191
105

G. NATTA e R. ERCOLI

Cinetica della reazione di ossosintesi

Estratto dalla Rivista
"La Chimica e l'Industria,,

Anno XXXIV - Settembre 1952 - pag. 503

M I L A N O
VIA S. PAOLO, 10

Estratto dalla Rivista LA CHIMICA E L'INDUSTRIA
Anno XXXIV, Settembre 1952 - pag. 503

G. NATTA e R. ERCOLI: Cinetica della reazione di ossosintesi.

Lo studio cinetico delle reazioni chimiche presenta un notevole interesse non solamente scientifico ma anche pratico per i processi che vengono applicati nella grande industria chimica. La reazione di ossosintesi, fortemente esotermica, viene impiegata nell'industria per la produzione di aldeidi o di alcooli da olefine in impianti che operano a pressioni elevate.

La conoscenza di dati cinetici è essenziale per il dimensionamento degli apparecchi di reazione e per adottare gli accorgimenti necessari per ottenere elevate rese con un dato diagramma di temperatura in impianti ad esercizio continuo.

La reazione di ossosintesi su olefine liquide in presenza di catalizzatori disciolti (carbonile di cobalto), operando a pressioni di CO e H_2 superiori complessivamente alle 120 at, appare cineticamente di primo ordine rispetto alla concentrazione dell'olefina e di ordine nullo rispetto alla concentrazione del CO e dell'H_2.

La velocità di reazione risulta circa proporzionale alla concentrazione del catalizzatore.

Il calore di attivazione, operando con una concentrazione determinata di catalizzatore ed ammettendo che la reazione sia di primo ordine rispetto alla concentrazione dell'olefina, risulta di circa 32.000 cal.

Usando catalizzatori contenenti cobalto, diversi dal carbonile di cobalto, si osserva durante il decorso della reazione un aumento della velocità di reazione, connesso con la forma-

zione di cobalto-carbonile od idrocarbonile. Tale aumento è più rapido se si impiegano sali solubili di cobalto piuttosto che sali insolubili o cobalto metallico.

La reazione di ossosintesi tra le olefine ed i componenti del gas d'acqua sta assumendo una notevole importanza pratica perchè consente di produrre con relativa facilità ed alte rese delle aldeidi e degli alcooli aventi un atomo di carbonio in più delle olefine di partenza. Essa viene già largamente applicata sia negli U.S.A. che in Europa per la produzione sintetica di alcooli primari ad elevato numero di atomi di carbonio e la sua estensione alla produzione industriale di aldeidi leggere a 3-4 atomi di carbonio è in corso di realizzazione anche in Italia.

Nonostante siano stati pubblicati numerosi lavori su tale reazione, ben poco si conosce del suo intimo meccanismo. Mancano in particolare degli studi cinetici, malgrado l'importanza che tali ricerche possono presentare dal punto di vista teorico per lo studio del meccanismo di reazione e da quello pratico per il dimensionamento degli apparecchi di reazione.

L'unico lavoro di carattere cinetico è stato effettuato da uno di noi (1) durante la guerra e pubblicato nel 1945, quando le conoscenze sulla reazione di ossosintesi erano piuttosto limitate. Tale lavoro aveva permesso di stabilire:

1) che la velocità di reazione dell'ossosintesi a pressioni superiori alle 100 at è praticamente indipendente dalla pressione dell'ossido di carbonio e dell'idrogeno;

2) che in tali condizioni la reazione è cineticamente di primo ordine rispetto alla concentrazione dell'olefina.

In tale epoca, quando si riteneva che il catalizzatore attivo fosse il cobalto metallico, si erano interpretati tali risultati ammettendo che si trattasse di una reazione di catalisi eterogenea sulla superficie del cobalto metallico, che la superficie di quest'ultimo si saturasse di *CO* a relativamente bassa pressione di *CO* (e perciò la reazione fosse indipendente ad alte pressioni dalla

pressione parziale del *CO*), e che la reazione decorresse in due stadi, uno lento con formazione di un complesso intermedio per reazione del *CO* con le olefine, il secondo rapidissimo di idrogenazione.

La proprietà che presenta il cobalto di chemioadsorbire fortemente l'ossido di carbonio, sperimentalmente osservata da noi anche a basse pressioni, sembrava confermare tale ipotesi.

In seguito è stato osservato che l'ossosintesi può essere effettuata con maggiore velocità, a parità di cobalto presente, se quest'ultimo è sotto forma di cobalto-carbonile od idrocarbonile disciolto nella fase liquida. E' apparsa quindi la possibilità di studiare l'ossosintesi come reazione di catalisi omogenea. I nostri precedenti lavori cinetici dovevano perciò subire una revisione per considerare le nuove e più interessanti condizioni di lavoro.

Mentre nel precedente lavoro erano stati esaminati soltanto catalizzatori a base di cobalto ridotto supportato su Kieselgur contenenti ferro come promotore, abbiamo ora esaminato un tipo diverso di cobalto metallico (*Co* Raney), sali di cobalto e carbonile di cobalto disciolti.

Metodo di studio.

Lo studio cinetico della reazione di ossosintesi presenta diverse difficoltà dovute:

1) alla forte esotermicità della reazione (circa 35.000 cal) per cui occorre usare opportuni accorgimenti per mantenere costante la temperatura;

2) alle reazioni secondarie che portano ad una ulteriore trasformazione dei prodotti primari di reazione e rendono perciò inesatti i calcoli basati soltanto sulla determinazione analitica dei prodotti primari;

3) al fatto che, operando a pressioni superiori alle 100 at, una esatta misura diretta dei volumi di gas assorbiti durante una reazione a pressione costante risulta difficilmente realizzabile;

4) alla difficoltà di distinguere i diversi fattori che influiscono sulla velocità apparente di reazione nel caso di sistemi eterogenei e precisamente: velocità di diffusione tra fase gassosa e superficie di separazione

delle fasi, velocità di dissoluzione dei reagenti gassosi ed infine velocità di reazione propriamente detta.

Tali difficoltà sono state superate usando un'apparecchiatura che presenta una notevole massa termica rispetto al calore in gioco ed usando due dispositivi di controllo della temperatura, uno basato sulla misura della temperatura nell'interno dell'apparecchio di reazione, l'altro per la sua regolazione rapida in base alla temperatura dello spazio intermedio fra elemento riscaldante e temperatura della parete dell'autoclave. Si è adottato inoltre un efficace sistema di agitazione per aumentare la superficie di contatto tra fase gassosa e liquida e rendere il processo complessivo praticamente indipendente dalla velocità di diffusione e di dissoluzione dei gas nella fase liquida.

