

210

G. NATTA - R. ERCOLI - S. CASTELLANO

Cinetica dell'ossosintesi

Nota II

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

Anno XXXVII - Gennaio 1955 - pag. 6

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

G. NATTA - R. ERCOLI - S. CASTELLANO

Cinetica dell'ossosintesi

Nota II

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

Anno XXXVII - Gennaio 1955 - pag. 6

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

G. NATTA - R. ERCOLI - S. CASTELLANO

Cinetica dell'ossosintesi

Nota II

Poichè la reazione di ossosintesi (idroformilazione) ha assunto in questi ultimi anni una notevole importanza industriale, abbiamo ritenuto interessante continuare lo studio cinetico già da noi iniziato in un lavoro pubblicato su questa rivista, sia per approfondire la conoscenza sul meccanismo della reazione, sia per meglio precisare le condizioni di reazione praticamente più favorevoli. A tale scopo si è studiato l'andamento cinetico della reazione in funzione delle pressioni parziali dell'idrogeno e dell'ossido di carbonio, ottenendo alcuni risultati del tutto inattesi.

Per mezzo di alcuni gruppi di esperienze di idroformilazione a pressioni parziali di CO e di H₂ costanti, in presenza di quantità catalitiche di carbonili di cobalto, si è constatato che la reazione appare del primo ordine rispetto alla pressione dell'idrogeno per pressioni di H₂ comprese fra 25 e 110 ata e che, a pressione di idrogeno costante, essa presenta un massimo di velocità per una ben determinata pressione di ossido di carbonio compresa fra 8 e 12 ata a temperature di 110-120 °C.

La reazione appare del primo ordine rispetto alla concentrazione della olefina, mentre l'ordine apparente della reazione rispetto alla concentrazione del cobalto disciolto risulta variabile a seconda della pressione parziale del CO.

Per l'interpretazione dei risultati cinetici ottenuti è stato esaminato anche l'equilibrio fra dicobalto-ottacarbonile e tricarbonile di cobalto in condizioni di temperatura e pressione analoghe a quelle adottate nell'idroformilazione ed a tale scopo è stato preparato del tricarbonile di cobalto secondo un metodo rapido che viene descritto.

Viene proposto un meccanismo di reazione per giustificare alcuni dei complessi fenomeni cinetici osservati.

Dal punto di vista pratico il presente studio dimostra che mediante la adozione di un elevato rapporto $\frac{P_{H_2}}{P_{CO}}$ si può condurre l'ossosintesi catalitica a pressioni totali relativamente basse (40-60 at) ottenendo velocità di reazione molto superiori a quelle realizzabili con alte pressioni di CO e H₂ in miscela equimolecolare.

Nel precedente lavoro sulla cinetica dell'ossosintesi, pubblicato su questa stessa rivista (¹), era stata studiata la cinetica dell'addizione del CO e dell' H_2 al doppio legame olefinico in presenza di dicobalto-ottacarbonile come catalizzatore. Si era operato nelle condizioni allora tradizionalmente adottate nella esecuzione pratica della reazione di ossosintesi, che consistevano nell'impiego dei reattivi gassosi nei loro rapporti stechiometrici e di pressioni relativamente alte (400-100 at).

I risultati ottenuti hanno dimostrato che, nel campo di pressioni studiato (380-120 at), la velocità di reazione risulta praticamente indipendente dalla pressione totale della fase gassosa costituita da CO e H_2 in proporzioni equimolecolari e che, nelle condizioni adottate, la reazione risulta del primo ordine rispetto alla concentrazione dell'olefina e decorre con velocità all'incirca proporzionale alla concentrazione del dicobalto-ottacarbonile impiegato. Recentemente alcuni autori americani hanno ripreso il metodo di studio da noi impostato confermando i nostri risultati (²).

Abbiamo ora esteso lo studio cinetico dell'idroformilazione, al campo delle basse pressioni (inferiori alle 100 at totali) e abbiamo inoltre preso in esame l'effetto delle pressioni parziali del CO e dell' H_2 sulla cinetica della reazione.

Esperienze preliminari.

