

G. NATTA, P. PINO E E. BEATI: **Considerazioni sulla reazione di ossosintesi** (*)

Basandosi su previsioni termodinamiche e su misure cinetiche vengono fatte alcune considerazioni sul probabile meccanismo di reazione dell'ossosintesi eseguita impiegando come catalizzatore il cobalto metallico. Per larghi intervalli di pressione la reazione risulta di primo ordine rispetto alla concentrazione delle olefine e di ordine nullo rispetto all'ossido di carbonio e all'idrogeno.

Per la sintesi dell'aldeide propionica da etilene vengono calcolate le costanti di equilibrio in fase gassosa.

Viene inoltre interpretato in base a considerazioni cinetiche e termodinamiche il fatto che, operando con lo stesso catalizzatore e con gli stessi reagenti, prevale, a seconda delle condizioni di lavoro, la sintesi Fischer-Tropsch oppure l'ossosintesi.

Meccanismi proposti per la reazione di ossosintesi.

Sono trascorsi quasi dieci anni da quando RÖHLEN scoperse la reazione di sintesi delle aldeidi da olefine, ossido di carbonio e idrogeno, ma ben poco si conosce sul suo intimo meccanismo. RÖHLEN (1) aveva supposto che la sostanza cataliticamente attiva fosse il cobalto-idrocarbonile basando tale ipotesi, fra l'altro, sul fatto che il nichel, il quale come è noto non dà idrocarbonili, non è un catalizzatore attivo nel caso dell'ossosintesi con CO e H_2 .

REPPE d'altra parte formulò l'ipotesi che tale sintesi non fosse che un caso particolare della serie di reazioni di carbonilazione da lui studiate per la sintesi degli acidi alifatici non saturi, a partire da acetilene e nicheltetracarbonile, e di quelli saturi a partire da olefine, ossido di carbonio e acqua, ed aveva proposto un meccanismo di reazione in due tempi, nel primo

(*) Lavoro presentato al XXI Congresso di Chimica Industriale - Bruxelles, 12 settembre 1948.

(1) Report on Germ. Ind. BIOS n. 447.

(2) J. Am. Chem. Soc. 70, 385 (1948).

dei quali si avrebbe la fissazione del CO al legame non saturo con formazione di composti intermedi della serie rispettivamente del ciclo-propenone e del ciclo-propanone. Egli non riuscì tuttavia a dimostrare tale meccanismo con l'isolamento dei prodotti intermedi, nè altri, fino ad ora, sono riusciti in tale intento.

ADKINS e KRSEK (2) riprendendo le vedute di RÖHLEN ritennero che il catalizzatore partecipasse alla reazione attraverso la formazione di un composto definito tra ossido di carbonio, cobalto ed idrogeno $[Co(CO)_4H]$ e riuscirono ad effettuare l'ossosintesi usando come catalizzatore, invece del cobalto metallico, il cobalto-carbonile $[Co(CO)_4]_2$ preparato in precedenza. Questo composto, come è noto, in presenza di CO e H_2 si trasforma facilmente in cobalto-idrocarbonile (3).

Tale ipotesi non può però avere valore generale perchè, come vedremo in seguito, la reazione può decorrere anche in condizioni in cui si può escludere che esista il cobalto-idrocarbonile in quantità apprezzabili.

Cinetica della reazione.

Dati sperimentali sull'andamento della reazione sono forniti da nostri precedenti studi cinetici (4) limitati in un primo tempo alla reazione fra oleato di metile, ossido di carbonio e idrogeno. Si era scelto tale composto per la sua bassissima tensione di vapore alla temperatura di reazione (100° - 130°) in modo da evitare delle inesattezze nella valutazione delle concentrazioni in fase liquida dovute ad una ripartizione dell'olefina fra fase vapore e fase liquida. Come era da prevedersi, tali ricerche hanno dimostrato che la reazione di ossosintesi, stechiometricamente trimolecolare, decorre attraverso reazioni successive di ordine inferiore. Si è osservato infatti che la velocità di reazione, entro larghi intervalli di pressione (dalle 75 alle 150 at), non è praticamente influenzata dalla pressione della fase gassosa. Essa appare di ordine nullo rispetto all'ossido di carbonio e all'idrogeno e di ordine 1 rispetto alla concentrazione delle olefine.

