i radicali che si formano vengono captati dalle micelle monomero—polimero—emulsionante. Poichè, in media, una micella su due contiene una catena polimerica in accrescimento, un radicale su due, tra quelli generati, darà luogo all'interruzione della crescita di una catena polimerica, con conseguente scomparsa nel sistema di due radicali (il radicale iniziatore e il macroradicale). Pertanto, in assenza di fenomeni di trasferimento di catena, il grado medio numerale di polimerizzazione relativo a questi processi, che è uguale al rapporto tra la velocità di propagazione e la velocità di terminazione delle catene polimeriche, sarà fornito — tenuta presente la (168, IV) — dalla relazione:

$$(170, IV) \quad \bar{x}_n = v_p / (v_R/2) = nk_p C_{M,m} / Nv_R,$$

ove: v_R = velocità di formazione dei radicali, riferita all'unità di volume del sistema; gli altri termini sono quelli introdotti nell'equazione (168, IV).

In pratica, il peso molecolare del polimero dipende anche dalle dimensioni delle particelle e dal loro numero e quindi indirettamente anche dalla concentrazione dell'emulsionante.

Dal confronto tra le equazioni (168, IV) e (170, IV) si nota che, a *parità di numero di micelle presenti nel sistema*, il grado medio numerale di polimerizzazione dipende dalla velocità di formazione dei radicali, e quindi anche dalla concentrazione dell'iniziatore in fase acquosa, mentre la velocità di polimerizzazione è indipendente da tale grandezza.

Si nota inoltre che nei processi condotti in emulsione è possibile aumentare contemporaneamente la velocità e il grado di polimerizzazione, aumentando il numero di particelle, ad esempio con un incremento della concentrazione dell'emulsionante. Nelle reazioni condotte in soluzione o in massa, l'aumento della velocità può essere ottenuto aumentando la concentrazione dell'iniziatore, ma ciò dà luogo ad una diminuzione del grado di polimerizzazione (vedi par. 7.8).

Tenuto presente che la concentrazione dell'iniziatore diminuisce in modo continuo durante la polimerizzazione, risulta anche, dalle equazioni precedenti, che il peso molecolare del polimero tenderà ad aumentare anche durante la fase in cui la velocità di polimerizzazione si mantiene costante.

Nella pratica industriale il grado di polimerizzazione è controllato mediante aggiunta di trasferitori di catena. Molto utilizzati a tale scopo sono i mercaptani che, in questi sistemi, possono anche prendere parte alla reazione di formazione dei radicali iniziatori (eq. 103, IV).

Nella tabella (14, IV) vengono riassunti i diversi fattori che influenzano una tipica reazione di polimerizzazione condotta in emulsione.

È opportuno infine ricordare che la viscosità del lattice è indipendente dal peso molecolare del polimero contenuto nelle micelle. Ciò consente di raggiungere conversioni elevate in sistemi moderatamente viscosi, a differenza di quanto si riscontra nei processi condotti in soluzione o in massa.

Tabella (14, IV) - *Fattori determinanti nella copolimerizzazione stirene-butadiene in emulsione [76].*

Fattore (aumento)	Velocità di polimeriz- zazione	Grado di polimeriz- zazione	Micelle	
	effetto (proporz.)	effetto (proporz.)	Quantità (proporz.)	Dimensioni
emulsionante	aumenta ($C_E^{3/5}$)	aumenta ($C_E^{3/5}$)	aumenta ($C_E^{3/5}$)	diminuisce.
iniziatore	aumenta ($C_I^{2/5}$)	diminuisce ($C_I^{-1/2}$)	aumenta ($C_I^{2/5}$)	diminuisce
monomero	aumenta	aumenta	diminuisce	aumenta
mercaptano	indipend.	diminuisce	indipend.	indipend.
T di polimerizzazione	aumenta	diminuisce	aumenta	diminuisce
conversione finale (oltre 60%)	diminuisce	aumenta	indipend.	aumenta

C_E concentrazione dell'emulsionante; C_I concentrazione dell'iniziatore.

Polimerizzazione in sospensione

Anche nelle polimerizzazioni in sospensione il monomero è disperso in una fase acquosa sotto forma di goccioline (di $0,01 \div 0,5$ cm di diametro). La sospensione è mantenuta mediante agitazione e con l'aggiunta di stabilizzanti; questi possono essere elettroliti, che aumentano la tensione interfacciale tra le fasi, o polimeri solubili in acqua, che aumentano la viscosità della fase acquosa.

La differenza essenziale tra le polimerizzazioni condotte in emulsione e quelle condotte in sospensione (oltre alle diverse dimensioni delle goccioline di monomero) consiste nel fatto che in quest'ultimo caso l'iniziatore è solubile nella fase monomerica, mentre nel caso precedente si utilizzavano iniziatori solubili in acqua. Il comportamento cinetico delle polimerizzazioni condotte in emulsione è quindi paragonabile a quello visto per le reazioni condotte in fase omogenea.

8. Polimerizzazioni di tipo cationico convenzionale

8.1. *Premessa* — Si è già osservato nel par. 6 che le polimerizzazioni in cui il gruppo terminale sul quale cresce la catena polimerica è uno ione positivo, o un atomo caricato positivamente, si definiscono di tipo cationico. Nei casi più noti lo ione è un carbocatione o uno ione ossonio.

Si tratta ancora in generale di reazioni a catena, ma in taluni casi si possono presentare difficoltà di distinzione con le reazioni di poliaddizione a stadi successivi (vedi par. 6).

Alcuni esempi di monomeri che possono polimerizzare con meccanismo di tipo cationico sono stati riportati nella tabella (3, IV). Un elenco più completo è riportato da KENNEDY [97]. Le polimerizzazioni di tipo cationico fino ad oggi più interessanti da un punto di vista industriale, per la preparazione di alti polimeri, sono la polimerizzazione dell'isobutene e, soprattutto, la sua copolimerizzazione con piccole percentuali di isoprene (1÷2%; valori superiori non sono necessari e sopra 5% inibiscono la polimerizzazione), per la preparazione della gomma butile, la polimerizzazione del triossano a poliacetale, e la polimerizzazione dei vinileteri.

Le polimerizzazioni di tipo cationico sono generalmente caratterizzate da una fase di attivazione, una fase di propagazione e una fase di terminazione di catena cinetica, oltre che da reazioni di trasferimento di catena. In taluni casi non sono state però messe in evidenza reazioni di terminazione di catena cinetica vera e propria e, sovente, i polimeri ottenuti nei processi caratterizzati da meccanismo cationico sono oligomeri di peso molecolare molto basso.

8.2. *Attivazione. Esempi* — L'attivazione delle polimerizzazioni di tipo cationico può essere provocata in diversi modi [7, 58, 97-101].

Per quanto riguarda i monomeri idrocarburici si possono citare i seguenti sistemi di attivazione:

1) *sistemi iniziatore-co-iniziatore*, costituiti da un alogenuro FRIEDEL-CRAFTS (acido di LEWIS) o da un composto metallorganico e da un acido di BRÖNSTED, o da altro generatore di protoni, o da alogenuri alchilici, eteri, ecc. Sistemi di questo tipo sono i seguenti: HF/BF₃, HBr/AlBr₃, CH₃COOH/BF₃, H₂O/TiCl₄, CH₃Cl/AlCl₃, (C₂H₅)₂O/BF₃, HCl/Al(C₂H₅)₂Cl, *t*-C₄H₉Cl/Al(C₂H₅)₂Cl. Alcuni di questi sistemi, in particolare quelli del tipo dei primi quattro esempi sopra citati, sono acidi molto forti. È stato osservato che la specie che inizia il processo di polimerizzazione è il composto che genera il protone o il carbocatione, rispettivamente HX o RX, per cui questi ultimi composti, e non l'alogenuro FRIEDEL-CRAFTS, si devono considerare come i veri iniziatori.

2) *acidi protonici*, sia minerali, quali H₂SO₄, HClO₄, H₃PO₄, sia organici forti, quali CF₃COOH, CCl₃COOH.

3) *alogenuri di FRIEDEL-CRAFTS.*

4) *altri mezzi*, quali I_2 , perclorati, fluoro borati ed altri esteri o sali più o meno ionizzati, radiazioni ad alta energia, composti elettron-accettori che provocano la formazione di un catione radicale [100].

La polimerizzazione cationica di monomeri non idrocarburici può essere attivata con diversi sistemi tra quelli sopra riportati, ed in particolare da semplici composti FRIEDEL-CRAFTS, come ad esempio la polimerizzazione del triossano e degli alchilvinileteri, o con alogenuri FRIEDEL-CRAFTS sostituiti (ad esempio: $AlBr_2C_2H_5$, $AlBr(C_2H_5)_2$); questi ultimi composti sono utilizzati per la polimerizzazione stereospecifica di alchilvinileteri [4].

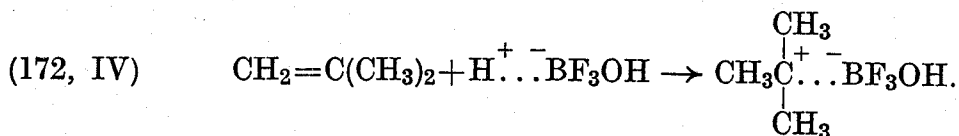
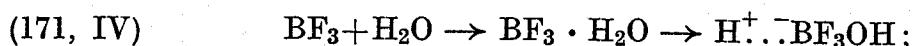
I metodi di attivazione più interessanti da un punto di vista applicativo per la polimerizzazione di monomeri idrocarburici sono quelli basati sull'impiego di un iniziatore e di un alogenuro FRIEDEL-CRAFTS (vedi tabella 15, IV).

Tabella (15, IV) - *Esempi di polimerizzazioni cationiche di monomeri idrocarburici* [58].

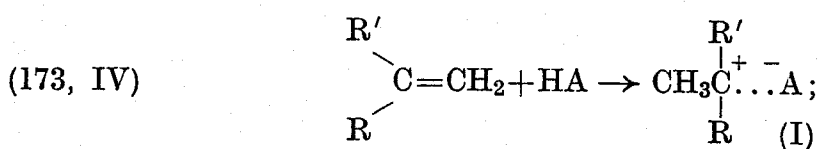
Monomero	Condizioni	Iniziatore	Prodotto
propilene	1 mole/l di monomero in cloruro di metilene a $-15 \div 80$ °C	BF_3/CH_3OH $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ moli/l	oli incolori con peso molecolare tra 300 e 1000
propilene	$6 \div 9$ moli % di monomero in butano a -50 °C	$AlBr_3/HBr$ o BF_3/CH_3OH	oli di basso peso molecolare
isobutene	isobutene in etilene in rapporto $\frac{1}{3}$ a -100 °C	BF_3/H_2O $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ moli/l	alti polimeri gommosi (Vistanex, Oppanol) p.m. dell'ordine di $1 \cdot 10^5$
isobutene + $1 \div 2\%$ di isoprene	isobutene e isoprene in cloruro di metile a -100 °C	$AlCl_3/H_2O$ $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ moli/l	alti polimeri gommosi vulcanizzabili (gomma butile) p.m. dell'ordine di $1 \cdot 10^5$

La concentrazione dell'alogenuro FRIEDEL-CRAFTS è dell'ordine di $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ moli/l. L'iniziatore vero e proprio può essere presente solo in tracce. Ad esempio, l'isobutene perfettamente anidro non polimerizza in presenza di BF_3 anidro; l'aggiunta di tracce di acqua dà luogo a polimerizzazione istantanea anche a -100 °C, con formazione di alti polimeri aventi peso molecolare dell'ordine delle centinaia di migliaia.

La reazione di attivazione dell'isobutene con il sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{BF}_3$ può essere così rappresentata:



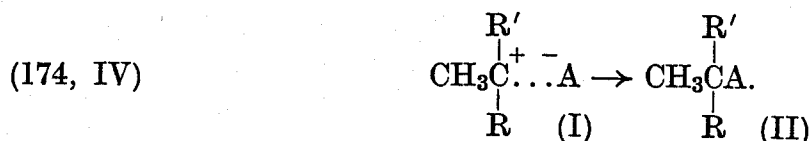
In generale:



ove con HA si indica l'acido-complesso: per un sistema del tipo HBr/AlBr_3 , l'acido complesso è HAlBr_4 .

In questi casi, l'estremità reattiva della catena polimerica in accrescimento è uno ione carbonio, e la polimerizzazione si definisce « cationica convenzionale ».

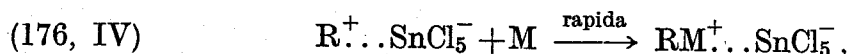
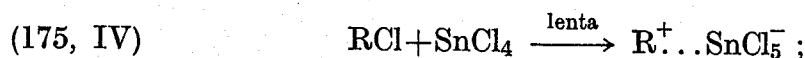
Affinchè la polimerizzazione possa aver luogo, è necessario che l'acido sia sufficientemente forte, in modo da avere una concentrazione sufficientemente elevata di ioni. Inoltre, l'anione A^- deve avere un carattere nucleofilo sufficientemente limitato affinché la reazione (173, IV) non dia luogo a un estere (o a un alogenuro) (II), anzichè al complesso (I) dissociato:



Per questo motivo, gli acidi alogenidrici (in particolare HCl , HBr e HI) non sono in generale catalizzatori di polimerizzazioni cationiche e la polimerizzazione delle olefine con acidi semplici (come H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4) dà luogo a bassi polimeri, anche se si opera a temperature relativamente basse.

Taluni monomeri molto reattivi, come ad esempio lo stirene, possono polimerizzare anche se si forma l'estere (II, eq. 174, IV), anzichè il complesso eteropolare (I). In questi casi la polimerizzazione è stata definita da PLESCH, pseudocationica [98]. L'energia di attivazione della fase di propagazione delle polimerizzazioni pseudocationiche è relativamente elevata ($E \cong 10.000$ cal/mole), e superiore a quella che si riscontra per le polimerizzazioni cationiche convenzionali. Ciò è dovuto al fatto che nelle polimerizzazioni pseudocationiche il legame sul quale si inserisce l'unità monomerica è solo debolmente polarizzato.

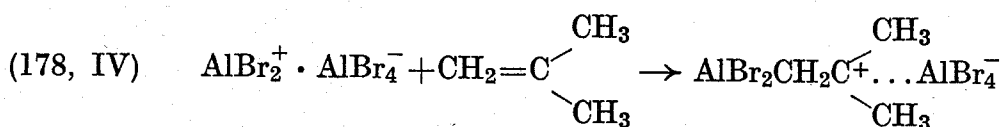
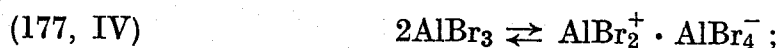
Per la reazione di iniziazione con sistemi costituiti da un alogenuro FRIEDEL-CRAFTS e un generatore di cationi, ad esempio un alogenuro alchilico, è stato proposto un meccanismo di tipo seguente [97]:



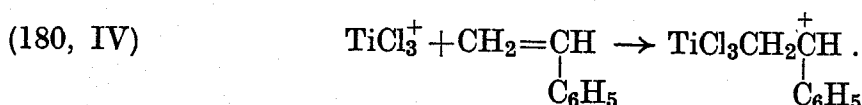
ove: R = alchile, M = monomero.

Recentemente è stato mostrato che anche i soli alogenuri FRIEDEL-CRAFTS utilizzati in assenza assoluta di umidità, o di acidi alogenidrici, o di alogenuri alchilici, possono, in talune condizioni, polimerizzare monomeri idrocarburici con meccanismo cationico. Questo è per esempio il caso della polimerizzazione dello stirene con SnCl_4 o TiCl_4 [97-99].

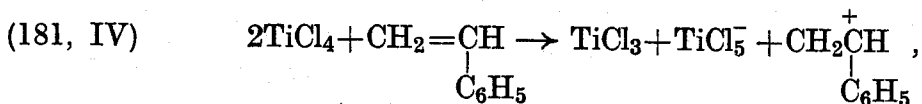
Per questi sistemi sono stati proposti meccanismi di iniziazione del tipo seguente:



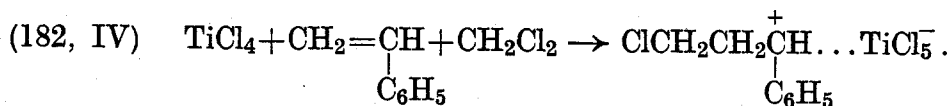
oppure:



O, ancora:



o, facendo intervenire il solvente:



In diversi casi, la polimerizzazione può essere interessata da fenomeni di isomerizzazione del monomero [97].

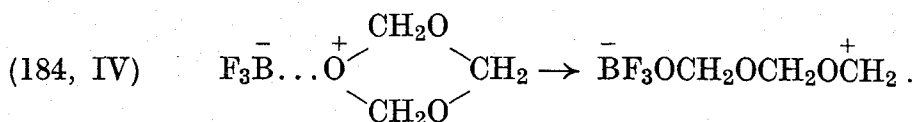
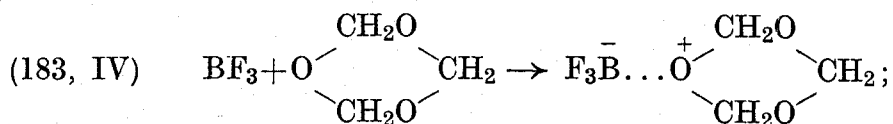
Per una più approfondita discussione dei meccanismi di attivazione, peraltro assai complessi, delle polimerizzazioni cationiche di monomeri idrocarburici e per la descrizione di altri sistemi di iniziazione, oltre a quelli sopra considerati, si, rimanda alla letteratura [7, 99, 100, 101].

Come è stato sopra ricordato, la polimerizzazione degli alchilvinileteri può

essere attivata da alogenuri FRIEDEL-CRAFTS, complessati o meno, e da alogenuri FRIEDEL-CRAFTS sostituiti [4]. Questi ultimi (ad es. $\text{AlBr}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ o $\text{AlBr}_2\text{C}_2\text{H}_5$) possono dar luogo a polimeri isotattici altamente cristallini. I primi danno invece luogo in generale a polimeri amorfi (atattici) o debolmente cristallini (parzialmente isotattici). La stereoregolarità del polimero dipende, oltre che dalla natura dell'iniziatore, anche dalla temperatura di polimerizzazione. La stereoregolarità diminuisce in generale al diminuire della temperatura di polimerizzazione.

La polimerizzazione stereospecifica degli alchilvinileteri con iniziatori FRIEDEL-CRAFTS sostituiti è stata definita cationica coordinata [4]. Si ritiene che in questi processi il monomero si coordini, prima di polimerizzare, con il metallo del complesso catalitico, attraverso il doppietto di elettroni liberi dell'ossigeno etero. Per queste reazioni sono stati proposti diversi tipi di meccanismi [4, 102].

Anche la polimerizzazione del triossano con sistemi FRIEDEL-CRAFTS, a temperature superiori all'ambiente, non richiede la presenza di un iniziatore come l'acqua od altro proton-donatore. In questo caso, per la fase di iniziazione è stato proposto il seguente meccanismo [73, 103]:

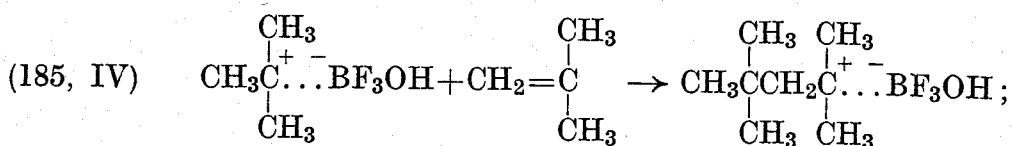


In pratica, la polimerizzazione del triossano si conduce in triossano puro allo stato fuso a $120 \div 180$ °C in presenza di SbF_3 , o a temperatura inferiore (ad es. 30 °C) in presenza di un solvente organico inerte (ad es. cloruro di metilene, cicloesano, nitrobenzene).

In questi processi, la natura del solvente nel quale si conduce la polimerizzazione gioca un ruolo determinante. Trattandosi di reazioni ioniche, sarebbe opportuno operare con solventi aventi una costante dielettrica elevata, ma questi solventi sono anche quelli più polari, che reagiscono con l'iniziatore, distruggendone l'attività. Si devono quindi compensare fattori tra loro contrastanti. Per queste ragioni si utilizzano spesso solventi alogenati quali cloruro di metile, cloruro di metilene, cloruro di etile, dicloroetano.

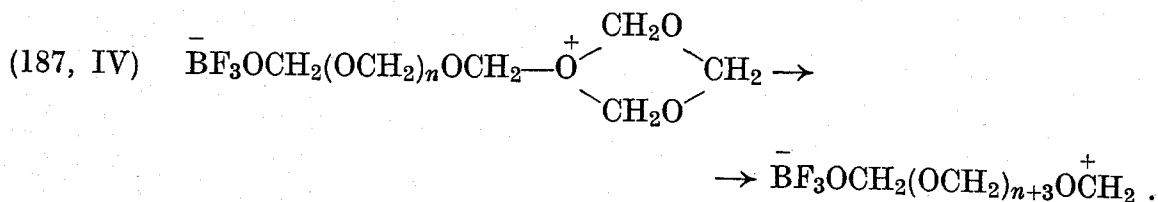
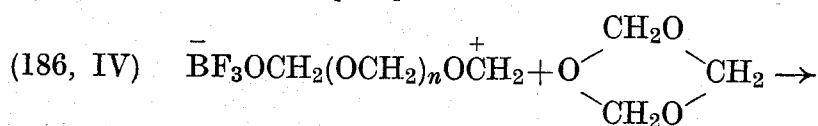
In pratica, l'affinità del solvente per i cationi deve essere inferiore a quella propria del monomero. Il solvente può anche dar luogo ad importanti fenomeni di trasferimento di catena che pregiudicano la formazione di polimeri. In linea di massima, non si possono fare generalizzazioni troppo ampie; ad esempio, il solvente $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ agisce da cocatalizzatore nella polimerizzazione dello stirene con SnCl_4 , ma non con TiCl_4 ; l'etere dietilico è un buon solvente per la polimerizzazione degli alchilvinileteri con BF_3 , ma inibisce completamente la polimerizzazione dell'isobutene.

8.3. *Propagazione* — La fase di propagazione del processo di polimerizzazione dell'isobutene con un iniziatore acido complesso può essere così rappresentata:



La polimerizzazione di questo monomero, con questo meccanismo, è sicuramente di tipo testa-coda sia per ragioni elettroniche che per ragioni steriche.

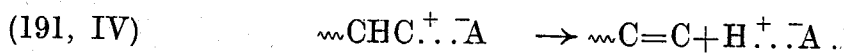
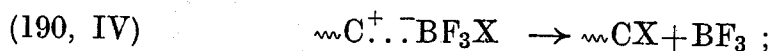
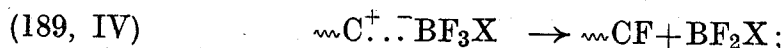
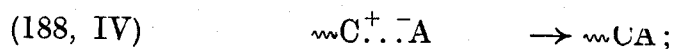
Nel caso della polimerizzazione del triossano è stato proposto il seguente tipo di propagazione [103]:



In queste reazioni, ad ogni ione è sempre affacciato un contro-ione.

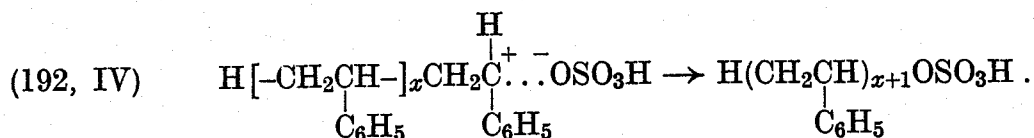
8.4. *Terminazione di catena cinetica* — Nei processi di polimerizzazione a catena di tipo ionico, la terminazione di catena cinetica è provocata da reazioni in cui vi è neutralizzazione del macroione in accrescimento (senza rigenerazione dell'iniziatore), o formazione di ioni troppo stabili per dar luogo alla reazione di propagazione delle catene polimeriche.

Queste reazioni di terminazione sono meno frequenti di quanto non si riscontri nei processi radicalici (reazioni tra due radicali). In talune polimerizzazioni di tipo cationico non vi è reazione di terminazione vera e propria [97] e non tutti gli autori sono concordi sulla reale natura della terminazione. Tra le reazioni proposte si possono ricordare le seguenti [97-99, 104]:



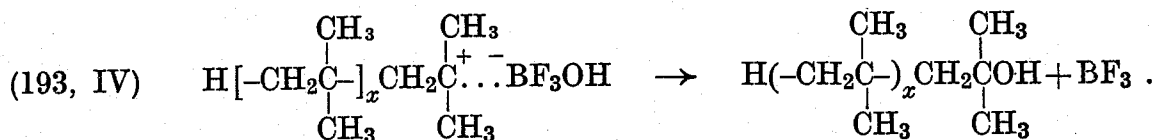
L'ultima di queste reazioni non è una vera e propria terminazione di catena cinetica poichè l'acido $\text{H}^+\dots\text{A}^-$ (ad es. $\text{H}^+\dots\text{BF}_3\text{OH}^-$) può iniziare una nuova catena polimerica.

Come esempio della (188, IV) si può ricordare:



Questa reazione avviene con relativa facilità nel caso degli acidi convenzionali.

Come esempio della (190, IV) si può citare la reazione:

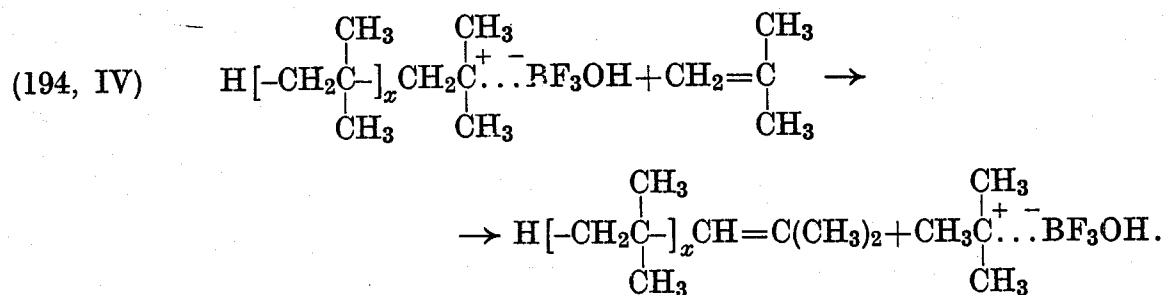


In questo caso, l'anione BF_3OH^- non può dar luogo ad un legame covalente, come nella (192, IV).

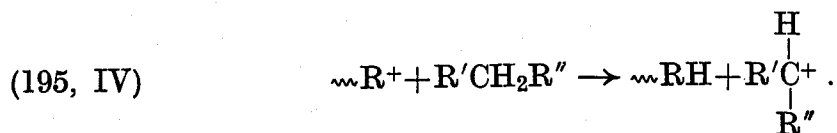
L'energia di attivazione della (193, IV) è notevolmente superiore a quella della (192, IV). Per tale motivo, come sopra ricordato, gli acidi complessi sono iniziatori di polimerizzazione più attivi degli acidi convenzionali e danno luogo ad alti polimeri anche a temperature molto basse.

Da quanto sopra emerge che l'importanza relativa delle reazioni di terminazione dipende dal tipo di sistema catalitico (iniziatore e co-iniziatore), dal tipo di monomero e dal tipo di solvente.

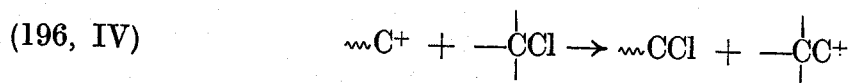
8.5. *Trasferimento di catena* — Una delle reazioni di trasferimento di catena più importanti che si riscontrano nelle polimerizzazioni di tipo cationico è il trasferimento di catena con il monomero. Ad esempio, nel caso dell'isobutene:



In qualche altro caso, per altro poco frequente, il trasferimento di catena può aver luogo mediante trasferimento di uno ione idruro da una molecola che può cedere un H^- (come ad esempio il toluene) [58]:



Anche alogenuri alchilici possono agire da trasferitori di catena, secondo il meccanismo seguente:



Altri possibili processi di trasferimento sono riportati da diversi autori [98, 99, 105] per monomeri idrocarburici e da KERN e coll. [106] per il triossano.

8.6. *Cinetica, gradi polimerizzazione* — Lo studio della cinetica delle reazioni di polimerizzazione di tipo cationico si imposta in modo del tutto simile a quanto visto per le polimerizzazioni di tipo radicalico.

In questo caso però, le indagini sono spesso complicate dalla difficoltà di controllare la quantità di iniziatore presente nel sistema (ad es. tracce di umidità non sempre facilmente eliminabili o dosabili), o di precisare la natura di taluni stadi elementari della reazione globale. Inoltre, per certe reazioni di polimerizzazione di tipo cationico, sembra non si raggiungano le condizioni stazionarie [7, 68].

Si può ritenere dimostrato [97, 107, 108] che nelle polimerizzazioni cationiche il valore della costante di propagazione k_p delle catene cinetiche è inferiore a quelli che si riscontrano nelle polimerizzazioni radicaliche. L'elevata velocità con la quale procedono molte polimerizzazioni cationiche è dovuta, non tanto all'elevato valore di k_p , quanto alla concentrazione relativamente elevata delle catene polimeriche in accrescimento ($10^{-4} \div 10^{-3}$ mol/l, contro 10^{-8} mol/l nelle polimerizzazioni radicaliche). Anche il fattore di frequenza è inferiore a quello relativo alle reazioni di tipo radicalico, a causa della presenza del contro-ione.

Per diversi sistemi si sono trovate per la velocità globale di polimerizzazione espressioni del tipo seguente [98, 99, 101, 104, 108, 109]:

$$(197, IV) \quad v_p = k C_I C_M^{\alpha+1}$$

ove: C_I = concentrazione dell'iniziatore; C_M = concentrazione del monomero; $\alpha = 0 \div 1$ a seconda dei casi.

Equazioni simili alla (197, IV), ma ove compaiono separatamente le concentrazioni dell'iniziatore e del co-iniziatore, sono riportate in letteratura [68, 99, 101].

Solo in pochissimi casi, tuttavia, le indagini sono state condotte in modo sufficientemente accurato, per trarre conclusioni del tutto attendibili sulla forma di queste equazioni.

Nel caso abbastanza frequente in cui il processo di terminazione predominante sia il trasferimento di catena con il monomero, il grado di polimerizzazione medio numerale istantaneo ($\bar{x}_{n,ist}$) è fornito dalla relazione:

$$(198, IV) \quad \bar{x}_{n,ist} = v_p/v_{tr} = k_p C_M C_{m+} / k_{tr} C_M C_{m+} = k_p / k_{tr} ;$$

ove: v_p e v_{tr} = velocità di propagazione e rispettivamente velocità di trasferimento di catena col monomero; k_p e k_{tr} = rispettivamente costanti di velocità di propagazione e di trasferimento di catena col monomero; C_{m+} = somma delle concentrazioni dei macroioni in accrescimento; C_M = concentrazione del monomero.

Influenze — non sempre di facile interpretazione — della concentrazione del co-iniziatore, dell'iniziatore, del monomero, della temperatura, della natura del solvente, ecc. sui pesi molecolari dei polimeri ottenuti con meccanismo cationico sono state messe in evidenza da diversi autori [58, 98, 99, 101, 104, 107, 108].

Le polimerizzazioni di tipo cationico si differenziano da quelle di tipo radicalico anche per i valori dell'energia di attivazione apparente del processo globale.

La costante di velocità che compare nella (197, IV) è sovente fornita dalla relazione:

$$(199, IV) \quad k = k_i k_p / k_t ;$$

ove: k_i , k_p e k_t = rispettivamente: costante di velocità delle reazioni di attivazione, di propagazione e di terminazione delle catene cinetiche.

In questo caso non compare l'esponente 1/2, a differenza di quanto visto per le polimerizzazioni radicaliche (vedi eq. 145, IV), poichè nelle polimerizzazioni cationiche la reazione di terminazione delle catene polimeriche è di prim'ordine rispetto alla concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento (vedi eqq. 188-191, IV).

Dall'equazione (199, IV) si ricava per l'energia di attivazione apparente (E_{app}) del processo globale di polimerizzazione:

$$(200, IV) \quad E_{app} = E_i + E_p - E_t ;$$

ove: E_i = energia di attivazione apparente dello stadio di attivazione; E_p e E_t = rispettivamente energia di attivazione dello stadio di propagazione e dello stadio di terminazione.

L'energia di attivazione della fase di propagazione dei processi cationici convenzionali è molto bassa, trattandosi di una reazione tra uno ione e una molecola elettricamente neutra in un mezzo avente una bassa costante dielettrica. La fase di terminazione, a differenza di quanto si verifica nelle reazioni radicaliche, richiede, invece, una energia di attivazione relativamente elevata.

A sua volta E_i assume generalmente valori relativamente bassi. Ne deriva che per molte reazioni cationiche:

$$(201, IV) \quad E_t > E_i + E_p ;$$

e l'energia di attivazione apparente E_{app} (vedi eq. 200, IV) del processo globale può risultare negativa (ad esempio di qualche kcal/mole), per cui la velocità del processo globale può aumentare al diminuire della temperatura. Questa caratteristica differenzia nettamente dal punto di vista cinetico queste polimerizzazioni da quelle radicaliche, per le quali l'energia apparente di attivazione è generalmente > 10.000 kcal/mol.

Analogamente a quanto si riscontra in molti altri processi di polimerizzazione a catena, risulta anche:

$$(202, IV) \quad E_{tr} > E_p ;$$

ad esempio $E_{tr} - E_p = 2 \div 10$ kcal/mole

ove: E_{tr} e E_p = energia di attivazione rispettivamente del processo di trasferimento di catene e del processo di propagazione.

Pertanto, tenuta presenta la (198, IV), anche il peso molecolare aumenta sensibilmente al diminuire della temperatura di polimerizzazione.

Per questi diversi motivi, la polimerizzazione dell'isobutene ad alti polimeri e quella di altri monomeri che polimerizzano facilmente con meccanismo cationico convenzionale, si conducono a temperature molto basse; in questi processi si possono ottenere polimeri il cui peso molecolare supera il milione.

8.7. *Effetto di impurezze* — È già stato osservato che le sostanze polari, o comunque aventi una elevata affinità per i cationi, possono inibire le reazioni di polimerizzazione cationica, qualora siano presenti in concentrazioni relativamente elevate, anche se in molti casi agiscono da iniziatore (purchè presenti in concentrazioni sufficientemente basse). Questo è ad esempio il caso dell'acqua e degli alcoli.

Molte sostanze, anche non polari, possono ridurre la velocità di polimerizzazione e il peso molecolare del polimero ottenibile. Ad esempio, quantità di *n*-buteni anche inferiori a 1% nell'isobutene riducono notevolmente il peso molecolare del poliisobutene formato.

9. Polimerizzazioni di tipo anionico convenzionale

9.1. *Introduzione* — Nelle polimerizzazioni anioniche di tipo convenzionale l'estremità della catena in accrescimento è uno ione negativo; ad esempio C^- o O^- (vedi par. 6), al quale è sempre affacciato un controione positivo. In taluni casi il legame tra ione e controione non è completamente dissociato ed è solo polarizzato (vedi par. 6). Questo è, ad esempio, il caso di molte polimerizzazioni anioniche coordinate, che interessano i processi di polimerizzazione stereospecifica (vedi par. 10).

I processi di polimerizzazione di tipo anionico hanno sovente le caratteristiche dei processi di polimerizzazione a catena, con una fase di attivazione e una

fase di propagazione, ma la distinzione con i processi di poliaddizione a stadi successivi non è sempre netta o evidente (vedi parr. 5 e 6). Diversi processi di polimerizzazione di tipo anionico presentano la caratteristica singolare di non essere interessati da reazioni di terminazione delle catene polimeriche e quindi neppure di terminazione delle catene cinetiche.

Alcuni esempi di monomeri olefinici che possono polimerizzare mediante meccanismo di tipo anionico sono stati riportati nella tabella (3, IV). Diversi altri monomeri, come ad esempio la formaldeide, gli ossidi di etilene e di propilene, gli episolfuri e il caprolattame possono polimerizzare con meccanismo anionico.

Il primo esempio importante di applicazione industriale di polimerizzazione anionica risale a prima dell'ultima guerra mondiale, quando in Germania e in Russia si prepararono le prime gomme sintetiche a base di butadiene (Buna-S), ottenute copolimerizzando il butadiene con lo stirene in presenza di sodio o di potassio. Oggi i copolimeri butadiene-stirene per la preparazione di elastomeri sintetici (gomme SB), si ottengono mediante polimerizzazione radicalica (vedi parr. 7.12. e 11) e hanno proprietà superiori a quelle della Buna-S. In un'epoca più recente è stata realizzata su scala industriale la polimerizzazione dell'isoprene con catalizzatori a base di litio o di litioalchili, a polimeri prevalentemente 1,4 *cis*, ossia simili alla gomma naturale che è un poliisoprene 1,4 *cis*. Ma anche questi processi sono già stati sostituiti da altri (vedi par. 10.2).

Tra le reazioni di polimerizzazione di tipo anionico convenzionale più interessanti da un punto di vista industriale, si può ricordare la polimerizzazione della formaldeide ad alti polimeri utilizzati, previa stabilizzazione, ad esempio per la preparazione del DELRIN [36, 73], le polimerizzazioni dell'ossido di etilene e dell'ossido di propilene [36, 57, 110-112] e la preparazione di copolimeri a tre blocchi (*elastomeri termoplastici*) del tipo ABA, ove A e B sono rispettivamente segmenti di catena polistirenici e polidiolefinici (per esempio polibutadiene o poliisoprene) [116]. Si è già visto in paragrafi precedenti (parr. 5 e 6) che gli ossidi di etilene e di propilene possono polimerizzare con diversi tipi di meccanismo, ma i processi più interessanti dal punto di vista industriale sono quelli anionici, che danno generalmente luogo a polieteri aventi peso molecolare fino a circa 10.000. I polieteri ottenuti dall'ossido di etilene o dall'ossido di propilene sono largamente utilizzati nella preparazione dei poliuretani.

9.2. *Attivazione e propagazione* — Le polimerizzazioni anioniche convenzionali possono essere iniziate in diversi modi [7, 112-117]:

1) con composti complessi contenenti un legame più o meno polarizzato del tipo $M^{\delta+}-\delta^-B$, nel quale M è un metallo (ad esempio un metallo alcalino, o un metallo del secondo o del terzo gruppo del sistema periodico) e B è ad esempio un gruppo ammidico, alcossidico, alchilico, arilico, o un ossidrile; tra i composti

più interessanti appartenenti a questo gruppo si possono ricordare i litio alchili, e, per il suo interesse scientifico, il complesso sodio naftalina, che si forma ad esempio in presenza di tetraidrofurano;

2) con un metallo alcalino;

3) con ammine o fosfine;

4) con altri metodi: ad esempio mediante irraggiamento con raggi X, o per via elettrochimica (vedi anche par. 10). Catalizzatori particolari di polimerizzazione di tipo anionico sono i sistemi eterogenei che vanno sotto il nome di catalizzatori ALFIN [118], costituiti ad esempio da una sospensione in un idrocarburo di sodio allile, di un alcoolato di un alcool secondario e di cloruro sodico. Questi sistemi, che polimerizzano il butadiene principalmente a polimero 1,4 *trans*, presentano scarso interesse pratico.

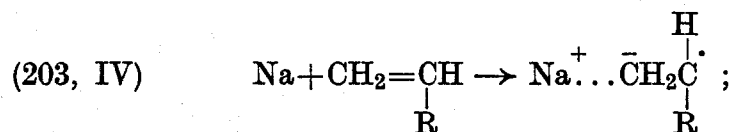
Diversi composti tra quelli indicati nel primo punto sopra citato ed i metalli alcalini, sono particolarmente applicabili a monomeri di tipo vinilico (ad es. stirene, metacrilato di metile), o diolefinico (butadiene, isoprene); gli alcali iniziano ad esempio la polimerizzazione degli ossidi di etilene e di propilene e le ammine e le fosfine la polimerizzazione della formaldeide.

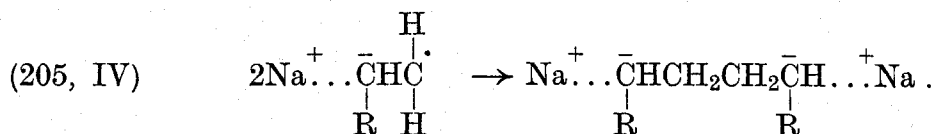
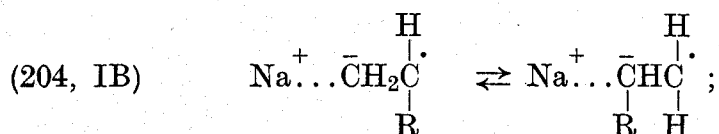
Si deve osservare che soltanto gli anioni sufficientemente basici possono attivare la polimerizzazione anionica di un dato monomero. Ad esempio, lo ione OH^- non attiva la polimerizzazione dello stirene, che è invece iniziata dallo ione NH_2^- e ancor meglio dallo ione $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$. Ne deriva che non tutti i sistemi sopra riportati iniziano la polimerizzazione di tutti i monomeri che possono polimerizzare mediante meccanismo anionico.

Ricorderemo infine che il comportamento cinetico e la natura dei polimeri ottenuti sono in generale condizionati anche dalla natura del solvente nel quale si conduce la polimerizzazione, analogamente a quanto visto per le polimerizzazioni di tipo cationico [7]. Alcuni esempi di polimerizzazioni anioniche sono riportati qui di seguito.

Esempio: polimerizzazione dello stirene, dell' α -metilstirene (e del butadiene) con Na o con K [113, 114]

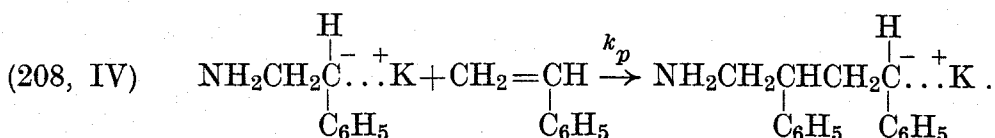
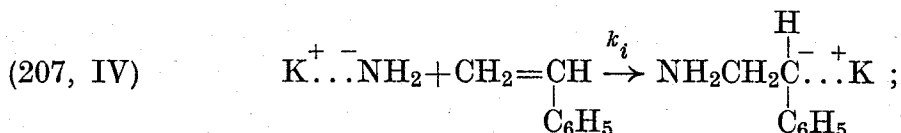
In questi processi la polimerizzazione è iniziata mediante trasferimento di un elettrone dal metallo alcalino al monomero per dar luogo ad uno ione-radical; successivamente questo dimerizza, dando luogo ad un dicatione e la polimerizzazione prosegue alle due estremità della catena in accrescimento:





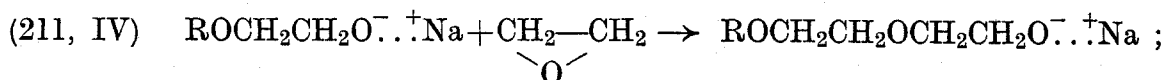
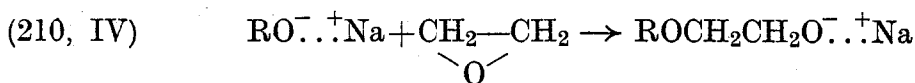
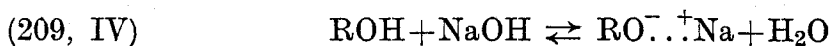
Questo meccanismo si applica anche alla polimerizzazione o alla copolimerizzazione del butadiene; il polibutadiene ottenuto con questi iniziatori non è stereoregolare, in quanto contiene unità 1,4 *trans* e 1,2 e, in misura minore, unità 1,4 *cis*.

Esempio: polimerizzazione dello stirene con potassio ammido in ammoniaca liquida [114]



Come si è già osservato, questo processo, e quelli sopra riportati, non hanno interesse industriale.

Esempio: polimerizzazione dell'ossido di etilene in presenza di alcool e di NaOH [36, 57, 111, 112]



(*R* = alchile, ad es. CH₃).

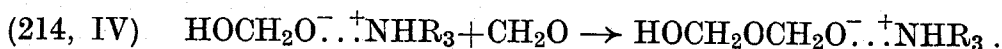
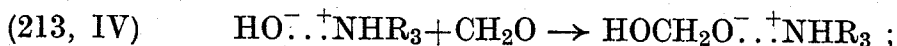
Questo meccanismo si applica anche alla polimerizzazione dell'ossido di propilene.

Si è già osservato che i polimeri dell'ossido di etilene ottenuti in questo processo hanno un peso molecolare relativamente basso (< 10.000). Polimeri di peso molecolare molto più elevato (anche di alcuni milioni) si possono ottenere con catalizzatori costituiti da carbonati di metalli alcalino terrosi, da zinco alchili, da alluminio alchili o da alluminio alcoolati.

In modo assai simile si comporta la polimerizzazione degli epossidi in presenza di litio alchili [117]. Più complesso è invece il meccanismo di polimerizzazione degli episolfuri, iniziato da sodio o da litio alchili [117, 119].

Esempio: polimerizzazione della formaldeide in presenza di ammine terziarie alifatiche [74]

Lo ione iniziatore deriva probabilmente da una reazione tra l'ammina e tracce di acqua o di altri contaminanti protonici:

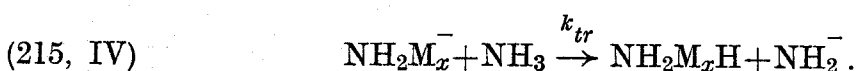


La formaldeide può essere polimerizzata in diversi modi, con diversi tipi di meccanismo, in presenza di diluenti polari, o non polari, a seconda dei casi [36, 74].

Tutte le reazioni sopra riportate si possono condurre a bassa temperatura (ad esempio ambiente o, in taluni casi, anche molto inferiore).

9.3. *Terminazione, trasferimento a catena. Esempi* — Nei processi di polimerizzazione anionica dei monomeri idrocarburi, la terminazione della catena cinetica è poco probabile. Ad esempio, nei processi condotti in presenza di Na è poco probabile che la catena termini per trasferimento di un H^- della catena polimerica sul controione Na^+ , a differenza di quanto si può verificare nelle polimerizzazioni cationiche, ove un H^+ si può trasferire dalla catena polimerica al controione negativo.

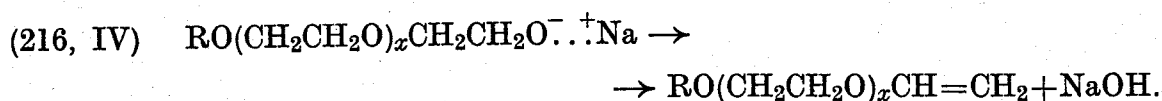
La terminazione delle catene polimeriche può avvenire per trasferimento di catena; ad esempio, nel caso della polimerizzazione dello stirene in presenza di sodio ammidato in ammoniaca liquida:



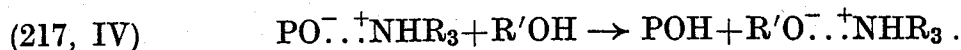
Soltanto se l'anione che si forma nella reazione di trasferimento non è reattivo nei riguardi del monomero, si ha terminazione di catena cinetica.

In taluni processi anionici condotti con reagenti accuratamente purificati, non vi è nessun processo di terminazione delle catene polimeriche. Le catene polimeriche continuano a crescere finchè vi è monomero. I polimeri ottenuti in questi processi sono stati definiti *polimeri viventi* [115]. Questo è ad esempio il caso del polistirene ottenuto in presenza di sodionaftalina o di litioalchili.

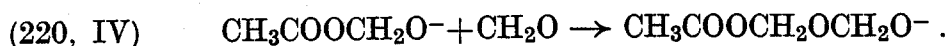
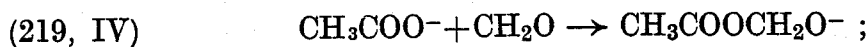
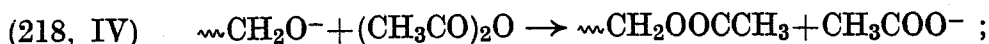
Per il caso sopra ricordato della polimerizzazione dell'ossido di etilene in presenza di alcool e NaOH, è stato proposto il seguente meccanismo di terminazione di catena polimerica, che dà luogo alla riformazione del catalizzatore e a una catena polimerica con un gruppo vinilico terminale:



Altri meccanismi sono stati proposti da altri autori. Per la polimerizzazione della formaldeide in presenza di ammine terziarie è stata proposta la seguente reazione di trasferimento [74]:



Nei processi di polimerizzazione della formaldeide, la regolazione del peso molecolare (ad es. su valori di circa 30.000), mediante trasferimento di catena, gioca un ruolo importante, anche perchè è possibile per questa via introdurre nelle catene polimeriche opportuni gruppi terminali (ad es. esteri), che conferiscono stabilità termica al polimero. Questo è ad esempio il caso dell'anidride acetica che agisce verosimilmente secondo il seguente meccanismo:



Per brevità si è ommesso di indicare il controione.

Anche l'acqua, il metanolo e l'acido formico, che sono impurezze sovente presenti nella formaldeide, possono agire da trasferitori di catena nella polimerizzazione di questo monomero, con meccanismi simili a quello sopra riportato. Per queste ragioni, in taluni processi, la purezza della formaldeide deve essere accuratamente controllata.

9.4. *Cinetica; gradi di polimerizzazione. Esempi* — Ci limiteremo qui di seguito a riportare alcuni esempi.

Per il processo di polimerizzazione dello stirene con potassio ammidato in amoniaca liquida sono state dedotte le seguenti equazioni [68, 113]:

$$(221, IV) \quad v_p = \frac{k_i k_p}{k_{tr}} \frac{(C_{NH_2^-}) C_M^2}{C_{NH_3}} ;$$

$$(222, IV) \quad \bar{x}_n = k_p C_M / k_{tr} C_{NH_3} ;$$

ove: v_p e \bar{x}_n = rispettivamente velocità e grado di polimerizzazione medio numerale; k_i , k_p , k_{tr} = rispettivamente costanti di velocità delle reazioni (207, 208 e 215, IV).

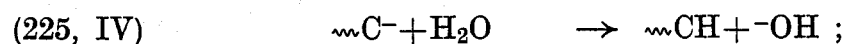
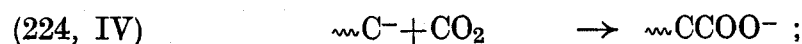
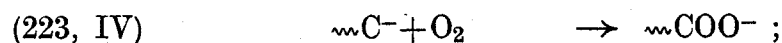
Relazioni più complesse si ottengono per le polimerizzazioni iniziate da litioalchili, nelle quali i fenomeni associativi tra le molecole di iniziatore e le catene polimeriche in accrescimento rivestono un ruolo determinante [116, 117].

Altri dati per monomeri vinilici sono riportati da SZWARC [114] e da MORTON [116, 117].

Per la polimerizzazione della formaldeide è stato proposto un meccanismo cinetico assai complesso [120].

Il calcolo della distribuzione dei pesi molecolari si può effettuare, analogamente a quanto visto in casi precedenti, noto il meccanismo cinetico dell'intero processo di polimerizzazione. Ad esempio i « polimeri viventi » di SZWARC possono avere curve di distribuzione molto ristrette con un indice di dispersità \bar{x}_w/\bar{x}_n poco diverso dall'unità, poichè la loro formazione non è interessata da processi di terminazione delle catene polimeriche. In quest'ultimo caso la trattazione è del tutto simile a quella vista nel paragrafo 5 per i processi di poliaddizione a stadi successivi.

9.5. *Veleni* — I composti protonici, l'ossigeno, l'anidride carbonica, agiscono da veleni delle polimerizzazioni anioniche convenzionali di monomeri idrocarburici, in quanto reagiscono con i carbanioni dando luogo a ioni non attivi [113]:



In queste reazioni non sono stati indicati per brevità i controioni.

10. Polimerizzazioni anioniche coordinate — Polimerizzazione stereospecifica

10.1. *Introduzione* — Si definiscono processi di *polimerizzazione stereospecifica* quei processi che consentono di ottenere polimeri stereoregolari (vedi par. 2.2.). Questi processi, la cui scoperta risale al 1954 [1-4], presentano notevole interesse sia sul piano scientifico che su quello industriale. Essi consentono infatti di preparare, per sintesi, numerosi tipi di polimeri completamente nuovi ed altri praticamente identici a polimeri naturali, come la gomma naturale e la guttaperca.

Si può affermare che la scoperta dei processi di polimerizzazione stereospecifica ha rappresentato una vera svolta nella chimica macromolecolare.

I processi di polimerizzazione stereospecifica sono oggi utilizzati su scala industriale in particolare per la produzione del polipropilene isotattico (dal quale si preparano materie plastiche, fibre e film), del polibutadiene 1,4 *cis* e del poliisoprene 1,4 *cis* (dai quali si preparano elastomeri). Con catalizzatori del tipo di quelli utilizzati in questi processi si producono anche su scala industriale il polietilene a bassa pressione (polietilene ZIEGLER, polietilene ad alta densità), e dei copolimeri amorfi (non stereoregolari) mediante copolimerizzazione dell'etilene con il propilene. Questi copolimeri trovano importanti applicazioni per la preparazione di nuovi elastomeri sintetici. Oltre ai polimeri sopracitati sono stati preparati numerosi altri polimeri stereoregolari a partire da diverse α -olefine, da monomeri vinilaromatici, da diverse diolefine coniugate, da monomeri vinilici non idrocarburici, da aldeidi superiori, da cheteni, da cicloolefine, ecc. [4, 121].

I polimeri stereoregolari ed i copolimeri etilene-propilene sopracitati, si ottengono con sistemi ZIEGLER-NATTA (v. par. 10.2) o, nel caso dell'isoprene e di molti monomeri contenenti eteroatomi, con semplici composti metallo-alchilici, come quelli visti nei paragrafi precedenti. Questi sistemi danno luogo ad un meccanismo di tipo ionico, che è stato definito *ionico coordinato* [2, 102]. La ragione di tale denominazione è riportata nel paragrafo 10.2.

In generale, il meccanismo è del tipo anionico coordinato, come ad esempio nei processi industriali sopra ricordati, ma in taluni casi può essere di tipo cationico coordinato come ad esempio nella polimerizzazione stereospecifica dei vinileteri ricordata nel paragrafo 8.

In quanto segue ci occuperemo solo di alcuni processi anionici coordinati per la preparazione di omopolimeri di interesse industriale. I processi per la preparazione dei copolimeri a base di etilene e propilene sono descritti nel paragrafo 11.

Per quanto concerne la discussione delle cause che provocano la stereospecificità, per i diversi tipi di monomeri, si rimanda alla letteratura specializzata [4, 121-127].

10.2. *Sistemi catalitici ZIEGLER-NATTA.* — *Meccanismo e cinetica di polimerizzazione.* — I sistemi catalitici ZIEGLER-NATTA sono costituiti da un composto metallorganico (ad es. un alluminio alchile) utilizzato congiuntamente ad un composto di un metallo di transizione (ad es. del Ti, del V, del Co a seconda dei casi) [4, 125].

Nei sistemi ZIEGLER-NATTA i complessi catalitici contengono in generale il metallo di transizione, dei gruppi alchilici e il metallo del composto metallorganico utilizzato nella preparazione del catalizzatore. Le catene polimeriche crescono per addizione delle unità monomeriche su un legame metallo-carbonio del complesso. Questo legame è polarizzato nel senso che una carica parziale negativa è localizzata sull'atomo di carbonio: $M^{\delta+}-\delta^-C$. M è generalmente il metallo di transizione sul quale il monomero si coordina prima di addizionarsi al legame attivo, da cui la denominazione di meccanismo anionico coordinato.

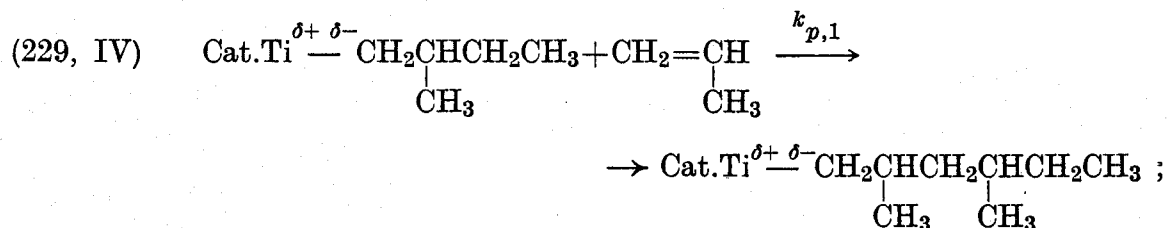
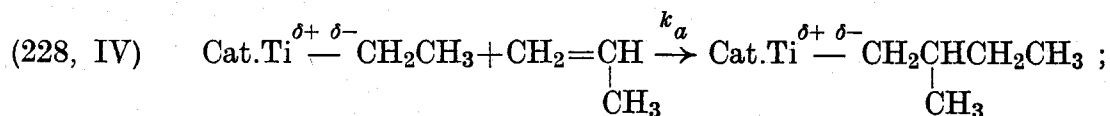
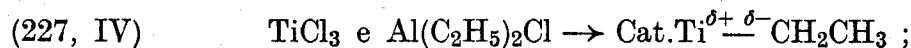
I sistemi sopra considerati sono omogenei o eterogenei, a seconda dei casi,

Esempio: polimerizzazione del propilene a polimero isotattico

I sistemi utilizzati in pratica nella polimerizzazione del propilene a polimero isotattico (vedi fig. 3, IV, par. 2.2.) sono a base di $TiCl_3$ violetto cristallino e di AlR_2Cl o AlR_3 (ove $R =$ gruppo alchilico, ad esempio $-C_2H_5$ o $-i-C_4H_9$). La polimerizzazione è condotta a bassa pressione (ad es. $5 \div 10$ atm) e a circa $70^\circ C$, in presenza di un diluente idrocarburico. La reazione è di tipo eterogeneo in quanto, sia il catalizzatore solido ($TiCl_3$), sia il polimero che si forma, sono insolubili nel diluente nel quale si conduce la polimerizzazione. La crescita delle catene polimeriche avviene per inserzione della unità monomerica sui legami $Ti-C$ contenuti nei complessi catalitici, presenti sulla superficie del $TiCl_3$. Questi complessi si formano all'atto del contatto del $TiCl_3$ con il composto alluminio alchilico.

Nei processi più moderni viene utilizzato un catalizzatore ad alta resa, a base di $TiCl_3$ supportato [127 bis].

Per un sistema preparato a partire da $TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_2Cl$ (o $Al(C_2H_5)_3$) le reazioni di formazione dei complessi catalitici e di propagazione delle catene polimeriche possono essere così rappresentate (v. anche Cap. II, par. E):



Cat.TiCH₂CH₃ rappresenta il complesso catalitico di superficie che contiene atomi di Cl e di Al.

L'equazione (227, IV) non va intesa in senso stechiometrico.

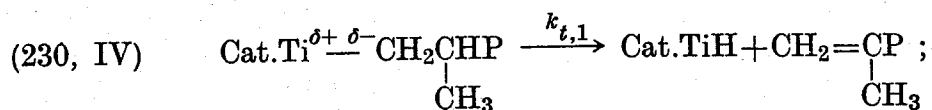
Prima di inserirsi sul legame polarizzato Ti^{δ+}-C^{δ-}, il monomero si complessa con il suo doppietto π su una vacanza dell'atomo di Ti esacoordinato (vedi cap. II, par. E) del titanio.

L'inserzione delle molecole di monomero sul legame Ti—C avviene nel modo rappresentato nelle reazioni (228 e 229, IV), ossia per attacco del gruppo metilenico al Ti, anche a causa della polarità del doppio legame dell'olefina. Ciò assicura il concatenamento testa-coda delle unità monomeriche.

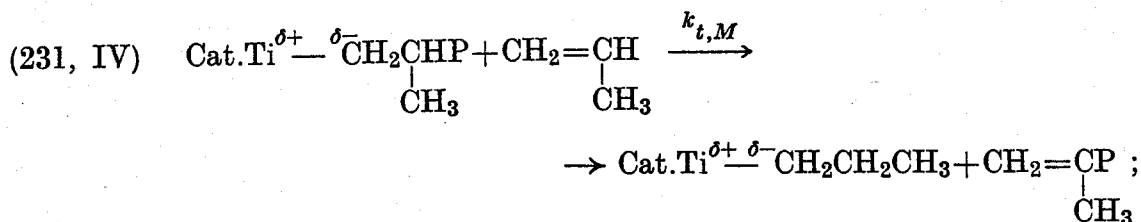
L'addizione stereoregolare (vedi par. 2.2) è dovuta alla particolare configurazione sterica del complesso catalitico ed è condizionata da fattori sia sterici sia elettronici [121, 122, 124, 127].

La terminazione delle catene polimeriche avviene per rottura spontanea, o attraverso reazioni assimilabili a trasferimenti di catena [128]. Queste reazioni possono essere così rappresentate:

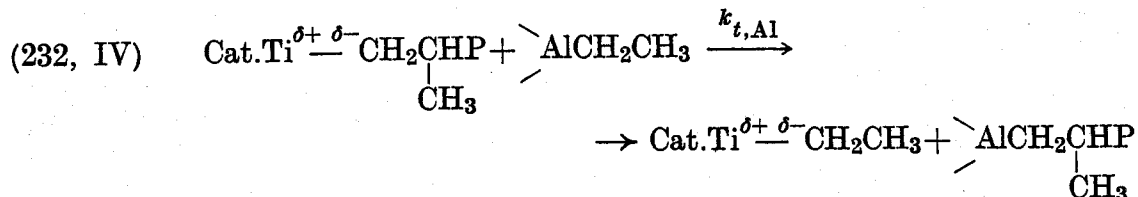
rottura spontanea:



trasferimento con il monomero:



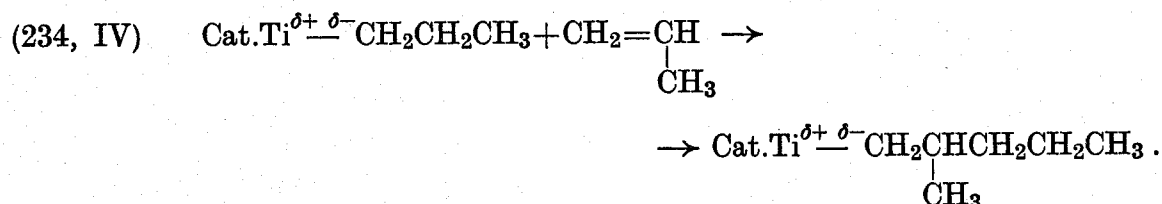
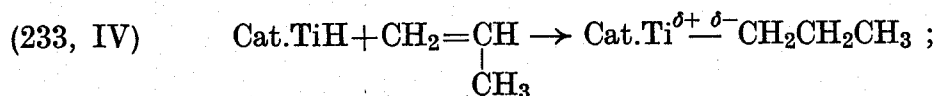
trasferimento con l'alluminio alchile:



P rappresenta la catena polimerica.

Il complesso Cat. TiH che si forma nella (230, IV) può reagire con una molecola di monomero, con conseguente rigenerazione del complesso catalitico, sul

quale può riprendere la crescita di una nuova catena polimerica:



Nelle condizioni utilizzate in pratica, la velocità di polimerizzazione è di prim'ordine rispetto alla pressione parziale del propilene e rispetto alla quantità del TiCl_3 e praticamente di ordine zero rispetto alla concentrazione dell'alluminio alchile [128]:

$$(235, \text{IV}) \quad v = kP_{\text{C}_3\text{H}_6}G_{\text{Ti}} ;$$

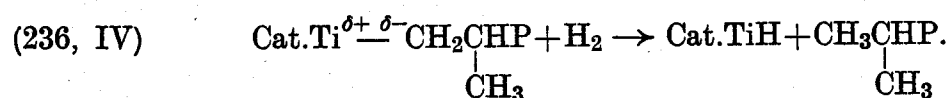
ove: $P_{\text{C}_3\text{H}_6}$ = pressione parziale del propilene; v = velocità di polimerizzazione; G_{Ti} = quantità di TiCl_3 presente nel sistema.

Per taluni tipi di TiCl_3 violetto, la velocità di polimerizzazione del propilene, a pressione e temperatura costanti, si mantiene costante almeno per alcune decine di ore. L'energia di attivazione apparente del processo globale, determinata con tali sistemi è uguale a circa 10 kcal/mole, calcolata a P costante.

I sistemi catalitici ad alta attività, utilizzati su scala industriale, che sono a base di TiCl_3 violetto o di TiCl_3 supportato e AlR_2Cl o AlR_3 , presentano un decremento di attività in funzione del tempo che può essere attribuito sia alla disattivazione di parte dei complessi catalitici, sia alla diminuzione della velocità di diffusione delle molecole di monomero attraverso i granuli di polimero solido che si formano attorno alle particelle di catalizzatore. Per questi sistemi l'energia di attivazione apparente del processo globale è inferiore a quella sopra riportata.

Il peso molecolare medio viscosimetrico di questi polimeri è dell'ordine di qualche centinaio di migliaia ed è scarsamente influenzato dalla durata della polimerizzazione. A seconda dei sistemi catalitici utilizzati, il peso molecolare del polipropilene isotattico aumenta, o varia poco, al diminuire della temperatura di polimerizzazione [128].

Nella pratica industriale la polimerizzazione si effettua sovente in presenza di idrogeno, che agisce da trasferitore di catena, probabilmente secondo la reazione globale seguente:



Il complesso Cat. TiH può reagire con una molecola di monomero come indicato in (233, IV).

La distribuzione dei pesi molecolari del polipropilene isotattico è molto ampia. Per polimeri ottenuti in diverse condizioni, l'indice di dispersità $r = \bar{x}_w/\bar{x}_n$ è risultato compreso tra 6 e 15 [129, 130]. Questi valori relativamente elevati sono da attribuirsi alla natura eterogenea del sistema nel quale si conduce la polimerizzazione.

Polimerizzazione dell'etilene — Polietilene ZIEGLER

Il polietilene ZIEGLER [59] si ottiene mediante polimerizzazione dell'etilene a bassa pressione (qualche atmosfera). Tra i sistemi catalitici maggiormente utilizzati in pratica si possono ricordare quelli costituiti da un composto organo-metallico dell'alluminio (ad es. AlR_3 ove $R =$ alchile) e da $TiCl_4$ (liquido) o da $TiCl_3$ (solido, nelle modificazioni marrone o violette). In processi più moderni (processi ad alta resa), il catalizzatore, che è sempre a base di $TiCl_4$ e di alluminio alchile, è fissato su un supporto inorganico, ad esempio a base di cloruri o di idrossi-ossicloruri di Mg [131].

Il meccanismo di questa polimerizzazione, per quanto riguarda la formazione dei complessi catalitici e la crescita delle catene polimeriche, non è sostanzialmente diverso da quello sopra riportato per la polimerizzazione del propilene.

La velocità di polimerizzazione, riferita alla stessa concentrazione di olefina e alla stessa quantità di catalizzatore ed i pesi molecolari dei polimeri ottenuti, sono generalmente superiori a quelli relativi alla polimerizzazione del propilene. Ciò può essere attribuito a fattori sterici connessi al minor ingombro della molecola di etilene rispetto a quello del propilene.

La polimerizzazione dell'etilene con i catalizzatori ZIEGLER-NATTA è stata studiata da numerosi autori, ma i risultati ottenuti in questi studi sono tra loro spesso contrastanti soprattutto per i sistemi a base di $TiCl_4$. Ciò è dovuto in gran parte alla difficoltà di controllare, in modo ben riproducibile, la reazione tra il $TiCl_4$ e il composto metallorganico (entrambi liquidi) che dà luogo al vero catalizzatore (solido); quest'ultimo contiene composti di titanio aventi valenza inferiore a quattro [125].

In generale, per questi sistemi, la velocità di polimerizzazione è fortemente influenzata dal rapporto composto metallorganico/ $TiCl_4$. Per un dato valore di questo rapporto la velocità di polimerizzazione è di prim'ordine rispetto alla pressione parziale dell'olefina e rispetto alla quantità di catalizzatore.

Le curve di distribuzione dei pesi molecolari di questi polimeri sono molto ampie [91].

Polimerizzazione del butadiene a polimero 1,4-cis

La polimerizzazione del butadiene, su scala industriale, a polimeri 1,4-cis (vedi fig. 4, IV, par. 2.2) si effettua con diversi tipi di sistemi catalitici ZIEGLER-NATTA. Si possono ricordare quelli a base di un composto di cobalto (ad esempio

acetilacetato) e di AlR_2Cl (R = alchile, ad esempio etile) [121, 123, 132]. Questi sistemi sono omogenei nei solventi aromatici. Effettuando la polimerizzazione a circa 0 °C si ottengono polimeri con un elevato tenore in unità 1,4-*cis* (> 95%), aventi ottime proprietà elastomeriche. Altri sistemi per la preparazione del polibutadiene 1,4-*cis* sono a base di TiI_4 e di AlR_3 o di alluminio idruro; questi sistemi sono eterogenei. Altri sono a base di $\text{TiCl}_4/\text{AlI}_3$ e alluminio idruri polimerici come ad esempio i poliimmuno alani [132]: $[-\text{AlH}-\text{NR}-]_n$.

Il meccanismo cinetico della reazione di polimerizzazione del butadiene con questi sistemi appare più complesso di quello relativo alla polimerizzazione del propilene. Le velocità sono generalmente di prim'ordine rispetto alle concentrazioni del monomero e del composto del metallo di transizione [132].

Si ritiene che anche in questi processi la crescita delle catene polimeriche avvenga per inserzione delle unità monomeriche su un legame metallo di transizione-carbonio [123].

La distribuzione dei pesi molecolari del polibutadiene ottenuto con i sistemi omogenei a base di un composto di cobalto è relativamente ristretta: $\bar{x}_w/\bar{x}_n < 2$. È opportuno ricordare che, in questo caso, il polimero che si forma è solubile nel solvente aromatico nel quale si conduce in generale la polimerizzazione. Il valore relativamente basso dell'indice di dispersità dei pesi molecolari può essere in parte attribuito al fatto che, in questi sistemi, la velocità di propagazione delle catene polimeriche è relativamente lenta e che la concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento è relativamente elevata, rispetto, ad esempio, a quanto si verifica nelle reazioni di polimerizzazione a catena radicalica ($10^{-4} \div 10^{-5}$ mol/l invece di 10^{-8}). È stato dimostrato infatti che in queste condizioni è facile ottenere polimeri aventi una curva di distribuzione simile a quella che si ha nei processi che sono interessati da reazioni di terminazione di catena [6]. Solamente per produzioni relativamente elevate di polimero, per una data quantità di catalizzatore, l'indice di dispersione dei pesi molecolari \bar{x}_w/\bar{x}_n tende a 2 [6]. In questa polimerizzazione, taluni composti olefinici, come ad es. l'etilene, agiscono da trasferitori di catena e vengono utilizzati in pratica come regolatori del peso molecolare.

*Polimerizzazione dell'isoprene a polimero 1,4-*cis**

Come è già stato ricordato nel paragrafo 9.1, i sistemi utilizzati nella preparazione del poliisoprene 1,4-*cis* sono a base di litio o litio alchili, oppure, nei processi più moderni, a base di TiCl_4 o di un composto metallorganico dell'alluminio o di alluminio idruri, come ad esempio i poliimmuno alani citati nel paragrafo precedente [132]. I poliisopreni ottenuti con questi ultimi sistemi hanno caratteristiche più vicine a quelle della gomma naturale e migliori di quelle del poliisoprene ottenuto con i sistemi a base di litio alchili. Anche in questi casi il meccanismo della polimerizzazione appare complesso, ma in generale la velocità di polimerizzazione risulta essere di prim'ordine rispetto alle concentrazioni del

monomero e del composto del metallo di transizione e, in qualche caso, anche alla concentrazione del composto metallorganico [132].

10.3. *Veleni dei catalizzatori ZIEGLER-NATTA*

I composti metallorganici utilizzati nella preparazione dei catalizzatori ZIEGLER-NATTA reagiscono, il più delle volte violentemente, con l'ossigeno, con l'acqua e con molte altre sostanze polari. Queste sostanze, se presenti nei sistemi catalitici in concentrazione sufficiente a reagire con la totalità del composto organometallico, agiranno quindi da veleni irreversibili dei catalizzatori ZIEGLER-NATTA. Nella pratica industriale, ad esempio nella polimerizzazione del propilene, si sfrutta tale proprietà per distruggere il catalizzatore a fine polimerizzazione mediante aggiunta di vapor d'acqua o di alcool.

L'ossigeno e l'acqua, soprattutto se presenti congiuntamente, reagiscono con velocità relativamente elevate anche con il composto del metallo di transizione (ad es. $TiCl_3$ nel caso della polimerizzazione del propilene) utilizzato nella preparazione del catalizzatore.

Anche molte sostanze polari come ad es. gli alcoli e le basi di LEWIS reagiscono con il composto del metallo di transizione, dando luogo a complessi inattivi nella polimerizzazione. Gli effetti di piccole percentuali di queste diverse sostanze sulle polimerizzazioni ZIEGLER-NATTA non sono tuttavia sempre molto chiari. Ad esempio, secondo taluni autori [132], tracce di acqua sarebbero necessarie per conferire attività ai sistemi omogenei a base di un composto di cobalto utilizzati nella polimerizzazione del butadiene.

10.4. *Polimerizzazioni dell'etilene con catalizzatori a base di ossidi metallici*

In paragrafi precedenti si è visto che l'etilene è polimerizzato su scala industriale con processi radicalici ad alta pressione (par. 7.12.) e con catalizzatori ZIEGLER utilizzati a bassa pressione (par. 10.2.). Oltre a questi due processi, ne sono applicati altri che operano a pressioni intermedie, con catalizzatori a base di ossidi metallici. I polietilene ottenuti in questi processi sono del tipo ad alta densità; presentano cioè caratteristiche più vicine a quelle del polietilene ZIEGLER che a quelle del polietilene ad alta pressione.

Il meccanismo della polimerizzazione dell'etilene con questi catalizzatori non è ben noto. Per taluni di essi è stato proposto un meccanismo ionico-radicalico [133]. Non è improbabile che in taluni casi il meccanismo sia prossimo a quello proprio dei catalizzatori ZIEGLER-NATTA.

I catalizzatori di questo tipo, aventi maggior interesse industriale, sono quelli PHILLIPS e quelli STANDARD OIL (Indiana).

I catalizzatori Phillips sono a base di ossidi di cromo, supportati su silice-allumina [134]. Un catalizzatore PHILLIPS tipico contiene 5% di ossidi di cromo su un supporto costituito da 90% di silice e 10% di allumina. Prima di essere

utilizzato il catalizzatore supportato è attivato ad alta temperatura ($400 \div 850$ °C) in corrente di aria e gran parte del Cr_2O_3 è convertito a CrO_3 .

La reazione si conduce a $130 \div 160$ °C e a $30 \div 35$ atm in presenza di un solvente del polimero.

I primi catalizzatori STANDARD OIL per la polimerizzazione dell'etilene erano a base di Ni o Co, supportati su carbone attivo. I catalizzatori oggi utilizzati in questi processi sono a base di ossidi di molibdeno e di un promotore (ad esempio un metallo alcalino, o alcalino terroso, o loro composti) (ad esempio gli idruri) [135]. Il tenore in molibdeno è di circa 8% in peso. Il catalizzatore supportato è calcinato a circa 550 °C e ridotto in corrente di idrogeno a circa 450 °C. Il promotore è aggiunto dopo la riduzione.

La polimerizzazione è condotta a $230 \div 270$ °C e a $40 \div 60$ atm, in presenza di un solvente del polimero.

La distribuzione dei pesi molecolari di questi polimeri è alquanto ampia [91, 135].

Anche in questi processi il solvente e il monomero devono essere esenti da acqua, ossido di carbonio, ossigeno, acetilene, composti volatili dello zolfo, del cloro, dell'azoto, ecc., che inibiscono la reazione di polimerizzazione. L'anidride carbonica si comporta da veleno per i catalizzatori STANDARD OIL e non per quelli PHILLIPS. Alcuni di questi veleni si comportano in modo reversibile [135].

11. Reazioni di copolimerizzazione

11.1. Introduzione

Nel paragrafo 2.2. sono già state riportate le principali classi di copolimeri.

Da un punto di vista industriale, i copolimeri più importanti sono ottenuti in reazioni di poliaddizione a catena. Altri prodotti industrialmente interessanti sono taluni copolimeri innestati, come ad es. le resine ABS; la tecnica dell'innesto è oggi applicata anche per modificare le proprietà di materie plastiche e fibre, ottenendo così prodotti aventi proprietà particolari. Notevole interesse presentano anche taluni copolimeri a blocchi, come ad esempio quelli a base di poliuretani, utilizzati per la preparazione di fibre elastiche (SPANDEX) e quelli a base di polistirene e di polidiolefine utilizzati per la preparazione di elastomeri termoplastici.

Limitato interesse pratico hanno invece presentato fino ad oggi gli altri tipi di copolimeri quali ad esempio i copolimeri alternanti (vedi par. 2.2.).

In quanto segue verranno considerate solo le reazioni di copolimerizzazione a schema lineare, dato il loro maggiore interesse industriale, e data la maggior quantità di notizie disponibili sulle loro caratteristiche cinetiche.

Alcuni esempi, tra i più importanti, di copolimeri di interesse industriale

sono riportati nella tabella (16, IV). Si nota che questi prodotti sono in generale bopolimeri o terpolimeri.

Tabella (16, IV) - *Esempi di copolimeri lineari di interesse industriale.*

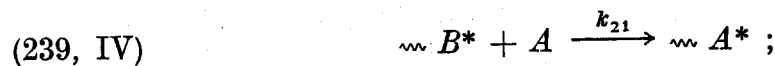
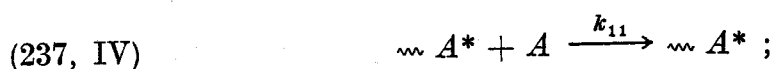
copolimeri butadiene-stirene	copolimeri etilene-propilene
copolimeri butadiene-acrilonitrile	copolimeri etilene-propilene con poche unità % di diolefine non coniugate
copolimeri dell'acrilonitrile	copolimeri dell'isobutilene con poche unità % di isoprene
copolimeri del cloruro di vinile	copolimeri dell'etilene con poche unità % di propilene o di butene-1
copolimeri dello stirene	copolimeri etilene-acetato di vinile

11.2. *Equazioni di composizione dei copolimeri*

Nello studio e nella realizzazione delle reazioni di copolimerizzazione, notevole interesse presenta la conoscenza della relazione che sussiste tra la composizione della fase monomerica presente in un dato sistema e la composizione del copolimero che si forma.

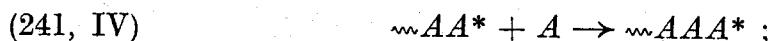
In molti casi questa relazione può essere dedotta con relativa facilità. Si consideri ad esempio una reazione di copolimerizzazione a schema lineare. La composizione chimica del copolimero formatosi in tale processo sarà essenzialmente legata alle caratteristiche cinetiche della fase di crescita delle catene polimeriche; sarà praticamente indipendentemente dalla natura del meccanismo di reazione (ad es. radicalico o ionico) e dalla natura e dalle caratteristiche cinetiche delle fasi di attivazione e di terminazione della reazione e degli eventuali processi di trasferimento di catena.

Per una reazione di copolimerizzazione tra due monomeri, le reazioni elementari di crescita delle catene polimeriche possono essere così rappresentate:

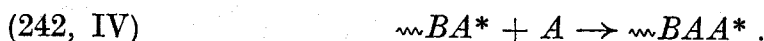


ove: A e B = molecole dei singoli monomeri; $\sim A^*$ e $\sim B^*$ = catene polimeriche in accrescimento terminanti con una unità monomerica derivante dal monomero A e rispettivamente dal monomero B ; k_{ij} (con i e $j = 1, 2$) = costanti di velocità dei singoli stadi.

In alcuni casi, l'effetto della penultima unità monomerica entrata in catena, sulla cinetica degli stadi elementari riportati in (237-240, IV) non può essere trascurato; ad esempio, la costante di velocità della reazione:



può essere diversa da quella della reazione:



In questi casi si deve tener conto di altre reazioni elementari di propagazione, oltre a quelle dello schema (237-240, IV). In quanto segue tratteremo solamente il caso relativo a quest'ultimo schema.

Supposto che la velocità dei singoli stadi (237-240, IV) sia di prim'ordine rispetto alla concentrazione delle specie che vi partecipano, risulta:

$$(243, \text{IV}) \quad \frac{dC_A}{dt} = k_{11}C_{A^*}C_A + k_{21}C_{B^*}C_A ;$$

$$(244, \text{IV}) \quad \frac{dC_B}{dt} = k_{12}C_{A^*}C_B + k_{22}C_{B^*}C_B ;$$

$$(245, \text{IV}) \quad \frac{dC_A}{dC_B} = \frac{C_A}{C_B} \frac{k_{11}C_{A^*} + k_{21}C_{B^*}}{k_{12}C_{A^*} + k_{22}C_{B^*}} ;$$

ove: C_A , C_B = rispettivamente concentrazione del monomero A e del monomero B ; C_{A^*} , C_{B^*} = concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento terminanti rispettivamente con A^* e con B^* .

Per poter utilizzare l'equazione (245, IV) è necessario esprimere il rapporto C_{A^*}/C_{B^*} in funzione di grandezze direttamente misurabili. Questo calcolo è possibile con l'introduzione di talune ipotesi. Nello studio della cinetica delle reazioni di polimerizzazioni a catena (ad es. nelle polimerizzazioni radicaliche) si è visto che è sovente verificata l'ipotesi di stazionarietà, secondo la quale la concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento si mantiene costante per un intervallo di tempo relativamente ampio rispetto al tempo di reazione. Si può ritenere che tale ipotesi sarà verificata anche per molte reazioni di copolimerizzazione, per cui:

$$(246, \text{IV}) \quad C_{A^*} + C_{B^*} = \text{costante}.$$

Tale relazione è peraltro implicita nello schema di reazioni (237-240, IV) che non contempla nessuna reazione di attivazione o di terminazione di catene cinetiche. Dal suddetto schema risulta:

$$(247, \text{IV}) \quad \frac{dC_{A^*}}{dt} = -k_{12}C_{A^*}C_B + k_{21}C_{B^*}C_A = -\frac{dC_{B^*}}{dt} .$$

Dalla semplice ipotesi di stazionarietà sopra considerata (v. eq. 246, IV) non consegue invece $dC_{A^*}/dt = dC_{B^*}/dt = 0$. Pertanto, tale ipotesi non è sufficiente per calcolare il rapporto C_{A^*}/C_{B^*} in funzione di C_A/C_B . Il calcolo di questo rapporto può essere fatto in modo generale risolvendo il sistema di equazioni differenziali relativo al tipo di reazione considerata. Nell'ipotesi che le costanti di velocità dei singoli stadi (237-240, IV) non siano notevolmente diverse tra di loro e che le concentrazioni dei monomeri A e B siano tra di loro paragonabili, si trova [137]:

$$(248, IV) \quad \frac{C_{A^*}}{C_{B^*}} = \frac{k_{21}}{k_{12}} \frac{C_A}{C_B} + O\left[\frac{C_{A^*}}{C_A}\right];$$

ove: $O\left[\frac{C_{A^*}}{C_A}\right]$ rappresenta un termine il cui ordine di grandezza è quello del rapporto C_{A^*}/C_A .

