

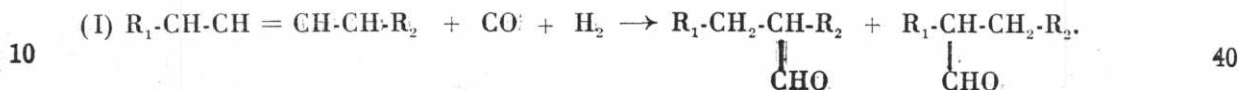
Montecatini - Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Raffaele Ercoli e Salvatore Castellano.

Data di deposito: 10 aprile 1954
Data di concessione: 24 febbraio 1955

Procedimento per la produzione di composti ossigenati particolarmente di aldeidi da composti olefinici, ossido di carbonio e idrogeno.

La presente invenzione si riferisce alla sintesi di composti ossigenati, in particolare di aldeidi, da composti olefinici, ossido di carbonio e idrogeno, detta anche idroformilazione o, comunemente, ossosintesi.
E' noto infatti che i composti olefinici reagiscono con ossido di carbonio e idrogeno in

presenza di catalizzatori contenenti metalli capaci di formare composti carbonilici e specialmente cobalto, dando luogo alla formazione di aldeidi e alcoli aventi un atomo di carbonio in più dell'olefina di partenza, secondo lo schema:



La presente invenzione concerne un perfezionamento ai procedimenti noti, basati su tale reazione, in quanto propone di operare in condizioni optimum stabilite secondo criteri finora sfuggiti ai ricercatori in questo campo e formanti appunto oggetto della presente invenzione. Tale perfezionamento mira soprattutto ad aumentare a parità di altre condizioni, la conversione nell'unità di tempo da olefina in aldeide (intendendosi per conversione il rapporto fra moli di prodotto utile formato e moli di materia prima impiegata) a parità di resa (intendendosi per resa il rapporto fra moli di prodotto utile formato e moli di materia prima consumata) ed a permettere di adottare condizioni operative più blande a parità di risultato, sempre rispetto ai procedimenti noti.

Il procedimento secondo la presente invenzione, per la produzione di composti ossigenati, in particolare aldeidi, da composti olefinici, in particolare da olefine alifatiche, da miscele di olefine alifatiche, da olefine cicliche ed eventualmente da arilolefine, facendo reagire detti composti con ossido di carbonio e con idrogeno a pressione superiore alla pressione atmosferica ed a temperatura ordinaria o superiore all'ordinaria in particolare fra circa 50 e 130°C, in fase omogenea in presenza di dicobaltoottacarbonile o di altri derivati solubili del cobalto capaci di formare composti carbonilici nelle condizioni di reazione, come catalizzatori, è caratterizzato dal fatto che si opera sotto una pressione parziale di ossido di carbonio dell'ordine di grandezza di 10-20 at., cioè fra circa 2-3 e

54-55 at., preferibilmente fra 5 e 35 at. e con un rapporto molare $\frac{H_2}{CO} = R$ maggiore di 2,

Se si adotta una pressione parziale di CO maggiore di quella corrispondente al valore ottimo la reazione viene rallentata in misura tanto più grande quanto maggiore è il rapporto tra la pressione adottata e la pressione ottima, e in conseguenza di ciò si ritrovano a parità di tempo, quantità sempre maggiori di olefina non reagita e si ottengono talvolta rese più basse.

65

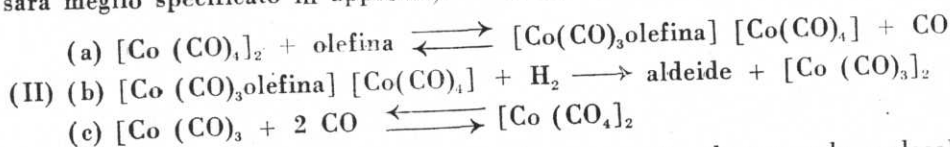
preferibilmente maggiore di 4 e minore di 60.

E' stato infatti trovato che la conversione nella sintesi in questione dipende essenzialmente dalla pressione parziale dell'ossido di carbonio e dal rapporto molare R - H₂ : CO; e precisamente è stato trovato che sono favorevoli valori bassi della pressione parziale dell'ossido di carbonio e che altro fattore essenziale è che la pressione parziale dell'idrogeno sia sensibilmente maggiore di quella dell'ossido di carbonio, una limitazione superiore essendo dettata soltanto da ragioni di carattere economico per valori di R superiori a 50-60 e dal diminuire della resa per rapporti R ancora più alti. E' un aspetto fondamentale del procedimento secondo la presente invenzione che non si sceglie ad arbitrio la pressione parziale dell'idrogeno, ma che si parte dal valore ottimo della pressione parziale dell'ossido di carbonio (p_{CO}); la pressione di idrogeno (p_{H₂}) e quindi totale da impiegare risulterà da tale pressione di ossido di carbonio e dal valore assunto per il rapporto R.