L'effetto delle piccole differenze di temperatura, dovute anche alla variazione della quantità di calore svolto in funzione del tempo per prove a carattere discontinuo, è stato corretto attraverso una determinazione separata del calore di attivazione e correzione dei tempi sperimentali che vengono riferiti alla temperatura standard. Tale metodo usato largamente dai tecnici americani è risultato soddisfacente. Per semplificare i problemi analitici e di calcolo, dovuti al fatto che normalmente con olefine non simmetriche si formano due aldeidi (I):

(I) $$R'-CH=CH-R'' \xrightarrow{+\,CO\,+\,H_2} \begin{cases} R'-\underset{\displaystyle CHO}{\underset{|}{CH}}-CH_2-R'' \\ R'-CH_2-\underset{\displaystyle CHO}{\underset{|}{CHR''}} \end{cases}$$

con diverse velocità di formazione, si è scelta una olefina simmetrica. Poichè l'impiego dell'etilene avrebbe causato notevoli difficoltà per la sua scarsa concentrazione in fase liquida nelle condizioni di lavoro previste, si è usato come olefina simmetrica il cicloesene.

Come è noto il cicloesene fornisce nell'ossosintesi una sola aldeide (II):

(II) $$C_6H_{10} + CO + H_2 \longrightarrow C_6H_{11}CHO$$

La determinazione della velocità di reazione è stata basata sulla variazione di pressione della fase gassosa,

a temperatura costante ed a volume costante nel tempo. Tale metodo può presentare diverse cause di errore, che separatamente discutiamo.

1) La quantità di $CO + H_2$ assorbita risulta in generale leggermente maggiore di 2 moli per ogni mole di olefina che ha reagito. Ciò è dovuto a reazioni successive per cui, in particolare ad alta temperatura, parte dell'aldeide si idrogena con formazione di alcooli o direttamente o dopo crotonizzazione. Operando a temperatura bassa si è osservato che tale reazione ha luogo in relativamente piccola proporzione e sempre come reazione concatenata alla formazione di aldeide, ossia quando la molecola di aldeide nell'istante della sua formazione risulta attivata. Non ha invece luogo, operando a temperatura relativamente bassa, che in proporzione trascurabile sulle aldeidi già preformate.

Per tener conto di tale maggior consumo di gas si è determinata analiticamente in ogni prova l'olefina consumata nell'intero corso della reazione ed il corrispondente abbassamento di pressione. Si sono così calcolate le moli di gas assorbite per ogni mole di olefina. Tale valore è risultato sperimentalmente di $2{,}2 \div 2{,}3$ moli/mole di olefina reagita e si è mantenuto praticamente lo stesso nelle numerose prove fatte.

Poichè la determinazione dell'olefina residua veniva effettuata dopo accurata rettifica del liquido estratto dall'autoclave, dopo scarico dei gas residui, si è tenuto conto della perdita di olefina contenuta nel gas di scarico e delle perdite nelle diverse operazioni fisiche di separazione. Esse sono state valutate comprese tra il 2,5% nelle prove ad alta trasformazione ed il 5% dell'olefina totale impiegata in quelle a bassa trasformazione.

Si è tenuto conto della variazione delle quantità di $CO + H_2$ sciolte col variare della pressione della fase gassosa. La correzione apportata è risultata corrispondente ad una differenza di pressione in fase gassosa di circa 1 at per un salto di pressione di 90 atmosfere.

2) Lo studio cinetico di una reazione basato sulla determinazione della variazione di pressione del sistema nel tempo richiede la conoscenza della variazione della velocità di reazione con la pressione.

Nel lavoro precedente era stato dimostrato che operando a pressioni superiori a 100 at e con catalizzatore costituito da cobalto su Kieselgur la velocità di reazione risulta indipendente dalla pressione. Come vedremo in seguito, ciò si è verificato anche nelle nostre condizioni di lavoro, cioè con catalizzatori disciolti, pressioni sempre superiori a 100 at e notevole agitazione per evitare che la velocità di diffusione e di dissoluzione dei componenti gassosi possano influire sul decorso complessivo.

Si è trascurata la variazione di volume libero della fase gassosa dovuta al leggero aumento di volume della fase liquida per effetto della reazione in quanto si opera con un elevato rapporto tra fase gassosa e fase liquida e perchè esso risulta all'incirca compensato, agli effetti del computo della variazione di pressione, dalla diminuzione di tensione di vapore del cicloesene, la cui concentrazione si abbassa nel decorso della reazione.

3) Noi abbiamo impostato il calcolo come si trattasse di una reazione omogenea in fase liquida, a cui partecipano l'olefina sciolta in un solvente ed i gas $CO + H_2$ sciolti in fase liquida.

Si è ammesso che la quantità del catalizzatore si mantenga costante durante il corso delle prove. Tale ammissione è consentita dal fatto che si opera a volume costante e non lo sarebbe se si operasse a pressione costante con circolazione di gas, a causa della ripartizione dei composti cobalto-carbonilici tra fase gassosa e fase liquida.

Si sono poi effettuate indipendentemente delle serie di prove per determinare l'influenza della quantità del catalizzatore sulla velocità di reazione.

L'impostazione sopraindicata del calcolo cinetico per una reazione omogenea in fase liquida a cui partecipano, come nel nostro caso, dei reattivi contemporaneamente presenti in fase gassosa, è lecita soltanto nel caso che si ammetta che la loro velocità di dissoluzione sia molto più elevata di quella di reazione.

Abbiamo sperimentalmente osservato che, operando nelle nostre condizioni con notevole agitazione, la costante di velocità del processo fisico di dissoluzione

della fase gassosa in quella liquida è di un ordine di grandezza dalle 30 alle 100 volte maggiore della costante di velocità del processo chimico di sottrazione delle molecole disciolte. Essendosi inoltre constatato che la velocità del processo chimico è indipendente dalla concentrazione di $CO + H_2$ entro ampi limiti, un errore da questo punto di vista è escluso.

Descrizione dell'apparecchiatura sperimentale.