Poichè in molte reazioni di polimerizzazione a catena la concentrazione delle catene polimeriche è molto piccola (dell'ordine di 10^{-8} moli/l nelle polimerizzazioni radicaliche, e generalmente inferiore a 10^{-3} moli/l in altri casi) rispetto alla concentrazione del monomero, ne deriva che il secondo termine a destra della (248, IV) è generalmente trascurabile rispetto al primo termine, per cui:

$$(249, IV) \quad \frac{C_{A^*}}{C_{B^*}} = \frac{k_{21}}{k_{12}} \frac{C_A}{C_B}.$$

Sostituendo la (249, IV) nella (245, IV) e ponendo

$$(250, IV) \quad r_1 = k_{11}/k_{12}; \quad r_2 = k_{22}/k_{21};$$

si ottiene:

$$(251, IV) \quad \frac{dC_A}{dC_B} = \frac{C_A}{C_B} \frac{r_1 C_A + C_B}{r_2 C_B + C_A};$$

r_1 e r_2 prendono il nome di rapporti di reattività.

Supposto di poter applicare l'equazione (251, IV) per un'intervallo di tempo Δt non infinitesimo (ad esempio è sufficiente riferirsi a condizioni in cui le concentrazioni C_A e C_B si mantengono praticamente costanti) risulta:

$$(252, IV) \quad \frac{\Delta C_A}{\Delta C_B} = \frac{C_A}{C_B} \frac{r_1 C_A + C_B}{r_2 C_B + C_A} = \frac{C_A}{C_B} \frac{r_1 C_A/C_B + 1}{r_2 + C_A/C_B}.$$

Questa relazione consente di dedurre direttamente la composizione del copolimero formatosi nell'intervallo di tempo considerato, noto il rapporto tra le concentrazioni dei monomeri ed i rapporti di reattività.

L'equazione (252, IV), che prende anche il nome di equazione di LEWIS e MAYO, è stata dedotta da questi autori [138] partendo dall'ipotesi di completa stazionarietà del sistema, ossia C_{A^*} e $C_{B^*} = \text{costanti}$, condizione dalla quale deriva direttamente la (249, IV). Altri autori [139] sono giunti per altra via alla stessa equazione, senza avanzare apparentemente ipotesi sulle condizioni di completa stazionarietà, ma è possibile dimostrare che le equazioni ottenute da questi autori sono valide solamente se si ammette la costanza dei rapporti C_A/C_B e C_{A^*}/C_{B^*} , il che equivale ad ammettere la condizione di completa stazionarietà. Si può rilevare che, da un punto di vista matematico, la condizione di completa stazionarietà è incongruente con l'equazione (249, IV) alla quale tale condizione dà luogo. In effetti, durante la copolimerizzazione il rapporto C_A/C_B varia — salvo casi particolari — e così sarà anche del rapporto C_{A^*}/C_{B^*} e quindi di C_{A^*} e C_{B^*} .

Contrariamente a quanto riportato in numerosi testi, l'applicazione della (252, IV) non è strettamente condizionata alla validità dell'ipotesi di completa stazionarietà del sistema. Questa affermazione è anche avvalorata dal fatto che la (252, IV) può essere utilizzata nella sua forma integrata, e applicata a dati sperimentali di tipo integrale ottenuti in condizioni in cui C_A e C_B , e quindi (salvo casi particolari) anche il rapporto C_{A^*}/C_{B^*} , variano entro ampi limiti.

Dalle considerazioni sopra riportate, e tenuto presente in particolare il valore del secondo termine a destra della (248, IV), si osserva che l'equazione di LEWIS e MAYO può essere applicata ai casi in cui la concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento è molto piccola rispetto alla concentrazione dei singoli monomeri, prescindendo dalla completa stazionarietà del sistema. In queste condizioni, nell'intervallo di tempo necessario per formare una sequenza — ad esempio di unità monomeriche A — di lunghezza media tra quelle presenti in una data catena polimerica, la composizione della fase monomerica subisce variazioni trascurabili e si realizzano praticamente le condizioni di stazionarietà assoluta, ma limitatamente all'intervallo di tempo corrispondente alla formazione della sequenza di lunghezza media. Non è necessario che tali condizioni siano verificate per l'intero decorso della polimerizzazione.

Si trovano qui le stesse limitazioni viste per il calcolo della distribuzione dei pesi molecolari effettuato con considerazioni statistiche (vedi par. 7.11.).

Da quanto sopra, deriva anche che l'equazione di LEWIS e MAYO non può essere a priori applicata ai casi in cui la concentrazione delle catene polimeriche è relativamente elevata, oppure quando la concentrazione di un monomero è molto piccola rispetto a quella dell'altro.

Dall'esame della letteratura, risulta che l'equazione di LEWIS e MAYO è stata applicata a numerosi processi di polimerizzazione radicalica, a diversi pro-

cessi con meccanismo cationico o anionico e a qualche caso di polimerizzazione anionica coordinata [140].

In questo paragrafo è stato considerato solamente il caso della copolimerizzazione di due monomeri. La trattazione relativa alla copolimerizzazione di tre o più monomeri è stata affrontata per diversi casi e con diversi metodi di calcolo [140].

11.3. *Tipi di copolimerizzazione, rapporti di reattività*

Dalla relazione (252, IV) si osserva che la composizione del copolimero che si forma è in generale diversa da quella della fase monomerica. In un processo condotto in modo discontinuo, nel quale i monomeri vengono introdotti solo all'inizio della reazione, la composizione del copolimero che si forma non sarà in generale costante nel tempo. Un processo condotto in tal modo, fino a completa polimerizzazione dei monomeri, darebbe luogo ad un prodotto globale avente una composizione media uguale e quella della fase monomerica inizialmente introdotta, ma tale prodotto sarebbe costituito da una miscela di macromolecole di composizione non omogenea. Il fenomeno è controllato dai valori dei rapporti di reattività, la cui conoscenza presenta quindi notevole interesse, poichè in pratica è importante poter preparare copolimeri costituiti da macromolecole aventi tutte praticamente la stessa composizione chimica media.

Le reazioni di copolimerizzazione vengono in generale classificate a seconda del valore dei suddetti rapporti, o del loro prodotto $r_1 r_2$.

Un primo caso particolare si presenta quando è verificata la relazione:

$$(253, IV) \quad k_{11}/k_{12} = k_{21}/k_{22} ;$$

ossia:

$$(254, IV) \quad r_1 r_2 = 1.$$

In tal caso, tenuta presente l'analogia tra la relazione composizione del copolimero-composizione della fase monomerica e le relazioni relative agli equilibri fisici liquido-vapore [137], la copolimerizzazione si definisce *ideale*. Per questo tipo di copolimerizzazione la (252, IV) si riduce all'equazione:

$$(255, IV) \quad dC_A/dC_B = k_{11}C_A/k_{12}C_B = r_1 (C_A/C_B).$$

Alcune curve di composizione istantanea di copolimeri ottenuti in copolimerizzazioni ideali sono riportate nella fig. (13, IV) per diversi valori di $r_1 = 1/r_2$.

La condizione $r_1 r_2 = 1$ non corrisponde evidentemente alle condizioni $k_{11} = k_{21}$ e $k_{12} = k_{22}$, ma l'equazione (255, IV) è identica a quella che si avrebbe se queste ultime condizioni fossero verificate, per cui, nelle copolimerizzazioni

ideali, la composizione del copolimero corrisponde a quella che si avrebbe se la velocità di addizione di ciascun tipo di molecola di monomero sulle catene polimeriche in accrescimento fosse indipendente dalla natura dell'ultima unità monomerica entrata in catena, e dipendesse solo dalla natura della molecola di monomero che polimerizza.

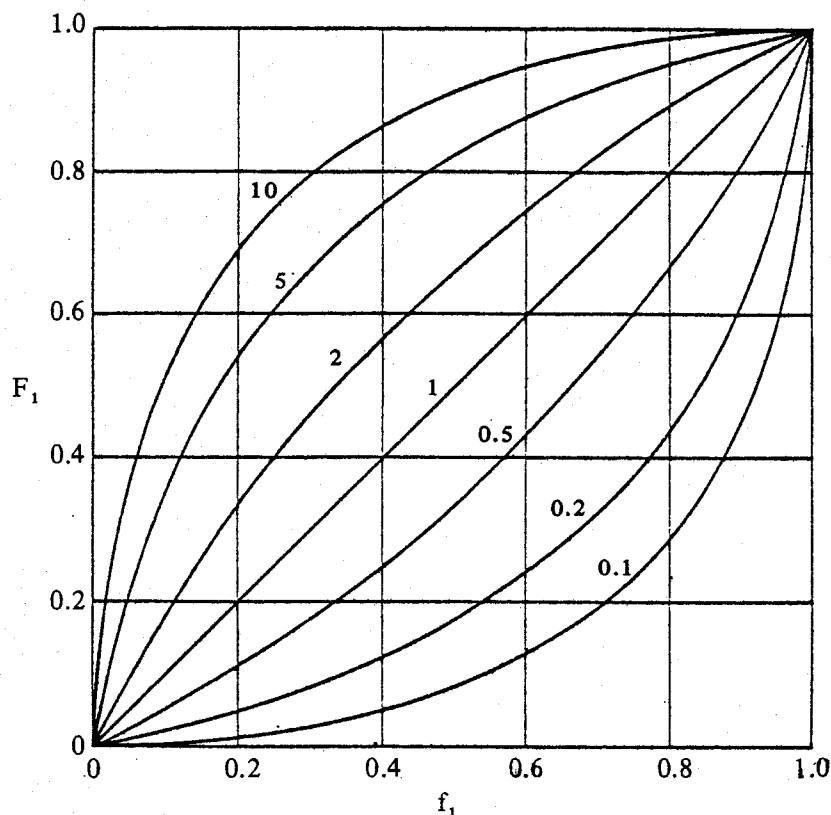


Fig. (13, IV) - Composizione istantanea di copolimeri (frazione molare $F_1 = dC_A/d(C_A + C_B)$) in funzione della composizione della « fase » monomerica ($f_1 = C_A/(C_A + C_B)$) [9].

Nel caso particolare in cui $r_1 = r_2 = 1$, $k_{11} = k_{12}$ e $k_{22} = k_{21}$, la reattività di ciascun monomero dipende solo dalla natura dell'ultima unità monomerica entrata in catena e non dalla natura del monomero che si addiziona e la composizione del copolimero è sempre uguale alla composizione della fase monomerica.

In taluni casi le molecole di ciascun monomero possono addizionarsi soltanto sulle catene polimeriche terminanti con l'altro monomero, ossia k_{11} e $k_{22} = 0$ e r_1 e $r_2 = 0$, e l'equazione di copolimerizzazione si semplifica nella:

$$(256, IV) \quad dC_A/dC_B = 1.$$

Il copolimero ottenuto in questi casi è del tipo alternante: $\sim ABABABAB \sim$.

Alcuni valori di rapporti di reattività per diversi tipi di copolimerizzazione sono riportati nella tabella (17, IV). Più di 3000 valori di coppie di valori di r_1 e r_2 sono riportati da MARK e coll. [141].

In generale, soprattutto per le copolimerizzazioni radicaliche: $0 < r_1 r_2 < 1$. Per le copolimerizzazioni di tipo ionico il prodotto $r_1 r_2$ assume sovente valori superiori a quelli che si hanno per le polimerizzazioni radicaliche e in molti casi è prossimo all'unità [9, 140].

Alcune curve di composizione di copolimeri ottenuti in copolimerizzazioni non ideali sono riportate nella fig. (14, IV). Se r_1 e r_2 sono entrambi minori dell'unità, la curva taglia la retta $F_1 = f_1$. In corrispondenza del punto d'incontro con questa retta la composizione del copolimero che si forma è uguale alla composizione della fase monomerica. In tale condizione la copolimerizzazione prende il nome di *copolimerizzazione azeotropica*.

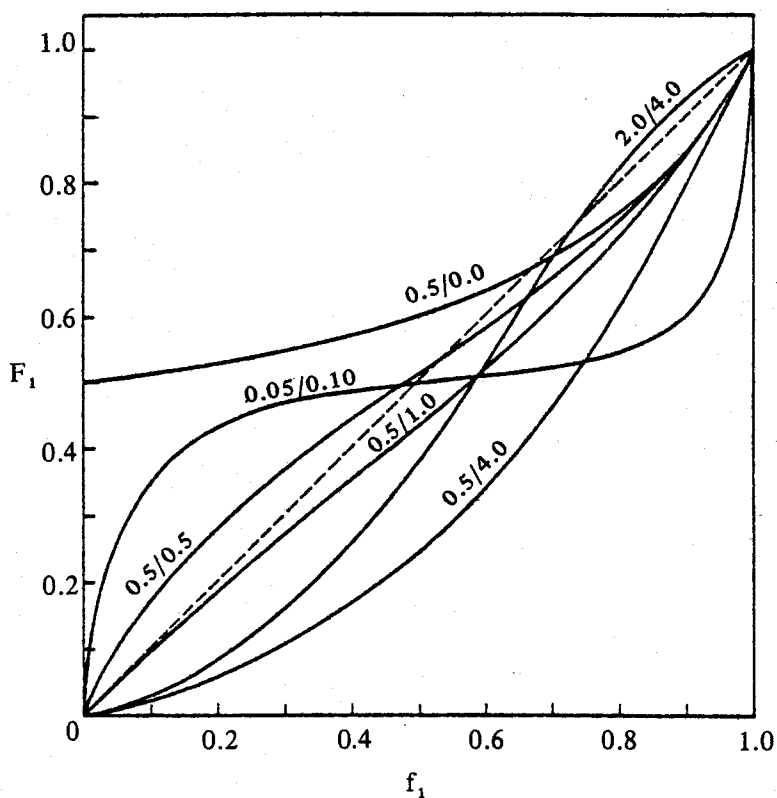


Fig. (14, IV) - Composizione istantanea di copolimeri (frazione molare $F_1 = dC_A/d(C_A + C_B)$) in funzione della composizione della « fase » monomerica ($f_1 = C_A/(C_A + C_B)$), per diversi valori dei rapporti di reattività indicati come r_1/r_2 . La linea tratteggiata si riferisce al caso $F_1 = f_1$ (ossia $r_1 = r_2 = 1$) [9].

Se si esprimono le costanti di velocità con l'equazione di ARRHENIUS, si osserva che i rapporti di reattività dipendono dal rapporto tra i fattori di frequenza (ad es. A_{11}/A_{12} per r_1) e dalle differenze tra le energie di attivazione (ad es. $E_{11} - E_{12}$ per r_1) delle corrispondenti reazioni elementari. In pratica, si è osservato in diversi casi che il valore numerico dei rapporti di reattività tende ad uno all'aumentare della temperatura. L'influenza della temperatura sui rapporti di reattività è comunque in generale relativamente limitata.

Tabella (17, IV) - Esempi di rapporti di reattività (141).

Monomero 1	Monomero 2	r_1	r_2	$r_1 r_2$	T °C	Meccanismo (sistema iniziale)
stirene	butadiene	$0,78 \pm 0,01$	$1,39 \pm 0,03$	1,08	60	radicalico
stirene	butadiene	$0,5 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$	0,70	50	radicalico in emulsione
stirene	butadiene	0,38	1,37	0,52	- 18	radicalico in emulsione
acrilonitrile	butadiene	$0,05 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,01$	0,0175	50	radicalico
acrilonitrile	acetato di vinile	$4,05 \pm 0,3$	$0,061 \pm 0,013$	0,24	60	radicalico
cloruro di vinile	cloruro di vinilidene	$0,2 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,5$	0,36	45	radicalico
propilene	etilene	0,04	15,0	0,60	- 20 ÷ 75	anionico coord. ($VAc_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$ (*))
propilene	etilene	0,065	17,95	1,15	- 20 ÷ 75	anionico coord. ($VOCl_3 + Al(C_6H_{13})_3$)
isobutene	isoprene	$2,5 \pm 0,5$	$0,4 \pm 0,1$	1,0	- 103	cationico

(*) VAc_3 = vanadiotriacetilacetato.

11.4. *Determinazione sperimentale dei rapporti di reattività*

Per una reazione di copolimerizzazione tra due monomeri, i rapporti di reattività (eq. 250, IV) si determinano in generale applicando l'equazione (252, IV) a dati sperimentali opportunamente ottenuti. Più raramente si utilizza anche un'equazione ricavata per integrazione della (252, IV) [138].

Come è già stato osservato in un paragrafo precedente, l'applicazione diretta della (252, IV) richiede dati sperimentali ottenuti in condizioni in cui il rapporto delle concentrazioni dei monomeri è mantenuto praticamente costante per l'intero decorso di ogni esperienza. Ciò può essere realizzato effettuando esperienze a conversioni limitate dei singoli monomeri, oppure operando in modo continuo. Nel caso si operi con monomeri gassosi, quest'ultimo modo di procedere non presenta eccessive difficoltà.

In queste esperienze il rapporto $\Delta C_A/\Delta C_B$ è determinato mediante analisi della composizione del copolimero. Le coppie di valori dC_A/dC_B , C_A/C_B da introdursi nella (251, IV) per il calcolo di r_1 e r_2 , possono anche essere ottenute in esperienze di tipo integrale discontinuo, noto l'andamento in funzione del tempo della concentrazione dei singoli monomeri, e quindi della quantità copolimerizzata di ogni monomero.

Da un punto di vista puramente matematico, il calcolo dei rapporti di reattività a partire dalla (252, IV) richiederebbe solo una coppia di valori $\Delta C_A/\Delta C_B$ e C_A/C_B . In pratica, a causa soprattutto dei vari errori insiti nelle misure sperimentali del tipo sopra considerato, i rapporti di reattività possono essere determinati con sufficiente approssimazione solo con un numero relativamente elevato di coppie di valori delle variabili che compaiono nella (252, IV).

Uno dei metodi più utilizzati per la determinazione dei rapporti di reattività è il metodo di FINEMAN e ROSS. Secondo tale metodo, posto:

$$(257, IV) \quad F_1 = \Delta C_A / \Delta (C_A + C_B),$$

e:

$$(258, IV) \quad f_1 = C_A / (C_A + C_B),$$

la (252, IV) può essere così trasformata:

$$(259, IV) \quad \frac{f_1 (1 - 2 F_1)}{(1 - f_1) F_1} = r_2 + \frac{f_1^2 (F_1 - 1)}{(1 - f_1)^2 F_1} r_1.$$

Un'equazione simmetrica alla precedente può essere ottenuta utilizzando le grandezze $F_2 = \Delta C_B / \Delta (C_A + C_B)$ e $f_2 = C_B / (C_A + C_B)$, anziché F_1 e f_1 .

Riportando in diagramma $f_1(1 - 2F_1)/(1 - f_1)F_1$ in funzione di $f_1^2(F_1 - 1)/(1 - f_1)^2 F_1$, si ottiene una linea retta di pendenza uguale a r_1 e la cui intercetta sull'asse delle ordinate è uguale a r_2 .

Calcolando i parametri di queste rette, ad es. con il metodo dei minimi quadrati, si può valutare anche l'errore commesso nella determinazione di r_1 e r_2 .

Un altro metodo — detto di LEWIS e MAYO — consiste nel riportare r_1 in funzione di r_2 , secondo l'equazione:

$$(260, IV) \quad r_2 = \frac{C_A}{C_B} \left[\frac{\Delta C_B}{\Delta C_A} \left(1 + \frac{C_A}{C_B} r_1 \right) - 1 \right]$$

dedotta dalla (252, IV). Per ogni esperienza si ottiene così una retta. In assenza di errori e supposta esatta la teoria, le rette ottenibili in diverse esperienze si incontrerebbero in un unico punto di coordinate uguali ai valori esatti di r_1 e di r_2 . In pratica, le diverse rette si incontrano in una zona limitata, dalla quale si valutano i valori di r_1 e r_2 , con i relativi errori di determinazione.

I rapporti di reattività possono essere dedotti con altri metodi [140] ed in particolare con metodi di regressione non lineare [142].

11.5. Schema Q—e.

I valori delle costanti di velocità delle singole reazioni di propagazione dei processi di copolimerizzazione dipendono ovviamente dalla natura del monomero che reagisce e da quella dell'estremità della catena polimerica in accrescimento. Nelle polimerizzazioni interessate da meccanismo radicalico, si può ritenere che le costanti di velocità sopra considerate — e quindi anche i rapporti di reattività — dipenderanno essenzialmente da questi fattori e, in misura minore, dalla natura del solvente, o da quella dell'iniziatore delle catene polimeriche.

Le costanti di velocità sopra considerate saranno quindi prevalentemente condizionate dalla struttura chimica delle specie reagenti, che si manifesteranno sotto forma a) di effetti sterici, b) di effetti polari, c) di fenomeni di risonanza [143, 144]. Ad esempio, i monomeri etilenici 1,2 disostituiti, del tipo cioè $\text{CHX} = \text{CHY}$, presentano scarsa tendenza ad omopolimerizzare, soprattutto se le dimensioni dei sostituenti sono superiori a quelle dell'atomo di fluoro. Questi monomeri copolimerizzano, invece, anche con velocità relativamente elevate, con monomeri vinilici $\text{CH}_2 = \text{CHZ}$. Questo fenomeno è facilmente attribuibile a fattori di natura sterica [5, 144].

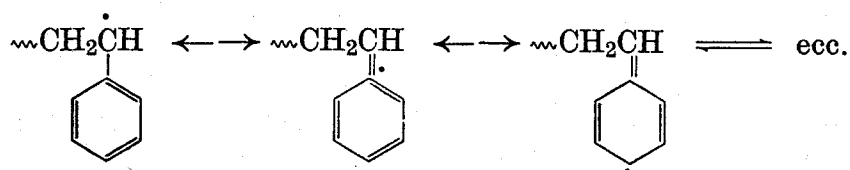
Gli effetti polari sono connessi alla polarità del doppio legame del monomero. Ad esempio, i sostituenti aventi carattere elettrone-accettore, come il $-\text{C}\equiv\text{N}$ o il $-\text{COOCH}_3$ conferiranno una parziale carica positiva al doppio legame, mentre i sostituenti a carattere elettrone-donatore, come il $-\text{C}_6\text{H}_5$ o il $-\text{OCH}_3$ gli conferiranno una carica parziale negativa.

Si ammette che lo stesso tipo di polarità si manifesti anche sul radicale derivante dal monomero corrispondente. Ad esempio, nel caso dell'acrilonitrile, questi fenomeni si potranno così rappresentare:



Da quanto sopra si deduce che un radicale avente una carica parziale positiva tenderà ad aggiungere di preferenza un monomero il cui doppio legame ha una carica parziale negativa e viceversa. In questi casi la copolimerizzazione tende ad essere del tipo alternante ($r_1 < 1$, $r_2 < 1$), come ad esempio per il sistema acrilonitrile-stirene ($r_1 = 0,04 \pm 0,04$, $r_2 = 0,41 \pm 0,08$ a 60°C).

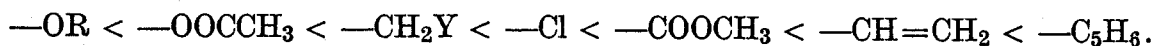
Il terzo fattore è connesso alla possibilità di stabilizzazione (in senso relativo) dei radicali derivanti dai monomeri, per l'intervento di fenomeni di risonanza. Ad esempio, lo stirene manifesta una tendenza marcata ad aggiungersi ai radicali terminali delle catene polimeriche in accrescimento, in quanto dà luogo ad un nuovo radicale stabilizzato per risonanza (vedi 1° volume):



Quest'ultimo radicale, essendo relativamente stabile, sarà però poco reattivo. Il contrario si verifica ad es. per l'acetato di vinile, che dà luogo ad un radicale $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HOCOCH}_3$ non interessato da fenomeni di coniugazione e quindi poco stabile, ma di conseguenza molto reattivo.

A causa di questi due fenomeni contrastanti, risulta che la velocità di omopolimerizzazione di un monomero molto reattivo (come lo stirene) nel senso sopra precisato, non è necessariamente più elevata della velocità di omopolimerizzazione di un monomero meno reattivo (come l'acetato di vinile). Ben diversa è invece la situazione nel caso di una reazione di copolimerizzazione. Ad esempio, la velocità di addizione dello stirene su un dato radicale è alcune decine di volte superiore a quella dell'acetato di vinile sullo stesso radicale.

È stato osservato che la reattività dei monomeri vinilici $\text{CH}_2=\text{CHX}$ varia in generale con il sostituente X, nel seguente ordine:



Diversi tentativi sono stati fatti per tradurre in termini quantitativi gli effetti sopra considerati. Il metodo tutt'oggi più utile al riguardo è quello di ALFREY e PRICE, che va sotto il nome di schema $Q-e$ [9, 144, 145]. Questo metodo è di natura semi-empirica e non tiene conto in generale dei fattori di natura sterica sopra accennati, che risultano in ultima analisi determinanti per i monomeri etilenici 1-2 disostituiti e molto meno per quelli 1,1 disostituiti e per quelli vinilici.

Secondo lo schema $Q-e$, la costante di velocità di ciascuna reazione che interessa lo stadio di propagazione (vedi eqq. 237-240, IV) nelle reazioni di copolimerizzazione, può essere così rappresentata:

$$(261, \text{IV}) \quad k_{ij} = P_i Q_j \exp(-e_i e_j);$$

ove: k_{ij} = costante di velocità di addizione del monomero j sul radicale terminante con l'unità monomerica derivata dal monomero i (che indicheremo semplicemente « radicale i »); P_i = fattore proporzionale alla reattività del radicale i ; Q_j = fattore proporzionale alla reattività del monomero j ; e_i e e_j = fattori proporzionali alle « cariche » rispettivamente dei radicali « i » e « j ».

In base alla relazione (261, IV), i rapporti di reattività risultano uguali a:

$$(262, IV) \quad r_1 = k_{11}/k_{12} = (Q_1/Q_2) \exp [-e_1(e_1 - e_2)] :$$

$$(263, IV) \quad r_2 = k_{22}/k_{21} = (Q_2/Q_1) \exp [-e_2(e_2 - e_1)] .$$

Tali valori sono indipendenti dal fattore P (reattività del radicale). Il prodotto dei rapporti di reattività $r_1 r_2$ è a sua volta indipendente da Q .

In pratica, si è visto che è possibile caratterizzare ogni monomero con una coppia di valori $Q-e$, che può essere dedotta da dati sperimentali. I valori di $Q-e$ per più di 350 monomeri sono riportati da YOUNG [146]. Questi diversi valori sono riferiti allo stirene, per il quale è stato assunto $Q = 1,00$ ed $e = -0,80$.

Lo schema $Q-e$ consente di valutare direttamente, seppure in prima approssimazione, rapporti di reattività e quindi curve di composizione di copolimeri, senza dover ricorrere volta per volta alle determinazioni sperimentali.

In letteratura si trovano valori di $Q-e$ anche per monomeri etilenici 1,2 o 1,1 disostituiti. I rapporti di reattività calcolati con tali dati, relativi a copolimerizzazioni interessate da questi tipi di monomeri, possono essere assai diversi da quelli sperimentali [144, 146].

Data l'approssimazione implicita dello schema $Q-e$ e data la limitata influenza della temperatura sui rapporti di reattività, i valori $Q-e$ riportati in letteratura possono essere applicati in un intervallo di temperatura relativamente ampio attorno ai 50 °C.

Lo schema $Q-e$ può essere applicato anche a copolimerizzazioni interessate da più di due monomeri.

Questo schema, data la sua genesi, non è applicabile alle copolimerizzazioni di tipo ionico. La scala di reattività relativa a questi tipi di copolimerizzazione è nettamente diversa da quella relativa alla polimerizzazione radicalica. Ad esempio, nelle reazioni cationiche l'isobutene e i vinileteri sono molto reattivi. In queste copolimerizzazioni vi è scarsa tendenza alla copolimerizzazione alternante dei due monomeri e poche coppie di monomeri danno luogo a copolimeri contenenti percentuali elevate di entrambi i monomeri.

Nelle copolimerizzazioni anioniche o anioniche coordinate, la scala di reattività dei monomeri differisce a sua volta da quelle relative ai casi precedenti. In queste polimerizzazioni, monomeri vinilici con sostituenti aventi elettronegatività tra loro comparabile daranno luogo ad una copolimerizzazione di tipo ideale, poichè l'atomo di carbonio non sostituito, presente all'estremità della ca-

tena in accrescimento, avrà poca influenza sul decorso della copolimerizzazione. Gli effetti sterici possono però giocare un ruolo determinante, come ad es. nel caso della copolimerizzazione anionica coordinata dell'etilene con il butene-2 o il ciclopentene (questi due ultimi monomeri non omopolimerizzano) [147].

In diverse copolimerizzazioni ioniche [9] ed in particolare in molte copolimerizzazioni anioniche coordinate [147-149], il prodotto dei rapporti di reattività $r_1 r_2$ è poco diverso dall'unità, e il rapporto tra le costanti di velocità di addizione dei due monomeri alle catene in accrescimento è praticamente indipendente dalla natura dell'unità monomerica terminale della catena stessa. Ciò consente di valutare rapporti di reattività per coppie di monomeri, (ad es. B e C) senza ricorrere a misure sperimentali, noti i rapporti di reattività dei monomeri considerati con un terzo monomero (ad es. per le coppie $A-B$ e $A-C$).

11.6. Cinetica delle reazioni di copolimerizzazione

La deduzione delle equazioni di velocità globale delle reazioni di copolimerizzazione si basa sulle stesse ipotesi e sugli stessi schemi visti per le reazioni di omopolimerizzazione, ma presenta maggiori difficoltà, a causa del maggior numero di reazioni che possono interessare le singole fasi del processo globale. In effetti, considerando una copolimerizzazione tra due monomeri, con meccanismo a catena di tipo radicalico, la fase di iniziazione interesserà in generale ciascuno dei monomeri, la fase di propagazione conterà di almeno quattro tipi di reazioni chimicamente diverse tra di loro e la fase di terminazione di almeno tre.

Ad esempio, detta v_a la velocità della fase di attivazione, la condizione di stazionarietà in una copolimerizzazione radicalica tra due monomeri è espressa dalla relazione:

$$(264, \text{IV}) \quad v_a = 2k_{t_{11}} C_A^2 + 2k_{t_{12}} C_A C_B + 2k_{t_{22}} C_B^2 ;$$

ove: $k_{t_{11}}$, $k_{t_{12}}$ e $k_{t_{22}}$ = costanti di velocità dei tre tipi possibili di reazioni di terminazione; C_A e C_B = somma delle concentrazioni delle catene polimeriche in accrescimento terminanti con un radicale derivante dal monomero A e rispettivamente dal monomero B .

Per questo tipo di copolimerizzazione si può dimostrare [85] che la velocità del processo globale è fornita dalla relazione:

$$(265, \text{IV}) \quad v_P = - \frac{d(C_A + C_B)}{dt} = \frac{(r_1 C_A^2 + 2C_A C_B + r_2 C_B^2) v_a^{1/2} / \delta_1}{[r_1^2 C_A^2 + 2(\phi r_1 r_2 \delta_2 / \delta_1) C_A C_B + (r_2 \delta_2 / \delta_1)^2 C_B^2]^{1/2}}$$

ove: $\delta_1 = (2k_{t_{11}}/k_{11})^{1/2}$; $\delta_2 = (2k_{t_{22}}/k_{22})^{1/2}$; $\phi = k_{t_{12}}(k_{t_{22}})^{1/2}/2(k_{t_{11}})^{1/2}$; $r_1 = k_{11}/k_{12}$ e $r_2 = k_{22}/k_{21}$.

Risultati formalmente più semplici sono stati ottenuti nella copolimerizzazione anionica coordinata dell'etilene con il propilene (vedi par. 11.7.).

La trattazione degli altri fenomeni di natura cinetica, o il calcolo dei fattori comunque connessi ai parametri cinetici dei processi di copolimerizzazione, quali i fenomeni di trasferimento di catena, i pesi molecolari medi e la distribuzione dei pesi molecolari sono formalmente simili a quanto visto per le reazioni di omopolimerizzazione, anche se più complessi da un punto di vista matematico.

Un ulteriore fattore che può condizionare le caratteristiche di un copolimero di composizione chimica assegnata, è la distribuzione delle sequenze dei singoli monomeri nelle catene polimeriche. Questo fattore può essere calcolato note talune caratteristiche cinetiche dello stadio di propagazione delle catene polimeriche, e in taluni casi è stato confermato sperimentalmente. Per la trattazione di questo argomento si rinvia alla letteratura specializzata [64, 140, 150].

11.7. Esempi. — Ottenimento di copolimeri a composizione praticamente costante.

Come esempi di reazioni di copolimerizzazione ricorderemo le copolimerizzazioni stirene-butadiene ed etilene-propilene.

Il butadiene e lo stirene possono essere copolimerizzati in diversi modi per dar luogo a diversi tipi di copolimeri, utilizzati per la preparazione di elastomeri. Nel paragrafo 7.12 sono già stati riportati alcuni dati ((tabb. 13 e 14, IV) relativi ad una di queste copolimerizzazioni condotta in emulsione.

Aggiungeremo qui alcune considerazioni relative alla composizione del copolimero. In pratica, per ottenere — in un sistema omogeneo — un copolimero costituito da macromolecole aventi praticamente la stessa composizione chimica media, si può operare:

a) in discontinuo, limitando la conversione in modo che durante la copolimerizzazione il rapporto tra la concentrazione dei monomeri vari poco;

b) in continuo, alimentando i monomeri in rapporto tale da dare luogo al copolimero avente la composizione desiderata.

Nel caso della copolimerizzazione butadiene-stirene, i rapporti di reattività dei due monomeri non sono molto diversi tra di loro (vedi tab. 17, IV). Si è visto inoltre che nei processi condotti in emulsione il rapporto tra la concentrazione dei monomeri nelle micelle, nelle quali avviene la copolimerizzazione, si mantiene praticamente costante per un certo intervallo di tempo (par. 7.12). Ne consegue che, in questa copolimerizzazione, è possibile operare in modo discontinuo, fino a gradi di conversione relativamente elevati (ad es. 60%), ottenendo un prodotto la cui composizione varia entro limiti relativamente ristretti.

I sistemi catalitici maggiormente utilizzati per la preparazione dei copolimeri etilene-propilene, o etilene-propilene-diolefina coniugata, sono sistemi ZIEGLER-NATTA, a base di un composto di vanadio (ad es. vanadio triacetilacetato,

vanadio tetracloruro, vanadio ossitricloruro) e di un composto organometallico (ad es. AlR_3 o AlR_2Cl , ove $R =$ alchile) (vedi tab. 17, IV) [147, 149]. Questi sistemi possono essere omogenei. Si opera generalmente a bassa temperatura (anche < 0 °C). In generale, l'attività di questi sistemi dipende dal rapporto Al/V e in diversi casi decresce durante la polimerizzazione. Si è anche osservato che a parità di altre condizioni:

— la velocità di copolimerizzazione è di prim'ordine rispetto alla quantità di catalizzatore e, per un dato rapporto $C_{C_2H_4}/C_{C_3H_6}$, è anche di prim'ordine rispetto alla concentrazione del monomero;

— la velocità di copolimerizzazione aumenta notevolmente all'aumentare del rapporto $C_{C_2H_4}/C_{C_3H_6}$.

Dai dati riportati nella tabella (17, IV) si osserva che in questa copolimerizzazione i rapporti di reattività sono molto diversi l'uno dall'altro, la polimerizzazione dell'etilene essendo molto più rapida di quella del propilene. Ne consegue che per ottenere prodotti sufficientemente ricchi in propilene è necessario operare con elevati rapporti propilene/etilene.

In un processo industriale per l'ottenimento di questi copolimeri si opera in propilene liquido, in assenza di solventi e la costanza di composizione del copolimero è assicurata alimentando in continuo una miscela di monomeri in opportuno rapporto.

La distribuzione dei pesi molecolari ottenuti in questi processi può essere ristretta.

DOCUMENTAZIONE

- T. ALFREY, JR., J. J. BOHRER, H. MARK, *Copolymerization*, Interscience, New York (1952).
- P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York (1953).
- C. E. SCHILDKNECHT, editor, *Polymer Processes*, Interscience, New York (1956).
- C. H. BAMFORD, W. G. BARB, A. D. JENKINS, P. F. ONYON, *The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms*, Butterworths, London (1958).
- C. S. MARVEL, *An Introduction to the Organic Chemistry of High Polymers*, Wiley, New York (1959).
- J. K. STILLE, *Introduction to Polymer Chemistry*, Wiley, New York, London (1962).
- B. M. E. VAN DER HOFF, *Polymerization and Polycondensation Processes*, n° 34, *Advances in Chemistry Series*, Am. Chem. Soc., Washington, D. C. (1962).
- G. E. HAM, editor, *Copolymerization*, Interscience, New York (1964).
- H. F. MARK, N. G. GAYLOR, N. M. BIKALES, editors, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Interscience, New York (1964 e succ.).
- Kinetics and Mechanisms of Polymerization*, Vol. I, editor: G. HAM, *Vinyl Polymerization*, Part I (1967), Part II (1969); Vol. II, editors: K. C. FRISCH, S. L. REEGEN, *Ring-opening Polymerization* (1969); Vol. III, editor: D. H. SOLOMON, *Step-Growth Polymerization* (1972); Dekker, New York.
- D. MARGERISON, G. C. EAST, *Introduction to Polymer Chemistry*, Pergamon Press, London (1967).
- D. A. SMITH, *Addition Polymers*, Butterworths, London (1968).
- G. CHAMPETIER, L. MONNERIE, *Introduction à la Chimie Macromoléculaire*, Masson, Paris (1969).
- G. CHAMPETIER, R. BUVET, J. NÉEL, P. SIGWALT, *Chimie Macromoléculaire*, 1° Vol., Hermann, Paris (1970).
- G. ODIAN, *Principles of Polymerization*, McGraw-Hill, New York (1970).
- F. M. BILLMEYER, *Textbook of Polymer Science*, Interscience, New York (1971).
- P. E. N. ALLEN, C. R. PATRICK, *Kinetics and Mechanisms of Polymerization Reactions*, Wiley, New York (1974).
- C. H. BAMFORD, C. F. H. TIPPER, editors, *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 15, *Non-Radical Polymerisation*, Elsevier, Amsterdam (1976).

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. NATTA, Atti Acc. Naz. Lincei, Memorie (8) **4**, 61 (1955).
- [2] G. NATTA, Experientia, Suppl., **7**, 21 (1957).
- [3] G. NATTA, Chimica e Industria **46**, 397 (1964); Science **147**, (3655) 261 (1965).
- [4] I. PASQUON *Stereoregular Linear Polymers* in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, op. cit. (v. Docum.), Vol. 13 (1970).
- [5] C. H. BAMFORD, W. G. BARB, A. D. JENKINS, P. F. ONYON, *The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanism*, op. cit. (v. Docum.).
- [6] G. NATTA, I. PASQUON, M. DENTE, Chimica e Industria **44**, 10 (1962).
- [7] P. E. M. ALLEN, C. R. PATRICK, *Kinetics and Mechanisms of Polymerization Reactions*, op. cit. (v. Docum.).
- [8] P. E. SLADE, JR., L. T. JENKINS, editors, *Techniques and Methods of Polymer Evaluation*, vol. 4, Part I, *Polymer Molecular Weights*, editor: P. E. SLADE, JR., Dekker, New York (1975).
- [9] P. J. FLORY, *Principles of Polymers Chemistry*, op. cit. (v. Docum.).
- [10] I. PASQUON, Rend. Ist. Lomb. Sci. e Lettere **95A**, 755 (1961).
- [11] IUPAC, J. Polymer Sci. **8**, 257 (1952).
- [12] J. ŠEBENDA, in *Comprehensive Chemical Kinetics*, editors: C. H. BAMFORD, C. F. H. TIPPER, vol. 15, op. cit. (v. Docum.).
- [13] F. DANUSSO, *New Trends in Chemistry Teaching* (UNESCO) **2**, 172 (1969).
- [14] V. V. KORSHAK, S. V. VINOGRADOVA, *Polyesters*, Pergamon Press, London (1965).
- [15] G. J. HOWARD, *The Molecular Weight Distribution of Condensation Polymers*, in *Progress in High Polymers*, editors: J. C. ROBB, F. W. PEAKER, vol. I, Heywood, London (1961).
- [16] P. F. VAN VELDEN, G. M. VAN DER WANT, D. HEIKENS, CH. A. KRUISSINK, P. H. HERMANS, A. J. STAVERMAN, Recueil **74**, 1376 (1956).
- [17] D. H. SOLOMON, editor, *Step Growth Polymerizations*, in *Kinetics and Mechanisms of Polymerization*, Vol. III, op. cit. (v. Docum.).
- [18] G. CHAMPETIER, L. MONNERIE, *Introduction à la Chimie Macromoléculaire*, op. cit. (v. Docum.).
- [19] P. W. MORGAN, *Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods*, Interscience, New York (1965).

- [20] D. G. BANNERMANN, E. E. MAGAT, *Polyamides and Polyesters*, in *Polymer Processes*, editor: C. E. Schildknecht, op. cit. (v. Docum.).
- [21] R. W. MONCRIEFF, *Man-Made Fibres*, 3a ed., Wiley, New York (1957).
- [22] D. E. FLOYD, *Polyamide Resins*, Reinhold, New York (1958).
- [23] W. B. BLACK, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A7 (1) 3 (1973).
- [24] C. R. MARTENS, *Alkyd Resins*, Reinhold, New York (1961).
- [25] H. V. BOENIG, *Unsaturated Polyesters Structure and Properties*, Elsevier, Amsterdam (1964).
- [26] B. J. HAZZARD, *Polyesters*, Pergamon Press, London (1955).
- [27] I. GOODMAN, J. A. RHYS, *Polyesters*, vol. I, *Saturated Polymers*, The Plastic Institute, Iliffe, London (1965).
- [28] B. PARKYN, F. LAMB, B. V. CLIFTON, *Polyesters*, vol. II, *Unsaturated Polyesters and Polyesters Plasticizers*, The Plastic Institute, Iliffe, London (1967).
- [29] H. SNELL, *Chemistry and Physics of Polycarbonates*, Polymer Review vol. I, Interscience, New York (1964).
- [30] N. J. L. MEGSON, *Phenolic Resin Chemistry*, Butterworths, London (1958).
- [31] D. F. GOULD, *Phenolic Resins*, Reinhold, New York (1959).
- [32] C. P. VATE, W. G. K. TAYLOR, *Aminoplastics*, The Plastic Institute, Iliffe, London, (1964).
- [33] E. G. ROCHOW, *An Introduction Chemistry of the Silicone*, 2a ed. Wiley, New York (1951).
- [34] C. EABORN, *Organosilicon Compounds*, Academic Press, New York (1960).
- [35] I. SKEIST, *Epoxy Resins*, Reinhold, New York (1958).
- [36] J. FURUKAWA, T. SAEGUSA, *Polymerization of Aldehydes and Oxydes*, Polymer Review, vol. III, Interscience, New York (1963).
- [37] H. LEE, K. NEVILLE, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, New York (1967).
- [38] D. A. DOMBROW, *Polyurethanes*, Reinhold, New York (1957).
- [39] J. H. SAUNDERS, K. C. FRISCH, *Polyurethanes Chemistry and Technology*, Part I Chemistry; Interscience, New York (1962).
- [40] D. L. LYMAN in *Reviews in Macromolecular Chemistry*, editors: G. B. BUTLER, K. F. O'DRISCOLL, vol. I, Dekker, New York (1967).
- [41] D. L. LYMAN in *Kinetics and Mechanisms of Polymerization*, Vol. III, op. cit. (v. Docum.).
- [42] J. H. SAUNDERS, F. DOBINSON, in *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 15, (op. cit., v. rif. [12]).
- [43] C. S. MARVEL, *An Introduction to the Organic Chemistry of High Polymers*, op. cit. (v. Docum.).

- [44] H. F. MARK, *Catalysis in Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. III, op. cit., (v. Docum.).
- [45] R. E. WILFONG, *J. Polymer Sci.* **54**, 385 (1961).
- [46] R. W. STEVENSON, H. R. NETTLETON, *J. Polymer Sci. A-1*, **6**, 889 (1968).
- [47] L. F. HATCH, *Petroleum Refiner* **43** (4) 157 (1963).
- [48] G. V. SCHULZ, *Z. Phys. Chem.* **A182**, 127 (1938).
- [49] W. H. ABRAHAM, *Chem. Eng. Sci.* **25**, 331 (1970).
- [50] H. MARK, A. V. TOBOLSKY, *Physical Chemistry of High Polymeric Systems*, 2a ed., Interscience, New York (1950).
- [51] G. CHAMPETIER, R. BUVET, J. NÉEL, P. Sigwalt, *Chimie Macromoléculaire*, op. cit. (v. Docum.).
- [52] K. C. FRISCH, S. DAVIS in *Polyethers*, editor: N. G. Gaylor, Part I, Interscience, New York (1963).
- [53] F. WILOTH, *Angew Chem.* **65**, 351 (1953).
- [54] A. V. TOBOLSKY, A. EISENBERG, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2302 (1959).
- [55] D. C. JONES, T. R. WHITE, in *Kinetics and Mechanisms of Polymerization*, vol. III, op. cit. (v. Docum.).
- [56] H. K. REINSCHUESSEL, in *Kinetics and Mechanism of Polymerization*, vol. II, op. cit. (v. Docum.).
- [57] A. S. KASTERNS in *Polyeters*, Part I, op. cit. (v. rif. [52]).
- [58] A. M. EASTHAM, *Cationic Polymerization in Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, op. cit. (v. Docum.).
- [59] K. ZIEGLER, H. ZEISS, editors, *Organometallic Chemistry*, Rheinhold, New York (1960).
- [60] G. NATTA, P. PINO, M. FARINA, *Suppl. Ricerca Scientifica* **25** (1955).
- [61] P. H. HERMANS, D. HEIKENS, P. F. VAN VELDEN, *J. Polymer Sci.* **30**, 81 (1958).
- [62] L. C. CASE, *J. Phys. Chem.* **62**, 895 (1958).
- [63] P. REMP, H. BENOIT, *J. Polymer Sci.* **24**, 155 (1957).
- [64] L. GOLD, *J. Chem. Physics* **28** (1), 91 (1958).
- [65] G. NATTA, M. SIMONETTA, *Rend. Ist. Lomb. Sci. e Lettere* **78**, 336 (1945).
- [66] A. MATTIUSI, G. B. GECELE, *European Polymer J.*, **1**, 147 (1965).
- [67] C. E. SCHILDKNECHT, *Ind. Eng. Chem.* **50**, 107 (1958).
- [68] G. ODIAN, *Principles of Polymerization*, op. cit. (v. Docum.).
- [69] A. A. ZHAROV, Y. V. KISSIN, O. N. PIROGOV, N. S. YENIKOLOPYAN, *Polymer Sci. USSR* **6** (5), 1063 (1964).
- [70] R. M. JOSHI, B. J. ZWOLINSKIN, in *Kinetics and Mechanisms of Polymerization*, vol. I, Part I, op. cit. (v. Docum.).

- [71] F. A. BOVEY, *Progress in Polymer Science*, editor: A. D. Jenkins, **3**, 1 (1971).
- [72] G. NATTA, P. CORRADINI, *J. Polymer Sci.* **20**, 251 (1956).
- [73] J. C. BEVINGTON, in *Polyethers*, Part I, op. cit. (v. rif. [52]).
- [74] N. BROWN, in *Polyaldehydes*, editor: O. Vogl, M. Dekker, New York (1967).
- [75] J. H. BAXENDALE, in *Polymer Process*, editor C. E. Schildnecht, op. cit. (v. Docum.).
- [76] E. W. DUCK, *Emulsion Polymerization*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, op. cit. (v. Docum.).
- [77] R. G. BACON, *Quart. Rev.*, **9**, 287 (1955).
- [78] C. MAZZOLINI, L. PATRON, A. MORETTI, M. CAMPANELLI, *Ind. Eng. Chem. (Proc. Res. Dev.)* **9** (12) 504 (1970).
- [79] R. A. V. RAFF, J. B. ALLISON, *Polyethylene*, Interscience, New York (1956).
- [80] L. DOBSON, in *Polythene*, editors: A. Renfrew, P. Morgan, 2a ed., Iliffe, London (1960).
- [81] A. CHAPIRO, *Radiation Chemistry of High Polymeric Systems*, Interscience, New York (1962).
- [82] H. Z. FRIEDLANDER, *Electrochemical Initiation*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, op. cit. (v. Docum.).
- [83] J. K. STILLE, *Introduction to Polymer Chemistry*, op. cit. (v. Docum.).
- [84] G. H. BAMFORD, R. W. DYSON, G. C. EASTMOND, *Polymer* **10**, 885 (1969).
- [85] F. W. BILLMEYER JR., *Textbook of Polymer Science*, op. cit. (v. Docum.).
- [86] E. HUNTER in *Polythene*, op. cit. (v. rif. [80]).
- [87] G. HAM, in *Kinetics and Mechanisms of Polymerization*, Vol. I, Part I, op. cit. (v. Docum.).
- [88] A. M. NORTH, *Diffusion Control of Homogeneous Free-radical Reaction*, in *Progress in High Polymers*, editors: J. C. Robb, F. W. Peaker, vol. 2, Heywood Books, London (1968).
- [89] G. NATTA, I. PASQUON, M. DENTE, *Chimica e Industria* **44**, 1 (1962).
- [90] J. C. THOMAS, *Hydroc. Processing* **47** (11), 192 (1968).
- [91] C. W. BUNN, in *Polythene*, 2a ed., op. cit. (v. rif. [80]).
- [92] B. M. E. VAN DER HOFF, *Polymerization and Polycondensation Processes*, op. cit. (v. Docum.).
- [93] J. W. VANDERHOFF, in *Kinetics and Mechanisms of Polymerization*, vol. I, Part II, op. cit. (v. Docum.).
- [94] W. FOWLER, JR., in *Kinetics and Mechanisms of Polymerization*, vol. I, Part II, op. cit. (v. Docum.).
- [95] A. E. ALEXANDER, D. H. NAPPER, in *Progress in Polymer Science*, editor: A. D. Jenkins, vol. III, Pergamon Press, London (1971).

- [96] *Symposium on New Concepts in Emulsion Polymerization*, Polymer Preprints, Am. Chem. Soc. 7 (2) Sept. 1966.
- [97] J. P. KENNEDY, *Cationic Polymerization* in MTP, *Macromol. Science*, editors: A. D. Buckingham, C. E. H. Bawn, Phys. Chem. Ser. I, vol. 8, Butterworths London, (1972); *Cationic Polymerization of Olefins: a Critical Inventory*, Wiley, New York (1975).
- [98] P. H. PLESCH, *Cationic Polymerization*, in *Progress in High Polymers*, op. cit. (v. rif. [88]); *Adv. Polymer Sci.* 8 (1971).
- [99] Z. ZLAMAL, *Mechanism of Cationic Polymerization*, in *Kinetics and Mechanisms of Polymerization*, vol. I, part II, op. cit. (v. Docum.).
- [100] N. G. GAYLOR, in *Macromolecular Review*, editors: A. Peterlin, M. Goodman, S. Okamura, B. H. Zimm, H. F. Mark, vol. IV, Interscience, New York (1970).
- [101] A. LEDWITH, D. C. SHERRINGTON, in *Comprehensive Chemical Kinetics*, op. cit. (v. rif. [12]).
- [102] G. NATTA, U. GIANNINI, *Coordinate Polymerization*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, op. cit. (v. Docum.).
- [103] M. B. PRICE, F. B. McANDREW, in *Polyaldehydes* op. cit. (v. rif. [74]).
- [104] P. E. M. ALLEN, P. H. PLESCH, in *The Chemistry of Cationic Polymerization*, editor: P. H. Plesch, Pergamon Press, London (1963).
- [105] J. P. KENNEDY, *Polymer Preprints* 12, 4 (1971).
- [106] W. KERN, H. CHERDRON, V. JAAKS, H. BAADER, H. DEIBIG, A. GIEFER, L. HOFER, A. WILDENAU, *Angew. Chem.* 73, 177 (1961).
- [107] J. HIGASHIMURA, in *Structure and Mechanism in Vinyl Polymerization*, editors: T. Tsuruta, K. F. O'Driscoll, M. Dekker, New York (1969).
- [108] D. PEPPER, in *Friedel-Crafts and Related Reactions*, editor: Olah, vol. II, Interscience, New York (1964).
- [109] D. C. PEPPER, *Quart. Rev.* 88 (1954).
- [110] A. E. GURGIOLO, in *Reviews in Macromolecular Chemistry*, op. cit. (v. rif. [40]).
- [111] L. E. ST. PIERRE, in *Polyethers*, Part I, op. cit. (v. rif. [52]).
- [112] Y. ISHII, S. SAKAI, in *Kinetics and Mechanisms of Polymerization* vol. II, op. cit. (v. Docum.).
- [113] C. G. OVERBERGER, J. E. MULVANEY, A. M. SCHILLER, *Anionic Polymerization*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, op. cit. (v. Docum.).
- [114] M. SZWARC, J. SMID, *The Kinetics of Propagation of Anionic Polymerization, and Copolymerization*, in *Progress in Reaction Kinetics*, vol. II, Pergamon Press, London (1964).
- [115] M. SZWARC, *Carbanion Living Polymers and Electron Transfer Processes*, Interscience, New York (1968).
- [116] M. MORTON, *Anionic Polymerization*, in *Kinetics and Mechanisms of Polymerization*, op. cit. (v. rif. [93]).

- [117] M. MORTON, *Anionic Polymerization and Block Copolymers*, in MTP, op. cit. (v. rif. [97]).
- [118] A. A. MORTON, *Alfin Catalysts*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, op. cit. (v. Docum.).
- [119] A. GOURDENNE, S. BOILEAU, M. FONTANILLE, P. SIGWALT, *Polym. Preprint*, **10**, 286 (1969).
- [120] A. A. SHAGINGAN, V. A. MININ, N. F. KEDRINA, N. S. YENIKOLOPYAN, *Visokomolekul. Soedin* **7** (11), 1872 (1965).
- [121] I. PASQUON, L. PORRI, *Stereoregular Polymerization*, in MTP, op. cit. (v. rif. [97]).
- [122] P. COSSEE, in *The Stereochemistry of Macromolecules*, editor: A. D. Ketley, vol. I, Dekker, New York (1967).
- [123] G. NATTA, L. PORRI, in *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers*, editors J. P. Kennedy, E. G. M. Tornqvist, Part II, Interscience, New York (1968).
- [124] G. ALLEGRA, *Makromol. Chem.* **145**, 235 (1971).
- [125] D. O. JORDAN, in *The Stereochemistry of Macromolecules*, vol. I, op. cit. (v. rif. [122]).
- [126] D. F. HOEG, in *The Stereochemistry of Macromolecules*, vol. I, op. cit. (v. rif. [122]).
- [127] A. ZAMBELLI, in *Coordination Polymerization*, editor.: J. C. W. CHIEN, Academic Press, New York (1975).
- [127 bis] Anonimo, *Chem. Eng.* **82**, 11(10) 65(1976).
- [128] G. NATTA, I. PASQUON, *Adv. in Catalysis* **11**, 1 (1959).
- [129] E. THOMAS, D. L. TOBIAS, R. L. TOBIAS, *J. Polymer Sci.* **50**, 227 (1961).
- [130] M. PEGORARO, *Chimica e Industria* **44**, 18 (1962).
- [131] J. STEVENS, *Hydroc. Processing* **49** (11), 179 (1970).
- [132] W. MARCONI, in *The Stereochemistry of Macromolecules*, op. cit. (v. rif. [122]).
- [133] H. N. FRIEDLANDER, in *Crystalline Olefin Polymers*, editors: R. A. V. Raff, K. W. DOAK, Interscience, New York (1965).
- [134] A. CLARK, J. P. HOGAN, in *Polythene*, op. cit. (v. rif. [80]).
- [135] E. L. D'OUVILLE, in *Polythene*, op. cit. (v. rif. [80]).
- [136] J. P. HOGAN, in *Copolymerization*, editor: G. E. HAM, op. cit. (v. Docum.).
- [137] F. T. WALL, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 2050 (1944).
- [138] F. R. MAYO, F. M. LEWIS, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1594 (1944).
- [139] G. GOLDFINGER, J. KANE, *J. Polymer Sci.* **3**, 462 (1948).
- [140] G. E. HAM, editor, *Copolymerization*, op. cit. (v. Docum.).
- [141] H. MARK, B. IMMERGUT, E. H. IMMERGUT, L. J. YOUNG, K. I. BEYNON, in *Copolymerization*, editor: G. E. Ham, op. cit. (v. Docum.).

- [142] P. W. TIDWELL, G. A. MORTIMER, *J. Polymer Sci.* **A3**, 369 (1969).
- [143] T. ALFREY JR., J. J. BOHRER, H. MARK, *Copolymerization*, op. cit. (v. Docum.).
- [144] T. ALFREY JR., L. YOUNG, in *Copolymerization*, editor: G. E. Ham, op. cit. (v. Docum.).
- [145] T. ALFREY JR., C. C. PRICE, *J. Polymer Sci.* **2**, 101 (1947).
- [146] L. J. YOUNG, in *Copolymerization*, editor: G. E. Ham, op. cit. (v. Docum.).
- [147] I. PASQUON, A. VALVASSORI, G. SARTORI, *The Stereochemistry of Macromolecules*, vol. I, op. cit. (v. rif. [122]).
- [148] D. SIANESI, G. PAJARO, F. DANUSSO, *Chimica e Industria* **41**, 1176 (1959).
- [149] G. CRESPI, A. VALVASSORI, G. SARTOTI, in *Copolymerization*, editor: G. E. Ham, op. cit. (v. Docum.).
- [150] P. CORRADINI, C. TOSI, *European Polymer J.* **4**, 227 (1968).

CAPITOLO V

REATTORI INDUSTRIALI E CRITERI GENERALI PER LA CONDOTTA DELLE REAZIONI

Premessa

Nella realizzazione dei processi industriali la scelta ed il calcolo dei reattori chimici — delle apparecchiature cioè nelle quali avvengono le reazioni — rivestono particolare importanza, date le peculiari funzioni di tali apparecchiature. Da esse infatti dipendono, in primo luogo, la potenzialità dell'impianto e i rendimenti rispetto ai reattivi. In molti casi, inoltre, il costo del reattore incide in misura non indifferente sul costo globale dell'impianto.

La scelta del tipo di reattore da utilizzarsi per condurre una data reazione su scala industriale necessita di diverse conoscenze. Tra queste si possono citare le seguenti:

— natura delle fasi presenti nel sistema reagente (reazione omogenea: in fase gassosa o liquida; reazione eterogenea: in sistema gas-liquido, gas-solido, liquido-solido, ecc.);

— caratteristiche termodinamiche, termochimiche e cinetiche delle reazioni (principali e secondarie) che hanno luogo nel reattore;

— campo di pressione e di temperatura di esercizio;

— proprietà e caratteristiche dei reagenti, prodotti, solventi, catalizzatori (proprietà chimico-fisiche e fisiche, stabilità termica, aggressività chimica, fenomeni di esplosività, costo, ecc.);

— qualità desiderata per i prodotti;

— caratteristiche di scambio e di controllo termico;

- resistenza meccanica e chimica dei materiali;
- caratteristiche fluidodinamiche del sistema;
- scala dell'impianto.

Per reazioni in sistema bifasico o multifasico in cui sono controllanti i fenomeni fisici di trasferimento di materia tra le fasi, il reattore è realizzato (con agitatori, dispersori o altri accorgimenti) in modo tale da assicurare un intimo contatto tra le fasi.

Altre volte il tipo di apparecchiatura utilizzato è strettamente legato alle caratteristiche del materiale da costruzione dell'apparecchiatura stessa: ad esempio, nel caso del processo di assorbimento dell'acido cloridrico in acqua, l'impiego di grafite (materiale resistente all'acido cloridrico acquoso e buon conduttore del calore) consente di realizzare apparecchiature del tutto diverse e più razionali di quelle altrimenti realizzabili con altri materiali (quali il grès) resistenti all'acido cloridrico acquoso, ma aventi una conducibilità termica molto bassa.

Notevoli vincoli pongono anche i problemi di scambio e di controllo termico. Infatti, ogni reazione, per fornire risultati ottimali, necessita di essere condotta entro certi limiti di temperatura; ciò richiede opportuni accorgimenti e l'impiego di adeguate apparecchiature che saranno diverse a seconda dello stato fisico dei reagenti, delle caratteristiche termiche della reazione, dell'intervallo di temperatura in cui si deve operare, ecc.

Per quanto concerne il calcolo vero e proprio dei reattori chimici, esso presenta in generale notevoli difficoltà, sia per la necessità di disporre di dati cinetici sufficientemente precisi (raramente disponibili), sia per la complessità dei fenomeni fisici e chimici che si possono verificare all'interno dei reattori. Ne consegue che, il più delle volte, i reattori chimici sono calcolati in modo soltanto approssimato, oppure vengono dimensionati in modo semi-empirico, per estrapolazione di dati ottenuti su scala pilota.

In questo capitolo verranno presentati, per lo più con l'ausilio di esempi, alcuni criteri di carattere generale ed elementare riguardanti la scelta dei reattori industriali, nonché taluni aspetti connessi alla condotta delle reazioni chimiche su scala industriale, senza entrare nel dettaglio dei singoli processi visti nel loro insieme.

Non verrà praticamente affrontato il calcolo vero e proprio dei reattori industriali, per il quale si rimanda alla letteratura specializzata [vedi Documentazione].

A. TIPI DI REATTORI E LORO CARATTERISTICHE

1. Modelli di reattori ideali discontinui, semi-continui e continui

Definiremo *ideali* i reattori isotermi a miscelazione perfetta, ed i reattori isotermi a flusso longitudinale nei quali una dimensione è notevolmente più sviluppata delle altre e in cui ciascuna fase è perfettamente miscelata in ogni sezione normale al flusso dei reagenti. Il calcolo di questi reattori si effettua con relativa facilità, purchè siano note le equazioni di velocità di reazione, e può fornire utili valutazioni di prima approssimazione per lo studio di reattori industriali [v. Documentazione].

Si possono distinguere i seguenti modelli di reattori ideali:

Reattore discontinuo a miscelazione completa (Batch Reactor: B.R. o Stirred Tank Reactor: S.T.R.) (v. fig. 1, V,a). In questi reattori, i reagenti, eventuali catalizzatori, solventi, ecc., sono tutti caricati all'inizio della reazione ed i prodotti scaricati alla fine.

La concentrazione dei reagenti diminuisce con il progredire della reazione, mentre quella dei prodotti aumenta.

Reattore semicontinuo a miscelazione completa (Semi-Batch Reactor: S.B.R.) (v. fig. 1, V,b). In questo caso i reagenti possono essere alimentati in modo continuo, man mano che si consumano, ed i prodotti si accumulano nel reattore. Eventuali solventi, catalizzatori o altre sostanze che non si consumano durante la reazione, vengono caricati all'inizio delle operazioni.

Reattore continuo a miscelazione completa (Continuous Stirred Tank Reactor: C.S.T.R.) (v. fig. 1, V,c). In questi reattori, i reagenti, ed altre eventuali sostanze che prendono parte alla reazione, sono alimentate in modo continuo ed i prodotti scaricati in modo continuo. Con adeguate velocità di alimentazione e di scarico, la concentrazione all'interno del reattore delle singole specie che partecipano alla reazione può essere mantenuta costante al variare del tempo.

Nel reattore continuo a miscelazione perfetta le concentrazioni in uscita sono quelle che si hanno all'interno del reattore.

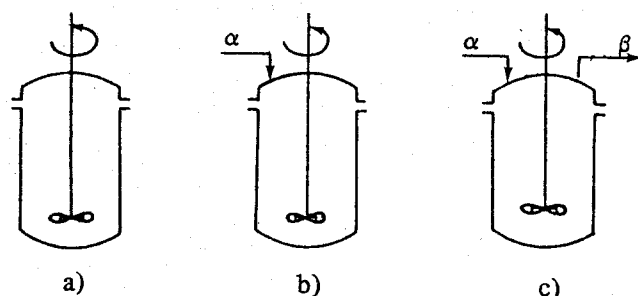


Fig. (1, V) - a) Reattore discontinuo a miscelazione completa (B.R.); b) reattore semicontinuo a miscelazione (S.B.R.); c) reattore continuo a miscelazione (C.S.T.R.) (α = reagenti, β = prodotti).

Reattore continuo a flusso longitudinale (mono- o multitubolare) non miscelato (v. fig. 2, V). In questi reattori i reagenti sono alimentati in modo continuo ad un'estremità del tubo e scaricati in continuo dall'altra estremità. In condizioni di stazionarietà, la composizione del sistema in un dato punto del reattore è indipendente dal tempo. La concentrazione dei reagenti diminuisce lungo il reattore, nel senso del flusso, mentre quella dei prodotti aumenta.

Nei reattori continui a flusso longitudinale puro (o flusso a pistone: *piston flow* o *plug flow*) vi è uniformità di condizioni (ad es. concentrazioni in ogni singola fase, velocità di flusso) in ogni sezione trasversale del reattore stesso e non vi sono fenomeni di dispersione in senso longitudinale (fenomeni di diffusione o di *back-mixing*).

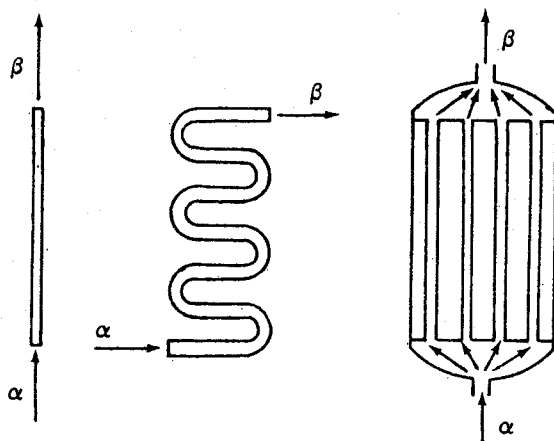


Fig. (2, V) - Reattori continui di tipo tubolare (mono- e multitubolari) non miscelati (α = reagenti, β = prodotti).

2. Criteri generali di scelta per l'impiego di reattori discontinui o continui, miscelati o a flusso longitudinale

a) Confronto fra operazioni continue e discontinue

Un primo tipo di scelta che si deve effettuare nella realizzazione di un impianto è tra una condotta continua o discontinua delle operazioni. Tale scelta, che con-

dizionerà ovviamente il tipo di reattore da utilizzare, è essenzialmente legata alla potenzialità dell'impianto, alla velocità di reazione e al tipo di produzione. Ciò emerge facilmente dalle considerazioni che seguono sulle caratteristiche dei diversi tipi di processo.

I principali vantaggi dei processi continui, rispetto a quelli discontinui, possono essere così elencati:

- maggiore continuità di produzione,
- maggiore costanza di qualità dei prodotti,
- migliore adattamento al controllo automatico,
- minor personale,
- minori costi variabili (energia, vapore, servizi),
- in generale, minor volume di reattore.

I processi (o impianti) discontinui presentano, dal canto loro, rispetto ai precedenti, i seguenti vantaggi:

- maggior flessibilità di produzione,
- più facile adattamento a produzioni diversificate,
- minori costi fissi (deprezzamento, manutenzione, supervisione, ecc.),
- più facile condotta di reazioni che richiedono elevati tempi di contatto.

Ne consegue che i processi continui saranno, in generale, da preferirsi per impianti di potenzialità relativamente elevata, e per reazioni che non richiedono tempi di contatto troppo elevati; sono largamente diffusi nella grande industria chimica.

Gli impianti discontinui sono generalmente utilizzati per piccole produzioni, per reazioni che richiedono tempi di contatto elevati e in industrie (ad es. farmaceutica) le cui produzioni sono molto diversificate. Per produzioni dell'ordine delle 100 t/anno vengono largamente utilizzati reattori discontinui del tipo *multipurposes*, applicabili cioè a diversi tipi di produzioni.

I reattori semi-continui consentono di condurre reazioni molto esotermiche, o molto endotermiche, con un facile controllo della temperatura, ad esempio, procedendo all'introduzione graduale e controllata di uno dei reagenti, dopo aver caricato la totalità dell'altro reagente all'inizio delle operazioni. Reattori di questo tipo sono anche vantaggiosi nei casi in cui concentrazioni elevate di un reagente darebbero luogo a prodotti secondari non desiderati, o per particolari reazioni gas-liquido caratterizzate da una bassa solubilità del gas nella fase liquida.

b) *Confronto fra reattori continui a miscelazione completa e reattori a flusso longitudinale*

Si è visto che nei reattori continui a miscelazione completa le concentrazioni delle singole specie che partecipano alla reazione sono quelle che si hanno in uscita dal reattore. In queste condizioni, la concentrazione dei prodotti della reazione nei singoli punti del reattore è in ogni istante la massima possibile, mentre è minima la concentrazione dei reagenti. Nei reattori a flusso, invece, la concentrazione dei reagenti diminuisce progressivamente lungo il reattore, mentre aumenta quella dei prodotti. Ne consegue che per reazioni la cui velocità è funzione crescente della concentrazione dei reagenti, e non aumenta con la concentrazione dei prodotti, i volumi di reazione necessari per raggiungere un certo grado di conversione, a parità di altre condizioni, saranno inferiori con un reattore a flusso longitudinale anzichè a miscelazione. Il rapporto tra i volumi necessari con i due tipi di reattori aumenta con il grado di conversione e con l'ordine della reazione (v. fig. 3, V). Nella figura è anche riportato il confronto per una reazione di prim'ordine condotta in 3 reattori miscelati in serie; si osserva che, in questo caso, il volume di reazione necessario è sensibilmente inferiore a quello richiesto con l'impiego di un solo reattore. Ciò risulta ovvio se si tiene presente che il reattore a flusso longitudinale può essere considerato come una serie di reattori a miscelazione completa, ciascuno di volume infinitesimo.

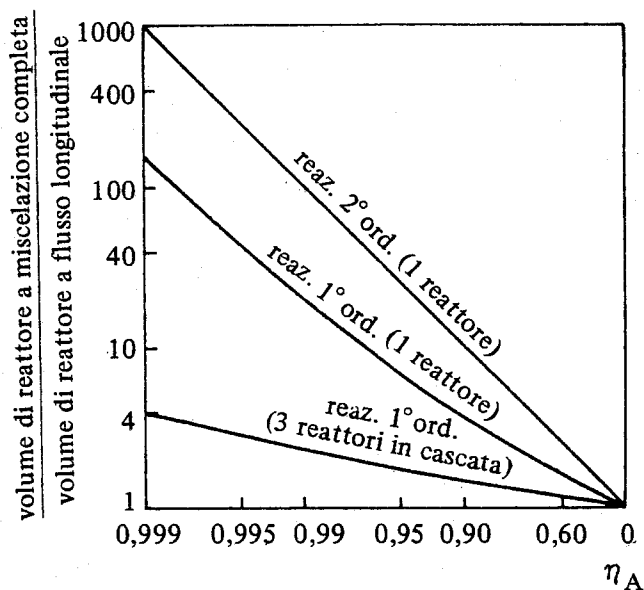


Fig. (3, V) - Confronto tra i volumi richiesti per un reattore a miscelazione completa ed a flusso longitudinale per reazioni del 1° e del 2° ordine, in funzione della conversione [1].

Particolare importanza sulla scelta del tipo di reattore possono avere le caratteristiche di eventuali reazioni secondarie che portano alla formazione di prodotti non desiderati. In quanto segue verranno considerati al riguardo alcuni esempi.

Esempio 1.

Si consideri la reazione



ove R è il prodotto desiderato e X è il prodotto secondario.

Poichè la velocità di formazione di X è proporzionale alla concentrazione di R , sarà sconsigliabile per questo tipo di reazione l'impiego di un reattore continuo a miscelazione completa, essendo in tal caso — nell'ipotesi di conversioni elevate — la concentrazione di R nel reattore elevata per l'intera durata della reazione. Risultati migliori saranno forniti da un reattore continuo a flusso.

Esempio 2.

Una situazione diversa si avrebbe per una reazione del tipo:



ove il prodotto secondario si forma in parallelo accanto al prodotto desiderato. In tal caso, per reazioni principali e secondarie entrambe di primo ordine, la selettività della reazione, intesa come rapporto tra la quantità di prodotto R ottenuto e la quantità di prodotto A convertito, è indipendente dal grado di conversione e quindi anche dal tipo di reattore.

Esempio 3.

Si considerino ora le *reazioni parallele*:



ove R è il prodotto desiderato e X il prodotto secondario. Si supponga che le velocità di queste reazioni siano fornite rispettivamente dalle relazioni:

$$(5, V) \quad v_1 = k_1 C_A C_B;$$

$$(6, V) \quad v_2 = k_2 C_A^2.$$

In questo caso, il reattore continuo a miscelazione completa fornisce risultati migliori di quello a flusso longitudinale o di quello discontinuo a miscelazione [2].

Una situazione inversa si avrebbe se l'ordine della reazione principale rispetto al reagente A fosse superiore a quello della reazione secondaria.

Esempio 4.

Per reazioni consecutive del tipo:



(ove X e Y sono sottoprodotti non desiderati) supposte ciascuna cineticamente semplice, sono da preferirsi, per l'ottenimento di selettività più elevate, reattori a flusso longitudinale, oppure discontinui a miscelazione, anzichè reattori continui a miscelazione completa. Nel caso siano richiesti tempi elevati di reazione, che scongiurerebbero l'impiego di reattori tubolari molto lunghi, il reattore a flusso può essere sostituito da una serie di reattori a miscelazione completa.

3. Principali tipi di reattori industriali

L'industria chimica utilizza una grande varietà di reattori, e una loro completa e sistematica classificazione, in base al tipo di reazione, appare praticamente impossibile. Sovente uno stesso tipo di reattore è utilizzato per reazioni aventi caratteristiche diverse e, viceversa, reazioni aventi caratteristiche assai vicine vengono condotte in reattori di tipo diverso. Talvolta le caratteristiche termiche della reazione giocano un ruolo importante nella scelta del reattore, mentre, in altri casi, lo stesso reattore può essere utilizzato per reazioni sia endotermiche che esotermiche.

Una classificazione, spesso adottata, si basa sulla natura delle fasi reagenti, includendo tra queste eventuali catalizzatori. Si possono così avere reazioni omogenee in fase gassosa o liquida e reazioni eterogenee con le diverse possibili combinazioni di fasi: gas-liquido, gas-solido, liquido-solido, liquido-liquido, solido-solido, gas-liquido-solido.

In quanto segue verranno brevemente descritti, in un primo tempo, i principali tipi di reattori utilizzati in pratica e, successivamente, con l'ausilio di esempi, le modalità di realizzazione e di condotta dei più importanti tipi di reazione, con particolare riferimento alla scelta del reattore utilizzato.

a) Reattori verticali a tino

I reattori a tino (reattori a cielo aperto, autoclavi) sono largamente utilizzati nell'industria, data la loro flessibilità, per operazioni sia continue che discontinue, per reazioni esotermiche od endotermiche, condotte sia ad alta che a bassa temperatura e ad alta o bassa pressione. Vengono utilizzati per svariate reazioni

eterogenee interessate da una fase liquida (gas-liquido, liquido-liquido, liquido-solido, gas-liquido-solido). Questi reattori sono generalmente a miscelazione. L'agitazione può essere provocata da agitatori interni, oppure mediante circolazione forzata dei reattivi, o gorgogliamento di un gas.

Gli agitatori interni sono di vario tipo — ad es. ad elica, ad ancora, a turbina — e la loro scelta deve tener conto delle caratteristiche del sistema da agitare (fasi presenti, scambi interfascici, presenza di sospensioni, viscosità del mezzo e sua eventuale variazione nel tempo, presenza di sostanze che possono aderire alla superficie del reattore, riducendo gli scambi termici, termicità della reazione, ecc.).

Il riscaldamento, o raffreddamento, dei reattori a tino è generalmente assicurato da un fluido (liquido, sale fuso, vapori, fumi di combustione) circolante in una camicia esterna al reattore, in serpentini o fasci tubieri immessi nel reattore, o in scambiatori esterni (v. fig. 4, V). Nel caso di reazioni esotermiche in presenza di una fase liquida, il calore di reazione può essere asportato, almeno in parte per evaporazione della fase liquida: i vapori vengono successivamente raffreddati e condensati in un condensatore a ricadere (v. fig. 4, V,e). In qualche caso, il riscaldamento può essere ottenuto con resistenze elettriche, oppure con fuoco diretto (v. fig. 4, V,f).

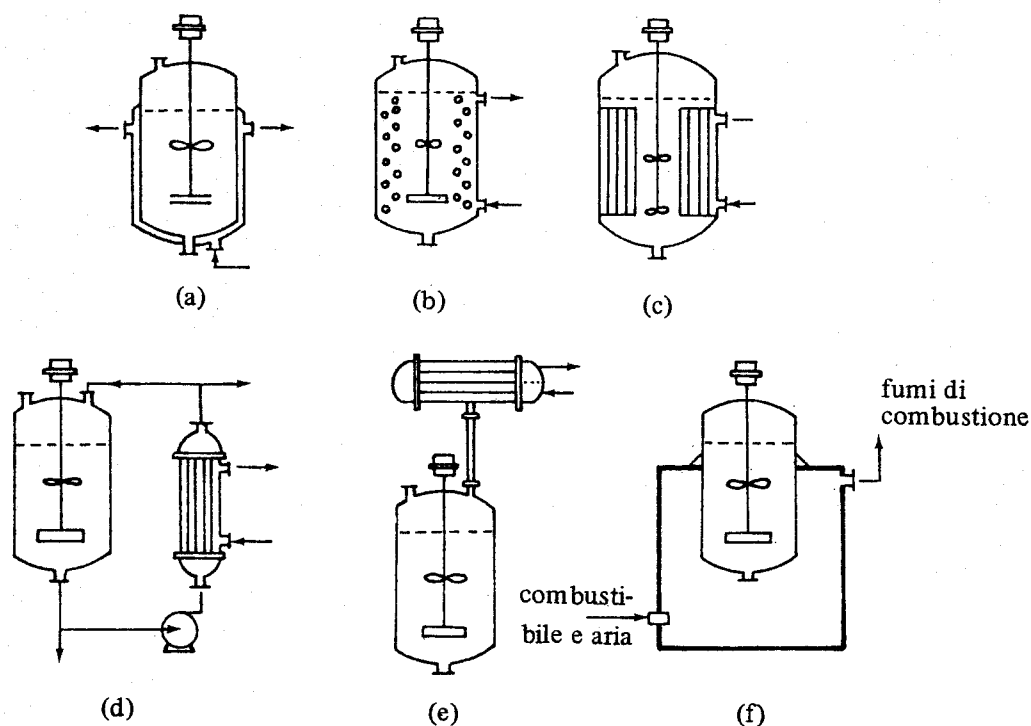


Fig. (4, V) - Tipi di scambio termico in reattori a tino a miscelazione: a) a camicia, b) a serpentine interni, c) a tubi interni, d) con scambiatore esterno, e) con condensatore di riflusso esterno; f) con riscaldamento a bruciatore [3].

La natura dei fluidi utilizzati per realizzare il controllo termico dipende essenzialmente dalla temperatura di reazione. Nella tab. (1, V) vengono indicati

Tabella (1, V) - *Fluidi ed altre sostanze, diverse dall'acqua, utilizzate in operazioni di scambio termico.*

a) Per temperature medie o elevate		
	T_{eb} o T_{max} d'impiego ($^{\circ}\text{C}$)	T solidificazione ($^{\circ}\text{C}$)
oli da frazioni petrolifere ⁽¹⁾	180 ÷ 280	-20 ÷ 5
dowtherm A ⁽²⁾	399	12
dowtherm E ⁽³⁾	260 (sotto P)	-15
dowtherm 209 ⁽⁴⁾	250	-46
therminol FR ⁽⁵⁾	316 ÷ 338	-21 ÷ - 5
therminol ⁽⁶⁾	427	- 5
terfenili	450	50 ÷ 149
mercurio	356	-38
ucon ⁽⁷⁾	260	-
TAS ⁽⁸⁾	149 ÷ 357	-46 ÷ - 10
H.T.S. (sali fusi) ⁽⁹⁾	598	142
M.S.R.E. ⁽¹⁰⁾	566 ÷ 677	-

b) Per basse temperature			
	T_{eb} ($^{\circ}\text{C}$)	T_c ⁽¹¹⁾ ($^{\circ}\text{C}$)	Calore di vaporizzazione a T_{eb} (kcal/kg)
CH_2Cl_2	40,1	237	75,5
CCl_3F	24,1	198	43
CHCl_2F	8,9	178,5	57
SO_2	10,0	157,4	93
CH_3Cl	-24,22	143,1	103,5
CCl_2F_2	-28	112	39
NH_3	-31	132,4	325
C_3H_8	-42,17	95,6	101
C_2H_6	-88,3	32,1	115
C_2H_4	-103,9	9,7	114
CH_4	-161,5	-82,5	121
N_2	-195,8	-147,1	47

(1) A base naftenica, aromatica o paraffinica.

(2) 73,5% di ossido di difenile e 26,5% di difenile.

(3) Ortodichlorobenzene.

(4) Eteri glicolici.

(5) Difenili clorurati.

(6) Eteri aromatici

(7) Etere di un poliglicole contenente un'ammina aromatica come antiossidante.

(8) Tetraarilsilicati.

(9) *Heat Transfer Salt* (NaNO_2 40%; NaNO_3 7%; KNO_3 53%).

(10) *Molten Salts Reactor Experiment* (fluoruri di Li, Be, Zr).