10
15
20
25
30

In altre parole è stato osservato che operando nelle condizioni di temperatura indicate, in fase omogenea, in presenza di catalizzatori disciolti contenenti cobalto, a parità di pressione di idrogeno la conversione in aldeidi nell'unità di tempo può essere grandemente migliorata se invece di impiegare una forte pressione parziale di ossido di carbonio si adotta una ben determinata pressione parziale di CO, il cui valore è compreso fra le 5 e le 35 at. nelle condizioni di temperatura indicate precedentemente. In particolare è stato osservato che esiste per ogni temperatura una pressione parziale di CO per la quale la conversione in aldeidi nella unità di tempo è massima e la resa è generalmente migliore di quella che si ottiene con i metodi di sintesi finora noti. Operando a 110°, come risulta dagli esempi riportati e dal grafico relativo, la conversione è massima per una pressione di CO di 7-10 at. Il massimo si sposta verso maggiori pressioni di CO alle temperature più alte di 130° circa (che escono dai limiti del presente ritrovato, come sarà meglio specificato in appresso).

55



60 nel quale, per semplicità, si considera la rea-

E' stato inoltre osservato che un aumento della pressione parziale di idrogeno consente di aumentare in misura notevole le conversioni nell'unità di tempo in aldeide specialmente a pressioni parziali di CO inferiori alle 30 at. Combinando i due effetti descritti si ottiene un notevole miglioramento tecnico in quanto è possibile eseguire la reazione a temperature e pressioni relativamente moderate con conversioni in aldeide molto più soddisfacenti di quelle generalmente indicate, purchè si contenga la pressione di CO entro i limiti sopra definiti e si operi con un conveniente rapporto H₂/CO come per esempio 2 : 1 - 50 : 1.

70

La diversità degli effetti da noi osservati relativi all'aumentare della pressione parziale di idrogeno o della pressione parziale di CO è sorprendente e sembra in apparente disaccordo con le leggi generali della cinetica chimica in quanto normalmente se una reazione a cui partecipano dei reagenti gassosi avviene con contrazione di volume, essa è favorita da un aumento delle pressioni parziali di ciascuno dei gas reagenti. Del sorprendente fenomeno osservato non possiamo ancora dare un'interpretazione teorica sicura. Tuttavia si può trovare una spiegazione se si ammette che la reazione complessiva avvenga per stadi successivi con formazione intermedia di un complesso del cobalto carbonile in cui l'olefina sostituisce una parte dell'ossido di carbonio legato al cobalto.

75

80

85

90

95

100

Una pressione di ossido di carbonio troppo elevata si oppone alla formazione del complesso contenente olefina, mentre una pressione di CO troppo bassa non consente la ricostituzione del complesso contenente ossido di carbonio. Ciò spiega come la reazione proceda con maggiore velocità per un valore ben determinato della pressione di CO.

105

110

Il fenomeno complessivo viene allora rappresentato da una serie di stadi successivi secondo lo schema:

115

zione a partire da una sola molecola di ot-

120

tacarbonile sebbene nella formula più comunemente accettata per il carbonile di cobalto $[\text{Co}(\text{CO})_3]_n$ si attribuisca ad n il valore di 4.

5 Se si suppone che gli equilibri (a) e (c) si stabiliscano molto rapidamente in confronto alla velocità della reazione (b), risulta evidente che la velocità della reazione è proporzionale alla concentrazione del complesso contenente olefina ed alla pressione di idrogeno. Se l'equilibrio (a) è sensibilmente spostato verso sinistra, come è confermato dalle difficoltà che si incontrano nel tentativo di isolare il complesso, la concentrazione di quest'ultimo risulta proporzionale alla concentrazione dell'olefina. Ciò è confermato dal fatto che la reazione di idroformilazione è di ordine 1 rispetto all'olefina.

10 D'altra parte, a parità di altre condizioni, la concentrazione di tale complesso è influenzata oltre che dall'equilibrio (a) anche da quello (c) ed è massima per una pressione di CO ben determinata: infatti la diminuzione della pressione di ossido di carbonio provoca un aumento della concentrazione del complesso nell'equilibrio (a), ma nello stesso tempo causa una diminuzione della concentrazione dell'ottacarbonile di cobalto in equilibrio con il tricarbonile secondo (c). In definitiva la pressione di CO agisce sulla concentrazione del complesso in due vie antitetiche e quantitativamente non equivalenti perchè la concentrazione di ottacarbonile di cobalto secondo l'equilibrio (c) aumenta col quadrato della pressione di ossido di carbonio, mentre la concentrazione del complesso (a) diminuisce in misura proporzionale all'aumento della pressione di CO. Ne segue che i valori della pressione di ossido di carbonio per cui, a parità di altre condizioni, si ottiene la massima conversione nell'unità di tempo, dipendono quasi esclusivamente dal valore della costante che regola l'equilibrio (c):

$$K = \frac{C \text{ tricarbonile} \cdot P_{\text{CO}}^2 \cdot s^2}{C \text{ ottacarbonile}} \quad \text{(III)}$$

50 dove C indica le concentrazioni dei due carbonili ed s è il coefficiente di solubilità del CO nella fase liquida.

Il valore di K non è in nessun modo desumibile dai dati della letteratura perchè l'equilibrio fra l'ossido di carbonio, l'ottacarbonile e il tricarbonile di cobalto in soluzione diluita non è stato finora studiato. Da uno studio sull'equilibrio in questione in assenza di solventi (R. Ercoli, F. H. Barbieri. Rend. Accad. Naz. Lincei, in corso di pubblicazione) risulta che la reazione (c) è esotermica

da sinistra verso destra e che ad essa deve attribuirsi un ΔH di 17.000 calorie.

