

207

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO — MILANO
CENTRO STUDI DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL C. N. R.

G. NATTA, R. ERCOLI, S. CASTELLANO

ASPETTI CINETICI DELL'IDROFORMILAZIONE CATALITICA A BASSA PRESSIONE

*Estratto dagli « Atti della XLV Riunione
della Società Italiana per il Progresso delle Scienze »*

Napoli, 16-20 ottobre 1954

TIPOGRAFIA EDITRICE ITALIA
ROMA 1955

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO — MILANO
CENTRO STUDI DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL C. N. R.

G. NATTA, R. ERCOLI, S. CASTELLANO

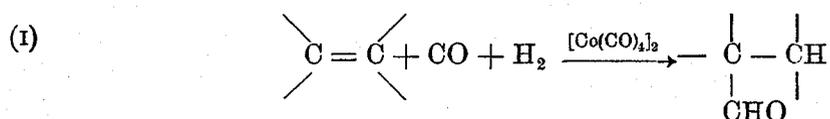
ASPETTI CINETICI DELL'IDROFORMILAZIONE CATALITICA A BASSA PRESSIONE

*Estratto dagli « Atti della XLV Riunione
della Società Italiana per il Progresso delle Scienze »*

Napoli, 16-20 ottobre 1954

TIPOGRAFIA EDITRICE ITALIA
ROMA 1955

LA reazione di idroformilazione, che avviene secondo lo schema 1,



è ormai nota da oltre quindici anni ed è stata largamente studiata sia dal punto di vista scientifico che dal punto di vista applicativo, come procedimento per la produzione di aldeidi. Relativamente scarsi sono stati però gli studi sulla sua cinetica, forse a causa delle notevoli difficoltà sperimentali che si incontrano nell'esecuzione di esperienze accurate e riproducibili a temperature e pressioni relativamente elevate. Uno studio preliminare è stato eseguito da NATTA e BEATI ⁽¹⁾ nel 1945 operando in condizioni di catalisi eterogenea (cobalto supportato su Kieselguhr), mentre il primo studio cinetico sull'ossosintesi realizzata in fase liquida omogenea con l'impiego di catalizzatori al cobalto in soluzione, è stato compiuto da Natta ed ERCOLI ⁽²⁾ nel 1952. Tale studio, eseguito nelle condizioni più generalmente adottate nella pratica, aveva permesso di stabilire che a temperature comprese fra 100° e 120° ed a pressioni fra 380 e 120 atmosfere la reazione complessiva decorre con velocità all'incirca proporzionale alla concentrazione del cobalto ed è del primo ordine rispetto alla concentrazione dell'olefina e di ordine nullo rispetto alla concentrazione del CO e dell'H₂, impiegati in miscela equimolecolare nel campo di pressioni indicato. Poichè si erano notati degli scostamenti da tale regola alle basse pressioni e poichè da recenti ricerche eseguite nel nostro Istituto ⁽³⁾ risultava che uno dei più noti agenti catalitici, il dicobalto ottacarbonile [Co(CO)₄]₂, può esistere anche a 130° sotto pressioni di ossido di carbonio assai più basse di quelle comunemente adottate nella idroformilazione, abbiamo continuato l'indagine sulla cinetica della reazione orientando la ricerca dapprima alle pressioni

⁽¹⁾ G. NATTA, E. BEATI, *La Chimica e l'Industria*, 27, 84 (1945).

⁽²⁾ G. NATTA, R. ERCOLI, *La Chimica e l'Industria*, 34, 503 (1952).

⁽³⁾ R. ERCOLI, F. H. BARBIERI, *Accad. Lincei, Rend. Sc. fis. mat. e nat.*, 16, 249 (1954).

più basse per determinare i limiti inferiori di pressione praticamente adottabili e, successivamente, per stabilire l'ordine della reazione rispetto alla concentrazione dei reattivi gassosi.