(11) Temperatura critica.

alcuni fluidi utilizzati in pratica, con le relative temperature di ebollizione, o temperature di impiego. Nella scelta del fluido si deve tener conto del suo costo, della sua stabilità termica, della sua eventuale nocività, ecc. Altri fattori connessi allo scambio termico sono: l'entità della superficie di scambio, l'eventuale formazione di incrostazioni sulla superficie di scambio, con conseguenti necessità di pulizie più o meno frequenti, la temperatura e la pressione alla quale deve essere utilizzato il fluido scambiatore, e l'eventuale pericolosità di una miscelazione accidentale del fluido scambiatore con i reagenti.

I reattori con camicia esterna sono da preferirsi quando è richiesta una modesta superficie di scambio e quando il fluido scambiatore è impiegato a pressione bassa o media.

Anche i materiali da costruzione sono svariati e la loro scelta dipende dalle condizioni operative e della natura dei reagenti. Ad esempio, per reagenti corrosivi si utilizzano sovente reattori rivestiti internamente con materiali anticorrosivi. Osserveremo che i reattori a miscelazione consentono un miglior controllo termico della reazione rispetto ai reattori a flusso longitudinale. Ciò è particolarmente importante per reazioni molto esotermiche o molto endotermiche.

Nei sistemi multifase l'agitazione consente anche di raggiungere una elevata area interfacciale (fino a $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$). Si è osservato in precedenza che, nella maggior parte dei casi, il volume di reazione richiesto per una data reazione è maggiore nel caso si impieghi un reattore a miscelazione anziché a flusso. Questo inconveniente è in parte ridotto utilizzando una serie di reattori a miscelazione, anziché un solo reattore, oppure reattori multistadi (v. fig. 5, V); questi reattori sono di tipo intermedio tra quelli a tino e quelli a colonna (v. par. 3, c). Sono particolarmente indicati per reazioni in sistema liquido-liquido.

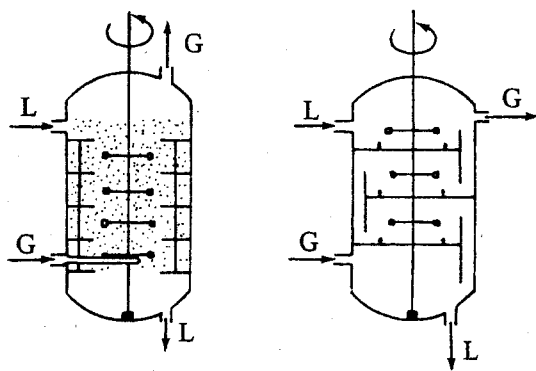


Fig. (5, V) - Reattori multistadi (per reazioni in sistema gas-liquido) [4] (G = gas, L = liquido).

b) Reattori orizzontali o inclinati

Reattori orizzontali sono spesso preferiti a quelli verticali per reazioni interessate da una sospensione densa, per certe reazioni in sistema gas-solido, nei casi in cui sia necessaria una elevata superficie interfacciale gas-liquido per fa-

cilitare l'assorbimento di un reagente gassoso, o l'evaporazione del liquido, o ancora nei casi in cui si desiderano pressioni idrostatiche, o perdite di carico, ridotte. L'agitazione del sistema può essere assicurata da un agitatore o imprimendo un movimento, per lo più di rotazione, al reattore, che potrà contenere o meno attrezzi interni (ad esempio: sfere, catene fisse) per facilitare la miscelazione (v. fig. 6, V).

Reattori rotanti sono utilizzati per reazioni (od operazioni) in sistemi gas-liquido (operazioni di lavaggio), gas-solido (forni di arrostitimento), gas-liquido-solido (forni di arrostitimento). Questi reattori sono sovente inclinati (v. fig. 6, V) e consentono operazioni continue.

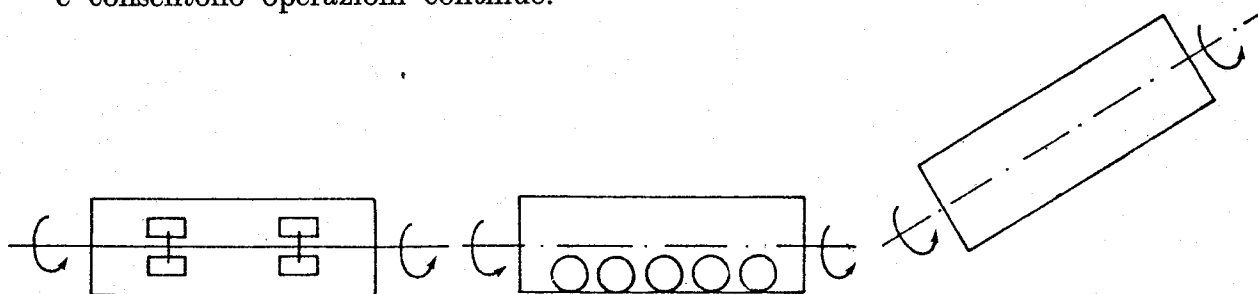


Fig. (6, V) - Reattori orizzontali o inclinati.

c) *Altri reattori per reazioni eterogenee interessate da fasi liquida e gassosa (reattori a colonna).*

Diverse reazioni, o altre operazioni (ad esempio lavaggio di gas) interessate da una fase liquida e da una fase gassosa, in presenza o meno di una fase solida, vengono condotte in reattori diversi da quelli visti nei paragrafi precedenti.

Tra questi reattori sono particolarmente importanti quelli a colonna, che si possono distinguere in due gruppi, a seconda che il liquido sia disperso nel gas, o viceversa.

Al primo gruppo appartengono i reattori rappresentati nelle figg. (7, V, a, b). La colonna a riempimento opera con il liquido distribuito uniformemente sulla sezione trasversale. Il materiale di riempimento serve ad aumentare la superficie di contatto gas-liquido. In taluni casi il gas fluisce in equicorrente con il liquido.

Le colonne a riempimento sono più onerose di altri tipi di reattori. Sono poco indicate per reazioni molto esotermiche. Lo scambio termico può essere facilitato utilizzando un reattore del tipo a fascio tubiero (v. par. 3, e).

Nella colonna a spruzzo il liquido è disperso in piccolissime gocce, così da realizzare una elevata superficie interfacciale gas-liquido. Al secondo gruppo appartengono i reattori rappresentati nelle figure (7, V, c, d, e). In questi casi il gas è disperso nel liquido che può essere mantenuto fermo (gorgogliatore e convertitore) o può fluire in equicorrente o in controcorrente.

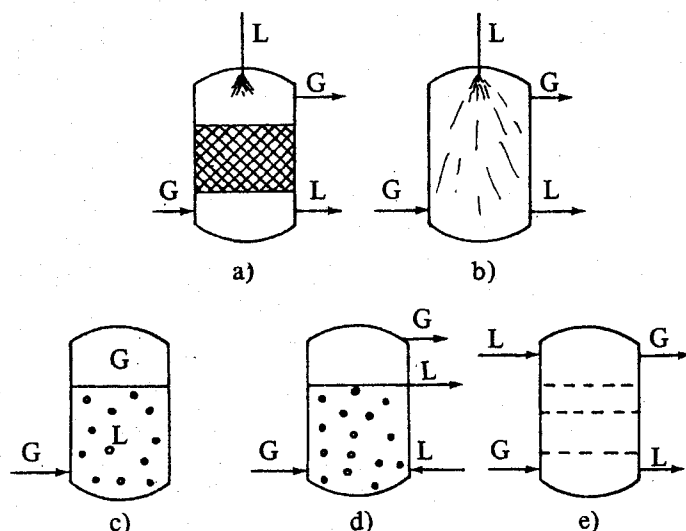


Fig. (7, V) - Reattori a colonna (G = gas; L = liquido): a) con fase liquida dispersa nella fase gas, a riempimento (*trickle-bed*); b) id. a spruzzo; c) e d) con fase gas dispersa nella fase liquida, a gorgogliamento; e) id. a piatti.

Le colonne a gorgogliamento sono meno onerose di una serie di reattori a tino, ma non consentono di raggiungere lo stesso grado di agitazione della fase liquida. L'area interfacciale gas-liquido è relativamente bassa rispetto ai reattori agitati (fino a $120 \text{ m}^2/\text{m}^3$). Questa può essere aumentata introducendo un agitatore.

Le colonne a piatti vengono utilizzate nei casi in cui è necessaria una buona separazione gas-liquido, il più delle volte per spostare un equilibrio. Queste colonne sono più onerose di quelle a riempimento.

I reattori fin qui visti, utilizzati per reazioni tra un gas e un liquido, in presenza o meno di una fase solida, sono sovente realizzati in modo da attuare un intimo contatto gas-liquido e da avere una elevata superficie di scambio gas-liquido. In altri casi il contatto tra queste due fasi avviene attraverso una superficie continua: il liquido è fermo o fluisce lentamente e il gas fluisce lambendo il liquido (v. figg. 8, Va, b). Queste apparecchiature sono utilizzate per reazioni esotermiche (o processi) molto rapide e per le quali sono desiderati bassi rapporti calore liberato/superficie di scambio.

d) Reattori continui monotubolari

I reattori monotubolari (v. fig. 2, V) vengono generalmente utilizzati per reazioni sia endotermiche che esotermiche, condotte in modo continuo, a cui partecipano reagenti fluidi, nei casi in cui non vi siano nè fenomeni cineticamente determinanti di scambio interfase di materia, nè difficoltà per lo scambio termico attraverso la parete del reattore. Reattori di questo tipo sono ad esempio utilizzati per reazioni endotermiche di *cracking* (o di deidrogenazione) non catalitiche

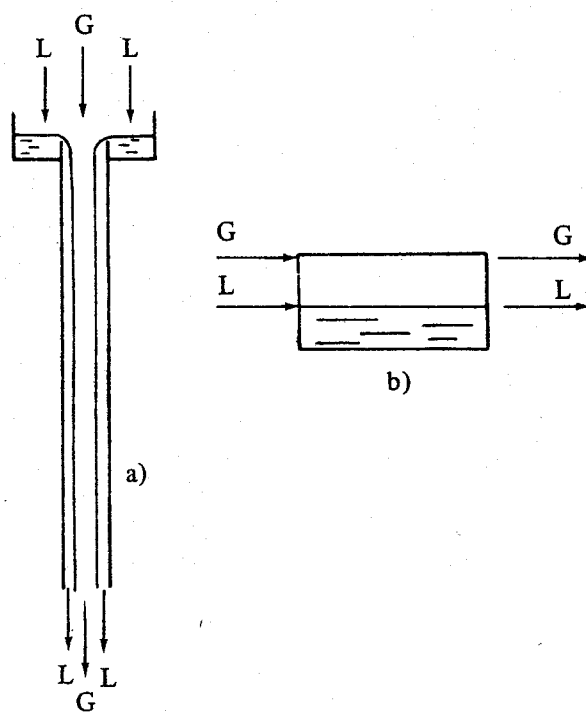


Fig. (8, V) - Reattori a colonna (G = gas; L = liquido): a) assorbitore per contatto a film (equicorrente); b) assorbitore per contatto.

di idrocarburi, condotte a temperature inferiori a $800 \div 900$ °C, in talune reazioni di polimerizzazione e per certe reazioni in fase liquida.

Come osservato in precedenza, questi reattori necessitano, a parità di conversione, di un minor volume rispetto ai reattori agitati. Essi consentono in generale un buon controllo termico.

I reattori monotubolari non sono sempre indicati per reazioni in sistema gas-liquido, per la difficoltà di tener disperso il gas nel liquido.

e) Reattori a letto fisso multitubolari (a fascio tubiero)

I reattori a fascio tubiero (v. fig. 2, V) sono largamente impiegati nell'industria per la condotta di reazioni, sia endotermiche che esotermiche, in particolare quelle tra gas, catalizzate da solidi, per le quali non siano richieste frequenti sostituzioni del catalizzatore. Questi reattori consentono di realizzare rapporti sufficientemente elevati tra superficie di scambio e volume di reazione, e sono quindi particolarmente indicati per la condotta di reazioni ad elevata e media termicità.

Il catalizzatore o altro eventuale materiale di riempimento, sotto forma di granuli, è generalmente contenuto nei tubi; all'esterno di questi staziona o circola il fluido di riscaldamento o di raffreddamento.

In questi reattori le operazioni di sostituzione del catalizzatore non sono molto agevoli.

Per le reazioni endotermiche, catalizzate (che vengono per lo più condotte a temperature comprese tra 300 e 800°, a seconda dei casi), il riscaldamento è generalmente assicurato da fumi caldi o, per le temperature più elevate, dall'irraggiamento provocato da fiamme.

Per le reazioni esotermiche il raffreddamento è ottenuto con liquidi che vengono scelti a seconda della temperatura di reazione. Alcuni esempi di liquidi utilizzati in pratica sono stati riportati nella tab. (I, V). Per temperature attorno ai 400 °C vengono anche utilizzati miscele di sali fusi (ad es. $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3$), che solidificano a temperatura inferiore a quella di fusione dei sali puri.

Per molte reazioni esotermiche il controllo termico assume particolare importanza. Ad esempio, diverse reazioni catalizzate, altamente esotermiche, quali sono talune reazioni di ossidazione di sostanze organiche, richiederebbero di essere condotte in modo il più possibile isoterma, ma va osservato che nei tubi contenenti il catalizzatore si stabiliscono gradienti di temperatura sia in senso trasversale che longitudinale. I gradienti in senso trasversale possono essere ridotti riducendo il diametro dei tubi, ma al diminuire di tale parametro aumentano sia le perdite di carico (quindi i costi di esercizio), sia il costo del reattore, a parità di potenzialità. Per quanto concerne i gradienti termici in senso longitudinale, si deve osservare che essi si riscontrano anche se la temperatura della parete esterna del tubo è mantenuta costante; a titolo esemplificativo viene riportato nella fig. (9, V) il profilo termico longitudinale misurato in un reattore per la deidrogenazione ossidativa del metanolo a formaldeide, costituito da tubi di 16 mm di diametro.

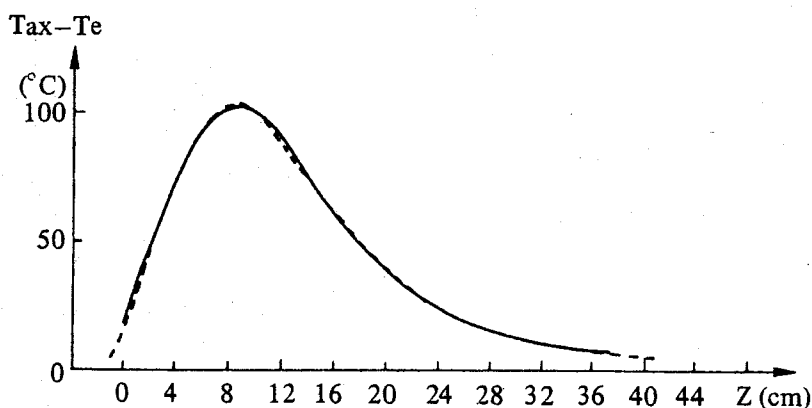


Fig. (9, V) - Profilo termico longitudinale nei tubi (ϕ 16 mm) di un reattore per la deidrogenazione ossidativa del metanolo a formaldeide (Temperatura della parete esterna lungo il tubo: 280 °C) T_{AX} = Temperatura misurata lungo l'asse, T_E = Temperatura della parete esterna) [5].

In pratica vengono sovente utilizzati fluidi refrigeranti la cui temperatura di ebollizione si avvicina a quella di reazione. Si deve osservare che nei casi in cui tali fluidi vengono utilizzati alla loro temperatura di ebollizione, la temperatura sulla parete esterna dei tubi del reattore si mantiene pressochè su valori

costanti. In questi casi il calore di reazione è allontanato per evaporazione del fluido refrigerante.

Tra le altre caratteristiche dei reattori a fascio tubiero, si deve ricordare che essi consentono di operare in modo da contenere il *back-mixing*. Questo fenomeno si manifesta ogni qualvolta non è verificato il flusso a pistone. Esso dà luogo ad un rimescolamento tra reagenti e prodotti e, in ultima analisi, a un incremento del tempo di permanenza dei prodotti nel reattore. È quindi opportuno ridurre il *back-mixing* in tutti i casi in cui i prodotti di reazione possono subire trasformazioni non desiderate (con conseguente diminuzione della selettività e della resa) permanendo nel reattore per tempi troppo elevati.

f) Reattori catalitici continui a colonna, a letto fisso

I reattori di questo tipo (v. fig. 10, Va) sono costituiti da camere generalmente cilindriche aventi dimensioni nei due sensi tra loro paragonabili, nelle quali è contenuto il catalizzatore in granuli. Questi reattori vengono utilizzati per reazioni sia endotermiche che esotermiche, aventi una bassa termicità e conducibili in modo adiabatico. In questi casi, il calore di reazione è asportato, o somministrato, rispettivamente all'uscita o all'ingresso del reattore. I reattori a colonna, a letto fisso, possono essere utilizzati anche per reazioni per le quali il catalizzatore subisca una rapida disattivazione durante l'esercizio e richieda pertanto frequenti rigenerazioni. In questi casi il processo è di tipo ciclico, essendo costituito da una fase operativa e almeno da un'altra fase durante la quale il catalizzatore è rigenerato.

I reattori a colonna, a letto fisso, dato il valore relativamente elevato del rapporto diametro/altezza, sono generalmente soggetti ad importanti fenomeni di *back-mixing*.

Altri reattori catalitici a letto fisso verranno illustrati nella parte dedicata agli esempi.

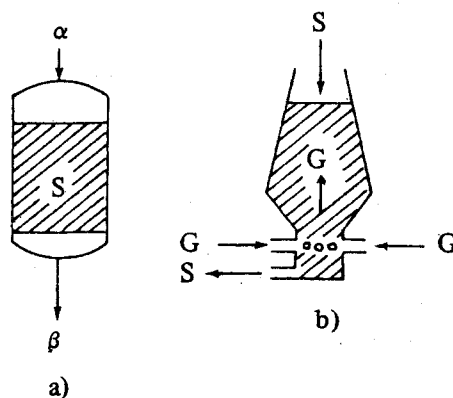


Fig. (10, V) - Reattori a colonna continui (S = solido, G = gas, α = reagenti, β = prodotti):
 a) catalitico a letto fisso; b) catalitico a letto mobile.

g) Reattori a letto mobile

I reattori a letto mobile (v. fig. 10, V,b) trovano applicazione nei casi in cui il catalizzatore subisca una rapida disattivazione durante la reazione, e richieda pertanto una frequente rigenerazione. Essi sono essenzialmente costituiti da due camere — anche poste l'una sopra l'altra — in una delle quali avviene la reazione vera e propria, la rigenerazione essendo effettuata nell'altra. Questi reattori consentono operazioni continue. Essi trovano applicazione nell'industria petrolifera, ad esempio in taluni processi endotermici come il *cracking* di idrocarburi. In questi casi la disattivazione del catalizzatore è dovuta al deposito, sulla sua superficie, di prodotti carboniosi, provenienti dalla decomposizione dell'idrocarburo. La rigenerazione è effettuata bruciando tali depositi: ciò consente altresì di fornire il calore necessario alla reazione endotermica, attraverso il riscaldamento del catalizzatore.

Reattori a letto mobile sono utilizzati anche per reazioni in sistema fluido-solido non catalizzate.

h) Reattori a letto fluido

Nei reattori a letto fluido in sistema gas-solido, la massa catalitica, costituita da particelle di piccole dimensioni (anche di qualche decina di micron), è mantenuta sospesa da una corrente gassosa immessa alla base del reattore (v. fig. 11, V, a). Le particelle così sospese sono in continua agitazione; tale moto provoca urti frequenti tra le particelle stesse e assicura un efficace scambio termico e una buona miscelazione. Si ottengono così, con relativa facilità, temperature uniformi anche in reattori di diametro relativamente elevato ed un miscelamento particolarmente completo della fase solida. In tubi di pochi centimetri di diametro si riscontra un debole *back-mixing* per la fase gassosa, mentre per valori superiori del diametro, anche la miscelazione della fase gassosa è praticamente completa.

Date le piccole dimensioni delle particelle solide ed il loro movimento, la resistenza ai processi diffusivi inter- ed intraparticellari è generalmente trascurabile.

Il catalizzatore può essere allontanato in modo continuo dal reattore per eventuali rigenerazioni.

Gli impianti a letto fluido consentono potenzialità più elevate dei reattori a letto mobile e di quelli a letto fisso, data la facilità con la quale può essere controllata la temperatura.

Questi tipi di reattori trovano applicazione per reazioni catalizzate sia endotermiche che esotermiche, ed anche per reazioni gas-solido non catalizzate [6].

Tra gli inconvenienti che essi presentano, si possono ricordare i fenomeni

di erosione provocati dal movimento del catalizzatore, i fenomeni di *back-mixing* e le perdite relativamente elevate di catalizzatore; ciò ne sconsiglia l'impiego per reazioni che impiegano catalizzatori costosi.

Nei casi in cui si desidera operare in letto fluido con gradienti di concentrazione nel senso longitudinale del letto, si possono utilizzare reattori multitubolari a letto fluido o un reattore verticale a più stadi sovrapposti. La condotta dei reattori multitubolari a letto fluido presenta tuttavia delle difficoltà, per la necessità di assicurare una distribuzione uniforme del flusso gassoso tra tutti i tubi del reattore.

Reattori a fluidizzazione sono anche utilizzati per operazioni liquido-solido [v. fig. (11, V,b)].

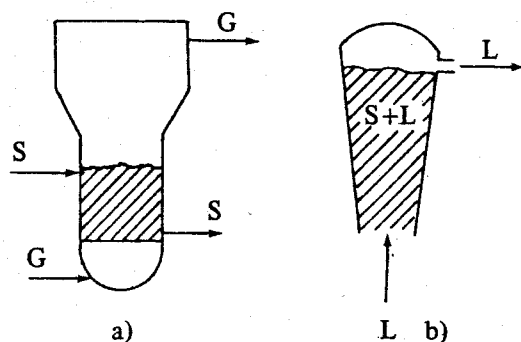


Fig. (11, V) - Reattori a colonna continui a letto fluido (G = gas, L = liquido, S = solido):
a) gas-solido; b) liquido-solido.

i) Altri reattori per reazioni in presenza di una fase solida

Nella fig. (12, V) sono rappresentati altri tipi di reattori, oltre a quelli visti in paragrafi precedenti, utilizzati per reazioni interessate da una fase solida. In ognuno di questi reattori si cerca di effettuare un intimo contatto tra le due fasi e la scelta di un reattore piuttosto che di un altro dipende dalle caratteristiche chimiche e fisiche dei reagenti e dei prodotti, dalla velocità di reazione (tempo di permanenza) e dalle caratteristiche termiche della reazione.

j) Reattori a fiamma

Talune reazioni altamente esotermiche che possono essere condotte ad alta temperatura, avvengono con formazione di una vera e propria fiamma. Queste reazioni vengono condotte in bruciatori nei quali i reagenti sono il più delle volte alimentati separatamente, per evitare la formazione di miscele esplosive a monte del reattore.

Il bruciatore è generalmente raffreddato, ad esempio con circolazione di acqua. I prodotti della reazione sono anch'essi raffreddati, con modi diversi a seconda dei casi (v. esempi), prima di lasciare il reattore.

In questi reattori, la velocità di efflusso dei gas non deve essere nè troppo lenta per evitare ritorni di fiamma, nè superiore alla velocità di propagazione della fiamma per evitare il distacco della fiamma stessa.

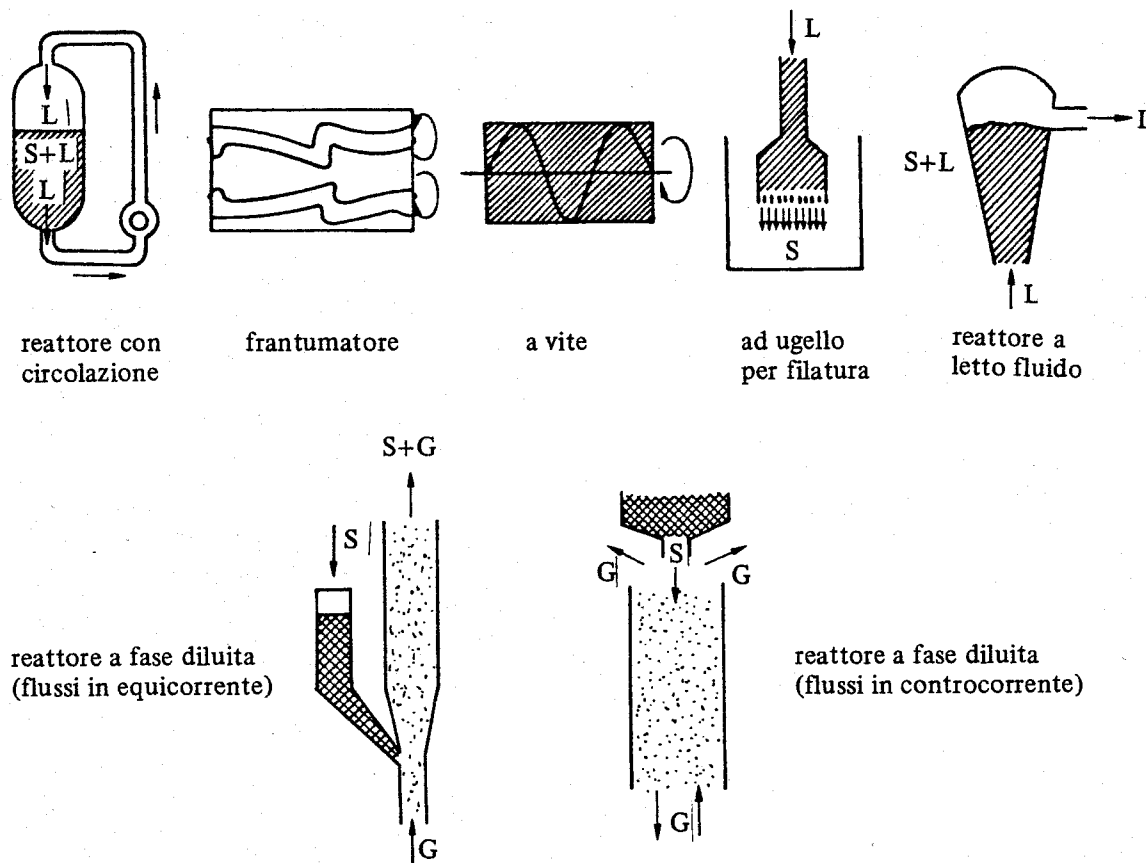


Fig. (12, V) - Altri reattori per reazioni in presenza di una fase solida (S = solido, L = liquido) [7].

In taluni casi (come ad esempio nella preparazione di gas di sintesi da idrocarburi e ossigeno) il bruciatore è posto in testa ad un reattore a colonna, all'interno del quale il sistema reagente subisce ulteriori trasformazioni chimiche.

B. REATTORI INDUSTRIALI: ESEMPI E CRITERI DI SCELTA

Nei paragrafi che seguono verranno illustrati, con l'ausilio di esempi, i criteri essenziali seguiti in diversi casi per la realizzazione e la condotta di reazioni di interesse industriale, con particolare riferimento al tipo di reattore utilizzato. Gli esempi non verranno raggruppati in base alla sola natura delle fasi reagenti, ma anche, in taluni casi, tenuto conto di altre caratteristiche (termicità della reazione, presenza di un catalizzatore, ecc.).

1. Reazioni endotermiche tra reagenti fluidi, non catalizzate, o catalizzate in sistema gassoso

Le reazioni endotermiche non catalizzate, o catalizzate in fase gas, interessate da reagenti fluidi, si possono distinguere in due gruppi, a seconda che la temperatura di reazione sia molto elevata (> 900 °C), oppure elevata o media (comprese tra qualche centinaio di gradi e 900°).

Le reazioni sopra considerate, condotte a temperature superiori a 900 °C, necessitano sovente di brevi tempi di reazione (frazioni di secondo) e, in tali condizioni, la realizzazione di apparecchiature che consentano uno scambio termico attraverso una parete presenta difficoltà pratiche, connesse alle proprietà dei materiali. In questi casi il calore di reazione è fornito direttamente « all'interno » del sistema reagente, con uno dei seguenti mezzi:

1°) con l'ausilio di un arco elettrico, tra gli elettrodi del quale si iniettano i reagenti. Questo metodo è ancora (od è stato) utilizzato per produrre acetilene da metano (e ossido di azoto dagli elementi);

2°) inviando i reagenti su un materiale solido preriscaldato, che si raffredda durante la reazione e che viene successivamente riscaldato con fumi di combustione (ad es. *cracking* di idrocarburi leggeri, per l'ottenimento di acetilene nel processo WULFF). Questi processi sono ciclici;

3°) iniettando i reagenti in una corrente gassosa ad alta temperatura, costituita in generale da prodotti provenienti da una combustione (come ad es. nei *cracking* di idrocarburi leggeri per l'ottenimento di acetilene);

4°) facendo avvenire, accanto alla reazione endotermica, una reazione esotermica (ad es. produzione di acetilene e produzione di nero fumo da idrocarburi). In questi casi il processo globale è esotermico e la reazione è condotta in modo autotermico, controllando il rapporto comburente/combustibile.

Le reazioni endotermiche tra reagenti fluidi di interesse per l'industria chimica o petrolifera che vengono condotte a temperature comprese tra qualche centinaio di gradi e 900 °C, necessitano di tempi di reazione dell'ordine del secondo o superiori, a secondo dei casi.

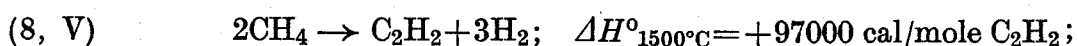
Per queste condizioni, il calore di reazione può essere fornito « all'interno » del sistema reagente, come indicato nei precedenti punti 2°, 3° e 4° ed anche mediante scambio attraverso una parete. I reattori utilizzati in quest'ultimo caso sono generalmente di tipo monotubolare, il diametro del tubo essendo sufficientemente piccolo (ad esempio dell'ordine del centimetro) per assicurare un adeguato controllo termico. Il reattore tubolare è contenuto in un forno nel quale è bruciato un combustibile. Per temperature di reazione di diverse centinaia di gradi, il calore è trasmesso alla parete esterna del reattore, in gran parte per irraggiamento.

Esempi di processi di questo tipo sono: lo *steam-cracking* di idrocarburi per la produzione di olefine e di diolefine leggere, la produzione di chetene da acido acetico, il *cracking* termico, il *coking* e il *visbreaking*, applicati questi ultimi tre nell'industria petrolifera.

In questi processi endotermici, il limite inferiore della temperatura di reazione è essenzialmente legato a fattori termodinamici e quello superiore, a seconda dei casi, alle difficoltà pratiche di raggiungere temperature molto alte, alla resistenza dei materiali e alla stabilità termodinamica dei prodotti desiderati e quindi alla selettività del processo.

Esempio 1: *Reazioni condotte all'arco elettrico: acetilene da metano.*

La reazione:



è fortemente endotermica e deve essere condotta ad alta temperatura, poichè la sua costante equilibrio è maggiore di 1 per $T > 1440$ °K (v. vol. 1, cap. III). Il tempo di contatto deve essere molto breve (dell'ordine dei millesimi di secondo) a causa della instabilità termodinamica del prodotto di reazione — l'acetilene — che tende a decomporsi in C e H₂. Poichè la reazione avviene con aumento del numero di moli, e dato che l'acetilene non deve in generale essere utilizzato sotto pressione, la (8, V) si conduce a bassa pressione.

Il problema che si presenta in questo caso consiste quindi nel fornire una quantità elevata di calore a temperatura elevata ed in un tempo molto breve. Un primo metodo per conseguire questi risultati consiste nell'inviare il metano, o altri idrocarburi saturi leggeri, tra gli elettrodi di un arco e raffreddare poi bruscamente (*quenching*) i prodotti della reazione, con getti di acqua.

Un forno ad arco a due stadi utilizzato nel processo DU PONT, è rappresentato nella fig. (13, V). Nel primo stadio vengono iniettati idrocarburi leggeri (C₁-C₃) e la temperatura raggiunge i 2500 °C; nel secondo stadio si iniettano idrocarburi più pesanti e la temperatura scende a circa 1800 °C. Il tempo di permanenza nella zona degli archi è dell'ordine del 1/100 di secondo.

Per la realizzazione della (8, V) sono anche stati proposti archi al plasma, che consentono di raggiungere temperature più elevate di quelle ottenibili con gli archi normali (diverse migliaia di gradi), ma questi processi non hanno ancora trovato applicazione industriale [9].

Forni ad arco sono stati utilizzati anche per la produzione di NO dagli elementi.

Esempio 2: *Reazioni condotte ad alta temperatura (> 1000 °C) in presenza di materiali solidi preriscaldati: processo WULFF per la produzione di acetilene.*

Nel processo WULFF per la produzione di acetilene, la materia prima utiliz-

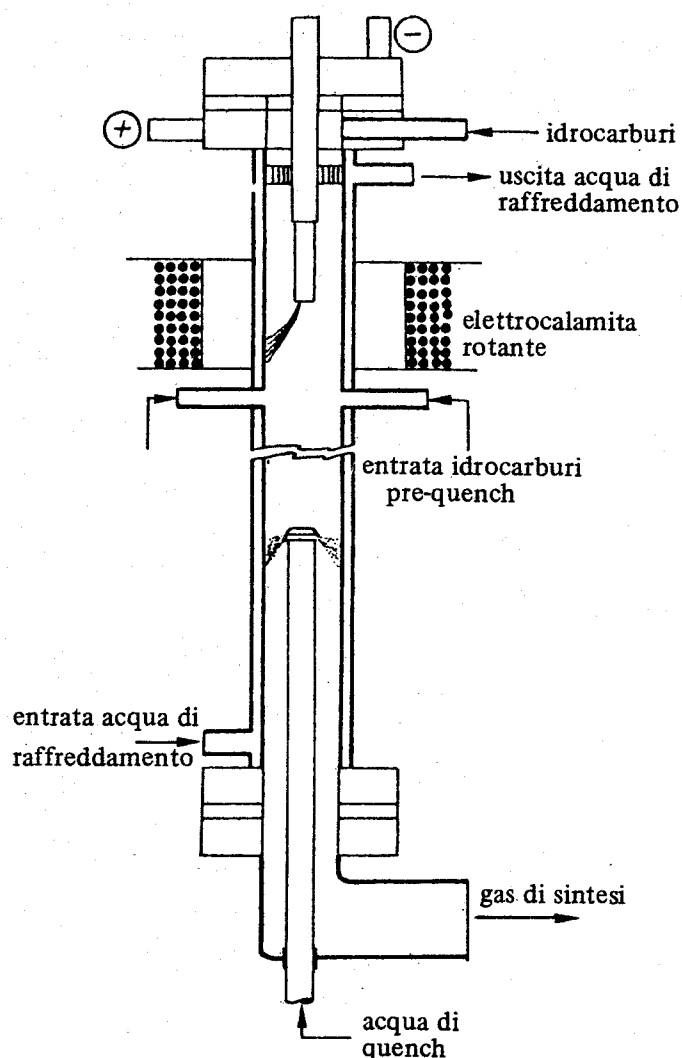


Fig. (13, V) - Forno ad arco elettrico in due stadi (DU PONT) per la produzione di acetilene da idrocarburi [8].

zata è generalmente un idrocarburo saturo (o una miscela di idrocarburi) superiore al metano (ad es. GPL, distillati leggeri). L'endotermicità della reazione è inferiore a quanto visto per la (8, V), ma è comunque elevata e la reazione deve essere condotta a temperature superiori a 1000 °C (v. vol. 1, cap. III).

Uno schema dei forni utilizzati nel processo WULFF-CARBIDE è rappresentato nella fig. (14, V). Il processo è ciclico e consta delle seguenti fasi:

1°) invio della carica idrocarbureca preriscaldata in presenza di vapor d'acqua, a 850°, sul refrattario a base di allumina contenuto nei forni, con conseguente raffreddamento del refrattario stesso. Nella sezione di pirolisi la temperatura raggiunge i 1200°. Il tempo di permanenza in questa sezione è inferiore a 5/100 di secondo;

2°) riscaldamento del refrattario, mediante combustione nel forno stesso

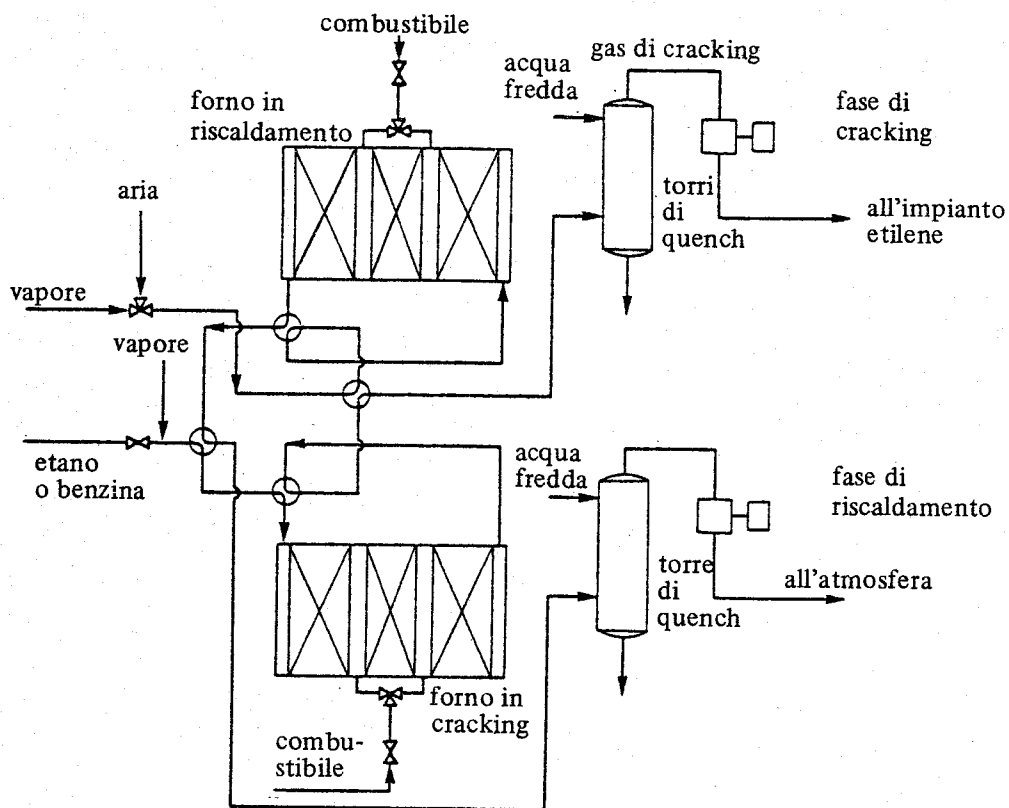


Fig. (14, V) - Schema dell'impianto WULFF-CARBIDE per la produzione di acetilene da idrocarburi [8].

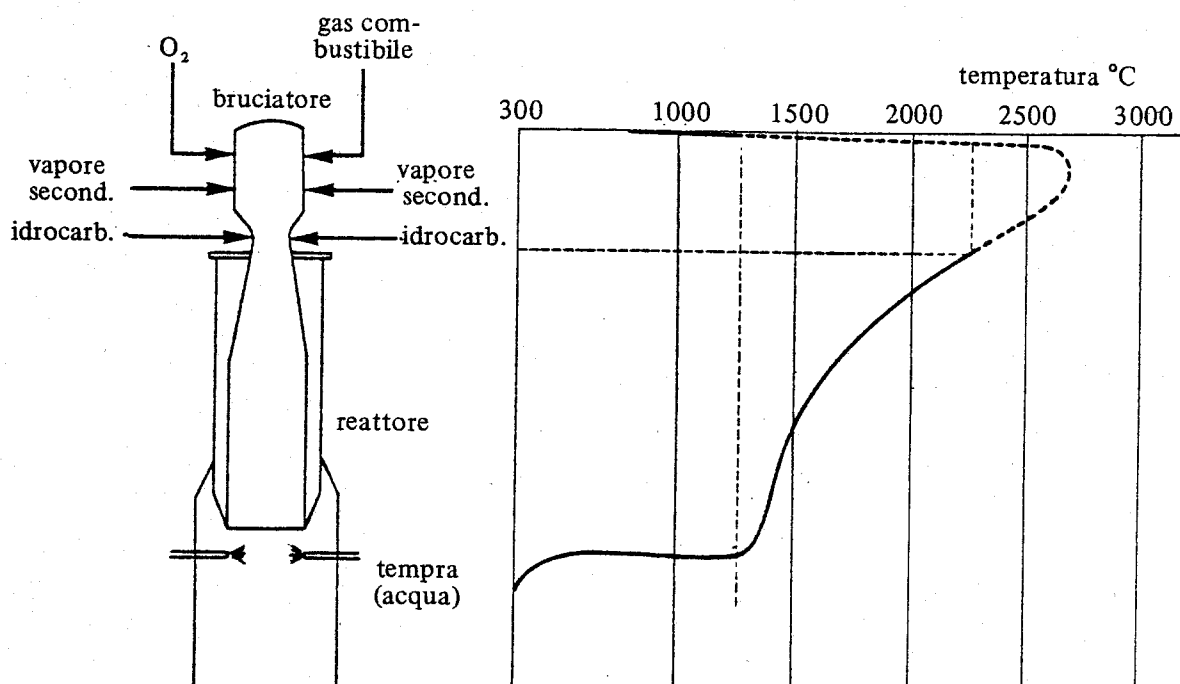


Fig. (15, V) - Schema di reattore e profilo termico per la produzione di acetilene per iniezione di idrocarburi in una corrente di gas combustibili (Processo HOECHST) [8].

di un idrocarburo o di altro gas combustibile e dei prodotti carboniosi depositatisi durante la fase di *cracking*;

3°) spurgo dei residui gassosi di combustione contenuti nel forno;

4°) = 1°) invio della carica idrocarburica sul refrattario.

Esempio 3: Reazioni condotte ad alta temperatura (> 1000 °C) mediante iniezione dei reagenti in una corrente di gas combustibili: processi PHILLIPS e HOECHST-UHDE per la produzione di acetilene.

Lo schema di un reattore utilizzato in uno di questi processi è riportato nella fig. (15, V). Il reattore è alimentato con un combustibile (ad es. H_2 , CO, idrocarburo, proveniente dalla coda dell'impianto), e con ossigeno. Il reagente idrocarburico è successivamente iniettato nella corrente gassosa costituita dai gas combustibili caldi. La reazione endotermica di formazione dell'acetilene, dell'etilene e di altri idrocarburi insaturi, ha luogo ad opera del calore sensibile dei gas combustibili. Anche in questo processo la corrente gassosa uscente dal reattore è bruscamente raffreddata con acqua. Il tempo di permanenza alla temperatura di *cracking* è di circa 2÷3 millesimi di secondo.

Esempio 4: Reazioni condotte in modo autotermico ad alta temperatura (> 1000 °C): processi autotermici per la produzione di acetilene.

Diversi processi endotermici possono essere condotti in modo autotermico, facendo avvenire, contemporaneamente alla reazione desiderata, una reazione esotermica ausiliare in un reattore a fiamma. Nel caso di reazioni a cui partecipano idrocarburi, la reazione esotermica può essere una combustione parziale dello stesso reagente idrocarburico (v. cap. III par. A7.7).

Alcuni importanti esempi al riguardo sono costituiti dai processi autotermici per la produzione di acetilene. Questi processi — che sono tra i più importanti per la produzione di acetilene — utilizzano, a seconda dei tipi, metano o idrocarburi superiori, ivi compreso petrolio grezzo, come nel processo BASF a fiamma sommersa. Il comburente generalmente utilizzato per rendere autotermico il processo complessivo è l'ossigeno. L'impiego di aria darebbe luogo, tra gli altri inconvenienti, ad una miscela gassosa con bassi tenori di acetilene (a causa della presenza dell'azoto) e di conseguenza a costi elevati di separazione.

In questi processi si ottengono, oltre all'acetilene, CO e H_2 e, nel caso si impieghino idrocarburi superiori al metano, anche etilene.

Un tipo di reattore per la produzione di acetilene a partire da ossigeno e da un idrocarburo gassoso, o vaporizzabile, è illustrato nella fig. (16, V); anche in questo caso i tempi di contatto sono molto brevi (dell'ordine dei millesimi di secondo) e i gas sono raffreddati bruscamente con getti di acqua inviati subito a valle della fiamma. La temperatura si aggira sui 1500 °C.

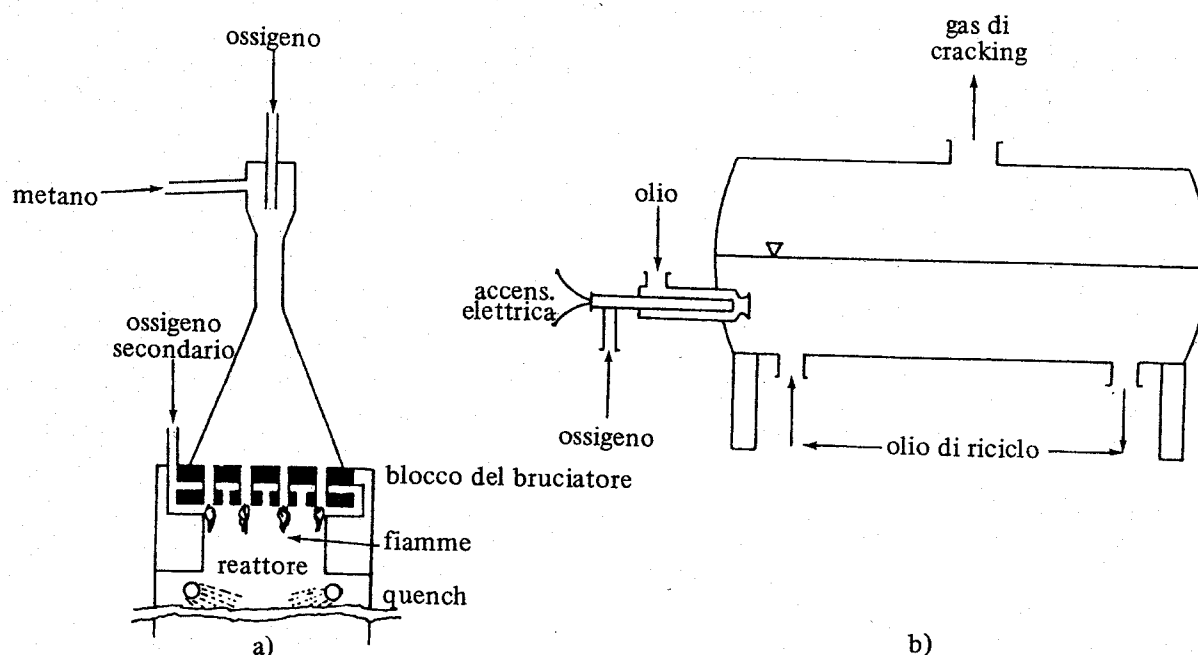


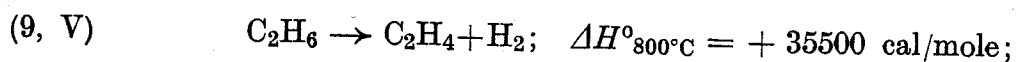
Fig. (16, V) - Reattori per la sintesi dell'acetilene: a) reattore-bruciatore SACHSSE - BASF per acetilene da metano; b) reattore a fiamma sommersa per la produzione di acetilene (e di etilene) da oli minerali [8].

Il comportamento di questi reattori è condizionato da svariati fattori (geometria del bruciatore, miscelazione dei reagenti, materiali, ecc.) [10].

Di concezione sensibilmente diversa è il reattore utilizzato nel processo BASF a fiamma sommersa. In questo caso [v. fig. (16, V)] l'ossigeno, compresso a 7 atm, è alimentato ad un bruciatore immerso nella massa di petrolio grezzo ed i prodotti gassosi di reazione sono raffreddati dal liquido circostante la fiamma stessa, la cui temperatura raggiunge i 1500 °C.

Esempio 5: *Reazioni condotte in reattori monotubolari: steam-cracking e cracking di idrocarburi e dell'acido acetico; deidrogenazioni.*

Si consideri la reazione



$\Delta G^\circ = + 34039 - 32,04 T$ (°K) (per T compresa tra 600 e 1500 °K); utilizzata su larga scala negli USA per la produzione di etilene. Poichè il ΔG° della (9, V) si annulla a circa 800 °C, è opportuno operare a temperature non inferiori a tale valore, e possibilmente a basse pressioni parziali di reagenti, dato che la reazione avviene con aumento del numero di moli.

Alcuni dati di resa in etilene e in altri prodotti ottenuti sperimentalmente mediante *cracking* dell'etano e del propano a 815 °C sono riportati nella fig. (17, V), in funzione del tempo di permanenza nella zona di *cracking*, e nella fig. (18, V)

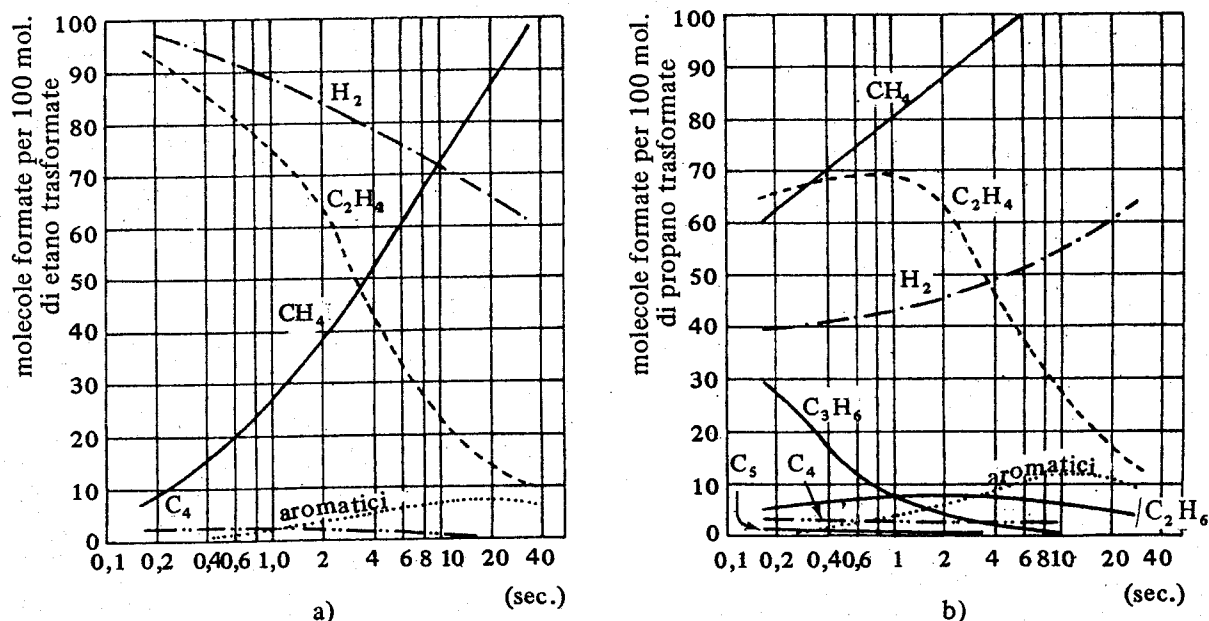


Fig. (17, V) - Rese nei prodotti principali nel *cracking* dell'etano a) e del propano b) in funzione del tempo, a 815° e 1 atm [8].

in funzione della temperatura. Si osserva in particolare che, per un dato tempo di contatto, la resa in etilene presenta un massimo in funzione della temperatura e che la (9, V) può dar luogo a rese soddisfacenti in etilene operando a 800 ÷ 900 °C, (in assenza di catalizzatori) con tempi di contatto dell'ordine del secondo.

In queste condizioni, il calore di reazione può essere fornito mediante scambio attraverso una parete.

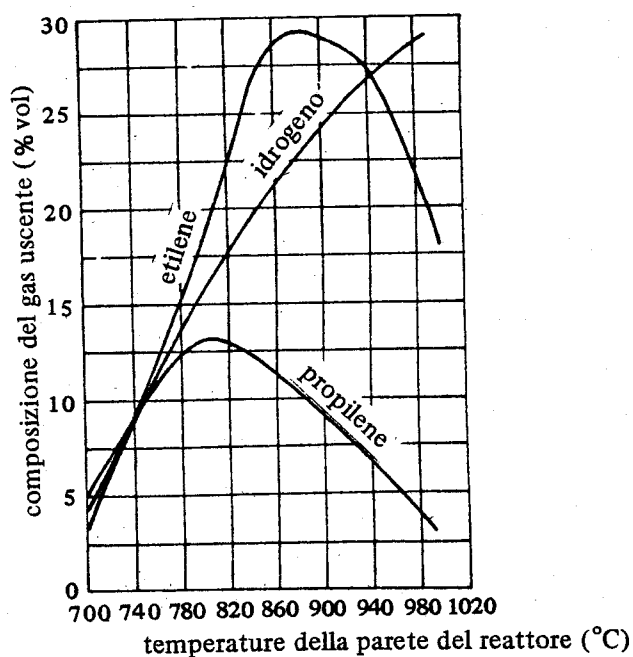


Fig. (18, V) - Rese in etilene e in propilene nel *cracking* del propano, in funzione della temperatura [11].

Nei processi industriali si utilizzano reattori monotubolari riscaldati in forni [v. fig. (19, V)].

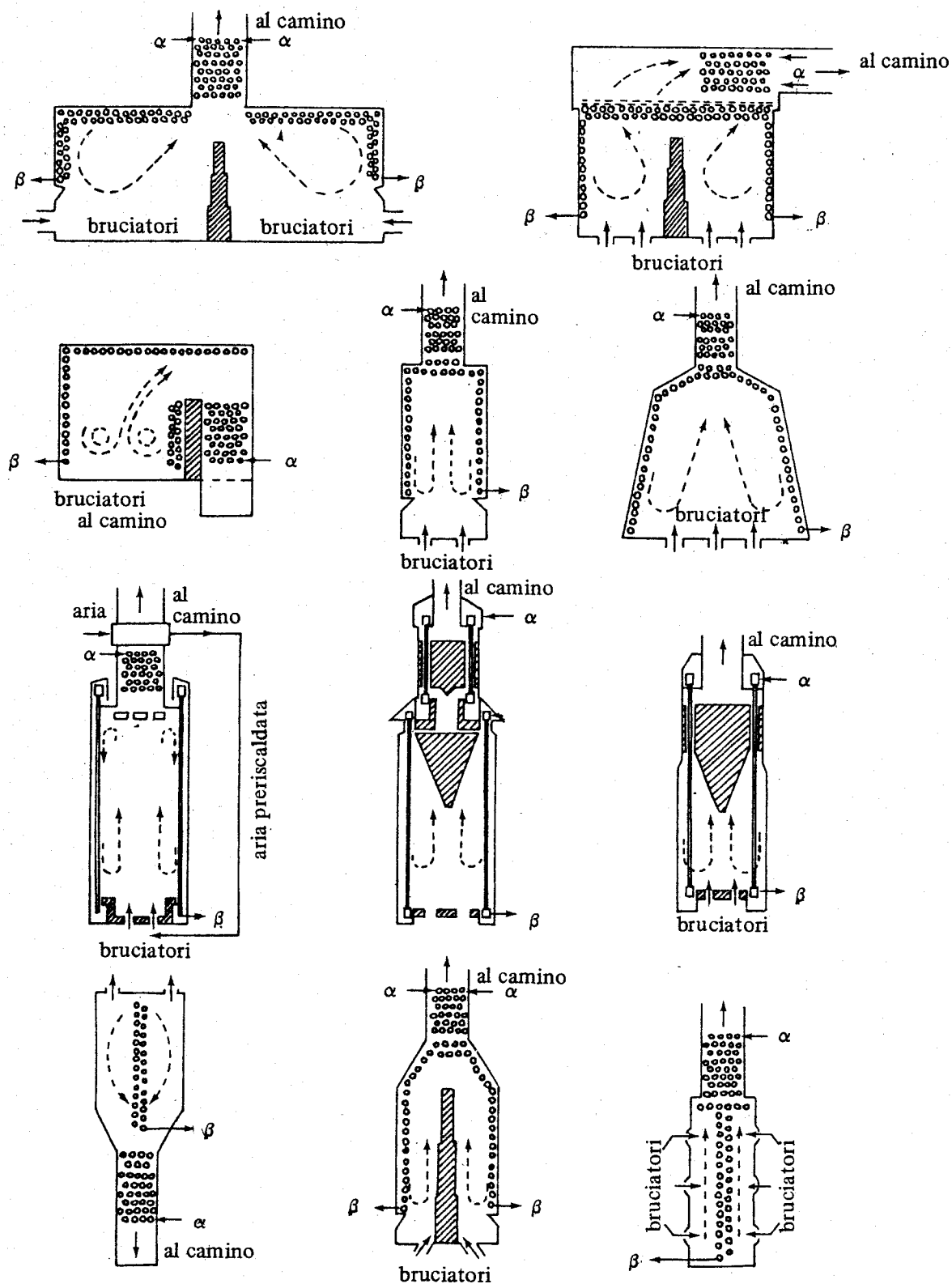


Fig. (19, V) - Forni tubolari per lo *steam-cracking* di etano, propano e *virgin naphtha* (α = ingresso, β = uscita) [12].

In Europa e in Giappone, in particolare, l'etilene si prepara essenzialmente per *cracking* — effettuato in presenza di vapor d'acqua — di distillati leggeri (*virgin naphtha*) o, secondo la tendenza moderna, più pesanti [13, 14]. Questi processi prendono il nome di *steam-cracking*. (v. cap. III par. A.7.6).

L'analisi termodinamica della decomposizione termica degli idrocarburi che costituiscono la *virgin-naphtha*, porta a conclusioni simili a quelle viste per la (9, V), nel senso che la resa in etilene in funzione della temperatura presenta un massimo, e che le rese più elevate si ottengono a temperature di circa $800 \div 900^\circ$. I processi condotti in queste condizioni prendono il nome di *steam-cracking ad alta severità*. Si opera in presenza di vapor d'acqua, che riduce le pressioni parziali dei reattivi, con conseguente spostamento dell'equilibrio verso i prodotti desiderati.

A differenza di quanto visto per il *cracking* deidrogenante dell'etilene, data la diversa natura della carica idrocarburica, si ottengono, accanto all'etilene, propilene, buteni, butadiene, idrocarburi C_5 , idrocarburi aromatici (provenienti dagli idrocarburi naftenici) e benzine. Questi processi sono oggi i più importanti per la produzione, su scala industriale, non solo dell'etilene, ma anche del propilene e del butadiene.

Anche in questo caso i reattori sono del tipo monotubolare, riscaldati in forni [v. fig. (19, V)] [15, 16].

Le condizioni di esercizio sfruttate in questi processi e le caratteristiche d'un reattore, sono indicate nella tab. (2, V).

Tabella (2, V) - Condizioni operative per la reazione di *steam cracking* di una *virgin-naphtha* ⁽¹⁾.

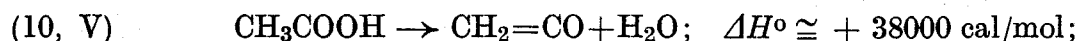
Temperature reattore ($^\circ C$)	780 \div 860
Pressione reattore (ata)	1 \div 3
Tempo di residenza (sec.)	0,2 \div 1
H ₂ O/nafta (kg/kg)	0,5 \div 0,7
PM medio carica	120
ASTM carica ($^\circ C$)	35 \div 175
Prodotti (% ponderale)	
metano	12 \div 18
etilene	20 \div 28
propilene	14 \div 18
buteni e penteni	6 \div 10
benzina	20 \div 25 (80% aromatici)
H ₂	1 \div 2
residuo	4 \div 8

⁽¹⁾ Caratteristiche dei reattori: forni da 2 \div 4 celle, contenenti 2 \div 4 serpentini in parallelo per cella, ogni serpentino essendo costituito da 9 \div 12 tubi di 7 \div 10 m di lunghezza e di 95 \div 120 mm. di diametro interno.

Altri processi nei quali prodotti idrocarburici sono sottoposti a *cracking* vengono applicati nell'industria petrolifera. Questi sono il *cracking* termico, che opera a circa 500 °C e 20 atm, con tempi di permanenza dell'ordine del minuto, utilizzato per produrre benzine da gasolio (questo processo è sempre più sostituito dal *cracking* catalitico) il *visbreaking* che opera in condizioni prossime a quelle viste per il *cracking*, utilizzato per la produzione di oli combustibili a partire da frazioni più pesanti, ed il *coking* che opera a circa 500° e 2 ÷ 4 atm, utilizzato per la produzione di benzine e di coke di petrolio a partire da frazioni pesanti.

Si rileva che le temperature di reazione applicate in questi processi sono inferiori a quelle relative ai processi precedentemente citati per la produzione di acetilene, di olefine e di diolefine leggere, dato il maggior peso molecolare dei prodotti desiderati e la maggiore velocità di *cracking* degli idrocarburi superiori, rispetto agli inferiori. I tempi di contatto sono invece maggiori, data la minor velocità di reazione. Possono essere utilizzati reattori monotubolari, riscaldati in forni, analogamente a quanto visto negli esempi precedenti.

Tra gli altri esempi di reazioni endotermiche condotte in reattore tubolare, si può ricordare il *cracking* dell'acido acetico:



$$\Delta G^\circ = + 37.570 - 37,55 T \text{ (per } T \text{ compreso tra 600 e 1500 } ^\circ\text{K)},$$

applicato su scala industriale per la produzione del chetene, dal quale si prepara l'anidride acetica. Questa reazione è condotta a circa 800° ed è catalizzata da trietilfosfato, che è alimentato in continuo assieme al reagente.

Esempio 6: Processi di trattamento termico di idrocarburi condotti in letto mobile o in letto fluido.

In alcuni processi il *cracking* termico di idrocarburi è condotto in letto fluido, la fase solida essendo costituita dal coke che si forma nel processo stesso.

L'impianto è costituito essenzialmente da un reattore e da un forno-bruciatore. Il coke formatosi durante il *cracking* è mantenuto nel reattore in stato fluidizzato dalla carica. La temperatura nel letto è di circa 500 °C.

Gli idrocarburi gassosi, o vaporizzati, provenienti dalla decomposizione dell'olio, che escono dalla testa del reattore, sono separati dal coke trascinato con l'ausilio di cicloni. Le frazioni idrocarburiche più pesanti sono condensate e ricadono al reattore.

Dopo essere stato sottoposto ad uno *stripping* con vapore, nella parte inferiore del reattore, allo scopo di allontanare gli idrocarburi da esso trattiene, il coke uscente dal reattore è inviato in continuo nel bruciatore, nel quale viene

parzialmente bruciato con aria; la temperatura raggiunta in questa operazione è di circa 600 °C.

Il coke così riscaldato ritorna nel reattore, ove cede le calorie necessarie alla piroschissione. Il coke prodotto in eccesso rispetto alle esigenze termiche viene di continuo prelevato.

Anche per la produzione dell'etilene è stato proposto un processo nel quale il calore di reazione è fornito portando a contatto l'idrocarburo da convertire con una massa solida preriscaldata. In questo processo, che è a letto mobile, il materiale solido utilizzato come agente trasportatore del calore è la silice, che circola in modo continuo dal forno-bruciatore — ove è riscaldata a circa 900° mediante combustione di un combustibile — al reattore, ove si raffredda, fornendo le calorie necessarie alla reazione endotermica.

2. Reazioni endotermiche catalizzate, in sistema fluido-solido

Le reazioni endotermiche catalizzate, interessate da reagenti fluidi, che trovano applicazione nell'industria chimica o petrolifera, sono generalmente condotte ad alcune centinaia di gradi (tra i 250 e gli 800 °C).

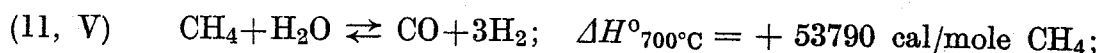
I reattori utilizzati per condurre queste reazioni sono, a seconda dei casi, del tipo multitubolare, a letto fisso singolo, a letto mobile, o a letto fluido.

Nei processi che impiegano reattori a letto fisso singolo, il calore di reazione è fornito addizionando alla carica un fluido riscaldato (come ad es. nella produzione di stirene da etilbenzene), oppure riscaldando i reagenti prima del loro ingresso nel reattore (come ad es. in taluni processi di *reforming* di idrocarburi), oppure, nel caso di taluni processi di deidrogenazione o di *cracking* di idrocarburi, bruciando, in modo ciclico, i residui carboniosi che si depositano sul catalizzatore.

I reattori a letto mobile e quelli a letto fluido vengono utilizzati in processi di *cracking* di idrocarburi nei quali vi è formazione di prodotti carboniosi, che si depositano sul catalizzatore. Il catalizzatore è rigenerato in un rigeneratore distinto dal reattore, mediante combustione dei residui carboniosi. Il catalizzatore rigenerato e riscaldato è riciclato al reattore e fornisce nel contempo le calorie necessarie alla reazione.

Esempio 1: *Reazioni condotte in reattore multitubolare: gas di sintesi da idrocarburi e vapor d'acqua; aldeidi e chetoni da alcoli; deidroclorurazioni.*

Si consideri la reazione:



$$\Delta G^\circ = + 53717 - 60,25 T \text{ (}^\circ\text{K)} \text{ cal/mole CH}_4 \text{ (per } T \text{ compreso tra 600 e 1500}$$

°K), che trova larga applicazione nell'industria chimica per la preparazione di gas di sintesi.

La (11, V) è una reazione endotermica, il cui ΔG^0 si annulla a circa 900 °K. Essa può essere condotta a $700 \div 800$ °C, con rese elevate per passaggio. A questa temperatura la (11, V) deve essere catalizzata. Si utilizzano catalizzatori al Ni, supportati (v. cap. II par. C.6).

Per quanto concerne la pressione di esercizio, si osserva che la (11, V) è termodinamicamente favorita dalle basse pressioni. È tuttavia da tener presente che i gas di sintesi vengono generalmente utilizzati ad alcune centinaia di atmosfere di pressione. In pratica, risulta più economico condurre la (11, V) sotto pressione, poichè, tenuto conto dell'aumento di volume, l'energia necessaria per comprimere i reagenti è inferiore a quella richiesta per comprimere i prodotti. Si deve inoltre tener presente che il metano è generalmente disponibile sotto pressione, e che anche il vapor d'acqua può essere convenientemente ottenuto ad alcune atmosfere.

Nei processi più moderni, la pressione di esercizio può raggiungere le 40 atm.

Il primo problema che si presenta nella realizzazione della (11, V), consiste quindi nel fornire calore ad un sistema reagente a $700 \div 800$ °C e a qualche decina di atmosfere di pressione. Queste condizioni sono particolarmente drastiche per quanto concerne la resistenza dei materiali.

In pratica, la (11, V) è condotta in reattori del tipo a fascio tubiero costi-

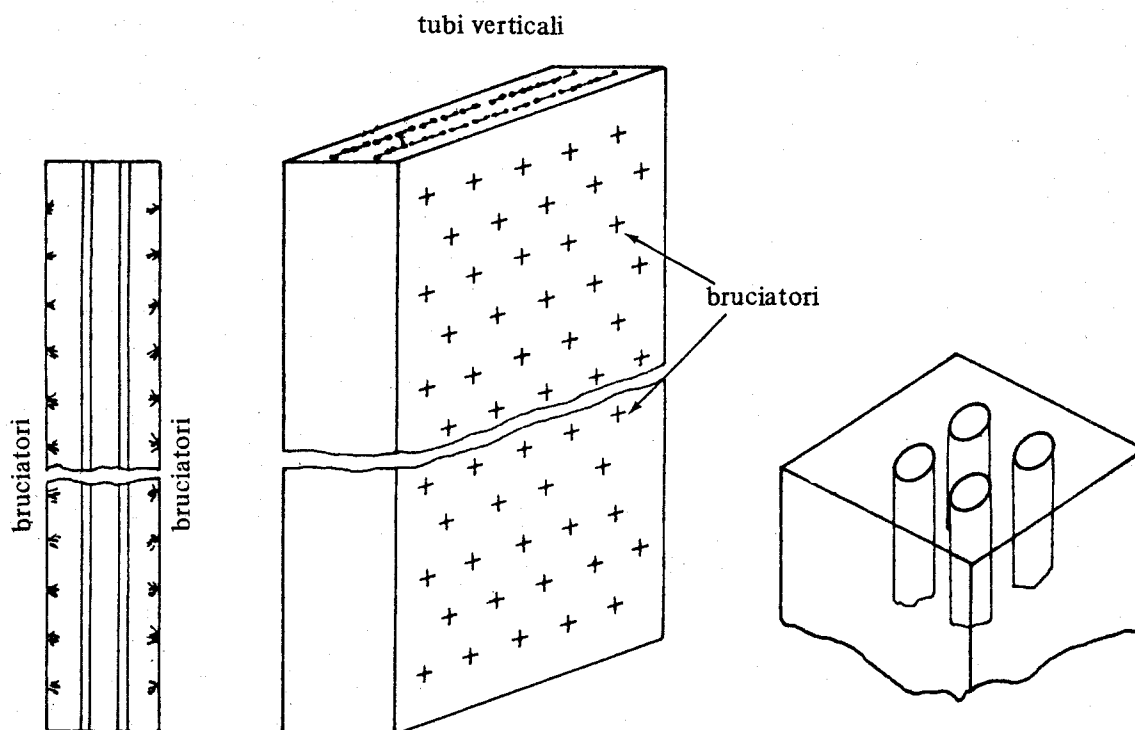


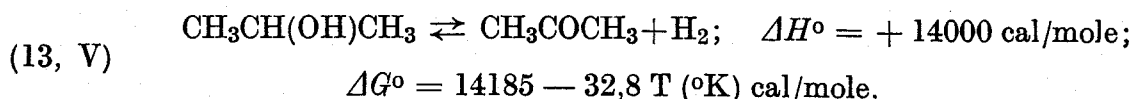
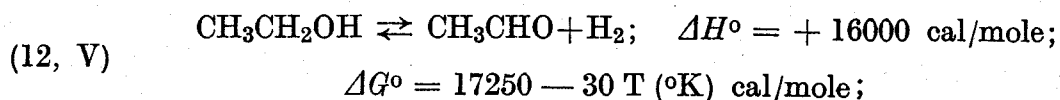
Fig. (20, V) - Schema di una camera di reazione per la produzione di gas di sintesi, mediante *steam-reforming* di idrocarburi.

tuito da tubi di circa 10 cm di diametro interno e circa 10 ÷ 12 m di lunghezza, realizzati con leghe Ni-Cr (circa 25% Cr e 20% Ni), costruiti per centrifugazione [17]. I tubi contenenti il catalizzatore sono contenuti in un forno [18] (v. fig. (20, V)).

In questo processo il fattore tempo di contatto non è determinante come in casi precedenti, poichè i prodotti della reazione sono termodinamicamente stabili nelle condizioni di esercizio. La velocità globale del processo è praticamente controllata dalla velocità con la quale viene somministrato il calore al sistema reagente.

Condizioni operative vicine a quelle riportate per la (11, V), e gli stessi tipi di reattori, vengono applicati nei processi per la preparazione del gas di sintesi per reazione tra vapor d'acqua e idrocarburi leggeri, superiori al metano.

Altre reazioni endotermiche catalizzate, condotte in reattori multitubolari, sono le reazioni di preparazione dell'acetaldeide e dei chetoni dai corrispondenti alcoli; ad esempio:



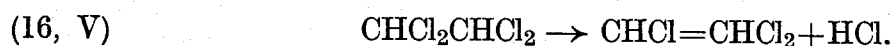
Il ΔG° della (12, V) si annulla a circa 580 °K e quello della (13, V) a circa 430 °K. Si può calcolare che le rese raggiungibili in condizioni di equilibrio per ciascuna di queste reazioni sono praticamente quantitative a circa 500 °C. Entrambe le reazioni considerate devono essere catalizzate (v. tab. 11 del cap. II). Per la deidrogenazione dell'alcool etilico si utilizza cromito di rame ($\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$) e per quella dell'alcool isopropilico ZnO . Le temperature di migliore impiego di questi catalizzatori sono di 260 ÷ 290 °C per il cromito di rame, e di 350 ÷ 400 °C per l'ossido di zinco. In queste condizioni la resa per passaggio non è quantitativa, e si dovrà procedere alla separazione ed al riciclo dell'alcool non convertito.

Nel processo per la produzione dell'acetone si effettua un riciclo di H_2 , allo scopo di ridurre i depositi carboniosi sul catalizzatore, e quindi di aumentare la vita di quest'ultimo. Il catalizzatore è contenuto in un reattore multitubolare. Date le temperature di reazione relativamente modeste, rispetto a quelle dell'esempio precedente, il reattore può essere riscaldato con fumi caldi circolanti all'esterno dei tubi contenenti il catalizzatore.

Gli alcoli possono essere deidrogenati ad aldeidi o chetoni anche in reazioni esotermiche ossidative del tipo:



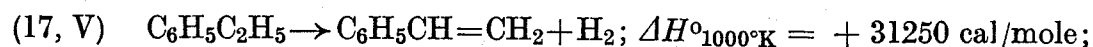
Come ulteriori esempi di reazioni endotermiche, condotte in reattori multitubolari, si possono ricordare le deidroclozurazioni del dicloroetano e del tetracloroetano, applicate per preparare, rispettivamente, il cloruro di vinile e la trielina:



Queste reazioni vengono condotte, la prima a circa 500 °C in presenza di pomice o di C attivo e la seconda a circa 400 °C, in presenza di cloruro di bario supportato su C attivo, in reattori multitubolari riscaldati da fumi caldi.

Esempio 2: Reazioni condotte in letto fisso singolo, in presenza di un fluido ausiliare surriscaldato: stirene da etilbenzene; butadiene da n-buteni.

La reazione:



$$\Delta G^\circ = + 31819 - 32,14 T(^\circ\text{K}) \text{ cal/moli (per } 600 < T < 1500 \text{ }^\circ\text{K)}$$

è alla base dei processi industriali per la preparazione dello stirene. Si tratta di una reazione endotermica di deidrogenazione, il cui ΔG° si annulla a circa 1000 °K. La resa all'equilibrio, a 630 °C, raggiunge 84% a 1 atm e 98% a 0,1 atm. La (17, V) deve essere condotta in presenza di catalizzatori, che sono a base di ossidi di Fe (v. tab. 11 del cap. II). La temperatura di reazione è di circa 630 °C. Per valori inferiori le rese per passaggio sono relativamente basse, per motivi termodinamici. Per temperature superiori, la selettività diminuisce, anche a causa della elevata reattività dello stirene, e il catalizzatore perde in stabilità.

Nei processi più diffusi per la preparazione dello stirene, l'etilbenzene è alimentato nel reattore in miscela con vapor d'acqua surriscaldato (in rapporto vapore/idrocarburo che può raggiungere il valore di 20/1). Il vapor d'acqua così introdotto consente di fornire il calore necessario alla reazione e di ridurre le pressioni parziali dei reattivi; esso può inoltre reagire in modo continuo con i residui carboniosi che si depositano sulla superficie del catalizzatore, impedendo così rapidi invecchiamenti. Si deve ancora osservare che la separazione del vapor d'acqua dai prodotti della reazione non presenta difficoltà.

I reattori utilizzati in questi processi (v. fig. 21, V) hanno un funzionamento adiabatico e sono isolati termicamente.

In un altro processo (processo I.G.), utilizzato in Germania durante la seconda guerra mondiale per la produzione di stirene da etilbenzene, veniva impiegato un reattore a fascio tubiero, riscaldato dall'esterno. Anche in questo

processo l'etilbenzene era diluito con vapore surriscaldato, ma in rapporti sensibilmente inferiori a quelli sopra indicati.

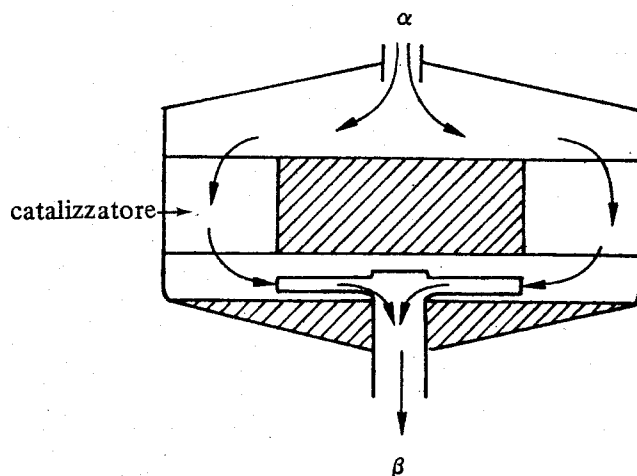
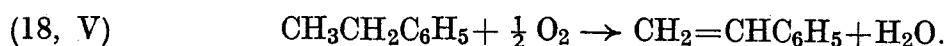


Fig. (21, V) - Schema di reattore per la deidrogenazione dell'etilbenzene a stirene (α = reagenti, β = prodotti).

Recentemente, per la preparazione dello stirene da etilbenzene, è stato proposto un processo di deidrogenazione ossidativa:



Questo processo è complessivamente esotermico e la reazione può essere condotta in reattore multitubolare. I catalizzatori utilizzati in questo caso sono a base di ossido di molibdeno.

Condizioni di esercizio e modalità di condotta molto simili a quelle sopra descritte sono applicate alla reazione di deidrogenazione dei *n*-buteni, per la produzione di butadiene.

Esempio 3: Reazioni condotte in reattori a colonna a letto fisso, previo riscaldamento dei reagenti: reforming catalitico

Le benzine ottenute direttamente per distillazione di frazioni leggere del petrolio grezzo hanno sovente un elevato contenuto in paraffine lineari, e quindi un basso numero di ottano. Quest'ultimo può essere aumentato sottoponendo la benzina ad un *reforming* catalitico.

Le reazioni che hanno luogo nel *reforming* sono state viste nel cap. II, par. D.4. Le reazioni maggiormente desiderate sono quelle di aromatizzazione. La reazione più importante, di aromatizzazione del cicloesano, ha un $\Delta H^\circ_{500^\circ\text{C}} \cong \cong + 53.000$ cal/mole e un $\Delta G^\circ = 51.839 - 91,68 T$ cal/mole. Questa reazione è mediamente endotermica ed è termodinamicamente favorita per $T > 290^\circ\text{C}$. Le reazioni di isomerizzazione e di *idrocracking* presentano dei ΔH° sensibilmente inferiori, per cui, nel suo complesso, il processo è mediamente endotermico.

Si opera a $450 \div 550$ °C e $15 \div 70$ atm in presenza di catalizzatori, generalmente a base di Pt, Pt-Re, Pt-Ir supportati (v. cap. II par. D). A queste temperature, le reazioni di aromatizzazione sono termodinamicamente favorite ed il *cracking* termico può essere minimizzato. La velocità spaziale, espressa in peso/ora di alimentazione per peso di catalizzatore, è compresa tra 1 e 5. La graduale perdita di attività del catalizzatore durante la marcia può essere, entro certi limiti, compensata con un graduale aumento della temperatura di esercizio. Allo scopo di ridurre la formazione dei depositi carboniosi che possono ricoprire la superficie del catalizzatore, riducendone l'attività, si opera sotto pressione di idrogeno (fino a 50 atm), anche se la presenza di questo gas rende meno favorite termodinamicamente le reazioni di aromatizzazione. La carica utilizzata in questi processi deve essere esente da composti solforati, che agiscono da veleni del catalizzatore. Per le condizioni sopra descritte, tenuto conto in particolare del fatto che il catalizzatore non richiede rigenerazioni frequenti, e che il processo è mediamente endotermico, è possibile operare in reattori a letto fisso, singolo, fornendo il calore di reazione mediante un rapido preriscaldamento della carica, in forni che precedono il reattore, ad una temperatura superiore a quella media di reazione. In pratica, si utilizzano più reattori in serie (ad es. 3) preceduti ciascuno da un forno di preriscaldamento. Il processo sopradescritto potrebbe anche essere condotto in letto mobile o in letto fluido, ma ciò darebbe luogo a perdite di catalizzatore, che non possono essere tollerate, dato il suo costo.

Processi simili a quello sopra citato sono utilizzati per la produzione di idrocarburi aromatici.

Esempio 4: Reazioni condotte con catalizzatori che richiedono frequenti rigenerazioni: cracking catalitico; reforming; butadiene da n-butano

I processi di *cracking* consentono di trasformare in benzine frazioni altobollenti, ottenute dal petrolio grezzo. Questi processi possono essere sia termici che catalitici; quelli catalitici sono oggi nettamente preferiti a quelli termici, poichè essi consentono di ottenere benzine aventi un contenuto in idrocarburi ramificati maggiore di quello ottenibile nei corrispondenti processi termici. I catalizzatori, che sono di tipo acido, utilizzati in questi processi, sono stati descritti nel cap. II.

Le reazioni che avvengono durante il *cracking* sono essenzialmente reazioni di degradazione e di isomerizzazione. Queste reazioni sono complessivamente endotermiche. Il *cracking* catalitico è generalmente condotto a $400 \div 550$ °C, a seconda del tipo di catalizzatore e della natura della carica. La pressione di esercizio è di poche atmosfere (ad es. 3). A pressioni superiori si ottengono maggiori quantità di idrocarburi lineari e meno volatili, e quindi prodotti a minor numero di ottano.

Il *cracking* è sempre accompagnato dalla formazione di prodotti carboniosi

che si depositano sul catalizzatore, disattivandolo completamente dopo pochi minuti di esercizio. La formazione di prodotti carboniosi può essere ridotta, ma non annullata, riducendo la conversione per passaggio e effettuando un riciclo della carica non convertita dopo il passaggio nel reattore.

In questi processi è quindi necessario provvedere alla rigenerazione del catalizzatore, durante l'esercizio. La rigenerazione avviene bruciando con aria parte dei prodotti carboniosi depositati sul catalizzatore. Questa operazione provoca un riscaldamento del catalizzatore e fornisce le calorie necessarie alle reazioni di *cracking*. La rigenerazione è effettuata a $600 \div 750^\circ$. Temperature superiori provocherebbero la disattivazione del catalizzatore.

I processi di *cracking* catalitico possono essere condotti in letto fisso, in letto mobile, o in letto fluido. La selettività ottenibile in ognuno di questi casi può essere dedotta dai rispettivi modelli cinetici [19].