Si è usata un'autoclave di acciaio inossidabile (tipo 18 *Cr* - 8 *Ni*) a chiusura conica, del peso di 23,5 kg, della capacità interna di 435 cm^3 (diametro interno 36 mm, lunghezza interna 440 mm). Essa era sottoposta ad oscillazioni attorno al suo centro di $\pm$ 15°, con una frequenza di 37 oscillazioni al primo. Un termoregolatore, agente sul circuito di riscaldamento elettrico, consentiva di mantenere la temperatura interna entro i limiti massimi di $\pm$ 1,5 °C.

Il caricamento veniva eseguito praticando il vuoto nell'autoclave previamente lavata con miscele di $CO + H_2$ aspirando la soluzione dei reattivi liquidi da un recipiente mantenuto sotto atmosfera di CO e H_2, ed infine comprimendo i reattivi gassosi.

La pressione veniva misurata con manometri a grande quadrante che venivano ritarati frequentemente.

Reattivi usati.

Ossido di carbonio: ottenuto per disidratazione dell'acido formico.

Idrogeno elettrolitico.

Cicloesene: preparato per disidratazione catalitica del cicloesanolo; il composto, dopo purificazione e rettifica, presentava p.e. 82,5-83° $n_D^{20} = 1{,}4465$.

Metilcicloesano: preparato per idrogenazione catalitica del toluolo: il prodotto dopo purificazione e rettifica presentava p.e. 101-101,5° $n_D^{20} = 1{,}4240$.

Cobalto-carbonile: preparato per sintesi sotto pressione (200-300 at) da acetato di cobalto anidro, $CO \div H_2 =$ 1:1 a 140-150° impiegando come solvente una miscela al 50% di n.eptano-isottano. Il prodotto è stato purificato per cristallizzazione a — 70° e presentava p.f. 51-52°,

il contenuto in carbonile analizzato secondo (2) variava dal 98 al 96%.

Descriviamo dettagliatamente una delle numerose prove effettuate:

Nell'autoclave si sono introdotti 41 g di cicloesene, 50 g di metilcicloesano, 2,7 g di $[Co(CO)_4]_2$ ed una miscela equimolare di CO e H_2 sino a raggiungere una pressione di 230 at. Dopo prolungata agitazione si inizia il riscaldamento fino alla temperatura di 110 °C. I dati sperimentali ed i risultati dei calcoli relativi sono rappresentati nella tabella 1.

TABELLA 1

Risultati sperimentali di una prova tipica di ossosintesi a bassa temperatura

Tempi	Δt	t °C	P_{letta} at.	P corr. at.	$\Delta t_{corr.}$	Δt_{totale}	$\frac{P_t - P_f}{P_{to} - P_f}$	$K\,10^2$
13.30	—	15	230	230	—	—	—	—
13.46	—	15	220	220	—	—	—	—
14.21	—	109,5	294,2	294,6	—	—	95,3	—
14.30	9	110	290,0	290,0	8,8	8,8	91,0	0,50
14.41	11	110,5	285,0	284,6	11,3	20,1	86,4	0,48
14.51	10	111	280,0	279,3	10,8	30,9	81,8	0,50
15.00	9	111	276,0	275,3	9,9	40,8	78,2	0,50
15.17	17	111	268,7	268,0	18,8	59,6	71,7	0,48
15.21	4	112	266,5	265,1	4,7	64,3	69,1	0,50
15.29	8	110,5	262,6	262,3	9,0	73,3	66,6	0,49
15.40	11	110,0	259,0	259,0	11,3	84,6	63,7	0,47
15.50	10	110,5	255,5	255,2	10,3	94,9	60,4	0,48
16.08	18	110,5	248,3	248,0	18,9	113,8	54,0	0,50
16.30	22	110,5	241,9	241,6	23,1	136,9	48,3	0,50
16.50	20	110,5	235,7	235,4	21,0	157,9	42,8	0,51
17.14	24	110,5	229,0	228,7	25,2	183,1	36,9	0,52
17.38	24	110,5	223,6	223,3	25,2	208,3	32,1	0,52
17.51	13	110,5	221,4	221,1	13,6	221,9	30,2	0,52
18.10	19	110,5	218,0	217,7	20,0	241,9	27,1	0,52
18.43	33	110,5	211,0	210,7	34,6	276,5	20,9	0,54
—	—	14	151,9	151,9	—	—	—	—

Al termine della reazione l'autoclave viene immediatamente allontanata dal forno di riscaldamento e lasciata raffreddare senza agitazione in posizione tale da offrire la minima superficie di scambio fra liquido e gas. Si allontanano i gas e si raccolgono 98 g di liquido contenente piccole quantità di un solido cristallino che risulta essere il trimero dell'aldeide esaidrobenzoica.

Si rettificano in colonna a riempimento di Fenske 96 g di liquido raccogliendo una frazione fino a p.e. 100,5 °C del peso di 27,3 g. Per determinazione del cicloesene presente secondo (3) risultano ricuperati 7,2 g di cicloesene. Si sono considerati inoltre g 1 di perdite nella operazione di separazione.

Oltre alla determinazione del cicloesene residuo si sono eseguite saltuariamente determinazioni analitiche sui prodotti di reazione che consentono di affermare che la trasformazione in aldeide esaidrobenzoica e suoi polimeri giustifica oltre il 90% del cicloesene scomparso.

Interpretazione dei risultati sperimentali.

Nella colonna 5ª della tabella 1 sono indicate le pressioni corrette a 110° supposti i gas ideali e nella colonna 6ª sono indicati i tempi convenzionali a 110° corrispondenti ai tempi che sarebbero occorsi per un eguale abbassamento di pressione se la temperatura di reazione fosse stata esattamente 110°.

Per tale correzione si è considerato un calore di attivazione di 30.000 cal che è risultato confermato dalle prove descritte in seguito. Tale calore di attivazione dovrebbe provocare un raddoppiamento della velocità di reazione per un aumento di temperatura di 7° rispetto a quella a 110°.

In generale si osserva che la reazione inizia già prima che si sia raggiunta la temperatura di regime prescelta. La determinazione della quantità di gas assorbito in ogni prova, come risulta dalla differenza tra la pressione iniziale a freddo e quella finale dopo raffreddamento permette di determinare la quantità di gas assorbito in relazione alla quantità di olefina consumata determinata analiticamente. Mancando poi il dato sperimentale della corrispondente variazione di pres-

sione a temperatura di regime, poichè la reazione inizia già durante la fase di riscaldamento e non essendo esatto considerare i gas e vapori presenti come ideali, si è determinata a parte la pressione iniziale convenzionale a temperatura di regime in prove del tutto identiche, ma eseguite in assenza di catalizzatore.