IDROFORMILAZIONE A BASSA PRESSIONE

a) *Esperienze preliminari a pressione variabile.* — Il metodo di studio, seguito inizialmente, era fondato sulla esecuzione di esperienze discontinue di ossosintesi sul cicloesene (disciolto in metilcicloesano) in un reattore chiuso e quindi a pressione variabile nel corso della reazione. La variazione della concentrazione dell'olefina per effetto della reazione veniva seguita ammettendo, in prima approssimazione, che esistesse una relazione lineare fra il volume di gas assorbito, considerato proporzionale alla caduta di pressione, e la concentrazione dell'olefina. Poichè per una reazione del 1° ordine vale la nota relazione:

$$(11) \quad \ln \frac{N_t}{N_0} = -Kt$$

dove N_0 = moli di olefina presenti all'inizio della reazione,

N_t = moli di olefina presenti al tempo t ,

dall'andamento delle curve riportate nel grafico in fig. 1 si deduce che operando con CO e H_2 in rapporto 1:1 la reazione risulta del primo ordine rispetto all'olefina e di ordine nullo rispetto alla pressione totale in un campo di pressioni che si estende da 380 fino a circa 30 atmosfere. Per abbassamento della pressione al di sotto di 30 atmosfere la velocità di reazione rallenta tanto più sensibilmente quanto più alta è la temperatura a cui si opera.

Esperienze analoghe eseguite nel campo fra 65 e 30 atmosfere con rapporto CO: H_2 diverso dall'unità rivelano inoltre (tabella 1) che la reazione viene accelerata da un incremento della pressione di idrogeno e rallentata da un incremento della pressione parziale di ossido di carbonio.

TABELLA I.

COSTANTI DI VELOCITÀ A 110°C SOTTO DIVERSE PRESSIONI PARZIALI DI CO E DI H_2

| P_{CO} ata | P_{H_2} ata | $K \cdot 10^2 \cdot \text{min}^{-1}$ |
|--------------|---------------|--------------------------------------|
| 150—100 | 150—100 | 0.51 |
| 15 | 45 | 0.92 |
| 43 | 13 | 0.15 |
| 12 | 13 | 0.43 |

b) *Esperienze cinetiche a pressione costante.* — Al fine di chiarire ulteriormente l'influenza della concentrazione dei reattivi gassosi, disciolti nella fase liquida, sulla cinetica della reazione, abbiamo adottato un metodo

TABELLA II.

CINETICA DELL'IDROFORMILAZIONE

Idroformilazione del cicloesene a 110°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) a pressioni diverse di CO per determinati valori della pressione di H₂ [Co(CO)₄]₂ g 1,4 - Soluzione di C₆H₁₀ in toluolo g 100. Durata 68'.

| Esp. N° | P _{H₂} ata | P _{CO} ata | C ₆ H ₁₀ impiegato moli | C ₆ H ₁₁ CHO ottenuta moli | C ₆ H ₁₀ recuperato moli | $\frac{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CHO}}{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{imp.}}$ |
|---------|--------------------------------|---------------------|---|--|--|--|
| 1 | 27.0 | 9.0 | 0.4240 | 0.1500 | n. d. | 0.354 |
| 2 | 27.5 | 24.5 | 0.4055 | 0.0623 | 0.3045 | 0.154 |
| 3 | 55.5 | 3.5 | 0.4013 | 0.1388 | 0.2225 | 0.346 |
| 4 | 56.5 | 5.5 | 0.4160 | 0.1892 | 0.1734 | 0.455 |
| 5 | 55.0 | 11.0 | 0.4149 | 0.2321 | n. d. | 0.560 |
| 6 | 55.5 | 15.5 | 0.4240 | 0.1935 | n. d. | 0.457 |
| 7 | 55.0 | 27.0 | 0.4240 | 0.1259 | n. d. | 0.297 |
| 8 | 54.0 | 54.0 | 0.4160 | 0.0751 | 0.2945 | 0.181 |
| 9 | 111.0 | 4.0 | 0.3730 | 0.1875 | 0.1520 | 0.503 |
| 10 | 110.0 | 9.5 | 0.4055 | 0.2625 | 0.0686 | 0.648 |
| 11 | 109.5 | 17.0 | 0.4055 | 0.2410 | 0.1072 | 0.594 |
| 12 | 108.5 | 28.0 | 0.4013 | 0.2125 | 0.1382 | 0.529 |
| 13 | 109.5 | 54.0 | 0.4013 | 0.1386 | 0.2270 | 0.345 |
| 14 | 109.0 | 110.5 | 0.4055 | 0.0701 | 0.3017 | 0.173 |

Come risulta dalla tabella le esperienze sono distribuite in 3 gruppi caratterizzati ciascuno dallo stesso valore della pressione di idrogeno e da pressioni crescenti di ossido di carbonio. Due gruppi di esperienze analoghe alle precedenti sono state eseguite alla temperatura di 120°.