I processi a letto fisso erano costituiti da camere di reazione collegate in

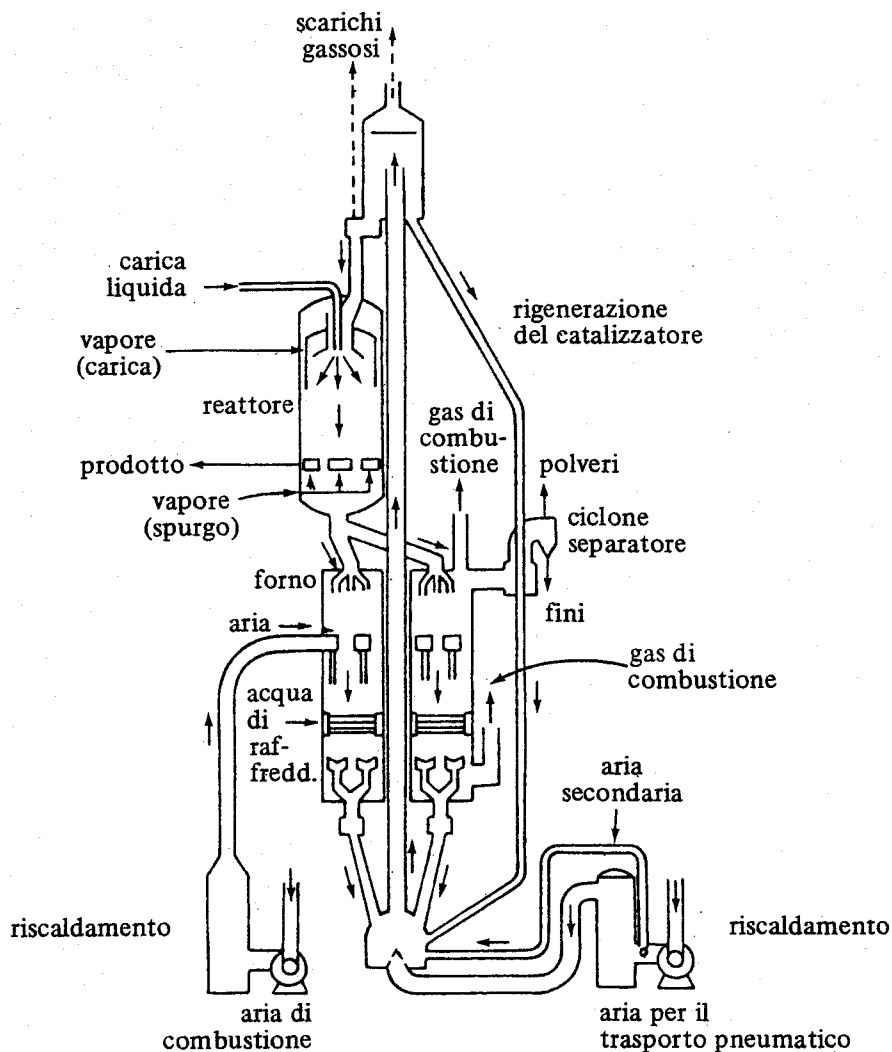


Fig. (22, V) - Impianto di *cracking* per benzine a letto mobile HOUDRIFLOW [20].

parallelo e funzionanti alternativamente in fase di *cracking* e in fase di rigenerazione del catalizzatore. Gli impianti di questo tipo sono stati pressochè abbandonati, perchè non consentono un buon controllo della temperatura, in particolare per camere di dimensioni elevate; ciò non consente di raggiungere le alte potenzialità generalmente richieste per queste produzioni.

Nella fig. (22, V) è riportato lo schema semplificato di una parte di impianto a letto mobile. La carica di alimentazione è preriscaldata in un forno e inviata in una camera di *flashing*. La parte vaporizzata passa direttamente al reattore, previa condensazione. Queste operazioni consentono di eliminare i residui asfaltici dalla carica di alimentazione. Il catalizzatore è alimentato in continuo dall'alto del reattore.

Prima di essere inviato alla rigenerazione il catalizzatore subisce un trattamento con vapore, introdotto nella parte inferiore del reattore; questo trattamento è effettuato con lo scopo di allontanare prodotti pesanti trattenuti dal catalizzatore. Nello schema considerato il catalizzatore è inviato dal rigeneratore al serbatoio di testa con un sistema di sollevamento pneumatico; in altri processi vengono utilizzati sistemi meccanici. È prevista la separazione continua delle polveri provenienti dalla inevitabile disgregazione meccanica di parte del catalizzatore.

Gli impianti a letto mobile presentano indubbi vantaggi rispetto a quelli a

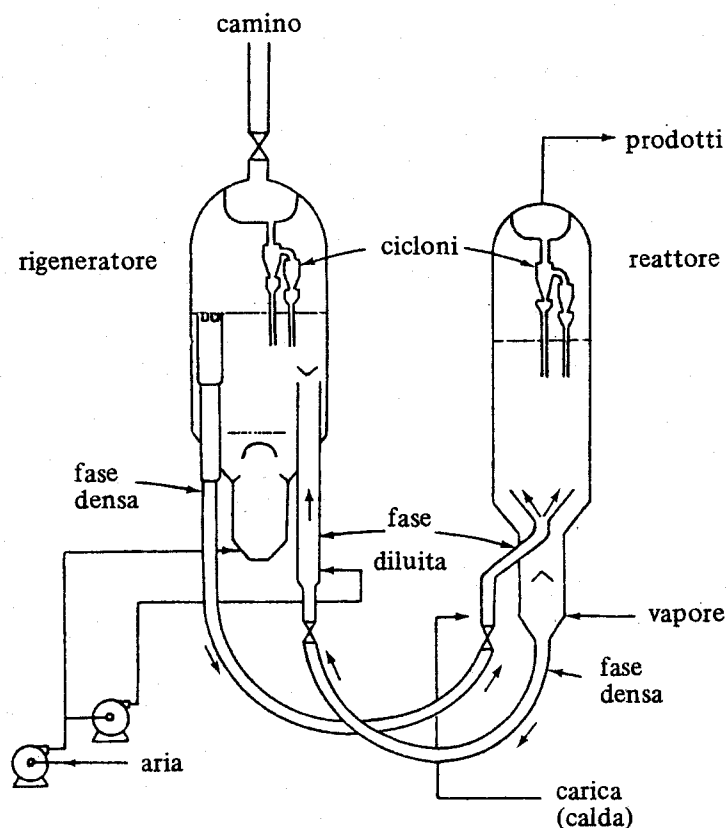


Fig. (23, V) - Impianto di *cracking* per benzine a letto fluido [20].

letto fisso, ma non si prestano ancora a potenzialità molto elevate dato che, anche in questo caso, per apparecchiature di grandi dimensioni, il controllo della temperatura presenta delle difficoltà.

Potenzialità maggiori si possono raggiungere con i reattori a letto fluido. Lo schema semplificato di uno di questi impianti è riportato nella fig. (23, V). In questo processo il catalizzatore polverulento circola in continuo dal reattore al rigeneratore e viceversa. Alla base del reattore si invia vapore d'acqua, che ha lo scopo di mantenere il letto catalitico allo stato fluidizzato, e di allontanare prodotti idrocarburici trattenuti dal catalizzatore esausto, che è successivamente inviato al rigeneratore. La carica da trattare è alimentata nel reattore assieme al catalizzatore rigenerato. La rigenerazione, anch'essa effettuata in letto fluido, è ottenuta con aria alimentata in parte alla base del rigeneratore e in parte assieme al catalizzatore esausto.

In uscita sia dal reattore che dal rigeneratore, sono previsti dei cicloni per abbattere le polveri di catalizzatore.

Tabella (3, V) - Condizioni di esercizio per il cracking catalitico.

	Houdry	TCC	Houdriflow	A letto fluido
temperatura reattore (°C)	450 ÷ 480	450 ÷ 500	460 ÷ 500	470 ÷ 520
pressione reattore (ata)	0,5 ÷ 2,1	6,6 ÷ 1,1	0,4 ÷ 1,1	0,1 ÷ 1,4
catalizzatore/olio (kg/kg)	—	2 ÷ 0	3 ÷ 7	8 ÷ 18
velocità spaziale (m ³ /m ³ h)	0,75 ÷ 1,5	1 ÷ 3,5	1,5 ÷ 4	1 ÷ 3
temperatura rigeneratore (°C)	460 ÷ 490	520 ÷ 580	480 ÷ 590	570 ÷ 680
pressione rigeneratore (ata)	1,4 ÷ 3,5	0 ÷ 0,1	0	0,4 ÷ 0,9

Le condizioni di esercizio ed altre caratteristiche di processi di *cracking* sono riportate nella tab. (3, V). Da rilevare l'elevato valore del rapporto peso di catalizzatore/carica.

Considerazioni simili a quelle sopra riportate per i processi di *cracking* catalitico si possono fare per i processi di *reforming*, condotti con catalizzatori a base di ossidi di metalli di transizione (Mo, Cr, Co), che richiedono rigenerazione. Questi catalizzatori sono meno attivi di quelli al Pt, ma meno costosi. In questi processi, dato che la rigenerazione deve comunque essere effettuata, si opera a pressioni di idrogeno inferiori a quelle applicate nei processi che utilizzano catalizzatori al Pt. Anche in questo caso i processi possono essere a letto fisso, a letto mobile, o a letto fluido.

Processi a letto fisso, a funzionamento ciclico, sono stati applicati per la deidrogenazione del *n*-butano a butadiene, in presenza di catalizzatori a base di Cr₂O₃-Al₂O₃.

3. Reazioni endotermiche, non catalizzate, a cui partecipano reagenti solidi

Le reazioni endotermiche a cui partecipano reagenti solidi, di interesse per l'industria chimica, possono essere distinte in più gruppi, per quanto concerne la loro condotta, a seconda che il calore di reazione sia fornito: *a*) per scambio attraverso una parete, *b*) « all'interno » del reattore, *c*) per irraggiamento dei reagenti.

In linea di massima (salvo eccezioni che vengono specificate più avanti), per temperature superiori a circa 800 °C, il calore è fornito all'interno del reattore, e per temperature inferiori può essere fornito per scambio attraverso una parete.

Nel primo caso il calore di reazione può essere fornito con uno dei seguenti mezzi:

1° Con l'ausilio di un forno elettrico, tra gli elettrodi del quale è posto il materiale reagente, che deve contenere un solido conduttore, generalmente coke, o altro prodotto carbonioso. In questo caso il calore è fornito per effetto JOULE, dovuto al riscaldamento del materiale conduttore (processi di questo tipo sono quelli per la produzione di CaC_2 da CaO e C e di fosforo da fosforiti).

2° Mediante combustione di un combustibile, aggiunto nel reattore. Questi processi sono globalmente esotermici e vengono condotti in modo autotermico: non si può quindi parlare propriamente di processi endotermici.

Questa soluzione è applicata nei seguenti casi:

a) quando il prodotto utile della reazione è il prodotto solido, come ad esempio nella calcinazione dell'idrossido di alluminio ad allumina, nella riduzione di ossidi (riduzione di Fe_2O_3 a Fe_3O_4 , sfruttata negli impianti a ciclo integrale per la produzione di H_2SO_4 da pirite, e nella riduzione di ossidi per la produzione di metalli);

b) in processi di riduzione, in cui il prodotto utile è ottenuto allo stato di vapore, ma la cui separazione dai fumi di combustione è agevole (ad es. riduzione delle fosforiti a fosforo elementare in forno rotante, in alternativa a processi al forno elettrico);

c) in processi in cui sia il prodotto di reazione solido, sia la CO_2 sono prodotti utili (ad es. decomposizione di CaCO_3 a CaO e CO_2).

Nei processi sopra citati, interessati da reazioni di riduzione, il combustibile e il CO partecipano direttamente alla reazione, come riducenti.

3° Portando ad alta temperatura il reagente solido, con una reazione esotermica ausiliare, e inviando su di esso, in una fase successiva, il reagente gassoso (come ad esempio nei processi ciclici per la produzione di gas d'acqua da carbone a vapore).

In taluni processi, in cui i tempi di reazione (o di trasformazione) possono essere molto lunghi, e nei quali i prodotti della reazione non debbono contenere sostanze diverse da quelle provenienti dai reagenti solidi di trasformazione, il calore necessario alla trasformazione può essere fornito mediante scambio attraverso una parete (come nella distillazione secca del carbone) o in forni a riverbero (come nei forni per la produzione del vetro), anche se le temperature di esercizio è superiore ai 900 °C.

In quanto segue verranno riportati alcuni esempi di reattori per la condotta di reazioni endotermiche a cui partecipano reagenti solidi, scelte tra i casi sopra riportati.

Esempio 1: Reazioni condotte al forno elettrico: produzione di carburo di calcio da CaO e di fosforo da fosforiti.

Come viene mostrato più avanti, le reazioni sfruttate per la preparazione del carburo di calcio e per la preparazione del fosforo elementare sono interessate da reagenti solidi e sono endotermiche. Per ragioni termodinamiche devono essere condotte ad alta temperatura (1500 ÷ 2000 °C). Il calore di reazione può essere fornito per effetto JOULE operando in un forno elettrico. La corrente può quindi essere alternata. Non sono richieste differenze di potenziale elevate, mentre l'intensità di corrente dipende dalla potenzialità dell'impianto.

In questi processi si producono dei gas e dei prodotti solidi. I gas si sviluppano da tutta la massa reagente e devono poter uscire dal forno. A tale scopo è necessario realizzare una adeguata omogeneizzazione dei reagenti, introdotti in pezzatura opportuna, oltrechè procedere ad un controllo della temperatura. Diversamente, si possono verificare sinterizzazioni, con formazione di blocchi solidi nel forno, che possono impedire l'uscita dei gas. Al limite, questo fenomeno può dar luogo a esplosioni.

È opportuno che i prodotti non gassosi si possano scaricare dai forni allo stato fuso.

Il carburo di calcio si prepara sfruttando la reazione:



ove il CaO deve essere sufficientemente puro e il C è introdotto sotto forma di coke.

I dati termodinamici relativi a queste sostanze sono riportati qui di seguito in kcal/mole, per $T = 25$ °C:

	ΔG°	ΔH°
CaO(c)	—144.400	—151.900
CaC ₂ (c)	— 16.200	— 15.000
CO(g)	— 32.950	— 26.420

Da questi dati si calcola per la (19, V): $\Delta H^{\circ}_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = +110.480 \text{ kcal/kmole}$; $\Delta G^{\circ}_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = +95.250 \text{ kcal/kmole}$.

Si tratta quindi di una reazione fortemente endotermica e termodinamicamente sfavorita a bassa temperatura.

Per facilitare la cinetica della reazione è opportuno operare in condizioni tali da avere almeno alcuni dei componenti allo stato fuso. CaO fonde a $2580\text{ }^{\circ}\text{C}$ e CaC_2 a ca. $2300\text{ }^{\circ}\text{C}$, ma CaO e CaC_2 formano un composto (CaO-CaC_2) contenente 53,6% di carburo e due eutettici, rispettivamente al 68% e al 35% di carburo, con temperatura di fusione, rispettivamente di 1750 e $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (vedi fig. 24, V).

La presenza di questa fase liquida è fondamentale per il buon andamento della reazione; sembra anzi che il carburo si formi solamente se tale fase è presente.

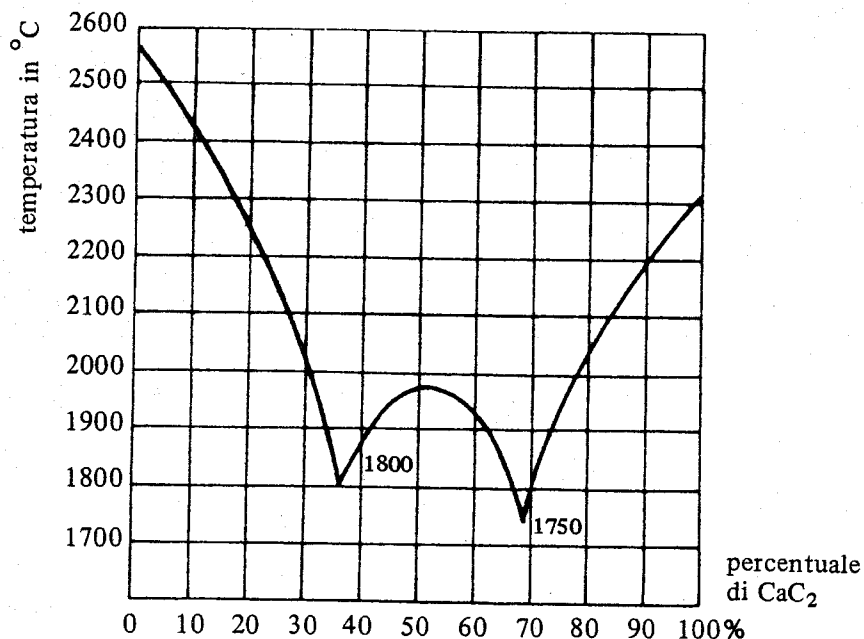


Fig. (24, V) - Diagramma di stato CaO—CaC₂ [21].

In pratica, si opera a circa $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$. In queste condizioni la (19, V) è termodinamicamente favorita, ma non si può ottenere CaC_2 puro. D'altra parte, non si può operare a temperature più alte, perchè CaC_2 può decomporre secondo la reazione:



La tensione di dissociazione di CaC_2 raggiunge un'atmosfera a circa $2450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Al di sotto di $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$, CaC_2 tende a reagire con l'ossido di carbonio, per riformare ossido di calcio e carbonio:



Al di sopra di 1660 °C, CaC_2 è invece relativamente stabile. La tab. (4, V) riporta la percentuale di CaO presente nel carburo ad alcune temperature.

Tabella (4, V)

T (°C)	% di CaO nel carburo
1750	25
2000	15
2220	5

Ne consegue che dai forni per la preparazione di CaC_2 si ottiene un prodotto contenente CaC_2 e CaO. Per tale ragione il carburo di calcio commerciale è grigiastro ed opaco, a differenza del CaC_2 puro.

A causa della non purezza del CaC_2 commerciale, questo prodotto si classifica in base alla quantità di acetilene che sviluppa per trattamento con acqua. Un kg di CaC_2 puro al 100% fornirebbe 346 Nl di C_2H_2 ; in pratica, la resa media del prodotto commerciale è di circa 300 Nl.

I forni per la produzione di CaC_2 sono del tipo ad arco e resistenza; infatti, all'avviamento del forno si forma un arco elettrico nello spazio contenente la carica. In queste condizioni, il calore necessario per avviare la reazione è prodotto per effetto JOULE dalla corrente che forma l'arco, e viene trasmesso alla carica da fondere più per irraggiamento che per conduzione e convezione. A regime i forni funzionano a resistenza, con gli elettrodi immersi nella miscela.

Si conoscono diversi tipi di forni, che si possono distinguere essenzialmente in forni aperti, nei quali il CO brucia a CO_2 quando viene a contatto con l'aria, e in forni chiusi, che consentono il ricupero di CO, che può essere utilizzato per scopi chimici, previa accurata depurazione.

Assai diffusi sono i forni trifasi. Lo schema di uno di questi è riportato nella fig. (25, V). Le pareti interne e la suola del forno sono di materiale refrattario o di pigiata di carbone, per poter resistere alle condizioni di esercizio. Nelle pareti del forno sono ricavati i fori per la colata del carburo fuso. Gli elettrodi costituiscono uno degli elementi più delicati e importanti del forno, anche in considerazione del loro costo, che incide notevolmente sul costo del prodotto finito. Elettrodi largamente utilizzati sono quelli continui SÖDERBERG, formati da una miscela di antracite in grani e di polvere di coke e di antracite mescolata e impastata con catrame addizionato di una certa quantità di pece. Questi elettrodi si consumano in modo continuo durante il processo. Sono sostenuti da portaelettrodi in bronzo che trasmettono anche la corrente. Il sistema elettrodo-portaelettrodo è sostenuto alle strutture del forno mediante collegamenti mobili,

in modo da regolare l'altezza dell'elettrodo nel bagno. Negli impianti più moderni la parte inferiore del forno ruota rispetto a quella inferiore [21] (v. fig. (26, V)).

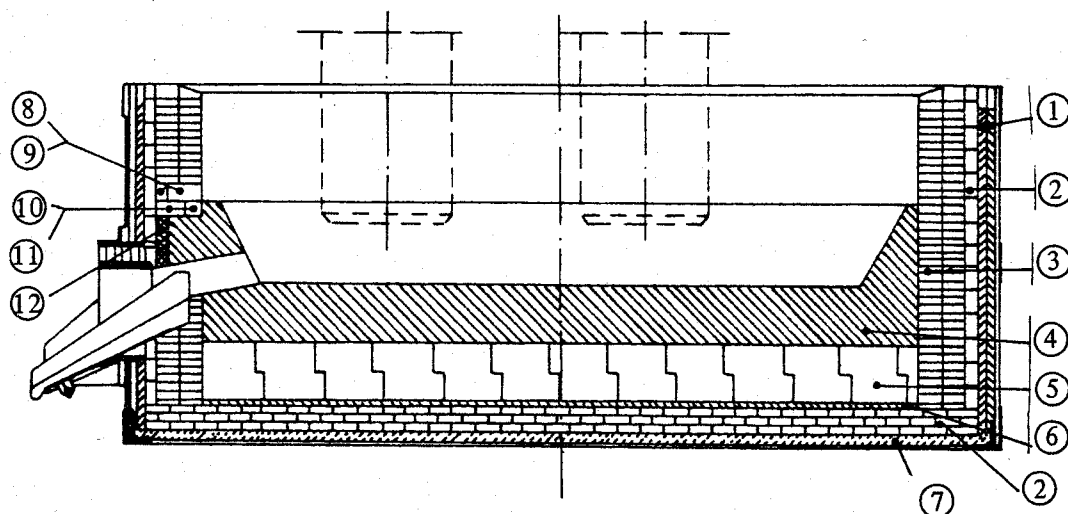
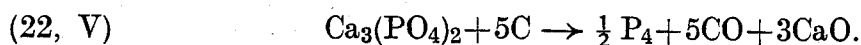


Fig. (25, V) - Schema di forno elettrico per la produzione di CaC_2 da CaO e C ; 1, 2, 3, mattoni refrattari silico-alluminosi; 4, pigiata di carbone (pasta elettrodica); 5, blocchi di base (elettrodi); 6, polvere di carbone (elettrodi macinati); 7, sabbia silicea; 8, 9, 10, 11, mattoni refrattari silico-alluminosi; 12, pigiata di carborundo [22].

Il carburo di calcio è colato allo stato fuso in carrelli e lasciato solidificare all'aria. Successivamente è frantumato per portarlo alla pezzatura commerciale. I forni moderni operano a $75 \div 250 \text{ V}$ e $50.000 \div 125.000 \text{ A}$.

La materia prima per la preparazione del fosforo è la fosforite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (Cl_2 , $(\text{OH})_2$), ove il fosforo è presente in uno stato di ossidazione 5. Per ottenere il fosforo elementare è quindi necessario ridurre la fosforite. La riduzione deve essere effettuata con un riducente economico, che non dia luogo a particolari inconvenienti. In pratica, si utilizza coke di buona qualità, sia per avere pochi prodotti volatili, sia per avere buona conducibilità.

La reazione di riduzione del fosfato tricalcico contenuto nelle fosforiti è la seguente:



I ΔH° e i ΔG° di formazione dei composti che compaiono nella (22, V) sono riportati nella tab. (5, V).

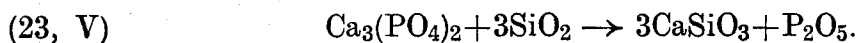
Da questi dati si deduce per la (22, V) (supposto di partire da fosfato tricalcico): $\Delta G^\circ = +330.000 \text{ kcal/kmole}$; $\Delta H^\circ = +405.000 \text{ kcal/kmole}$.

Si tratta quindi di una reazione fortemente endotermica, sfavorita alle basse temperature. Per queste ragioni la reazione deve essere condotta a temperatura sufficientemente elevata. Ma anche ad alta temperatura la reazione

Tabella (5, V)

	$\Delta H_{25^\circ\text{C}}^0$ (kcal/kmole)	$\Delta G_{25^\circ\text{C}}^0$ (kcal/kmole)
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{c})$	-986.200	-929.700
$\text{CaO}(\text{c})$	-151.900	-144.400
$\text{CO}(\text{g})$	-26.420	-32.810
$\text{P}_4(\text{g})$	+13.120	-5.820

(22, V) avviene con difficoltà. In pratica si opera in presenza di silice che sposta l'anidride fosforica dalla fosforite:

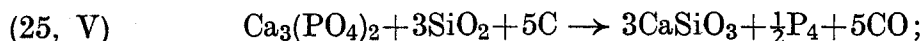


L'anidride fosforica è ridotta dal coke:



La reazione è quindi accompagnata da sviluppo di CO e di fosforo vapore. Il silicato di calcio forma delle scorie fuse, allontanabili con una certa facilità. La silice agisce quindi anche da fondente delle scorie e durante la reazione la massa è parzialmente fluidificata.

Di tutte le reazioni possibili tra fosfato tricalcico, silice e carbonio la seguente:



($\Delta H^0 = + 365.350$ cal/mole) è la meno endotermica e meno sfavorita termodinamicamente [23].

In pratica si opera a circa $1500 \div 1700$ °C. In queste condizioni, i composti fluorurati presenti nella fosforite di partenza si ritrovano per la maggior parte nelle scorie, sotto forma di fluosilicati di calcio; quelli di ferro subiscono una riduzione a Fe metallico, che si ritrova sotto forma di lega con il fosforo.

Il calore necessario alla reazione è fornito, alla temperatura desiderata, operando in forni elettrici (v. fig. 26, V). Nella figura sono anche indicati i materiali con i quali sono costruite le diverse parti del forno. La parte esterna è rivestita di lamiera di acciaio saldate, per prevenire l'uscita dei gas. In taluni casi queste lastre sono raffreddate con acqua. La parte superiore del forno è chiusa, così da poter aspirare i gas che si sviluppano nella reazione.

La fosforite, la silice e il coke, intimamente mescolati tra di loro, sono caricati dall'alto, generalmente nei seguenti rapporti: $\text{SiO}_2/\text{C} = 0,8 \div 1,2$; $\text{P}_2\text{O}_5/\text{C} = 2,3 \div 2,6$. Come già osservato, la granulometria dei reagenti è un fattore impor-

tante, anche per facilitare lo sviluppo dei gas. In particolare, le fosforiti non possono essere utilizzate tal quali, perchè generalmente di pezzatura troppo fine. Prima di essere caricate esse vengono sottoposte a un processo di sinterizzazione (nodulizzazione), in appositi forni rotativi, riscaldati a nafta, oppure bruciando lo stesso CO formatosi nella reazione. I « noduli » di fosforite così ottenuti sono quasi sferici ed hanno dimensioni molto omogenee.

Nel forno della fig. (26, V) la parte inferiore ruota rispetto alla parte superiore che è fissa, compiendo all'incirca un giro ogni tre giorni. Si impedisce così la formazione di cavità vicino agli elettrodi e la carica solida può facilmente essere alimentata nella zona di reazione. Ciò permette una marcia più regolare e consente di aumentare la potenzialità del forno.

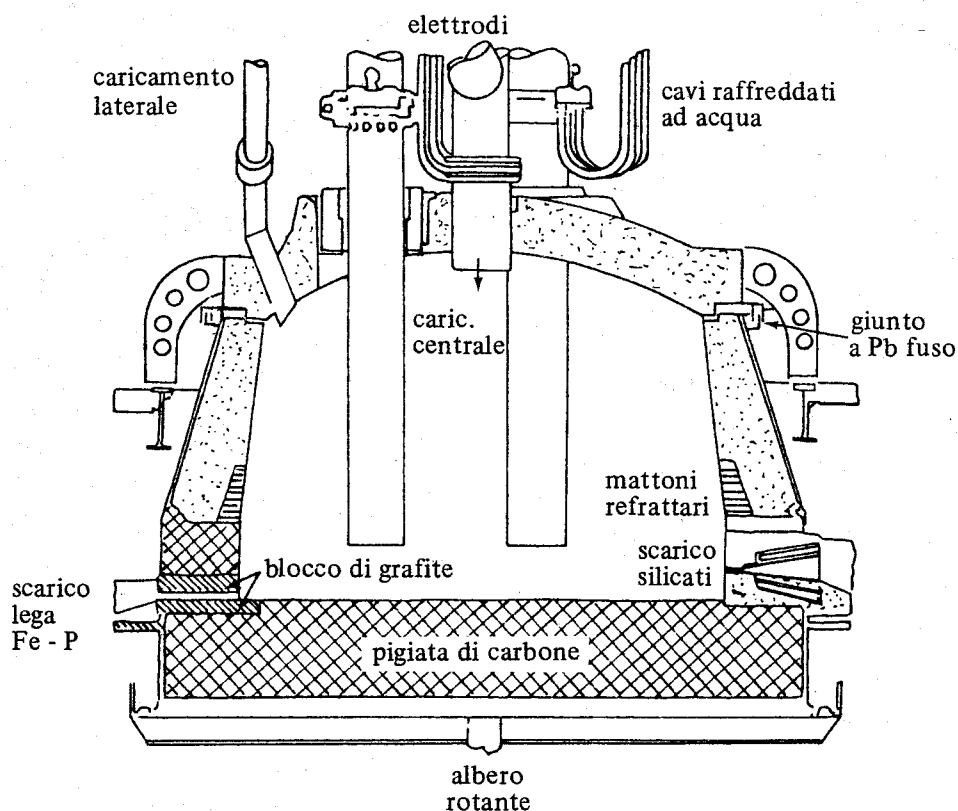


Fig. (26, V) - Forno elettrico per la produzione di fosforo da fosforite [24].

I silicati fusi, che si raccolgono nella parte inferiore del forno, sono ad alta temperatura (ca. 1500 °C) e sono corrosivi. Vengono scaricati a intervalli di alcune ore da un'apertura laterale, raffreddata ad acqua. Il foro di uscita è tenuto chiuso da scoria indurita che è perforata al momento della colata. Questi silicati contengono un po' di fosforo e possono essere macinati e utilizzati come fertilizzanti.

Alla base del forno si raccolgono scorie più dense dei silicati, contenenti fosforo, ferro e altri metalli pesanti. Queste scorie sono anch'esse molto corrosive data l'alta temperatura. Sono scaricate meno frequentemente dei silicati da un

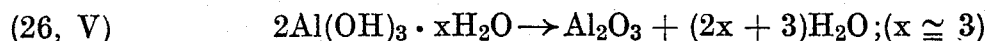
foro di uscita praticato in un blocco di grafite. Vengono utilizzate in metallurgia per la preparazione di leghe Fe-P.

Le pareti del forno sono di cemento e protette nella parte inferiore con mattoni refrattari. La suola del forno è costituita da blocchi di carbone che fungono anche da elettrodo. Gli elettrodi superiori sono di grafite, cilindrici e verticali, del tipo SÖDERBERG. La corrente è alternata. La differenza di potenziale tra gli elettrodi è compresa tra qualche decina e poche centinaia di volt. L'intensità di corrente dipende dalla potenzialità del forno. Si raggiungono intensità di 50.000 A.

I gas uscenti dal forno sono costituiti principalmente da CO e da P₄, ma trascinano polveri e contengono altri composti volatili che erano presenti nel materiale di partenza, o che si sono formati nella reazione (ad es. SiF₄). Questi gas vengono successivamente trattati per separarne il fosforo e il CO.

Esempio 2: Decomposizioni termiche di solidi condotte ad alta temperatura: Produzione di allumina dall'idrossido e produzione di CaO e di CO₂ da CaCO₃.

L'allumina, prodotto intermedio nella produzione dell'alluminio, si ottiene per calcinazione dell'idrossido:



Il calore di reazione può essere fornito all'interno del sistema reagente, mediante combustione di un olio combustibile. La calcinazione avviene in pratica a circa 1200 °C in forni rotativi continui, ad un'estremità dei quali è alimentato l'idrossido di alluminio, l'olio combustibile essendo introdotto e bruciato con aria all'altra estremità. L'allumina è scaricata in continuo ad alta purezza (Al₂O₃: 99,5 ÷ 99,6%).

La reazione:



è sfruttata industrialmente per produrre la calce e negli impianti per la produzione della soda SOLVAY, ove vengono utilizzati sia CaO, sia CO₂. Il suo ΔG° si annulla a circa 900 °C. In pratica si opera all'incirca a questa temperatura in forni rotativi o in forni verticali (vedi fig. 27, V). Il calore necessario alla reazione è fornito per combustione con aria di un combustibile, che negli impianti moderni è effettuata all'esterno del forno di calcinazione.

In taluni impianti più moderni, ad alta potenzialità, la reazione viene condotta in forni a letto fluido, costituiti da più sezioni [25, 26] (vedi fig. 28, V) per facilitare i recuperi termici: nella sezione superiore i gas caldi uscenti dalla sezione intermedia preriscaldano il calcare che viene caricato in continuo nella

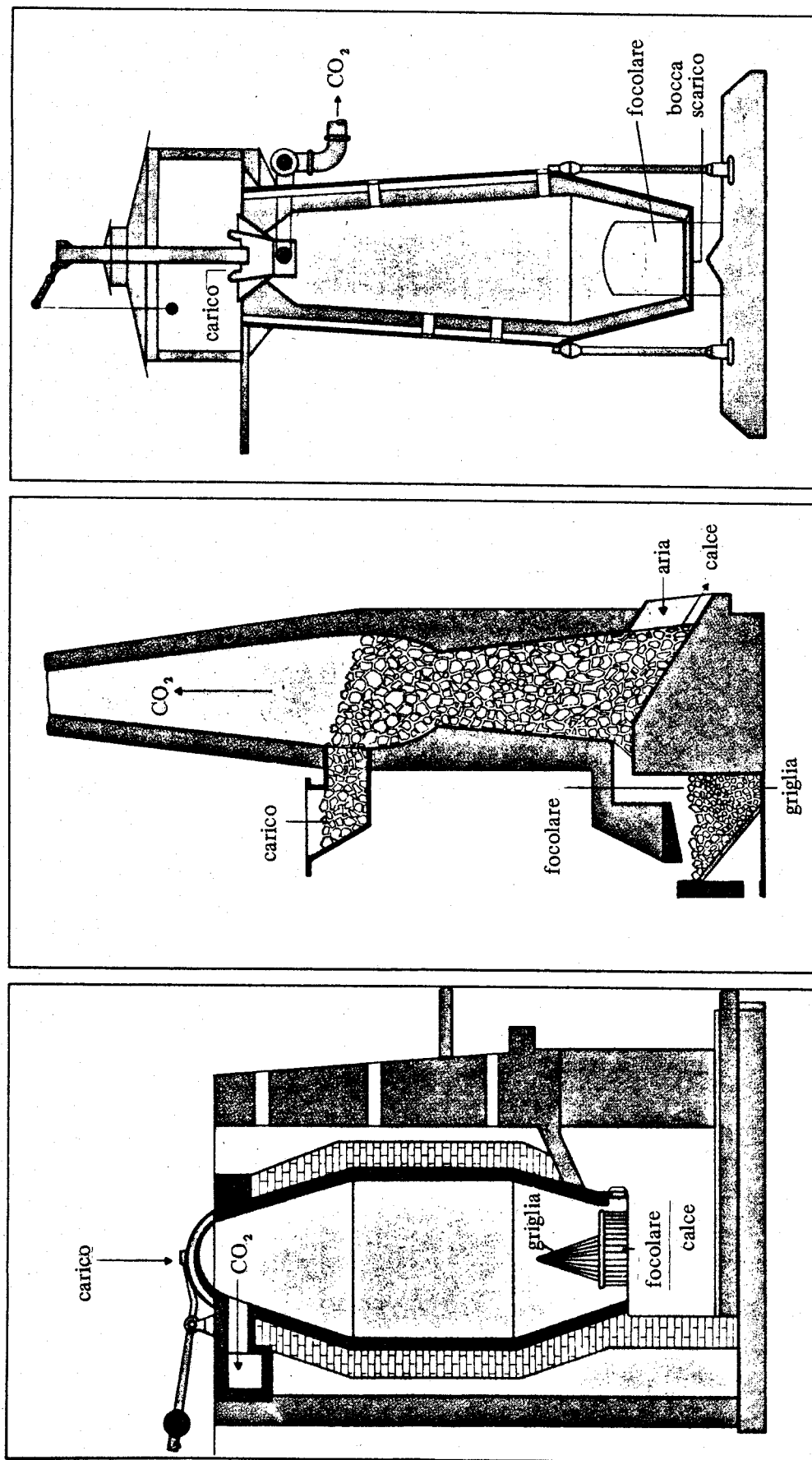


Fig. (27, V) - Forni a tino per la cottura del calcare. Nel forno di sinistra il calcare viene caricato dall'alto, alternato con coke; nel forno si distinguono una zona alta di preriscaldamento, una zona centrale di combustione del carbone e calcinazione del calcare, ed una zona inferiore di raffreddamento della calce da parte dell'aria entrante. Nel forno al centro, a lunga fiamma, nel focolare esterno si produce gas d'aria che viene bruciato nel tino con l'aria supplementare: la calce ottenuta non è inquinata dalle ceneri del combustibile. Il forno di destra è fornito di un dispositivo per recuperare i gas [25].

sezione superiore; nella sezione inferiore l'aria di combustione è preriscaldata ad opera della calce calda proveniente dalla zona di reazione.

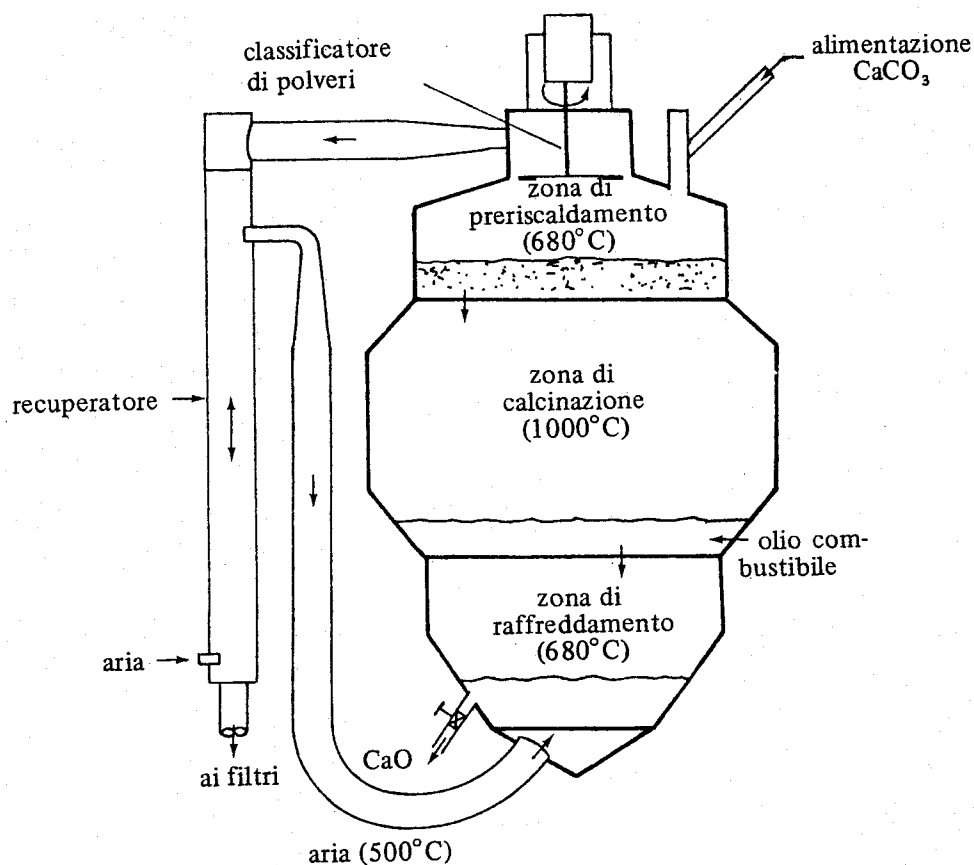
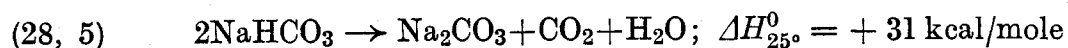


Fig. (28, V) - Forno a calce a letti fluidi distinti [26].

Esempio 3: *Decomposizioni termiche di solidi condotte a media temperatura: produzione di Na_2CO_3 da NaHCO_3 .*

La reazione



è sfruttata nei processi industriali per la produzione della soda SOLVAY. Il suo ΔG^0 si annulla a circa 160°C , per cui la decomposizione del bicarbonato può essere effettuata a temperature relativamente basse. In pratica, si opera a circa $175 \div 190^\circ\text{C}$, temperature alle quali il calore di reazione può essere fornito dall'esterno. Si utilizzano generalmente forni cilindrici rotanti, leggermente inclinati, nei quali il bicarbonato è introdotto in continuo dall'estremità superiore ed il carbonato esce dall'estremità opposta. Il forno è riscaldato dall'esterno, con gas di combustione. Questo modo di procedere consente di ottenere Na_2CO_3 e CO_2 — che viene riciclata — sufficientemente puri. All'interno del forno, e nel senso

della sua lunghezza, sono disposte delle catene che strisciano contro la parte inferiore del cilindro ed impediscono così l'adesione del materiale alla parete e la formazione di croste.

4. Reazioni endotermiche condotte per via elettrochimica

Talune reazioni endotermiche, termodinamicamente non favorite ($\Delta G^0 > 0$), vengono attuate mediante apporto di energia elettrochimica (vedi vol. I, capp. 1 e 3). I sistemi che interessano questi processi possono essere costituiti da soluzioni acquose di elettroliti (ad es. per la produzione di Cl_2 e NaOH a partire da soluzioni acquose di NaCl), da sali fusi (ad es. per la produzione di Na metallico da NaCl fuso), da ossidi metallici (ad es. per la produzione di Al da Al_2O_3) o da soluzioni di composti organici (ad es. per la produzione di adiponitrile da acrilonitrile).

In questi processi, la temperatura di esercizio è condizionata anche dalla necessità di operare in presenza di un sistema liquido nel quale esistano specie ioniche. Ad esempio, la dissociazione elettrochimica delle soluzioni acquose di NaCl per la produzione di NaOH e di Cl_2 può essere condotta a temperature relativamente basse (< 100 °C). La produzione di sodio metallico da NaCl richiede invece di operare in assenza di acqua, sul sale fuso, in presenza di fondenti, per cui la temperatura deve essere relativamente elevata (600 °C). Lo stesso discorso per la produzione di Al da Al_2O_3 , che viene realizzata a $960 \div 980$ °C, in bagni fusi di criolite, che agisce da fondente.

Il fatto di operare ad alta temperatura consente ovviamente di operare in condizioni termodinamicamente meno sfavorevoli, dato il carattere endotermico delle reazioni.

Le calorie necessarie per mantenere il livello desiderato di temperatura sono fornite per effetto JOULE. In particolare, la quantità di energia interessata a tale fenomeno è proporzionale alla resistenza R dell'elettrolita, legata a sua volta alle caratteristiche geometriche della cella dalla relazione $R = \rho l/S$ ove ρ = resistività dell'elettrolita, l = lunghezze delle celle e S = sezione dell'elettrolita, misurata nel senso normale a quello della corrente (in diversi casi S può essere ritenuto uguale all'area degli elettrodi). Poichè l'energia dissipata nell'elettrolita per effetto JOULE contribuisce a diminuire il rendimento energetico globale del processo, le celle avranno, in generale, una lunghezza molto ridotta ed una sezione (e quindi una superficie di elettrodi) relativamente ampia. Particolare importanza hanno anche la configurazione degli elettrodi e la direzione del flusso dei reagenti [27]. La potenzialità di queste singole apparecchiature è relativamente modesta, per cui gli impianti elettrochimici ad alta potenzialità sono costituiti da un numero elevato di celle, tra loro opportunamente collegate.

A differenza dei processi elettrotermici, quelli elettrochimici necessitano di corrente continua.

In questi processi, particolare importanza riveste la scelta degli elettrodi, che è essenzialmente condizionata dai seguenti fattori:

- costo,
- resistenza chimica ai reagenti,
- fenomeni di sovratensione, che assumono particolare importanza nel caso di processi interessati dalla formazione di prodotti gassosi.

Ad esempio, nelle celle per la produzione di cloro e soda sono stati per lungo tempo e sono tuttora utilizzati anodi di grafite che presentano una sovratensione di scarica per il Cl_2 relativamente modesta ed una buona resistenza chimica. Questi anodi sono però attaccati dall'ossigeno che si può sviluppare su di essi a causa di reazioni secondarie. Attualmente vengono costruiti impianti per la produzione di Cl_2 e NaOH con anodi inattaccabili anche dall'ossigeno, costituiti ad esempio da titanio rivestito di ossidi metallici ad alta conducibilità [28, 29].

Nel processo per la produzione di Al da Al_2O_3 , invece, l'ossigeno che si sviluppa reagisce con l'anodo — che è costituito da materiale carbonioso — con formazione di CO e CO_2 . Questa reazione di combustione richiede l'impiego di elettrodi continui (ad es. SÖDERBERG), ma contribuisce a diminuire l'energia globale di tipo elettrochimico da fornire al sistema.

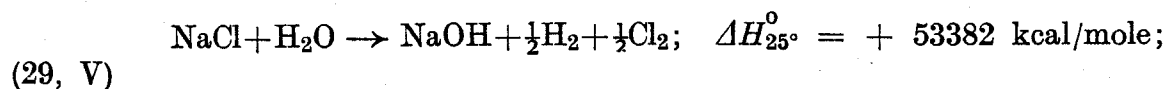
Particolari caratteristiche presentano gli elettrodi a mercurio utilizzati in un tipo di impianto per la produzione di cloro e soda, come verrà mostrato nell'esempio che segue.

La tensione applicata agli elettrodi delle celle è direttamente legata al ΔG^0 della reazione, mentre l'intensità di corrente condiziona la potenzialità della cella.

Il rendimento energetico dei processi elettrochimici è dato dal prodotto tra un rendimento di tensione e un rendimento di corrente. Il primo è fornito dal rapporto tra la tensione da applicare alla cella in condizioni di reversibilità elettrochimica (vedi vol. I, cap. I) e la tensione effettiva, ed il secondo dal rapporto tra la quantità di corrente necessaria per ottenere i soli prodotti desiderati e la quantità di corrente effettiva. Quest'ultimo rendimento è inferiore all'unità, a causa di reazioni secondarie che possono avvenire nelle celle. La necessità di ridurre l'entità delle reazioni secondarie condiziona sovente sia la realizzazione, sia la condotta delle celle.

Esempio: *Produzione di Cl_2 e NaOH .*

La reazione globale sfruttata negli impianti per la produzione di Cl_2 e NaOH è la seguente:



$$\Delta G_{25^\circ}^0 = + 55445 \text{ kcal/kmole.}$$

Si osserva che la reazione è endotermica e termodinamicamente sfavorita.

Poichè NaCl è disciolto in acqua allo stato dissociato, si può realizzare la reazione per via elettrochimica.

Affinchè il sistema sia all'equilibrio elettrochimico, nelle condizioni standard è sufficiente che sia:

$$(30, V) \quad \Delta G^{\circ} + L_u^{\circ} = 0$$

ove L_u° è il lavoro elettrico fornito al sistema, con il segno cambiato.

Dalla (30, V), tenuto conto del valore di ΔG° , si calcola che la differenza di potenziale che si deve applicare agli elettrodi della cella, in condizioni standard, per avere l'equilibrio elettrochimico è: $E^{\circ} = 2,2 V$.

Tenuto conto che in una soluzione acquosa di NaCl sono presenti ioni Na^+ e Cl^- , e ioni H^+ e OH^- provenienti dalla dissociazione dell'acqua:



si deduce che per realizzare la reazione (29, V) è sufficiente che si scarichino: all'anodo:



al catodo:



Gli ioni OH^- rimangono in soluzione assieme agli ioni Na^+ , fornendo così una soluzione acquosa di NaOH.

Per poter trovare le condizioni operative più convenienti per realizzare la (32, V) e la (33, V), è necessario tener conto di alcuni dati termodinamici e di altri fattori che possono condizionare il processo.

Dalla serie elettrochimica degli elementi (v. vol. I, cap. I) si osserva che, in condizioni standard, lo ione H^+ si scarica più facilmente dell'altro catione (Na^+) presente in soluzione, mentre la scarica dello ione Cl^- è meno favorita di quella dello ione OH^- :



La scarica dell'ossigeno deve essere impedita, sia perchè dà luogo ad abbassamenti di rendimento di corrente, sia perchè l'ossigeno che si libera inquina il prodotto e attacca gli elettrodi.

Nella cella i diversi ioni non si trovano nelle condizioni standard e la concentrazione degli ioni Na^+ è notevolmente superiore a quella degli ioni H^+ ; malgrado ciò (a meno che non siano verificate condizioni particolari, come verrà mostrato più avanti), gli ioni H^+ si scaricano prima degli ioni Na^+ , dato il valore

relativamente elevato della tensione di scarica del sodio, rispetto a quella dell'idrogeno.

Nelle condizioni iniziali, la concentrazione degli ioni Cl^- è più alta di quella degli ioni OH^- , quindi, Cl^- può scaricarsi prima di OH^- . Man mano che la reazione procede, la concentrazione degli ioni OH^- aumenta, mentre quella degli ioni Cl^- diminuisce. In pratica, per evitare la scarica degli ioni OH^- , è necessario mantenere la concentrazione degli ioni Cl^- a valori sufficientemente elevati. È quindi opportuno partire da salamoie sature di NaCl e limitare la conversione di NaCl .

Inoltre, concentrazioni troppo elevate di ioni OH^- nella zona anodica, dove si libera Cl_2 , possono dar luogo a reazioni non desiderate tra questi ioni e lo stesso Cl_2 .

Per limitare questi inconvenienti, si può operare in modo da contrastare la diffusione degli ioni OH^- verso l'anodo. Infatti, questi ioni si formano al catodo — secondo la (31, V) — ove si scarica H^+ . È quindi conveniente fare fluire continuamente la soluzione dall'anodo verso il catodo, assicurando, ad esempio, un battente di liquido tra il comparto anodico e quello catodico.

Le due zone, anodica e catodica, sono separate da un diaframma poroso (permeabile agli ioni e all'acqua), che ha anche la funzione di mantenere separate le correnti di H_2 e di Cl_2 che si sviluppano.

Da quanto sopra, consegue che le soluzioni uscenti dalle celle sono relativamente diluite in NaOH e contengono ancora NaCl non reagito. In pratica, si ottengono soluzioni al 10 ÷ 12%, corrispondente ad una conversione di circa 50% di NaCl (1).

Altri fattori importanti che interessano il funzionamento delle celle sono i fenomeni di sovratensione di scarica che si possono verificare agli elettrodi. Questi fenomeni interessano in particolare la scarica di ioni che formano molecole biatomiche e dipendono in primo luogo (oltre che dalla natura dello ione che si scarica) dalla natura dell'elettrodo e dall'intensità di corrente.

Le sovratensioni di scarica su alcuni metalli degli ioni OH^- , H^+ e Cl^- sono già state riportate nel cap. III, par. B.5.

Da questi dati si osserva che i catodi possono essere di ferro (tenuto conto del suo basso costo), sul quale l'idrogeno ha una sovratensione di scarica relativamente bassa. Per gli stessi motivi, gli anodi possono essere di grafite. Nella scelta dell'anodo si deve anche tener conto della corrosività di Cl_2 . A questo riguardo la grafite è sufficientemente resistente. Questa può però essere attaccata dall'ossigeno nascente, con formazione di CO_2 . Anche per questo motivo si deve evitare la scarica di OH^- .

Per ridurre la sovratensione di scarica si potrebbe operare con bassa densità di corrente, ma non è conveniente scendere al di sotto di certi valori, per non avere velocità di reazione troppo modeste ed impianti di potenzialità troppo bassa.

(1) Queste considerazioni si applicano alle celle a diaframma e non a quelle a membrana di recente realizzazione.

Oltre a questi fenomeni di sovratensione, si possono avere, in prossimità degli elettrodi, forze controelettromotrici, dovute a differenze di concentrazione.

Si è già osservato che, allo scopo di ridurre le perdite ohmiche, le celle dovranno essere larghe e strette. Anche il diaframma dovrà presentare una resistenza la più bassa possibile.

Nella fig. (29, V) è riportato lo schema di una cella a diaframma.

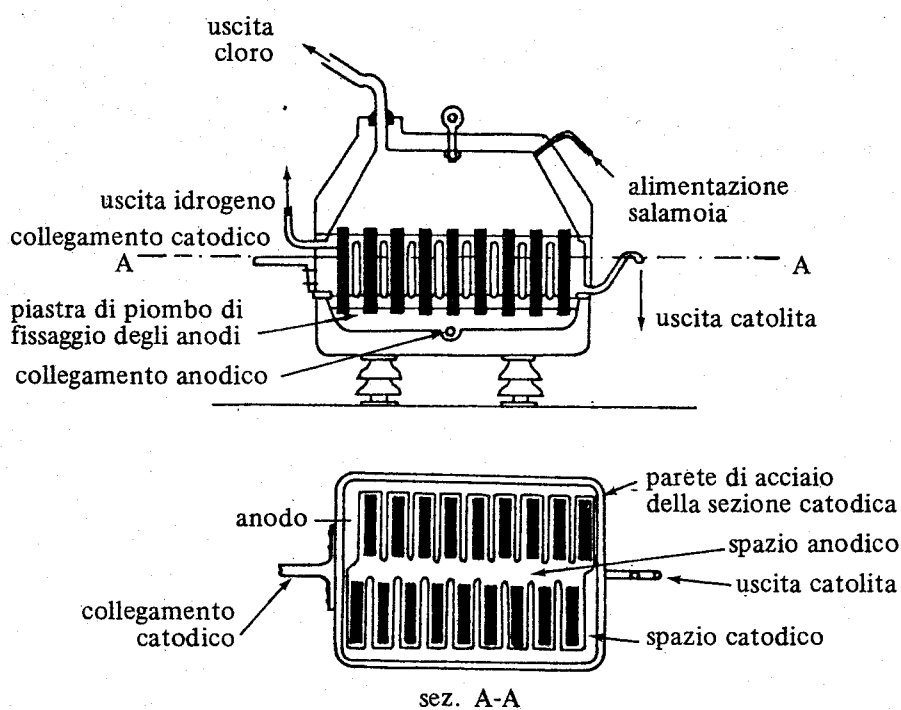


Fig. (29, V) - Cella elettrochimica a diaframma di tipo convenzionale per la produzione di Cl_2 e NaOH [30].

Le diverse cadute ohmiche e le sovratensioni sono responsabili dei valori inferiori all'unità dei rendimenti di tensione. Poichè le sovratensioni e le cadute ohmiche aumentano all'aumentare della densità di corrente, la tensione da applicare alle celle aumenterà con quest'ultima variabile (v. fig. 30, V).

All'aumentare della temperatura di reazione, la tensione standard di scarica diminuisce, così pure la resistenza dell'elettrolita, trattandosi di un conduttore di seconda specie. Non si può tuttavia operare a temperature troppo elevate, per non avere evaporazioni di acqua troppo cospicue. In pratica, la temperatura è mantenuta sui $60 \div 90$ °C.

Nelle celle a diaframma possono aver luogo reazioni secondarie, fra il cloro disciolto e OH^- , che abbassano il rendimento di corrente. L'entità di queste reazioni, che conducono alla formazioni di ipocloriti e di clorati e allo sviluppo di ossigeno, può essere ridotta limitando la concentrazioni degli ioni OH^- nell'anolita e riducendo la quantità di Cl_2 disciolto in prossimità dell'anodo. A tale scopo, è opportuno mantenere elevata la concentrazione degli ioni Cl^- , — ope-

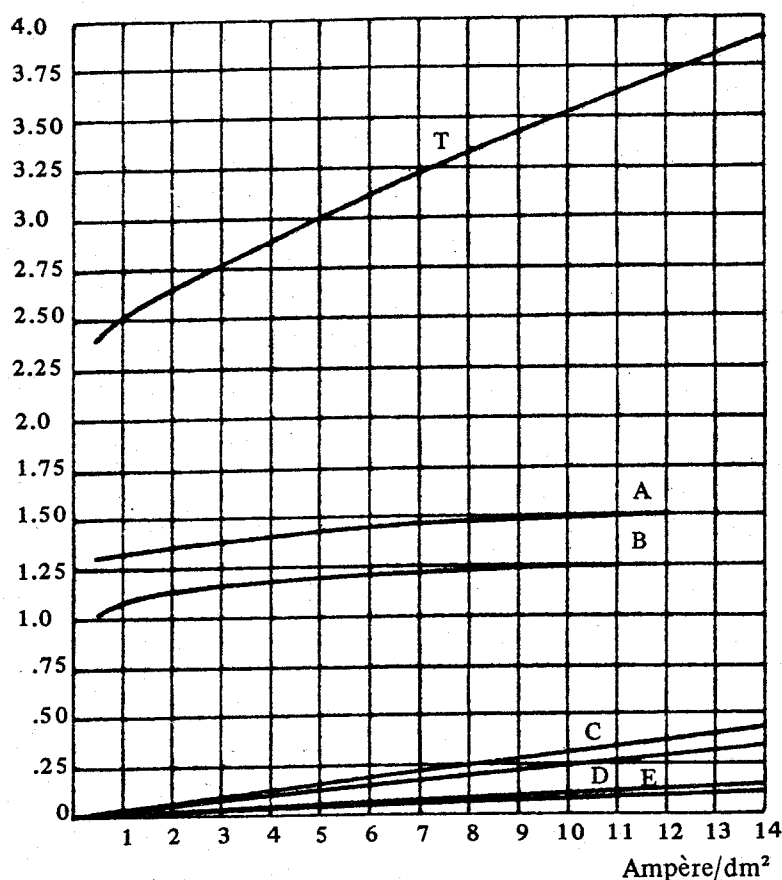


Fig. (30, V) - Cadute ohmiche in una cella a diaframma, in funzione della densità di corrente [31]; T = differenza di potenziale applicata agli elettrodi; A = potenziale anodico; B = potenziale catodico; cadute ohmiche dovute: C) all'anolita (calcolata in condizioni di vita media); D) al diaframma; E) all'anodo di grafite (calcolata in condizioni di vita media; F) ai conduttori metallici.

rando quindi con soluzioni concentrate di NaCl e limitando la conversione di NaCl —, fare fluire la salamoia verso il catodo e aumentare la temperatura: si tenga presente che la solubilità di Cl_2 diminuisce all'aumentare della temperatura e all'aumentare della concentrazione di NaCl.

Altre reazioni secondarie possono essere provocate dalla presenza di impurezze nella salamoia. In particolare, gli ioni SO_4^{--} , eventualmente presenti, si possono scaricare all'anodo, con sviluppo di O_2 e conseguente riduzione dell'efficienza di corrente e attacco della grafite.

Si deve inoltre evitare la precipitazione nella cella di idrossidi di Ca e di Mg, che potrebbero occludere il diaframma.

Le considerazioni fin qui riportate interessano in particolare le celle a diaframma. Un inconveniente di queste celle è quello di produrre una soluzione diluita di NaOH, contenente NaCl. Quest'ultimo deve essere separato e la rimanente soluzione di NaOH concentrata, con conseguenti consumi di energia.

Si è visto che la causa di tale inconveniente è dovuta al fatto che il rapporto $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$ nella soluzione deve essere mantenuto al di sotto di un certo valore,

per evitare che si scarichi OH^- . La formazione degli OH^- è d'altra parte una conseguenza della scarica di H^+ al catodo. Per evitare la formazione di OH^- nella cella è quindi sufficiente evitare la scarica di H^+ , favorendo quella di Na^+ , essendo questo catione l'unico presente in soluzione (a meno di eventuali impurezze), oltre a H^+ . A tale scopo, si può giocare sulla sovratensione di scarica dell'idrogeno. Dalla tab. (14, III) del cap. III si osserva che l'idrogeno presenta una sovratensione di scarica sul mercurio relativamente elevata. Nelle condizioni in cui si opera, la tensione di scarica di H^+ su Hg raggiunge i 2 V. In pratica, operando con catodo di mercurio anziché di ferro, e anodi di grafite, le reazioni agli elettrodi, possono essere le seguenti:



Va tenuto presente che il sodio che si scarica al catodo dà luogo ad un amalgama con il mercurio, la cui formazione è termodinamicamente favorita: ciò facilita la scarica di Na^+ , con conseguente abbassamento della sua tensione di scarica a circa 1,2 V. Poiché l'energia che accompagna la formazione dell'amalgama diminuisce all'aumentare della quantità di Na amalgamato, quest'ultima non deve superare certi valori. Un amalgama troppo ricco di Na potrebbe reagire con l'acqua nella cella primaria, con produzione di NaOH e H_2 . In pratica, la quantità di Na nell'amalgama in uscita è di 0,1 ÷ 0,2% in peso.

In queste condizioni, il ΔG^0 della reazione, che da NaCl in soluzione e Hg porta ad amalgama e Cl_2 è di +70,4 kcal/kmol.

L'impiego di mercurio consente di allontanare l'amalgama dalla cella, separarne il sodio e riciclare il mercurio, in modo continuo (v. fig. 31, V).

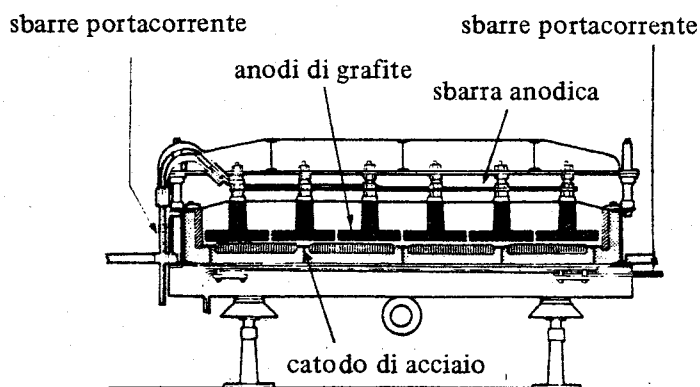
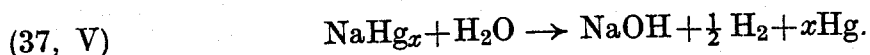


Fig. (31, V) - Sezione di una cella a catodo di mercurio con disamalgamatore verticale (non visibile) [30].

In queste celle (dette primarie) si sviluppa solo Cl_2 e non è necessario il diaframma. Poiché non si sviluppa H_2 , non si forma OH^- (e quindi neppure NaOH).

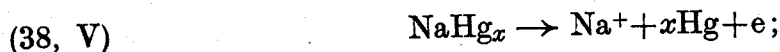
La soda si produce in un altro apparecchio (disamalgamatore, o cella secondaria) per reazione tra l'amalgama e acqua:



Si osserva che in questo modo si può ottenere una soluzione pura di NaOH relativamente concentrata: in pratica circa al 50% .

La reazione (37, V) può essere vista in termini elettrochimici:

processo anodico:



processo catodico:



Anche in questo caso, H^+ proviene dalla dissociazione dell'acqua e la sua scarica è responsabile della formazione di OH^- e quindi di NaOH in soluzione. Ne consegue che per facilitare la (37, V), che per sé è relativamente lenta, è opportuno favorire la scarica dell'idrogeno riducendone le sovratensioni di scarica. Si raggiunge questo scopo introducendo nella cella un materiale avente una bassa sovratensione di scarica per l'idrogeno.

In alcuni impianti il disamalgamatore è costituito da una colonna cilindrica in acciaio riempita di pezzi di grafite. Nel disamalgamatore si hanno tanti elementi galvanici cortocircuitati, nei quali la grafite ha la funzione di catodo e l'amalgama quella di anodo. Questi elementi possono essere rappresentati come indicato nella fig. (32, V). Il circuito elettrico è chiuso dalla grafite stessa, che si riscalda.

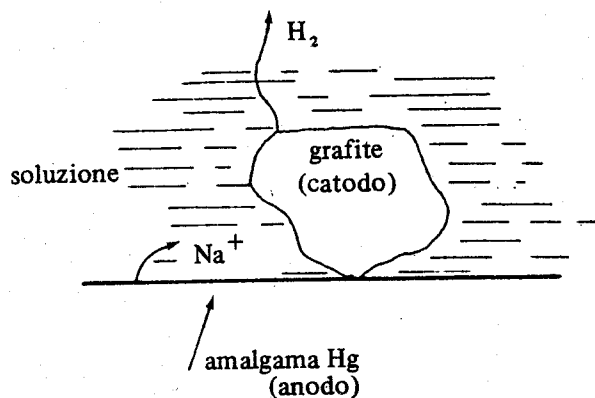


Fig. (32, V) - Microelemento galvanico nel disamalgamatore.

In taluni processi si è cercato di recuperare l'energia che si libera nel disamalgamatore, sotto forma di energia elettrica, per compensare i consumi della

cella primaria. Nelle celle secondarie di questi processi il catodo è un blocco di ferro di grande superficie posto a breve distanza dalla superficie di mercurio; questi apparecchi presentano l'inconveniente che il ferro si ricopre presto di mercurio. Ciò non si verifica nei disamalgamatori a grafite, ove l'energia sviluppata è dissipata per riscaldare la grafite e la soluzione.

Nelle celle primarie a catodo di mercurio non si formano ioni OH^- e non hanno quindi luogo le reazioni secondarie viste per le celle a diaframma, che danno luogo a ipocloriti e a clorati.

Particolare importanza presentano invece alcuni metalli eventualmente presenti nella salamoia come impurezze. Infatti, questi metalli si possono scaricare sul catodo di mercurio, modificandone le caratteristiche. In particolare, la presenza di Fe o di Ni può dar luogo alla formazione di amalgame, sulle quali la sovratensione di scarica dell'idrogeno è inferiore a quella corrispondente all'amalgama Na-Hg. Si può quindi avere sviluppo di idrogeno che, non essendovi diaframma, si mescola al cloro con conseguente formazione di miscele esplosive.

Gli ioni SO_4^- si possono scaricare all'anodo, con sviluppo di O_2 , analogamente a quanto osservato per le celle a diaframma.

Nelle celle convenzionali gli anodi di grafite sono soggetti a consumo, in particolare per l'azione dell'ossigeno che si sviluppa nelle reazioni secondarie di scarica all'anodo. Come osservato in precedenza, sono oggi applicati su scala industriale degli anodi metallici inattaccabili, resistenti sia all'azione del cloro nascente, sia a quella dell'ossigeno. Sono costituiti da titanio ricoperto con una speciale miscela di ossidi metallici ad alta conducibilità e resistenti alla corro-

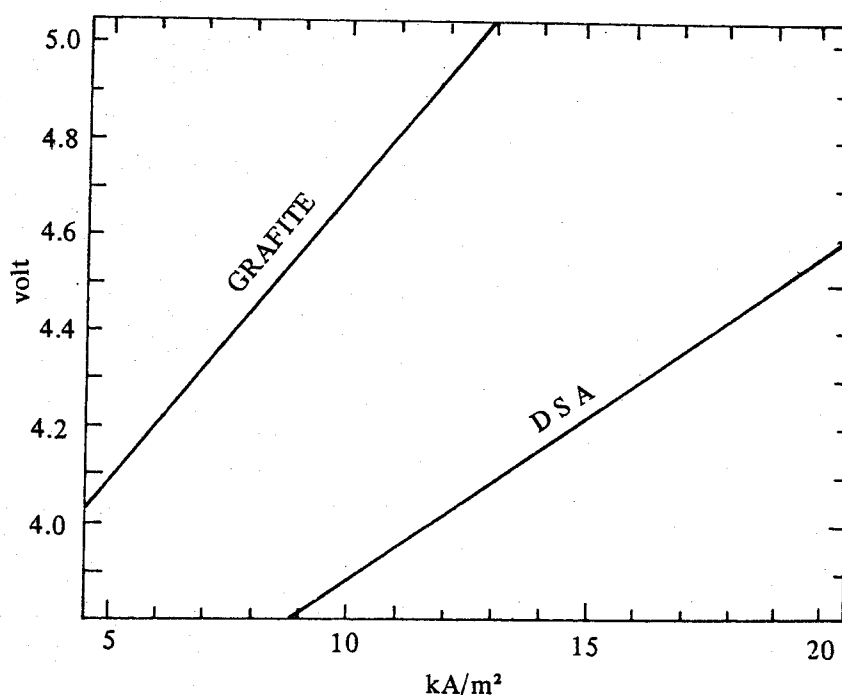


Fig. (33, V) - Diagramma tensione corrente per celle DE NORA ad amalgama con 320 g NaCl/l a 60 °C con anodi DSA ed anodi di grafite [28].

sione. Questi anodi, dimensionalmente stabili (anodi DSA), consentono sensibili riduzioni sia degli investimenti, sia dei costi di produzione. La quantità di mercurio richiesta, le dimensioni della cella ed i consumi di energia e di reagenti sono ridotti. Il potenziale anodico degli anodi DSA è alquanto inferiore a quello degli anodi di grafite (fig. 33, V). Questi elettrodi consentono inoltre di operare con elevate densità di corrente. La loro introduzione in impianti esistenti, in sostituzione degli anodi di grafite, ha consentito ad esempio di aumentare la produzione giornaliera di Cl_2 da 700 t a 1000 t senza alterare la cella. La vita media di questi anodi è notevolmente superiore a quella degli anodi di grafite. Infine, data l'assenza di grafite, non si ha formazione né di CO_2 , né di idrocarburi clorurati, con conseguente aumento della purezza del cloro prodotto.

Celle DENORA operanti a 300.000 A erano già state realizzate prima dell'introduzione degli elettrodi dimensionalmente stabili. Con questi elettrodi si possono realizzare densità anodiche di 15.000 A/m².

Per mettere ulteriormente in evidenza l'importanza degli sviluppi tecnologici in questi settori, si può ricordare che prima del 1950 la capacità unitaria delle celle non superava le 20.000 A, con una produzione giornaliera di poche centinaia di kg di cloro per cella: negli impianti moderni si raggiungono 15 t/g. Inoltre, i costi di produzione unitari sono oggi sensibilmente inferiori.

Si deve osservare che, per ragioni ecologiche, si preferiscono oggi le celle a diaframma a quelle a catodo di mercurio.

5. Reazioni altamente esotermiche tra reagenti fluidi, condotte in reattori a fiamma

Diverse reazioni di interesse per l'industria chimica vengono attuate in reattori la cui parte essenziale è costituita da un bruciatore. Queste reazioni, che sono altamente esotermiche e che vengono condotte a temperature elevate (> 1000 °C), si possono distinguere in due gruppi, a seconda che il prodotto principale sia o meno termodinamicamente stabile nelle condizioni operative. In quest'ultimo caso il tempo di reazione è molto breve ed i prodotti devono essere bruscamente raffreddati, per evitare la loro decomposizione. Un esempio di reazione di questo genere, riguardante la preparazione dell'acetilene con i processi autotermici, è già stato illustrato in un paragrafo precedente (v. par. B.1, es. 4).

Nel caso i prodotti di reazione siano termodinamicamente stabili, al bruciatore vero e proprio fa seguito una camera ove la reazione può procedere in modo adiabatico (come ad esempio nella preparazione di gas di sintesi da idrocarburi e ossigeno), oppure attraverso le pareti della quale viene smaltito una parte del calore di reazione (come ad esempio nella sintesi di HCl da H_2 e Cl_2).

In generale, il bruciatore vero e proprio è raffreddato mediante una circolazione di acqua.

Dato il valore elevato della temperatura, queste reazioni non richiedono catalizzatori. In diversi casi, il comburente è l'ossigeno, che può essere utilizzato allo stato puro o sotto forma di aria.

L'ossigeno puro è utilizzato quando la presenza di azoto renderebbe oneroso le successive operazioni di frazionamento, oppure quando si vuole evitare che l'azoto funga da diluente termico.

I reagenti che partecipano alle reazioni condotte in reattori a fiamma danno generalmente luogo alla formazione di miscele esplosive e, in tali casi, essi vengono miscelati soltanto all'ingresso del bruciatore.

Il reagente combustibile può essere, a seconda dei casi, gassoso, liquido o solido.

In quanto segue, vengono riportati alcuni esempi di reazioni condotte in reattori a fiamma, tra reagenti fluidi, di interesse per l'industria chimica.

Esempio 1: Reazioni condotte ad alta temperatura, all'equilibrio termodinamico: sintesi di HCl dagli elementi; ossidazione del fosforo a P₄O₁₀; ossidazione dello zolfo a SO₂.

La reazione



($\Delta G^\circ = -22.460 - 1,56 T$ kcal/kmol (per T compreso tra 600 e 1500 °K); $\Delta H^\circ_{1500 \text{ °K}} = -22.700$ kcal/kmol) è una reazione molto esotermica e molto favorita a qualsiasi temperatura. Il suo ΔT adiabatico è di circa 3000 °C. A questa temperatura l'HCl è in parte dissociato, ma per avere rese praticamente quantitative è sufficiente raffreddare a circa 1000 °C.

Si noti che da H₂ e Cl₂ non si può ottenere che HCl; non vi sono quindi in questo processo problemi di reazioni secondarie, che generalmente vengono controllati riducendo la temperatura di reazione. In questo caso, quindi, la temperatura di reazione verrà determinata dai suaccennati fattori termodinamici, nonché dalla resistenza dei materiali. Per quanto riguarda quest'ultimo punto, è sufficiente evitare che le pareti del reattore raggiungano temperature elevate.

La reazione tra H₂ e Cl₂ dà luogo ad una fiamma, nella quale si raggiunge la temperatura adiabatica di reazione. In pratica, vengono utilizzati diversi tipi di bruciatori quali bruciatori di quarzo, bruciatori rivestiti di materiale ceramico, bruciatori di grafite e bruciatori di acciaio, raffreddati esternamente ad acqua. In quest'ultimo caso i reagenti devono essere almeno in parte essiccati, per evitare fenomeni di corrosione. È stato anche proposto un reattore a fiamma sommersa, del tipo visto per la produzione di acetilene (v. par. B,1 es. 4), nel quale la combustione tra H₂ e Cl₂ ha luogo sotto una superficie di acqua, con conseguente produzione di HCl acquoso.

In quanto segue verrà preso in considerazione un reattore di acciaio (fig. 34, V).

La superficie del reattore è abbastanza ampia per facilitare lo scambio termico, e il bruciatore sufficientemente lontano dalle pareti, che sono raffreddate mediante circolazione di acqua in un serpentino o in una camicia esterna. La reazione è generalmente condotta in leggero eccesso di idrogeno, onde convertire tutto il cloro.

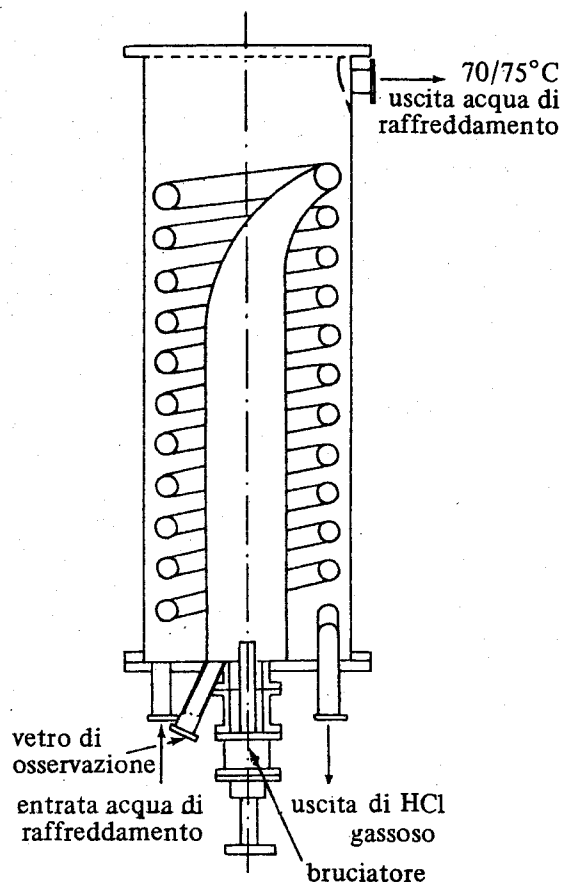
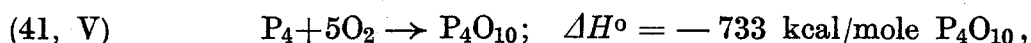


Fig. (34, V) - Reattore-bruciatore per la produzione di HCl dagli elementi [30].

L'elevato valore del ΔT adiabatico di reazione mostra che la reazione può assumere carattere esplosivo. Per limitare i danni dovuti ad eventuali esplosioni, la parte superiore del reattore è costruita in modo da cedere immediatamente, dando libero sfogo verso l'alto all'esplosione. Il bruciatore è costruito in modo da evitare ritorni di fiamma, sullo stesso principio dei cannelli ossidrici.

La reazione:



è alla base dei processi per la preparazione di H_3PO_4 puro, a partire da fosforo

elementare. In taluni processi la (41, V) e la reazione successiva di idratazione dell'anidride fosforica ad acido vengono realizzate nella stessa apparecchiatura.

La maggior difficoltà che si presenta nella condotta della reazione consiste nell'asportare l'elevato calore di reazione in un ambiente estremamente corrosivo.

La (41, V) viene condotta in un bruciatore ad aria, di acciaio inossidabile, raffreddato ad acqua [fig. (35, V)], nel quale il fosforo è alimentato allo stato fuso. Nel processo a due stadi la camera di combustione è di grafite ed è raffreddata dall'esterno con una pioggia di acqua: le sue pareti sono così mantenute a $80 \div 125$ °C. I gas uscenti dalla camera di combustione a circa 700 °C sono inviati in uno scambiatore di grafite, raffreddato ad acqua, dal quale escono a circa 170 °C. Sono successivamente inviati all'idratazione, reazione anch'essa molto esotermica, che si effettua in una camera rivestita internamente con mattoni di grafite. L'acqua di reazione è spruzzata direttamente nella camera.

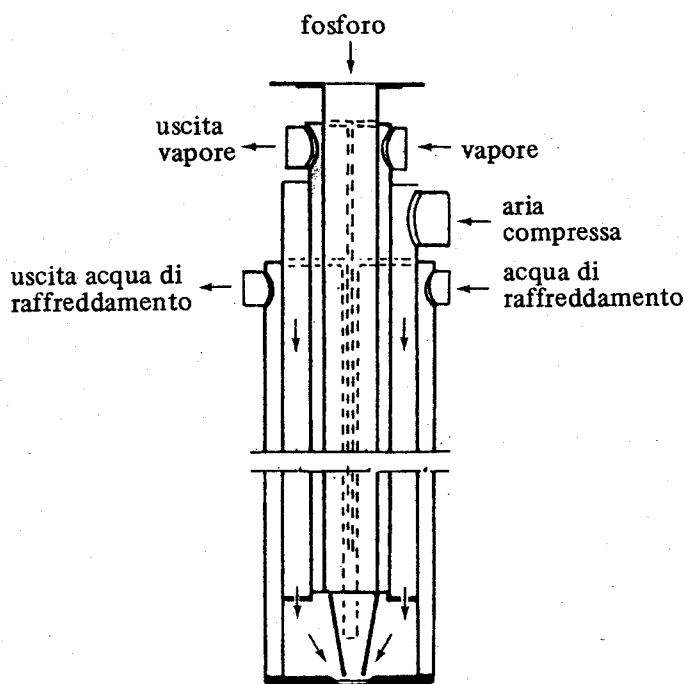
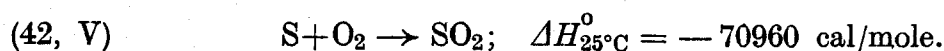


Fig. (35, V) - Bruciatore per la produzione di P_2O_5 da fosforo [32].

Nel processo a un solo stadio la formazione di H_3PO_4 ha luogo nello stesso reattore in cui si effettua la combustione del fosforo. La reazione di idratazione non è effettuata con acqua pura, perchè si formerebbe H_3PO_4 , molto viscoso e corrosivo, ma con acido fosforico diluito che scende lungo la parete, in modo da raffreddarla e da limitarne la corrosione.

Un'altra reazione avente caratteristiche del tipo di quelle sopra riportate, è l'ossidazione dello zolfo a SO_2 :



Alcuni tipi di forni utilizzati per la combustione dello zolfo sono riportati nella fig. (36, V).

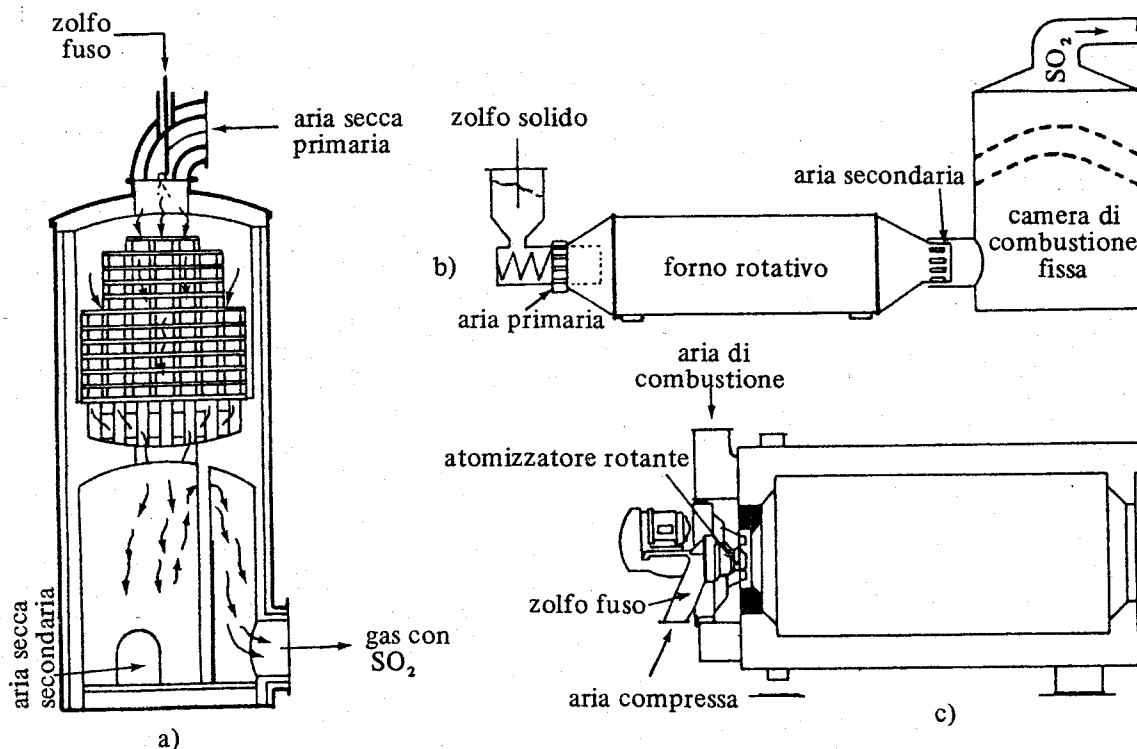


Fig. (36, V) - Forni per la combustione di S a SO₂: a) forno a cascata verticale; b) forno rotativo, con camera di combustione secondaria fissa; c) forno a *spray* a zolfo fuso, con atomizzatore ruotante, ad aria compressa, tipo LURGI [33].