Possiamo quindi stabilire che il valore di K, qualunque esso sia, aumenta di circa 3 volte per un incremento di 20° nella temperatura.

D'altronde, fondandosi sullo schema (I) è possibile dedurre una relazione approssimativa che lega il rapporto

olefina consumata / olefina impiegata = U, sufficientemente rappresentativo della conversione in aldeide, alle variabili che influiscono sulla velocità di reazione. Si può quindi dedurre un valore approssimativo di K per la temperatura di 110°C in base ai dati sperimentali. Se si indica con:

A una costante che dipende dalla natura dell'olefina, dalla temperatura e dalla quantità di ottacarbonile impiegato;
t la durata della reazione in minuti;
 $e = 2,7182 \dots$ (base dei logaritmi naturali);

risulta in base allo schema (II):

$$-At \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}{K + P_{\text{CO}}^2} \quad \text{(IV)}$$

$$U = 1 - e$$

In base a quattordici esperienze sul cicloesene, sette delle quali sono riportate in appresso negli esempi da 3 a 9, si calcola per K un valore medio di 59 e per A un valore di $4,05 \cdot 10^{-3}$.

L'accordo dei valori di U calcolati per K = 59 ed A = $4,05 \cdot 10^{-3}$ con quelli sperimentali risulta evidente dalla tabella n. 1:

Esempio N°	U calcolato	U sperimentale
3	61,4	61,8
4	24,1	27,4
5	23,7	28,5
6	41,8	45,3
7	36,3	42,4
8	61,7	60,9
9	85,2	83,5

L'accordo è meno soddisfacente, ma sempre pienamente indicativo se con lo stesso valore di K precedentemente calcolato in base alle citate esperienze sul cicloesene e con A = $2,00 \cdot 10^{-3}$ si confrontano i valori teorici di U con quelli sperimentali ottenuti impiegando come olefina il 2-etil-esene-1.

Poichè nella relazione approssimativa (IV) la costante A che dipende dalla natura del composto olefinico, interviene unicamente

5 come fattore moltiplicativo, resta ulterior-
mente provato che la pressione di ossido di
carbonio per cui si ottiene la massima con-
versione, a parità di altre condizioni, dipen-
de essenzialmente dall'equilibrio tra ottacar-
bonile e tricarbonile di cobalto. In particola-
re la pressione ottima si può calcolare entro
ragionevoli limiti di errore con la formula
10 $P_{CO} = \sqrt{X}$ in quanto la (IV) ammette un
massimo per tale valore della pressione del-
l'ossido di carbonio.

15 Conoscendo dall'esperienza un valore app-
rossimativo di K a 110°, si può dedurre in
base al ΔH il valore di K alle varie tempe-
rature e da esso risalire alla conoscenza del
valore di P_{CO} più favorevole, per una data
temperatura. Ad esempio essendo il valore
di K a 110° compreso fra 50 e 100, si deduce
20 che la pressione di CO ottima a 130° è del-
l'ordine di 12-20 atm.

Analogamente si dimostra che per tempera-
ture comprese fra 70 e 110° la pressione di
CO ottima varia da 2 a 7 at.

25 Il campo di pressioni di ossido di carbonio
ottimo per la sintesi delle aldeidi dal punto
di vista pratico è da considerarsi delimitato
entro limiti un poco più ampi per tener con-
to che nella pratica industriale non è sempre
possibile realizzare le migliori condizioni di
30 contatto fra liquido e gas. Esso comunque
non deve essere superiore alle 30-35 at. in
quanto oltre tale limite la conversione nel-
l'unità di tempo è fortemente compromessa.

35 Per quanto riguarda il limite superiore per
le temperature adottato per il procedimento
secondo la presente invenzione, esso si giu-
stifica per il fatto che come è noto a tempe-
rature superiori a circa 130°C. si ha una mag-
giore formazione di alcoli con conseguente
40 abbassamento della resa in aldeidi.

Poichè il fenomeno che costituisce ogget-
to della presente invenzione risulta provato
per diversi tipi di olefine e precisamente per
olefine aventi il doppio legame terminale e
45 non terminale, e aventi il doppio legame tra
atomi di carbonio di cui uno parzialmente
sostituito e uno non sostituito (propilene),
oppure uno non sostituito e l'altro totalmen-
te sostituito (2 etil-esene 1), oppure entrambi
50 parzialmente sostituiti (cicloesene), si deve
concludere che il ritrovato è applicabile a
tutte le olefine suscettibili di idroformilazio-
ne nelle condizioni note, indipendentemente
dal tipo di composto olefinico impiegato; ciò
55 è anche confermato dall'interpretazione teo-
rica sopra delineata.

60 E' da notare che con l'intervallo assegnato
dalla presente invenzione ai parametri P_{CO}
ed R (nelle altre condizioni di catalisi spe-
cificate) si vengono non soltanto ad assegna-

re condizioni operative optimum dall'im-
portante punto di vista della conversione, te-
nendo conto anche della resa, ma si vengo-
no a proporre in sostanza delle condizioni di
operazione nuove quali finora non venivano
65 applicate.