Se per ognuna delle serie di prove, si riportano in un grafico (figg. N. 2 e 3) i valori della conversione $\frac{\text{moli aldeide ottenuta}}{\text{moli olefina impiegata}}$ in funzione della pressione parziale del CO, si osserva che i punti sperimentali sono distribuiti secondo curve caratteristiche che presentano un massimo per valori di tale pressione intorno alle 8-9 ata a 110° ed a 9-12 ata a 120°.

Risulta cioè che aumentando la pressione di CO oltre un determinato valore ottimo, la velocità della reazione viene fortemente rallentata. Si osserva inoltre che a parità di pressione parziale di CO la velocità di reazione aumenta all'incirca proporzionalmente con la pressione parziale dell'idrogeno.

Il singolare comportamento cinetico della reazione rispetto alla pressione parziale dell'ossido di carbonio è stato confermato anche nell'ossosintesi su olefine diverse dal cicloesene cioè sul propilene e sul 2-etil-1-esene (tabelle III e IV).

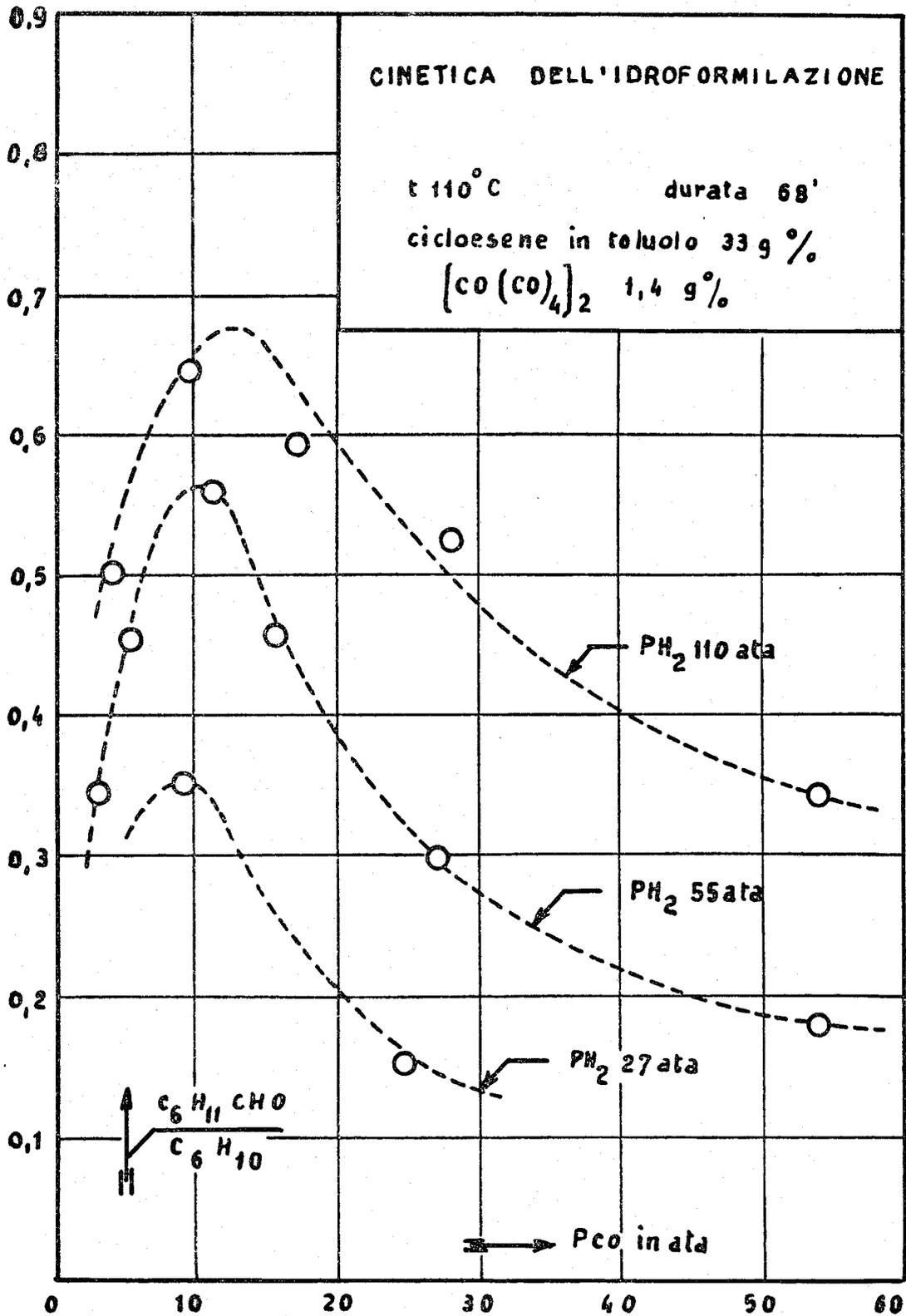


FIG. 2.