Il metodo di studio seguito nelle esperienze preliminari a bassa pressione corrisponde a quello già descritto nel precedente lavoro. Si è ammesso cioè che esistesse una relazione lineare fra la massa di gas assorbito, considerata proporzionale alla caduta di pressione, e la variazione di concentrazione dell'olefina per effetto della reazione:

$$\frac{N_t}{N_0} = \frac{P_t - P_f}{P_{t0} - P_f}$$

dove:

Si osserva che i punti sperimentali corrispondenti alle esperienze a bassa pressione sono disposti per tratti più o meno lunghi, a seconda della temperatura, sulle rette che rappresentano l'andamento della reazione ad alta pressione. La reazione risulta quindi del primo ordine rispetto alla concentrazione dell'olefina e indipendente dalla pressione della fase gassosa (per miscele equimolecolari di CO e H_2) anche per pressioni totali comprese fra 65 e 30 at. Al disotto di tale valore della pressione si manifesta invece un rallentamento della velocità di reazione tanto più sensibile quanto più alta è la temperatura.

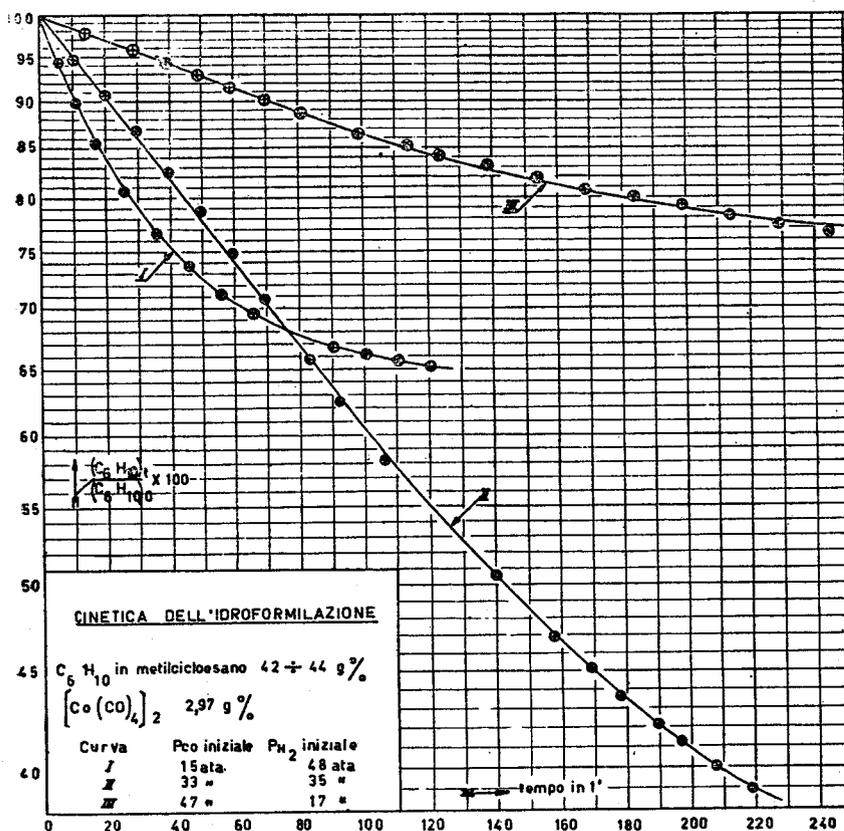


Fig. 2 - Effetto delle pressioni parziali dell' H_2 e del CO sulla velocità di reazione a $110^\circ C$ in esperienze a pressione variabile.

Con lo stesso metodo abbiamo eseguito esperienze a pressioni totali iniziali di 67-63 at adottando rapporti $\frac{H_2}{CO}$ molto diversi da 1 e tali che la pressione parziale di uno dei due componenti gassosi fosse fin dall'inizio molto bassa in modo da rendere più facilmente rilevabile la sua influenza sulla velocità della reazione.

Già da tali prove (fig. 2) risulta evidente, nel confronto con prove a rapporto $CO:H_2 = 1$, che:

- 1) La velocità di reazione viene aumentata da un incremento della pressione parziale del solo H_2 .
- 2) La velocità di reazione risulta invece sorprendentemente abbassata da un aumento di pressione del CO .

Infatti dal tratto rettilineo iniziale della curva I (fig. 2) si osserva che, quando la reazione viene condotta con pressioni iniziali di 15 ata di CO e 45 di H_2 , la costante di velocità risulta quasi doppia di quella che si otteneva nelle corrispondenti esperienze condotte ad alta pressione (150-100 ata di CO e di H_2) con rapporto $\frac{CO}{H_2} = 1$ e per il resto nelle identiche condizioni.