Infatti nella letteratura per i parametri
temperatura, pressione totale e rapporto i-
dogeno : ossido di carbonio, singolarmente
presi, si sono considerati con accenni vaghi
70 e possibilistici anche valori diversi da quelli
applicati in pratica (pressioni totali eleva-
te maggiori di 50 at., rapporti $H_2 : CO = 1:1,$
2:1, in casi speciali 4:1 e 10:1) e quindi a
prima vista potrebbe sembrare che fosse no-
75 to l'operare in qualsiasi intervallo dei detti
parametri considerati insieme. Tuttavia, un
attento esame mostra che così non è e che vi
è un vuoto nella zona che qui interessa: il
pregiudizio tecnico per cui si riteneva che
80 non fosse possibile condurre favorevolmente
la reazione « oxo » a pressioni inferiori a cir-
ca 50 at. « a motivo della elevata pressione
parziale di CO richiesta per la formazione
del dicobalto-ottacarbonile » (cfr. per esem-
85 pio P. H. Groggins, Unit Processes in Orga-
nic Synthesis », New York 1952, pagina 580).
Se si hanno, come detto, nella letteratura,
cenni dell'impiego di pressioni totali inferio-
ri (cfr. per esempio C. Schuster, « Die Oxo-
90 synthese », in « Fortschritte der Chemischen
Forschung » 2 (1951), pagina 321) e di rap-
porti $H_2 : CO$ maggiori di 10 (cfr. per esem-
pio O. Roelen, « Kohlenoxyd und Wasser-
stoff 8: Aldehydsynthese » in « FIAT Rewiew
95 of German Science 1939-1946, Preparative
Organic Chemistry » Parte I (1948) pag. 167)
questi cenni sono sempre accompagnati da
chiare indicazioni che dimostrano che non si
è mai operato nelle condizioni proposte dal-
100 la presente invenzione che può riassumersi
dicendo che occorre scendere al valore otti-
mo (assai basso) della pressione parziale di
CO, e salire al valore appropriato (rapporto
da 4 a 60) della pressione parziale di H_2 ; a
105 differenza appunto degli altri procedimenti
esaminati che lavorano con pressioni totali
anche elevatissime, senza avere appurato la
influenza della pressione parziale di CO, ma
assegnando solo valori del rapporto, che non
110 sono collegati ragionatamente con l'optimum
della P_{CO} , variando indiscriminatamente la
pressione parziale di CO, nello stesso senso
nel quale varia quella dell' H_2 .

115 Il presente ritrovato è quindi sostanzial-
mente diverso da tutte quelle precedenti spe-
cificazioni secondo le quali un indiscrimina-
to aumento della pressione favorisce la resa
in aldeidi riducendo o sopprimendo alcune
120 reazioni secondarie, in quanto la sua carat-

teristica fondamentale consiste invece nella scoperta che anche per pressioni totali relativamente basse come 50-150 at. un abbassamento della pressione parziale di CO a limiti finora del tutto imprevisi consente a parità di resa di aumentare largamente la conversione in aldeidi nell'unità di tempo.

La novità ed imprevedibilità dei fenomeni che costituiscono oggetto della presente invenzione risulta particolarmente evidente se si considera che la reazione di sintesi delle aldeidi a partire da olefine, CO e H₂ decorre praticamente con velocità indipendente dalla pressione della fase gassosa nel campo di pressioni da 60 a 380 at. quando la composizione della fase gassosa è tale che il rapporto p_{H₂}/p_{CO} sia uguale o poco diverso da 1 (G. Natta, E. Beati, Chimica e Ind. 27, 84 (1945) - G. Natta, R. Ercoli, Chimica e Ind. 34, 503 (1952).

Anche nel caso che per certi valori del parametro R la conversione aumenti con la pressione totale, il precedente ragionamento non viene invalidato, perchè significa solo che a partire da un certo valore della p_{CO} gli accrescimenti di essa danno una diminuzione sulla conversione che è superata dall'aumento che proviene dall'accrescimento della p_{H₂}.

Naturalmente secondo la presente invenzione, le pressioni totali da adottare dipenderanno dalla osservanza delle condizioni esposte. La presente invenzione non riguarda nè il rapporto olefina: (CO + H₂), nè la concentrazione del catalizzatore, che potranno corrispondere a quanto noto.

I vantaggi della presente invenzione risultano particolarmente evidenti se si considera che a pressioni totali assai basse come 36 at. (Esempio 7) si possono ottenere conversioni in aldeide più che doppie di quelle ottenibili nello stesso tempo e nelle stesse condizioni sotto una pressione di 220 at. di gas d'acqua (Esempio 4). D'altra parte dal confronto fra gli esempi 5, 8 e 9 risulta che un'opportuna

scelta del rapporto $\frac{H_2}{CO}$ consente di realizzare

il processo di sintesi sotto la stessa pressione totale con conversione da 2,4 a 4 volte superiori a quelle ottenibili nello stesso tempo impiegando gas d'acqua e ciò anche con bassissime pressioni parziali di ossido di carbonio. Un altro vantaggio del presente ritrovato consiste nel fatto che ottenendosi buone velocità di reazione a temperature più basse di quelle comunemente adottate nella pratica, resta sostanzialmente ridotta la trasformazione dei composti aldeidici in alcoli anche sotto forti pressioni di idrogeno. Conseguentemente la resa risulta spesso migliore.