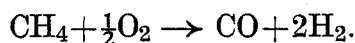
In questo caso, come nel precedente, l'ossidazione è effettuata con aria e non con ossigeno, sia perchè l'azoto funge da diluente termico (operando con ossigeno si raggiungerebbero temperature troppo elevate), sia perchè esso non dà luogo ad inconvenienti nelle operazioni a cui vengono sottoposti successivamente i prodotti della combustione.

Esempio 2: Reazioni complesse condotte ad alta temperatura, in modo auto-termico, all'equilibrio termodinamico: produzione di gas di sintesi da idrocarburi e ossigeno.

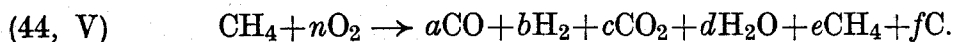
Le miscele CO-H₂ si possono preparare per combustione parziale con ossigeno (*reforming* con ossigeno) di idrocarburi gassosi o liquidi, che vanno dal gas naturale agli oli residui di distillazione. In generale, è più economico, per questo tipo di processi, l'impiego di oli pesanti, dato il loro costo relativamente basso.

In quanto segue verrà presa in considerazione la reazione di conversione ossidante del metano:

(43, V)



In pratica, nei reattori industriali, vi è anche formazione di CO_2 e H_2O e talvolta di nero fumo; si ha quindi:



Il calcolo dei coefficienti stechiometrici di questa reazione, in condizioni di raggiungimento dell'equilibrio termodinamico, e la scelta delle condizioni operative sulla base di considerazioni termodinamiche, sono stati riportati nel vol. I, cap. 3. Si calcola in particolare che, a partire da opportuni rapporti O_2 /idrocarburo (compresi tra 0,6 e 0,7), il sistema può raggiungere una composizione corrispondente all'equilibrio termodinamico tale che le rese in CO e H_2 , rispetto all'idrocarburo e rispetto all'ossigeno, siano soddisfacenti. In pratica, il processo è condotto in modo autotermico, essendo la reazione globale sufficientemente esotermica. In questi processi è necessario utilizzare ossigeno (e non aria); utilizzando aria si dovrebbero fornire le calorie necessarie per portare anche l'azoto alla temperatura richiesta: ciò darebbe luogo a consumi maggiori di idrocarburo, durante la reazione autotermica, e si avrebbero rese molto basse in CO e H_2 . Inoltre, non sarebbe possibile ottenere, per questa via, un gas avente il rapporto N_2/H_2 necessario per la sintesi dell'ammoniaca.

Per ridurre i consumi di O_2 e di idrocarburo è opportuno preriscaldare i reagenti alla più alta temperatura possibile, prima di entrare nel reattore. In pratica, si possono raggiungere i 500°C sia per O_2 che per CH_4 . Al di sopra di questa temperatura O_2 è molto reattivo (anche nei riguardi del materiale dello scambiatore) e CH_4 incomincia a decomporsi.

Operando in queste condizioni si raggiungono temperature di reazione di circa 1200°C e si osserva [vedi fig. (3, III) del vol. I] che all'equilibrio termodinamico non è presente nero fumo. Si rileva inoltre che la percentuale di metano residuo può essere facilmente ridotta a $0,2 \div 0,3\%$; questo fattore assume particolare rilevanza, dato che i gas di sintesi vengono utilizzati in processi (sintesi di NH_3 e di CH_3OH) interessati da riciclo, nei quali eventuali inerti tendono ad accumularsi.

La formazione di nerofumo non è desiderata, non solo perchè è indice di una minore resa in CO e H_2 , ma anche perchè l'allontanamento del nerofumo dalla miscela di reazione presenta difficoltà sul piano tecnologico.

In pratica, il sistema considerato non raggiunge necessariamente l'equilibrio termodinamico, in particolare per quanto riguarda le eventuali reazioni eterogenee alle quali partecipa il nero fumo. Per meglio comprendere questo fenomeno è opportuno fare alcune considerazioni sull'andamento delle reazioni durante il processo. Come verrà meglio mostrato più avanti, la miscela $\text{CH}_4\text{-O}_2$ è introdotta in un bruciatore che si trova a sua volta in un reattore (vedi fig. 37, V). Tutto l'ossigeno presente nella miscela di reazione reagisce molto rapidamente con il metano, per dare, in un primo tempo, CO_2 e H_2O . Si ha formazione di fiamma.

La reazione, che è molto esotermica, dà luogo ad un forte innalzamento locale della temperatura. Tenuto presente che si opera con difetto di O_2 , nella prima zona del reattore si ha una miscela contenente prevalentemente CO_2 , H_2O e metano non reagito.

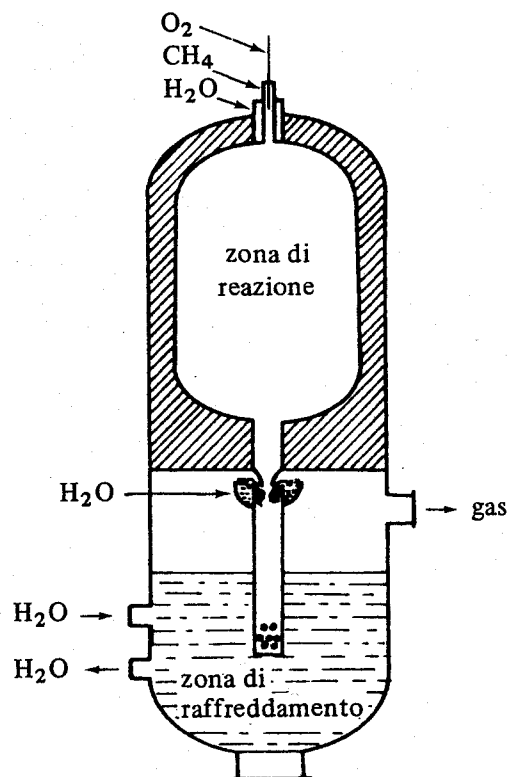
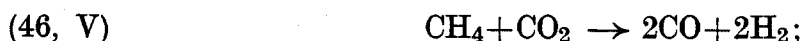


Fig. (37, V) - Reattore per la produzione di gas di sintesi per combustione parziale con ossigeno del metano.

Data la elevata temperatura, il metano tende a decomporsi con formazione di C, o comunque di prodotti carboniosi, che si agglomerano in particelle solide.

Nella seconda parte del reattore hanno luogo in particolare le reazioni endotermiche:



Le prime, essendo omogenee, tendono a portarsi rapidamente all'equilibrio; non così dicasi per le ultime due. Ne consegue che, se i tempi di permanenza nel reattore non sono sufficientemente elevati, il sistema non raggiunge l'equili-

brio termodinamico corrispondente alla temperatura di uscita, e si ritrova nerofumo nei prodotti di reazione.

Si può osservare che la formazione di nerofumo all'uscita del bruciatore è strettamente legata alla bontà della miscelazione dei reagenti, nel senso che una migliore miscelazione darà luogo ad una minore formazione di nerofumo. Negli impianti che utilizzano metano questo problema è stato risolto progettando in modo adeguato il bruciatore. Nel caso invece si parta da idrocarburi liquidi pesanti (non vaporizzabili), non è ancora stato possibile evitare la formazione di nerofumo. Ciò è dovuto al fatto che questi idrocarburi hanno una velocità di decomposizione alquanto superiore a quella del metano. In pratica, anche nel caso degli idrocarburi liquidi, si deve cercare di ottenere una buona miscelazione con l'ossigeno. A tale scopo si aggiunge alla miscela reagente anche vapor d'acqua, che contribuisce a nebulizzare l'olio.

Un altro fattore importante, da un punto di vista economico, è la pressione di esercizio. Dai dati termodinamici si osserva che la resa all'equilibrio in CO e H₂ diminuisce all'aumentare della pressione. Si rileva però dai diagrammi che, a temperature sufficientemente elevate, le rese tendono ad essere indipendenti dalla pressione (vedi figg. 4 e 5, III del vol. I). Il raggiungimento di queste condizioni richiede un maggior consumo di ossigeno.

Malgrado questi aspetti negativi, è conveniente condurre la reazione sotto pressione. Anzitutto, operando sotto pressione si riducono i volumi delle apparecchiature. Inoltre, tenuto presente che la sintesi dell'ammoniaca e quella del metanolo vanno condotte sotto pressione, i gas dovranno comunque essere compressi prima del ciclo di sintesi. Si osserva d'altra parte che la reazione principale:



avviene con aumento di volume; pertanto, l'energia necessaria per comprimere i gas prima della reazione è inferiore a quella necessaria per comprimerli dopo. Va inoltre tenuto presente che il metano è generalmente disponibile ad una pressione di alcune atmosfere. Questi vantaggi sono ancora più marcati se si utilizzano idrocarburi liquidi, essendo l'energia richiesta per comprimere un liquido inferiore a quella necessaria per comprimere un gas. In pratica, si opera fino a 30 ÷ 40 kg/cm² e negli impianti più moderni fino a 80 kg/cm² [18]. Sono allo studio processi operanti a pressioni superiori.

Date le alte temperature raggiunte, non è necessario l'impiego di catalizzatori e può quindi essere tollerata la presenza di composti solforati. Tali composti sono generalmente presenti negli idrocarburi liquidi. A fine reazione i composti solforati si ritrovano sotto forma di H₂S, COS, CS₂ e tiofene (questi ultimi due in percentuali inferiori).

Prima di passare alla descrizione del reattore è necessario fare un'ultima

osservazione sul raffreddamento dei gas, dopo la reazione. Se tale raffreddamento venisse effettuato in modo troppo lento, la composizione del sistema potrebbe modificarsi, portandosi in nuove condizioni di equilibrio. Poichè queste condizioni non sono desiderate, i prodotti della reazione devono essere raffreddati in modo sufficientemente rapido. In pratica, dopo la zona di reazione, si effettua un raffreddamento con acqua, che ha anche lo scopo di trattenere parte dei prodotti carboniosi solidi eventualmente presenti.

Il tipo di reattore (vedi fig. 37, V) utilizzato nei processi che sfruttano la reazione di combustione parziale con ossigeno di idrocarburi, per la produzione di gas di sintesi, può essere facilmente giustificato da quanto sopra riportato. Infatti, si è visto che il processo è autotermico (il reattore non necessita di superfici per scambi termici) e non richiede catalizzatori. Il reattore potrà quindi essere del tipo a colonna e costituito da una semplice camera cilindrica con bruciatore. La reazione fra l'idrocarburo e l'ossigeno è inizialmente una vera e propria combustione, per cui i reagenti sono alimentati separatamente in un bruciatore ove vengono miscelati: si evitano così fenomeni esplosivi. Tenuto conto che all'uscita del bruciatore la temperatura raggiunge valori elevati (3000 °C), è opportuno proteggere con materiale refrattario l'involucro meccanicamente resistente del reattore, anche per evitare eventuali contatti con l'ossigeno. In alcuni reattori si utilizzano anche tre strati di refrattario, quello a contatto dei reagenti essendo di allumina. In questo modo l'involucro esterno resistente alla pressione può essere in acciaio al carbonio.

Il reattore deve essere dimensionato in modo da consentire il rapido trasferimento del calore dalla prima zona, ove avvengono le reazioni esotermiche, alla seconda, ove avvengono le reazioni endotermiche. All'uscita della zona di reazione i gas passano nella zona di raffreddamento, ove sono fatti gorgogliare in acqua. Oltre ad essere raffreddati, i gas prodotti si saturano di vapor d'acqua, che è utilizzato nella successiva reazione di conversione.

Questi reattori necessitano di controlli accurati, in particolare per quanto riguarda la temperatura, che è condizionata dai rapporti tra i reagenti: infatti, piccole variazioni del rapporto O_2/CH_4 possono dar luogo a sensibili variazioni di temperatura.

6. Altre reazioni esotermiche in fase gas attivate termicamente

Tra le reazioni esotermiche non catalizzate, di interesse industriale, condotte in fase gas, si possono ricordare, oltre a quelle viste nel paragrafo precedente, la clorurazione del propilene a cloruro di allile [34], la clorurazione del metano [vedi cap. III, par. A7.8] e delle *n*-paraffine [35], l'ossidazione di idrocarburi leggeri a prodotti ossigenati e l'ossidazione di NO a NO_2 . Altre reazioni in fase gas vengono attivate per via fotochimica (vedi par. 14).

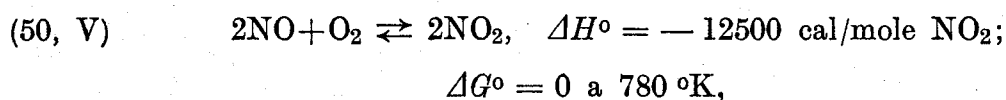
Caratteristiche simili, sotto taluni aspetti, alle reazioni sopra considerate, presentano le reazioni esotermiche condotte in fase vapore e catalizzate da gas. Tra queste si può ricordare l'ossidazione di SO_2 a SO_3 in presenza di ossidi di azoto, sfruttata nei processi per la produzione di acido solforico con il metodo alle camere di piombo. In questo caso le reazioni avvengono in un sistema bifasico liquido-vapore.

Le reazioni ricordate in questo paragrafo vengono condotte in reattori a colonna o, a seconda dei casi, in reattori tubolari, opportunamente raffreddati.

In quanto segue verrà considerato il solo caso dell'ossidazione di NO a NO_2 .

Esempio: *Reazione interessata da equilibrio e favorita anche cineticamente alle basse temperature: ossidazione di NO a NO_2 .*

La reazione:



è una reazione intermedia dei processi per la preparazione di HNO_3 da NH_3 . Dai dati di equilibrio si calcola che la (50, V) è interamente spostata verso destra per temperature inferiori a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Come già osservato in precedenza (vedi cap. III, par. A.7.5), la (50, V) avviene in fase gas in assenza di catalizzatori; la sua velocità aumenta al diminuire della temperatura ed è fornita dalla relazione: $v = k P_{\text{O}_2} / P_{\text{NO}}^2$. Ne consegue che la (50 V) deve essere condotta a temperature sufficientemente basse (ad es. ambiente) e possibilmente sotto pressione. Si può operare con un reattore vuoto a colonna, raffreddato mediante pioggia d'acqua. La pressione, il cui valore è scelto considerando il processo di preparazione dell'acido nitrico nel suo insieme, è sovente di qualche atmosfera.

7. Reazioni altamente esotermiche, interessate da un reagente solido

Reazioni di questo tipo sono ad esempio le reazioni di combustione totale o parziale di combustibili solidi sfruttate per scopi termici, o di arrostitimento di minerali, sfruttate nell'industria chimica (ad es. per la produzione di SO_2 nell'arrostitimento delle pirite), o nell'industria metallurgica (ad es. per la produzione di Pb e di Zn). La combustione parziale di combustibili solidi trova applicazioni per la produzione di miscele CO-H_2 .

Uno dei fattori più importanti di queste reazioni è il rapporto comburente (generalmente aria)/combustibile, che condiziona la temperatura di reazione, la composizione percentuale dei gas prodotti e le caratteristiche del residuo solido; in taluni casi, quest'ultimo è il prodotto della reazione, o viene comunque recuperato.

Le reazioni considerate in questo paragrafo sono molto esotermiche e danno luogo a prodotti termodinamicamente stabili: esse non necessitano di particolari controlli del tempo di reazione, la loro cinetica è sovente condizionata dai fenomeni diffusivi e quindi dal valore della velocità lineare del comburente e dalle dimensioni delle particelle di reagente solido (vedi cap. III, par. B.4.5).

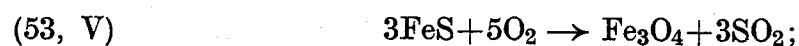
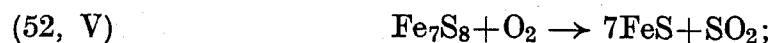
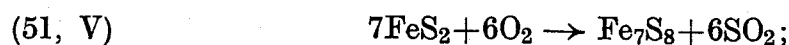
Particolare importanza assumono per la condotta su scala industriale di queste reazioni la pezzatura del reagente solido, la sua attitudine ad agglomerarsi ed i recuperi termici: in diversi casi i residui solidi caldi, provenienti dalla reazione, preriscaldano l'aria di combustione, ed i gas caldi uscenti preriscaldano il materiale solido entrante. In altri casi i gas caldi sono utilizzati per produrre vapore.

I reattori utilizzati per condurre queste reazioni sono, a seconda dei casi, a letto fisso, a piani, rotativi, a fiamma, a letto fluido.

Esempio: Reazione con produzione di gas utili e di ceneri recuperabili: arrostitimento delle pirite.

L'arrostitimento delle pirite (FeS_2) trova ancora applicazione per la produzione di SO_2 , composto chiave nell'industria dell'acido solforico.

Le reazioni — tutte esotermiche — che interessano l'arrostitimento delle pirite possono essere così schematizzate:



In pratica, l'arrostitimento dovrà essere condotto in modo da dar luogo a ceneri con il minor tenore di S residuo e ad un gas con il maggior tenore di SO_2 . Questi fattori sono strettamente legati alla quantità di aria utilizzata per effettuare l'arrostitimento: infatti, all'aumentare dell'aria si migliora la combustione, riducendo il tenore di S residuo nelle ceneri, ma si diminuisce la % di SO_2 nei gas. Inoltre, la temperatura di reazione non può essere portata nè a valori troppo alti, per evitare la sinterizzazione delle ceneri, nè troppo bassi, per limitare la percentuale di SO_3 nei gas prodotti; va infatti tenuto presente che la formazione di SO_3 è favorita alle più basse temperature (la reazione di ossidazione di SO_2 a SO_3 è esotermica) e che l' SO_3 formatosi nell'arrostitimento delle pirite è male recuperabile, in quanto i gas uscenti dai forni sono generalmente purificati mediante lavaggio con acqua, con conseguente produzione di H_2SO_4 diluito e impuro.

Alcuni dati riguardanti l'arrostimento delle pirite sono riportati nella tab. (6,V).

Tabella (6, V) - *Arrostimento di pirite (35 ÷ 42% di S) [36].*

Quantità di aria % teorico (1)	T °C	% SO ₂ nei gas (2)	Ceneri
100	900	12 ÷ 15	Fe ₃ O ₄ + FeS non ossidato
100 ÷ 105	900	12 ÷ 14	Fe ₃ O ₄ con pochissimo S residuo
150	677		esenti da S
115	704		esenti da S
condizioni più vantaggiose			
105 ÷ 115	870 ÷ 900	10 ÷ 13	

(1) Si assume uguale a 100 l'aria teorica necessaria per le reazioni (51, V) ÷ (53, V).

(2) La combustione totale di FeS₂ e Fe₇S₈ a Fe₃O₄ e SO₂ darebbe rispettivamente un gas con 16,5 e 14,4% di SO₂.

Da questi dati si possono trarre le seguenti considerazioni: in un forno efficiente operante a 900 °C, con il 100% di aria teorica, le reazioni 1 e 2 si svolgono completamente, mentre la 3 procede parzialmente: si ha quindi un arrostitimento parziale e le ceneri contengono un po' di FeS residuo. I gas esausti contengono 12 ÷ 15% di SO₂. Operando con il 105% di aria, cioè con un eccesso del 5% sull'aria necessaria per il completamento della reazione (53, V) le ceneri non contengono praticamente FeS e il ferro è ossidato a Fe₃O₄ (nero). I gas uscenti contengono 12 ÷ 14% di SO₂. Con il 110 ÷ 115% di aria si può portare a completamento anche la reazione (54, V), con formazione cioè di Fe₂O₃ (rosso).

Si osserva altresì che la temperatura di reazione diminuisce sensibilmente all'aumentare della % di aria: ad esempio, operando con il 150% di aria, si ha il completamento della reazione (53, V), ma la temperatura scende a 677 °C.

A 900 °C si ha pochissima SO₃, data l'elevata temperatura di reazione. Operando invece a 540 °C, con eccesso d'aria, l'equilibrio di ossidazione di SO₂ è spostato verso la formazione di SO₃, ma a questa temperatura la velocità di reazione è piuttosto bassa, a meno che i gas siano in contatto per tempi sufficientemente lunghi con polveri di Fe₂O₃ trascinate, che agiscono da catalizzatore della reazione. Ne consegue che, per ridurre la formazione di SO₃, si deve operare con poco eccesso d'aria e separare le polveri trascinate dai gas esausti il più rapidamente possibile e alla più alta temperatura possibile.

È da notare che se nel forno le temperature assumono andamento crescente, quando il gas raggiunge la temperatura di 500 ÷ 600 °C si forma un po' di SO₃

che, a temperature superiori, ridà SO_2 . Se però le pirite contengono minerali di Cu e di Zn, la SO_3 formata reagisce con gli ossidi di Cu e di Zn, oltre che con quello di Fe, fornendo i corrispondenti solfati CuSO_4 , ZnSO_4 (e FeSO_4). Poco sopra 700°C , CuSO_4 e FeSO_4 si decompongono, mentre ZnSO_4 si decompone solo a temperature superiori (dell'ordine di 850°C), rendendo più difficoltoso il recupero di S.

C'è anche da osservare che l'arrostimento della pirite, e così pure della pirrotite e dei solfuri di Zn e Cu, e anche la solfatazione degli ossidi metallici formati, avviene con notevole sviluppo di calore: una volta che i metalli sono portati alla temperatura di accensione essi bruciano con velocità elevata, e si potrebbe raggiungere rapidamente la temperatura di fusione, a meno di un adeguato controllo della combustione. Perciò, gran parte del calore svolto si impiega per preriscaldare l'aria entrante. Un'altra parte di calore è asportata dai gas uscenti e dalle ceneri. Ciononostante, in molti casi, è necessario operare un raffreddamento del forno.

In pratica, per ottenere gas con modeste % di SO_3 e con % di SO_2 del $10 \div 12\%$ e ceneri con bassi residui di S, l'arrostimento delle pirite, in condizioni di ottimo controllo, deve essere effettuato a $870 \div 900^\circ\text{C}$, con $105 \div 115\%$ di aria. Un controllo non ottimale dell'arrostimento necessita di una maggior quantità di aria.

Per l'arrostimento delle pirite è stato proposto l'impiego dell'ossigeno invece dell'aria. In tal modo si possono ridurre sensibilmente i volumi di reazione, ma si presentano seri problemi per il controllo della temperatura. Va peraltro tenuto presente che la presenza di N_2 , accanto a SO_2 , non dà luogo ad inconvenienti nelle operazioni successive.

Nella maggior parte degli impianti la pressione di esercizio è di poco superiore all'atmosfera (si devono vincere le perdite di carico a valle del forno). Pressioni più elevate non sono richieste nè dalla termodinamica della reazione di arrostitimento, nè dalle operazioni successive. Pressioni superiori all'atmosfera consentono di ridurre i volumi di reazione, ma richiedono di utilizzare aria compressa e di provvedere ad un recupero dell'energia di compressione dei gas (essenzialmente azoto) uscenti dall'impianto.

Diversi tipi di forni sono stati utilizzati per l'arrostimento delle pirite. I più importanti sono illustrati qui di seguito, in modo sintetico.

Forni Herreshoff

I forni HERRESHOFF (vedi fig. 38, V) sono stati largamente utilizzati in passato. Sono costituiti da una torre metallica, rivestita internamente di refrattario, nella quale sono disposti diversi piani, pure in materiale refrattario. In corrispondenza dell'asse verticale della torre ruota un albero cavo di ghisa, a cui sono fissati alcuni bracci rotanti, muniti di palette inclinate che spostano il materiale. Questo è alimentato sul piatto superiore e cade poi sui piani sottostanti, fino a

giungere nella parte inferiore del forno da dove viene estratto calcinato (ceneri di pirite).

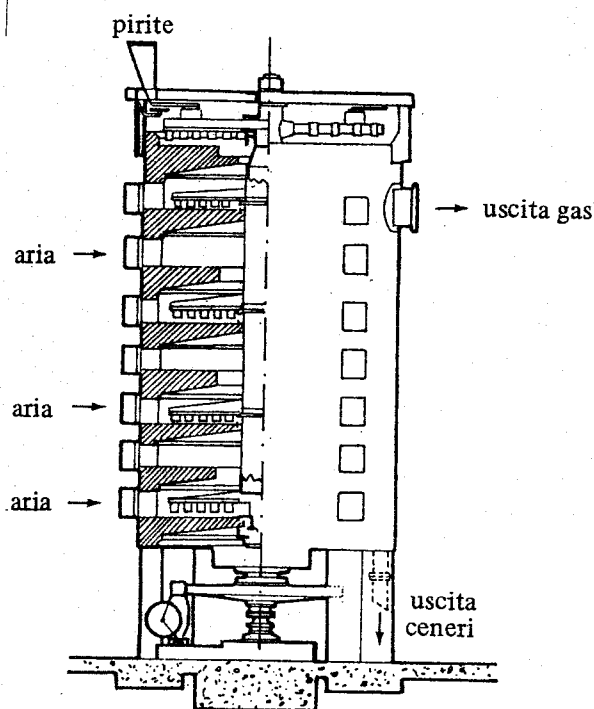


Fig. (38, V) - Forno (LURGI tipo HERRESHOFF) per l'arrostimento di pirite [33].

L'aria necessaria alla combustione è introdotta nella parte inferiore; si preriscalda col calore delle ceneri uscenti, sale, brucia le pirite e, uscendo, preriscalda le pirite fresche introdotte.

L'asse centrale, che compie circa mezzo giro al minuto, e gli agitatori sono raffreddati per mezzo di una circolazione forzata di aria o di H_2O .

Nei piani superiori dei forni la combustione delle pirite è assai viva e di conseguenza si sviluppa una forte quantità di calore, che può portare ad un surriscaldamento degli organi mobili del forno e alla parziale fusione delle pirite: per evitare deformazioni e rotture i bracci metallici sono costruiti di acciaio e vengono raffreddati come detto sopra.

Un progresso nella costruzione dei forni a piani si realizzò con l'alimentazione multipla: tutta la pirite che cade al centro del primo piano di arrostimento viene spostata dal movimento dei bracci verso la periferia. Di qui una porzione cade nel secondo piano sottostante; una seconda porzione invece, attraverso un canale verticale, cade sul sesto piano. Sui piani 7° 8° e 9° si completa l'arrostimento di tutta la pirite. Con l'alimentazione multipla si realizza una migliore distribuzione del calore di combustione tra i vari piani e si evitano i surriscaldamenti pericolosi nei piani superiori e specialmente nel secondo piano che, nei forni ad alimentazione unica, è sempre il più caldo. Si evita in particolare la formazione di croste nei piani troppo caldi, dovute ad un principio di fusione della ganga.

Forni rotativi

Sono del tipo di quelli utilizzati per la cottura dei cementi. Sono costituiti da un cilindro rotante inclinato, all'estremità superiore del quale viene caricata la pirite, mentre dall'estremità opposta si scarica la cenere.

L'eccesso dell'aria è regolato da una serie di aperture lungo tutto il forno. Non si raggiunge comunque in questi forni il grado di desolforazione che si ottiene nei forni a piani.

Per ridurre la temperatura del forno, ed evitare la fusione della massa, si può ricaricare assieme alla pirite una parte della cenere che si scarica, previamente raffreddata.

Forni a pirite polverizzata (a fiamma, a letto trascinato)

In questi forni la pirite viene bruciata dopo essere stata finemente polverizzata e, a mezzo di un ugello, mescolata con la voluta quantità di aria. La temperatura di combustione raggiunge i $900 \div 1000$ °C.

Il calore sensibile dei gas è recuperato in una caldaia per produrre vapore (è un vantaggio sui forni meccanici, dove il calore va invece in gran parte disperso). I gas si raffreddano così a circa 400 °C e vanno poi alla depurazione delle polveri. Una parte dei gas è riciclata per mezzo di un ventilatore, previa miscelazione con la corrente iniziale di aria e di pirite: ciò permette una buona regolazione della temperatura nella camera di combustione.

Forni a letto fluido

La tendenza moderna è quella di arrostitire le pirite in letto fluido. Il letto fluido presenta infatti sul letto trascinato il vantaggio di un trascinamento di polveri molto minore, con conseguente minor spesa per l'abbattimento delle stesse; inoltre, il letto fluido permette di operare a temperatura costante in tutto il letto, su particelle di pirite molto fini, con conseguente vantaggio per una condotta controllata dell'arrostitimento.

Anche negli impianti a letto fluido il calore sensibile dei gas è recuperato in una caldaia. Si ha anche il vantaggio di raffreddare i gas abbastanza rapidamente, evitando così di trovarsi in una zona di temperatura in cui sia favorita la formazione della SO_3 .

Due esempi di forni a letto fluido sono rappresentati nella fig. (39, V). I forni sono caricati con minerale polverizzato fino ad un'altezza di $50 \div 100$ cm. Il letto è poi fluidizzato dal flusso ascendente di aria di combustione: il letto, nella sua agitazione, aumenta di altezza e raggiunge i $75 \div 150$ cm. I forni sono rivestiti internamente di mattori refrattari. Nella parte inferiore è disposta una piastra perforata su cui è posto il minerale e attraverso la quale passa l'aria proveniente dal basso. Questi forni sono muniti di un tubo di troppo pieno,

per lo scarico delle ceneri. Tuttavia, una percentuale importante di ceneri, che dovranno poi essere abbattute, è trascinata dai gas.

Il continuo movimento del letto evita la formazione di agglomerati di cenere. La temperatura deve essere accuratamente controllata, anche per evitare fusioni. In pratica, data l'elevata esotermicità della reazione, è necessario raffreddare. Il raffreddamento può essere ottenuto con uno scambiatore ad acqua immerso nel forno, o mediante iniezione di acqua (v. fig. 39, V) o con l'impiego di minerale umido.

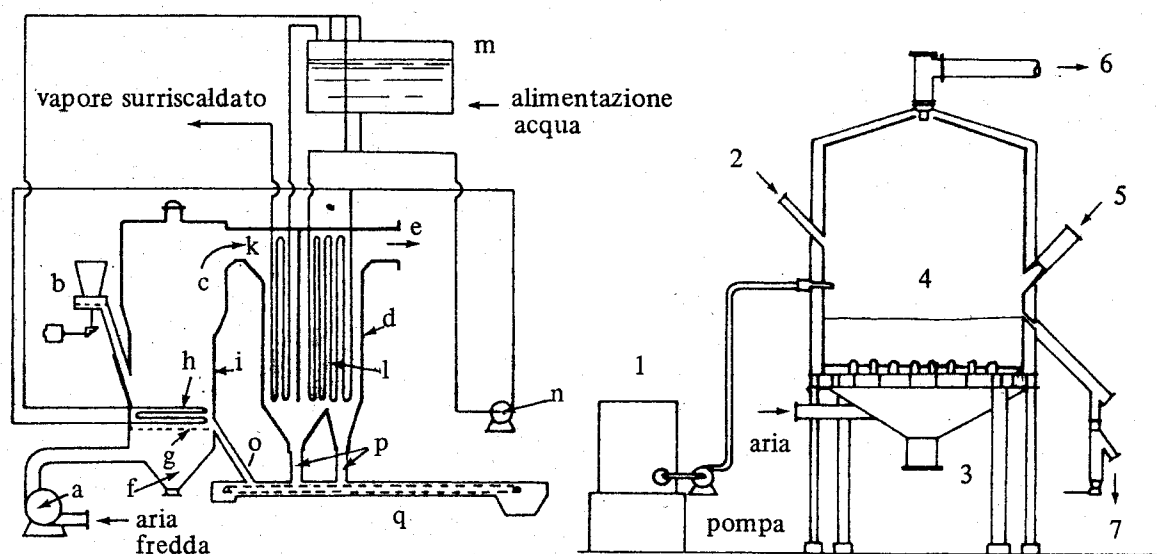


Fig. (39, V) - Forni a letto fluidizzato per l'arrostimento di solfuri fini. A sinistra, forno BASF: a) ventilatore dell'aria di arrostimento; b) serbatoio del minerale fine; c) forno cilindrico a fondo conico; d) caldaia-camera delle polveri; e) uscita dei gas di arrostimento; f) camera del vento; g) griglia in acciaio o in Hastelloy D; h) letto fluidizzato con elementi refrigeranti; i) rivestimento interno refrattario; k) serpentino primario (surriscaldatore); l) serpentino secondario (vaporizzatore); m) serbatoio del vapore; n) pompa di circolazione dell'acqua; o) uscita delle ceneri dal forno; p) ceneri abbattute nella camera-caldaia; q) trasportatore delle ceneri. A destra, forno fluo-solid Dorr-Oliver: 1) spappolatore del minerale; 2) entrata dell'acqua nel forno; 3) griglia in materiale ceramico; 4) letto fluidizzato; 5) riscaldamento supplementare e d'avvio; 6) uscita dei gas; 7) uscita delle ceneri [33].

Le ceneri ottenute nei forni a letto fluido contengono modesti tenori di S residuo e, previ opportuni trattamenti, possono essere utilizzate per scopi metallurgici.

8. Reazioni esotermiche tra gas catalizzate da solidi

A questo gruppo appartengono molte reazioni di interesse industriale.

Per quanto concerne i criteri di condotta, queste reazioni si possono distinguere in due sottogruppi a seconda che siano condotte in modo adiabatico, o meno.

Tra le reazioni del primo sottogruppo si possono ricordare l'ossidazione di NH_3 a NO , che è alla base del processo industriale per la produzione di HNO_3 , la produzione di HCN da NH_3 , CH_4 e aria e la reazione di post combustione che viene effettuata dopo il *reforming* primario con vapore degli idrocarburi leggeri, negli impianti per la produzione di gas di sintesi.

In questi processi il catalizzatore è essenzialmente utilizzato per ragioni di selettività, e le condizioni adiabatiche sono scelte perchè assicurano un massimo di resa nei prodotti desiderati. Inoltre, i reattori adiabatici sono particolarmente semplici perchè non necessitano di dispositivi di scambio termico.

Molto più numerosi dei precedenti sono gli esempi di reazioni esotermiche tra gas, catalizzate, condotte in modo non adiabatico, a temperatura controllata. Tra queste si possono citare le reazioni di ossidazione parziale di idrocarburi, o di altri composti organici, per l'ottenimento di prodotti ossigenati (ad es. ossido di etilene da etilene, acido acrilico da propilene, formaldeide da metanolo, anidride ftalica da naftalina o da *o*-xilene, anidride maleica da benzene, o da *n*-butano, ecc.), le reazioni di ammonossidazione (ad es. acrilonitrile da propilene, ammoniaca e aria), talune reazioni di ossiclorurazione (ad esempio dicloroetano da etilene, acido cloridrico e aria, monoclorobenzene da benzene, acido cloridrico e aria) e di idroclorurazione (ad es. cloruro di vinile da acetilene e acido cloridrico).

Le caratteristiche di queste reazioni, in particolare di quelle di ossidazione, di ammonossidazione e di ossiclorurazione, possono essere così schematizzate:

- la reazione desiderata è molto esotermica e interamente spostata;
- nel sistema reagente possono aver luogo altre reazioni, generalmente più favorite di quelle desiderate (ad es. combustione totale del reagente nel caso delle reazioni di ossidazione);
- per ottenere buone rese e buone selettività e per assicurare stabilità al catalizzatore, la reazione deve essere condotta ad una temperatura controllata e con adeguati tempi di contatto.

Il controllo del tempo di contatto richiede sovente (in particolare nelle reazioni di ossidazione e di ammonossidazione) di limitare le conversioni per passaggio. Ciò può rappresentare una importante limitazione sulla economicità del processo complessivo, in particolare nei casi in cui la separazione e la purificazione dei reagenti non convertiti risulti onerosa (come ad esempio nei processi di ossidazione condotti con aria). Per queste ragioni è particolarmente importante poter disporre di catalizzatori che assicurino selettività elevate, per gradi di conversione elevati.

La necessità di condurre le reazioni qui considerate procedendo ad un adeguato raffreddamento richiede l'impiego di reattori muniti di superficie di scambio sufficientemente ampia e di opportuni mezzi per allontanare il calore di reazione.

In pratica si utilizzano reattori multitubolari, costituiti sovente da alcune migliaia di tubi di diametro sufficientemente piccolo, nei quali è contenuto il catalizzatore, e in qualche caso reattori a letto fluido.

I fluidi utilizzati per asportare il calore di reazione dipendono essenzialmente dalla temperatura di reazione [vedi tab. (1, V)].

In un paragrafo precedente (vedi par. A,3,e) è stato osservato che un buon controllo termico dei reattori multitubolari può presentare notevoli difficoltà, anche nel caso in cui la parete esterna dei tubi contenenti il catalizzatore venga mantenuta ad un valore costante, ad esempio con un fluido all'ebollizione.

Esempio 1: *Ossidazione di NH₃ a NO.*

La materia prima più interessante per preparare NO, dal quale si ottiene poi HNO₃, sembrerebbe essere l'aria. Tuttavia, la reazione $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$ non può vantaggiosamente essere sfruttata su scala industriale, a causa delle sue caratteristiche termodinamiche (vedi vol. I, cap. III). Ne consegue che, di fatto, la materia prima utilizzata per preparare HNO₃ è l'ammoniaca, essendo questa la sostanza contenente azoto meno costosa, dopo l'aria e l'azoto dell'aria.

In pratica l'ammoniaca non può essere ossidata direttamente, su scala industriale, a HNO₃, che è stabile solo a bassa temperatura (ad es. ambiente) e non si conoscono catalizzatori industriali attivi in queste condizioni. Si dovrebbe inoltre asportare una elevata quantità di calore a bassa temperatura. Infatti, la reazione



è esotermica per circa 90.000 cal/mole e, supposto di operare con aria, e assumendo (arbitrariamente) che HNO₃ non si decomponga, il suo ΔT adiabatico sarebbe di circa 1000 °C.

In pratica l'ammoniaca è ossidata dapprima a NO, dal quale si ottiene poi acido nitrico, con la serie seguente di reazioni:



Nel processo si forma anche acido nitroso che si decompone ad acido nitrico e NO:



Le reazioni di ossidazione dell'ammoniaca, che conducono ai diversi ossidi di azoto, sono indicate nella tab. (7, V), con alcune caratteristiche termodinamiche.

Tabella (7, V) - Dati termodinamici di reazioni di ossidazione dell'ammoniaca.

	$\Delta H_{298^\circ\text{K}}^0$ (kcal)	$\Delta G_{1000^\circ\text{K}}^0$ (kcal)
$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	-302,60	-335,36
$4\text{NH}_3 + 4\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{N}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$	-263,60	~ -260
$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	-216,20	-261,23
$4\text{NH}_3 + 7\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	-270,20	-244,19
$4\text{NH}_3 + 8\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{N}_2\text{O}_5 + 6\text{H}_2\text{O}$	-295,40	—

Da questi dati si rileva che le reazioni considerate sono tutte molto esotermiche e che la più favorita (a 800 °C) è quella che porta a N_2 , seguita da quella di ossidazione a NO . Si tenga presente che da N_2O non si può ottenere HNO_3 . Si può anche calcolare che NO_2 (e a maggior ragione N_2O_5 e N_2O_3) è termodinamicamente più stabile di NO solo a temperature sufficientemente basse (ad es. 300 °C).

Si nota che la reazione di ossidazione non può essere portata al proprio equilibrio termodinamico, dato che in questo caso si otterrebbe N_2 , prodotto non desiderato.

Noti i C_p dei reagenti e i ΔH^0 di reazione, si può calcolare che il ΔT adiabatico delle reazioni di ossidazione considerate, condotte con aria, si aggira attorno

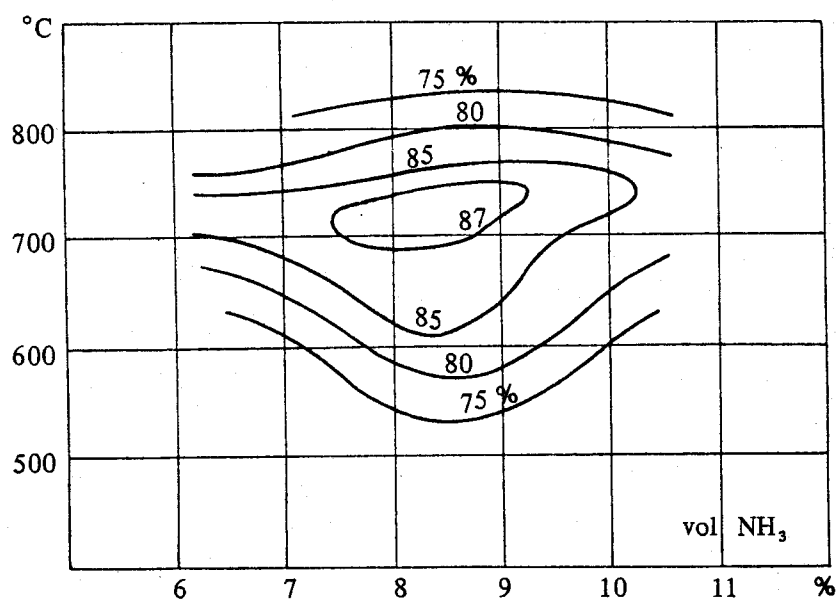


Fig. (40, V) - Curve a conversione costante nell'ossidazione con aria di NH_3 a NO , in funzione della temperatura e della percentuale iniziale di NH_3 [38].

ai 1000 °C. Supposto di operare con un leggero eccesso di aria, questa temperatura scende a 700 ÷ 800 °C. La possibilità di operare alla temperatura adiabatica dipende ovviamente dalla disponibilità di un catalizzatore attivo e selettivo in queste condizioni. Il platino soddisfa a tali requisiti. Poichè in assenza di catalizzatori la reazione di ossidazione porta a H_2 , si deve ritenere che il Pt impedisca la decomposizione di NO. Recentemente sono stati proposti catalizzatori non contenenti Pt, a base di ossidi metallici [37]. Per meglio precisare le condizioni operative, è opportuno considerare alcuni dati sperimentali. Nella fig. (40, V) sono riportati taluni dati ottenuti con un certo tipo di reattore e con una data velocità spaziale. Altri reattori forniscono risultati leggermente diversi.

Da questi dati si osserva che rese elevate in NO possono essere ottenute operando a circa 700 ÷ 800° e con tenori iniziali di 7 ÷ 9% di NH_3 . Negli impianti moderni la resa supera il 97%. Operando con miscele aria- NH_3 con 8 ÷ 11% di NH_3 (in vol.) si è al di fuori dei limiti di esplosività (vedi tab. 8, V).

Tabella (8, V) - *Limiti di esplosività della miscela NH_3 -aria a 1 atm. (% NH_3 in vol.).*

300 °C	13,6 ÷ 31,1
450 °C	12,3 ÷ 34,1

La miscela stechiometrica, sempre operando con aria, contiene 14,3% d. NH_3 e cade entro i limiti di esplosività per temperature superiori a circa 40 °C.

Da quanto sopra si può anche dedurre che l'impiego di ossigeno, anzichè di aria, darebbe luogo ad una temperatura adiabatica di circa 3000 °C, con conseguenti difficoltà per il controllo termico del reattore. Inoltre, l'impiego di O_2 allargherebbe i limiti di esplosività della miscela. Si può rilevare che la presenza di azoto non complica le operazioni successive per la preparazione dell'acido nitrico. (Questa affermazione è valida solo per gli impianti tradizionali che producono acido diluito).

Per quanto riguarda la pressione di esercizio, si possono fare le seguenti considerazioni:

— le caratteristiche termodinamiche e cinetiche della reazione non richiedono che si operi sotto pressione;

— operando sotto pressione si riducono i volumi delle apparecchiature, ma si allargano i limiti di esplosività e si rende più pericolosa la condotta della reazione di ossidazione, data l'elevata temperatura;

— operando sotto pressione si rendono più economiche tutte le operazioni successive all'ossidazione di NH_3 , e la compressione effettuata prima dell'ossidazione (si comprime NH_3 e aria) non richiede l'impiego di macchine di acciai

speciali, necessari per comprimere gas contenenti NO e NO₂ quali quelli che si hanno dopo l'ossidazione.

— all'aumentare della pressione diminuisce la % di ossidi di azoto residui che vengono scaricati all'atmosfera.

In pratica, la pressione di esercizio è stabilita ponderando i vari fattori, in base a bilanci economici e al tenore di ossidi di azoto desiderato nei gas di coda. Si costruiscono oggi impianti operanti a qualche atmosfera di pressione. In alcuni casi la compressione è effettuata dopo la reazione di ossidazione.

Il catalizzatore utilizzato negli impianti tradizionali è sotto forma di rete, poichè non è necessario una elevata superficie catalitica. In pratica, si utilizzano leghe Pt-Rh (contenenti fino a 10% di rodio), che hanno una durata maggiore del Pt puro. I reagenti devono essere depurati in particolare dalle polveri, che darebbero luogo a fenomeni di erosione con conseguente perdita di Pt. Negli impianti industriali si hanno comunque perdite di Pt, per ragioni ancora poco chiare. Infatti, la temperatura di fusione del Pt è notevolmente superiore alla temperatura di esercizio e la sua tensione di vapore, a questa temperatura, non è determinabile. Taluni autori ritengono si formino idruri di platino, più volatili. Questo fenomeno è in gran parte responsabile del comportamento dei bruciatori; con reti nuove si osserva dapprima un aumento graduale della produzione; questa passa poi per un massimo e successivamente l'attività inizia a decrescere. Dopo un certo periodo di esercizio la rete è sostituita. Si ritiene che l'aumento iniziale di attività sia dovuta ad un aumento della superficie della rete, provocato dal suaccennato fenomeno di apparente corrosione.

In questi reattori, dato il valore relativamente basso del peso di catalizzatore (e della sua superficie), il tempo di contatto, valutato nel modo consueto, è molto basso (dell'ordine dei millesimi di secondo).

Si è già osservato (vedi cap. III, par. B.3) che la cinetica della reazione è determinata dai fenomeni di trasporto di materia e di calore, nell'interfaccia gas-superficie del catalizzatore, piuttosto che dai fenomeni chimici.

Esistono diversi tipi di bruciatori per la preparazione di NO da NH₃. Uno di questi, che è stato utilizzato per molti anni in processi operanti a pressione atmosferica, è rappresentato dalla fig. (41, V). L'ammoniaca e l'aria depurate sono alimentate indipendentemente al bruciatore, dove vengono miscelate in un diffusore. Questi gas passano poi su un materiale poroso che li purifica ulteriormente e giungono sulla rete di platino, che è sotto forma di disco disposto orizzontalmente. Generalmente si utilizza un pacchetto di più reti (2 ÷ 4, o più) sovrapposte.

In alcuni casi la rete è disposta verticalmente a forma di cilindro cieco nella parte superiore; i reagenti sono alimentati dal basso, sull'asse del cilindro.

I reattori più moderni, operanti sotto pressione, non sono sostanzialmente molto diversi da quello indicato nella fig. (41, V).

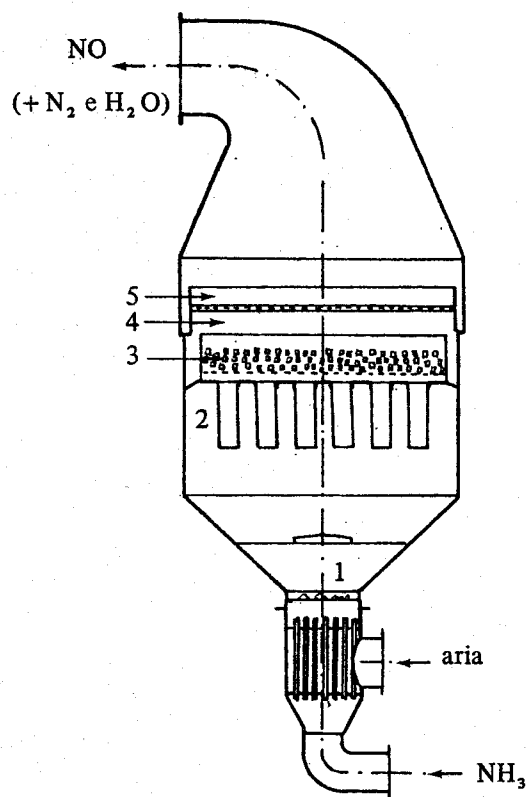


Fig. (41, V) - Bruciatore BAMAG per l'ossidazione di NH_3 a NO [22]: 1) eliche fisse; 2) tubi di ceramica porosa; 3) anelli RASCHIG; 4, 5) reti di Pt-Rh.

Trattandosi di reattori adiabatici, per valori assegnati della pressione, della composizione iniziale dei reagenti e delle portate, la temperatura di reazione è essenzialmente determinata dalla temperatura iniziale dei reagenti. Quest'ultima si può determinare nota la temperatura di esercizio desiderata. Si consideri la fig. (42, V), ove è riportato il calore sviluppato nella reazione (curva $Q(T)$)

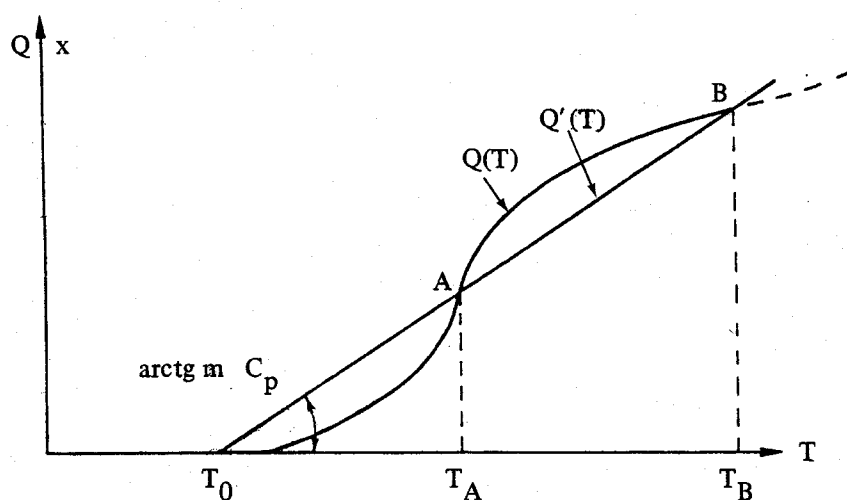


Fig. (42, V) - Determinazione delle condizioni di funzionamento stabile di un bruciatore per l'ossidazione di NH_3 a NO .

— che è proporzionale alla conversione (x) — e la linea di riscaldamento ($Q'(T)$) del gas, in funzione della temperatura. Quest'ultima linea non si scosta molto da una retta, poichè è rappresentata dall'equazione $dQ' = mC_p dT$, e mC_p si può ritenere, in prima approssimazione, costante.

Alle basse temperature la reazione non avviene e il calore sviluppato è nullo. Ad una certa temperatura la reazione inizia e la conversione (e quindi anche il calore prodotto) aumenta poi progressivamente. All'aumentare della temperatura la curva $Q(T)$ tende ad appiattirsi, poichè la resa in NO non subisce più aumenti notevoli. Alle temperature più alte la curva $Q(T)$ tende di nuovo ad aumentare per la decomposizione (esotermica) di NO a N_2 e O_2 .

Supponiamo che tutto il calore prodotto dalla reazione serva a riscaldare i gas (reattore adiabatico) e che la linea $Q'(T)$ intersechi la curva $Q(T)$ nei punti A e B . Si osserva che il punto A corrisponde a una condizione di funzionamento instabile del reattore, mentre nel punto B si ha una condizione di funzionamento stabile. Infatti, un aumento della temperatura oltre B dà luogo a una produzione di calore inferiore a quello necessario per riscaldare i gas, mentre un abbassamento di temperatura sotto B dà luogo a una produzione di calore superiore a quella necessaria per mantenere i gas alla temperatura corrispondente. In ogni caso, il sistema tende a riportarsi al punto B . La temperatura T_0 rappresenta la temperatura dei gas all'ingresso del reattore. Questa temperatura può essere definita fissando il punto B (scelto in modo da avere la massima resa possibile — v. fig. (40, V) — determinata dalla cinetica della reazione e dal tipo di catalizzatore) e tracciando da questo la linea $Q'(T)$.

Esempio 2: Reazione di postcombustione per la preparazione di gas di sintesi (reforming secondario).

I gas provenienti dalla conversione ossidante di idrocarburi, con vapor d'acqua, (v. es. 1 par. B.2) contengono CO, H_2 , CH_4 non reagito (ad es. $8 \div 9\%$) oltre a vapor d'acqua e a piccole percentuali di CO_2 . Questi gas sono generalmente destinati alla sintesi dell'ammoniaca e, come tali, vengono sottoposti ad una reazione detta di post-combustione (o *reforming* secondario).

Questa reazione si effettua con aria, con lo scopo di ridurre il CH_4 a $0,1 \div 0,2\%$ e di introdurre nella miscela l'azoto necessario per la sintesi dell'ammoniaca.

La reazione è condotta in modo adiabatico a $800 \div 1500$ °C, in presenza di catalizzatori al Ni. Le sue caratteristiche termodinamiche sono quelle viste nell'es. 2 del par. B.5 relativo alla combustione del CH_4 .

Uno schema di reattore di post-combustione è riportato nella fig. (43, V).

Esempio 3: Reazioni di ossidazione parziale e di ammonossidazione: ossido di etilene da etilene; formaldeide da metanolo; anidride ftalica da o-xilene o da nafta-

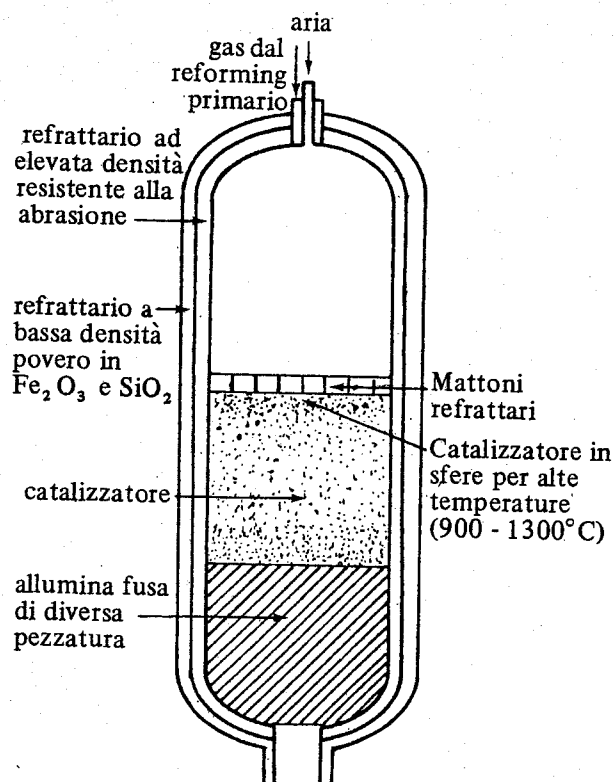


Fig. (43, V) - Reattore adiabatico per le reazioni di post-combustione con aria (*reforming* secondario) per la produzione di gas di sintesi [18].

lina; anidride maleica da benzene; aldeidi e chetoni da alcoli; acrilonitrile da propilene e ammoniaca; acido acrilico da propilene. Sintesi di idrocarburi da CO e H₂.

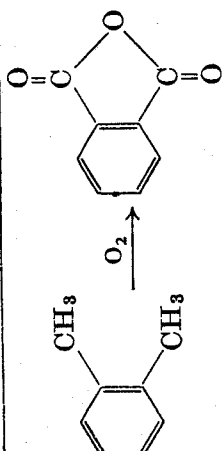
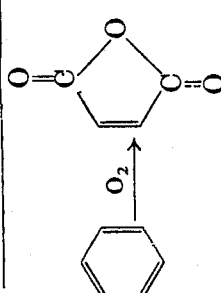
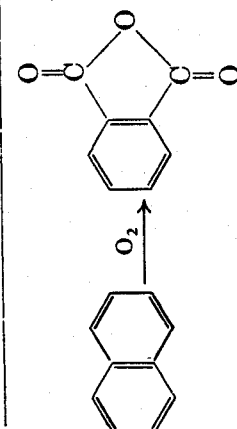
Le reazioni di ossidazione o di ammonossidazione parziale sono generalmente condotte con aria e, nel caso dell'etilene, anche con ossigeno. La percentuale di composto organico da ossidare, nella miscela iniziale, è in generale molto piccola (poche unità %) ed è tale da non dar luogo a miscele esplosive.

Alcune caratteristiche termodinamiche, i tipi di catalizzatori utilizzati, le condizioni operative e le selettività di talune reazioni di ossidazione e di ammonossidazione parziale, di interesse industriale, sono riportate nella tab. (9, V). Nella stessa tabella sono anche indicate le reazioni di combustione totale del reagente.

Si osserva che queste reazioni sono interamente spostate verso destra per temperature anche relativamente elevate; ancora più esotermiche e favorite sono le rispettive reazioni di combustione totale.

Queste reazioni sono condotte, a seconda dei casi, a temperature comprese tra 250 e 500 °C. La pressione di esercizio è generalmente di poco superiore all'atmosferica; nell'ossidazione dell'etilene si raggiungono, in taluni processi, le 10 atmosfere.

Tabella (9, V) - Caratteristiche termodinamiche, catalizzatori utilizzati, condizioni operative e selettività per talune reazioni di ossidazione e ammonossidazione catalizzate in fase eterogenea.

Reazione	ΔH_{25}° kcal/mole	ΔH_{25}° °C comb. tot. idrocarb. kcal/mole	T (°C)	P (atm)	Catalizz. (a)	Selettiv. %
$C_2H_4 \xrightarrow{O_2} \text{CH}_2=\text{CH}_2$	-28	-315	260 ÷ 280	9 ÷ 10	Ag su Al_2O_3	65 ÷ 75
$CH_3OH \xrightarrow{O_2} CH_2O$	-37,4	-161,6	300 ÷ 400	1	Fe_2O_3 — MoO_3	90 ÷ 95
	-312,1	-1091,0	500	1	a. base di V_2O_5 supportato	70 ÷ 80
	-450	-782	400 ÷ 450	1 ÷ 1,5	a. base di V_2O_5 supportato	65 ÷ 73
$C_3H_6 \xrightarrow{NH_3, O_2} CH_2=CHCN$	-69,4	-490,2	350 ÷ 500	1	ossidi di Bi—Mo—P; Sn—Sb; Bi—Fe—P; Te—Ce—Mo	70 ÷ 80
	-450	-1291,8	500	1	a. base di V_2O_5 supportato	70 ÷ 80

(a) Vedi anche tab. (13, II)

Un tipo di reattore multitubolare, per la produzione di ossido di etilene è riportato nella fig. (44, V).

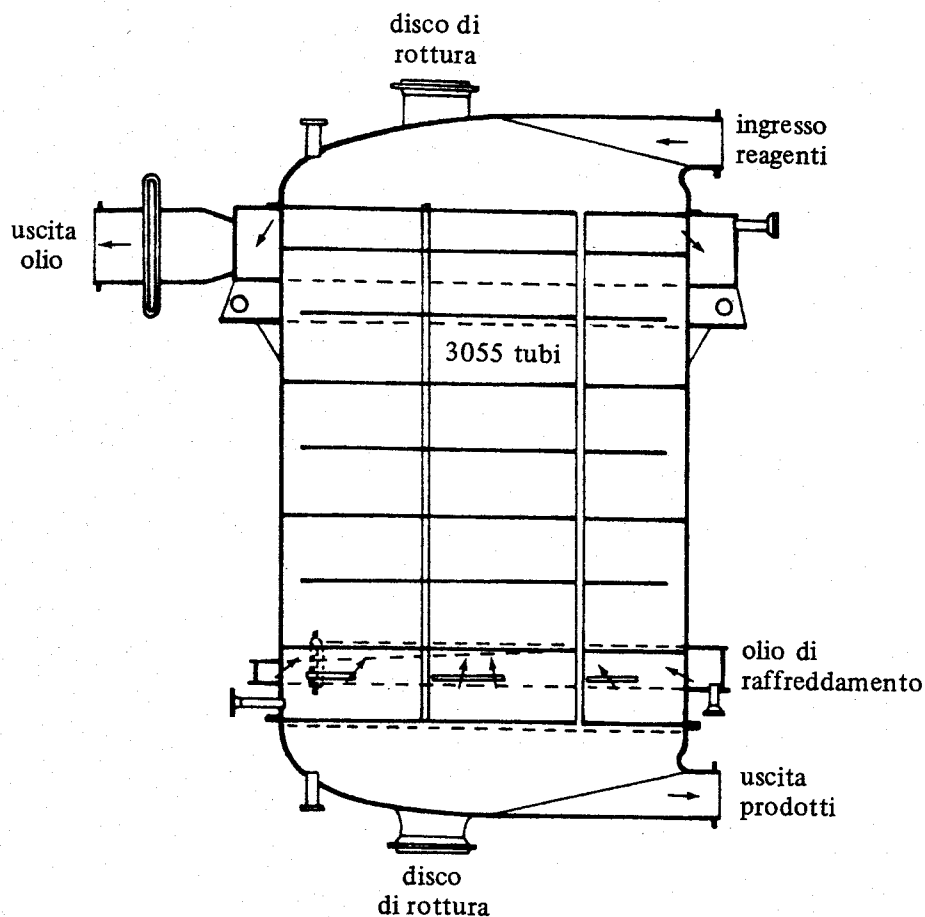


Fig. (44, V) - Reattore multitubolare per l'ossidazione dell'etilene a ossido di etilene, [39].

Reattori simili sono utilizzati per l'ossidazione del metanolo, l'ammonossidazione del propilene e la deidrogenazione ossidativa degli alcoli superiori per la produzione di aldeidi o di chetoni (ad es. acetaldeide da alcool etilico, acetone da alcool isopropilico).

Il fluido utilizzato per il raffreddamento di questi reattori dipende dalla temperatura di esercizio (vedi tab. I, V). I reattori per la produzione di anidride ftalica o di anidride maleica, che operano intorno a $400 \div 450^\circ$, sono raffreddati con sali fusi [v. fig. (45, V)]. In passato sono stati utilizzati, per queste reazioni, reattori orizzontali, raffreddati con sali fusi e, prim'ancora, reattori con tubi a sezione quadrata, raffreddati con mercurio [34]. Per la produzione dell'anidride ftalica sono stati proposti reattori a letto fluido [40]. Reattori di questo tipo sono utilizzati per la produzione di acrilonitrile.

I reattori a letto fluido non hanno trovato applicazione per la produzione di ossido di etilene, a causa sia del costo relativamente elevato del catalizzatore, che in questo caso è a base di argento, sia dei fenomeni di *back-mixing*, che ri-

ducono la selettività del processo globale. Per la produzione di formaldeide da metanolo sono stati proposti reattori a strati adiabatici, a letto fisso, muniti

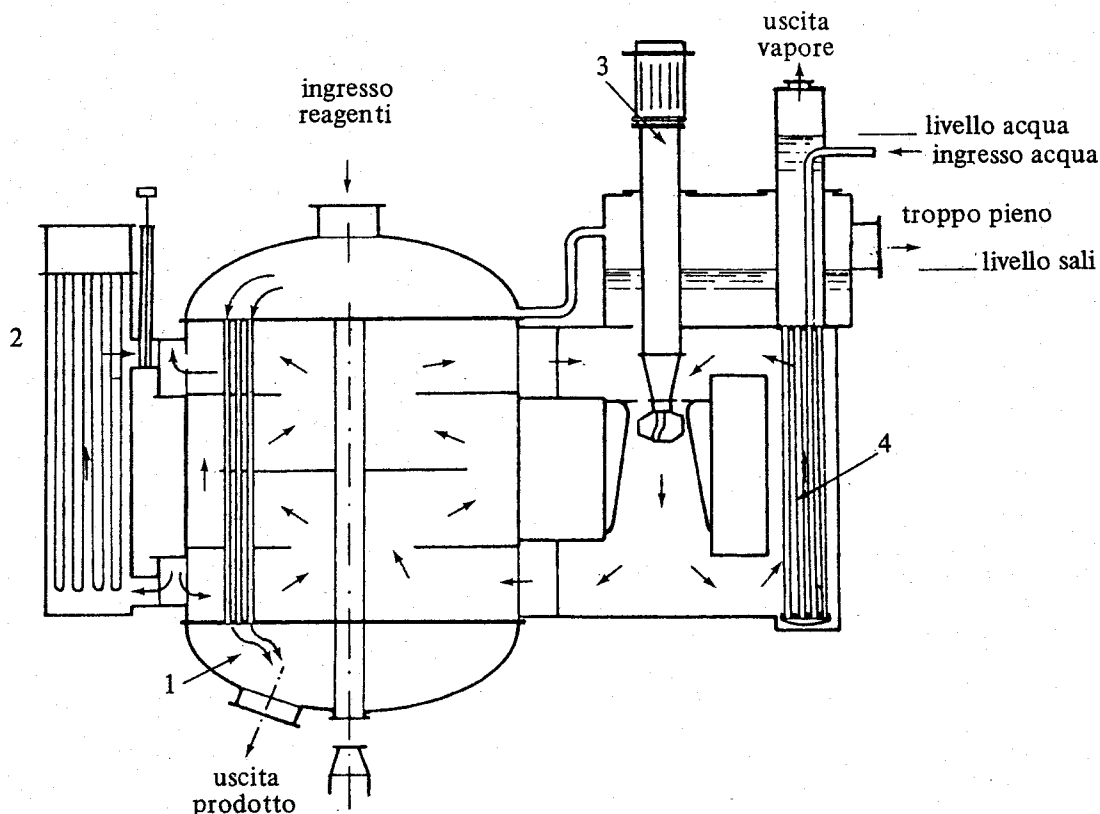


Fig. (45, V) - Reattore per l'ossidazione dell'*o*-xilene ad anidride ftalica raffreddato con sali fusi (FTALITAL). 1) reattore contenente 15522 tubi ($\phi_i = 25$ mm; $\phi_e = 30$ mm; H = 3080 mm; 2) riscaldatore elettrico (per l'avviamento); 3) pompa di circolazione dei sali fusi; 4) refrigerante dei sali fusi.

di raffreddamenti intermedi e con immissione di metanolo su ogni singolo strato, in quantità tale da assicurare, sullo strato stesso, un aumento di temperatura accettabile per la stabilità e la selettività del catalizzatore [41].

Le sintesi che da CO e H₂ portano a metano o ad altri idrocarburi (sintesi FISCHER-TROPSCH) sono molto esotermiche (per la sintesi del metano $\Delta H^\circ \cong \cong -54000$ kcal/mole); inoltre, nel caso della preparazione di idrocarburi superiori al metano devono essere condotte in uno stretto intervallo di temperatura. Queste reazioni vengono condotte in presenza di catalizzatori solidi contenenti Ni e a temperature attorno ai 400 °C nel caso della sintesi del metano e con catalizzatori contenenti Fe o Co e a temperature attorno ai 150 ÷ 200 °C nel caso della sintesi di idrocarburi superiori.

Le diverse soluzioni proposte per assicurare un controllo della temperatura in questi processi possono essere così elencate [41 bis]:

— reattori adiabatici in serie con raffreddamento intermedio e riciclo

dei prodotti di reazione (secchi od umidi, a freddo o a caldo) (*Equilibrium-Limited Reactor*);

— reattore multitubolare con raffreddamento (*Throughwall Cooled Reactor*);

— reattore a letto fluido a circolazione di catalizzatore (utilizzato per la sintesi di idrocarburi superiori al metano);

— reattore adiabatico con addizione di vapore alla carica (*Steam-Moderated Process*);

— reattori adiabatici in serie con elevate velocità spaziali, raffreddamenti intermedi e riciclo dei prodotti di reazione (*Kinetically-Limited Process*);

— reattori a circolazione di catalizzatore sospeso in olio, con raffreddamento interno ed esterno (*Slurry Methanation*).

Esempio 4: *Preparazione di prodotti alogenati: dicloroetano da C₂H₄, HCl e aria; clorobenzene da benzene, HCl e aria; cloruro di vinile da C₂H₂ e HCl; freon da CH₄, HF e Cl₂.*

Le condizioni operative di alcune reazioni di alogenazione di idrocarburi, sono state riportate nella tab. (14, II).

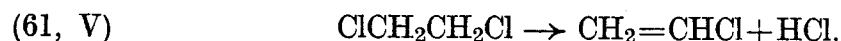
Le reazioni sopra indicate sono molto esotermiche e, nelle condizioni in cui vengono condotte, interamente spostate verso destra.

Le reazioni di ossiclorurazione con HCl e aria sono interessate dalla reazione di ossidazione dell'acido cloridrico:



che è spostata verso destra per temperature inferiori a 500 ÷ 600 °C, ed è catalizzata da sali di rame.

Nella ossiclorurazione dell'etilene, utilizzata nei processi più moderni per la preparazione del cloruro di vinile, si deve inoltre tener presente che, a temperature superiori a 400 ÷ 500°, il dicloroetano può subire la deidrociorurazione termica a cloruro di vinile:



Nella ossiclorurazione del benzene (processo RASCHIG) la temperatura è mantenuta sui 250 °C, anche per limitare la formazione di benzeni di- e policlorurati.

Anche gli altri processi sopra citati sono interessati da reazioni secondarie.

Per la preparazione del cloruro di vinile da acetilene e HCl e del monoclorobenzene, vengono utilizzati reattori multitubolari.

Per la produzione di dicloroetano mediante ossiclorurazione dell'etilene si utilizzano reattori di tipo tubolare a letto fisso, raffreddati mediante circolazione di olio, oppure, per potenzialità elevate, reattori a letto fluido. In un processo per la produzione di freon si opera in letto fluido [42].

9. Reazioni tra gas, mediamente esotermiche e interessate da equilibrio, catalizzate da solidi

Le reazioni mediamente esotermiche, come le sintesi dell'ammoniaca e del metanolo, la conversione del CO, l'ossidazione di SO_2 a SO_3 , l'idratazione delle olefine, sono interessate da equilibrio alle temperature di esercizio. Ne consegue che la condotta di queste reazioni è condizionata da due fattori contrastanti: all'aumentare della temperatura la velocità di reazione aumenta, ma la resa

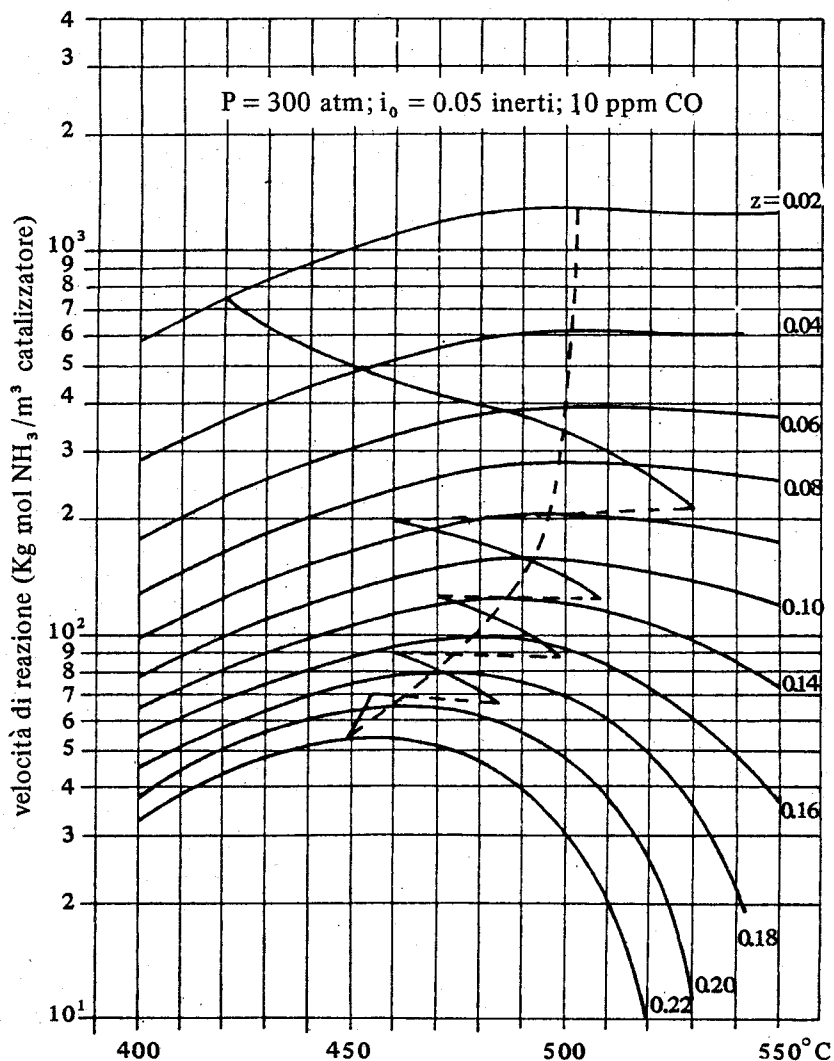


Fig. (46, V) - Diagrammi velocità-temperatura a conversione costante nella sintesi dell'ammoniaca (z = frazione molare di NH_3 nel gas) [43].

all'equilibrio decresce, anche in misura sensibile. In primo luogo, è quindi particolarmente importante poter disporre di catalizzatori attivi alle più basse temperature possibili.

Se le rese all'equilibrio, nelle condizioni di esercizio richieste dal catalizzatore, non sono molto elevate, è necessario procedere ad una separazione dei reagenti non convertiti e sottoporli di nuovo a reazione, previo riciclo.

Particolarmente utili per lo studio delle reazioni qui considerate sono i diagrammi velocità-temperatura (vedi cap. I, par. 13), che consentono di determinare il *profilo termico ottimale* lungo il reattore (vedi fig. 46, V). In ogni punto di questo profilo si ha infatti la massima velocità di reazione, in corrispondenza di una data resa e di una data temperatura.

In taluni casi, come ad esempio nella sintesi del metanolo, la condotta della reazione è condizionata oltrechè dai fattori cinetici e termodinamici sopra considerati, anche dalla presenza di reazioni secondarie, che impongono di non superare certi livelli di temperatura. In tutti i casi, inoltre, la temperatura deve essere controllata, anche per assicurare una vita sufficientemente lunga al catalizzatore.

Da quanto sopra si deduce che le reazioni mediamente esotermiche interessate da equilibrio devono essere condotte — salvo particolari limitazioni ed eccezioni che verranno precisate negli esempi — con andamento decrescente della temperatura lungo il letto catalitico.

I reattori più idonei alla condotta di queste reazioni non sono quindi — a priori — di tipo isoterma (ad esempio a letto fluido), ma sono progettati in modo da assicurare un adeguato raffreddamento dei reattivi, man mano che la reazione procede.

I tipi di reattori utilizzati dipendono essenzialmente dalla pressione di esercizio, che impone certe limitazioni costruttive.

Esempio 1: Processi con riciclo condotti ad alta pressione: sintesi dell'ammoniaca e del metanolo.

Le caratteristiche termodinamiche e le condizioni operative delle reazioni di sintesi dell'ammoniaca e del metanolo sono riportate nella tab. (10, V). I catalizzatori utilizzati nella sintesi dell'ammoniaca (a base di Fe) richiedono temperature di esercizio superiori a circa 400 °C. Non essendovi possibilità di reazioni secondarie, il limite superiore della temperatura è condizionato dalla stabilità del catalizzatore e dalla resistenza dei materiali. In generale, non si superano i 600 °C. In queste condizioni, per ottenere conversioni per passaggio di almeno qualche unità %, è necessario operare sotto pressione (vedi vol. I, cap. III). Purtuttavia, anche operando ad alcune centinaia di atmosfere, la resa all'equilibrio non è quantitativa e, allo scopo di ottenere rese complessive elevate in NH_3 rispetto a H_2 e N_2 , sarà necessario riciclare i gas al reattore, dopo aver separato NH_3 [vedi fig. (47, V)].

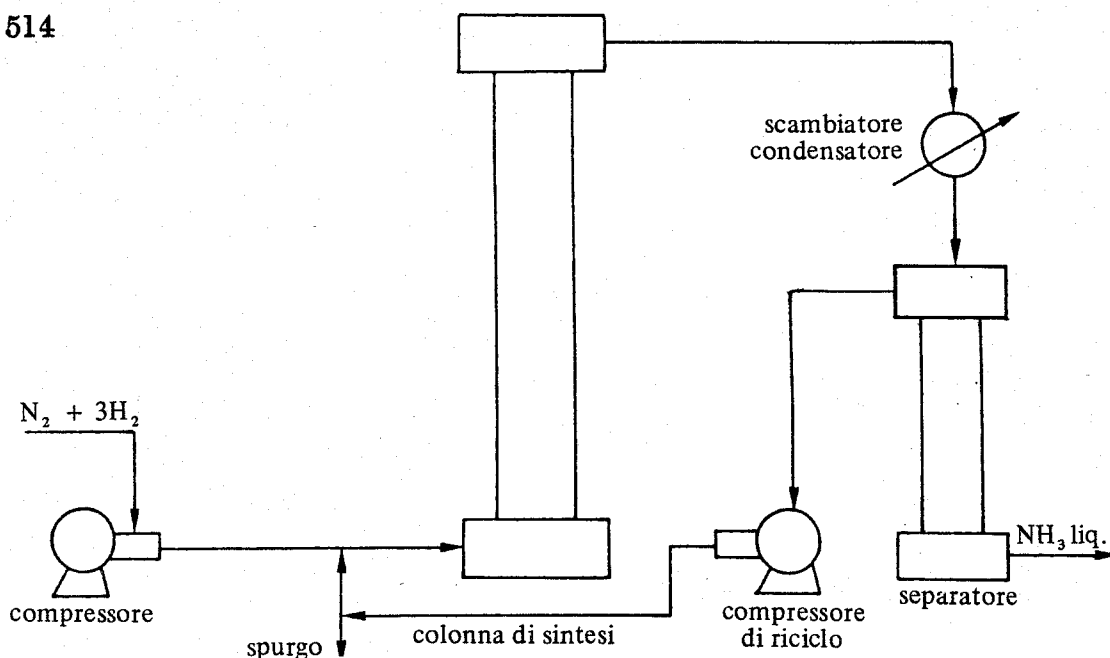
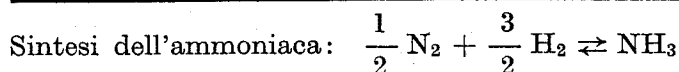
Fig. (47, V) - Ciclo di sintesi in un processo con riciclo (sintesi NH₃).

Tabella (10, V) - Condizioni operative per le sintesi industriali dell'ammoniaca e del metanolo.

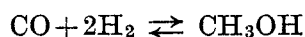


$\Delta H_{400^\circ\text{C}}^0 = -12550 \text{ cal/mole NH}_3$; $\Delta G^0 = -12972 + 27,85 T \text{ (}^\circ\text{K)} \text{ cal/mole per } T \text{ tra } 600 \text{ e } 1500 \text{ }^\circ\text{K}$

Processo	T ($^\circ\text{C}$)	P (atm)	% NH ₃ in uscita	Velocità spaziale (h^{-1})
A media				
pressione (a)	360 ÷ 550	200 ÷ 350	16 ÷ 22	15.000 ÷ 35.000
Claude	450 ÷ 650	350 ÷ 1000	18 ÷ 25	20.000 ÷ 45.000
Casale	400 ÷ 550	200 ÷ 800	18 ÷ 23	15.000 ÷ 35.000

(a) Fauser-Montedison, Topsoe, Haber-Bosch, Kellogg, ICI, NEC, ecc...

Sintesi del metanolo (processi ad alta pressione):



$\Delta H_{400^\circ\text{C}}^0 = -24500 \text{ cal/mole}$; $\Delta G^0 = -22858 + 56,02 T \text{ (}^\circ\text{K)} \text{ cal/mole per } T \text{ tra } 300 \text{ e } 600 \text{ }^\circ\text{K}$

pressione	250 ÷ 450 atm
T_{max}	410 ÷ 420 $^\circ\text{C}$
T_{min}	320 ÷ 370 $^\circ\text{C}$
composizione del gas entrante nel reattore	CO : 8 ÷ 15% H ₂ : 60 ÷ 80% inerti (CH ₄ +Ar) e CO ₂ : 8 ÷ 30%
conversione per passaggio del CO entrante	15 ÷ 30%
velocità spaziale	5000 ÷ 15000 Nm ³ /m ³ catalizzatore

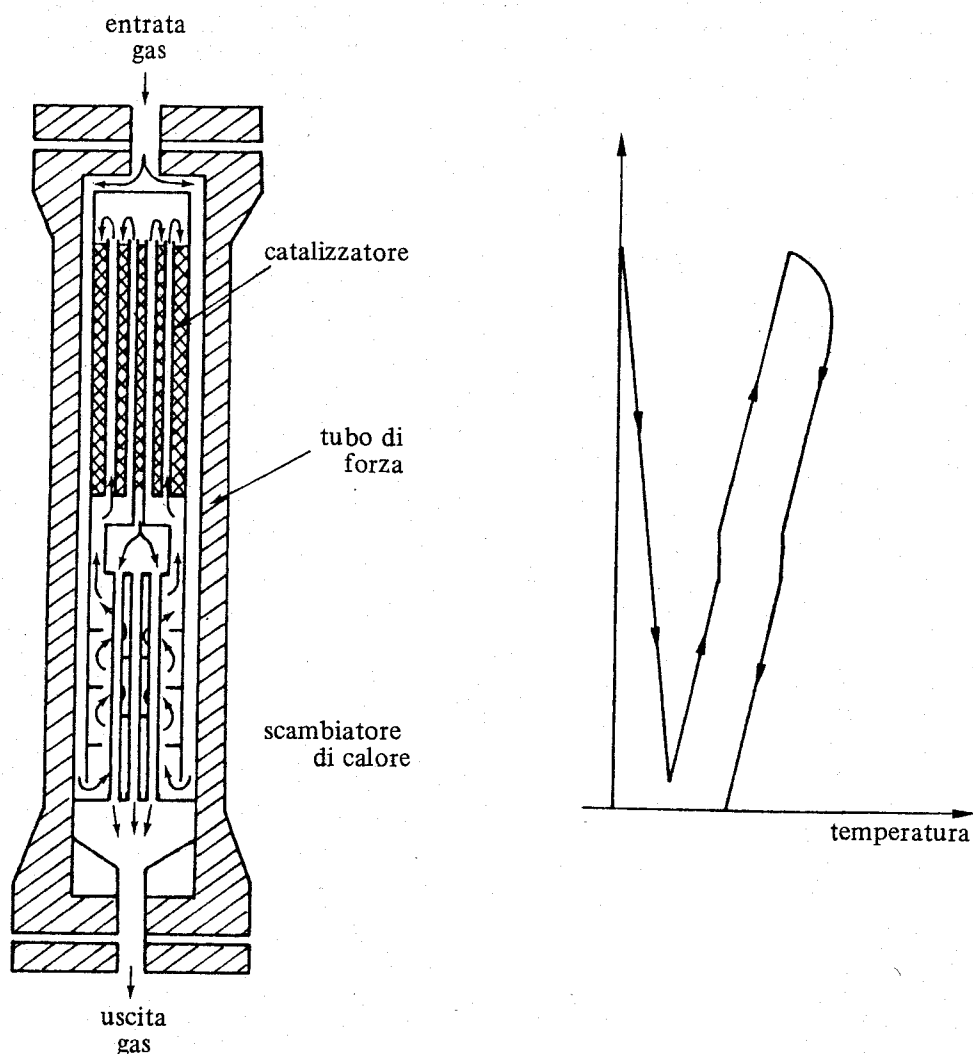


Fig. (48, V) - Schema indicativo di reattore «tubi in letto» e profili termici del gas.