La costante della velocità di reazione, calcolata come reazione monomolecolare, assume infatti valori praticamente uguali tra 65 at ($K = 1,55 \cdot 10^{-8}$) e 160 at ($K = 1,61 \cdot 10^{-8}$) e soltanto a pressioni inferiori si osserva una sensibile diminuzione della velocità di reazione con il diminuire della pressione parziale dell'ossido di carbonio. L'ordine complessivo apparente della rea-

(3) HIEBER, H. SCHULTEN e R. MARIN, *Zeitschr. anorg. allg. Chem.* 240, 261 (1939).

(4) G. NATTA ed E. BEATI, *La Chimica e l'Industria* 27, 2784 (1945).

zione risulta a basse pressioni leggermente superiore ad 1. Si era allora spiegato questo comportamento con l'ipotesi che la reazione decorresse in due stadi successivi stechiometricamente bimolecolari, il primo relativo all'addizione dell'ossido di carbonio all'olefina, il secondo alla fissazione dell'idrogeno. La prima reazione, più lenta, determinerebbe l'ordine apparente della reazione complessiva. L'abbassamento dell'ordine della prima reazione, stechiometricamente bimolecolare, poteva attribuirsi al forte adsorbimento dell'ossido di carbonio da parte del catalizzatore, che sarebbe risultato saturato dall'ossido di carbonio anche a pressioni parziali relativamente basse; quindi la velocità di reazione sarebbe risultata poco dipendente dalla pressione parziale dell'ossido di carbonio in fase gassosa. Sono noti infatti molti casi di reazioni catalitiche di ordine apparente zero o compreso tra zero e uno, quando la sostanza reagente è fortemente adsorbita dal catalizzatore.

Questi risultati sono stati ottenuti operando in autoclave con una fortissima agitazione, che consente di ridurre il tempo di diffusione dei gas reagenti dalla fase gassosa al catalizzatore. Dato che normalmente la cinetica della diffusione corrisponde ad un processo di 1° ordine, se si operasse in condizioni tali che la velocità con cui il CO diffonde fosse molto lenta rispetto a quella con cui reagisce, l'ordine di reazione rispetto al CO dovrebbe apparire di ordine superiore a zero. Ciò spiega l'importanza data dalla RUHRCHEMIE alla pressione, che naturalmente accelera il passaggio del CO dalla fase gassosa alla fase liquida. Operando invece con forti agitazioni, e quindi eliminando l'azione ritardante del processo di diffusione, l'impiego di pressioni superiori alle 75-80 at non porta nessun vantaggio, nel caso che si impieghino olefine a bassa tensione di vapore. In tal caso è possibile far avvenire la reazione anche a pressioni inferiori alle 20 at (5), contrariamente a quanto era stato in un primo tempo supposto da RÖHLEN (6).

Considerazioni sul meccanismo di reazione.

Esaminando ora l'ipotesi sul meccanismo di reazione formulata da ADKINS e KRSEK e tenendo conto dei nostri risultati cinetici, risulta che questi ultimi non sarebbero in contrasto con l'ipotesi che l'effettivo catalizzatore sia il cobalto-idrocarbonile soltanto nel caso che si ammettesse che la concentrazione di tale composto non vari durante il decorso della reazione. Tale composto, una volta formatosi, potrebbe rigenerarsi rapidamente per reazione con ossido di carbonio e idrogeno man mano che questi vengono ceduti con un processo più lento all'olefina.

(5) G. NATTA, E. BEATI, *Brevetti italiani* n. 412.338 e 412.339 (8 agosto 1945).

(6) *Chem. Zentr.* 1941, I, 1354.