Il procedimento da noi indicato può essere condotto in modo discontinuo o continuo. Nel caso del processo discontinuo si può introdurre nel reattore, munito di agitazione, il catalizzatore con l'olefina disciolta in solvente inerte o senza solvente ed una miscela di CO e H₂ di proporzione determinata in modo che la pressione parziale di CO non superi il valore desiderato. Si riscalda alla temperatura voluta sostituendo quella parte del gas che viene consumato nella reazione con miscela di CO e H₂ di composizione scelta in modo da garantire che la composizione del gas nell'interno del reattore si mantenga entro l'intervallo desiderato. E' da osservarsi che in generale abbassamenti della pressione parziale del CO sino a valori di 2-5 at. a seconda della temperatura, non sono sostanzialmente dannosi purchè sia sufficientemente alta la pressione parziale di idrogeno.

La reazione può essere condotta in modo continuo facendo circolare nell'apparecchio di reazione un gas avente l'alto rapporto H₂ : CO prestabilito e reintegrando in modo continuo la composizione della fase gassosa per aggiunta di una miscela di CO e H₂ di composizione tale da impedire che per effetto della reazione la pressione parziale di CO si abbassi al disotto del valore desiderato.

A mero titolo di esempio illustrativo si riportano in appresso i dati di alcune serie di esperienze riflettenti la sintesi di aldeide esaidrobenzoica dal cicloesene (Esempi da 1 a 9, tabelle 1 a e b, grafico del disegno allegato); la sintesi di aldeidi C₆ da 2-etil-esene-1 (Esempi 10, 11 e 12, tabella 2); la sintesi di aldeidi butirriche da propilene (Esempi da 13 a 17).

La scelta delle olefine per gli esempi è stata fatta in maniera da dimostrare con il minor numero di esempi la generale applicabilità del procedimento alle olefine gassose e liquide cicliche e alifatiche, a catena lineare e a catena ramificata.

Gli esempi 2, 4, 5, 6, 8, 12, 14, 16, 17 riflettono condizioni di procedimento in tutto o in parte « fuori intervallo » o ai limiti, e sono soprattutto dati a scopo di confronto.

ESEMPIO 1

In una autoclave con agitazione a scosse della capacità di 435 cc si introducono g 1,2 di dicobaltoottacarbonile, g 43 di soluzione di cicloesene in n-eptano (C₆H₁₀ g 11,6), 20 at di CO e 100 at di H₂. Si riscalda rapidamente fino a 115° e si pone in agitazione. La pressione totale passa dal valore massimo di 143 at a 126 in 35 minuti di agitazione a 114-115°. Dopo rapido raffreddamento si al-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

5 lontanano i gas e si recuperano g 46.5 di liquido che all'analisi rivela un contenuto in aldeidi pari a g 10.3 (calcolato come aldeide esaidrobenzoica). Conversione 65%.

ESEMPIO 2

10 Si ripete l'esperienza dell'esempio 1 modificando unicamente la composizione e la pressione totale del gas in modo che a temperatura ambiente risultano introdotte 105 at di CO e 55 at di H₂. In 35 minuti di agitazione a 115° la pressione passa dal valore massimo di 206 a 201 at. Si recuperano g 43 di liquido che contiene g 2.5 di aldeide esaidrobenzoica con una conversione del 14.4% rispetto al cicloesene introdotto.

ESEMPIO 3

20 In un'autoclave con agitazione a scosse della capacità di 435 cc. si introducono g 1.4 di dicobaltoottacarbonile e 100 g di una soluzione di cicloesene in toluolo (cicloesene 34%): si riscalda fino a 110° sotto una pressione di 45 at di idrogeno e si introducono nell'autoclave 20 at di miscela CO:H₂ = 1:1. La pressione totale del gas risulta di 65 at (55 at di H₂ e 10 at di CO) e viene mantenuta costantemente a questo valore (± 1 at) mediante continua immissione di CO e H₂ 1:1. Dopo 68 minuti si interrompe la reazione con rapido raffreddamento dell'autoclave. Il prodotto liquido rivela un contenuto di 22.9 g di aldeide esaidrobenzoica. Si recuperano g 13 di cicloesene. La conversione rispetto al cicloesene introdotto risulta del 49%.

ESEMPIO 4

40 L'esperienza descritta nell'esempio 3 viene ripetuta alle stesse condizioni ma con pressioni parziali di ossido di carbonio e di idrogeno di 110 at. Si ottengono g 8.0 di aldeide e si recuperano g 24.7 di cicloesene. Conversione rispetto al cicloesene introdotto 18.1%.

ESEMPIO 5

50 La stessa prova dell'esempio 2 viene ripetuta in condizioni del tutto identiche con la stessa pressione parziale di H₂ (55 at) ma sotto una pressione parziale di ossido di carbonio di 55 at. Si ottengono g. 8.4 di aldeidi e si recuperano g 24.3 di cicloesene. Conversione rispetto al cicloesene introdotto 18.1%.