Si è supposto che la variazione della concentrazione di olefina presente durante il decorso della reazione sia proporzionale alla variazione di pressione gassosa, ossia a temperatura costante:

$$\frac{N_t}{N_o} = \frac{P_t - P_f}{P_{to} - P_f}$$

dove N_o, N_t e P_{to}, P_t sono rispettivamente le moli di olefina e le pressioni gassose all'inizio e al tempo t mentre P_f rappresenta la pressione che si raggiungerebbe a reazione completa.

Per una reazione di prim'ordine rispetto all'olefina, risulta:

$$ln \frac{P_{t1} - P_f}{P_{t2} - P_f} = K(t_2 - t_1)$$

I valori di K così calcolati sono indicati nell'ultima colonna della tabella 1 e risultano costanti tenuto conto della approssimazione dei valori sperimentali.

Se si ammettesse invece che la velocità di reazione fosse anche funzione della pressione parziale del CO e dell'H_2, risolvendo le corrispondenti equazioni cinetiche, si troverebbero per K valori crescenti con il tempo.

Influenza della pressione.

Già in un lavoro precedente, come si è accennato, si era dimostrato che per pressioni comprese tra le 100 e le 300 at la velocità di reazione è praticamente indipendente dalla pressione, nell'ossosintesi effettuata con cobalto su Kieselgur. Si è voluto ora controllare se lo stesso fenomeno si verifica anche usando altri catalizzatori.

A tale scopo si sono confrontate delle prove effettuate in condizioni del tutto identiche, con la stessa quan-

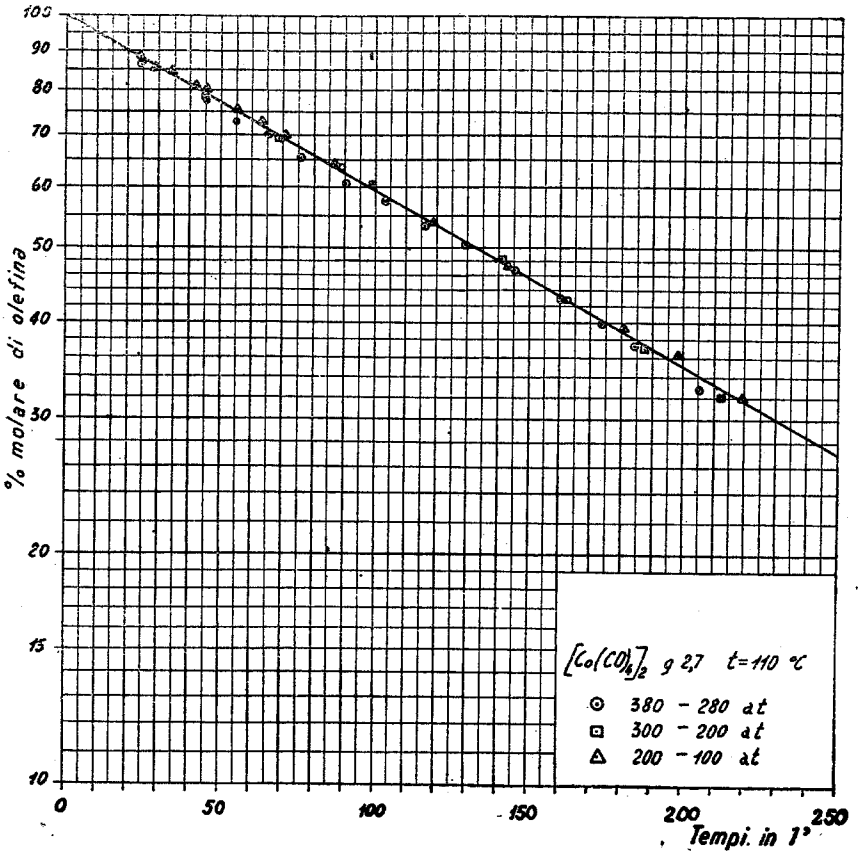

Fig. 1 - Indipendenza della velocità della reazione di ossosintesi dalla pressione della fase gassosa.

tità di catalizzatore (2,7 g di cobalto-carbonile per 1/2 mole di cicloesene), ma con diverse pressioni iniziali, rispettivamente 380, 300, 200 at (fig. 1).

La costante di velocità di reazione è risultata la stessa considerando la reazione come di 1° ordine rispetto alla concentrazione della olefina. La pressione della fase gassosa non ha perciò nessuna influenza, come risulta non solo dalla costanza di detta costante durante ogni prova malgrado la variazione di pressione dovuta all'assorbimento di CO e H_2 ma anche dal confronto tra prove effettuate a pressioni iniziali diverse.

Il fatto, assai sorprendente, che la velocità di reazione risulti indipendente dalla pressione del CO e dell'H_2 potrebbe apparire in contrasto con la legge dell'azione di massa trattandosi di una reazione che ha luogo con formazione di una molecola liquida e scomparsa di una molecola di CO e di H_2 gassosi.

Per spiegare questi risultati occorre ammettere che la velocità di reazione dipenda dalla velocità di formazione e di decomposizione di un complesso attivato, nella cui formazione non entrino direttamente in gioco la pressione della fase gassosa, o le concentrazioni del CO e dell'H_2 molecolari nella fase liquida, che sono proporzionali alle pressioni parziali nella fase gassosa. Risulta quindi interessante esaminare quale parte esplichi il catalizzatore nella formazione del complessc attivato. Supponendo ad es. che il catalizzatore effettivo sia l'idrocarbonile di cobalto e che il processo più lento sia quello di reazione dell'olefina con il catalizzatore, la velocità di reazione dovrebbe dipendere solo dalla concentrazione dell'olefina e del catalizzatore. La pressione del CO e dell'H_2 non dovrebbero avere influenza se non nel caso che la concentrazione e la rigenerazione della parte attiva del catalizzatore dipendessero dalla concentrazione dei gas disciolti.

La velocità apparente di reazione dovrebbe in ogni caso dipendere non soltanto dal numero di moli di olefina presenti, ma anche dalla concentrazione del catalizzatore.

Influenza della concentrazione del catalizzatore.