La soluzione più semplice per ottenere un raffreddamento progressivo del letto catalitico, onde avvicinarsi al profilo termico ottimale (v. fig. 46, V), è indicata nella fig. (48, V); in questo caso i gas freddi entrano dall'alto, lambiscono la parete interna del reattore, entrano nello scambiatore inferiore, dove si preriscaldano, passano nei tubi immersi nella massa catalitica e, all'uscita dei tubi, entrano direttamente sulla massa catalitica. All'uscita del letto catalitico i gas passano nello scambiatore dove preriscaldano i reagenti, e infine escono. In basso è prevista una entrata secondaria di gas, dalla quale può essere introdotto gas freddo, per meglio controllare la temperatura. Il profilo di temperatura sul letto catalitico presenta un massimo nella zona iniziale del catalizzatore, ove la velocità di reazione è più elevata, e un decremento progressivo verso la parte finale, ove la temperatura dei gas che raffreddano la massa catalitica è relativamente bassa. Questa soluzione presenta l'inconveniente che nella parte iniziale del letto catalitico il ΔT tra gas reagenti e gas raffreddati è relativamente piccolo, mentre

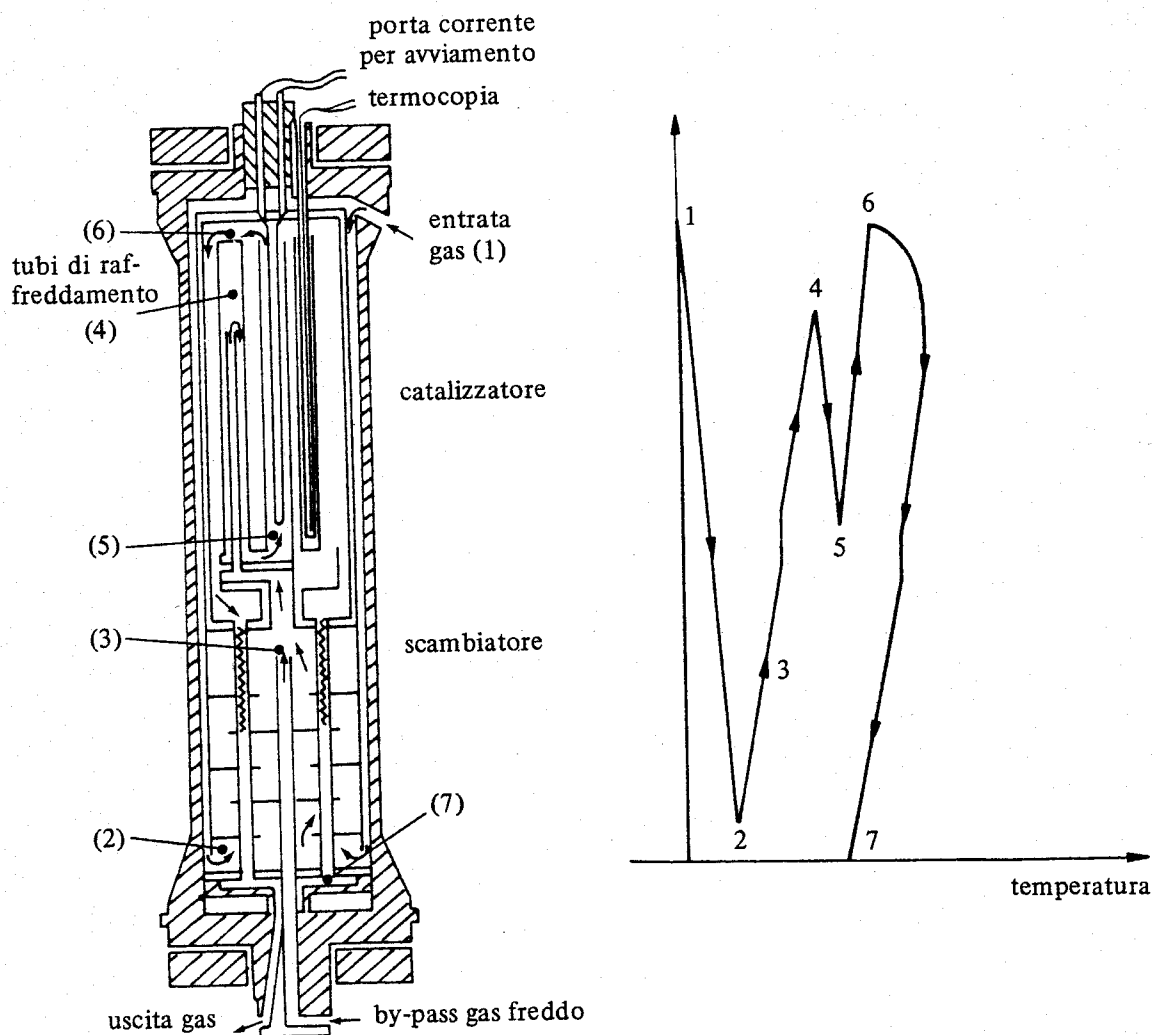


Fig. (49, V) - Schema indicativo di reattore con tubi a campana e profili termici dei gas.

in questa zona, ove la velocità di reazione è massima e quindi la quantità di calore da asportare è maggiore, il ΔT dovrebbe essere elevato.

Una soluzione migliore della precedente, anche se più complessa sul piano tecnologico, è quella indicata dalla fig. (49, V) relativa ad un reattore con tubi a campana: in questo caso, il ΔT all'entrata del letto catalitico è diverso da zero. I gas entrano dall'alto, lambiscono la parete, passano nello scambiatore, indi nei tubi a campana. Dal catalizzatore, attraverso un collettore, i gas passano nello scambiatore ed escono. Anche in questo caso vi è possibilità di introdurre gas freddi dal basso.

Questi reattori non consentono in generale di ottenere profili termici prossimi al profilo ottimale, per l'intera lunghezza del letto catalitico.

Una soluzione più recente delle precedenti è stata realizzata nei reattori FAUSER-MONTEDISON, che sono costituiti da una successione di strati adiabatici, con raffreddamento intermedio [v. fig. (50, V)] assicurato da acqua circolante

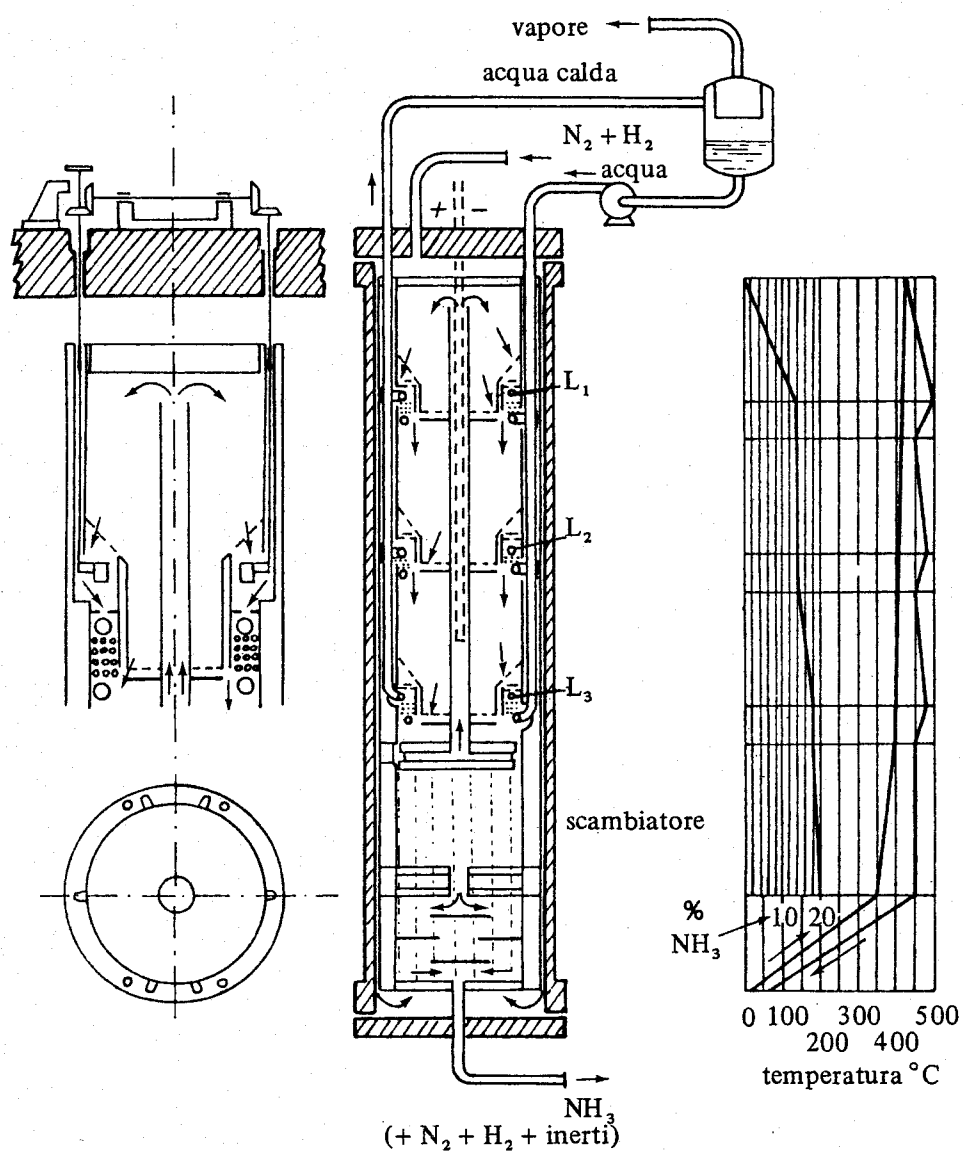


Fig. (50, V) - Schema di un reattore FAUSER a strati adiabatici con raffreddamenti intermedi e produzione di vapore; profili termici e % NH_3 nei gas. La termoregolazione e la produzione di vapore sono controllate regolando il flusso dei gas da raffreddare mediante le aperture L_1 , L_2 e L_3 [44].

in serpentine posti tra uno strato e l'altro. Si realizza così anche un recupero termico, con conseguente produzione di vapore. I reattori a strati adiabatici consentono di ottenere profili termici sufficientemente vicini al profilo ottimale, per tutta la lunghezza del letto catalitico. La realizzazione pratica di questo tipo di reattore ha presentato delle difficoltà costruttive e di condotta non indifferenti.

In altri casi il raffreddamento della miscela di reazione è ottenuto iniettando gas freschi in diversi punti del letto catalitico.

Nei processi moderni la velocità spaziale è di $15000 \div 35000 \text{ Nm}^3/\text{h m}^3$ e, per pressioni di esercizio di $200 \div 300 \text{ atm}$, il tenore di NH_3 nei gas che escono dal reattore è di $17 \div 23\%$.

Le considerazioni fin qui riportate si riferiscono a reattori che operano a pressioni non molto elevate (fino a circa $300 \div 400$ atm) per i quali si impone una ottimizzazione dell'impiego del catalizzatore. Negli impianti che operano a pressioni di $800 \div 1000$ atm (impianti CASALE e CLAUDE) questa necessità non è così impellente, a causa della maggior velocità di reazione. Inoltre, data la elevata quantità di calore che si libera per unità di volume, il controllo termico è più difficoltoso per cui i reattori sono di concezione più semplice per quanto concerne i dispositivi di scambio termico.

Negli impianti ad alta potenzialità ($800 \div 1500$ t/g), allo scopo di ridurre le perdite di carico, vengono anche utilizzati reattori a flusso radiale. Gli schemi di due di questi reattori ed i relativi profili conversione-temperatura sono riportati nelle figg. (51, V) e (52, V). Nel primo il raffreddamento dei gas tra un letto catalitico e l'altro è ottenuto mediante iniezione di gas più freddo e nell'altro mediante scambio termico effettuato nello scambiatore posto nella parte superiore del reattore.

Per potenzialità più elevate (3000 t/g) è stato proposto l'impiego di reattori orizzontali a flusso radiale [46].

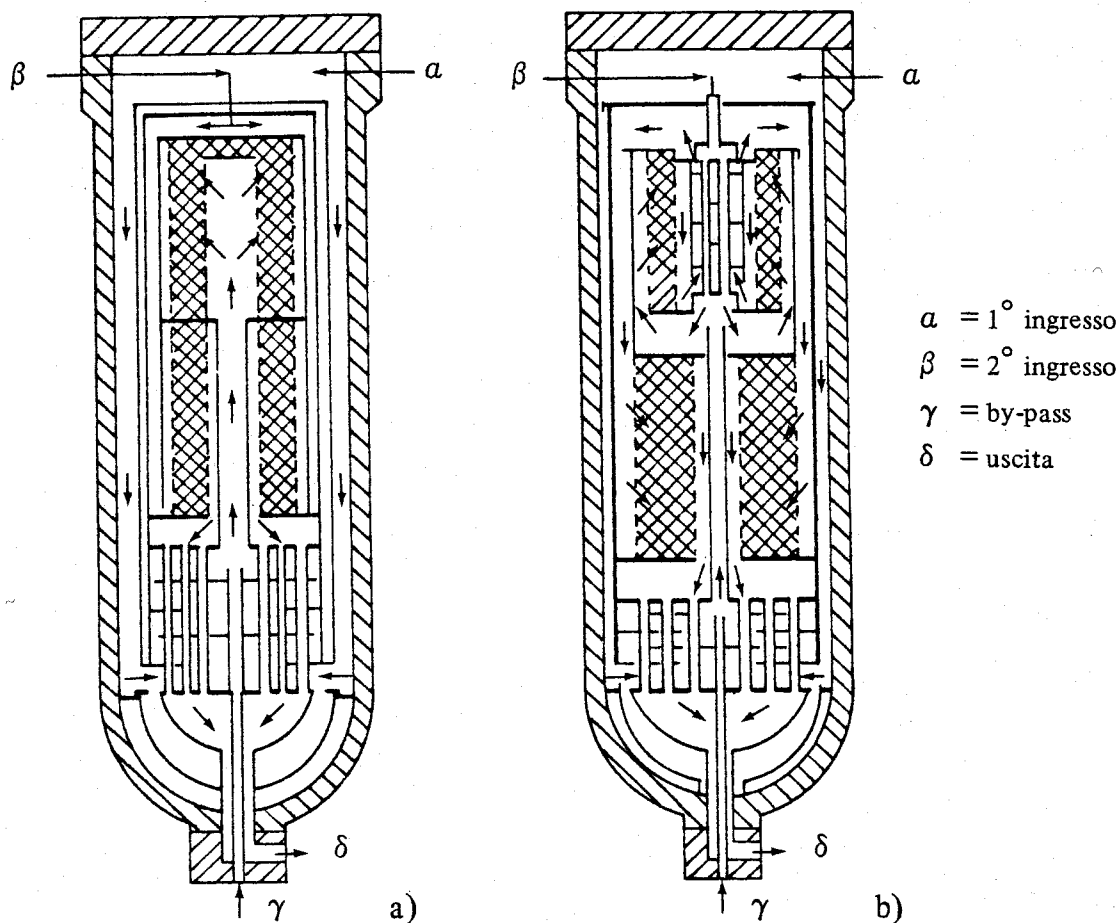


Fig. (51, V) - Schema indicativo di reattori TOPSOE per la sintesi di NH_3 [45].

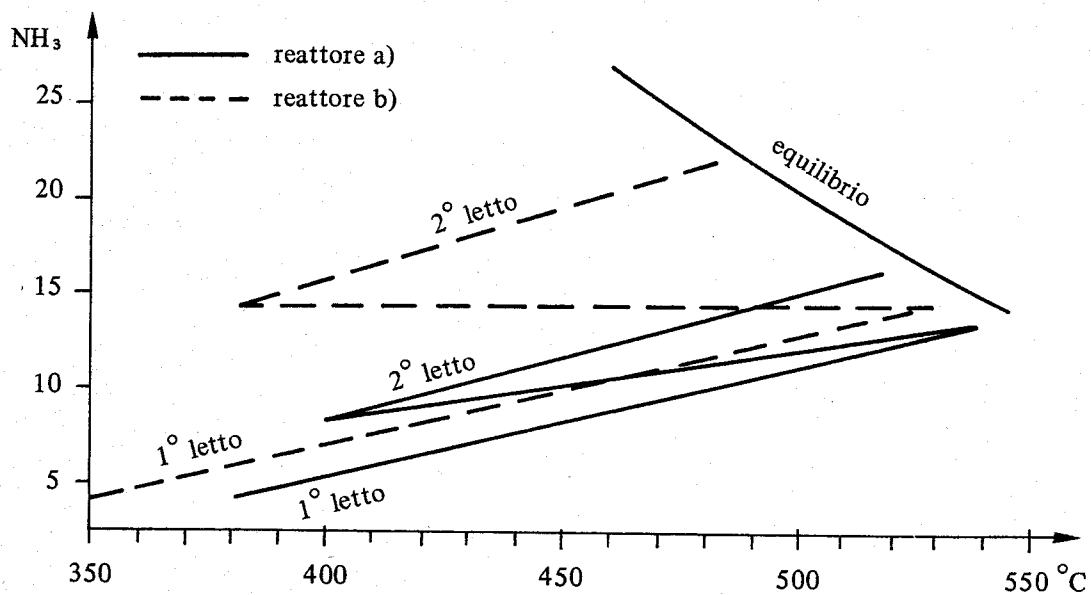


Fig. (52, V) - Profili concentrazione-temperatura in reattori TORSOE [45].

In questi diversi reattori il catalizzatore è generalmente contenuto in cesti porta catalizzatore, a loro volta contenuti in un tubo di forza costruito in modo tale da resistere alla pressione di esercizio [47, 48]. Questi tubi sono generalmente di acciaio al carbonio. In diversi casi il tubo di forza è costruito con una lamiera avvolta su un'anima cilindrica [v. fig. (53, V)]. Va tenuto presente che, nelle condizioni di esercizio, l'idrogeno, per la sua azione decarburante, attacca l'acciaio al carbonio. Le parti interne dei tubi di forza sono quindi protette con un lamierino di acciaio inossidabile, di qualche mm di spessore; si utilizzano acciai ferritici al Cr-Mo o acciai austenitici al Ni-Cr, senza cementite. Negli acciai ferritici al Cr-Mo, il cromo forma un carburo doppio con il Fe, inattaccabile dall'idrogeno, e il molibdeno migliora le caratteristiche meccaniche a caldo. Gli acciai austenitici al Ni-Cr non sono attaccati dall'idrogeno perchè non contengono cementite, il C in essi contenuto essendo in soluzione solida nel ferro.

Per assicurare una buona resistenza meccanica al tubo di forza, si devono evitare temperature troppo elevate e si deve contenere il valore del ΔT che si stabilisce nello spessore della parete del tubo. Per questa ragione, in diversi casi, almeno una parte del gas fresco viene alimentato nel reattore in modo da lambire la parete interna del tubo di forza, prima di entrare sul catalizzatore. La parete interna è sovente protetta anche da uno strato di refrattario. Un dettaglio costruttivo è riportato nella fig. (53, V).

Nei diversi tipi di reattori sono inoltre contenuti un dispositivo di riscaldamento elettrico per l'avviamento e uno scambiatore di calore per preriscaldare i gas freddi entranti, ad opera dei gas caldi uscenti. In alcuni casi questo scambiatore è contenuto in un tubo di forza diverso da quello di sintesi.

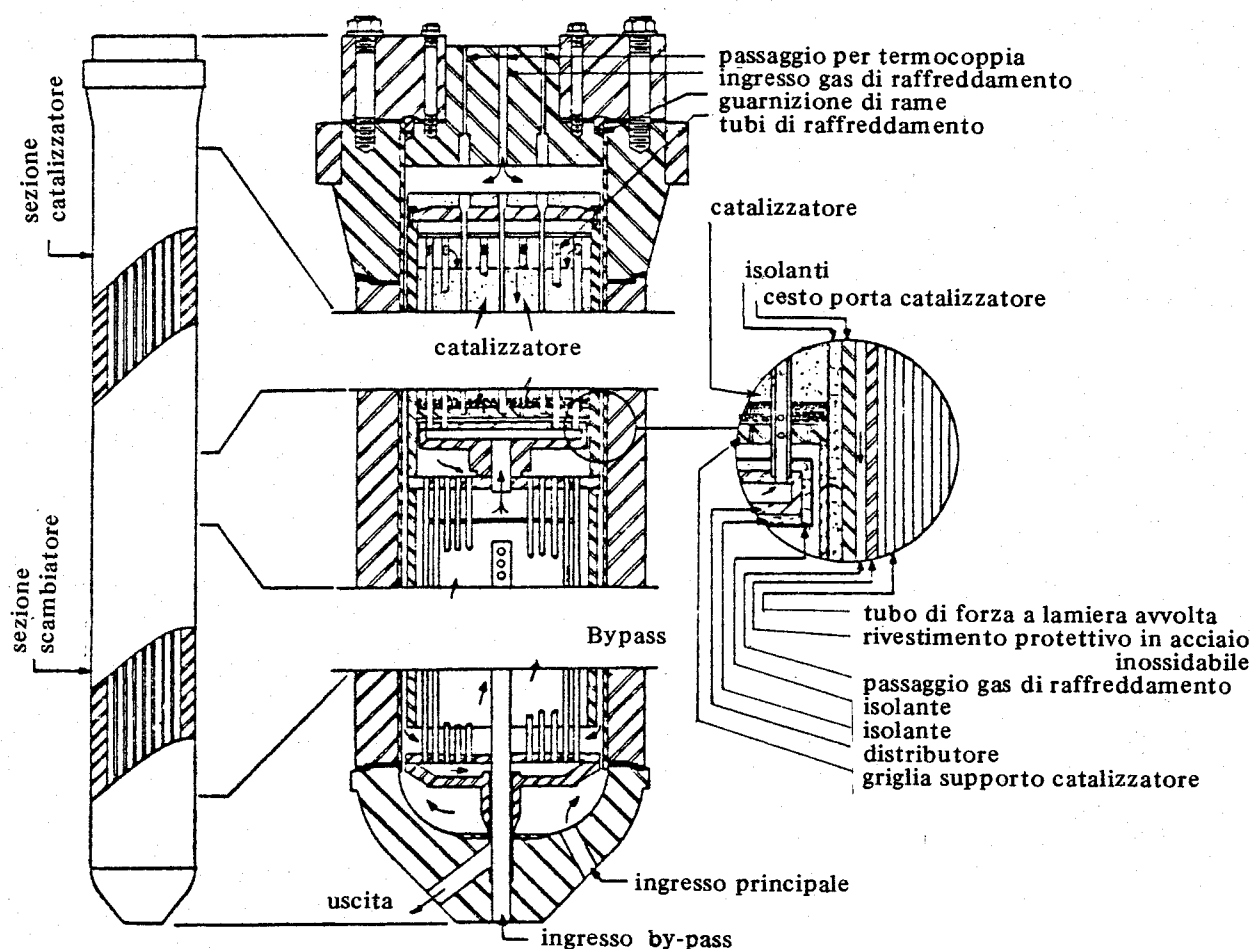


Fig. (53, V) - Dettaglio costruttivo di un reattore per la sintesi di NH_3 [49].

Negli impianti attuali il calore di reazione è recuperato per produrre vapore, in scambiatori ad acqua posti, a seconda dei casi, all'interno o all'esterno della colonna di sintesi.

I processi industriali applicati per sintetizzare il metanolo da CO e H_2 si possono dividere in due gruppi, a seconda della pressione di esercizio. Nei processi più tradizionali vengono utilizzati catalizzatori a base di $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$, che sono attivi a temperature superiori a 350°C , e che richiedono pressioni di esercizio di $200 \div 400$ atm. In un tipo di processo più moderno si utilizzano catalizzatori a base di ossidi di Zn-Cu-Cr , attivi a temperature di circa 300°C , che possono pertanto essere impiegati a pressioni inferiori alle precedenti (c.a. 50 atm) [50, 51].

Le condizioni operative relative al primo tipo di processo sono molto simili a quelle viste per gli impianti di sintesi dell'ammoniaca a media pressione. In ogni caso, i criteri seguiti per la scelta del tipo di reattore e per la conduzione della reazione, sono praticamente quelli visti per la sintesi dell'ammoniaca. La differenza essenziale tra le due sintesi, per quanto concerne questi fattori, risiede nel fatto che la sintesi del metanolo è interessata da reazioni secondarie, quali la

formazione di metano e di alcoli superiori da CO e H₂, di etere dimetilico, di chetoni e di acidi. Particolarmente vincolante è la reazione di metanazione, che è termodinamicamente più favorita della reazione principale, da cui la necessità di utilizzare catalizzatori molto selettivi. Il metano costituisce inoltre un gas inerte che tende ad accumularsi nel ciclo di sintesi, riducendo la pressione utile di esercizio. Infine, la reazione che porta a metano è assai più esotermica della reazione principale ed il suo verificarsi dà luogo ad incrementi di temperatura che, oltre a deteriorare il catalizzatore, esaltano l'entità di processi non desiderati, a causa del conseguente aumento di velocità delle reazioni secondarie.

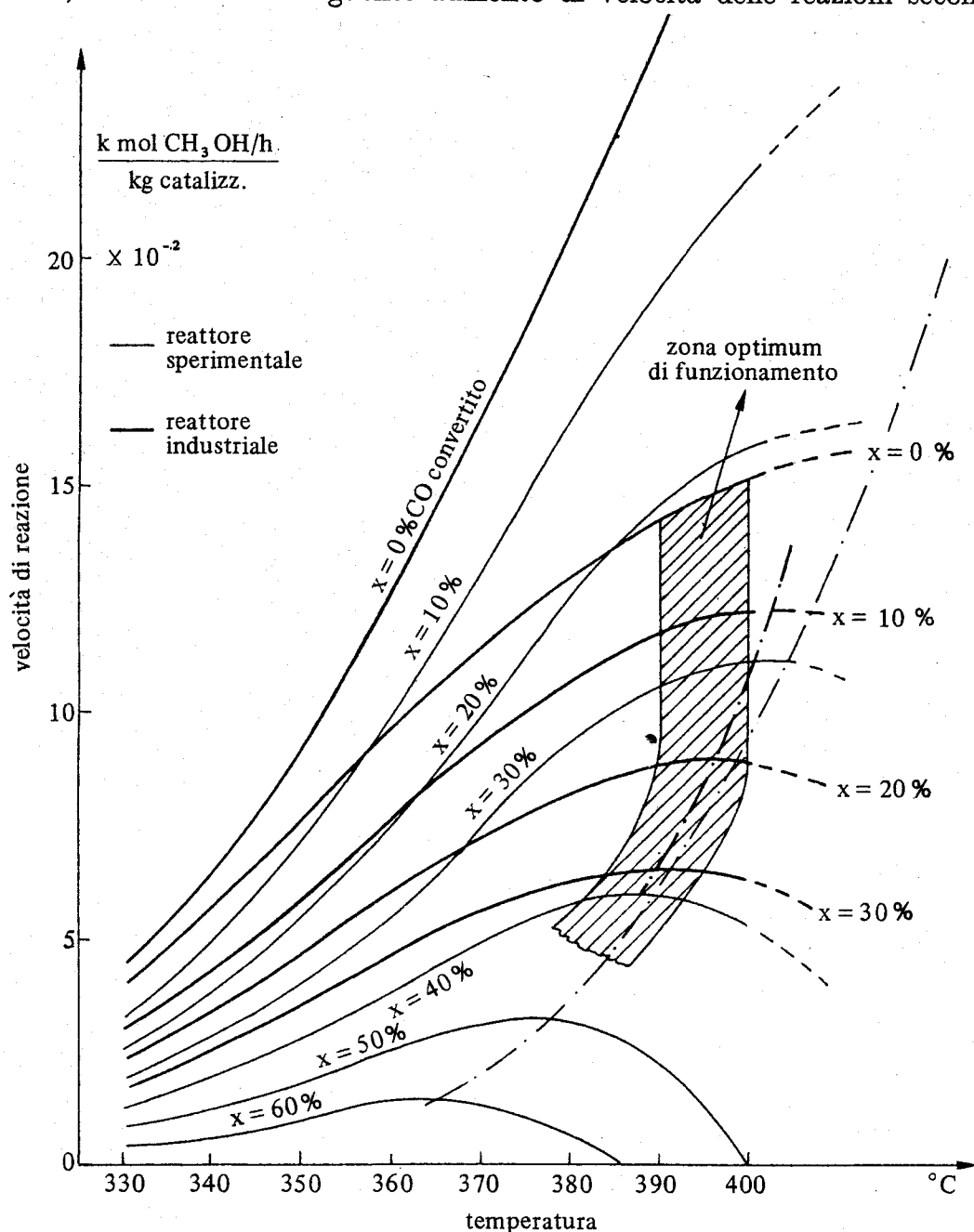


Fig. (54, V) - Diagramma velocità-temperatura per diverse conversioni e condizioni ottimali di funzionamento di reattori per la sintesi del metanolo con catalizzatori ZnO—Cr₂O₃ (P = 280 atm; composizione del gas di alimentazione: 12% CO; 80% H₂; 8% inerti) [52].

In pratica, per contenere l'entità delle reazioni secondarie entro valori tollerabili, è necessario non superare un certo limite di temperatura che, per i catalizzatori a base di $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$, è di circa $420\text{ }^\circ\text{C}$. Ciò impone un accurato controllo termico nella parte iniziale del letto catalitico [v. fig. (54, V)]. Si deve ancora osservare che, a differenza di quanto si verifica per la sintesi dell'ammoniaca, la miscela di reazione che entra sul letto catalitico nei reattori per la sintesi del metanolo non è stechiometrica, ma contiene solo $10\div 12\%$ di CO. È stato infatti constatato che in queste condizioni si ottiene un miglior controllo della temperatura, pur avendo rese soddisfacenti. Tale composizione è ottenuta alimentando l'impianto con una miscela pressochè stechiometrica e agendo sul riciclo.

I reattori utilizzati negli impianti di sintesi del metanolo sono praticamente identici a quelli visti per la sintesi dell'ammoniaca, che operano a pressioni di $200\div 300\text{ atm}$; anche in questo caso vengono utilizzati reattori FAUSER a strati adiabatici con raffreddamenti intermedi.

Esempio 2: Processi senza riciclo condotti a bassa o media pressione: ossidazione di SO_2 a SO_3 e conversione del CO.

I catalizzatori utilizzati per l'ossidazione di SO_2 a SO_3 (a base di V_2O_5) e quelli a base di ossidi di Cr-Fe utilizzati per la reazione di conversione del CO, presentano un'attività soddisfacente per temperature superiori a $400\text{ }^\circ\text{C}$. La reazione di conversione è oggi realizzata con catalizzatori contenenti ossidi di Cu, che sono attivi anche a temperature di $200\text{ }^\circ\text{C}$. Queste temperature sono sensibilmente inferiori a quelle alle quali si annullano i ΔG° delle rispettive reazioni; ne consegue che le rese per passaggio ottenibili nei processi considerati in questo paragrafo possono essere notevolmente superiori a quelle viste per le sintesi del

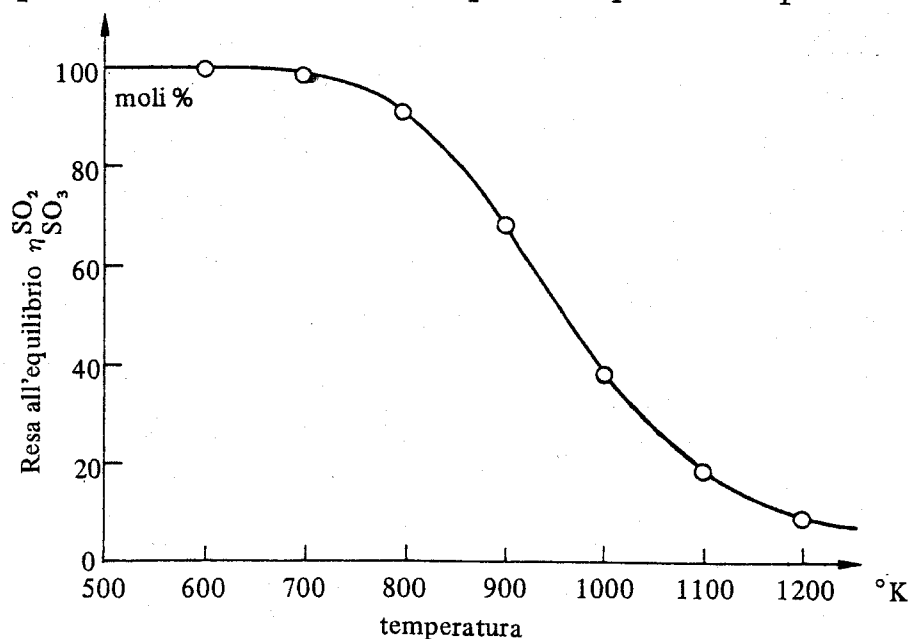


Fig. (55, V) - Rese all'equilibrio nella reazione di ossidazione di SO_2 a SO_3 in funzione della temperatura (conc. iniziale: 8% SO_2 in aria; $P = 1\text{ atm}$) [36].

metanolo e dell'ammoniaca. Per la stessa ragione, la reazione di ossidazione di SO_2 , anche se avviene con diminuzione di volume, non richiede l'impiego di alte pressioni.

Le rese all'equilibrio ottenibili nelle reazioni qui considerate, in condizioni di interesse industriale, sono riportate nelle figg. (55 e 56, V). La reazione di conversione viene condotta con rapporti $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ superiori allo stechiometrico — generalmente intorno a 3 — allo scopo di aumentare la resa rispetto al CO.

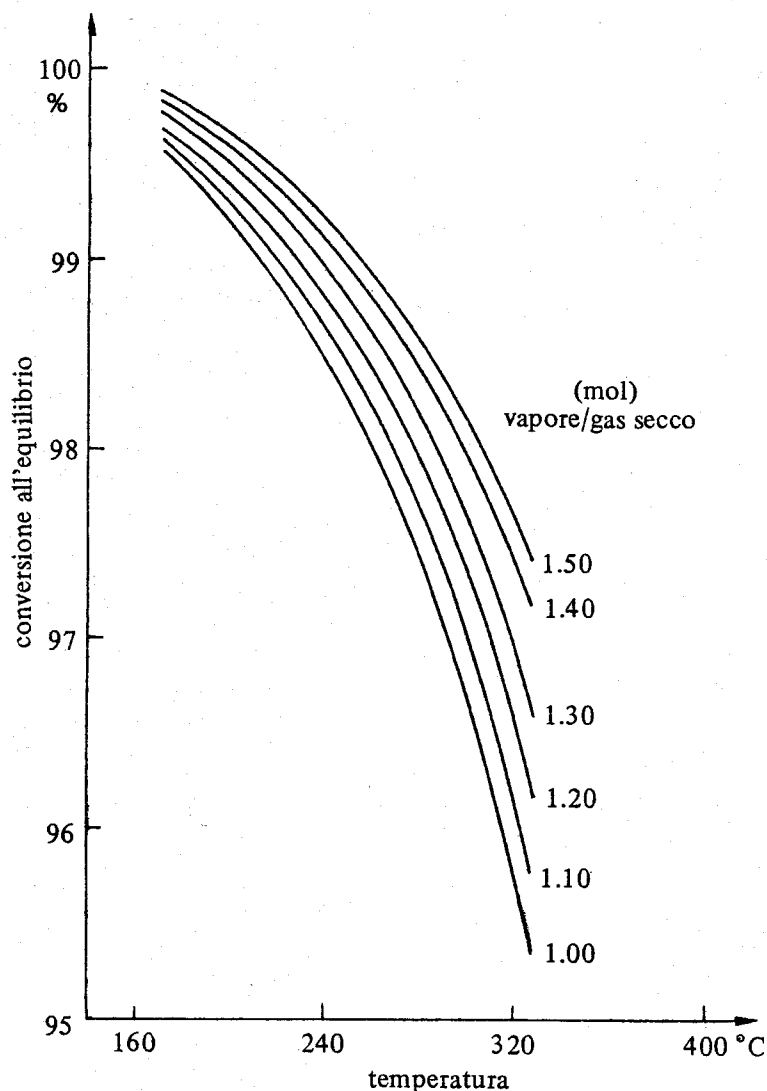


Fig. (56, V) - Rese all'equilibrio nella reazione di conversione del CO, per diversi valori del rapporto vapore/gas secco. Alimentazione CO: 30% mol; H_2 : 70% mol.

In pratica, attraverso un adeguato controllo del profilo termico lungo il reattore, queste reazioni possono essere condotte con rese per passaggio quasi quantitative, e non necessitano perciò di riciclo. Ciò consente in particolare di condurre l'ossidazione di SO_2 con aria — in presenza cioè di un inerte — anziché con O_2 . Si tenga presente che in questo caso la presenza di N_2 non ostacola il successivo assorbimento di SO_3 per la formazione di H_2SO_4 .

L'ossidazione di SO_2 non è interessata da reazioni secondarie e, in pratica, nelle condizioni in cui viene condotta, non lo è neppure la reazione di conversione.

I reattori utilizzati per condurre questa reazione sono del tipo a strati adiabatici con raffreddamento intermedio, che può essere ottenuto in diversi modi. Uno di questi reattori è indicato nella fig. (57, V). Data la bassa pressione di esercizio, la costruzione e la condotta di questi reattori non presentano particolari difficoltà. L'andamento della resa in funzione della temperatura di esercizio, in un reattore a quattro strati, è rappresentato nella fig. (58, V); si osserva che per ottenere rese superiori a circa 98% è necessario che la temperatura di uscita dell'ultimo strato sia inferiore a circa 450 °C.

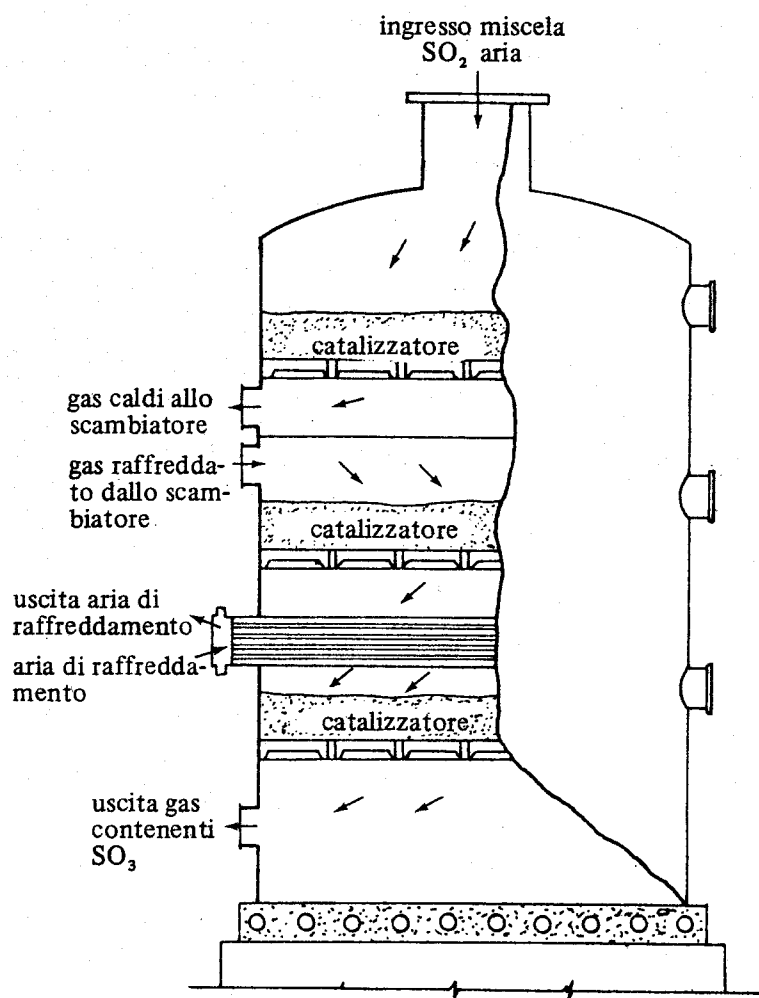


Fig. (57, V) - Esempio di reattore a strati adiabatici con raffreddamenti intermedi per l'ossidazione di SO_2 a SO_3 [36].

La reazione di conversione del CO è una reazione intermedia del processo di sintesi dell'ammoniaca. Questa reazione è condotta a 20 ÷ 40 atm, a seconda del tipo di processo. In questo caso si dispone infatti di gas già compressi e lo stesso idrogeno prodotto deve essere utilizzato ad alta pressione.

Anche questa reazione è condotta in reattori a strati adiabatici, con raffreddamenti intermedi, concettualmente simili a quelli visti in precedenza.

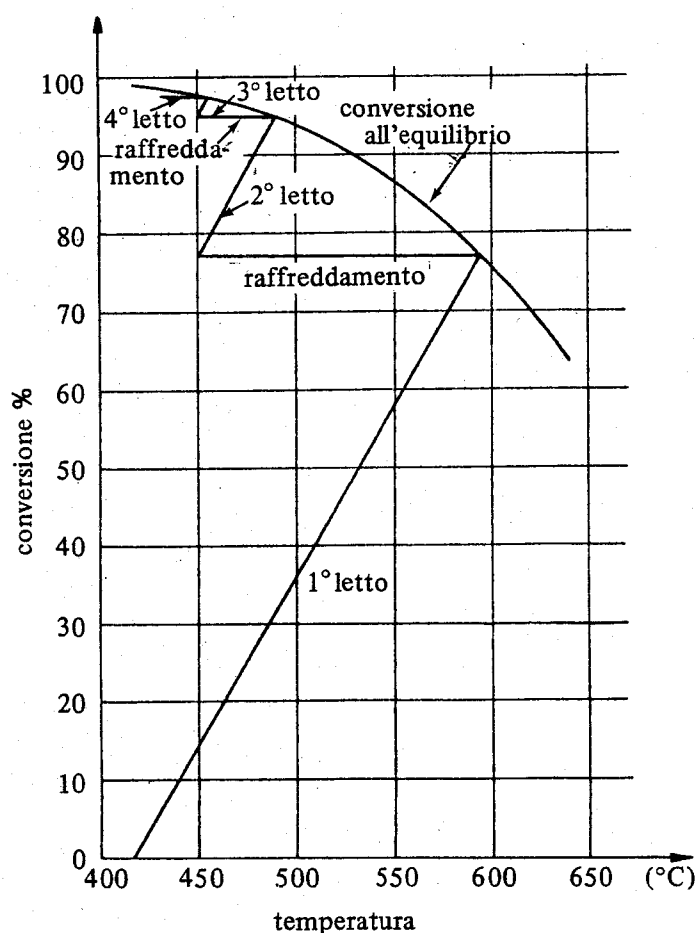
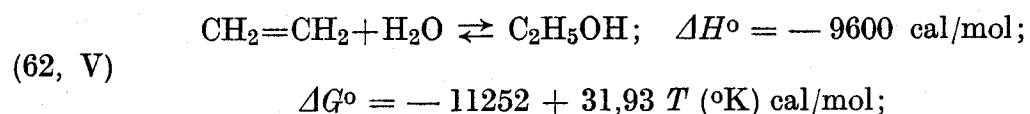


Fig. (58, V) - Andamento della conversione in funzione della temperatura in un reattore adiabatico per la reazione $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ con catalizzatore a base di V_2O_5 (tenore iniziale SO_2 : 8%) [36].

Esempio 3: *Processi con riciclo condotti con rese molto basse per passaggio: idratazione catalitica dell'etilene ad alcool etilico.*

L'alcool etilico può essere ottenuto per idratazione diretta dell'etilene, secondo la reazione:



il cui ΔG° si annulla a circa 350 °K.

La (62, V) è catalizzata da acido fosforico supportato, che è attivo a circa 300 °C. In queste condizioni, tenuto conto delle caratteristiche termodinamiche della reazione, si osserva che la resa ottenibile all'equilibrio è molto bassa. Questa

può essere aumentata operando sotto pressione, ma la presenza di vapor d'acqua, che potrebbe condensare, impedisce di superare certi valori di pressione. Le condizioni operative utilizzate in pratica in processi industriali sono riportate nella tab. (11, V).

Tabella (11, V) - Condizioni di esercizio nella idratazione catalitica di C_2H_4 a C_2H_5OH [34].

T ($^{\circ}C$)	300	C_2H_4 nell'alimentazione	97%
P (atm)	68	C_2H_4 nel reattore	85%
H_2O/C_2H_4 (vol)	0,6		
velocità spaziale (vol. gas/min. vol. cat.)	30	C_2H_4 convertito per passaggio	4,2%

Dai dati sopra riportati si osserva che la resa per passaggio, ed il corrispondente ΔT adiabatico, sono molto bassi. In queste condizioni, una ottimizzazione del profilo termico lungo il letto catalitico non presenta interesse pratico; si preferisce operare con un reattore il più semplice possibile, di tipo adiabatico, all'uscita del quale l'alcool etilico dovrà essere separato per consentire il riciclo dell'etilene non reagito.

I reagenti sono alimentati al reattore previo preriscaldamento, effettuato mediante scambio termico con i prodotti caldi uscenti e, successivamente, per passaggio in un forno. L'entità del riciclo richiede di utilizzare etilene sufficientemente puro, onde non avere in ciclo una percentuale di inerti troppo elevata.

10. Reazioni esotermiche liquido-liquido

I problemi tecnologici più importanti che si presentano nella realizzazione delle reazioni esotermiche in fase liquida riguardano, in molti casi, il controllo termico.

Queste reazioni vengono condotte, a seconda dei casi, in diversi tipi di reattori [53]. Largamente utilizzati sono i reattori a tino od orizzontali muniti di opportuni sistemi di agitazione e di raffreddamento, e i reattori tubolari raffreddati esternamente. Talvolta il calore di reazione può essere asportato, almeno in parte, per evaporazione del liquido contenuto nel sistema reagente. In alcuni casi possono essere utilizzati reattori a cielo aperto.

Problemi particolari si presentano quando è necessario allontanare uno o più prodotti di reazione dal sistema reagente, sia per spostare un equilibrio, come nelle reazioni di esterificazione, sia per aumentare la velocità di reazione, come nella solfonazione del benzene con H_2SO_4 .

Opportuni accorgimenti devono essere presi nel caso di reazioni che conducono a prodotti instabili, come ad esempio nella produzione di esplosivi.

Alcuni esempi di reazioni condotte in fase liquida vengono riportati qui di seguito; altri, riguardanti processi di polimerizzazione e reazioni attivate per via fotochimica, sono illustrati in altri paragrafi.

Esempio 1 : *Solfonazioni organiche*

Le solfonazioni organiche sono caratterizzate dall'attacco di un gruppo $-\text{SO}_2\text{OH}$ ad un atomo di carbonio di una molecola organica.

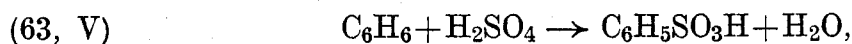
La solfatazione riguarda invece l'attacco di un gruppo $-\text{OSO}_2\text{OH}$, o suoi derivati salini, ad un atomo di carbonio di una molecola organica.

Gli agenti di solfonazione più interessanti dal punto di vista industriale sono: l'anidride solforica, l'acido solforico concentrato e l'oleum. Talvolta vengono anche utilizzati l'acido clorosolfonico (ClSO_2OH), l'acido solfamminico ($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$) e l'acido solforoso utilizzato da solo o con un agente ossidante (Cl_2 o O_2). Queste reazioni sono sovente interessate da prodotti più o meno viscosi e ciò può richiedere mezzi particolari di agitazione. In diversi casi, come ad esempio nella solfonazione del benzene, è conveniente provvedere all'allontanamento dell'acqua formatasi dal sistema di reazione, poichè la velocità della reazione di solfonazione con H_2SO_4 si annulla quando la concentrazione dell'acido scende al di sotto di 78 %.

Le reazioni di solfonazione vengono condotte sia in reattori discontinui che continui. I reattori continui sono particolarmente indicati per alte potenzialità e quando la velocità di solfonazione è sufficientemente elevata. Reattori discontinui tipici per reazioni di solfonazione sono muniti di una camicia esterna per il raffreddamento e di un agitatore. In caso di soluzioni assai viscosi è previsto un agitatore ad àncora. La capacità di questi reattori può superare i 10 m^3 .

Per operazioni da condursi in presenza di reagenti altamente viscosi e sotto vuoto per allontanare l'acqua di reazione, si utilizzano reattori orizzontali rotanti contenenti delle sfere (solfonatori *ball-mill*) (v. fig. (59, V)) il cui movimento, provocato dalla rotazione del reattore attorno al proprio asse orizzontale, assicura un continuo rimescolamento della massa. In questi reattori sono previsti un ingresso per aria calda per abbassare la viscosità del mezzo e una camicia esterna.

Nella solfonazione del benzene, che è condotta a circa 150°C secondo la reazione:



l'acqua di reazione può essere allontanata sotto forma di azeotropo benzene-acqua. In un processo continuo il benzene è alimentato allo stato di vapore in controcor-

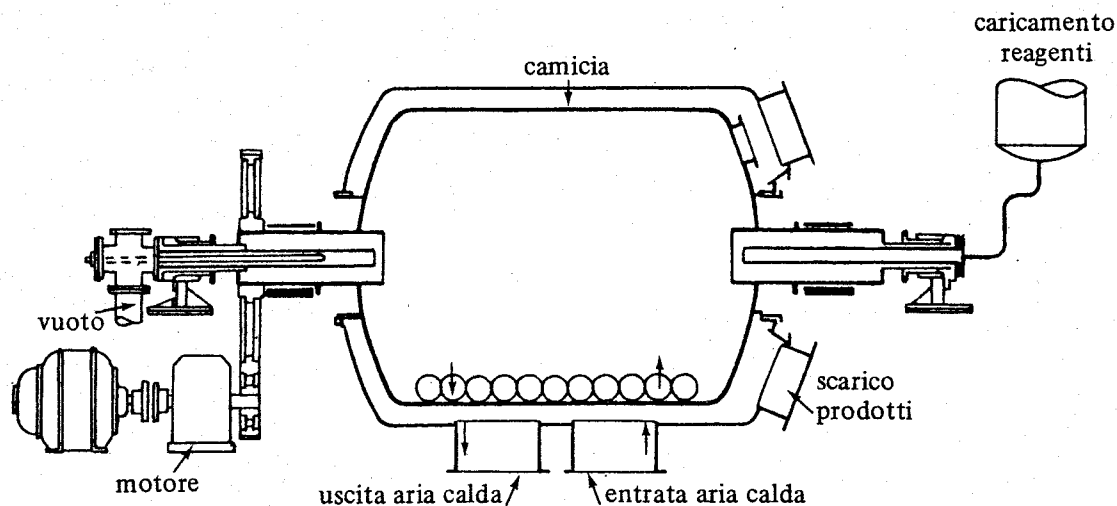


Fig. (59, V) - Reattore di solfonazione a sfere (*ball-mill*) [34].

rente con acido solforico a 66° Bè. Il benzene non reagito trascina tutta l'acqua di reazione come azeotropo.

Nei processi discontinui la reazione può essere condotta fino al quasi completo esaurimento dell'acido solforico. In entrambi i casi i vapori di benzene e acqua uscenti dal reattore vengono raffreddati e si smiscelano: la fase benzenica viene riciclata [v. fig. (60. V)].

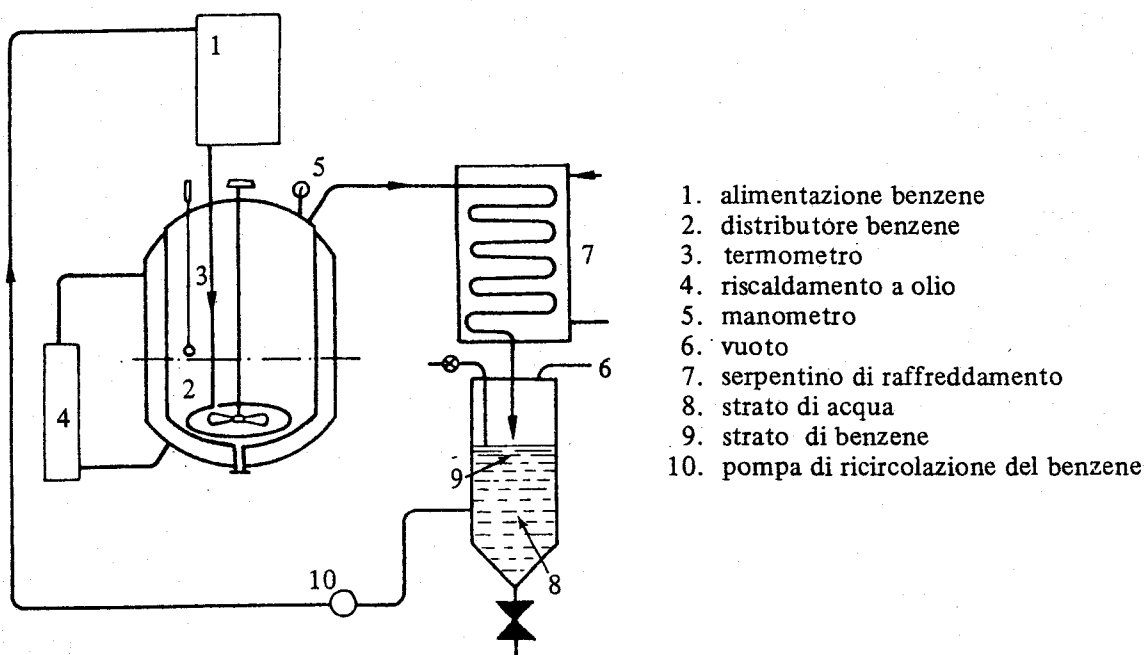


Fig. (60, V) - Schema per la solfonazione in discontinuo del benzene, con allontanamento dell'acqua mediante distillazione azeotropica ([34]).

Problemi comuni ad ambedue i processi sono il controllo termico e la scelta dei materiali. Per innescare la reazione è necessario riscaldare: a tale scopo si inviano gas caldi, vapore od acqua calda in pressione, in una camicia esterna al

reattore. Il raffreddamento è ottenuto con acqua fredda o con *dowterm*. In altri casi la temperatura è controllata con opportuna alimentazione e distribuzione dell'acido. Possono anche utilizzarsi scambiatori di calore esterni al reattore [54].

Per quanto concerne i materiali da costruzione, si ricorda che il ferro dolce resiste all'acido solforico al 75 ÷ 100 % in un ampio intervallo di temperatura, per cui questo materiale è sovente utilizzato per la costruzione dei reattori di solfonazione. Il ferro è invece meno indicato per le solfonazioni con SO_3 . In questo caso si utilizza acciaio smaltato o indurito. Per i collegamenti si utilizzano Pb, Ni, vetro e acciaio inox.

Esempio 2 : Reazione liquido-liquido in sistema bifase: nitratura di aromatici e di alcoli

Le caratteristiche cinetiche delle reazioni di nitratura degli idrocarburi aromatici sono state viste nel cap. III, par. A. 7. 11

I fattori più salienti che si presentano in questo caso, per quanto concerne la realizzazione del processo, si possono così sintetizzare:

- la specie nitrante è lo ione NO_2^+ ; nell'acido nitrico puro o diluito, la concentrazione di tale ione è bassa;
- per composti aromatici non polari, quali il benzene e il toluene, il sistema è bifasico; la reazione avviene nella fase inorganica e la sua cinetica è interessata da processi diffusivi tra una fase e l'altra;
- la reazione è molto esotermica e necessita di raffreddamento;
- l'ambiente è corrosivo;
- i prodotti della reazione possono essere esplosivi.

Per ovviare al primo inconveniente si opera in presenza di un acido forte, quale H_2SO_4 , che consente la formazione delle specie nitranti NO_2^+ , in concentrazioni sufficienti, anche in presenza di acqua.

Il secondo fattore implica una energica agitazione. Inoltre, l'aumento della temperatura aumenta la solubilità nella fase inorganica dei prodotti e del reagente da nitrare. All'aumentare della temperatura diminuiscono altresì le viscosità dei reagenti e aumentano i coefficienti di diffusione liquido-liquido. La temperatura non può tuttavia superare certi limiti, in particolare nel caso di produzione di sostanze esplosive. In pratica, la nitratura del benzene a mononitrobenzene si conduce a 50 ÷ 60 °C; il trinitrotoluolo è ottenuto in processi a 2 o 3 stadi, nell'ultimo dei quali la temperatura raggiunge 110°C. La composizione di ogni singola fase è altrettanto importante, dato che da essa dipendono le reciproche solubilità delle fasi, la viscosità e i coefficienti di diffusione. Inoltre, il rapporto tra fase organica e fase inorganica condiziona il tipo di emulsione formata e le forze di

taglio causate dall'agitazione sono assai più piccole in una emulsione che in una fase continua.

Il raffreddamento dei reattori è assicurato da fasci tubieri nei quali circola acqua o salamoia. Una camicia di raffreddamento sarebbe poco efficace, se non per nitratori di piccolo volume. Anche una buona agitazione contribuisce a migliorare il raffreddamento. Nel caso di miscele nitranti costituite da acido nitrico, o da miscela solfonitrica, il materiale di fabbricazione è fondamentalmente acciaio inossidabile.

Nei processi per la produzione di sostanze esplosive, quali sono diversi nitroderivati organici, sul fondo di ogni nitratore sono previsti dispositivi per lo scarico rapido in ampie vasche piene d'acqua, ove una eventuale reazione esplosiva può «spegnersi». Questi dispositivi vengono azionati ogni qualvolta la reazione, per una qualsiasi motivo (aumento della temperatura dovuto a cattivo scambio termico, a variazioni nella concentrazione dei reagenti, ecc.), non risulta più controllabile. In altri casi, una norma di sicurezza aggiuntiva consiste nell'utilizzare più nitratori in cascata, con la miscela nitrante e la fase organica circolanti in controcorrente, in modo che l'acido concentrato si trovi in presenza di poco materiale organico da nitrare, e l'acido spento in presenza del composto organico puro: ciò permette di meglio controllare la velocità di reazione e quindi la temperatura del sistema.

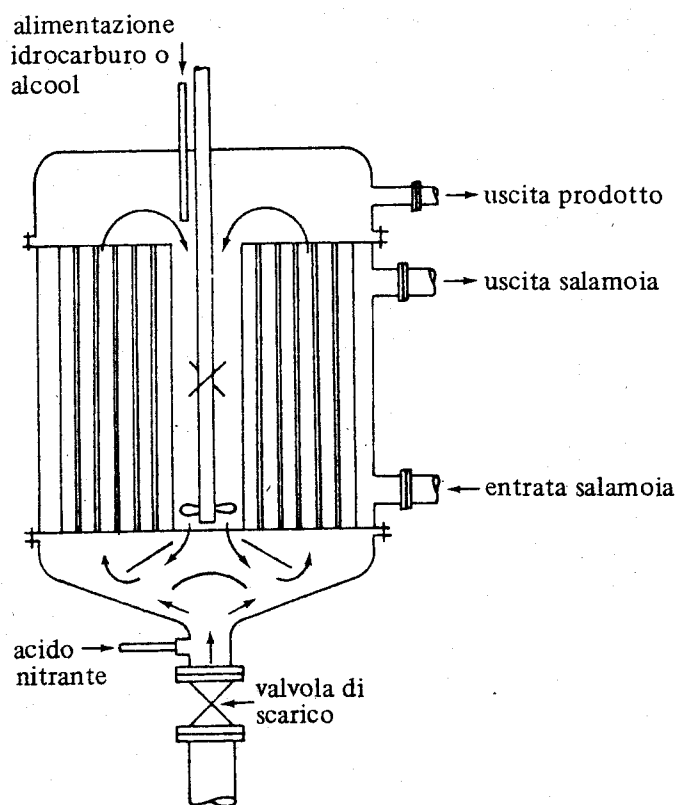


Fig. (61, V) - Nitratore SCHMID-MEISSNER [34].

I reattori utilizzati per le reazioni qui considerate sono, a seconda dei casi, discontinui o continui.

I reattori discontinui sono muniti di diversi tipi di agitatori (a turbina, a spruzzo, a pale, ecc.) e, in generale, di fasci tubieri per il raffreddamento.

Le reazioni di nitrizzazione in continuo sono effettuate in reattori pressochè simili ai reattori discontinui, solo che sono dotati di apparecchiature per lo scarico continuo dei prodotti e per il carico continuo dei reagenti.

Nella fig. (61, V) è rappresentato un nitratore tipo SCHMID-MEISSNER. Il materiale organico da nitrare è introdotto dall'alto e si mescola immediatamente ad acido in parte esausto, proveniente dai tubi laterali. La miscela scende verso il basso dove viene mescolata ad acido fresco alimentato dal basso. La miscela risale poi attraverso i tubi raffreddati con circolazione di acqua o salamoia e viene in continuo scaricata da un troppo-pieno.

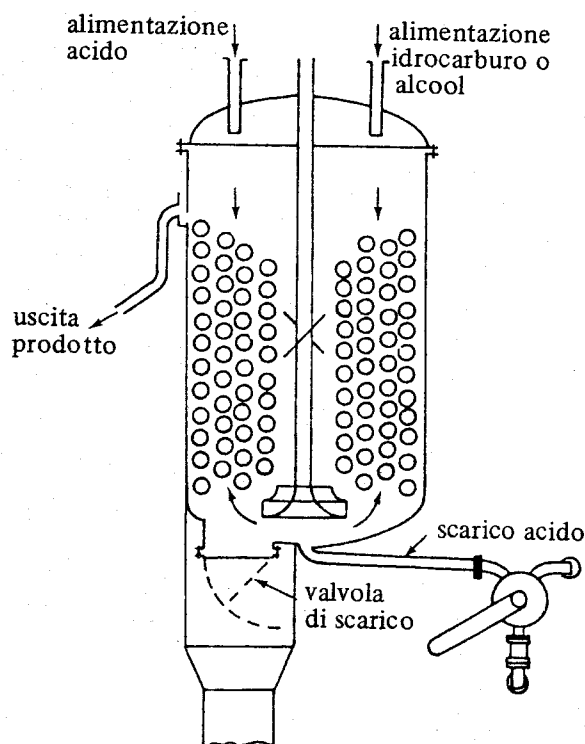


Fig. (62, V) - Nitratore BIAZZI [34].

Nella fig. (62, V) è rappresentato un reattore tipo BIAZZI. In questo reattore sia l'acido che il materiale organico sono introdotti dall'alto e subiscono una fortissima agitazione con un agitatore a turbina. La miscela passa su fasci tubieri in cui circola acqua di raffreddamento. La miscela nitrata risale attraverso il nitratore e viene scaricata da un troppo-pieno.

Nel caso della nitrizzazione della glicerina si utilizzano anche reattori tubolari raffreddati esternamente.

Esempio 3 : Reazioni interessate da equilibrio: esterificazioni organiche

Le caratteristiche cinetiche e termodinamiche delle reazioni tra acidi e alcoli organici sono state riportate nel cap. III par. A. 7. 10.

Si è visto che queste reazioni sono interessate da equilibrio; per poter ottenere rese quantitative è necessario spostare l'equilibrio allontanando in modo continuo almeno uno dei prodotti della reazione. Questa operazione non è sempre agevole, a causa della prossimità dei punti di ebollizione dei vari reattivi, e della possibilità di formazione di azeotropi; ciò richiede di effettuare una rettifica contemporaneamente alla reazione. In questi casi i reattori sono delle vere e proprie colonne di rettifica. In pratica si possono distinguere tre classi di reazioni di esterificazione, a seconda delle caratteristiche del sistema, che condizionano le modalità di allontanamento dei prodotti mediante rettifica [34].

Classe 1 — Quando l'estere bolle ad una temperatura inferiore a quella del corrispondente alcool (formiato di metile, acetato di metile, formiato di etile), si possono inviare i reagenti in una colonna di distillazione, in testa alla quale si raccoglie una miscela di estere ed alcool, che viene successivamente frazionata mediante rettifica. In coda alla colonna si accumula l'acqua che viene eliminata.

Classe 2 — Quando l'estere ha una volatilità media e distilla assieme all'acqua. In molti casi si hanno azeotropi ternari di minimo acqua-alcool-estere. A seconda della composizione dell'azeotropo si raccoglierà in testa alla colonna tutto l'estere, l'alcool non reagito e parte dell'acqua, mentre il rimanente dell'acqua si raccoglie in coda, come nel caso dell'acetato di etile, oppure, nel caso dell'acetato di butile, tutta l'acqua, parte dell'estere e parte dell'alcool si raccolgono in testa alla colonna, mentre il rimanente dell'estere si raccoglie in coda.

Classe 3 — Se gli esteri sono altobollenti l'acqua può essere allontanata assieme a parte dell'alcool (dibutilftalato). In taluni casi si può ricorrere all'aggiunta di un liquido ausiliario (benzene, toluene, CCl_4 , CH_2Cl_2 , ecc.) che forma azeotropi con l'acqua, per facilitarne l'allontanamento. In altri casi ancora, come nella preparazione di gliceridi di acidi non volatili, l'acqua può essere eliminata mediante distillazione sotto vuoto o insufflando un gas inerte.

La scelta dell'apparecchiatura e delle condizioni più idonee per effettuare l'esterificazione deve tener conto del punto di ebollizione dei reattivi, della loro stabilità alla temperatura di reazione e dell'eventuale formazione di azeotropi e delle caratteristiche di questi ultimi.

11. Reazioni esotermiche gas (o vapore)-liquido

I processi considerati in questo paragrafo riguardano reazioni che avvengono in fase liquida tra due reagenti gassosi, o tra un reagente gassoso e un reagente

liquido. A questo gruppo appartengono anche i processi di assorbimento di gas in un liquido.

Molte di queste reazioni, che interessano numerosi processi della chimica industriale organica ed inorganica, sono esotermiche.

I problemi che si presentano nella condotta delle reazioni o processi considerati in questo paragrafo riguardano il controllo termico e l'eventuale attuazione di accorgimenti per facilitare i fenomeni di trasporto di materia tra le fasi presenti.

Talvolta, come ad esempio nel processo di assorbimento di HCl in acqua, la natura corrosiva del sistema reagente può condizionare in modo sensibile la scelta del tipo di apparecchiatura.

I reattori utilizzati nei processi considerati in questo paragrafo sono già stati illustrati in modo sintetico nel paragrafo 3.

In quanto segue vengono riportati alcuni esempi di reazioni in sistema gas-liquido. Altri esempi verranno illustrati nei paragrafi dedicati ai processi di fotoclorurazione e di polimerizzazione. Le operazioni di lavaggio di gas con liquidi saranno meglio illustrate nel III volume, dedicato ai processi di purificazione e di separazione di fluidi.

11.1 Reazioni catalizzate, altamente esotermiche, tra reagenti entrambi gassosi, condotte in fase liquida

Diverse reazioni tra gas (o vapori) vengono condotte in una fase liquida, costituita dallo stesso prodotto di reazione, o da un liquido ausiliario, nel quale è solubile il catalizzatore.

I reattori utilizzati per condurre queste reazioni sono generalmente del tipo a tino o a colonna. Nei casi in cui la temperatura di reazione non sia molto diversa dalla temperatura di ebollizione del liquido nel quale si opera, il calore di reazione è asportato in gran parte per evaporazione del liquido stesso. Negli altri casi si utilizzano reattori raffreddati con serpentini o con fasci tubieri, immersi nella massa reagente, nei quali circola un fluido refrigerante.

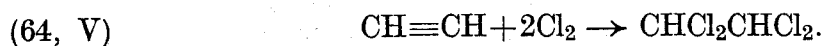
Talvolta, per aumentare la velocità di assorbimento dei reagenti gassosi nella fase liquida ove avviene la reazione, e per rendere più omogenea la distribuzione della fase gassosa, si introduce nel reattore un materiale solido di riempimento ad elevata superficie.

Si può anche provvedere ad una agitazione e ad una ricircolazione della miscela reagente. Altre volte vengono utilizzati reattori multistadi ad agitazione (vedi fig. 5, V).

In questi processi i reagenti (gassosi) sono sovente alimentati in equicorrente alla base del reattore.

Esempio 1 : *Tetracloretano da acetilene e cloro.*

Il tetracloretano è un prodotto intermedio utilizzato per la preparazione della trielina; lo si ottiene per addizione di Cl_2 sull'acetilene.



Questa reazione è altamente esotermica e completamente spostata verso destra. Per limitare la formazione di prodotti secondari è necessario operare a temperature sufficientemente basse (ad esempio $< 100^\circ\text{C}$) in presenza di catalizzatori, quali il cloruro di antimonio.

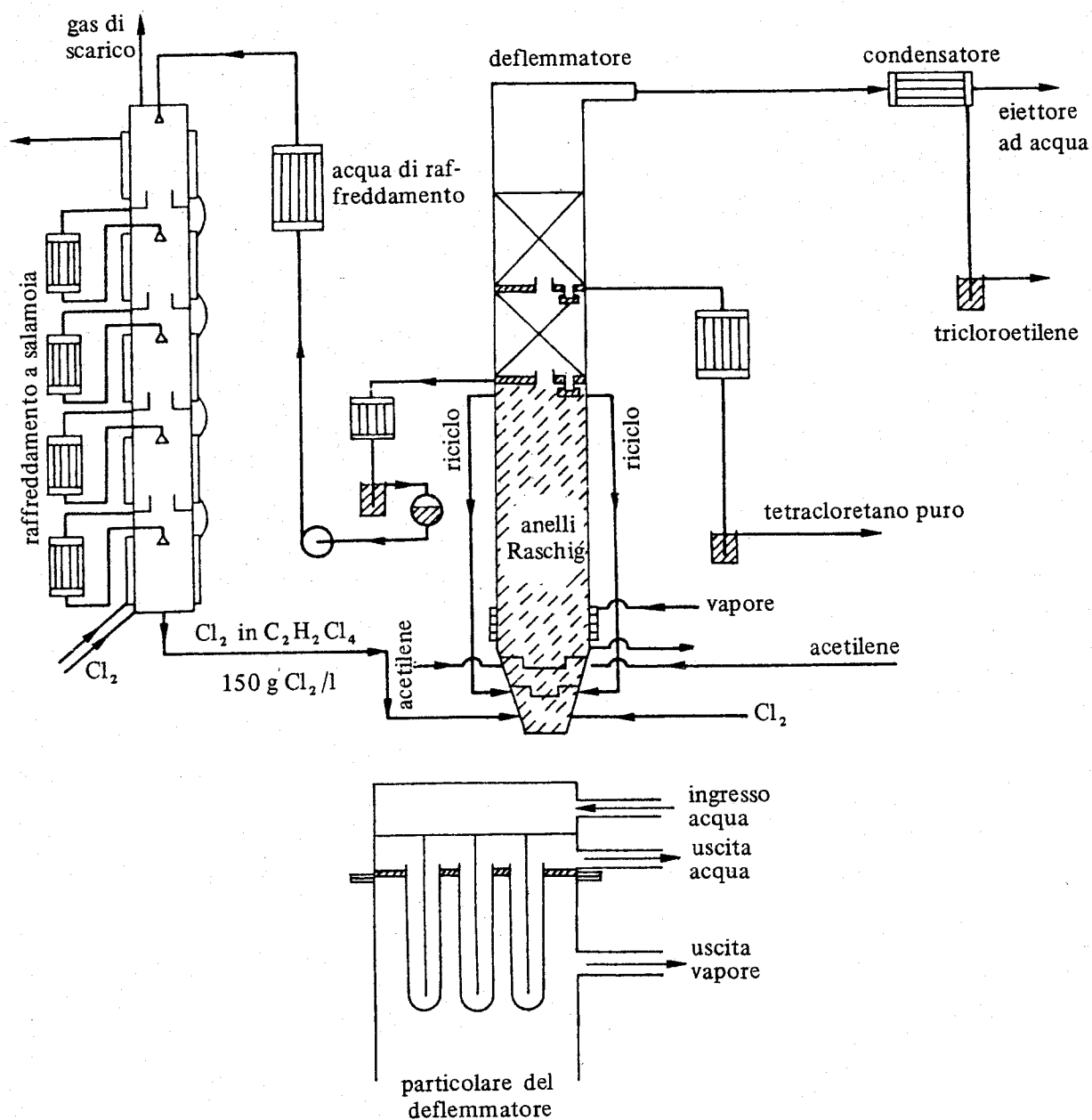


Fig. (63, V) - Reattore per a produzione di tetracloretano da acetilene e cloro [34].

Il problema che si presenta è quindi quello di asportare dal sistema reagente elevate quantità di calore, mantenendo la temperatura ad un valore relativamente basso. Si può condurre la reazione in fase liquida, nello stesso tetracloretano che, per evaporazione, asporterà — almeno in parte — il calore di reazione. Procedendo in tal modo, la temperatura di reazione non può superare la temperatura di ebollizione (146°C a 1 atm) del tetracloretano, alla pressione di esercizio. Il catalizzatore è solubile nel mezzo di reazione.

Uno schema di reattore è riportato nella fig. (63, V). La parte inferiore del reattore è riempita di liquido e di anelli RASCHIG, introdotti per migliorare e rendere più omogeneo l'assorbimento dei gas nel liquido, in seno al quale avviene la reazione. In testa al reattore si trova un deflammatore raffreddato ad acqua, ove viene condensato il dicloretano grezzo che evapora dalla fase liquida. Nella parte superiore del reattore vi è un effetto di rettifica e il tetracloretano puro è ottenuto a una certa altezza. Dal deflammatore escono i prodotti più leggeri non condensati, costituiti in parte da trielina formatasi come prodotto secondario.

L'acetilene è alimentato allo stato gassoso alla base del reattore. Il cloro è introdotto in parte disciolto nel tetracloretano mantenuto in circolazione e in parte allo stato gassoso alla base del reattore. La saturazione con Cl₂ del dicloretano in ciclo avviene in un saturatore raffreddato con salamoia.

Esempio 2 : *Dicloretano da etilene e cloro*

Il dicloretano, prodotto intermedio per la produzione del cloruro vinile, utilizzato anche nella preparazione del piombo tetraetile, può essere ottenuto per clorurazione diretta dell'etilene:

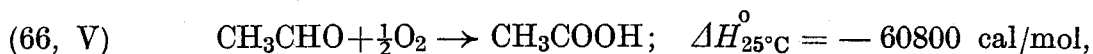


questa reazione è molto esotermica e spostata verso destra; può essere condotta sia in fase liquida, nello stesso dicloretano ($T_{\text{eb.}}$: 83,5°C a P = 1 atm), sia in fase vapore. Nel processo in fase liquida si utilizza quale catalizzatore il FeCl₃, che ha lo scopo di limitare la formazione di prodotti secondari e che è solubile nello stesso dicloretano.

La reazione può essere condotta in un reattore simile a quello visto per la produzione del tetracloretano (v. fig. (63, V)) nel quale caso il calore di reazione è asportato per evaporazione del dicloretano, oppure in un reattore a fascio tubiero, raffreddato dall'esterno mediante circolazione di acqua fredda. In questo ultimo processo la temperatura è mantenuta sui 40°C. Anche in questo caso si opera in soluzione di dicloretano.

Esempio 3 : *Acido acetico da acetaldeide*

L'ossidazione dell'acetaldeide ad acido acetico:



è una reazione molto esotermica, che viene condotta in fase liquida, a $70 \div 80^\circ\text{C}$, in presenza di catalizzatori solubili (generalmente acetato di manganese), (vedi cap. II. par. C. 4.2.). Il meccanismo della reazione è del tipo radicalico a catena (vedi cap. III. par. A. 7.9.). La velocità di reazione è controllata dalla diffusione dell'ossigeno verso la fase liquida [55].

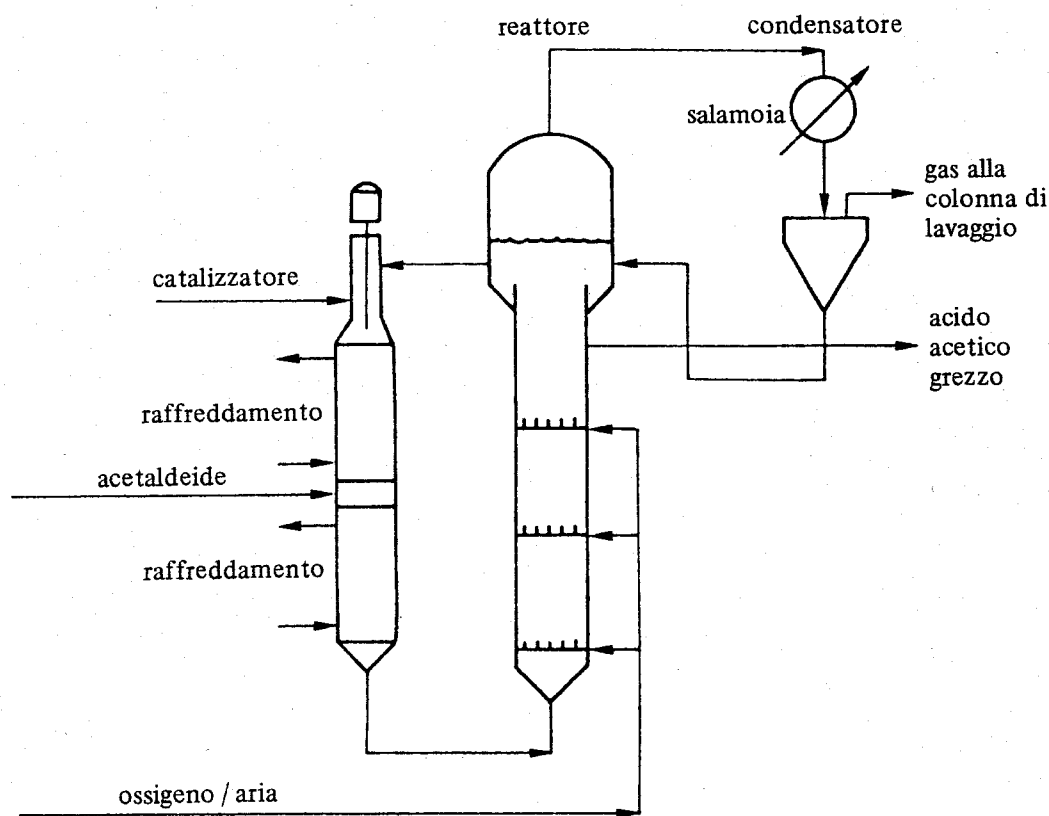


Fig. (64, V) - Reattore continuo per la produzione di acido acetico da acetaldeide [55].

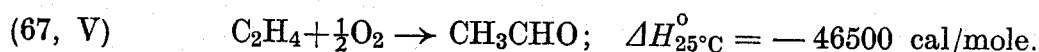
Una difficoltà che si presenta nel condurre questa reazione consiste nell'asportare il calore di reazione da un ambiente corrosivo, qual'è la miscela di reazione. In pratica, si possono utilizzare reattori continui raffreddati con serpentine ad alta superficie di scambio, in acciaio inossidabile (ad es. 18-8 a basso tenore di C < 0,1%), o in alluminio, immersi nella miscela reagente.

In altri casi la miscela di reazione è fatta circolare in modo continuo all'esterno del reattore ove è raffreddata in scambiatori (v. fig. (64, V)). In questo processo una parte del calore di reazione è asportata per evaporazione dei reattivi che escono dalla testa del reattore e vengono successivamente condensati in uno

scambiatore e rinviati al reattore. Nello schema rappresentato nella fig. (64, V) l'ossidazione è effettuata con ossigeno contenente una piccola percentuale di azoto per evitare la formazione di miscele esplosive acetaldeide-ossigeno nella fase gassosa, in testa al reattore. L'ossigeno è inviato in più punti del reattore, per meglio controllare la reazione.

Esempio 4 : *Acetaldeide da etilene*

Il processo più moderno per l'ottenimento dell'acetaldeide si basa sull'ossidazione con ossigeno o con aria dell'etilene:



Il processo con ossigeno opera in uno stadio solo e quello con aria in due. La reazione è condotta in fase acquosa a circa 100°C e a 6–7 atm, in presenza di PdCl₂ e CuCl₂ (vedi cap. II, par. C4.2 e E5.2). Il calore di reazione è asportato per evaporazione dell'acqua. I reattori possono essere del tipo CSTR, o a colonna a gorgogliamento [55]. La velocità di reazione è controllata dalle diffusioni dell'etilene e dell'ossigeno [55].

11.2. *Reazioni esotermiche gas-liquido termodinamicamente molto favorite*

I reattori utilizzati per condurre le reazioni considerate in questo paragrafo sono generalmente del tipo di quelli visti nel paragrafo precedente.

Nei processi continui, che utilizzano reattori del tipo a colonna, il reattivo liquido è generalmente alimentato dall'alto e quello gassoso dal basso.

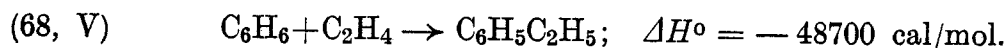
Nel caso di reazioni mediamente esotermiche, non sono necessarie superfici di scambio molto elevate e possono essere utilizzati reattori muniti di una semplice camicia esterna per il raffreddamento.

Esempi importanti di reazioni esotermiche tra un gas e un liquido sono le reazioni di ossidazione di idrocarburi liquidi che vengono condotte in modo molto simile a quanto visto nel paragrafo precedente.