ESEMPIO 6

60 L'esperienza descritta nell'esempio 3 viene

ripetuta nelle stesse condizioni, con l'unica differenza che si opera sotto una pressione parziale di ossido di carbonio di 55 at e con una pressione parziale di idrogeno di 110 at. Si ottengono g 15.5 di aldeide e si recuperano g 18.6 di cicloesene. Conversione rispetto al cicloesene introdotto 33.4%.

ESEMPIO 7

L'esperienza descritta nell'esempio 3 viene ripetuta nelle stesse condizioni sotto una pressione costante di 26 at. di idrogeno e 10 at di CO. Si ottengono g 13.5 di aldeide e si recuperano g 19.6 di cicloesene. Conversione rispetto al cicloesene introdotto 39%.

ESEMPIO 8

L'esperienza descritta nell'esempio 3 viene ripetuta nelle medesime condizioni con l'unica differenza che si opera sotto una pressione parziale di CO compresa tra 2-3 at, mentre la pressione di H₂ è mantenuta a 110 at (± 1 at). Si ottengono g 21 di aldeide e si recuperano g 13.3 di cicloesene. Conversione rispetto al cicloesene introdotto 45.0%.

ESEMPIO 9

L'esperienza descritta nell'esempio 3 viene ripetuta mantenendo uguali tutte le condizioni. Le pressioni parziali di H₂ e di CO vengono mantenute rispettivamente intorno alle 110 at per idrogeno e alle 10 at per il H₂ CO (rapporto $\frac{H_2}{CO} = 11$) durante tutta la

prova. Si ottengono g 29.4 di aldeide e si recuperano g 5.6 di cicloesene. Conversione rispetto al cicloesene introdotto 63%.

ESEMPIO 10

Si introducono in una autoclave con agitazione a scosse, della capacità di 435 cc., g 1.4 di dicobaltoottacarbonile, g 94.7 di soluzione di 2-etil-esene-1 in toluolo (C₈H₁₆ g 45.5). Si riscalda fino a 110° sotto una pressione di 45 at di idrogeno. A questa temperatura si introducono 20 at di miscela CO-H₂ (1:1) in modo che nell'autoclave siano presenti 10 at di CO e 55 at di H₂. La pressione totale viene mantenuta costante per tutta la durata della prova alimentando continuamente con miscela CO-H₂ 1:1. Dopo 68 minuti si raffredda rapidamente l'autoclave. L'analisi del prodotto di reazione rivela la presenza di g 13.5 di aldeidi (calcolate come aldeidi C.). Conversione rispetto all'olefina introdotta