Noi abbiamo effettuato diverse serie di prove con quantità diverse di catalizzatori a temperatura costante. Con tutti i catalizzatori usati si è osservato un notevole, sebbene non esattamente proporzionale, aumento della velocità di reazione con la quantità di catalizzatore impiegato. Mentre però le prove fatte con cobalto Raney e con sali solubili di cobalto non risultano perfettamente riproducibili, una buona riproducibilità è stata osservata usando come catalizzatore il cobalto-carbonile. Come è noto, nelle condizioni di reazione, ossia in presenza di CO e H_2 ad alta pressione, il cobalto-carbonile si trasforma, almeno in parte, nell'idrocarbonile di cobalto.

Nella tabella 2 sono riportati i dati ottenuti rispettivamente a 101° ed a 110° (fig. 2 e 3), mentre nella ta-

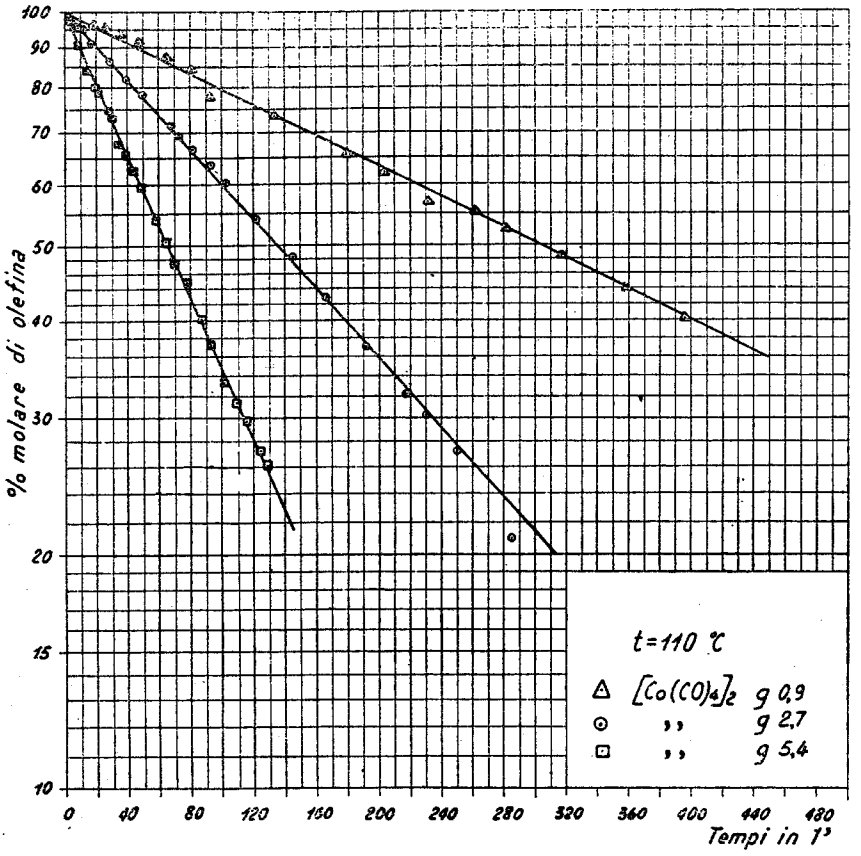

Fig. 3 - Effetto della concentrazione del catalizzatore nell'ossosintesi a 110°.

TABELLA 3

Costanti di velocità con diverse concentrazioni di cobalto-carbonile a 119-123 °C

N°	$[(CoCO)_4]_2$ g	°C	$K_t \cdot 10^2$	$K_{120^0} \cdot 10^2$
1	0,9	120	0,58	0,58
2	1,8	120	1,03	1,03
3	2,7	119	1,26	1,39
4	5,4	122,5	3,26	2,54

Dall'esame della tabella 2 e del grafico in fig. 5 si può affermare che la velocità di reazione è approssimativamente proporzionale alla concentrazione del cobalto-carbonile almeno alle basse temperature.

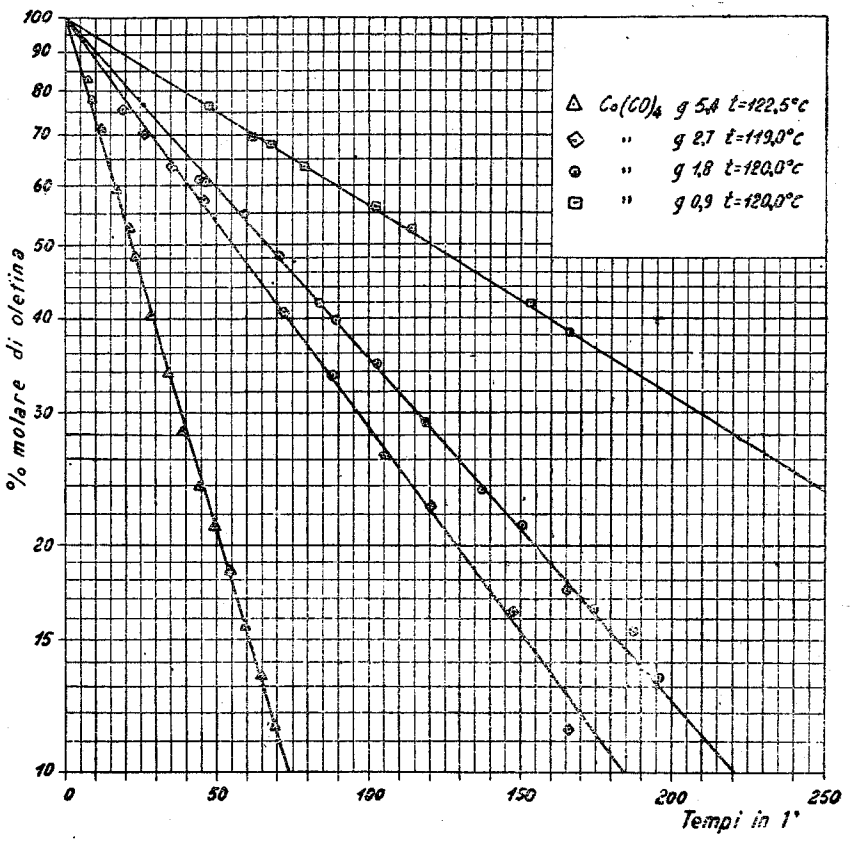

Fig. 4 - Effetto della concentrazione del catalizzatore nell'ossosintesi a temperature intorno a 120°.

Risultati analoghi ma meno riproducibili sono stati ottenuti usando altri catalizzatori quali l'etilesanoato di cobalto.

Influenza del tipo di catalizzatore.