Qui di seguito illustreremo, a titolo esemplificativo, altri tipi di reazione.

Esempio 1 : *Etilbenzene da etilene e benzene*

L'etilbenzene, prodotto intermedio per la preparazione dello stirene, si ottiene per lo più secondo la reazione:



Nelle condizioni operative che presentano interesse pratico, la (68, V) è interamente spostata verso destra.

La reazione è catalizzata da catalizzatori FRIEDEL-CRAFTS (v. cap. II) e viene condotta sia in fase liquida che in fase vapore. Qui di seguito viene preso in considerazione il processo operante in fase liquida.

Oltre al monoetilbenzene, si ottengono anche dietilbenzene ed altri polialchilbenzeni. Tra i diversi reattivi si possono stabilire degli equilibri del tipo:



Ciò suggerisce di riciclare al reattore il dietilbenzene, con lo scopo di aumentare la resa complessiva in monoetilbenzene.

Nelle condizioni operative realizzate in pratica, la composizione del sistema si avvicina a quella di equilibrio, rappresentata nella (fig. 65, V), ove sono riportate le % in peso dei reattivi aromatici in funzione del rapporto $r = (\text{etilene} + \text{gruppi alchilici}) / (\text{benzene} + \text{gruppi aromatici})$. Questo diagramma tiene conto del fatto che alcuni polialchilaromatici (in particolare il dietilbenzene) sono riciclati al reattore. In pratica si opera con $r \cong 0,6$. In queste condizioni la composizione della miscela di reazione, per quanto concerne i prodotti aromatici è, in peso : benzene : 40,6 % ; etilbenzene : 44,2 % ; polietilbenzeni : 15,2 %.

Questa miscela è successivamente frazionata per consentire il riciclo del

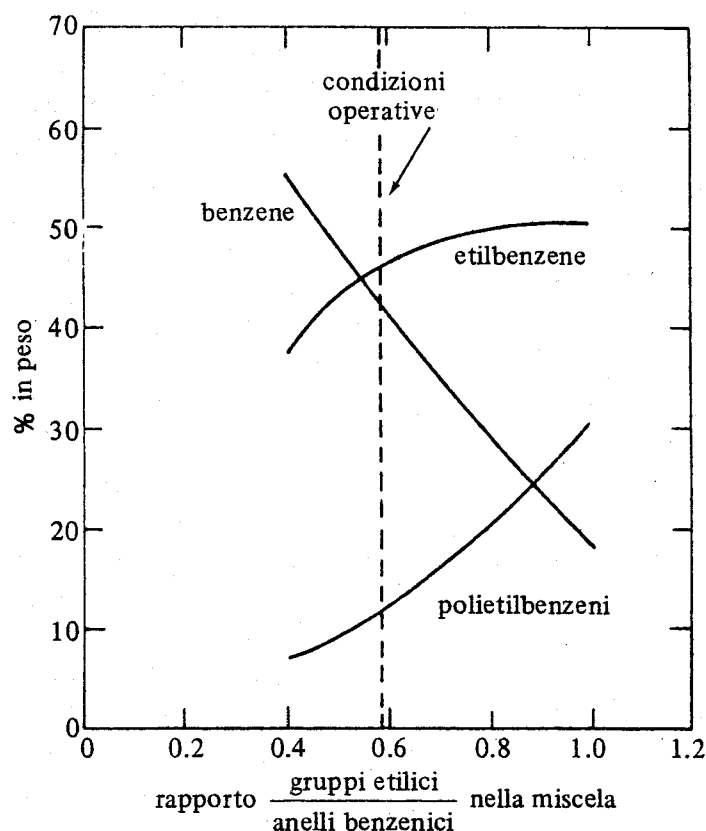


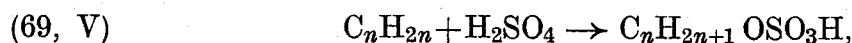
Fig. (65, V) - Rese all'equilibrio nell'alchilazione del benzene con etilene in funzione del rapporto gruppo etilici/anelli benzenici nella miscela di alimentazione [56].

dietilbenzene. I polietilbenzeni vengono generalmente decomposti per essere trasformati, almeno in parte, in dietilbenzene, che è riciclato. La resa globale in etilbenzene, rispetto al benzene, supera il 95 %.

La reazione è condotta a $70 \div 80^\circ$ in un reattore a colonna. Il calore di reazione è allontanato in parte per evaporazione dei reattivi, e in parte con acqua circolante in una camicia esterna. I vapori uscenti della testa della colonna possono essere condensati mediante lavaggio con il polietilbenzene di riciclo e rinviati poi nel reattore. I prodotti della reazione escono dalla colonna in gran parte allo stato liquido, assieme al catalizzatore che è solo parzialmente disciolto, e vengono inviati al frazionamento. Il catalizzatore è separato e riciclato al reattore.

Esempio 2 : *Assorbimento di olefine in acido solforico, per la produzione di alcoli*

Le reazioni di addizione diretta dell'acqua alle olefine sono poco favorite termodinamicamente (v. tab. (12, V). Rese elevate in alcoli si possono ottenere assorbendo dapprima l'olefina, in acido solforico:



e trattando successivamente il solfato acido di etile con un eccesso di acqua:



Queste reazioni sono sfruttate industrialmente per la preparazione dell'alcool etilico (a partire da etilene) e di alcoli secondari e terziari, a partire dalle olefine superiori.

Tabella (12, V) - *Dati termodinamici per le reazioni di idratazione delle olefine* (1).

	ΔH° (2) (cal/mole)	ΔG° (3) (cal/mole)
$C_2H_4 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH$	-11650	-11252 + 31,93 T ($^\circ K$)
$C_3H_6 + H_2O \rightarrow CH_3CH(OH)CH_3$	-13300	-9354 + 36,02 T ($^\circ K$)
$n-C_4H_8-1 + H_2O \rightarrow CH_3CH(OH)CH_2CH_3$	-13300	-9354 + 36,02 T ($^\circ K$)
$n-C_4H_8-2(cis) + H_2O \rightarrow CH_3CH(OH)CH_2CH_3$	-12000	-7930 + 36,77 T ($^\circ K$)
$i-C_4H_8 + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH$	-7500	-8080 + 40,74 T ($^\circ K$)

(1) Per composti allo stato gassoso.

(2) A $25^\circ C$.

(3) Per T compreso tra 300 e 600 $^\circ K$.

Entrambe le reazioni sopra riportate sono esotermiche e termodinamicamente favorite. Si deve osservare che la somma della (69, V) e della (70, V) non equivale alla semplice addizione di H₂O all'olefina, poiché nella (70, V) si ottiene un acido solforico più diluito di quello utilizzato nella (69, V).

La concentrazione dell'acido solforico e la temperatura di reazione dipendono dalla natura dell'olefina. La temperatura deve essere controllata anche per ridurre al massimo l'entità delle reazioni secondarie. Nel caso ad esempio della produzione dell'alcool isopropilico da propilene si utilizza H₂SO₄ al 70% e si opera a 60 ÷ 90 °C con frazioni C₃ contenenti propilene e propano e una parte di butano, quale escono dagli impianti di *cracking*. L'assorbimento dell'olefina in acido solforico si effettua in una colonna vuota in cui l'acido solforico piove dall'alto e il propilene sale dal basso. In altri casi la colonna contiene un materiale di riempimento.

Si opera talvolta sotto pressione per aumentare la velocità di reazione.

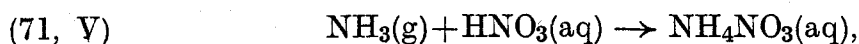
Il controllo della temperatura è assicurato mediante raffreddamento della colonna di assorbimento e con riciclo al reattore di buona parte della soluzione, dopo un suo raffreddamento all'esterno del reattore stesso.

La successiva reazione di idratazione del solfato acido di isopropile, per l'ottenimento dell'alcool, si effettua con vapore vivo, in una seconda colonna. L'alcool e l'etere, presente come prodotto secondario, escono dall'alto e l'acido diluito dal basso. Questo può essere riconcentrato e riciclato all'assorbitore.

Le apparecchiature utilizzate in queste reazioni sono rivestite di piombo.

Esempio 3 : Reazioni di neutralizzazione : nitrato ammonico da HNO₃ e NH₃

Il nitrato ammonico si prepara secondo la reazione:



che è esotermica per 22 ÷ 26 kcal/mol, a seconda della concentrazione di HNO₃ (v. vol. I, cap. V). Solitamente si utilizza HNO₃ a più del 50 % e NH₃ gassosa e il calore di reazione è sfruttato per concentrare la soluzione. Si deve tener presente che HNO₃ ha una temperatura di ebollizione di soli 87 °C e che esso si decompone a caldo. Ciò richiede l'attuazione di alcuni accorgimenti per evitare perdite di HNO₃.

Una prima soluzione, applicata da FAUSER, consisteva nell'alimentare NH₃ e HNO₃ sotto un battente di liquido di qualche metro, in modo da consentire all'HNO₃ di reagire completamente prima di giungere in testa al reattore.

Nei processi più moderni la neutralizzazione è effettuata sotto pressione. La quantità di effluenti inquinanti è ridotta al minimo e partendo da HNO₃ al 60% con quantità stechiometriche di NH₃ e con un adeguato sfruttamento

del calore di reazione il processo è autosufficiente dal punto di vista energetico per ottenere soluzioni di NH_4NO_3 al 95%.

Esempio 4: *Sintesi dell'urea.*

L'urea si prepara su scala industriale a partire da CO_2 e NH_3 .

Le reazioni interessate al processo sono:



($\Delta H_{25^\circ\text{C}}^\circ$ per NH_3 e CO_2 allo stato gassoso e $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ allo stato solido: — 38060 kcal/kmole).



($\Delta H_{25^\circ\text{C}}^\circ$ per $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ e NH_2CONH_2 allo stato solido e H_2O allo stato liquido: + 6080 kcal/kmole).

Il processo complessivo è esotermico.

Queste reazioni non necessitano di catalizzatore e sono condotte, a seconda dei processi, a $180 \div 200^\circ\text{C}$ e $150 \div 200 \text{ kg/cm}^2$.

Si opera generalmente in fase acquosa e con un eccesso di NH_3 per prevenire i fenomeni di corrosione.

La (72 bis, V) non avviene in modo completo ed è necessario recuperare il carbammato contenuto nella soluzione uscente dal reattore. Tale recupero si effettua decomponendo il carbammato a CO_2 e NH_3 , che vengono separati dalla soluzione e riciclati al reattore sotto forma di soluzione acquosa di carbammato.

La decomposizione del carbammato si può ottenere mediante decompressione oppure, nei processi più moderni [56 bis], mediante *stripping* che viene effettuato alla pressione di esercizio con le correnti di NH_3 o di CO_2 che alimentano l'impianto.

Nei processi originali la CO_2 e l' NH_3 erano alimentate direttamente al reattore, che doveva essere raffreddato.

Nei processi più moderni la CO_2 e l' NH_3 di alimentazione e di riciclo sono in parte preventivamente condensate a carbammato in un condensatore, dal quale si asporta il calore di reazione (con relativa produzione di vapore). La soluzione di carbammato così ottenuta, la CO_2 e l' NH_3 non reagite sono alimentate al reattore, ove avvengono le reazioni (72, V) e (72 bis, V). I rapporti tra i reagenti sono tali da avere, nel reattore, un processo complessivamente atermico. Questa soluzione è resa possibile dal fatto che la reazione (72, V) di condensazione è molto rapida, mentre la (72 bis, V) è relativamente lenta.

Lo schema di un reattore, nel quale si opera a 185°C e 150 kg/cm^2 , è riportato nella fig. (66, V).

L'anidride carbonica, compressa alla pressione di sintesi è alimentata dal fondo, da dove entra anche l'ammoniaca miscelata con la soluzione acquosa ammoniacca-carbammato di riciclo.

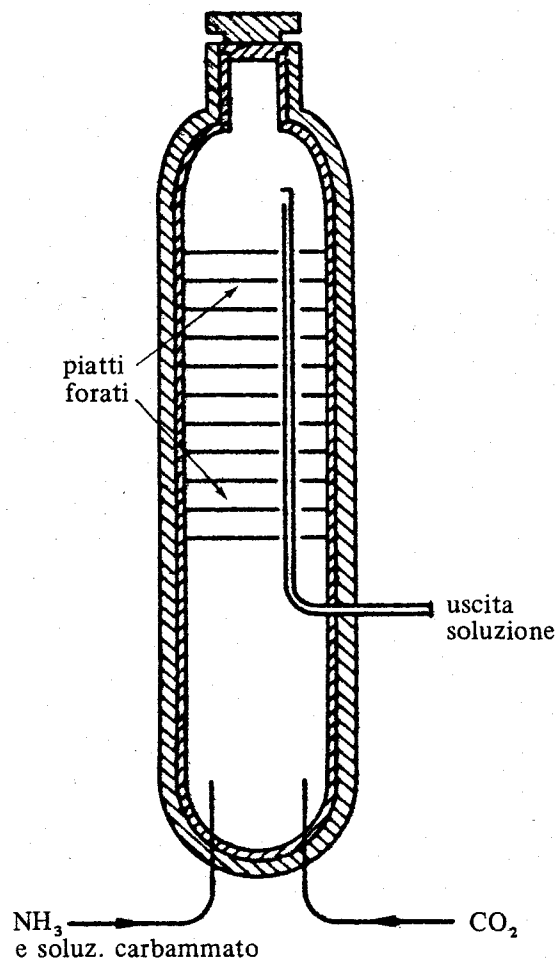


Fig. (66, V) - Reattore SNAMPROGETTI per la sintesi dell'urea.

La soluzione di urea, carbammato non decomposto e ammoniaca in eccesso è scaricata dall'alto.

All'ingresso del reattore i rapporti molari NH_3/CO_2 e $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ sono all'incirca uguali rispettivamente a 3,4 e 0,5.

All'interno del reattore sono previsti dei piatti forati che hanno lo scopo di meglio assicurare la distribuzione della CO_2 e di limitare i fenomeni di riciclo interno dei prodotti di reazione a peso specifico più alto, che si trovano nella parte più alta del reattore.

In questo processo il tempo di residenza è di 30 ÷ 40 min. e la resa complessiva per passaggio è del 63 ÷ 64% rispetto alla CO_2 .

Il reattore è costituito da un tubo di forza di acciaio al carbonio rivestito internamente con acciaio inossidabile.

Esempio 5 : *Processo esotermico in ambiente molto corrosivo: assorbimento di HCl in acqua*

In taluni processi, come ad esempio nella sintesi di HCl da H₂ e Cl₂ (v. par. B.5) si presenta la necessità di assorbire l'HCl in acqua.

La scelta delle apparecchiature e delle condizioni in cui effettuare l'assorbimento deve tener conto della formazione di azeotropi tra l'acqua e l'acido cloridrico (a 1 atm, l'azeotropo bolle a 118° e contiene 20, 24 % di HCl), dell'elevato calore di assorbimento (che può essere calcolato con la relazione: $Q = 477,5 - 157x^2$ ove Q è espresso in calorie e x in g di HCl/g di H₂O) e dalla corrosività delle soluzioni acquose di HCl. Si ricorda ancora che la temperatura di ebollizione dell'acido cloridrico è di — 84,8°C a 1 atm.

Tra i materiali resistenti all'acido cloridrico umido si possono ricordare alcuni acciai al Si o al Ni (v. tab. 13, V), il grès, il tantalio, il quarzo e la grafite.

Tabella (13, V) - *Materiali metallici resistenti ad HCl umido* [57].

%	Mo	Si	Cr	Fe	C	Ni
Duriclor	3	14,5	—	diff.	0,85	—
Clorimet 2	32	1 (max)	—	3 (max)	0,15 (max)	63
Clorimet 3	18	1 (max)	1,8	3 (max)	0,17	60
Hastelloy A	17-21	1 (max)	1 (max)	17-21	0,12	diff.
Hastelloy B	24-32	1 (max)	1	3-7	0,12	diff.
Hastelloy C (1)	14-19	1 (max)	12-16	4-3	0,18	diff.
Tantalio	commere.	puro				

(1) Con 3 ÷ 5% di tungsteno.

Allo scopo di assicurare un buon assorbimento e di evitare perdite di HCl, è necessario operare ad una temperatura sufficientemente bassa, ad esempio ambiente. Tenuto conto dell'elevato calore di assorbimento, è quindi necessario procedere ad un adeguato raffreddamento. Ma l'asportazione del calore di assorbimento mediante scambio termico attraverso una parete non è sempre agevole, a causa delle difficoltà di trovare materiali non troppo costosi resistenti alle soluzioni acquose di HCl e aventi nello stesso tempo una buona conducibilità termica.

In passato si utilizzavano apparecchiature di grès o di vetro. Ma, tenuto conto della scarsa conducibilità di questi materiali, si doveva limitare la quantità di calore liberata per unità di volume. Si operava in modo da realizzare un assorbimento blando, facendo semplicemente lambire dai gas la superficie dell'ac-

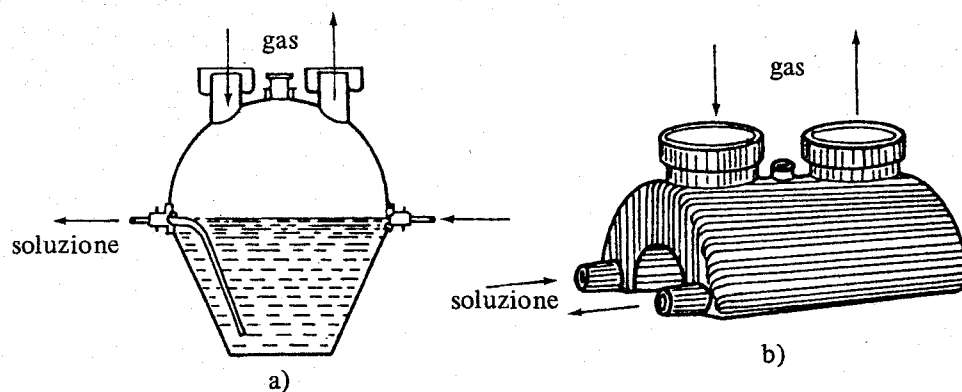


Fig. (67, V) - Apparecchi per l'assorbimento di HCl in acqua: a) Giarra; b) Cellarius.

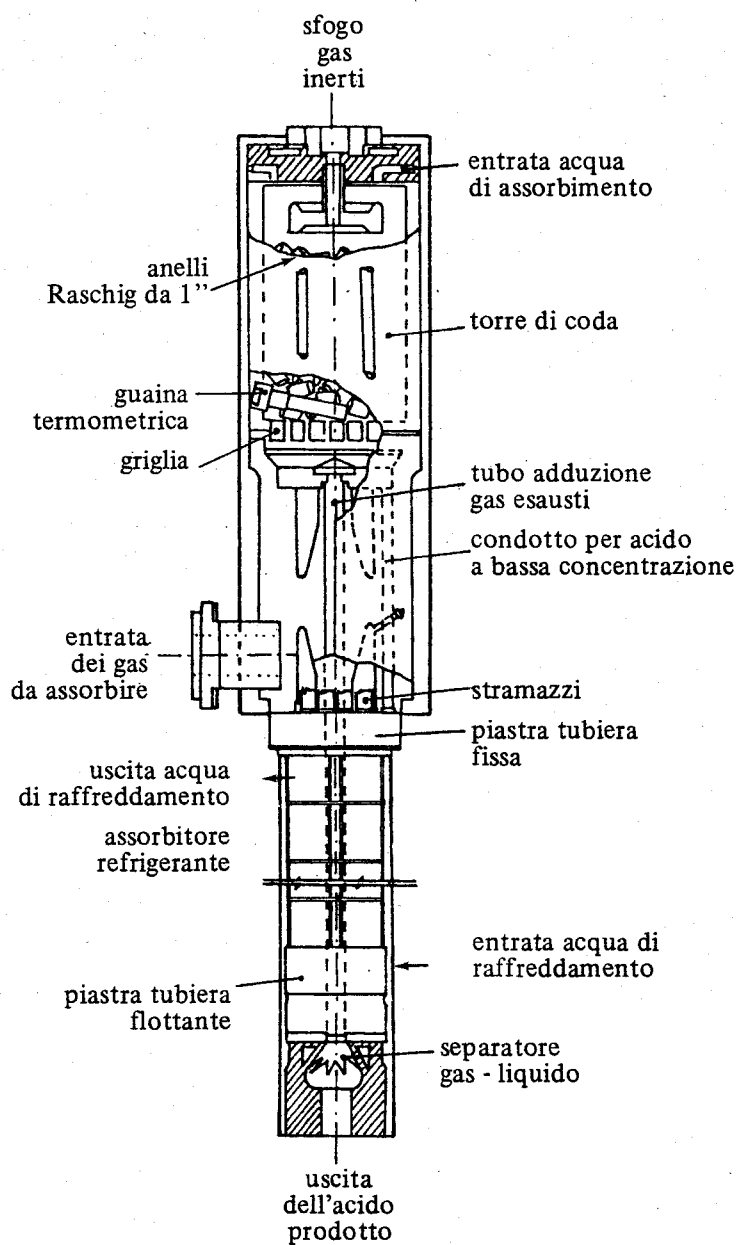


Fig. (68, V) - Assorbitore Karbate di grafite per l'assorbimento di HCl in acqua [58].

qua. Ciò rappresenta una soluzione apparentemente irrazionale per realizzare l'assorbimento di un gas in un liquido. Infatti, era necessario l'impiego di un numero elevato di apparecchi di assorbimento, collegati in serie. Gli apparecchi di questo tipo sono denominati giarre e cellarius (fig. (67, V)). Le giarre sono riempite per metà di acqua, mantenuta ad un livello costante: sono disposte in serie su un piano inclinato verso la sorgente dell'acido, cosicchè l'acqua, che arriva dalla parte opposta, scende per gravità. I cellarius, invece, sono delle storte di grès a sezione semicilindrica disposte in serie e comunicanti mediante tubi di vetro e giunti di gomma. I cellarius sono raffreddati mediante pioggia d'acqua e per immersione in cassoni ad acqua corrente. In coda al sistema di assorbimento (giarre o cellarius) è collocata una torre di grès, munita all'interno di piastre forate o di anelli RASCHIG, bagnati da una pioggia d'acqua, per trattenere le ultime tracce di acido cloridrico. La soluzione ottenuta nella torre va poi ad alimentare tutta la serie degli apparecchi di assorbimento.

I materiali utilizzati oggi per la costruzione degli assorbitori hanno una buona conducibilità termica [58]. Ciò consente di realizzare l'operazione in modo più razionale. Una di queste apparecchiature, di grafite impermeabilizzata, è indicata nella fig. (68, V). L'acido cloridrico da assorbire entra a metà colonna e passa nello scambiatore a tubi (parte inferiore) dove viene assorbito in equicorrente da una soluzione diluita di HCl che proviene dall'alto. All'esterno dei tubi circola acqua di raffreddamento. Dal basso esce la soluzione di HCl. I gas residui che si liberano nella parte inferiore dell'apparecchio, e che contengono ancora HCl, sono convogliati da un condotto centrale nella parte superiore dell'assorbitore riempito di anelli RASCHIG. Questi gas sono lavati da acqua alimentata dall'alto dell'assorbitore. La soluzione diluita di HCl che si raccoglie alla base della parte superiore dell'assorbitore è quella che alimenta poi i tubi contenuti nella parte inferiore dell'assorbitore stesso.

12. Reazioni liquido-solido

Esistono diversi tipi di reazioni liquido solido, che differiscono tra di loro per quanto concerne le modalità ed i criteri di condotta, per diversi fattori, quali lo stato fisico del solido, la natura dei prodotti utili ottenuti dalla reazione (se gassosi, liquidi, solidi cristallini o amorfi), lo sviluppo o meno di gas o vapori nocivi, la corrosività dell'ambiente, la tonalità termica della reazione.

Si conoscono pertanto diversi tipi di reattori per la condotta di reazioni liquido-solido, alcuni dei quali sono già stati esemplificati in paragrafi precedenti (v. figg. 6, 11 e 12, V).

La caratteristica comune a questi reattori è quella ovvia di realizzare un intimo contatto liquido-solido; a tale scopo i reattori sono provvisti di sistemi

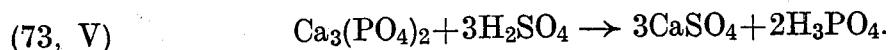
di agitazione, o di ricircolazione, la cui natura dipende dalle caratteristiche chimico-fisiche dei reagenti.

In quanto segue vengono riportati solo pochi esempi di reazioni liquido-solido, tra i diversi che interessano l'industria chimica.

Esempio 1 : Processo esotermico con formazione di prodotti cristallini e di gas nocivi, in ambiente fortemente corrosivo: preparazione di H_3PO_4 per via umida

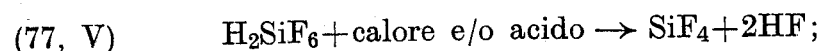
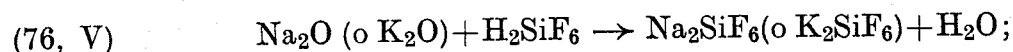
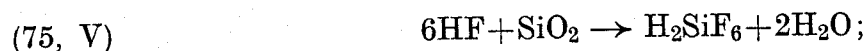
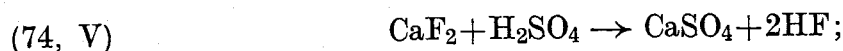
Nei processi più classici, l'acido fosforico per via umida si prepara mediante attacco delle fosforiti con acido solforico. Anche a causa delle impurezze contenute nelle fosforiti, le reazioni che avvengono durante l'attacco delle fosforiti con acido solforico sono assai complesse.

La reazione principale è la seguente:



A seconda delle condizioni operative, il solfato di calcio può precipitare come anidrite ($CaSO_4$), emi-idrato ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$), o gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Nei processi convenzionali per la preparazione di H_3PO_4 , il solfato di calcio è precipitato sotto forma di gesso.

Tra le altre reazioni che hanno luogo, si possono ricordare quelle a cui partecipano i prodotti fluorurati



L'acido fluoridrico che si libera reagisce rapidamente con la silice, sempre presente, soprattutto sotto forma di silicati. La presenza di sali di sodio o di potassio dà luogo alla formazione dei corrispondenti fluosilicati. Questi composti sono fonte di inconvenienti quando le soluzioni di acido solforico diventano sature rispetto ad essi. La loro solubilità varia molto con la temperatura, e si formano facilmente delle incrostazioni.

Le soluzioni sono anche sature rispetto al solfato di calcio, che precipita per raffreddamento, o quando varia la concentrazione del solfato stesso.

In presenza di acido solforico concentrato e ad alta temperatura, l'acido fluosilicico si decompone liberando tetrafluoruro di silicio, che si sviluppa sotto forma gassosa. L'allontanamento del tetrafluoruro di silicio può essere facilitato

se si fa gorgogliare aria nella soluzione. In presenza di umidità, il tetrafluoruro di silicio è convertito ad acido fluosilicico e a silice.

Praticamente, tutto il ferro e l'alluminio presenti nella fosforite sono trasformati in fosfati solubili.

Il carbonato di calcio presente nel minerale di partenze reagisce per dare solfato di calcio e CO_2 . La silice in eccesso rispetto al fluoro rimane inalterata. Alcune fosforiti contengono quantità insufficienti di silice reattiva rispetto al fluoruro di calcio e ciò dà luogo a seri fenomeni di corrosione per la formazione di acido fluoridrico libero.

Il solfato di calcio che si forma nella reazione (74, V) deve essere separato dalla soluzione. Questa operazione è una delle più delicate del processo e la sua realizzazione è condizionata da almeno due fattori determinanti:

- 1) corrosività della soluzione,
- 2) condizioni di precipitazione del solfato di calcio.

L'acido fosforico puro non è altamente corrosivo, ma quando contiene piccole percentuali di acido solforico libero, di acido fluosilicico e probabilmente anche piccole quantità di acido fluoridrico, diventa molto aggressivo verso i più comuni materiali da costruzione. Si devono quindi scegliere materiali particolari.

L'altro fattore che complica il problema è la chimico-fisica del processo, che condiziona, oltre al rendimento, la formazione di cristalli di solfato di calcio aventi dimensioni e forma adeguate per una buona filtrazione.

I tipi e la natura dei cristalli di solfato di calcio che precipitano, e quindi le caratteristiche della filtrazione, dipendono dalla temperatura, dalla concentrazione dell'acido fosforico al momento della precipitazione e dalla durata dell'operazione.

Ciascuna delle forme CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ può dare luogo a cristalli stabili, ma, se ci si trova in condizioni di equilibrio tra due forme cristalline, si formano dei cristalli instabili, che possono ricristallizzare sul filtro, occludendolo.

L'anidrite esiste sotto forma della comune anidrite insolubile che non assorbe acqua, o sotto forma di anidrite « solubile » che assorbe facilmente acqua. L'emidrato può anch'esso presentarsi in due forme: l'una che assorbe facilmente acqua dando luogo al diidrato e l'altra stabile. Il prodotto stabile può essere lavato sul filtro, mentre quello instabile si rapprende in un prodotto solido impermeabile. L'emidrato stabile è costituito da piccoli cristalli che però si rapprendono facilmente, rendendo così più agevole la filtrazione.

Per ottenere una sospensione facilmente filtrabile la reazione deve essere condotta in modo da ottenere cristalli di solfato di calcio sufficientemente stabili, aventi dimensioni - sotto forma di cristalli singoli o di agglomerati - sufficientemente elevate.

La fig. (69, V) riporta le condizioni in cui si possono formare i diversi tipi di cristalli.

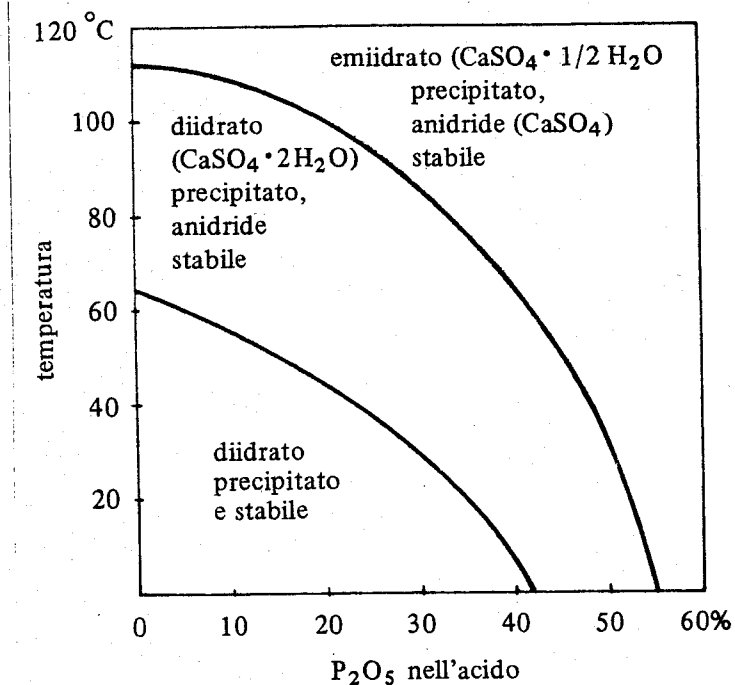


Fig. (69, V) - Campi di stabilità dei solfati di calcio (anidrite, di- e emiidrato) nell'acido ortofosforico [58 bis].

Sotto la curva inferiore, ossia a temperature e concentrazioni di acido relativamente basse, precipita il diidrato che è stabile. Tra le due curve precipita il diidrato, che ha tendenza a trasformarsi in anidrite. Sopra la curva superiore precipita l'emiidrato, che ha tendenza a trasformarsi in anidrite.

Si nota che operando a temperatura sufficientemente elevata è possibile ottenere acido fosforico relativamente concentrato, con formazione di anidrite.

In pratica, si possono realizzare tre tipi di processi: processo al diidrato, processo all'emiidrato e processo all'anidrite. Come già si è osservato, quello al diidrato è quello convenzionale. Per questo processo si è trovato che le migliori condizioni di filtrazione si hanno con cristalli rombici relativamente sviluppati, di lunghezza non superiore a due o tre volte la larghezza e sufficientemente spessi. Se le condizioni non sono accuratamente controllate, è molto facile ottenere cristalli aghiformi, rapidamente filtrabili ma, difficilmente lavabili. Quando i cristalli sono troppo piccoli essi tendono ad agglomerarsi; questo tipo di gesso è filtrabile, ma anch'esso si lava difficilmente. In altri casi si possono ottenere cristalli di gesso lamellari che complicano la filtrazione.

Il controllo della reazione per ottenere i cristalli desiderati assume quindi particolare importanza.

Per ottenere cristalli sufficientemente sviluppati è necessario operare in modo tale da formare un numero sufficientemente basso di nuclei di cristallizzazione.

È ben noto che la quantità di cristalli che si forma da una soluzione è funzione della concentrazione dei reagenti nella soluzione e che qualunque cristallizzazione o precipitazione è provocata dalla sovrasaturazione della soluzione. Nel caso considerato, la sovrasaturazione si verifica quando uno dei due ioni reagenti Ca^{++} o SO_4^{--} è addizionata alla soluzione satura. Ciò ha luogo quando l'acido solforico è addizionato all'acido solforico saturo di Ca^{++} , o quando la fosforite è aggiunta nel sistema reagente. Nel processo DORRICO-STRONG ACID, uno dei primi processi razionali applicati su scala industriale per la preparazione di H_3PO_4 , si cerca di mantenere la sovrasaturazione ad un livello minimo in ogni punto del sistema reagente. A tale scopo, si mantiene in ciclo una quantità elevata dei prodotti di reazione non separati, in modo che l'acido solforico sia relativamente diluito. Inoltre, si mantiene in ogni punto del sistema un eccesso di acido solforico, per non avere concentrazioni sostanziali di ioni Ca^{++} non precipitati [59].

La diluizione della soluzione con il riciclo dei prodotti della reazione consente inoltre di avere un'alta superficie di cristallizzazione che limita ulteriormente la formazione di nuovi nuclei cristallini. Si realizza anche una premiscelazione sotto violenta agitazione, in modo da evitare concentrazioni locali elevate dei singoli ioni.

Dal diagramma di fig. (69, V) si nota che sarebbe possibile ottenere acido al 40% di P_2O_5 , operando a $T < 80^\circ\text{C}$, senza avere precipitazione dell'emiidrato. Ma per concentrazioni superiori al 32 ÷ 33% di P_2O_5 i cristalli diventano bruscamente più piccoli e tendono ad agglomerarsi. D'altra parte, il mantenimento della temperatura sotto gli 80°C aumenta le difficoltà connesse al raffreddamento. È possibile produrre acido al 38 ÷ 39% di P_2O_5 ma, con un acido così viscoso, l'efficienza dei filtri è ridotta ed è necessaria una doppia filtrazione. Per questo ed altri motivi, i processi convenzionali al diidrato producono acido a circa 32% di P_2O_5 .

Si deve infine osservare che variazioni di temperatura possono dare luogo a precipitazioni non desiderate con formazione di incrostazioni. Se si opera a bassa temperatura, in particolare sui filtri e nelle pompe, le variazioni di temperatura sono relativamente limitate e di conseguenza anche i fenomeni di incrostazioni rimangono di entità limitata. A temperatura elevata la capacità dei filtri è aumentata, ma la loro durata diminuita. In generale si opera a 65 ÷ 75 °C.

A causa della esotermicità della reazione si deve provvedere ad un raffreddamento.

La reazione tra la fosforite e l'acido solforico si conduce in continuo, in una serie di apparecchi muniti di agitatore o, negli impianti più moderni, in un solo reattore, con circolazione della torbida (rapporto tra riciclo/prodotto compreso tra 10:1 e 20:1) e tempi di reazione di circa 8 ore. Nei vecchi impianti DORR l'agitazione era ottenuta mediante gorgogliamento di aria. Successivamente

si è notato che una energica agitazione consentiva di ottenere risultati migliori. Sono stati allora messi a punto diversi tipi di agitatori meccanici.

I reattori possono essere di svariato tipo. Da tempo sono diffusi reattori di legno o di acciaio. I reattori di legno sono rivestiti di piombo, quelli di acciaio ancora di piombo, con mattoni antiacido o di gomma. Oggi si utilizzano anche reattori di acciaio inossidabile.

Esempio 2: Processo esotermico con produzione di prodotto utile solido, non richiedente operazioni di filtrazione: produzione di perfosfati da fosforiti

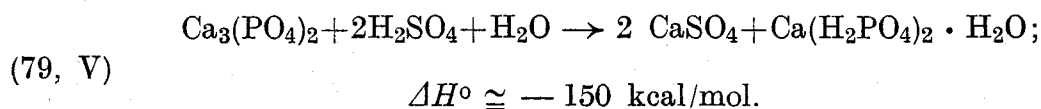
I perfosfati si preparano per attacco delle fosforiti con acido solforico.

Gli scopi principali che si desiderano raggiungere in questo processo possono essere così riassunti:

- 1) ottenere un prodotto contenente la massima percentuale di P_2O_5 solubile in acqua, o in citrato ammonico, ossia la maggior percentuale possibile di fosfato rispettivamente monocalcico e bicalcico;
- 2) limitare il più possibile l'umidità del prodotto di reazione, non solo per aumentare la percentuale di P_2O_5 solubile, ma anche per migliorare le caratteristiche meccaniche del perfosfato ottenuto;
- 3) condurre il processo in modo che il prodotto ottenuto si possa insaccare il più presto possibile;
- 4) utilizzare la minor quantità possibile di acido solforico per ottenere i risultati sopra citati.

Per ottenere rese elevate nella reazione di attacco delle fosforiti con acido solforico, ossia per ottenere un prodotto contenente la maggior percentuale di P_2O_5 utilizzabile, è necessario realizzare una buona miscelazione tra H_2SO_4 e fosforite. Una cattiva miscelazione dà luogo a maggiori consumi di acido solforico; inoltre, il prodotto ottenuto contiene percentuali relativamente elevate di acido libero e presenta caratteristiche meccaniche scadenti.

Tenuto presente che le fosforiti sono generalmente ricche in fluoroapatite, per comodità di esposizione si possono considerare separatamente le reazioni dell'acido solforico con $Ca_3(PO_4)_2$ e con CaF_2 . La reazione sfruttata in pratica, che conduce al fosfato monocalcico, è la seguente:



In questa reazione si forma fosfato monocalcico monoidrato e anidrite. Infatti, a causa della esotermicità della reazione, la temperatura può raggiungere

i 120°C e, in queste condizioni, è stabile l'anidrite. Da questa reazione si osserva che 1 t di fosfato tricalcico richiede 0,63 t di acido solforico diluito con 0,06 t di acqua. Questa quantità di acido relativamente concentrato (91,3 % di H_2SO_4) è però insufficiente per dare luogo ad una miscela omogenea. Si utilizza pertanto un acido più diluito (dal 65 al 75% di H_2SO_4) per avere una buona miscelazione ed una reazione più completa. Se si opera con acido solforico in difetto, rispetto a quello necessario per la reazione (79, V), accanto al fosfato monocalcico si forma anche fosfato bicalcico diidrato ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

In molti casi, per ottenere un prodotto esente da acido fosforico e da acido solforico liberi, si utilizza una quantità di acido inferiore a quella necessaria per la reazione (79, V) e si aggiungono poi fosforite in polvere e calcare. Si deve tener presente che la reazione tra acido solforico e fosforite dà facilmente acido fosforico, che reagisce successivamente con la fosforite.

Il fluoruro di calcio contenuto nelle fosforiti reagisce con l'acido solforico per dare HF (v. eq. 74, V), che in parte reagisce con la silice presente nella fosforite, con formazione di SiF_4 , che a sua volta può reagire con l'acqua secondo la (78, V) per dare H_2SiF_6 . Ma, prima che questa reazione si possa completare, gran parte del tetrafluoruro di silicio si libera sotto forma di gas. Ne consegue che i reattori nei quali si conducono queste reazioni devono essere chiusi e provvisti di dispositivi per convogliare i gas di reazione in torri di lavaggio.

Gli ossidi di Fe e di Al, allo stato libero o combinati come fosfati, rappresentano due impurezze importanti delle fosforiti. I fosfati terziari di Fe e di Al sono solo parzialmente attaccati dall'acido solforico. Questi prodotti reagiscono successivamente, durante lo stoccaggio, con il fosfato monocalcico prodotto, trasformandolo in fosfato bicalcico. Ne consegue una diminuzione della percentuale di P_2O_5 solubile in acqua (ma non in citrato ammonico). Questo fenomeno prende il nome di « retrogradazione » dei perfosfati. Per diminuire l'entità della retrogradazione si può utilizzare un eccesso di H_2SO_4 . Dopo l'attacco della fosforite resta così una certa quantità di H_3PO_4 libero che, reagendo con i fosfati trimetallici, impedisce almeno in parte la retrogradazione. Il tenore in ossidi di Fe e di Al delle fosforiti condiziona anche le caratteristiche meccaniche dei superfosfati.

Oltre ai componenti sopra citati, le fosforiti contengono altre sostanze quali ad esempio CaCO_3 e sostanze organiche con le quali l'acido solforico reagisce. La reazione con CaCO_3 libera CO_2 . Le sostanze organiche sono attaccate dall'acido solforico, con conseguente formazione di SO_2 o di H_2S .

L'attacco con acido solforico delle fosforiti macinate ha inizio in impastatrici di ghisa in cui la miscela permane uno o due minuti, raggiungendo una consistenza semiliquida e una temperatura di circa 100 °C, con sviluppo di gas che vengono convogliati alle torri di lavaggio. Si hanno mescolatrici discontinue e anche continue. Le discontinue sono recipienti di ghisa con agitatore rapido a palette e una o più bocche di scarico. Quelle continue sono costituite da un cilindro orizzontale

in ghisa antiacida, anch'esso munito di agitatore a palette, in cui l'alimentazione automatica avviene ad un estremo del cilindro e lo scarico all'altro estremo.

Negli impianti più tradizionali, che utilizzano mescolatrici discontinue, la miscela semifluida viene scaricata in apposite camere, dette camere di impasto o cantine, dove la reazione tra la fosforite e l' H_2SO_4 si completa. Si ha notevole sviluppo di gas, che escono da apposite aperture di sfogo e vengono convogliati con ventilatori alle torri di lavaggio con H_2O . Le camere sono in cemento, vengono riempite fino a $3/4$ della loro altezza, e in esse la temperatura raggiunge 130°C . La massa, dapprima semifluida, fa presa, assumendo una consistenza solida porosa a causa dello sviluppo di gas.

Dopo alcune ore ha inizio lo svuotamento, che viene effettuato mettendo in movimento un estrattore, costituito ad esempio da un albero verticale munito di braccia sulle quali sono fissati dei coltelli. All'uscita delle camere il superfosfato viene inviato in magazzino, dove ha la possibilità di stabilizzare il suo titolo nello spazio di qualche mese.

Negli impianti moderni quest'ultima operazione è effettuata in continuo, ad esempio in tamburi chiusi inclinabili, ruotanti sul proprio asse. I reagenti sono caricati ad una delle estremità, dalla quale vengono anche allontanati i gas formati durante la reazione. Il prodotto solido è scaricato all'altra estremità. Il tamburo è protetto internamente, ad esempio da cemento antiacido, fissato sulla superficie metallica. La parete interna è mantenuta pulita da un raschiatore.

Il tempo di permanenza nel tamburo è di $10 \div 15$ minuti; all'uscita il prodotto contiene solo una percentuale molto ridotta di P_2O_5 libera, sotto forma di acido, e richiede un invecchiamento limitato ($1 \div 2$ settimane) prima di essere nelle migliori condizioni di impiego. Il prodotto esce a $80 \div 90^\circ$ ed è essiccato.

Grazie alla buona tenuta tra il tamburo rotante e le bocche fisse di alimentazione, i gas provenienti dal tamburo contengono poca aria; ciò consente di lavare economicamente i gas per il recupero dell'acido fluosilicico.

In questi impianti continui la velocità della reazione tra la fosforite in polvere e l'acido solforico è notevolmente aumentata rispetto agli impianti discontinui. La loro capacità è di qualche decina di t/h, a seconda del tipo di fosforite, del suo grado di macinazione, della concentrazione dell'acido e del rapporto acido/fosforite.

13. Reazioni gas-liquido-solido

Tra i tipi possibili di reazioni che avvengono in sistema gas-liquido-solido prenderemo in considerazione, in questo paragrafo, reazioni gas-liquido in cui il prodotto è ottenuto sotto forma di cristalli che devono essere separati a fine reazione e reazioni esotermiche gas-liquido catalizzate da solidi.

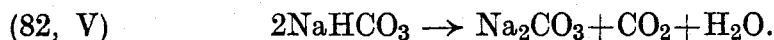
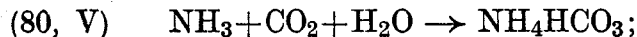
Nel primo caso, per processi continui, il reattore deve essere progettato

— e la reazione condotta — in modo da assicurare un adeguato contatto gas-liquido e da facilitare l'allontanamento e la successiva filtrazione del prodotto solido di reazione.

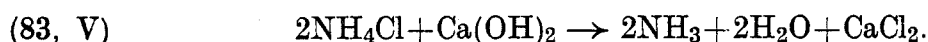
Nel secondo caso, le caratteristiche tecnologiche del processo differiscono, in particolare, a seconda che il catalizzatore sia utilizzato allo stato disperso o in letto fisso.

Esempio 1: Reazione con formazione di un prodotto cristallino: processo SOLVAY per la preparazione del carbonato sodico

Il processo SOLVAY per la preparazione del carbonato sodico si basa sulla precipitazione di NaHCO_3 , data la solubilità relativamente bassa di questo sale (v. vol. I, cap. V). Il carbonato sodico può essere poi ottenuto con relativa facilità per decomposizione a caldo del bicarbonato (v. par. B.3). La soluzione dalla quale si precipita NaHCO_3 conterrà gli ioni Na^+ , Cl^- provenienti dalla materia prima NaCl , gli ioni HCO_3^- e un altro catione. Questo catione deve provenire da un sale più solubile di NaHCO_3 , deve essere di costo relativamente basso e consentire un processo ciclico. Tenuto conto di questa osservazione, si impone la scelta del catione NH_4^+ , ossia di NH_3 . Ne consegue che le relazioni sulle quali si basa il processo SOLVAY sono le seguenti:



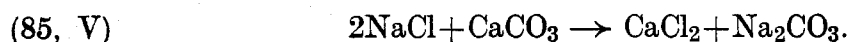
Il cloruro di ammonio è successivamente decomposto con calce e l'ammoniaca riciclata:



La CO_2 che si libera nella (82, V) è riciclata. La calce e la CO_2 necessarie al processo sono generalmente ottenute per decomposizione di CaCO_3 :



La reazione globale del processo è quindi la seguente:



La reazione chiave del processo è la (81, V); questa reazione è un equilibrio spostato verso destra a causa della minore solubilità di NaHCO_3 rispetto agli altri sali.

I calcoli relativi all'equilibrio (81, V) si possono eseguire con l'ausilio di diagrammi di stato (v. vol. I, cap. V).

In pratica, per ottenere dei cristalli di NaHCO_3 facilmente filtrabili è conveniente realizzare la carbonatazione della soluzione contenente NaCl e NH_3 in due tempi, in modo da avere in un primo tempo formazione di ioni CO_3^{--} (carbonato ammonico) e successivamente formazione di ioni HCO_3^- (bicarbonato ammonico), e controllare accuratamente la temperatura nelle diverse parti dell'apparecchiatura. La prima reazione avviene in una colonna detta di «lavaggio» o di «precarbonatazione» dove la soluzione incontra un gas relativamente povero in CO_2 (35 ÷ 40 % di CO_2). Nella seconda colonna di «carbonatazione» o di «pre-

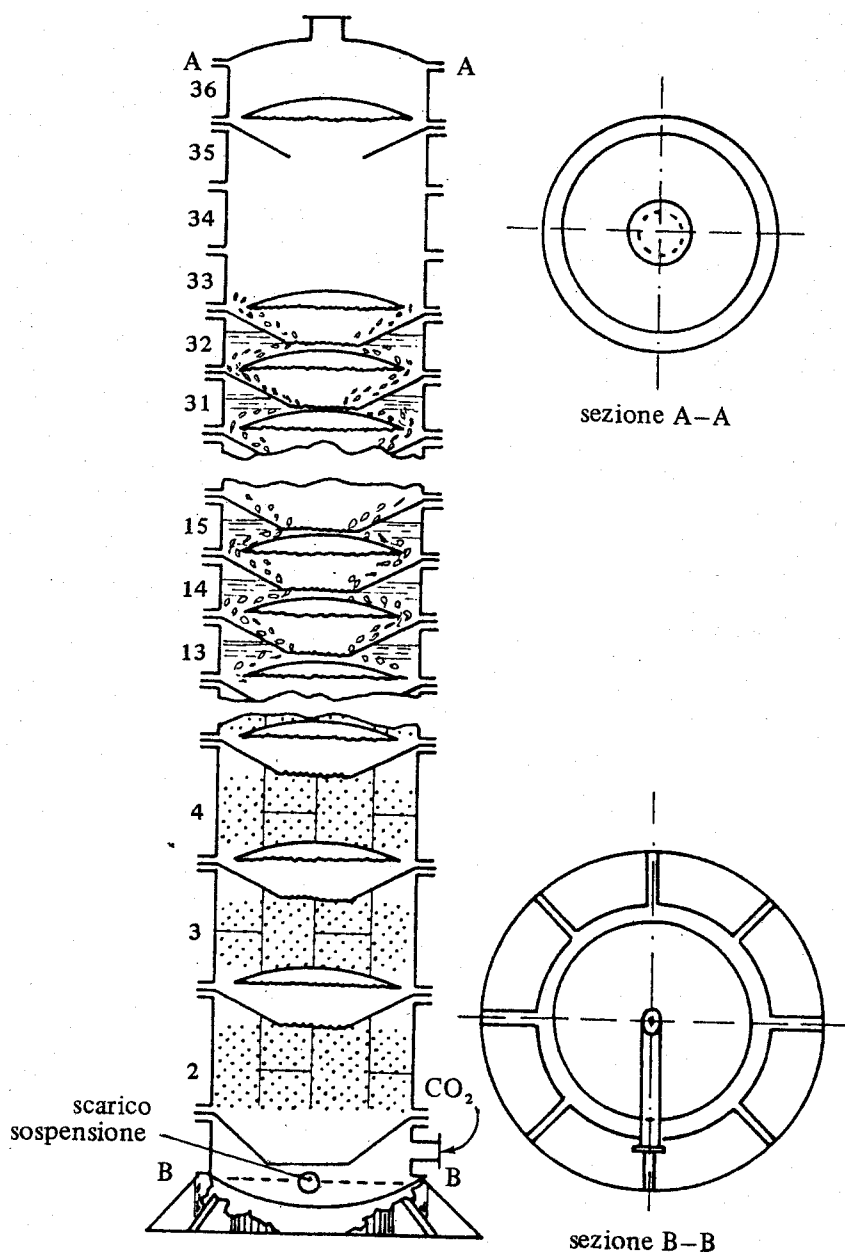


Fig. (70, V) - Colonna di carbonatazione per la preparazione di NaHCO_3 [60].

« precipitazione », la soluzione è trattata con un gas più ricco in CO_2 (65 ÷ 70 %). In questa colonna si ha precipitazione di NaHCO_3 .

La CO_2 è compressa a 3 ÷ 4 atm per vincere le perdite di carico. I gas uscenti dalla torre di carbonatazione percorrono in serie la torre di lavaggio, dalla quale escono con un tenore di 3 ÷ 4 % di CO_2 e un po' di NH_3 . Questi gas sono inviati nella seconda serie di piatti della torre di saturazione vista in precedenza.

La soluzione ammoniacale attraversa prima la torre di lavaggio e poi la torre di precipitazione in controcorrente coi gas.

Per ottenere cristalli di NaHCO_3 facilmente filtrabili, è conveniente iniziare la cristallizzazione in modo da avere solo un piccolo quantitativo di centri di cristallizzazione ed evitare poi la formazione di altri centri, così che tutta la sostanza cristallizzi sui centri iniziali, producendo cristalli di discrete dimensioni. Per ottenere pochi cristalli è necessario iniziare la cristallizzazione a temperatura abbastanza elevata e proseguire poi a temperature via via decrescenti in modo da avere la massima precipitazione possibile. A questo scopo la reazione viene condotta in colonna e, in testa alla colonna di precipitazione, la temperatura è mantenuta sui 35 ÷ 40°C e ai 2/3 sui 60°C; la parte inferiore della torre è raffreddata con appositi serpentini. Le colonne (v. fig. 70, V) sono costruite in modo da facilitare il deflusso della sospensione di NaHCO_3 cristallizzato e da assicurare un buon contatto gas-liquido. La sospensione di bicarbonato nelle acque madri (875 kg di NaHCO_3 per m^3) esce dalla torre a 26 ÷ 27°C ed è inviata alla filtrazione.

Dopo un certo periodo di funzionamento la torre di precipitazione è incrostata di bicarbonato; si inverte allora il funzionamento delle due torri, in modo da solubilizzare il bicarbonato depositato nella torre che in precedenza aveva operato come torre di carbonatazione.

Esempio 2: *Idrogenazione dei grassi.*

L'idrogenazione dei grassi naturali insaturi (indurimento) si effettua per ottenere grassi solidi, a partire da grassi liquidi. La reazione consiste in una saturazione totale, o parziale, dei doppi legami dei radicali acidi insaturi (ad es. acido oleico, linoleico, linolenico) dei gliceridi.

L'idrogenazione si effettua in continuo o in discontinuo a 100 ÷ 150 °C o 180 ÷ 250 °C, a seconda che si desideri ottenere prodotti per uso alimentare o prodotti per usi industriali, e sotto 3 ÷ 5 kg/cm^2 di idrogeno (esente da composti solforati), con catalizzatori a base di Ni (ad es. supportato su farina fossile); il catalizzatore è generalmente utilizzato in forma finemente suddivisa e in concentrazioni di 0,05 ÷ 0,10% rispetto al grasso da trattare.

I reattori utilizzati nei processi discontinui sono generalmente autoclavi in acciaio inossidabile munite di agitatore e di camicia per il raffreddamento, necessario per allontanare il calore di reazione, o per il riscaldamento, necessario all'avviamento.

In taluni casi l'idrogeno uscente dall'alto del reattore è riciclato alla base, mentre l'olio prelevato alla base è riciclato in testa, previo raffreddamento.

In un processo continuo, l'idrogenazione è realizzata in una serie di torri a fondo conico munite di camicia, per le operazioni di scambio termico.

L'olio compresso a $3 \div 5 \text{ kg/cm}^2$ e contenente il catalizzatore in sospensione è alimentato in testa alle torri e viene nebulizzato. L'idrogeno compresso entra alla base, assicurando un rimescolamento dell'olio; l'idrogeno uscente da una torre passa a quella successiva e così pure l'olio.

Esempio 3: *Idrodesolforazione di idrocarburi liquidi.*

Il petrolio e le frazioni da esso ottenute contengono sovente zolfo, sotto forma di composti solforati. Tale impurezza deve essere eliminata dalla maggior parte dei prodotti petroliferi destinati a produzioni petrolchimiche e almeno ridotta nei prodotti destinati alla combustione.

La desolforazione si effettua, in generale, mediante idrogenazione condotta in presenza di catalizzatori solidi a base di ossidi di Mo e di Co supportati su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (v. cap. II, par. D.3). I prodotti solforati sono così trasformati in H_2S , che viene recuperato. Il processo è complessivamente esotermico.

Nel caso di frazioni leggere si opera sull'idrocarburo vaporizzato, mentre nel caso di frazioni pesanti l'idrodesolforazione è effettuata sull'idrocarburo liquido.

In diversi processi la idrodesolforazione delle frazioni pesanti si effettua a $20 \div 200 \text{ atm}$, e a $320 \div 420 \text{ }^\circ\text{C}$, a seconda della carica. L'idrogeno e l'idrocarburo, preriscaldati, sono alimentati in testa ad un reattore a letto fisso, a gocciolamento (*trickle-bed*), nel quale il catalizzatore è caricato a strati [61, 62]. Il controllo termico della reazione è assicurato con iniezioni di reagenti freddi tra uno strato e l'altro. La vita dei catalizzatori è sufficientemente elevata da non richiedere frequenti rigenerazioni.

L'idrogeno solforato esce in gran parte disciolto nell'olio, dal quale è successivamente allontanato.

In altri processi il reattore a letto fisso è a gorgogliamento (*bubble-flow*), e in altri ancora il catalizzatore, finemente suddiviso, è mantenuto in fase dispersa nell'olio da idrogenare e può essere allontanato in modo continuo per la rigenerazione [61, 62].

Altri processi di trattamento con idrogeno di frazioni petrolifere (v. cap. II, par. D.3) presentano caratteristiche tecnologiche molto prossime a quelle della idrodesolforazione.

14. Processi fotochimici

Tra le reazioni fotochimiche rivestono interesse industriale talune reazioni di clorurazione [clorurazione del cloroformio per la preparazione del tetracloruro

di carbonio e clorurazione del benzene per la preparazione del γ -esano (esaclorobenzene)], di nitrosazione con NOCl (fotonitrosazione del cicloesano e del ciclododecano, sfruttate in processi per la preparazione dei corrispondenti lattami), e di solfoclorurazione (di paraffine). Queste reazioni avvengono, a seconda dei casi, in fase vapore, o in fase liquida.

Le caratteristiche delle radiazioni necessarie per provocare la dissociazione di alcune molecole alogenate e le energie di legame di queste molecole sono riportate nella tab. (14, V).

Tabella (14, V) - *Dissociazione fotochimica di molecole alogenate* [34].

	Energia di legame a 25 °C (kcal/mole)	Energia di dissociazione (eV)	Lunghezza d'onda corrispondente (Å)
Cl—Cl	57,9	2,513	4962
Br—Br	46,1	1,001	6231
I—I	36,1	1,567	7957
H—Cl	103,1	4,475	2785
H—Br	87,5	3,798	3282
H—I	71,3	3,095	4029
NO—Cl	38,0	1,649	7562

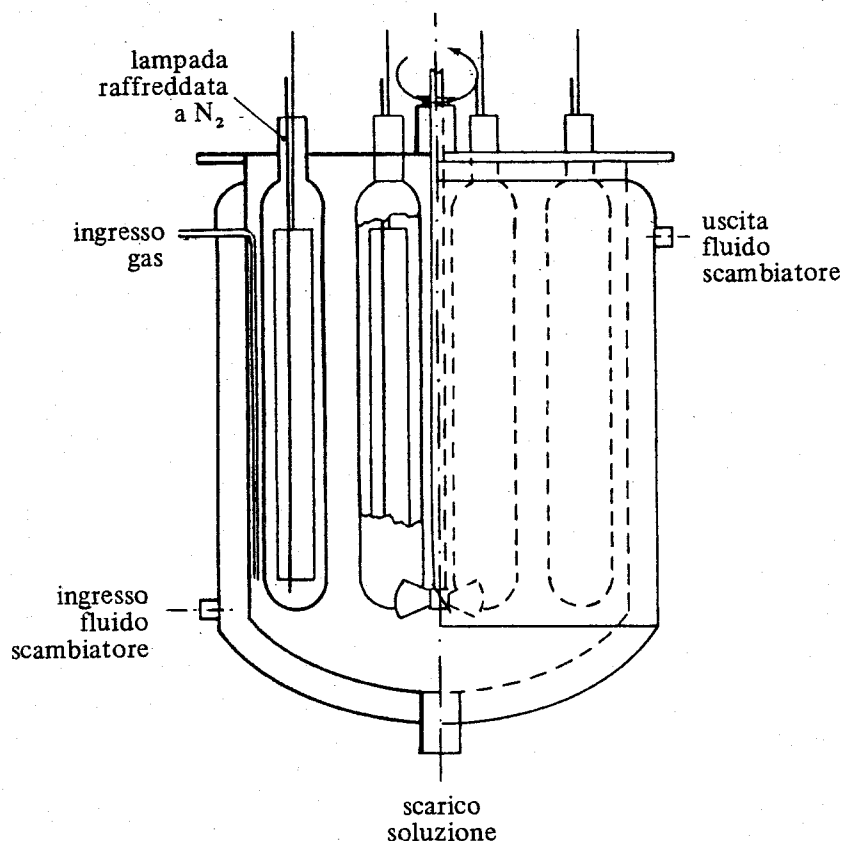


Fig. (71, V) - Reattori discontinui per processi fotochimici [63].

La potenza delle lampade utilizzate industrialmente per reazioni fotochimiche è generalmente superiore a 200 W. Queste lampade sono raffreddate, a seconda dei casi, con N_2 freddo o con acqua. Il vetro attraverso cui si trasmette l'energia luminosa non deve subire processi di « solarizzazione » (opacità del vetro a radiazioni UV per prolungata esposizione delle radiazioni stesse). Il Pyrex solarizza assai più velocemente del quarzo.

Nei reattori, le lampade devono essere disposte in modo che non si creino nella massa reagente zone d'ombra nè surplus di energia radiante, che verrebbe dissipata sotto forma di calore.

I reattori possono essere del tipo discontinuo (fig. 71, V) o continui (fig. 72, V). I reattori discontinui vengono generalmente utilizzati per reazioni a bassa resa quantica, che necessitano pertanto di tempi di contatto relativamente elevati, mentre quelli continui sono utilizzati per reazioni a resa quantica elevata.

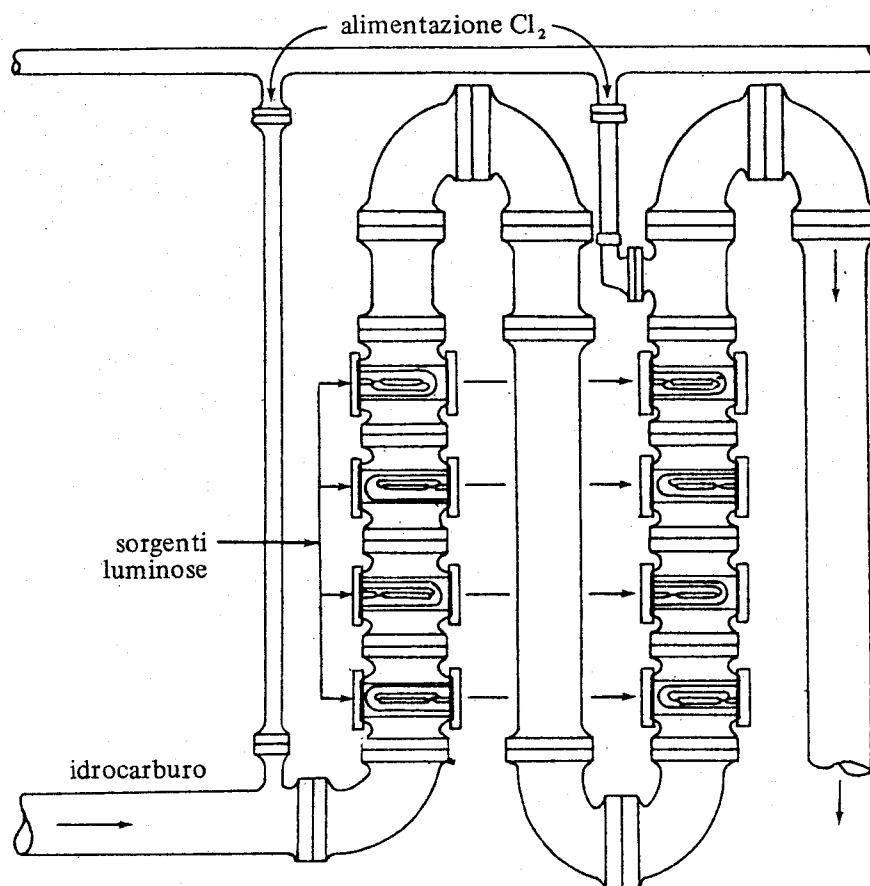


Fig. (72, V) - Reattori continui per processi fotochimici [63].

Vi sono altri tipi di reattori, in cui le lampade e il reattore raffreddato internamente sono separati e il sistema è racchiuso in un involucro cilindrico che riflette verso il reattore le radiazioni emesse dalla lampada. In questo caso, sono eliminate le incrostazioni, che inevitabilmente si formano lungo le pareti della

lampada e che diminuiscono l'efficienza del sistema (v. fig. 73, V) [63]. Sono anche stati messi a punto reattori per fotoclorurazioni operanti sotto pressione.

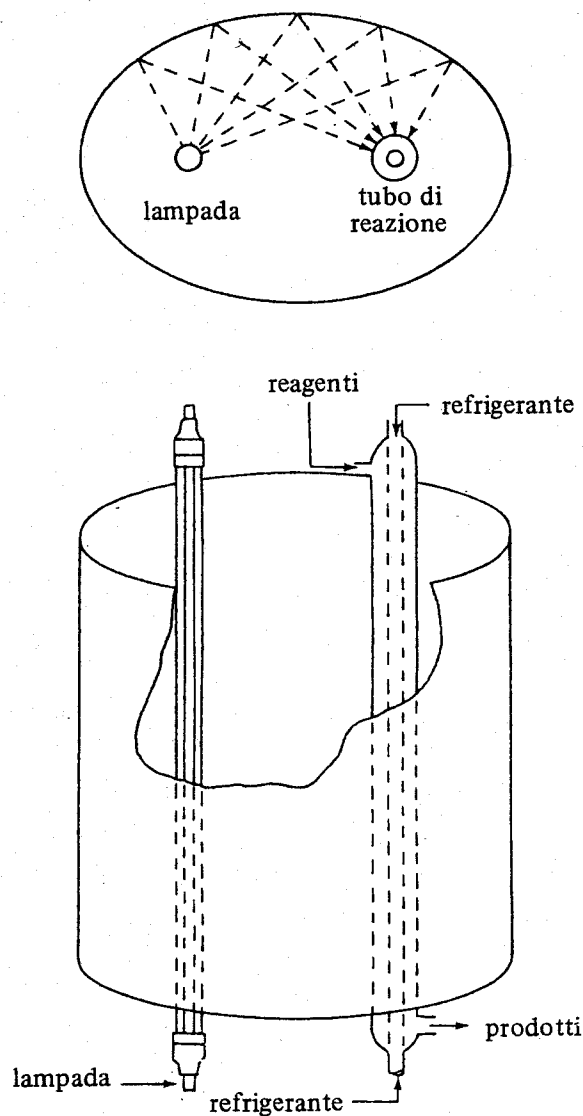


Fig. (73, V) - Reattore fotochimico a riflessione [63].

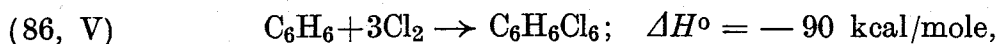
Altri metodi per la fotoattivazione di reazioni impiegano palline di vetro o di altro materiale inerte, impregnato con radioisotopi e poi ricoperto con materiale fluorescente. I raggi β emessi dai radioisotopi eccitano lo strato esterno che emette radiazioni UV, che permettono la fotoattivazione [63]. In questo caso, anche se si presentano nuovi problemi tecnologici, è sufficiente l'impiego di reattori convenzionali, del tipo di quelli utilizzati per reazioni tra gas, catalizzate da un solido.

I materiali utilizzati nei reattori di fotoclorurazione devono resistere all'ambiente corrosivo in cui si trovano. Per reazioni effettuate in ambiente non acquoso, le apparecchiature possono essere di ferro e le linee di teflon, saran, poliestere, inconel, hastelloy, acciaio 18/8/2, porcellana, karbate, tantalio, titanio, ecc.

Per reazioni in ambiente acquoso le specifiche sono più restrittive; in tal caso si impiegano tantalio, titanio, ferro porcellanato, grafite per le alte temperature e teflon e Kel F, per temperature non elevate.

Esempio: *Clorurazione del benzene a γ -esano*

La reazione di somma di Cl_2 al benzene



è realizzata per via fotochimica su scala industriale per la produzione del γ -esano (isomero γ dell'esaclorocicloesano) che ha proprietà pesticide.

La reazione è di tipo radicalico a catena, essendo iniziata dagli atomi di cloro provenienti dalla dissociazione fotochimica di Cl_2 . La reazione è condotta in fase

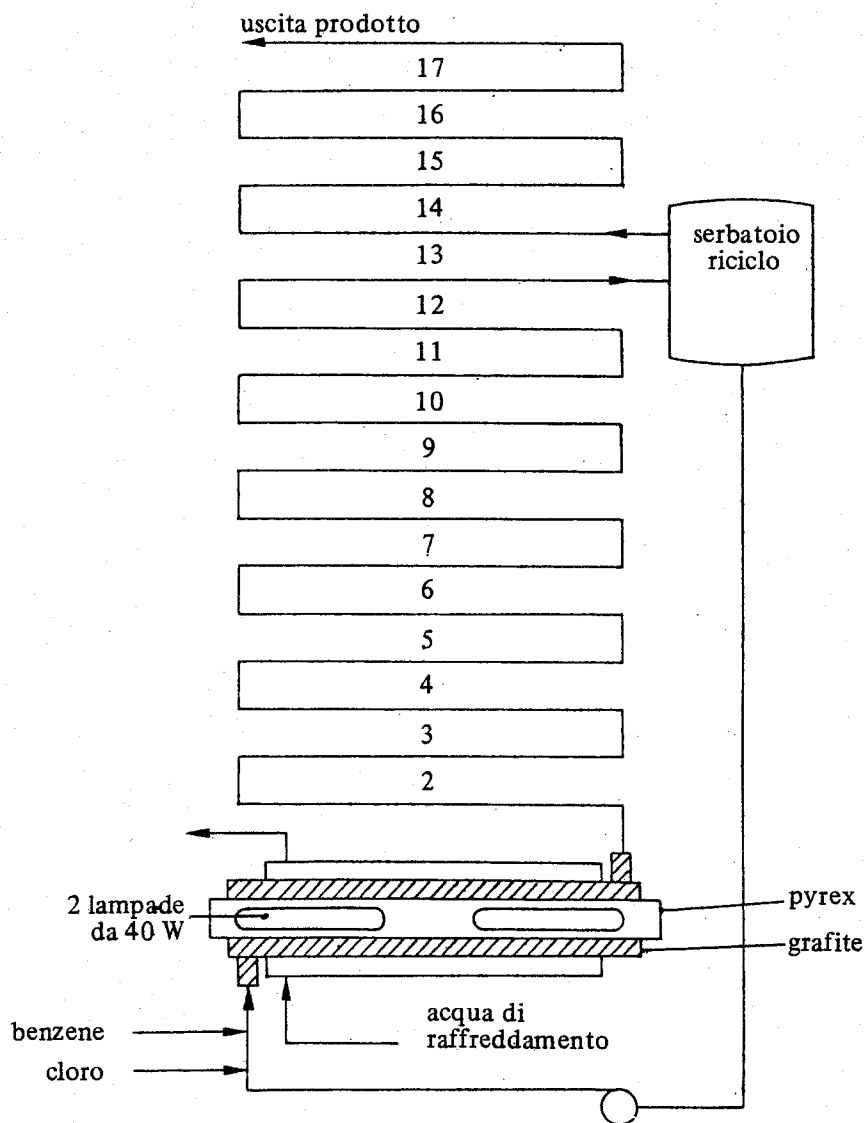
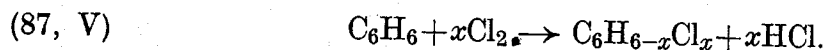


Fig. (74, V) - Reattore per γ -esano a 2 stadi [34].

liquida omogenea, essendo Cl_2 e $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ solubili nel benzene, con radiazioni di lunghezza d'onda inferiore a 5000 \AA ; si riscontra un massimo di velocità per $\lambda \cong 4400 \text{ \AA}$. Rese soddisfacenti in γ -esano si hanno per temperature prossime o di poco superiori all'ambiente. All'aumentare della temperatura la selettività del processo diminuisce per il verificarsi della reazione di sostituzione:



Questa reazione è anche condizionata dalla purezza del benzene. I reattori continui a tubi sono preferiti a quelli discontinui, in quanto consentono maggiori produttività per unità di volume e una maggiore facilità di conduzione e di controllo [34].

Nella condotta della reazione si cerca di mantenere bassa la concentrazione iniziale del cloro, per evitare punte di temperatura, e si mantiene una certa turbolenza nei reattori, per aumentare lo scambio termico ed evitare zone calde.

Per tener conto di questi fattori è stato realizzato un reattore del tipo di quello indicato nella fig. (74, V), in due sezioni: nella prima viene effettuato un riciclo per abbassare la velocità iniziale di reazione e nell'altra, cosiddetta di lavaggio, ove reagisce il Cl_2 residuo, la reazione si completa. La prima sezione consta di 13 tubi di pyrex, ciascuno contenente una lampada fluorescente, e la seconda di 5 tubi. Ogni tubo è contenuto in un cilindro di grafite raffreddato esteriormente mediante circolazione di acqua.

Il reattore con riciclo ha un volume maggiore di quello senza riciclo, ma consente un migliore controllo termico; la concentrazione del Cl_2 è dell'11 % in peso e la percentuale di γ -esano ottenibile è del $14 \div 15 \%$ a $30 \div 40^\circ\text{C}$.

15. Processi di polimerizzazione

I tipi di reattori utilizzati nelle reazioni di polimerizzazione e le modalità di condotta di queste reazioni dipendono sovente, oltrechè dalla natura dei reagenti e del sistema iniziatore, dalle caratteristiche desiderate per il polimero che si intende produrre: tra queste assumono particolare importanza la purezza ed il peso molecolare del prodotto.

La purezza del polimero ottenuto è strettamente legata alla natura degli ingredienti aggiunti al sistema, assieme al monomero e al tipo di tecnologia del processo. Il peso molecolare medio e la distribuzione dei pesi molecolari dipendono in generale da tutte le variabili operative e, in particolare, dalla temperatura di reazione e dal tipo di processo, se continuo o discontinuo [64 ÷ 68].

In questi processi, che sono sempre esotermici, i controlli termici assumono particolare importanza e sono talvolta di non facile soluzione, a causa della eleva-

ta viscosità del sistema, o della sua eterogeneità, e della possibile formazione di film di polimero sulle pareti del reattore.

In pratica, i processi di polimerizzazione, per quanto concerne gli aspetti tecnologici, si possono raggruppare come segue:

- polimerizzazione in massa,
- « in sospensione,
- « in emulsione,
- « in soluzione con polimero solubile,
- « in soluzione con polimero insolubile.

Inoltre, in almeno due casi di interesse industriale, è stata attuata una polimerizzazione in letto fluido.

I reattori utilizzati in questi processi, che vengono condotti, a seconda dei casi, in modo continuo, discontinuo o semicontinuo, sono autoclavi provviste di sistemi di agitazione, reattori tubolari, o reattori a colonna.

15.1. Polimerizzazione in massa

In questo tipo di polimerizzazione solamente il monomero, ed eventualmente piccole quantità di iniziatore e di agenti modificatori del peso molecolare, vengono caricati nel reattore.

A fine reazione si ottiene una soluzione molto viscosa o un polimero solido in sospensione nel monomero non reagito.

I processi di polimerizzazione in massa consentono di ottenere polimeri particolarmente puri, data l'assenza — o tutt'al più la presenza di quantità molto modeste — di altre sostanze nel sistema reagente, ma presentano, in generale, maggiori difficoltà di altri processi per quanto concerne lo smaltimento del calore di reazione.

Le polimerizzazioni in massa, in fase liquida, possono essere condotte in continuo o in discontinuo.

Esempi di polimerizzazione in massa di interesse industriale, relativi al caso in cui il polimero è solubile nel proprio monomero, sono le polimerizzazioni dello stirene, dell'acetato di vinile e del metacrilato di metile, le copolimerizzazioni stirene-acrilonitrile e le copolimerizzazioni ad innesto acrilonitrile-acrilato di butile-stirene e polibutadiene-stirene. Anche un processo relativamente moderno per la polimerizzazione del cloruro di vinile opera in massa; in questo caso il polimero è insolubile nel monomero. Un caso particolare di polimerizzazione in massa è fornito dalla polimerizzazione dell'etilene ad alta pressione.

Esempio 1: *Polimerizzazione termica in massa dello stirene*

Lo stirene può essere polimerizzato in massa, per via termica, in presenza del solo monomero, nel quale il polimero è solubile.

Negli impianti più convenzionali la polimerizzazione avviene in continuo, in due stadi (vedi fig. (75, V)). In un primo stadio si ha una prepolimerizzazione in due reattori provvisti di camicia esterna per il controllo termico. In questa fase la temperatura è mantenuta sugli 80°C e i reattori sono agitati energicamente. Successivamente, la massa sufficientemente viscosa è inviata in un reattore a colonna raffreddato indipendentemente in diverse sue zone, esternamente al reattore, oppure attraverso superfici di scambio (ad es. serpentine) contenute nel reattore.

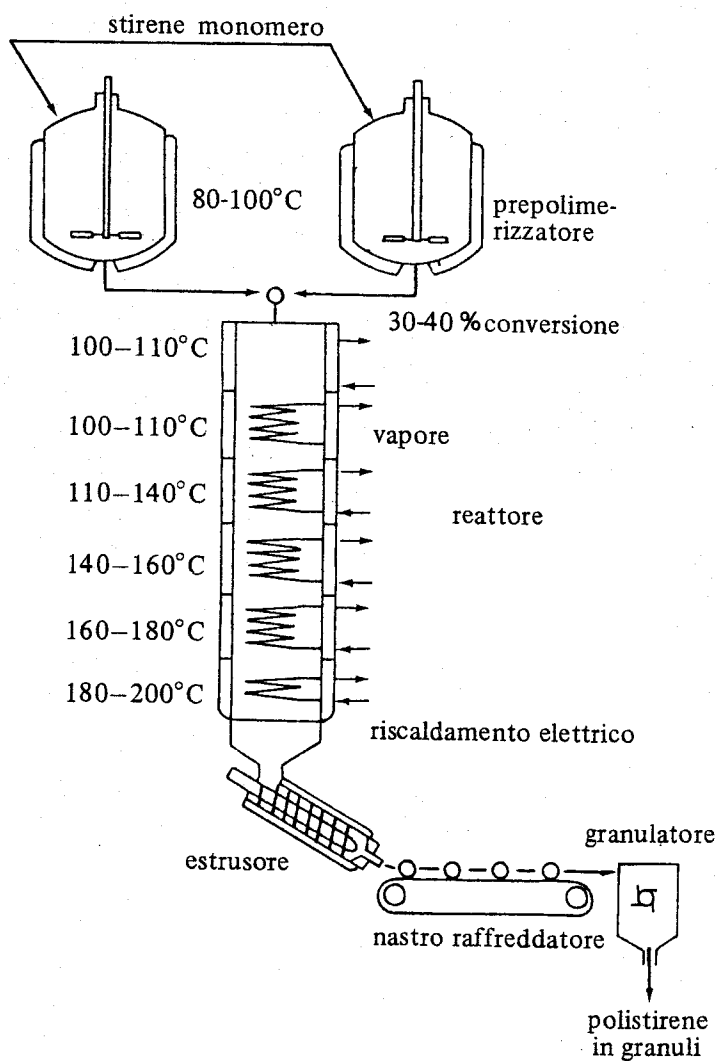


Fig. (75, V) - Polimerizzazione in massa dello stirene [70].

Questo tipo di processo non consente sempre di ottenere polimeri con ottime qualità, e con altissime rese rispetto al monomero, essenzialmente a causa di

difficoltà che si riscontrano nel controllo termico della reazione in certe zone del reattore a colonna.

Per questa polimerizzazione vengono anche utilizzati reattori tubolari raffreddati esternamente.

Esempio 2: *Polimerizzazione dell'etilene ad alta pressione*

Le caratteristiche cinetiche della polimerizzazione dell'etilene ad alta pressione sono state riportate nel cap. IV, par. 7,12

In questo processo, l'etilene è alimentato allo stato gassoso compresso ad alta pressione ≥ 1500 atm, a temperature diverse da processo a processo, ma sempre superiori a 110°C e crescenti al diminuire della pressione. La reazione può iniziare sia nella fase olefinica gassosa, sia nella fase polimerica liquida, ove è anche disciolto il monomero.

Il reattore è di tipo a tubi incamiciati per il controllo termico o a colonna con agitatore. Il tempo di contatto è di pochi minuti e la conversione per passaggio può raggiungere il $26 \div 27$ %. All'uscita del reattore l'etilene non reagito è separato dal polimero fuso e riciclato. Il polimero solidifica per raffreddamento ed è inviato direttamente alla granulazione.

Esempio 3: *Polimerizzazione in massa in sistema eterogeneo*

In taluni casi (ad es. polimerizzazione del cloruro di vinile, del tetrafluoro etilene, ecc.) il polimero è insolubile nella fase monomerica.

A fine polimerizzazione il monomero eventualmente non reagito è riciclato. Nella fig. (76, V) è rappresentato un tipo di reattore utilizzato per la polimerizzazione in massa del cloruro di vinile. Questo reattore è preceduto da un prepolimerizzatore munito di agitatore e di camicia esterna per il controllo termico.

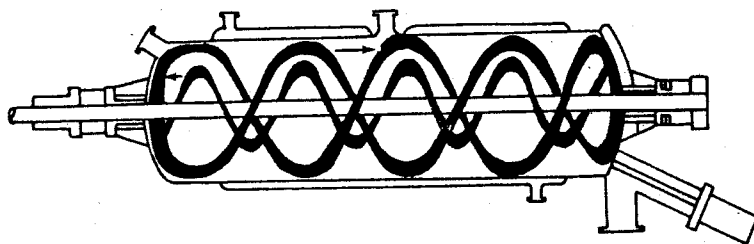


Fig. (76, V) - Polimerizzazione in massa del cloruro di vinile (processo PECHINEY) [70].

Esempio 4: *Polimerizzazione in massa in processi discontinui*

Talune reazioni difficilmente controllabili (ad es. polimerizzazione di acrilati) vengono di preferenza condotte in modo discontinuo (o semi-continuo), anziché continuo. I reattori utilizzati in questi casi sono muniti di agitatore e di camicia

di raffreddamento. Generalmente, per meglio controllare la temperatura di reazione, il monomero è addizionato in modo continuo alla massa che polimerizza. Dopo l'ultima aggiunta di monomero la miscela di reazione può essere riscaldata fino a completa conversione del monomero. Il polimero è scaricato fuso.