TABELLA III.

IDROFORMILAZIONE DEL PROPILENE (a)
Toluolo g 70 - $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ g 2,8 - Durata 150'

| Exp. N° | t °C | P_{H_2} ata | P_{CO} ata | pressione totale ata | C_3H_6 impiegato moli | $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ ottenute moli | $\frac{\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}}{\text{C}_3\text{H}_6 \text{ imp.}}$ |
|---------|-------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------------------------|--|--|
| 36 | 73—74 | 35.0 | 3.5 | 50 | 0.620 | 0.093 | 0.15 |
| 37 | 74.5 | 30.0 | 7.0 | 49 | 0.600 | 0.156 | 0.26 |
| 38 | 75 | 30.0 | 14.0 | 54 | 0.620 | 0.100 | 0.16 |
| 39 | 75 | 105.0 | 54.0 | 169 | 0.667 | 0.081 | 0.12 |

(a) i dati riportati sono approssimativi.

TABELLA IV.

CINETICA DELL'IDROFORMILAZIONE

Effetto delle pressioni parziali dell'ossido di carbonio e dell'idrogeno sull'idroformilazione del 2-etil-1-esene.

| Exp. N° | P_{H_2} ata | P_{CO} ata | C_8H_{16} impiegato moli | $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CHO}$ ottenute moli | $\frac{\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CHO}}{\text{C}_8\text{H}_{16} \text{ imp.}}$ |
|---------|----------------------|---------------------|--|---|--|
| 27 | 54.5 | 10.5 | 0.4060 | 0.1020 | 0.251 |
| 28 | 55.0 | 55.0 | 0.4060 | 0.0645 | 0.160 |
| 29 | 107.0 | 10.0 | 0.4060 | 0.1347 | 0.332 |

Ordine della reazione rispetto alle concentrazioni dell'olefina e del cobalto. — Col nuovo metodo di studio abbiamo successivamente riesaminato i diversi fattori che determinano l'andamento cinetico della reazione e che erano stati precedentemente studiati solo in esperienze a pressione variabile. Si è così confermato che la reazione è del primo ordine rispetto alla concentrazione della olefina.

TABELLA V.

CINETICA DELL'IDROFORMILAZIONE

Ordine della reazione rispetto alla concentrazione dell'olefina. Soluzione di C_6H_{10} in toluolo g 100; $t=110^\circ\text{C}$ ($\pm 1^\circ$); $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ g 1,4 - Durata 68'.

| Exp. N° | C_6H_{10} impiegato moli | P_{H_2} ata | P_{CO} ata | $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CHO}$ ottenuta moli | C_6H_{10} recuperato moli | $\frac{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CHO}}{\text{C}_6\text{H}_{10} \text{ imp.}}$ |
|---------|--|----------------------|---------------------|---|---|--|
| 40 | 0.2016 | 54.0 | 11.0 | 0.1193 | 0.0491 | 0.592 |
| 41 | 0.4040 | 54.0 | 10.5 | 0.2320 | 0.1202 | 0.574 |
| 42 | 0.6100 | 53.5 | 10.5 | 0.3120 | 0.2500 | 0.512 |

Risulta infatti dalla tabella v che i valori della conversione dell'olefina in aldeide non vengono notevolmente modificati anche se si modifica sensibilmente la concentrazione iniziale dell'olefina.