65

70

75

80

85

90

95

100

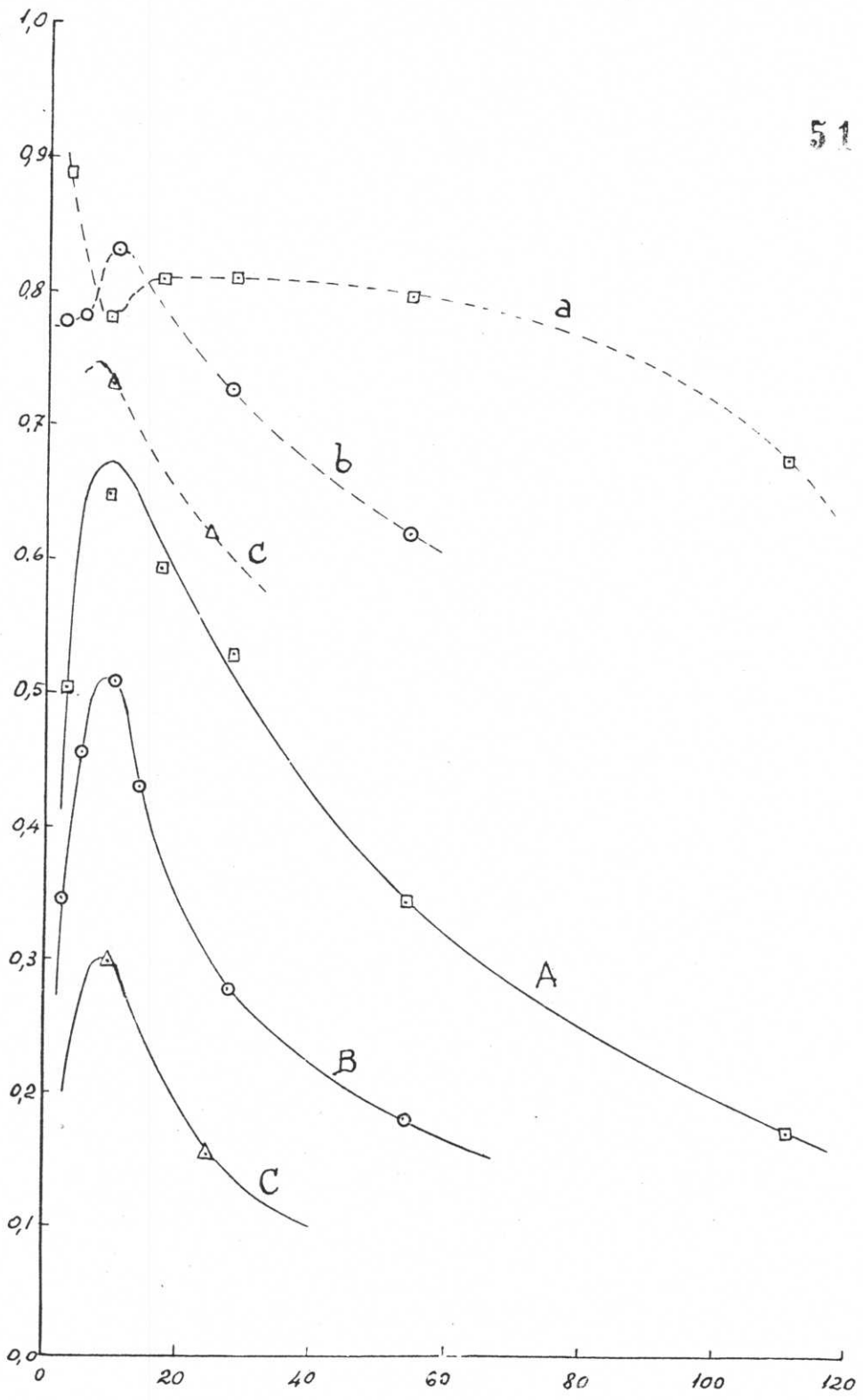
105

110

115

120

516716



0
5
10
15
20

25.2%. Si recuperano g 31 di etilesene.

ESEMPIO 11

L'esperienza descritta nell'esempio 10 viene ripetuta in combinazioni identiche ma sotto una pressione costante di 110 at di idrogeno e di 10 at di CO. L'analisi rivela un contenuto di g 19.1 in aldeidi C₉. Conversione rispetto all'olefina introdotta 33%. Etilsene recuperato g 24.2.

ESEMPIO 12

L'esperienza descritta nell'esempio 10 viene ripetuta mantenendo identiche tutte le condizioni di esecuzione ma sotto una pressione costante di 55 at H₂ e 55 at di CO. Lo analisi del prodotto di reazione rivela un contenuto di g 9.0 in aldeidi C₉. Conversione rispetto all'olefina introdotta 15.7%. Etilsene recuperato g 37.1.

ESEMPIO 13

Si introducono in un'autoclave con agitazione a scosse della capacità di 435 cc. g 80 di benzolo, g 12.5 di propilene, g 1.5 di dicobaltoottacarbonile ed idrogeno fino alla pressione di 170 at a 20°. Dopo riscaldamento dell'autoclave a 82° la pressione risulta di 200 at. A questo punto si introducono nell'autoclave 20 at di miscela CO e H₂ (1:1) ottenendo in tal modo che nell'interno dell'autoclave sia presente una miscela di H₂ e CO nel rapporto di circa 20:1. La reazione si inizia istantaneamente e la pressione viene mantenuta costante a 220 at (± 2 at), con alimentazione di gas fresco in modo che il rapporto tra H₂ e CO si mantenga vicino a quello prestabilito. Si interrompe la reazione dopo 3 ore raffreddando rapidamente l'autoclave. L'analisi del prodotto di reazione rivela la presenza di g 15.8 di aldeidi (calcolate come aldeidi C₄) con una conversione rispetto al propilene introdotto del 74%.

ESEMPIO 14

Nella stessa autoclave impiegata nell'esempio 12 si introducono g 60 di benzolo, g 36 di propilene, g 1.5 di dicobaltoottacarbonile ed una miscela di CO e H₂ nel rapporto di 1:1 fino alla pressione di 300 at alla temperatura di 20°. Dopo riscaldamento fino a 82° la pressione iniziale risulta di 403 at. Si mantiene in agitazione alle temperature di 80-82° per 3 ore. Si interrompe la reazione raffreddando bruscamente l'autoclave e si allontanano i gas. L'analisi del prodotto liquido ottenuto rivela la presenza di g 13.4 di aldeidi (calcolate come aldeidi C₄). La conversione rispetto al propilene introdotto risulta del 21.6%.

ESEMPIO 15

In un'autoclave a scosse della capacità di 435 cc si introducono g 2.8 di dicobaltoottacarbonile g. 70 di toluolo, g 25 di propilene. Si pone in agitazione e si comprimono nell'autoclave 4 at di CO e H₂ (1:1). Dopo riscaldamento fino a 74°C si introducono nell'autoclave 5 at di CO e 29 at di H₂. La pressione totale risulta di 49 at e viene mantenuta intorno a questo valore per la durata di 150 minuti compensando la caduta di pressione con gas contenente CO e H₂ in rapporto 1:1; la temperatura è mantenuta fra 74° e 75°C. Dopo 150 minuti di reazione, si raffredda rapidamente l'autoclave fino a temperatura ambiente, si allontanano i gas e si recuperano g 88.0 di liquido grezzo (incremento di peso g 15.2) che all'analisi rivela un contenuto di g 11.2 di aldeidi C₄. Conversione 26.2%. Resa ponderale 73.5%.

ESEMPIO 16

In un'autoclave come quella dell'esempio 14 si introducono g 2.8 di dicobaltoottacarbonile, g 70 di toluolo, g 26 di propilene. Si pone in agitazione e si comprimono nell'autoclave 4 at di CO e H₂ (1:1). Dopo riscaldamento fino a 73°C si introducono nell'autoclave 33 at di H₂. La pressione totale risulta di 49 at e viene mantenuta fra 48 e 49 at nel corso di 150 minuti con la stessa tecnica descritta nell'esempio 14. Nel corso della reazione la temperatura viene mantenuta fra 73° e 74°C. Dopo 150 minuti si raffredda rapidamente l'autoclave fino a temperatura ambiente, si allontanano i gas e si recuperano g 81 di liquido grezzo (incremento di peso g 8.2). L'analisi del prodotto di reazione rivela un contenuto di g 6.7 di aldeidi C₄. Conversione 15%. Resa ponderale 81.8%.