15.2. Polimerizzazione in sospensione

Nei processi di polimerizzazione in sospensione (v. cap. IV. par. 7.12) il monomero è mantenuto in fase dispersa sotto forma di goccioline, di $0,01 \div 0,5$ cm di diametro in una fase acquosa, o di altro liquido, mediante una vigorosa agitazione.

Il mantenimento della sospensione è altresì facilitato dall'aggiunta di agenti di sospensione (fosfato di calcio, alcool polivinilico, idrossietilcellulosa, ecc.), in quantità, tuttavia, inferiori a quanto richiesto nei processi di polimerizzazione in emulsione (v. cap. IV, par. 7.12).

I vantaggi della polimerizzazione in sospensione possono essere così riassunti:

- basso costo delle apparecchiature,
- semplice e ottimo controllo termico (rispetto ai processi di polimerizzazione in massa),
- maggior purezza del polimero rispetto ai processi in emulsione e, talvolta, anche a quelli in soluzione.

I problemi tecnologici più importanti che si presentano in questo tipo di polimerizzazione sono:

- assicurare una ottima agitazione;
- assicurare la formazione di particelle di monomero sospese aventi tutte le stesse dimensioni. Bisogna a tal fine prevenire la coalescenza delle goccioline di monomero-polimero (si ricorda che in questi processi la polimerizzazione ha luogo nelle goccioline di monomero). A tale scopo si aggiungono degli additivi che formano dei film protettivi attorno alle goccioline;
- assicurare un buon trasferimento di calore dalla massa di reazione verso l'esterno del reattore.

Queste reazioni vengono condotte sia in continuo, sia in discontinuo, generalmente in reattori a tino o a miscelazione; trovano larga applicazione, ad esempio, per la preparazione di alcuni tipi di PVC, di acetato di polivinile, di poliacrilati, di polistirene, di copolimeri stirene-acrilonitrile e di copolimeri innestati acrilonitrile-butadiene-stirene (resine ABS).

15.3 Polimerizzazione in emulsione

Alcune caratteristiche cinetiche e chimico-fisiche, tra le più importanti dei processi di polimerizzazione in emulsione sono state riportate nel cap. IV, par. 7.12.

Nei processi in emulsione le goccioline di monomero sono mantenute in fase dispersa, in una fase acquosa, con l'ausilio di tensioattivi, colloidali protettivi, ecc.

A differenza della polimerizzazione in sospensione, la polimerizzazione non inizia nelle gocce di monomero, bensì nelle micelle di emulsionante (v. cap. IV, par. 7.12).

La polimerizzazione in emulsione consente:

- un ottimo controllo della temperatura,
- un buon controllo della composizione del copolimero in numerose copolimerizzazioni, difficilmente ottenibile nei processi in massa o in sospensione,
- la preparazione di emulsioni di bassa viscosità, anche con elevati contenuti di polimero,
- di ridurre notevolmente i fenomeni di coalescenza tra le particelle di polimero,
- di controllare le dimensioni delle particelle di polimero.

Questa tecnica è largamente utilizzata per la preparazione del PVC rigido, di taluni polimeri del metacrilato di metile, dello stirene, ecc., di gomme sintetiche a base di copolimeri (butadiene-stirene e altri); è applicata anche in un processo ad alta pressione per la polimerizzazione dell'etilene e in processi per la preparazione di copolimeri innestati (resine ABS), di copolimeri acrilonitrile-stirene, ecc.

Per quanto concerne altri aspetti tecnologici queste reazioni sono molto prossime alle polimerizzazioni in sospensione.

Uno schema di processo discontinuo per la polimerizzazione in emulsione di monomeri acrilici è riportato nella Fig. (77, V).

15.4 Polimerizzazione in soluzione

In questo tipo di polimerizzazione il monomero (liquido o gassoso) è disciolto in un solvente ed il polimero che si riforma può essere o meno solubile nella fase di reazione. Anche in questo caso assume notevole importanza il controllo termico che deve essere assicurato da una buona agitazione. Nei casi in cui il polimero è solubile nel sistema di reazione, la viscosità del mezzo gioca un ruolo determinante sui fenomeni di scambio. Questo fattore è direttamente legato alla concentrazione di polimero disciolto. Il polimero è poi separato dalla soluzione mediante precipitazione con un non-solvente. Nei processi in cui il polimero è insolubile nel solvente, il controllo termico non è sempre agevole, per le difficoltà

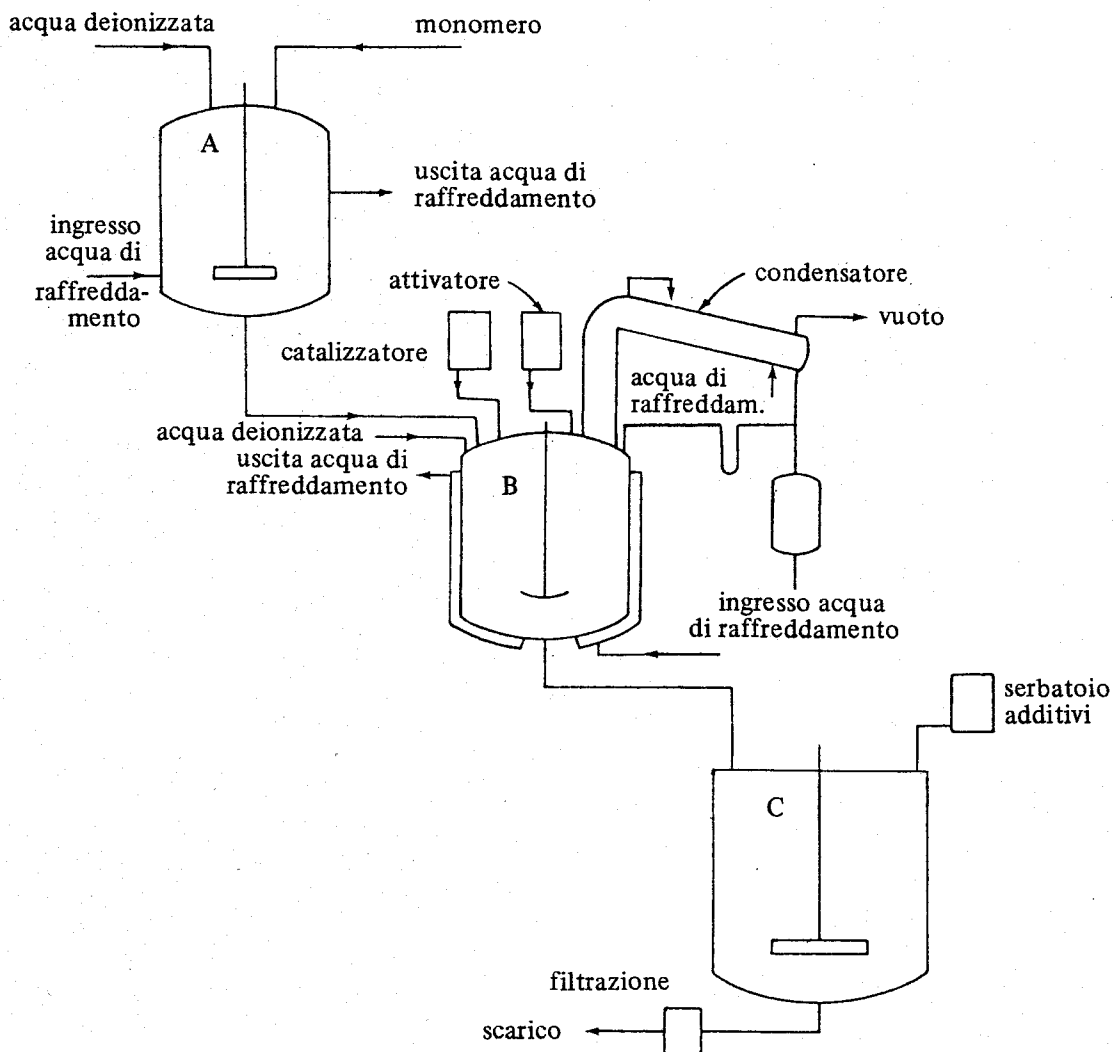


Fig. (77, V) - Schema di impianto discontinuo per polimerizzazione in emulsione di monomeri acrilici: A) serbatoio di pre-emulsificazione per la preparazione dell'emulsione di monomero; B) reattori; C) serbatoio per l'emulsione di polimero nel quale possono essere aggiunti stabilizzanti ed altri additivi [71].

che si possono riscontrare nell'agitare in modo sufficientemente energico una sospensione più o meno densa di un polimero in un liquido, ma si possono raggiungere conversioni elevate del monomero.

Esempi di processi nei quali sia il monomero sia il polimero sono solubili nel solvente interessano la preparazione di soluzioni di copolimeri che vengono utilizzate direttamente nel campo degli adesivi o dei rivestimenti protettivi, la preparazione del polibutadiene 1,4 *cis*, dei copolimeri etilene-propilene e del polietilene PHILLIPS ad alta temperatura, con catalizzatore insolubile.

Processi nei quali il polimero è insolubile nel diluente sono applicati nelle polimerizzazioni dell'etilene e del propilene con sistemi catalitici ZIEGLER-NATTA e nella copolimerizzazione radicalica cloruro di vinile-acetato di vinile.

Uno schema di processo continuo per la polimerizzazione in soluzione è riportato nella Fig. (78, V).

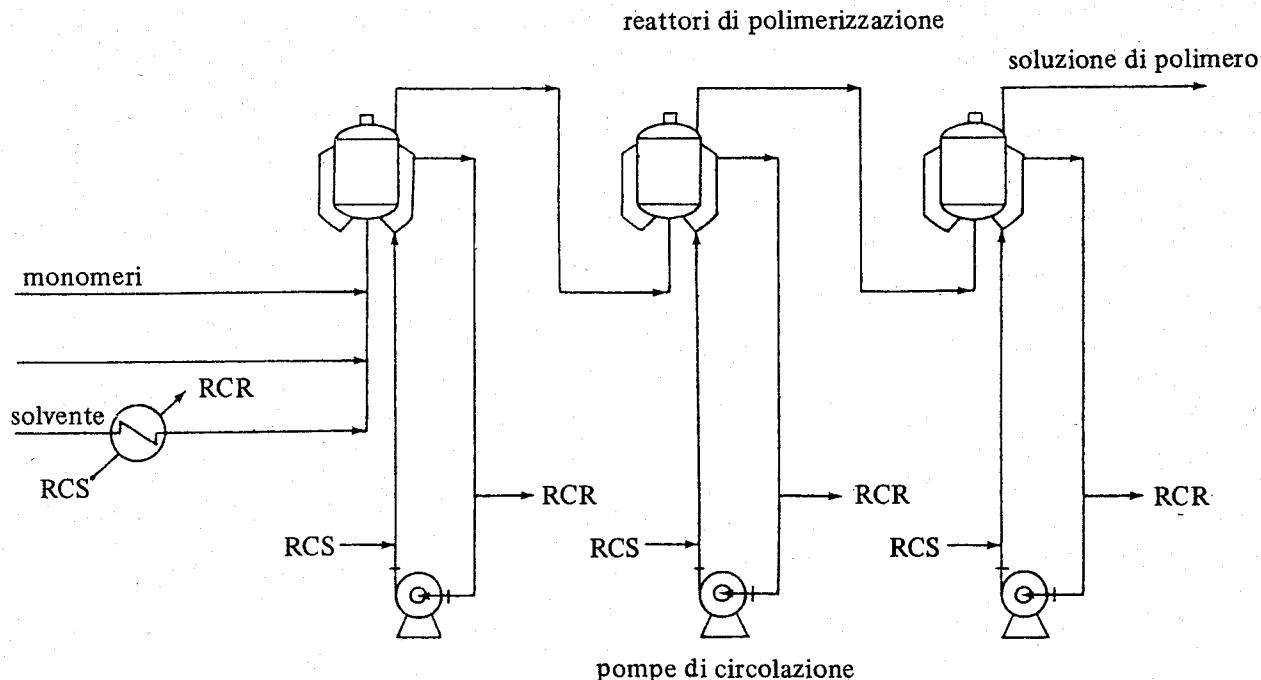


Fig. (78, V) - Schema di impianto continuo per polimerizzazione in soluzione; RCS: alimentazione fluido di raffreddamento. RCR; scarico fluido di raffreddamento [71].

Esempio 1: *Polimerizzazione del butadiene, o dell'isoprene, a polimeri 1,4 cis.*

Questa polimerizzazione è già stata descritta nel cap. V par. 10, per quanto concerne alcuni suoi aspetti catalitici e cinetici.

Il mezzo di polimerizzazione è caratterizzato da una elevata viscosità che aumenta all'aumentare del grado di conversione, con conseguenti difficoltà per assicurare un buon controllo termico.

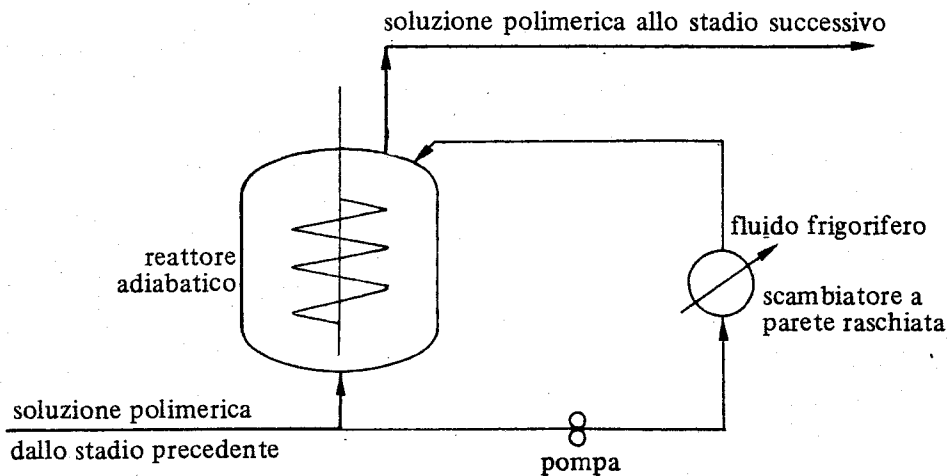


Fig. (79, V) - Schema di uno stadio di polimerizzazione nel processo SNAMPROGETTI per l'ottenimento del poliisoprene 1,4 cis.

La reazione può essere condotta in modo continuo in presenza di un solvente idrocarburico (ad es. aromatico) in reattori agitati, muniti di camicia esterna per

il raffreddamento. In altri casi, il controllo termico è assicurato mediante ricircolazione della massa reagente, che è raffreddata in scambiatori posti all'esterno del reattore.

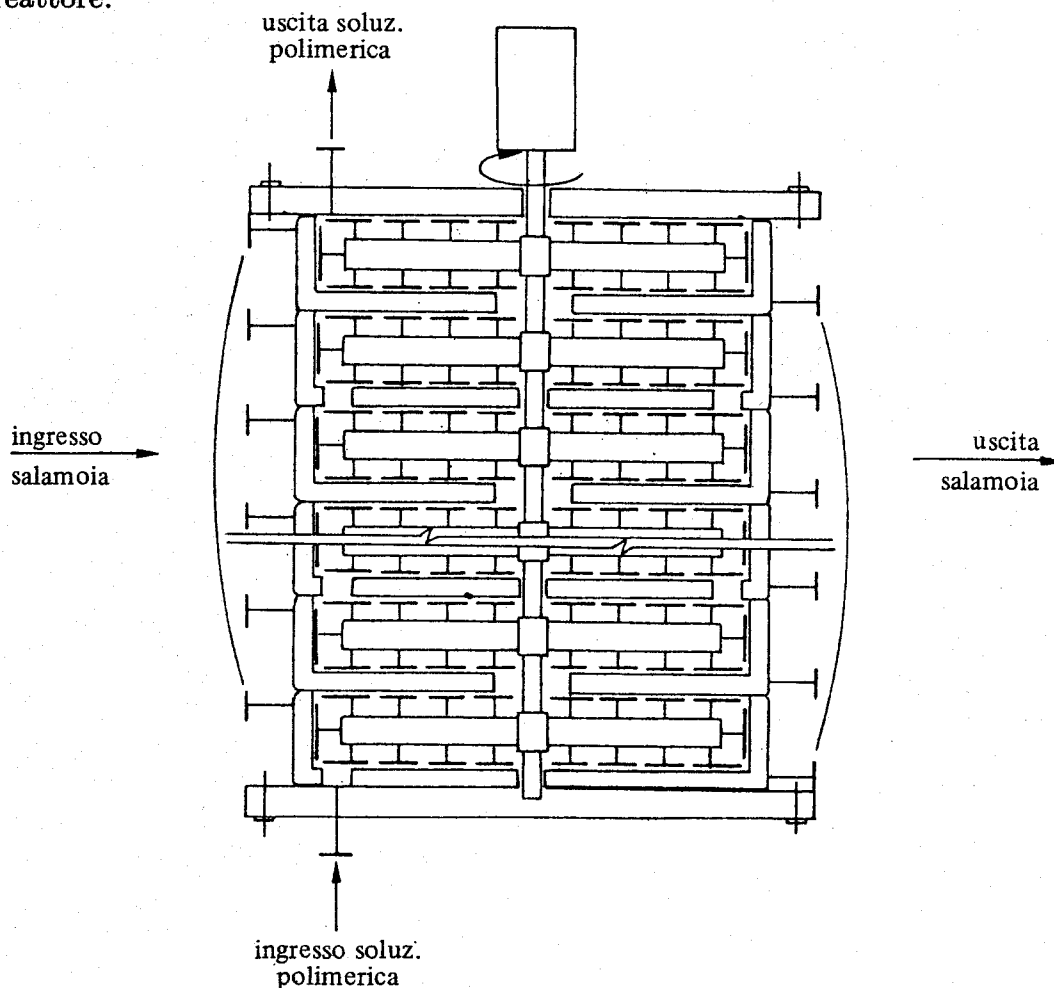


Fig. (80, V) - Schema di principio di uno scambiatore a parete raschiata [SNAMPROGETTI].

Lo schema di uno stadio di polimerizzazione di questo tipo è riportato nella fig. (79, V). Lo scambiatore posto all'esterno del reattore è a pareti raschiate (v. fig. 80, V). Questo apparecchio è provvisto di un agitatore costituito da un albero che porta, per ciascun settore, due bracci provvisti di lame che raschiano la parete.

Esempio 2: Polimerizzazione del propilene a polimero isotattico e dell'etilene con sistemi catalitici ZIEGLER-NATTA.

I catalizzatori e le relative caratteristiche cinetiche di questi processi sono state riportate nel cap. IV, par. 10. La polimerizzazione è generalmente condotta in un diluente idrocarburico, nel quale il monomero è solubile e il polimero insolubile. Nel caso del propilene è anche possibile operare con il monomero allo stato liquido e una piccola frazione (3 ÷ 10 %) di polimero atattico, o scarsamente stereoregolare, rimane disciolta nel solvente. Parte dei residui solidi

di catalizzatore rimangono inclusi nel polimero. I processi più moderni utilizzano catalizzatori ad alta resa, con i quali non è necessario allontanare i residui catalitici dal polimero.

La polimerizzazione si conduce in modo continuo, in reattori provvisti di agitatore e di camicia esterna e, in qualche processo, anche di serpentini contenuti nel reattore, per allontanare il calore di reazione.

Esempio 3: Polimerizzazione dell'etilene in presenza di catalizzatori a base di Cr_2O_3 supportato

In un processo per la preparazione del polietilene ad alta densità, la polimerizzazione è condotta in presenza di un catalizzatore costituito da Cr_2O_3 supportato su silice, o su silice-allumina (v. cap. IV, par. 10.4), e di un solvente (ad es. cicloesano) del monomero. Si opera a $125 \div 175^\circ\text{C}$ a $20 \div 30$ atm. In queste condizioni, il polietilene che si forma è solubile. Il catalizzatore è mantenuto in sospensione nel reattore mediante agitazione. Il prodotto della reazione è dapprima degasato per recuperare l'etilene non reagito e successivamente filtrato per recuperare il catalizzatore, che è riciclato al reattore.

Nei processi più moderni dello stesso tipo, che operano a 110°C , il polimero non è solubile. In questo caso, data l'elevata produttività per unità di peso di catalizzatore, non è necessario separare il catalizzatore [72].

15.5. Polimerizzazione in fase vapore, in letto fluido

Vengono definite « in fase vapore » le polimerizzazioni nelle quali l'attivazione ha luogo sul monomero allo stato di vapore, con formazione di polimero allo stato solido. Questi processi possono essere condotti in letto fluido. Sono applicabili a pochi casi, dato che pochi monomeri hanno temperature di ebollizione sufficientemente basse.

In almeno due processi industriali, per la preparazione del polipropilene isotattico (processo BASF) e per la preparazione di un polietilene ad alta densità, la polimerizzazione è condotta in letto fluido [70,72].

In questi processi, il polimero che si forma e il catalizzatore solido (TiCl_3) sono mantenuti allo stato fluidizzato dall'olefina gassosa inviata alla base del reattore. Il componente metallorganico (alluminio alchile) del sistema catalitico è alimentato in continuo.

Le dimensioni delle particelle di polimero da mantenere in sospensione aumentano durante la reazione.

Questo sistema consente un buon controllo termico, grazie all'impiego di un letto fluidizzato, ed è particolarmente interessante per l'assenza di solvente, ma la sua realizzazione sul piano pratico presenta delle difficoltà. Nel caso del polipropilene, la stereoregolarità del polimero ottenuto è inferiore a quella dei polimeri ottenibili nei processi che operano in soluzione.

DOCUMENTAZIONE

- K. WINNACKER, E. WEINGAERTNER, *Chemische Technologie* 1° ediz. Hanser Verlag, Monaco (1950-1954).
- K. WINNACKER, L. KÜCHLER, *Chemische Technologie* 2° ediz. Hanser Verlag, Monaco (1958).
- P. H. GROGGINS, editor, *Unit Processes in Organic Synthesis*, Mc Graw-Hill, New York (1958).
- S. M. WALAS, *Reaction Kinetics for Chemical Engineers*, Mc Graw-Hill, New York (1959).
- O. LEVENSPIEL, *Chemical Reaction Engineering*, Wiley, New York (1962).
- H. KRAMERS, K. R. WESTERTERP, *Elements of Chemical Reactor Design and Operation*, Chapman and Hall, London (1963).
- D. G. ADLINGTON, *Reactor Design in Chemical Engineering Practice*, Vol. 8, editors: H. W. Cremer, S. B. Watkins, Butterworths, London (1965).
- KIRK OTHMER, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Voll. 1-22 Interscience, New York (1963-1971).
- W. BRÖTZ, *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*, Addison-Wesley, Reading (1965).
- K. DENBIGH, *Chemical Reactor Theory*, Cambridge, the University Press (1965).
- W. J. THOMAS, J. M. THOMAS, *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis* Academic Press, New York (1967).
- M. SITTI, *Organic Chemical Process Encyclopedia*, Noyes, Park Ridge N. J. (1967).
- A. GIRELLI, L. MATTEOLI, F. PARISI, editors, *Trattato di Chimica Industriale e Applicata*, Vol. I e II Zanichelli, Bologna (1969).
- Chemical Reaction Engineering*, Proc. of the fourth European Symposium, Brussel (1968). Suppl. to Chem. Eng. Science, Pergamon, London (1971).
- H. P. MEISSNER, *Process and Systems in Industrial Chemistry*, Prentice Hall International, Hemel Hempstead (1971).
- G. BIARDI, *Reattoristica Chimica*, L.S.R. Snam Progetti, San Donato Milanese (1971).
- J. M. SMITH, *Chemical Engineering Kinetics*, Mc Graw-Hill, New York (1972).
- S. CARRÀ, L. FORNI, *Aspetti cinetici della teoria del reattore chimico*, Tamburini, Milano (1972).
- Chemical Reaction Engineering*, Proc. of the fifth European/second International Symposium of Chemical Reaction Engineering, Elsevier, Amsterdam (1972).
- Chemical Reaction Engineering* ACS 109, Washington (1972).
- N. BARONA, H. W. PRENGLE Jr., *Hydroc. Processing* 52 (3) 63 e (12) 73 (1973).
- H. HULBURT, editor, *Chemical Reaction Engineering II*. Third International Symposium Engineering, ACS 133, Washington (1974).
- H. HULBURT, editor, *Chemical Reaction Engineering Reviews*, ACS 148, Washington (1975).

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. KRAMERS, K. R. WESTERTERP, *Elements of Chemical Reactor Design and Operations*, op. cit. (v. Docum.).
- [2] G. BIARDI, *Reattoristica chimica*, op. cit. (v. Docum.).
- [3] S. M. WALAS, *Reaction Kinetics for Chemicals Engineers*, op. cit. (v. Docum.).
- [4] H. W. PRENGLE, Jr., N. BARONA, *Hydroc. Processing*, **49**, (11) 159 (1970).
- [5] M. DENTE, A. COLLINA, I. PASQUON, *Chimica e Industria*, **48**, 581 (1966).
- [6] L. REH, *Chem. Eng. Progr.* **67**, (2) 58 (1971).
- [7] W. BRÖTZ, *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*, op. cit. (v. Docum.).
- [8] A. GIRELLI, in *Trattato di Chimica Industriale e Applicata*, editors: A. GIRELLI, L. MATTEOLI, F. PARISI, op. cit. (v. Docum.).
- [9] F. B. VURZEL, L. S. POLAK, *Ind. Eng. Chem.* **62**, (5) 8 (1970).
- [10] J. SCHROEDER, M. SEWERYNIAK, *International Chem. Eng.* **7**, (2) 296 (1967).
- [11] R. F. GOLDSTEIN, A. L. WADDAMS, *The Petroleum Chemical Industry*, III ediz. Spon, London (1967).
- [12] W. L. NELSON, *Petroleum Refinery Engineering*, IV ediz., McGraw-Hill, New York (1958).
- [13] R. K. DORN, M. J. MADDOCK, *Hydroc. Processing* **51**, (11) 79 (1972).
- [14] M. SPIELMAN, *Chem. Eng. Progress, Symp. Ser.* **66**, (103) 12 (1970).
- [15] K. D. DEMAREST, M. KRAUS, *Chem. Eng. Progress, Symp. Ser.* **66**, (103) 26 (1970).
- [16] K. D. DEMAREST, *Chem. Eng. Progress*, **67** (1) 57 (1971).
- [17] L. A. ZEIS, E. HEINZ, *Chem. Eng. Progress.* **66**, (7) 68 (1970).
- [18] A. V. SLACK, G. RUSSELL JAMES, *Ammonia Part. I*, Dekker, New York (1973).
- [19] V. W. WEEKMAN Jr., D. M. NOCE, *A.I.Ch.E.J.* **16**, 397 (1970).
- [20] W. L. NELSON, *Petroleum (Refinery Processes)*, in Kirk-Othmer op. cit. (v. Docum.).
- [21] A. G. SCOBIE, *Carbides (Calcium)* in Kirk-Othmer, op. cit. (v. Docum.).
- [22] E. MOLINARI, *Trattato di Chimica Generale ed Applicata all'industria*, Vol. I, Hoepli, Milano (1945, 1952).
- [23] W. H. Waggaman, *Phosphoric acid, Phosphates and Phosphoric Fertilizers*, Reinhold, New York (1952).
- [24] M. M. STRIPLIN, D. MCKNIGHT, G. H. MEGAR, T. M. POTTS, *Chem. Eng.* **58**, (7) 108 (1951).
- [25] R. UGO, *Calce* in *Enciclopedia della Chimica* Vol. II, USES, Firenze (1972).

- [26] Anonimo, Chem. Eng. News (Aug. 24) 40 (1964).
- [27] P. L. SPEDDING, Chem. Eng. Progress Symp. Ser. 67, (112) 20 (1971).
- [28] O. DE NORA, Chimica e Industria, 50, 642 (1968).
- [29] P. GALLONE, *Trattato di ingegneria elettrochimica*, Tamburini, Milano (1973).
- [30] G. BIANCHI, in *Trattato di Chimica Industriale e Applicata*, editors: A. Girelli, L. Matteoli, F. Parisi, op. cit. (v. Docum.).
- [31] J. S. SCONCE, *Chlorine*, Reinhold, New York (1962).
- [32] J. R. VAN WAZER, *Phosphoric Acids and Phosphates*, in Kirk-Othmer, 1° ediz. (op. cit. v. Docum.).
- [33] M. ELLI, in *Trattato di Chimica Industriale e Applicata*, editors: A. Girelli, L. Matteoli, F. Parisi, op. cit. (v. Docum.).
- [34] P. H. GROGGINS, *Unit Processes in Organic Synthesis*, op. cit. (v. Docum.).
- [35] F. BARILLI, L. DI FIORE, European Chem. News, Large Plant Suppl. (Sept. 27), 44 (1968).
- [36] W. W. DUECKER, J. R. WEST, *The Manufacture of Sulfuric Acid*, Reinhold, New York (1959).
- [37] M. NOVAK, J. VOSOLSOBE, Chem. Prum. 20, 316 e 409 (1970).
- [38] P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Tome X, Masson, Paris (1958).
- [39] H. C. SCHULTZE, *Ethylene Oxide* in Kirk-Othmer, op. cit. (v. Docum.).
- [40] P. H. SPITZ, Hydroc. Processing 47, (11) 162 (1968).
- [41] E. FIELD (du Pont de Nemours) Brev. USA 2.504.402 (27.10.1945).
- [41 bis] L. SEGLIN, R. GEOSITS, B. R. FRANKO, G. GRUBER in *Methanation of Synthesis Gas*, editor: Len Seglin, Adv. in Chem. Series 146, Am. Chem. Soc., Washington (1975).
- [42] P. SACCARDI, M. VECCHIO, Chimica e Industria 49, 814 (1967).
- [43] G. FAUSER, *VI Corso Estivo di Chimica, Alta Tecnologia Chimica*, Settembre 1961, Milano, Accademia dei Lincei, Roma (1962).
- [44] L. ROSA in *Proceedings of the XVII Intern. Congress on Chemical Fertilizers*, editor: G. Fauser, Tamburini, Milano (1968).
- [45] Bollettino H. TOPSOE (Topsøe Topics, giugno 1976).
- [46] Anonimo, Chem. Eng. (18 Ottobre) 90 (1971).
- [47] L. RAICHLE, Chemie Ing. Techn. 28, (3) 203 (1956).
- [48] E. W. COMINGS, *High Pressure Technology*, McGraw-Hill, New York (1956).
- [49] A. V. SLACK, H. Y. ALLGOOD, H. E. MAUNE, Chem. Eng. Progress 49, 393 (1953).
- [50] B. HEDLEY, W. POWERS, R. B. STOBAUGH, Hydroc. Processing 49, (6) 97 (1970).
- [51] P. L. ROGERSON, Chem. Eng. Progress, Symp. Ser. 66, (n. 98) 28 (1970).
- [52] I. PASQUON, M. DENTE, J. Catalysis 1, 508 (1962).
- [53] N. BARONA, H. W. PRENGLE Jr., Hydroc. Processing 52, (3) 63 (1973); *ibid.* (12) 73 (1973).
- [54] R. L. KENYON, N. BOECHMER, Ind. Eng. Chem. 42, 1449 (1950).

- [55] H. W. PRENGLE Jr., N. BARONA, *Hydroc. Processing* **49**, (3) 106 (1970).
- [56] K. E. COULTER, H. KEHDE, B. F. HISCOCK, *Styrene*, in Kirk-Othmer, op. cit. (v. Docum.).
- [56 bis] M. GUADALUPI, U. ZARDI, *Hydroc. Processing* **44** (7) 131 (1965).
- [57] W. R. KLECKNER, R. C. SUTTER, *Hydrochloric Acid*, in Kirk-Othmer, op. cit. (v. Docum.).
- [58] J. COULL, C. A. BISHOP, W. M. GAYLORD, *Chem. Eng. Progress* **45**, (8) 525 (1949).
- [58 bis] B. DOMENICALI, *Fosforici, acidi* in *Enciclopedia della Chimica*, Vol. V, USES, Firenze (1976).
- [59] A. V. SLACK, *Phosphoric Acid*, Dekker, New York (1968).
- [60] T. P. HOU, *Manufacture of Soda*, Reinhold, New York (1942).
- [61] *Hydroc. Processing* **53**, (9) (1974).
- [62] V. BERTI, A. IANNIBELLO, *Idrosolforazione di residui di petrolio* Stazione Sperimentale dei Combustibili, San Donato Milanese (1975).
- [63] C. R. MULLIN, *Photochemical Technology*, in Kirk-Othmer, op. cit. (v. Docum.).
- [64] B. W. BROOKS, *Chem. Eng. (London)* **247**, 90 (1971).
- [65] W. H. RAY, C. E. GALL, *Macromolecules* **2**, 425 (1969).
- [66] K. NAGASUBRAMANIAN, W. W. GRAESSLEY, *Chem. Eng. Sci.* **25**, 1559 (1970).
- [67] T. T. SZABO, J. F. LEATHRUM, *J. Appl. Polymer Sci.* **13**, 447 e 487 (1969).
- [68] T. R. KEANE, in *Chemical Reaction Engineering*, Proc. of the fifth European/second International Symposium of Chemical Reaction Engineering, op. cit. (v. Docum.).
- [69] L. T. FANS, J. S. SHASTRY, in *Macromolecular Review*, editors: A. Peterlin, M. Goodman, S. Okamura, B. H. Zimm, H. F. Mark, vol. VII, Interscience, New York (1973).
- [70] N. Platzner, *Ind. Eng. Chem.* **62**, (1) 6 (1970).
- [71] L. BASET, J. PAPP, *Polymerization Procedures, Industrial*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. XI, Interscience, New York (1969).
- [72] J. PARKER FORSMAN, *Hydroc. Processing* **51**, (11) 130 (1972).

INDICE ANALITICO

- Acetaldeide, 310
 da acetilene, 77, 81
 da etanolo, 48, 97, 227, 458, 507-511
 da etilene, 46, 100, 105, 137, 537
 monoperacetato, 204
 ossidazione, 103, 105, 202-206, 536
- Acetato di vinile,
 copolimerizzazione, 291, 404, 411, 414
 da acetilene, 78, 82
 da etilene, 99, 100, 106, 107
 polimerizzazione, 340, 341, 348, 351, 352,
 366, 562, 565
- Acetilene, 191-193, 447-454
 clorurazione, 109-111, 534, 535
 etinilazione, 78
 idratazione, 77, 81, 82
 idrociorurazione, 78, 82, 109, 110
 idrogenazione, 43, 44, 90, 112
 vinilazione, 78
- Acetone,
 da alcool, 97-103, 458
 da cumene, 199-202
 da propilene, 100
- Acetossima, 372
- Acidi,
 da olefine, 78
 di BRÖNSTED, 44, 71, 72, 84-89, 380
 di LEWIS, 44, 72, 84-89, 380-384
 grassi, 81, 102
 idrogenazione, 91, 95
- Acido acetico, 380
 cracking, 455
 da acetaldeide, 103, 202-206, 536, 537
 da metanolo, 131
 da paraffine, 102, 105
 esterificazione, 210
- Acido,
 aconitico, 308, 507-511
 adipico, 99, 102, 307-309, 315
 alchilarilsolfonico, 78
 amminocaproico, 331
 amminoundecanoico, 307
 benzoico, 102, 103, 105
 bromidrico, 76, 79, 83, 380-382
 cianidrico, 103
 citrico, 309
- Acido cloridrico, 70, 75, 81, 104, 105, 125,
 195, 326, 380, 382, 511
 assorbimento in acqua, 428, 533, 543-545
 da H₂ e Cl₂, 192-195, 485, 486
 ossidazione, 111, 511
- Acido,
 cloromaleico, 308
 etilendiamminotetracetico, 349
 fluoridrico, 70, 74, 75, 80, 81, 125, 546
 fluosilicico, 546, 551
 formico, 142, 143, 394
 fosforico, 70, 77, 79-82, 326, 382, 546-551
 ftalico, 315
 fumarico, 308
 iodidrico, 4, 181, 382
 itaconico, 308
 maleico, 308
 malico, 309
 malonico, 308, 309
 mesaconico, 308
 metaborico, 102
 nitrico, 102, 211-214, 500-502, 540
 ossalico, 309
 peracetico, 105, 203
 perclorico, 382
 pivalico, 78
 sebacico, 307-309
 solfidrico, 127, 243
 solforico, 70, 74-78, 80-82, 380, 382, 527,
 539, 540
 succinico, 308, 309
 tartarico, 309
 tereftalico, 103, 307, 308
 tetraidroftalico, 309
 tricloroacetico, 380
 trifluoroacetico, 380
- Acidolisi, 304, 336
- Acqua ossigenata, 39, 348, 373
- Acrilati, 99, 100
 polimerizzazione, 351, 562-567

- Acrilammide, 366
 Acrilato di metile, 366
 Acrilonitrile, 99, 101, 132, 500, 507, 508
 copolimerizzazione, 391, 404, 411, 413, 414, 565-567
 polimerizzazione, 340, 341, 348, 351, 364, 366, 562
 Acroleina, 99, 100
 Adipato di esametilendiammonio, 321
 Adiponitrile, 79
 Adsorbimento,
 calore di, 51-54, 116, 121
 chimico, 52-56
 fisico, 50-52
 isobare di, 54
 isoterme di, 53, 55
 Alchilaromatici, 76
 Alchilazione, 44, 70, 81
 Alchilglicerina, 309
 Alcool,
 isobutilico, 103, 458
 isopropilico, 77, 103
 Alcololi, 82, 98, 99, 102, 103, 107, 539, 540
 deidrogenazione, 96, 97, 456, 458
 disidratazione, 44, 45, 77, 81, 82
 nitrazione, 529-532
 Alcoolisi, 304
 Aldeide esaidrobenzoica, 207
 Aldeidi, 98, 99
 idrogenazione, 91, 95
 ALFREY-PRICE,
 metodo di, 414
 Allumina, 45, 56, 60-64, 70, 76-85, 93, 97, 100, 104, 110-112, 125-129, 142, 402, 464, 472, 476
 Alluminio, 476
 alchili, 79, 131-133, 138, 332, 333, 393, 397-401, 418, 570
 alcolati, 393
 dialchilmonoalogenuri, 133, 180, 384, 397, 401
 idrossido, 472
 idruro, 401
 ioni, 60
 monoalchilalogenuri, 128, 381, 384
 tribromuro, 76, 79, 83, 380-383
 tricloruro, 70, 74, 79-82, 380, 381
 triioduro, 401
 Alogeni,
 ioni, 85
 Alogenuri alchilici, 387
 Amido, 295, 296
 Ammidazione, 305
 Ammidi, 92
 Ammidolisi, 305, 336
 Amminolisi, 304, 336
 Amminoplasti, 311, 312
 Ammoniaca, 41-46, 57, 89, 93, 95, 116, 230-233, 326, 392, 393, 436, 512-522, 540, 542
 ossidazione, 103, 106, 107, 249, 254, 255, 500-506
 Ammonio,
 bicarbonato, 553, 559-565
 carbonato, 267-270
 cloruro, 553-555
 metavanadato, 102
 nitrato, 540, 541
 solfato, 267-270
 Ammonossidazione, 99, 101, 507, 508
 Anidride acetica, 103, 203, 394
 Anidride carbonica, 89, 95, 395, 465, 472, 541, 542
 assorbimento in soluzioni di K_2CO_3 , 244-247
 Anidride,
 fosforica, 76, 486, 487, 549
 ftalica, 99, 102, 103, 309, 508, 510
 maleica, 99, 101, 102, 500, 508
 solforica, 31, 57, 104, 121, 122, 512, 513, 522-525
 Anidride solforosa, 349, 436, 487, 488, 493-499, 551
 ossidazione, 31, 57, 104, 121, 122, 512, 513, 522-525
 Anilina, 92
 Anodi DSA, 483, 484
 Antimonio,
 cloruro, 75, 78, 110, 111
 fluoruro, 70, 384
 ossido, 77, 82, 100-102, 107, 118, 317
 Arco elettrico, 34
 reazioni allo, 447
 Argento, 100, 103, 107, 508
 Aromatici (v. anche *Reforming* e *Virgin-naphtha*)
 alchilazione, 74, 75, 81
 clorurazione, 109, 110
 idrogenazione, 92, 112
 nitrazione, 211-214, 529-531

- solfonazione, 526-528
 ARRHENIUS,
 equazione di, 4, 7, 9, 12, 17, 24
 Arseniti alcalini, 244, 246
 Asbesto, 63
 Attacco,
 elettrofilo, 135
 nucleofilo, 135
 Attivazione,
 catalitica, 32
 chimica, 32
 con altri metodi, 34
 elettrochimica, 33
 fase di, 176
 fotochimica, 32, 33, 176, 350
 radiochimica, 33
 termica, 31
 Attività di catalizzatori,
 eterogenei, 49, 50
 omogenei, 49, 50
 Autoaccelerazione, 366
 AVOGADRO,
 numero di, 12
 2,2'-Azo-bis (isobutirronitrile), 346, 372
 2,2'-Azo-bis (2-metilbutirronitrile), 346
 2,2'-Azo-bis (metilisobutirrato), 346
 Azoto, 436
 idrogenazione (v. Ammoniaca)
 ossidi, 10, 39, 185-187, 493
 protossido, 119, 120
Back-mixing, 430, 442-444

 BAMAG,
 bruciatore NH_3 , 505
 Bario,
 cloruro, 78, 82
 ossido, 91
 BASF,
 processo C_2H_2 , 450
 processo polipropilene, 570
 Bauxite, 104
 Benzaldeide, 102
 Benzene 75, 130 (v. anche *Reforming* e
 Virgin-naphtha)
 alchilazione, 74, 537, 578
 clorurazione, 109-111, 247-249, 557, 560,
 561
 nitrazione, 211-214, 529-532
 ossiclorurazione, 109, 111
 ossidazione, 102, 508
 solfonazione, 527-529
 Benzine, 74, 125, 126 (v. anche *Cracking*,
 Reforming e *Virgin-naphtha*)
 di sintesi, 510
 Benzoato,
 di difenile, 105
 rameico, 105
 Benzochinone, 354, 355
 Berillio,
 ossido, 64
 BET,
 metodo, 67-69
 BIAZZI,
 nitratore, 531
 Bis (*p*-bromobenzoil) perossido, 344
 Bisfenolo, 309, 314
 Bis (*p*-metossibenzoil) perossido, 348
 Bismuto,
 ossido, 100-103
 Blende,
 arrostimento, 256
 BOLTZMANN,
 costante di, 12, 16
 Boro,
 ossido, 102
 trifluoruro, 70, 74-81
 BRÖNSTED, (v. Acidi)
 Buna S, 390
 Butadiene, 48, 97, 101, 461, 464 (v. anche
 Virgin-naphtha)
 copolimerizzazione, 291, 348, 349, 373,
 379, 390, 403, 417, 562, 565-567
 dimerizzazione, 181
 idrogenazione, 91
 ossidazione, 101
 polimerizzazione, 290, 302, 337, 340, 341,
 392, 400-402, 417, 568
 trimerizzazione, 131
 1,4-Butandiolo, 314
 Butano, 75, 97, 101, 105, 127
 Butanolo, 85, 88
 Buteni, 79, 81, 97, 98, 101, 127, 454
tert-Butilcatecolo, 354
tert-Butilmonocloruro, 380
tert-Butilidroperossido, 344
 Butindiolo, 78

 Calcio,
 acetato, 82, 317
 carbonato, 267-270, 465, 472, 551, 553-555

- carburo, 465, 466-469
 fluoruro, 551
 idrossido, 326
 idruro, 76
 ossido, 63, 64, 78, 112, 118, 142, 465, 466, 472-475
 solfato, 267-270, 546, 548
 Caprolattame, 302, 318, 330-336, 390
 Carbenio,
 ione, 71
 Carbocatione, 339, 380
 Carbone,
 attivo, 62, 63, 403
 combustione, 264-266
 Carbonilazione, 46, 131, 136 (v. anche idroformilazione e ossosintesi)
 Carbonio,
 solfuro, 120, 256
 tetracloruro, 109, 111, 352
 CASALE,
 processo NH_3 , 514, 518
 Catalisi,
 teorie, 113-123
 Catalizzatori,
 a base di ossidi e di solfuri, 95, 98
 a base di ossidi metallici, 98, 107, 118
 acidi, 80, 83
 acidità superficiale, 84-87
 acido-base, 44, 45, 70, 74-83
 area superficiale, 50, 61-63, 67-69, 125
 basici, 81
 caratteristiche fisiche, 50, 59, 63, 64
 caratteristiche meccaniche, 59
 classificazione, 44
 durata, 56, 57
 enzimatici, 45
 eterogenei di ossidazione, 106
 invecchiamento, 57, 59
 metallici, 95, 98, 107
 metodi di preparazione, 61-66
 misti, 66, 67
 omogenei, 89, 96
 organometallici, 45, 130
 polifunzionali, 45, 124, 125, 128-130
 pori e porosità, 50, 57, 62, 63, 67, 69, 70, 88, 127
 progettazione, 138-143
 redox, 105
 ricristallizzazione, 58, 59
 veleni, 56, 67, 74-79, 90-93, 97, 102-104, 395, 402, 403
 Catena cinetica di reazione, 173, 339
 Cationi,
 raggio ionico, 60
Ceiling-temperature, 342
 Cellarius, 544
 Cellulosa, 295, 296
 Centri attivi, 56, 133, 215
 Cerio,
 ioni, 347
 ossido, 101, 141, 142
 CHAPLAIN,
 modello cinetico di, 230
 Chetene, 455
 Chetoni, 98, 99, 507
 idrogenazione, 91, 95, 112
 Ciclizzazione intramolecolare, 318
 Cicloesano, 92, 99, 102
 Cicloesanolo, 97, 102
 Cicloesanone, 97, 98, 102
 Cicloesene, 84
 Cicloparaffine, 75, 81
 Cinetica,
 teorie, 11-20
 CLAUDE,
 processo NH_3 , 514, 518
 Clorimet, 543
 Cloro, 475, 476-484, 511, 534, 535
 Clorobenzene, 109, 111, 511
 Cloroprene, 109
 Clorosilani, 313
 Cloro-soda,
 processi, 476-484
 Clorurazione, 108-111
 Cloruro,
 di allile, 108, 109
 di etile, 78, 109, 384
 di metile, 195, 196, 380, 384, 436
 di metilene, 195, 196, 384, 436
 di nitrosile, 33, 557
 di propile, 78
 Cloruro di vinile, 78, 109, 111, 366, 459, 500, 511
 copolimerizzazione, 404, 411, 414
 polimerizzazione, 302, 340, 343, 364, 366, 562-567
 Cloruro di vinilidene, 341
 Cobalto, 91, 92, 95, 99, 112, 113, 134, 278, 397
 acetato, 203
 acetilacetato, 400

- carbonile, 131, 135, 136
 ossido, 90, 92, 95, 99, 101, 108, 123,
 126-128, 464
 Raney, 92
 sali, 102, 103, 105
 Codimerizzazione, 131
 Coefficiente di trasmissione, 16
Coking, 447, 455
 Colloidi, 61
 Complessi π -allilici, 117
 Complesso attivato, 11-13, 19, 24
 Condensazione, 44
 aldolica, 83
 capillare, 69
 Conducibilità di tipo *n* e *p*, 119
 Controione, 337
 Conversione, 30 (v. anche Ossido di carbonio)
 Coordinazione,
 numero di, 132
 Copolimeri, 290, 404
 a blocchi, 291, 390
 a composizione costante, 417, 418
 alternanti, 291, 403
 a segmenti, 291
 statistici, 291
 Copolimerizzazione, 403-418
 azeotropica, 410
 cinetica, 416
 ideale, 408
 rapporti di reattività, 408-413
 tipi, 408-411
 Costante di ripartizione, 172
 Costanti di velocità, 2, 5, 21-23
 dimensioni, 3
 in sistemi reali, 21-24
 influenza della pressione sulle, 22-24
Cracking, 44, 127, 140, 141, 450, 455
 catalitico, 72, 74, 79, 80, 83-88, 456,
 461-474
 termico, 187, 451, 452, 455, 461
 Cresolo, 310
 Criolite, 475
 Cromo, 141, 119
 ioni, 60
 ossido, 28, 29, 45, 47, 60-62, 91-97, 110,
 141, 254, 402, 403, 464, 570
 solfo, 96
 Cumene, 74, 199-202
 idroperossido, 199-202
 Curve di reazione a resa costante, 29
 Deadsorbimento, 49
 Decalina, 92
 Deidrociorurazione, 78, 459
 Deidrogenazione, 96-98, 451
 ossidante, 98, 101, 103
 Delrin, 390
 DE NORA,
 celle, 483, 484
 Depolimerizzazione,
 temperatura di, 342
 Diacetilperossido, 205
 Dialchilclorosilani, 313
 Diazocomposti, 346
 Dibutilftalato, 532
 Di-*tert*-butil perossido, 344, 372
 Dichloroetano, 109, 111, 384, 459, 500, 511,
 512, 535
 Dicumil perossido, 344
 Difenilbenzoato, 105
 Difenilmetano, 315
 Diffusione,
 influenza su reazioni, 251
 Dimerizzazione, 46, 79, 83, 131, 181
 Dimetilsolfossido, 328
 Dimetiltereftalato, 308
 Diolefine (v. singole sostanze)
 idrogenazione, 70
 Disidratazione, 44, 45, 70, 77, 81, 82
 Disproporzionamento olefine, 126, 127, 130
 Dissociazione,
 eterolitica di H_2 , 94
 fotochimica, 557
 omolitica di H_2 , 94
 Dodecene, 74, 75, 79
 Dodecilbenzene, 74
tert-Dodecilmercaptano, 313, 348, 353
 Doppio strato elettrochimico, 270
 DORRICO STRONG ACID,
 processo H_3PO_4 , 549
 DOWDEN,
 criterio di, 139-143
 Dowtherm, 436, 529
 DU PONT,
 processo C_2H_2 , 447, 448
 Duriclor, 543
 Effetto gabbia, 346
 Elastomeri, 390, 396, 404, 566 (v. anche
 Gomme)
 termoplastici, 390

- Elettrochimici,
 processi, 33, 270-281, 475-484
- Elettrodeposizione, 65
- ELOVICH,
 equazione di, 54
- Energia di attivazione, 5, 8, 11, 17, 180 e
 succ.
 apparente, 6, 38
 per reazioni catalizzate e non, 39
- Energia elettronica o potenziale, 14, 15
- Energia luminosa,
 assorbimento, 177
- Entropia di attivazione, 17, 19
- Enzimi, 39
- Epicloridrina, 314
- Episolfuri, 390
- Eossidazione olefine, 99, 108
- n*-Eptano, 129
- Equazione alle potenze, 233
- Equazioni di velocità, 2, 16
 criteri per l'ottenimento, 156, 174-179
 tipi, 157, 158
- Esaclorobenzene, 560
- Esadiene, 132
- Esametilendiammina, 92, 307
- Esano, 75, 128
- γ -Esano, 560, 561
- Esantriolo, 309, 315
- Eseni, 79
- Esteri (v. Esterificazione)
 benzilici, 99
 idrogenazione, 91, 95
- Esterificazione, 44, 70, 77, 82, 209-211, 526,
 532
- Etano, 181, 436
cracking, 451, 452
steam-cracking, 453
- Etanolammine, 195, 197
- Etanolo, 45, 47, 48, 77, 97, 103, 227, 525,
 526
 deidrogenazione, 45, 97, 227, 228, 458
 disidratazione, 45, 48, 77
- Etere,
 dimetilico, 47
 etilico, 45, 48
- Eteri, 99
- Etilbenzene, 74, 96, 97, 459, 460, 537, 539
- Etilene, 48, 77, 436, 454 (v. anche Etano,
 Propano e *Virgin-naphtha*)
 clorurazione, 535
- copolimerizzazione, 396, 411, 417, 418
- idratazione, 77, 81, 82, 525, 526
- idrogenazione, 40, 43, 44, 181, 225
- ossidazione, 100, 105, 107, 137, 225, 500,
 507, 508, 537
- poliaddizione, 130, 332, 337
- polimerizzazione, 88, 302, 340, 341, 353,
 370-373, 400, 402, 403, 564, 566-567,
 570
- Etinilazione, 78
- EYRING,
 teoria di, 13-15
- Farina fossile, 59, 63, 111
- Fattore,
 di efficienza, 250
 di frequenza, 5, 387
 preesponenziale, 5, 180, 181
 sterico, 13
 tempo, 25
- Faujasite, 86
- FAUSER e FAUSER-MONTEDISON,
 processi e reattori NH_3 , 514, 516, 517
 processo NH_4NO_3 , 540
- N-Fenil- β -naftilammina, 373
- Fenolo, 75, 92, 99, 103, 105, 310, 326
- Fenoplasti, 310, 327
- Ferro, 40-43, 58, 60, 93, 95, 112, 113, 116,
 134, 141, 278
 carbonile, 47
 cloruro, 110, 111, 132
 ioni, 39, 60, 77, 349
 ossido, 45, 57, 60-63, 97, 100-103, 110,
 120, 123, 252, 465, 551
 solfuro, 96
- FINEMAN e ROSS,
 metodo di, 412
- FISCHER-TROPSCH,
 sintesi di, 46, 510, 511
- FLORY-SCHULTZ,
 equazione di, 324-326
- Fluoborati, 381
- Fluoro,
 ioni, 85
- Formaldeide, 108, 123, 142, 143, 229, 252,
 253
 polimerizzazione, 302, 310, 312, 327, 342,
 390, 393
 solfossilato sodico, 348, 349
- Forni,

- a calce, 473, 474
 ad arco elettrico, 448
 a riverbero, 466
 elettrici, 466-471
 per acetilene, 449
 per arrostitimento piriti, 496-499
 per *steam-cracking*, 453
 Fosforite, 465, 466, 469, 546-550
 Fosforo, 465, 466, 469-472, 486
 Fosgene, 309
 Fotochimici,
 processi, 556-560
 Freon, 436, 511
 Furfurolo, 310
 FREUNDLICH,
 isoterme di, 55, 233
 FRIEDEL-CRAFTS,
 catalizzatori, 89, 380, 381 (v. anche
 acidi di LEWIS)
 FTALITAL,
 reattore per anidride ftalica, 510

 Gas d'acqua, 465
 Gas di sintesi, 110, 112, 132, 139-142, 190,
 447, 453, 456-458, 488-492, 500, 506, 507
 GIAMMARCO-VETROCOKE,
 processo lavaggio CO₂, 244
 Giarre, 544
 Glicerina, 309, 314, 315, 332, 531
 Glicoli, 130, 308, 315, 317
 Glucosio, 295
 Gomme,
 butile, 380, 381
 etilene-propilene, 396, 417, 418
 GRS, 341
 naturale, 295, 396
 SB, 341, 390
 sintetiche, 390
 GOUY,
 piano di, 271, 273
 Gradi di polimerizzazione (v. Pesì moleco-
 lari)
 Grado,
 di avanzamento, 8
 di ricoprimento, 51, 52
 Grassi, 78, 82, 91, 555, 556
 Guttaperca, 295, 396

 HABER-BOSCH,
 processo NH₃, 514

 HALCON,
 processo ossido di propilene, 108
 Hastelloy, 543
 HELMOLTZ,
 piano di, 271
 HENRY,
 legge di, 236
 HERRESHOFF,
 forni, 496, 497
 HOECHST e HOECHST-UHDE,
 processi C₂H₂, 449, 450
 HOUDRY,
 processo di *cracking*, 464
 HOUDRYFLOW,
 processo di *cracking*, 462, 464
 HOUGHEN e WATSON,
 modello cinetico di, 215-224
 HTS, 436

 ICI,
 processo NH₃, 514
 Idratazione, 44, 77, 81, 82, 140, 539
 Idrazina, 46
 Idrochinone, 373
 Idroclorurazione, 44, 70, 78, 82, 109, 110, 181
Idrocracking, 125-128, 460
 Idrodealchilazione, 125-127
 Idrodesolforazione, 126, 127, 557
 Idroformilazione, 130, 131, 135, 136, 206-209
 (v. anche Carbonilazione e Ossosin-
 tesi)
 Idrogenazione, 45, 46, 89-96, 112, 126, 130
 Idrogeno, 142, 353
 scarica, 272, 273
 solforato, 104, 243, 244, 551
 Idrogenolisi, 98, 99, 112, 126, 130, 141
 Idrolisi, 304
 Idroperossidi, 108, 344, 345
 N,N,(2-Idrossietil) glicina, 349
 Idruri, 41
 I.G.,
 processo stirene, 459
 Indice di polidispersità di pesi molecolari,
 300, 323
 Iniziatori, 33 (v. anche Polimerizzazioni)
 Iniziazione,
 fase di, 176, 339
 Inserzione,
 idrogeno, 94
 ossido di carbonio, 131

- ossigeno, 142
 Invertasi, 39
 Iodio, 39, 181
 ioni, 39
 Ioduro,
 di etile, 181
 di propile, 181
 Ioni-radicali, 85, 347, 349, 391, 392
 Iridio, 95, 124-126, 134, 381
 complessi, 94
 Isobutano, 75, 81
 Isobutene, 101, 340, 341, 380-382, 384-386,
 389
 Isocrone di reazione, 27-29
 Isoesano, 128
 Isomeria in polimeri,
 fenomeni di, 292-293
 Isomerizzazione, 46, 75, 76, 80, 81, 126-129,
 117, 130, 460
 Isonitrili, 133
 Isoparaffine, 75, 81
 Isottano, 75
 Isoprene, 101, 131
 copolimerizzazione, 380, 381
 polimerizzazione, 302, 340, 341, 390, 391,
 401, 568, 569
 Isopropilbenzene (v. Cumene)
 Isoterme,
 di adsorbimento, 52-54
 di reazione, 27-29
- JOULE,
 effetto, 465, 475
- Karbate, 544
- KELLOGG,
 processo NH_3 , 514
- KELVIN,
 equazione di, 67, 69, 70
- Kevlar, 307
- Kinetically-Limited Process*, 511
- KOCH,
 Sintesi di, 78
- LANGMUIR,
 equazione e isoterme di, 51, 53, 55, 57, 67
 — HINSHELWOOD, modello cinetico di,
 106, 224, 225
- Legami,
 π -allilici, 94
- metallo-ossigeno, 122
- LEWIS (v. acidi)
- LEWIS e MAYO,
 equazione di, 406, 407
 metodo di, 413
- Litio, 71
 alchili, 133, 391-395, 401
 fosfato, 76
 organici, 75
- LURGI,
 forni, 488, 497
- Macroioni, 388
- Macromolecolarità, 291, 298
- Macromolecole morte o vive, 360
- Macropori, 68
- Macroradicali, 355
- Magnesio,
 alchili, 133
 alluminato, 142
 cloruro, 400
 ioni, 60
 ossicloruro, 400
 ossido, 60-64, 78, 110, 118, 142
- Manganese,
 acetato, 203
 ioni, 60
 ossido, 60, 120, 123
 sali, 102, 103, 105
- MARK e HOUWINK,
 relazione di, 300
- MARS e VAN KREVELEN,
 modello cinetico di, 228, 229
- Meccanismi cinetici, 156, 173, 178, 179
- Meccanismo,
 ionico coordinato, 396
 radicalico, 176
- Melammine, 312
- p*-Mentan idroperossido, 348
- Mercurio, 436
 cloruro, 78, 82
 ione, 77
- Metacrilato di metile, 341, 343, 351, 352,
 366, 373, 391, 562, 566
- Metacroleina, 101
- Metalli alcalini, 84, 391
- Metalli di transizione,
 complessi, 46, 93, 96
 ossidi, 93
 solfuri, 93

- Metanazione, 47, 93, 510, 511
 Metano, 436, 510, 511 (v. anche Acetilene)
 clorurazione, 108, 109, 195, 196, 492, 557
 ossidazione, 30, 31, 142, 143, 488-492
 steam-reforming, 110, 112, 456-458
 Metanolo, 27-29, 46, 47, 93, 95, 143, 222-224,
 254, 381, 512-514, 520-522 (v. anche
 Formaldeide)
 Metatesi, 182
 2-Metil-1-butene, 101
 Metilbutenolo, 82
 Metilbutinolo, 78
 Metiletilchetone, 97, 101, 103
 2-Metil-1-pentene, 79, 131
 4-Metil-1-pentene, 79
 α -Metilstirene, 391, 392
 Microbiologici,
 processi, 34, 38
 Micropori, 68
 Minimo cambiamento di struttura,
 principio, 20, 165
 Modelli cinetici, 165, 215-234
 con adsorbimento non competitivo, 225-
 227
 a più stadi cineticamente determinanti,
 227-228
 Molecolarità, 4
 apparente, 3
 formale, 3, 4, 157
 Molibdeno, 57, 91, 107, 141
 acetilacetato, 108
 complessi, 101
 ossalato, 108
 ossido, 64, 90-92, 99-103, 107, 108, 123,
 126-128, 141, 142, 252, 403, 460, 464
 sali, 101
 solfo, 91, 96
 Molteplicità conformazionale, 301
 Monoclorobenzene, 248, 500
 Monoetanolamina, 243
 Monomeri, 290
 reattività, 340, 413-416
 Mordenite, 86
 MSRE, 436

 Naftalendiisocianato, 315
 Naftalina, 92, 102, 508
 NEC,
 processo NH_3 , 514
 Nero di carbone, 63

 Nero fumo, 446
 Nickel, 40, 46, 90-95, 99, 110-113, 119, 134,
 141, 142, 225, 403
 fosfato di calcio e, 97
 ioni, 60
 ossido, 90, 119, 123, 127
 Raney, 62, 90, 92, 95, 99
 solfo, 91, 96, 127
 Niobio,
 ossido, 123, 142
 Nitrazione, 211-214, 529-531
 Nitrili, 79, 89, 92
 Nitroaromatici, 89, 92
 Nitrobenzene, 355, 384 (v. anche Benzene,
 nitrazione)
 Nitrosazione, 33, 557
 Nitrosobenzene, 355
 Novolacche, 310, 314
 Nylon,
 4, 318
 6, 291, 302, 331
 6.6, 290, 302, 305, 307, 321
 6.10, 307
 11, 305, 307

 Olefine,
 assorbimento in H_2SO_4 , 539
 disproporzionamento, 126, 127, 130
 idratazione, 44, 77, 81, 82, 140, 539, 540
 idrociorurazione, 78, 82, 109, 110
 idrogenazione, 90, 95, 112, 117
 isomerizzazione, 76, 80, 81, 126, 129
 Oligomeri, 300
 Oligomerizzazione, 44, 46, 79, 83, 130-132
 Omopolimeri, 290
 Operazioni continue e discontinue, 430, 431
 Oppanol, 381
 Orbitali,
 simmetria degli, 30
 Ordine di reazione, 3, 4
 Oro, 39, 107, 112-114
 Ossiclorurazione, 99, 108-111, 511
 Ossidazione, 46, 99-108, 112-124, 197-206
 Ossidi metallici,
 riducibilità, 121
 Ossido di carbonio, 27-29, 47, 93, 104, 119,
 123, 131, 139
 conversione, 99, 110-112, 512, 513, 522,
 523
 Ossido di etilene, 46, 500, 507-511 (v. anche

- Etilene, ossidazione)
 poliaddizione a stadi, 331, 332, 338
 polimerizzazione, 302, 315, 338, 390, 392-394
- Ossido di propilene, 76, 99, 101
 polimerizzazione, 302, 315, 332, 390, 392
- Ossidoriduzione, 45, 89, 112
- Ossigeno, 30, 142, 350, 354, 395
 distribuzione energetica, 124
 iniziatore di polimerizzazione, 372
 mobilità reticolare, 124
 scambio isotopico, 121
 specie adsorbite, 106
- Osmio, 95, 112, 141
- Ossonio,
 ione, 380
- Ossosintesi, 131 (v. anche Carbonilazione e Idroformilazione)
- Palladio, 40, 46, 90-95, 99-107, 112, 125, 134, 278
 cloruro, 46, 100, 101, 105, 137, 537
 complessi, 134
- Paraffine, 75, 80, 102, 129 (v. anche *Cracking*)
- PECHINEY,
 processo PVC, 564
- Pentacloroetano, 111
- Pentaeritrite, 309
- Pentano, 75
- Pentene, 101
- Perclorati, 381
- Perfosfato, 550
- Perossidi, 344, 348
- Perossido,
 di acetile, 344
 di benzoile, 344, 345, 348
 di etilene, 350
- Persolforico,
 ione, 347
- Pesi molecolari, 296-300
 distribuzione, 297, 298
 medi, vari tipi, 397-399
- PHILLIPS,
 catalizzatori, 402, 403, 567
 processo C_2H_2 , 450
 processo polietilene, 402, 567
- Piombo,
 camere di, 493
- Piriti, 465
 arrostitimento, 256, 493-499
- 2-Pirrolidone, 430
- Piston-flow*, 430
- PLANCK,
 costante di, 16, 32
- Platforming*, 125
- Platino, 39, 40, 46, 57, 58, 90-95, 102-107, 112, 124-129, 134, 249, 278, 464
 ossido, 99
- Plug-flow*, 430
- POISSON,
 funzione di, 335
- Poliacetali, 380
- Poliacrilati, 565
- Poliaddizioni, 301
- Poliaddizioni a catena, 337-342
 iniziazione, 337-339
 propagazione, 339
 terminazione, 339
 trasferimento di catena, 339
- Poliaddizione a schema diramante, 328, 329
- Poliaddizione a schema lineare a stadi successivi, 329-336
 cinetica, 333, 334
 distribuzione pesi molecolari e gradi medi di polimerizzazione, 334-336
- Poliamidazione, 318
- Poliammidi, 304, 307, 319, 324
- Polibutadiene,
 1,2 isotattico, 295
 1,2 sindiotattico, 295
cis-tattico, 295, 396, 400, 401, 568
trans-tattico, 295
- Polibuteni, 79
- Policarbonati, 309
- Policloroprene, 343
- Policondensazione, 83, 301, 303-305
- Policondensazione bifunzionale, 305-326
 cinetica, 306, 316, 318
 distribuzione pesi molecolari, 321-324
 gradi medi di polimerizzazione, 318-321
- Policondensazione,
 interfacciale, 324-326
 polifunzionale, 326, 327
- Poliesteri, 302, 304, 309, 315, 319, 324
- Poliesterificazione, 317, 318
- Polieteri, 315, 329, 390
- Polietilene, 343, 370-373, 400, 402, 403, 569, 570
- Polietilentereftalato, 77, 82, 305-308
- Poliimmunoalani, 401

- Poliisobutene, 290, 381
 Poliisocianati, 328, 329
 Poliisoprene, 390, 396, 401, 568, 569
 Polimeri,
 alternanti, 291
 alti, 300
 a stella, 291
 atattici, 293
 bassi, 300
 di condensazione, 307-315
 isotattici, 293
 lineari, 391
 medi, 300
 monodispersi, 296
 polidispersi, 296
 ramificati, 291
 reticolati, 291, 292
 sindiotattici, 293
 stereoregolari, 293
 tattici, 293
 tridimensionali, 291
 viventi, 395
 Polimerizzazione, 32, 44-46, 70, 83 (v. anche
 Poliaddizione e voci successive)
 Polimerizzazione a catena, 337 e succ.
 Polimerizzazione anionica, 389-395
 attivazione, 390, 391
 cinetica, 395
 gradi di polimerizzazione, 395
 propagazione, 390, 391
 terminazione e trasferimento di catena,
 393, 394
 veleni, 395
 Polimerizzazione anionica e ionica coordinata
 (v. Polimerizzazione stereoregolare)
 Polimerizzazione cationica, 380-389
 attivazione, 380-385
 cinetica, 387-389
 effetto di impurezze, 389
 gradi di polimerizzazione, 387-389
 propagazione, 385
 terminazione, 385-386
 trasferimento di catena, 386-387
 Polimerizzazione,
 classificazione delle reazioni di, 301-303
 coda-coda, 292
 entalpia di, 341
 Polimerizzazione in emulsione, 373-379, 566,
 567
 cinetica, 376-379
 grado di polimerizzazione, 378
 Polimerizzazione,
 in letto fluido, 570
 in massa, 562-564
 in soluzione, 566, 568
 in sospensione, 370, 379, 565
 Polimerizzazione radicalica, 343-379
 agenti ritardanti, 354, 355
 attivazione e iniziatori, 343-350
 cinetica in sistemi omogenei, 356-360
 cinetica in sistemi eterogenei, 370-379
 costanti di velocità degli stadi elementari,
 363, 364
 distribuzione pesi molecolari, 367-370
 effetto gabbia, 346
 energie di attivazione, 363, 364
 gradi medi di polimerizzazione, 360-363,
 367-370, 378
 induzione, 354, 355
 inibitori e inibizione, 354, 355
 propagazione, 350
 relazione tra parametri cinetici e gradi
 di polimerizzazione, 360-363
 terminazione, 350
 trasferimento di catena, 351-354
 viscosità, effetto sulla velocità di polime-
 rizzazione, 366-367
 Polimerizzazione stereoregolare o stereospe-
 cifica, 396-403
 cinetica, 399
 meccanismo, 138
 propagazione, 397
 sistemi catalitici, 397
 terminazione e trasferimento di catena,
 398
 Polimerizzazione,
 testa-coda, 292
 testa-testa, 292
 Polimetilbenzeni, 75
 Polimetilmetacrilato, 343, 562
 Polimolecolarità, 290, 296
 Polipropilene,
 atattico, 294
 isotattico, 291-296, 341, 399
 sindiotattico, 294, 295
 Polisilossani, 313
 Polistirene, 343, 563, 565
 Politetrafluoroetilene, 343
 Poliuretani, 301, 315, 328, 329, 390
 Polivinilacetato, 343, 565

- Polivinilcloruro, 343, 373, 565
 sindiotattico, 349
 Pomice, 63
 Postcombustione, 506, 507
 Potassio, 78, 79, 391
 amide, 71, 76, 392
 tert-butilato, 76
 carbonato, 244-246
 cloruro, 104, 110, 111
 idrossido, 71, 78, 326
 ossido, 61, 63, 71, 93, 104
 persolfato, 348, 373
 Potenziale elettrochimico, 271
 Profilo energetico, 41
 Promotori, 58-61, 67
 Propagazione,
 fase di, 339
 Propano, 181
 cracking, 187-190, 451, 452
 steam-cracking, 453
 Propilbenzene, 75
 Propilene, 74, 454
 ammonossidazione, 105, 508
 (v. anche Acrilonitrile)
 copolimerizzazione, 396, 417, 418
 dimerizzazione, 79, 181
 idratazione, 77, 82
 oligomerizzazione, 79
 ossidazione, 100, 101, 508
 polimerizzazione, 88, 138, 302, 341, 381,
 397-400, 402, 569, 570
 Punto di gelo, 327

 Q-e,
 schema, 413-416
 Quanti, 33, 176
Quenching, 447

 Radicali,
 decomposizione, disproporzionamento, ri-
 combinazione, 182
 Raggi, (α , β , γ , UV, X), 33, 176, 350, 365,
 372, 558
 Rame, 39, 58, 92, 95, 97, 103, 107, 112, 113
 acetato, 203
 acetiluro, 78
 carbonato, 92
 cloruro, 100, 101, 104, 105, 110, 111, 137
 cromito, 95, 458
 ossido, 56, 91-97, 100-103, 107, 110, 113

 Raney, 92
 sali, 103
 Rameici,
 ioni, 105
 Rapporti di reattività, 406, 408-416
 RASCHIG,
 processo clorobenzene, 511
 Reagente guida, 158
 Reattori,
 a colonna, 438
 a fiamma, 444
 a flusso longitudinale, 430
 a flusso radiale, 518
 a letto fisso multitubolari, 440, 442
 a letto fluido, 443
 a letto mobile, 443
 B.R., 429
 bubble-flow, 556
 catalitici continui a colonna a letto fisso,
 442
 classificazione, 434
 continui, equazione fondamentale, 25-27
 continui, monotubolari, 439, 440
 C.S.T.R., 429
 differenziali, 155
 equilibrium-limited, 511
 ideali, 429
 multipurposes, 431
 orizzontali o inclinati, 437, 438
 S.B.R., 429
 sperimentali, 154
 throughwall-cooled, 511
 tipi, 429-449, 510, 511, 528, 556
 trickle-bed, 556
 verticali a tino, 434, 436

 Reazioni,
 a catena, 33, 173, 176-178, 187-206 (v.
 anche Polimerizzazioni)
 autocatalitiche, 161, 201
 cineticamente complesse, 4
 cineticamente semplici, 4
 di primo ordine, 159
 di secondo ordine, 160
 di terzo ordine, 185-187
 enzimatiche, 10
 esplosive, 10, 178
 fotochimiche, 32
 irreversibili consecutive, 169
 irreversibili consecutive e competitive,
 170-172, 195-197

- irreversibili consecutive e non competitive, 169, 170
 parallele competitive, 168
 parallele irreversibili, 167
 radicaliche, 183-185
 reversibili consecutive e competitive, 172, 173
 reversibili di ordine semplice, 166
- Redox,**
 sistemi, 347-349, 373
- Reforming,** 57, 125-130, 456, 460, 461, 464
 primario e secondario (v. Gas di sintesi, Metano, Postcombustione e *Virgin-naphtha*)
- Regime chimico,** 156
- Renio,** 95, 125
 ossido, 123, 125
- Resa,** 30
 quantica, 33
- Resine,**
 ABS, 291, 403, 565, 566
 alchidiche, 308, 309, 319
 cationiche, 77
 epossidiche, 314
 fenoliche, 301, 310, 319
 melamminiche, 312
 poliammidiche, 307
 poliestere, 308, 309, 319
 ureiche, 311, 319
- Resoli,** 327
- Resorcincolo,** 314
- Reversibilità microscopica,**
 principio della, 19
- RIDEAL,**
 modello cinetico di, 225
- Rodio,** 40, 90, 95, 99, 103, 112, 141
 carbonili, 131
 tricloruro, 132
- Rongalite,** 349
- Rutenio,** 90, 93, 95, 97, 112, 134, 141
 cloruro, 132
 complessi, 94
 ossido, 134
- Saccarosio,** 39
- SACHSSE-BASF,**
 processo C_2H_2 , 451
- Saponificazione,** 44, 78, 82
- Scambio isotopico H_2-D_2 ,** 39, 141
- Scambio termico,**
 fluidi per, 434, 436
- SCHMID-MEISSNER,**
 nitratore, 530
- Selettività,** 30, 46
- Silice,** 56, 61, 63, 64, 76, 85, 100, 111, 125, 142
 -allumina, 63, 64, 70, 75-87, 126-129, 402
 gel di, 61
- Silicio,**
 carburo, 63, 64
 fluosilicato, 546
 tetracloruro, 61
 tetrafluoruro, 546, 551
- Siliconi,** 313
- Slurry-Methanation,** 511
- SNAMPROGETTI,**
 processo poliisoprene, 568, 569
 processo urea, 542
- SÖDERBERG,**
 elettrodi, 468, 472, 476
- Sodio,** 71, 75, 78, 391
 allile, 391
 ammidie, 393
 bicarbonato, 474, 553-555
 bisolfito, 348
 carbonato, 474, 553, 554
 citrato, 62
 cloruro, 281, 391, 476-481
 idrossido, 281, 326, 392, 475-484
 metilato, 349
 naftalina, 391, 394
 ossido, 63
 stearato, 373
- Solfato ferroso,**
 d'ammonio, 348
 eptaidrato, 348
- Solfonazione,** 526-529
- SOLVAY,**
 processo Na_2CO_3 , 553
- Sorbitolo,** 309
- Sovratensioni di scarica,** 273-281
- SPANDEX,**
 fibre, 315, 403
- Spinelli,** 64
- Stadi di reazione,**
 elementari, 166
 in catalisi eterogenea, 49
 in catalisi omogenea, 48
- Stadio cineticamente determinante,** 173
- Stagno,**

- organici, 77
 ossido, 100-102, 107
 tetracloruro, 133, 247, 383
- STANDARD OIL,
 processo polietilene, 402, 403
- Stazionarietà,
 condizioni di, 173, 177
- Steam-cracking* (v. Etano, Propano e *Virgin-naphtha*)
- Steam-moderated process*, 511
- Steam-reforming* (v. Gas di sintesi, Metano e *Virgin-naphtha*)
- Stirene, 96, 97, 459, 460
 copolimerizzazione, 291, 373, 390, 411, 414, 417, 562, 565
 polimerizzazione, 302, 340-343, 348-352, 355, 365, 366, 382, 391-393, 562-567
- Supporti, 61-65
- TAFEL,
 equazione di, 277
- TAMMAN,
 temperatura di, 58
- Tantalio, 95, 543
- TAS, 436
- Tassia, 293
- TCC,
 processo, 464
- Tellurio,
 ossido, 100, 101
- TEMKIN,
 isoterma di, 55
 e PYZHEV, equazione di, 230-232
- Tempo,
 di contatto, 24
 di reazione, 24
 di semitrasformazione, 38, 39, 160
- Tensioattivi non ionici, 331
- Terfenile, 436
- Terilene, 306, 308, 319
- Terminazione di catena,
 fase di, 176, 339
- Terre rare, 88
- Tetracloroetano, 109, 111, 352, 534, 535
- Tetrafluoroetilene, 564
- Tetralina, 92
- Therminol, 436
- THIELE,
 modulo di, 250, 253
- Titanio, 108
- alchile, 138
 ossido, 45, 63, 77, 101, 108, 142
 tetracloruro, 380, 383, 384, 401
 tetraioduro, 401
 tricoloruro, 56, 397-399, 402, 570
- Tiofene, 127, 488
- Toluendiammina, 92
- Toluendiisocianato, 315
- Toluene, 75, 102, 105, 352, 386
- TOPSOE,
 processi e reattori NH_3 , 514, 518, 519
- Transalchilazione, 75
- Transterificazione, 77, 82, 304
- Trasferimento
 di catena, 339 (v. anche Polimerizzazione)
 intermolecolare, 352
- Tricloroetilene, 78, 459
- Trifenilfosfina, 94, 133
- Trimetilolpropano, 315
- Triossano, 302, 380, 381, 384, 385, 387
- Tungsteno, 40, 99, 107, 112, 141
 acetilacetato, 108
 ossalato, 108
 ossido, 45, 101, 107, 123, 126-128, 141, 142
 tricoloruro, 128
- TWITCHELL,
 processo scissione grassi, 78
- Ucon, 436
- Unità monomeriche, 289, 290
 ripetentesi, 289, 290
 strutturali, 289, 290
- Uranio,
 ossido, 100, 101, 107, 141, 142
- Urea, 541, 542
- Vanadio, 41, 43, 107, 397
 ossitricloruro, 418
 pentossido, 56, 57, 64, 101-104, 108, 123, 141
 solfuro, 96
 tetracloruro, 418
 triacetilacetato, 417
- VAN DER WAALS,
 legami di, 50, 301
- VANT' HOFF
 equazione di, 8
- Velocità,

- di iniziazione, 177
- di propagazione, 177
- Velocità di reazione,
 - definizione, 1, 2
 - effetto della temperatura sulla, 9, 10
 - globale, 175
- Velocità,
 - di terminazione, 177
 - spaziale, 24, 25
- Versene, 349
- Vetro, 63, 466
- Vinilazione, 78
- Vinileteri, 78, 381
- Virgin-naphtha*,
 - reforming* primario o *steam-reforming*, 110, 457, 500
 - steam-cracking*, 190, 453, 454
- Visbreaking*, 447, 455
- Vistanex, 381
- Volume di attivazione, 24
- Vulkollan, 315
- WOLKENSTEIN,
 - teoria di, 119
- WULFF e WULFF-CARBIDE,
 - processi C_2H_2 , 446-449
- o*-Xilene, 103, 508
- p*-Xilene, 103
- Xileni, 75, 76
- Xililendiammina, 307
- Xilenoli, 310
- Zeoliti, 44, 70, 74, 80-83, 86-88, 127
- ZIEGLER-NATTA,
 - catalizzatori, 45, 96, 128, 130, 396, 402, 417, 567, 569, veleni dei, 402
- Zinco, 97, 103, 493
 - acetato, 78
 - alchili, 393
 - cloruro, 70, 76, 82
 - cromito, 95
 - ossido, 28, 29, 45, 47, 61-64, 77, 78, 91, 95, 97, 110, 118, 254, 458
- Zirconio,
 - ossido, 45, 63, 64
- Zolfo, 354, 487, 488

Esistono diversi testi di chimica industriale sia all'estero che in Italia che, in generale, si limitano a descrivere i processi dell'industria chimica senza riportare i Principi della Chimica industriale: non sempre facile pertanto risulta "capire" la logica di tali processi.

Quest'opera prevede quattro volumi: i primi tre dedicati all'analisi dei fondamenti dei processi dell'industria chimica e delle variabili operative, fondamenti ricercati nella termodinamica chimica, nella catalisi e nella cinetica applicata, e nella conoscenza dei metodi di separazione e di purificazione; il quarto dedicato alla descrizione dei processi della grande industria e ai relativi problemi di sicurezza, di inquinamento e di natura economica.

L'opera è diretta agli studenti universitari di Ingegneria chimica e di Chimica industriale. E' utile a tutti gli insegnanti di Chimica industriale e di Impianti chimici e a tutti i tecnici che operano nell'industria chimica, in diversi settori, quali progettazione, condotta impianti, ricerca, protezione ambientale.

Autori dell'opera: Giulio Natta, Premio Nobel per la Chimica 1963 – Italo Pasquon, professore ordinario di *Chimica Industriale* nel Politecnico di Milano – Paolo Centola, professore incaricato di *Processi per la riduzione degli inquinanti nell'industria chimica* nel Politecnico di Milano – Gianfranco Guerreri, professore incaricato di *Impianti petroliferi* nel Politecnico di Milano – Gianfranco Pregaglia, professore incaricato di *Petrochimica* nell'Università di Milano –

Questo volume, dopo alcuni richiami su argomenti di cinetica, tratta nella sua prima parte della catalisi industriale, raggruppando i vari catalizzatori applicati nella pratica e presentando alcuni criteri di selezione dei catalizzatori stessi. Tratta poi della cinetica delle reazioni della grande industria chimica, raggruppate in classi, illustrando in particolare i criteri di deduzione dell'equazione di velocità. Un capitolo è dedicato ai vari aspetti delle reazioni di polimerizzazione di interesse industriale connessi all'attivazione delle reazioni e ai problemi di natura cinetica. Nell'ultima parte i vari principi derivanti dalla termodinamica, dalla catalisi, dalla cinetica applicate, vengono utilizzati per illustrare criteri generali di scelta dei reattori e per la condotta delle reazioni. Gli esempi coprono in pratica tutti i processi della grande industria chimica, organica, inorganica e petrolchimica.