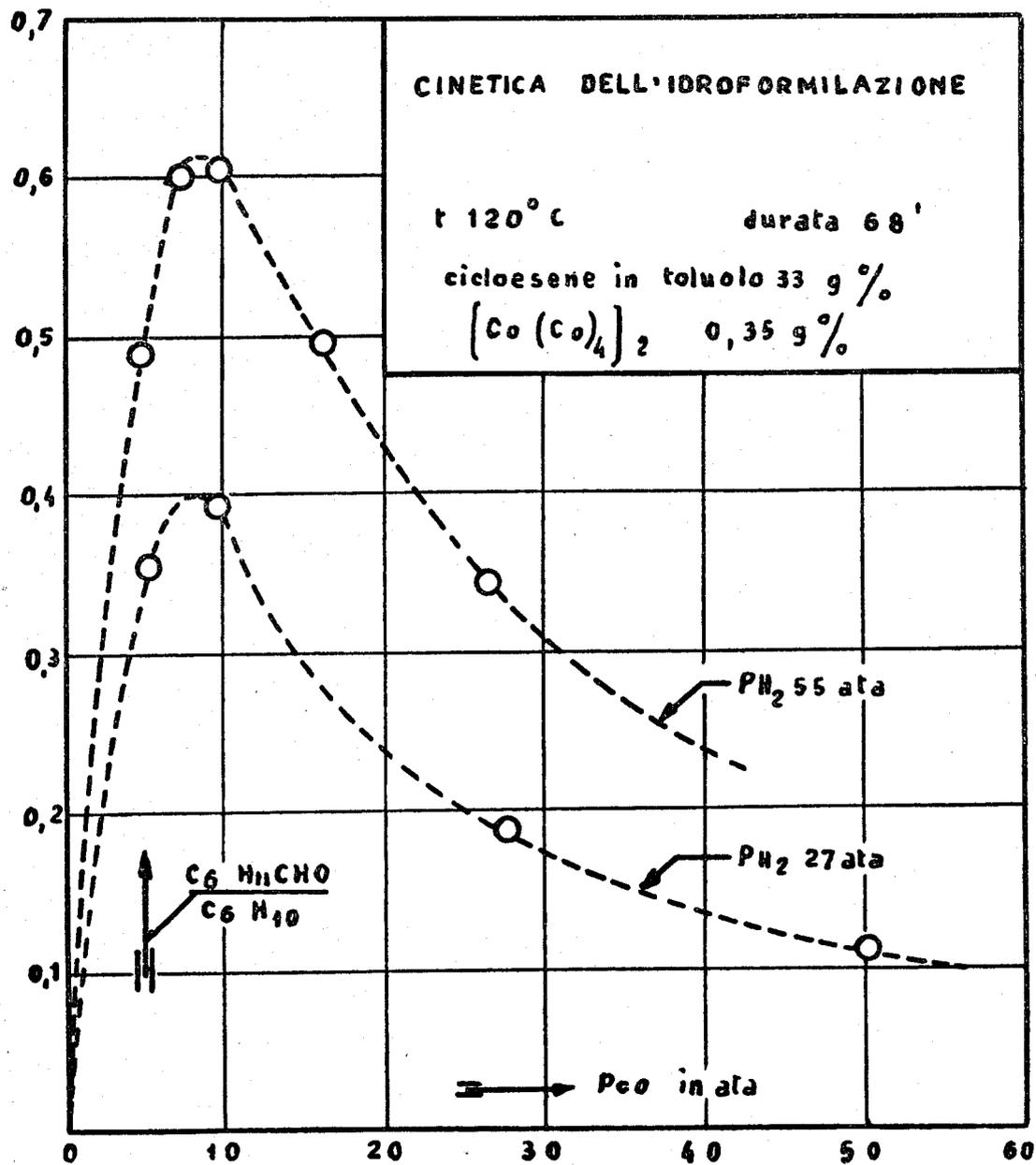


FIG. 3.

Nello studio della relazione tra concentrazione del cobalto disciolto e velocità di reazione, si constata invece un fenomeno di natura più complessa.

Dall'esame dei dati della tabella vi risulta evidente che nel campo delle basse pressioni di ossido di carbonio non vi è proporzionalità diretta fra

la concentrazione del cobalto disciolto e la velocità della reazione e che uno stesso incremento della concentrazione del cobalto disciolto provoca un aumento della velocità di reazione diverso a seconda della pressione di CO adottata.

TABELLA VI.

CINETICA DELL'IDROFORMILAZIONE

Effetto della concentrazione del cobalto disciolto sulla velocità di reazione. Soluzione di C_6H_{10} in toluolo g 100; $t=110^\circ C (\pm 1^\circ)$; durata 68'.

| Esp. N° | $[Co(CO)_4]_2$ g | P_{H_2} ata | P_{CO} ata | C_6H_{10} impiegato moli | $C_6H_{11}CHO$ ottenuta moli | C_6H_{10} ricuperato moli | $\frac{C_6H_{11}CHO}{C_6H_{10}imp.}$ |
|---------|---------------------|------------------|-----------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 43 | 0.35 | 53.0 | 12.0 | 0.4025 | 0.1406 | 0.2355 | 0.349 |
| 44 | 0.70 | 53.5 | 11.5 | 0.4025 | 0.1830 | 0.1890 | 0.455 |
| 5 | 1.40 | 55.0 | 11.0 | 0.4149 | 0.2321 | n. d. | 0.560 |
| 45 | 0.35 | 53.5 | 53.0 | 0.3942 | 0.0328 | 0.3490 | 0.083 |
| 8 | 1.40 | 54.0 | 54.0 | 0.4160 | 0.0751 | 0.2945 | 0.181 |
| 46 | 0.35 | 110.0 | 109.0 | 0.4149 | 0.0165 | n. d. | 0.040 |
| 14 | 1.40 | 109.0 | 110.5 | 0.4055 | 0.0701 | 0.3017 | 0.173 |