I primi catalizzatori usati dal dr. ROELEN della « Ruhr-Chemie » per l'ossosintesi erano gli stessi usati nella sintesi Fischer e precisamente il cobalto metallico ridotto e supportato su farina fossile. In seguito è stato osservato che potevano usarsi come catalizzatori diversi sali di cobalto ed in particolare quelli solubili nella fase liquida del sistema in reazione che più facilmente consentono la formazione del carbonile di cobalto.

Le nostre misure cinetiche con cobalto metallico sono state effettuate sul cobalto Raney, per evitare l'influenza delle impurezze contenute nella farina fossile

e perchè i vecchi lavori avevano messo in evidenza la importanza del tipo di farina fossile usata.

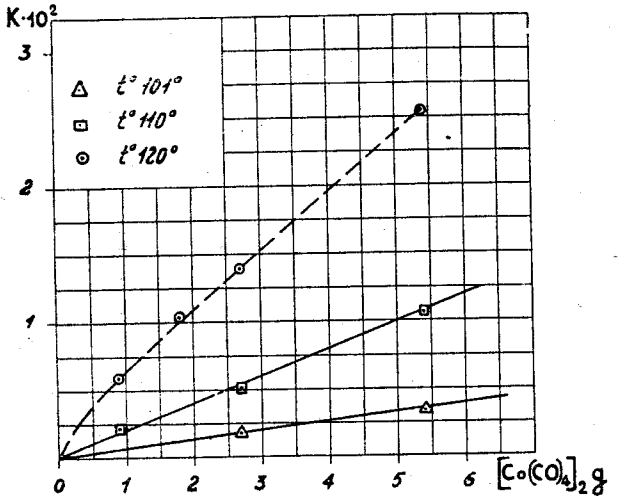

Fig. 5 - Variazione della costante di velocità in funzione della concentrazione del catalizzatore a temperature diverse.

Le nostre esperienze hanno rilevato che nelle condizioni in cui con cobalto-carbonile si ottengono delle soddisfacenti costanze della costante di velocità di reazione in funzione del tempo, nel caso invece del cobalto Raney si osserva un aumento della costante di velocità di reazione col tempo. Tale aumento, che non era sensibile nelle vecchie prove effettuate con cobalto su Kieselgur, è risultato più evidente nelle recenti prove più rigorose eseguite introducendo le correzioni indicate nei capitoli precedenti. Analoghi risultati sono stati ottenuti usando come catalizzatore l'etilesanoato di cobalto. In questo caso si nota una variazione delle costanti di velocità soltanto nella fase iniziale della reazione. Inoltre a parità di quantità di cobalto la costante di velocità di reazione è nettamente maggiore qualora il cobalto si trovi inizialmente in soluzione.

Poichè del cobalto-carbonile si forma sempre durante il corso della reazione, anche se si parte da cobalto metallico o da sali di cobalto, riteniamo che l'aumento della costante di velocità di reazione con il tempo sia da attribuire alla formazione del cobalto-carbonile (od idrocarbonile) che, come catalizzatore, appare più attivo del cobalto metallico (Raney) a parità di peso di cobalto.

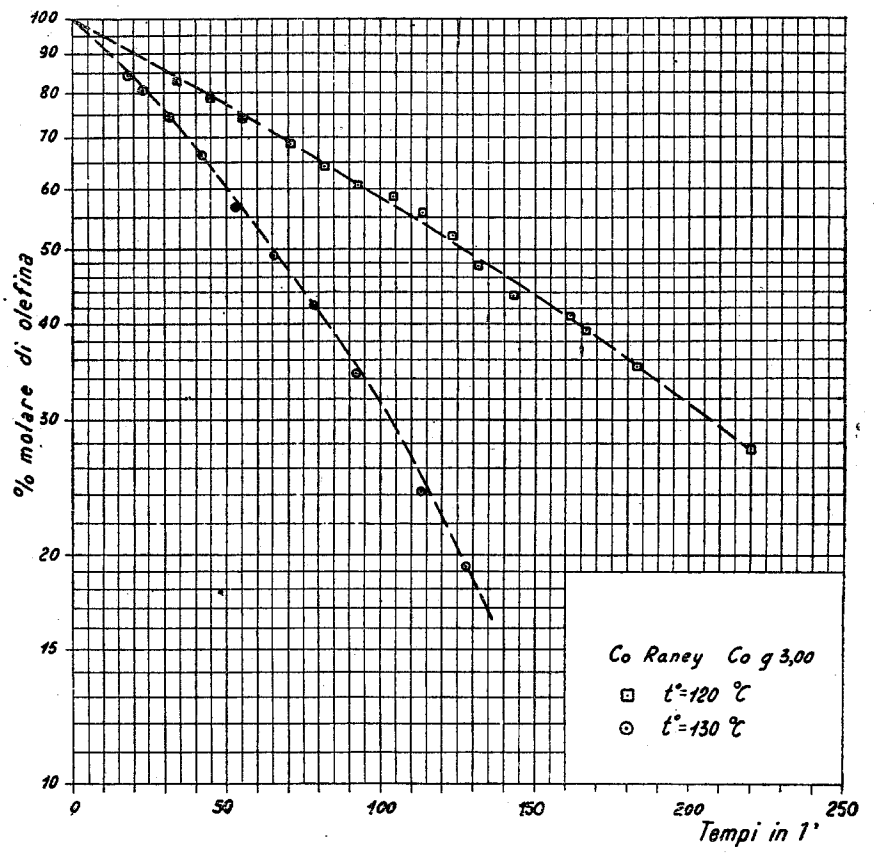

Fig. 6 - Aumento della costante di velocità nel tempo impiegando cobalto Raney come catalizzatore.

Dalle figure 6 e 7 si osserva che i punti sperimentali, a differenza di quanto avviene per il cobalto-carbonile, non si allineano su di una retta. Considerando come costanti di velocità al 20% ed al 70% di trasformazione quelle che risultano dalle corrispondenti tangenti alle curve indicate in figura, si ottengono i valori indicati nella tabella 4.

Influenza della temperatura.

Esperienze eseguite a temperature diverse (fig. 8) dimostrano che l'incremento di 10 °C di temperatura ha l'effetto di triplicare all'incirca la velocità di reazione. Nella tabella 5 sono raccolti tutti i dati delle prove confrontabili da questo punto di vista, perchè eseguite con la stessa concentrazione di cobalto-carbonile.