Indubbiamente operando ad alta pressione la formazione di idrocarbonile di cobalto (composto definito) può esplicare una importante funzione nella catalisi. Noi abbiamo infatti osservato che la presenza di ioduro di cobalto abbrevia i tempi di induzione ed accelera il decorso della reazione ed è noto che la formazione di composti carbonilici (7) avviene più facilmente per azione dell'ossido di carbonio sugli ioduri di ferro, cobalto e nichel che sui rispettivi metalli anche molto suddivisi. Noi stessi abbiamo inoltre osservato che gli eteri di vinile non reagiscono in presenza di catalizzatori al cobalto metallico, mentre la reazione avviene assai facilmente in presenza di ioduro di cobalto (8). Ciò può spiegarsi con la formazione di composti intermedi, quali lo iodocarbonile di cobalto $CoI_2(CO)$ (7) che potrebbero esercitare un'azione catalitica ancora maggiore dello stesso idrocarbonile.

Vi sono però dei fatti che escluderebbero la necessità della presenza dell'idrocarbonile, come composto definito, quale catalizzatore.

Prove di ossosintesi da noi effettuate su diversi composti olefinici hanno dimostrato che l'ossosintesi avviene con catalizzatori al cobalto metallico anche a pressioni parziali di ossido di carbonio di 5-10 at ed a temperatura tra 130° e 150°. Dai lavori di HIEBER, il cobalto-idrocarbonile non potrebbe sussistere in tali condizioni.

Inoltre noi stessi abbiamo riadoperato più volte lo stesso catalizzatore solido in prove successive, e la RUHRCHEMIE ad Oberhausen-Olten, filtrando il cobalto metallico subito dopo la reazione, lo reimpiegava sino a 50 volte in ulteriori operazioni. Mentre nel caso in cui all'ossosintesi segua la idrogenazione si potrebbe pensare che il cobalto si rigeneri separandosi per riduzione dell'idrocarbonile (9), lo stesso non può sostenersi nel caso della semplice ossosintesi senza successiva idrogenazione con idrogeno solo. In tal caso, se il cobalto agisse sotto forma del suddetto idrocarbonile, esso rimarrebbe in soluzione e non potrebbe essere recuperato subito per filtrazione.

In base a ciò noi riteniamo che almeno quando si operi a pressioni di CO inferiori a 10 at la reazione avvenga principalmente attraverso la formazione dei prodotti di adsorbimento attivato dell'ossido di carbonio, dell'idrogeno e dell'olefina sulla superficie del catalizzatore e che l'adsorbimento attivato del CO sia maggiore di quello dell'olefina.

(7) W. HIEBER, H. BEHRENS e U. TELLER, *Z. anorg. allg. Chem.* 249, 26 (1942).

(8) G. NATTA e P. PINO: « Alcune nuove applicazioni dell'ossosintesi », lavoro presentato al XXI Congresso di Chimica Industriale, Bruxelles, settembre 1948. Vedi questo fascicolo pag. 109.

(9) HIEBER, vedi nota (2).

Misure di adsorbimento fatte da noi in collaborazione con N. AGLIARDI hanno dimostrato che a temperature alte e pressioni basse, in cui l'esistenza dell'idrocarbonile di cobalto è assolutamente da escludersi, sussiste un adsorbimento attivato dell'ossido di carbonio ed inoltre un più rapido adsorbimento dell'idrogeno sul catalizzatore saturato dall'ossido di carbonio, che non su quello che ne è esente. Si è osservato anche un adsorbimento attivato dell'etilene (minore di quello del CO) ed irreversibile. Ciò è da mettere in relazione col fatto che si riscontrano frequentemente, in altri casi, elevatissimi adsorbimenti attivati anche a temperature superiori a quelle di esistenza dei composti massivi, e quindi nel nostro caso a temperature superiori a quelle di esistenza di un idrocarbonile di cobalto a composizione definita.

Reversibilità della reazione.