Infatti per 2 esperienze isocrone, effettuate in condizioni che differiscano unicamente per le concentrazioni m_1 ed m_2 del cobalto disciolto, valgono le relazioni

$$2) \quad \ln \frac{a}{a-x_1} = km_1^y \qquad 3) \quad \ln \frac{a}{a-x_2} = km_2^y$$

da cui, dividendo membro a membro:

$$4) \quad \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^y = \frac{\ln \frac{a}{a-x_1}}{\ln \frac{a}{a-x_2}}$$

I valori dell'esponente y alle diverse pressioni di CO, calcolati dalla 4) in base ai dati della tabella VI dimostrano che mentre per basse pressioni di CO la reazione appare di ordine circa $\frac{1}{2}$ rispetto alla concentrazione del cobalto disciolto, al crescere della pressione di CO l'ordine tende al valore 1 (tab. VII).

TABELLA VII.

EFFETTO DELLA PRESSIONE DI CO SULL'ORDINE DELLA REAZIONE RISPETTO ALLA CONCENTRAZIONE DEL COBALTO

| Esp. N° | P_{H_2} | P_{CO} | $\frac{m_2}{m_1}$ | y |
|---------|-----------|----------|-------------------|------|
| 44-43 | 53.0 | 12.0 | 2 | 0.50 |
| 5-44 | 54.0 | 11.0 | 2 | 0.44 |
| 8-45 | 54.0 | 54.0 | 4 | 0.61 |
| 49-18 | 27.5 | 50.5 | 2 | 0.58 |
| 14-46 | 110.0 | 110.0 | 4 | 1.10 |

DISCUSSIONE

Il meccanismo dell'addizione dell'ossido di carbonio e dell'idrogeno al doppio legame olefinico non è stato ancora sufficientemente chiarito. La reazione viene catalizzata da quei composti solubili del cobalto che