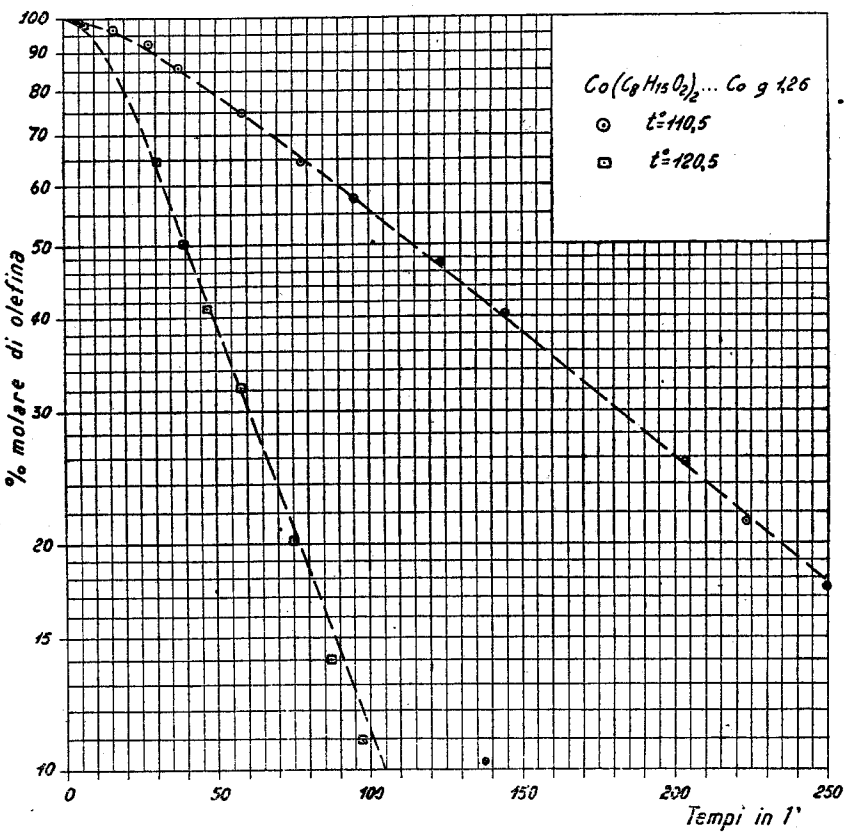

Fig. 7 - Cinetica della reazione in presenza di etilesanoato di cobalto. (Leggero periodo di induzione).

TABELLA 4

Variazione della costante di velocità col procedere della reazione in presenza di cobalto Raney o di etilesanoato di cobalto.

Catalizzatore	*Co* g	*t* °C	Costante di velocità	
			Trasformaz. 20%	Trasformaz. 70%
Co Raney	3	130	1,05	1,78
Co Raney	3	120	0,55	0,70
$Co(C_8H_{15}O_2)_2$	1,26	120	1,70	2,46
$Co(C_8H_{15}O_2)_2$	1,26	110,5	0,55	0,77

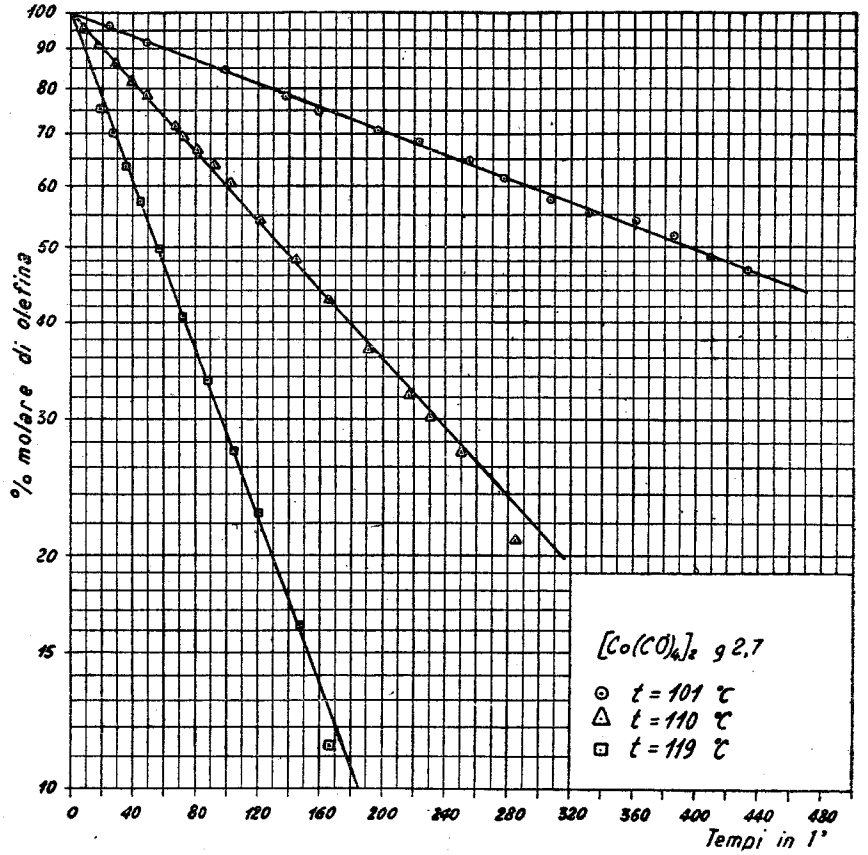

Fig. 8 - Effetto della temperatura sulla velocità di reazione.

TABELLA 5

Costanti di velocità in funzione della temperatura.

$[Co(CO)_4]_2$ g	101°	110°	119°	120°	122,5°
0,9	—	0,22	—	0,58	—
2,7	0,18	0,51	1,26	—	—
5,4	0,35	1,06	—	—	3,26

Se si impiega come catalizzatore il cobalto etilesanoato si ottengono risultati sostanzialmente analoghi, mentre impiegando il *Co* Raney si hanno risultati discordanti e difficilmente confrontabili, il che costituisce

un'ulteriore conferma del fatto che la velocità di reazione dipende dalla concentrazione del cobalto-carbonile o idrocarbonile che viene formandosi nel corso della reazione.

TABELLA 6

t °C	$\left[Co(CO)_4\right]_2$ g	*Co* Raney g	K
101	2,7	0	0,18
101	2,7	2	0,19
110	2,7	0	0,51
110	2,7	2	0,63

Riteniamo illustrativi a tale proposito i risultati ottenuti in 2 prove a temperature diverse, in cui abbiamo voluto misurare la velocità di reazione impiegando simultaneamente cobalto-carbonile e cobalto Raney. Come si vede dalla tabella 6, la velocità di reazione a 101° è quasi la stessa in presenza od in assenza di *Co* Raney, mentre a 110° l'aumento di velocità dovuto alla presenza di *Co* Raney è molto modesto.