ESEMPIO 17

Nella stessa autoclave dell'esempio 14 si introducono g 2.8 di dicobaltoottacarbonile, g 70 di toluolo, g 28 di propilene. Si pone in agitazione e si comprimono nell'autoclave 4 at di CO e H₂ (1:1). Dopo riscaldamento fino a 75°C si introducono nell'autoclave 52 at di CO e 103 at di H₂. La pressione totale risulta di 168 at. La reazione viene eseguita con la stessa tecnica già descritta (Esempio 14). Dopo 150 minuti di reazione; eseguendo le operazioni già descritte (Esempio 14) si ottengono g 80.0 di liquido grezzo (incremento di peso g 7.2) che all'analisi rivela un contenuto di g. 5.8 in aldeidi C₄. Conversione 12%. Resa ponderale 75%.

Un confronto fra gli esempi 1 e 2 mostra nettamente l'influenza dei parametri quale presiede alla presente invenzione.

5 Ancora più completo è il quadro fornito dagli esempi da 3 a 9, relativi a prove i cui risultati sono rappresentati nel grafico dello allegato disegni. Il grafico dà l'andamento della conversione resa in aldeide in funzione della pressione parziale di ossido di carbonio
10 adottata, riferendosi ad esperienze discontinue sul cicloesene eseguite a 110°C mantenendo costanti la pressione parziale di idrogeno, la concentrazione di catalizzatore e il tempo di reazione (68 minuti).

15 In ascisse sono riportate le pressioni parziali di ossido di carbonio p_{CO} in at. in ordinate le conversioni percentuali in aldeide per le curve a tratto continuo (A; B; C:) e le rese corrispondenti per le curve tratteggiate (a; b; c). Le curve A e a si riferiscono a prove eseguite a $p_{H_2} = 11$ at; le curve B e b a $p_{H_2} = 55$ at, le curve C e c a $p_{H_2} = 27$ at.

25 Gli esempi 10 e 11 mostrano l'influenza sulla conversione, della variazione di R per $p_{CO} = 10$ nell'intervallo optimum secondo la presente invenzione, per il 2-etil-esene-1, mentre l'esempio 13 dimostra come i risultati ottenibili operando con i metodi convenzionali sulla stessa olefina siano nettamente inferiori a quelli realizzati applicando il presente ritrovato.

35 Gli esempi 13 e 14 forniscono un raffronto istruttivo fra operazione in condizioni convenzionali e operazione in condizione secon-

do l'invenzione, per il propilene.

Considerando poi i tre ultimi esempi si vede dall'esempio 16, che con pressione parziale di CO di circa 2.5 at, al limite inferiore, con $R = 14$, si ha ancora ad una temperatura di appena 73.5°C dopo 150' una conversione del 15%; questo valore lo si ha in virtù dell'elevato rapporto $R = 14$ adottato ($p_{H_2} = 35$ at) confermando la sua importanza, perchè altrimenti la conversione sarebbe così bassa da ritenere la reazione come non realizzabile: la resa è del 81%. Dall'esempio 15 si vede che con una $p_{CO} = 7$ at (cioè nettamente al di sopra del limite inferiore) e con $R = 4.5$ (cioè al disopra del limite inferiore preferito) e con $p_{H_2} = 32$ at, cioè inferiore a quello dell'esempio 16, pur con temperatura così bassa come 74.5°C, la conversione, sempre dopo 150', balza al 26.2% mentre la resa è ancora del 73.5%. Infine nell'esempio 17, con un $p_{CO} = 54$ at e $R = 2$, cioè ai limiti estremi dei rispettivi intervalli (superiore per la p_{CO} e inferiore per R) secondo l'invenzione, e con $p_{H_2} = 105$ at, alla temperatura di 75°C si ha una conversione, dopo 150' di appena il 12%: cioè la reazione avviene tanto lentamente pur con una pressione $CO + H_2 = 159$ at e totale $p_t = 168$ at da ritenerla quasi impraticabile: ed è da dedurne che a pressioni totali più basse, la reazione si svolga con tanta lentezza e dia conversioni così basse, da essere praticamente inutilizzabili.

I dati principali degli esempi sono riassunti nelle seguenti tabelle:

Tabella 1a) — Olefina: cicloesene: temperatura 115°C, durata 35'

Esempio	p_{CO} at	$R = \frac{H_2}{CO}$	Conversione %
1	20	5	65
2	105	0.5	14.4

Tabella 1b) — Olefina: cicloesene: temperatura 110°C, durata 68'

Esempio	p_{CO} at	$R = \frac{H_2}{CO}$	Conversione %	Resa %
3	10	5.5	49	80
4	110	1	17.4	63
5	55	1	18.1	64
6	55	2	33.4	74
7	10	2.6	39	69
8	2-3	37-55	45.0	76
9	10	11	63	76