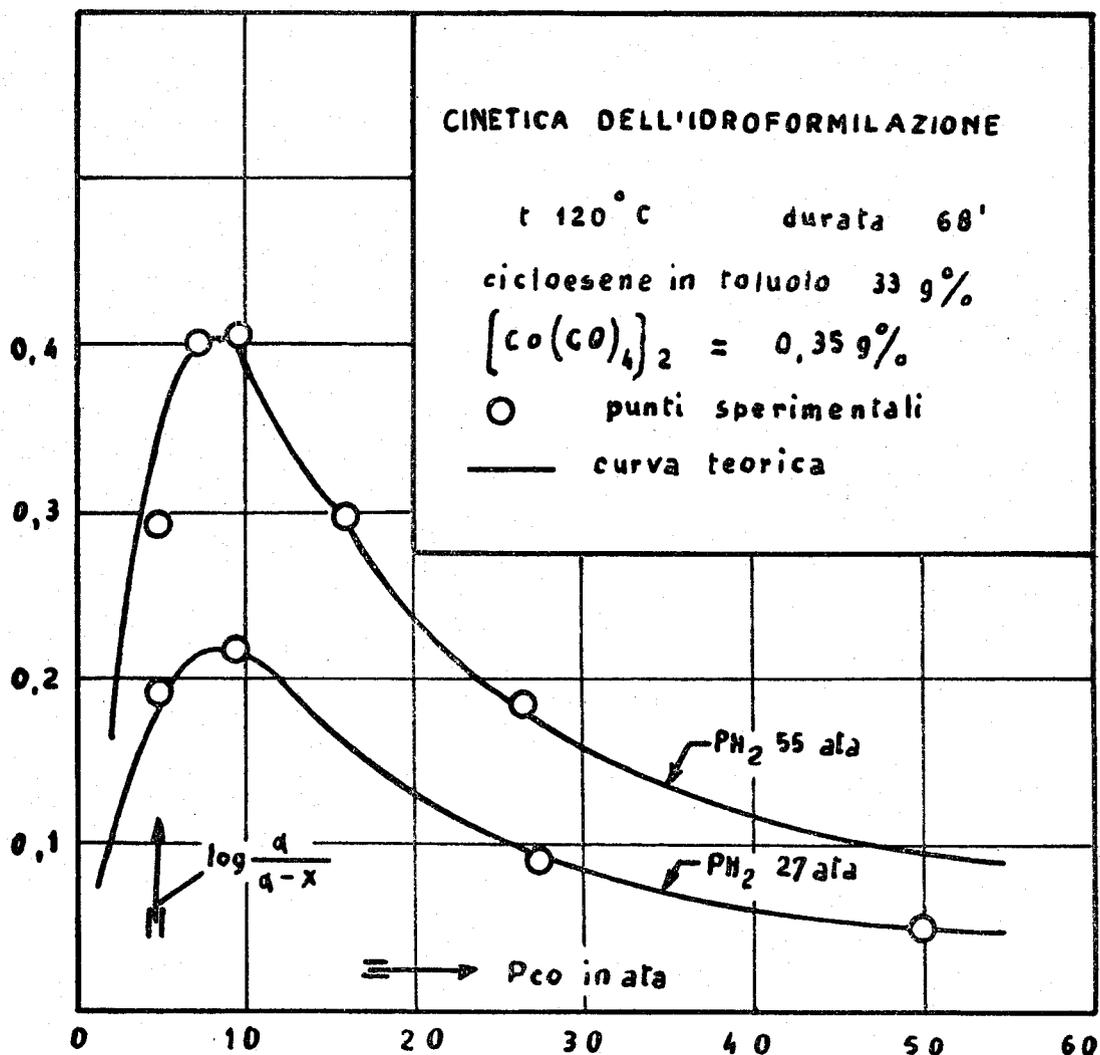
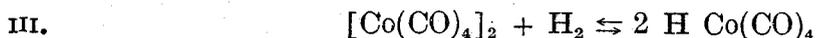
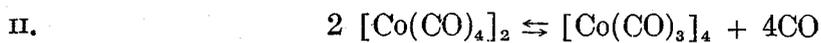
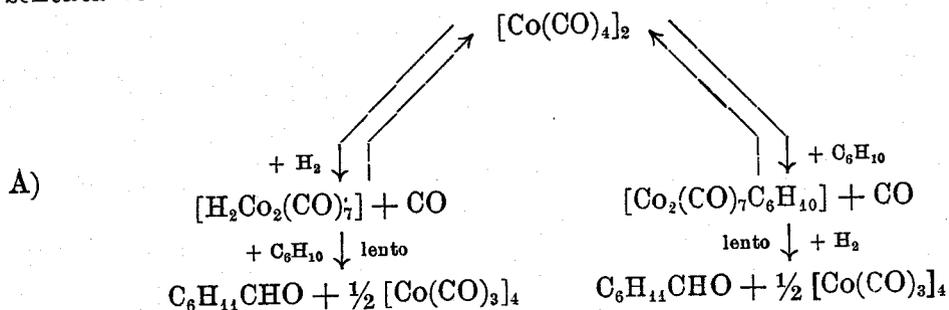


FIG. 4.

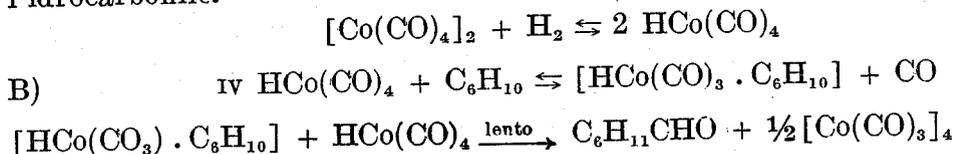
danno luogo alla formazione di composti di addizione fra l'ossido di carbonio, il cobalto ed eventualmente l'idrogeno. Si conoscono finora: il tetracobalto dodecarbonile $[\text{Co}(\text{CO})_3]_4$ (detto tricarbonile di cobalto), il dicobalto ottacarbonile $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ e l'idrocarbonile di cobalto $\text{HCo}(\text{CO})_4$, ma si hanno solo poche notizie⁽³⁾ sull'effetto della pressione parziale del CO sull'equilibrio II e non si dispone di nessuna informazione sull'equilibrio III.