Calcolando il calore di attivazione E secondo l'equazione di Arrhenius dai dati della tabella n. 5 si ottengono i valori indicati nella tabella n. 7.

TABELLA 7

Calore di attivazione E

Intervallo di temperatura	E	Osservazioni
101 - 110°	33.000	$\left[Co(CO)_4\right]_2$ g 2,7
101 - 110°	35.000	» » » 5,4
110 - 119°	30.000	» » » 2,7
110 - 120°	29.000	» » » 0,9
110 - 122,5°	27.000	» » » 5,4

Il calore apparente di attivazione diminuisce dal valore medio di 34.000 a quello di 29.000 cal con l'aumentare della temperatura.

Sebbene una diminuzione del calore di attivazione con l'aumento di temperatura sia un fenomeno assai frequente nelle reazioni chimiche, l'entità della variazione per 2 intervalli di temperatura contigui e relativamente ristretti e più ancora l'elevato valore di E, ci inducono a pensare che le deduzioni tratte dal confronto delle velocità di reazione a temperature diverse, ammettendo una eguale concentrazione della parte attiva del catalizzatore nelle prove confrontate, trovino una limitazione di validità appunto in questa ammissione.

Interpretazione dei risultati.

Riassumiamo per chiarezza i risultati ottenuti:

A) — Con catalizzatori costituiti da carbonile di cobalto:

1) La velocità della reazione di ossosintesi risulta praticamente indipendente dalla pressione parziale del CO e dell'H_2 per miscele equimolari di essi, nell'intervallo esaminato di pressione totale (tra le 120 e le 380 at).

2) Per una concentrazione costante di catalizzatore la reazione risulta di primo ordine rispetto alla concentrazione dell'olefina e, nell'intervallo di pressione esaminato, di ordine nullo rispetto al CO e all'H_2.

3) La costante di velocità di reazione, a concentrazione costante di cobalto, raddoppia per un innalzamento della temperatura di circa 7°. Il calore di attivazione appare compreso, a seconda dell'intervallo di temperatura considerato, tra 34.000 (temp. 100-110°) e 29.000 cal (temp. 110-120°).

4) La velocità di reazione aumenta con l'aumentare della concentrazione del catalizzatore ed a bassa temperatura (100-110°) e a forti concentrazioni di cobalto-carbonile (2,7-5,4 g), risulta all'incirca

proporzionale ad essa. A più alta temperatura (120°) l'aumento di velocità di reazione appare poco minore di quanto compete ad una proporzionalità diretta.

B) — Con catalizzatori diversi dal cobalto carbonile si osserva:

1) Con cobalto metallico (*Co* Raney) una costante di velocità molto minore, a parità di cobalto presente, che con il carbonile di cobalto, ed un aumento della costante di velocità con il tempo.

2) Con i sali di cobalto disciolti la costante di velocità (a parità di cobalto presente) è inizialmente minore di quella che si osserva con cobalto-carbonile, e tende col tempo a raggiungere lo stesso valore.

3) Operando con miscela di cobalto Raney e di carbonile di cobalto la velocità di reazione è di poco superiore a quella che si avrebbe in presenza del solo carbonile di cobalto.

In base a tali osservazioni si deve ritenere che l'agente catalitico più attivo sia il carbonile o l'idrocarbonile di cobalto, e che l'aumento della costante di velocità con il tempo, riscontrato usando certi altri catalizzatori contenenti cobalto, sia dovuto alla trasformazione più o meno rapida di essi in cobalto-carbonile.

Finora le ipotesi più accettabili sul meccanismo della reazione di ossosintesi attribuiscono all'idrocarbonile di cobalto la funzione di catalizzatore o perchè esso, come un acido forte, può essere dissociato nei suoi ioni (4) secondo lo schema (III)

$$\text{(III)} \quad HCo(CO)_4 \rightleftarrows [H]^+ + [Co(CO)_4]^-$$

o perchè capace di fornire radicali liberi (5) secondo lo schema (IV)

$$\text{(IV)} \quad HCo(CO)_4 \rightleftarrows H\cdot + \cdot Co(CO)_4$$

Ora il complesso dei risultati ottenuti nel presente studio può essere interpretato da questo punto di vista ammettendo:

I) Che sia sufficiente una pressione parziale di 50-60 at di H_2 perchè l'equilibrio

$$[Co(CO_4]_2 + H_2 \rightleftarrows 2HCo(CO)_4$$

sia fortemente spostato verso destra, con che si spiegherebbe l'assenza di un marcato effetto della pressione sulla velocità di reazione.

II) Che gli equilibri rappresentati dagli schemi III e IV si spostino verso destra con l'aumentare della temperatura, il che giustificherebbe l'elevato valore del calore di attivazione ed il suo notevole abbassamento al crescere della temperatura.

Allo stato attuale delle ricerche non si hanno elementi sufficienti per accertare se il catalizzatore dell'ossosintesi sia effettivamente l'idrocarbonile di cobalto oppure un altro composto carbonilico del cobalto. Cionondimeno le nostre ricerche dimostrano che la reazione di ossosintesi con catalizzatori disciolti ed olefine liquide decorre come una reazione omogenea in fase liquida di primo ordine rispetto alla concentrazione dell'olefina avente una velocità circa proporzionale alla concentrazione del catalizzatore.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico di Milano - Centro studi di Chimica industriale del Consiglio Nazionale delle Ricerche - Milano, 30 luglio 1952.

G. NATTA e R. ERCOLI

BIBLIOGRAFIA

(1) G. NATTA e E. BEATI, *La Chimica e l'Industria 27*, 84 (1945).
(2) H. W. STERNBERG, I. WENDER, M. ORCHIN, *Anal. Chem. 24*, 174 (1952).
(3) H. L. JOHNSON and R. A. CLARK, *Anal. Chem. 19*, 869 (1947).
(4) G. NATTA, P. PINO e E. MANTICA, *Gazz. Chim. Ital. 80*, 680 (1950).
(5) P. H. GROGGINS: « Unit. Processes in organic Synthesis », IV ediz., pag. 583-585, Mc Graw Hill Book Co., New York (1951).

TIPOGRAFIA PINELLI - VIA FARNETI, 8 - MILANO - TELEF. 273-955