Si possono prevedere meccanismi diversi della reazione di ossosintesi, attraverso prodotti di adsorbimento della olefina nel caso dei catalizzatori solidi (o di addizione nel caso in cui si operi con idrocarbonile di cobalto) che non richiedono necessariamente la formazione di derivati del ciclopropanone come composti intermedi, come suppone invece REPPE. Questi prodotti di adsorbimento giustificano inoltre l'importanza dei fattori sterici (10) sulla possibilità e sull'andamento della reazione, nonché le migrazioni del doppio legame, che si verificano ad es. nel caso del tetrametiletilene (11). Tale spostamento del doppio legame (analogamente al caso della produzione di β -olefine nella disidratazione di alcoli primari) potrebbe essere spiegato attraverso la reversibilità della reazione di ossosintesi (12). Termodinamicamente la variazione normale dell'energia libera ΔF , alla temperatura in cui si effettua in pratica l'ossosintesi, assume valori leggermente positivi, cioè sfavorevoli, quindi, benchè l'effetto dell'alta pressione sposti l'equilibrio verso la sintesi, cionondimeno si può attribuire anche alla reazione inversa (considerando l'equilibrio come cinetico) apprezzabili velocità di reazione. La reversibilità della reazione complessiva presuppone la reversibilità delle reazioni parziali. Mentre nel caso dell'adsorbimento attivato è facile immaginare un meccanismo reversibile, questo appare invece assai poco probabile nel caso

(10) L'importanza dei fattori sterici nella reazione di ossosintesi è stata messa in evidenza da KEULEMANS, KWANTES e VAN BAVEL (*Rec. Trav. Chim. Pays Bas* 67, 298), i quali eseguirono l'ossosintesi su numerose olefine a catena normale e ramificata.

(11) WILLMART, *Bull. Soc. Chim.* 1947, 152.

(12) La reversibilità della reazione di ossosintesi è stata ammessa recentemente da DUPONT, PAGANIOL e VIALLE (*Bull. Soc. Chim.* 1948, 529).

che si formi, come composto intermedio, un composto definito della serie del ciclopropanone. In tal caso infatti nella reazione inversa il primo stadio dovrebbe essere la deidrogenazione dell'aldeide con formazione di tale chetone ciclico, reazione questa che appare estremamente improbabile.

Riassumendo, noi riteniamo che l'ossosintesi sia una reazione reversibile che ha luogo, con catalizzatori al cobalto metallico, attraverso stadi successivi, di cui il più lento è di primo ordine rispetto alla concentrazione dell'olefina, e che tali stadi successivi non comportino necessariamente la formazione di composti definiti, ma siano piuttosto connessi con la formazione di prodotti di adsorbimento attivato sulla superficie del catalizzatore solido.

Abbiamo sopra accennato alla reversibilità della reazione di ossosintesi; essa viene dimostrata in modo evidente nella sintesi dell'aldeide propionica da noi effettuata in presenza di decalina. Si osserva infatti che la reazione, condotta a bassa pressione (minore di 10 at) avviene in modo praticamente completo quando la concentrazione dell'aldeide nella decalina si mantiene bassa, ma che si arresta quando, continuando l'immissione di CO , H_2 ed etilene nell'apparecchio di reazione, si raggiungono alte concentrazioni di aldeide propionica.

Variazione di energia libera nella sintesi dell'aldeide propionica da etilene.

Una previsione approssimativa sul valore della costante di equilibrio per tale reazione si può avere in base ai valori delle variazioni di energia libera di formazione delle sostanze reagenti che si possono desumere dalla letteratura.

Assumendo per:

$$\Delta F_{C_2H_4} = 10.010 + 9,2 T \ln T - 0,0026 T^2 - 51 T$$

$$\Delta F_{CO} = -26500 - 20,7 T$$

$$\Delta F_{CH_3-CH_2-CHO} = -44110 + 23,38 T \ln T - 0,0122 T^2 - 85,4 T$$

risultano per la reazione di sintesi dell'aldeide propionica i seguenti valori di ΔF e della costante di equilibrio in fase gassosa in funzione della temperatura. Vengono anche riportati i valori di K_p a 100 at determinati tenendo conto dei coefficienti di attività (13):

(13) I coefficienti di attività vennero calcolati secondo R. H. NEWTON (*Ind. Eng. Chem.* 27, 302, 1935) per l'etilene, l'ossido di carbonio e l'idrogeno, e secondo R. H. EWELL (*Ind. Eng. Chem.* 32, 150, 1940) per l'aldeide propionica.