La reazione di ossosintesi avviene con la massima velocità alle basse pressioni di ossido di carbonio cioè quando, in assenza di idrogeno, possono coesistere in quantità apprezzabili sia il tricarbonile che l'ottacarbonile di cobalto. Essa invece viene fortemente rallentata da concentrazioni di CO troppo elevate (alte pressioni). Questi fatti si possono spiegare ammettendo che esista un fenomeno di competizione fra l'ossido di carbonio e l'idrogeno o l'olefina. L'ossosintesi sul cicloesene potrebbe ad esempio essere rappresentata secondo lo schema A),



oppure, a partire dall'idrocarbonile di cobalto, secondo la schema B) ammettendo che l'olefina sia capace di sostituirsi ad una molecola di CO dell'idrocarbonile.



Sebbene entrambi gli schemi possano interpretare certi aspetti cinetici della reazione, cionondimeno abbiamo preferito studiare dapprima dal punto di vista quantitativo lo schema indicato in B) tenuto conto della mancanza di dati sull'esistenza del composto $[\text{H}_2\text{Co}_2(\text{CO})_7]$. Nello studio dello schema B) si sono considerati gli equilibri II, III e IV e si è applicato il metodo dei minimi quadrati per il calcolo delle costanti. Se si esprime con α la concentrazione del dicobalto ottacarbonile presente in equilibrio nelle condizioni di reazione l'equazione cinetica corrispondente allo schema B) assume la forma.

$$\text{(v)} \quad \ln \frac{a}{a-x} = N \cdot t \cdot \alpha \cdot \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

dove $N(=k \cdot k_{\text{IV}} \cdot k_{\text{III}})$ è il prodotto della costante cinetica K per le costanti degli equilibri IV e III.

L'accordo fra i punti sperimentali e le curve tracciate in base ai valori delle costanti dedotte col calcolo (fig. 4) è soddisfacente per le esperienze eseguite a 120° mentre risulta meno sicuro per le esperienze eseguite a 110°. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che per evitare una trattazione matematica di eccessiva complessità si è supposto che un solo stadio della reazione fosse cinematicamente determinante (lento) attribuendo alle altre rea-

zioni del ciclo catalitico il carattere di reazioni molto veloci. Tale semplificazione conduce a previsioni teoriche meno rappresentative per le esperienze a temperature più basse.

CONCLUSIONE

Il presente lavoro ha permesso di mettere in luce alcune importanti caratteristiche della reazione di idroformilazione che erano finora ignote. In particolare è stato osservato che la reazione risulta all'incirca del primo ordine rispetto alla concentrazione dell'idrogeno per pressioni parziali di H_2 superiori alle 25 atmosfere, mentre la dipendenza della velocità di reazione dalla pressione parziale dell'ossido di carbonio risulta invece complessa. Infatti la reazione presenta un massimo di velocità per una determinata pressione di CO compresa fra 8 e 12 ata per temperature di 110-120°C. A pressione costante di idrogeno e per pressioni di CO superiori a quelle corrispondenti al massimo di velocità ora indicato, un incremento della pressione parziale di CO porta ad una corrispondente diminuzione della velocità di reazione, per cui, entro larghi intervalli di pressione, la reazione appare di ordine -1 rispetto alla pressione parziale di CO.

In conseguenza dell'opposto effetto cinetico dovuto alla pressione parziale dell'idrogeno ed a quella dell'ossido di carbonio, l'ossosintesi condotta a pressioni totali di CO e H_2 superiori alle 30 ata con miscele equimolecolari dei due gas appare di ordine nullo rispetto alla pressione totale.

La velocità di reazione dipende in diversa misura, a seconda della pressione parziale del CO, dalla concentrazione del cobalto presente in soluzione come carbonile.

Una completa interpretazione delle sorprendenti caratteristiche cinetiche dell'idroformilazione catalitica non appare possibile senza una adeguata conoscenza degli equilibri fra i diversi carbonili del cobalto alle basse pressioni di ossido di carbonio alle quali si manifestano le velocità di reazione più elevate.

Vengono prospettate alcune ipotesi che possono giustificare l'effetto cineticamente ritardante delle alte pressioni di CO e viene sommariamente studiata l'ipotesi che lo stadio più lento della reazione sia quello dell'idrogenazione di un complesso del cobalto, contenente coordinati l'olefina e l'ossido di carbonio, e che la concentrazione di tale complesso sia proporzionata alla concentrazione dell'olefina e del cobalto presente come carbonile superiore (idrocarbonile od ottacarbonile di cobalto) e inversamente proporzionale alla pressione dell'ossido di carbonio.

Le equazioni cinetiche derivate da tale ipotesi consentono di giustificare gran parte dei risultati sperimentali.