T	ΔF	K_p	K'_p
50	— 6730	$3,7 \cdot 10^4$	—
75	— 4674	$8,9 \cdot 10^2$	—
100	— 2709	$3,9 \cdot 10$	$1,5 \cdot 10$
125	— 849	2,9	7,9
150	+ 1094	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-1}$
175	+ 3062	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$
200	+ 5060	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$

Trattandosi di una reazione che ha luogo con forti contrazioni di volume, è possibile effettuarla anche con valori di ΔF positivi per qualche migliaia di calorie, purchè si operi ad elevata pressione. A bassa temperatura (100° - 125°) la reazione dovrebbe iniziarsi anche a pressione atmosferica.

Ossosintesi e sintesi Fischer-Tropsch.

Tali dati termodinamici possono inoltre aiutare a rendersi conto del motivo per cui l'ossosintesi e la sintesi Fischer di idrocarburi non abbiano luogo in pratica contemporaneamente, pure potendosi impiegare in entrambe le reazioni catalizzatori al cobalto metallico, miscele di ossido di carbonio e di idrogeno ed essendo in entrambi i casi presenti delle olefine. Infatti risulta dalla tabella precedente che la ossosintesi può fornire delle buone rese a pressioni basse (10-20 at) soltanto con alte concentrazioni di olefine, e nel caso di basse concentrazioni di olefine soltanto ad alta pressione. Parallelamente nella sintesi Fischer si nota maggior proporzione di prodotti ossigenati e di prodotti ramificati operando ad alta pressione. Comunque la formazione di idrocarburi prevalentemente normali nella sintesi Fischer, con catalizzatori al cobalto, fa ritenere che il meccanismo dell'allungamento delle catene nella sintesi Fischer non avvenga attraverso la reazione di ossosintesi che porterebbe a prodotti ramificati.

La velocità di reazione dell'ossosintesi è però enormemente più alta di quella della sintesi Fischer; nostre esperienze infatti hanno dimostrato che nell'ossosintesi sull'ottodecena a 110° e 35 at si ha un assorbimento di alcune migliaia di cm^3 di ossido di carbonio e di idrogeno all'ora per cm^3 di catalizzatore (costituito da Kieselgur contenente il 20% di cobalto), mentre a tale temperatura si ha nella sintesi Fischer una velocità praticamente nulla. Occorre salire a temperature superiori ai 175° per osservare nella sintesi Fischer a media pressione degli assorbimenti vicini al centinaio di cm^3 di ossido di carbonio e idrogeno all'ora. Si deduce da ciò che la costante di velocità della ossosintesi assumerebbe alle stesse

temperature valori di alcuni ordini di grandezza superiori a quelli della sintesi Fischer. Questa è a nostro avviso la ragione per cui nelle condizioni, in cui termodinamicamente può aver luogo l'ossosintesi, questa reazione, che è accompagnata da una diminuzione di energia libera minore che la sintesi Fischer, prevale su quest'ultima.

Solo operando a forti concentrazioni di olefine in fase gassosa, come già avevano notato SMITH HAWK e GOLDEN (14) o ad alta pressione, si osserva nella sintesi Fischer una sensibile formazione di prodotti ossigenati. In tali condizioni si può prevedere la loro formazione in base alle costanti di equilibrio da noi calcolata per l'ossosintesi, che sono applicabili solo per l'equilibrio in fase gassosa.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

G. NATTA, P. PINO, E. BEATI

(14) *J. Am. Chem. Soc.* 52, 3227 (1930).