TABELLA 1

Costanti di velocità a 110 °C sotto diverse pressioni parziali di CO e di H₂

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

L'esame della tabella 1, nella quale sono riportati i valori delle costanti di velocità calcolate in corrispondenza delle pressioni di CO e H_2 indicate, rivela qualitativamente che il CO si comporta cineticamente con un ordine apparente negativo per alte pressioni parziali.

Esperienze sistematiche a pressione costante.

Alcuni risultati delle esperienze preliminari potevano apparire, ad un primo esame, difficilmente conciliabili fra loro.

Infatti per pressioni superiori a 30 ata la velocità

TABELLA 2

Cinetica dell'idroformilazione.

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

Esp. No	P _{H₂} ata	P _{CO} ata	C ₆ H ₁₀ impiegato molli	C ₆ H ₁₁ CHO ottenuta molli	C ₆ H ₁₀ recuperato molli	$\frac{C_6H_{11}CHO}{C_6H_{10} \text{ imp.}}$
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

TABELLA 3

Cinetica dell'idroformilazione.

Idroformilazione del cicloesene a 120 °C (± 1 °C) a pressioni diverse di CO per determinati valori della pressione di H₂,
 [Co (CO)₂]₂ g 0,35 - Soluzione di C₆H₁₀ in toluolo g 100 - Durata 68'.

Esp. No	P _{H₂} ata	P _{CO} ata	C ₆ H ₁₀ impiegato molli	C ₆ H ₁₁ CHO ottenuta molli	C ₆ H ₁₀ recuperato molli	$\frac{C_6H_{11}CHO}{C_6H_{10} \text{ imp.}}$
15	27,0	5,0	0,4149	0,1478	n.d.	0,356
16	27,5	9,5	0,4149	0,1638	0,2291	0,395
17	27,5	27,5	0,4149	0,0785	n.d.	0,189
18	27,5	50,0	0,4149	0,0472	n.d.	0,114
19	54,0	5,0	0,3953	0,1938	0,1755	0,490
20	54,0	7,5	0,3953	0,2380	0,1324	0,602
21	54,0	9,5	0,3953	0,2400	0,1376	0,607
22	54,5	16,0	0,3953	0,1963	0,1771	0,496
23	54,5	26,5	0,3953	0,1360	0,2510	0,344

di reazione non dipende dalla pressione totale della fase gassosa, se questa è costituita da CO e H_2 in miscela equimolecolare, mentre aumenta con l'aumentare della sola pressione parziale dell'idrogeno. Inoltre la velocità di reazione assume valori elevati, contro ogni previsione, per valori di pressione di CO compresi tra 10-15 ata, assolutamente al di fuori del campo di pressioni prima d'ora normalmente adottate nella realizzazione pratica dell'ossosintesi ⁽³⁾.

Per disporre di dati cinetici abbiamo adottato un diverso metodo di sperimentazione fondato essenzialmente sull'esecuzione di accurate esperienze discontinue isocrone, in identiche condizioni sperimentali, ma con valori diversi delle pressioni parziali del CO e dell' H_2 , ciascuna delle quali veniva mantenuta costante durante tutto il corso della reazione, come verrà descritto nella parte sperimentale.

Dal dosaggio dell'aldeide ottenuta e dell'olefina residua si otteneva così una misura diretta degli effetti cinetici da attribuire al particolare valore adottato per le pressioni parziali del CO e dell' H_2 , essendo le esperienze per tutto il resto strettamente confrontabili fra loro.

Idroformilazione del cicloesene.

Nella tabella 2 sono riportati i risultati ottenuti in esperienze eseguite a $110^\circ (\pm 1^\circ)$ impiegando ogni volta 100 g di una soluzione di cicloesene in toluolo (C_6H_{10} 33-34%) e 1,4 g di dicobalto-ottacarbonile.

Come risulta dalla tabella le esperienze sono distribuite in 3 serie caratterizzate ciascuna dallo stesso valore della pressione di idrogeno e da pressioni crescenti di ossido di carbonio.

Due serie di esperienze analoghe alle precedenti sono state eseguite alla temperatura di $120^\circ C$ (tabella 3).

Se per ognuna delle serie di prove si riportano in un grafico (figure 3 e 4) i valori delle conversioni

$$\left(R = \frac{\text{moli aldeide ottenuta}}{\text{moli olefina impiegata}} \right)$$

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 P_{CO} intorno alle 8-9 ata a 110° ed a 9-12 ata a 120° .

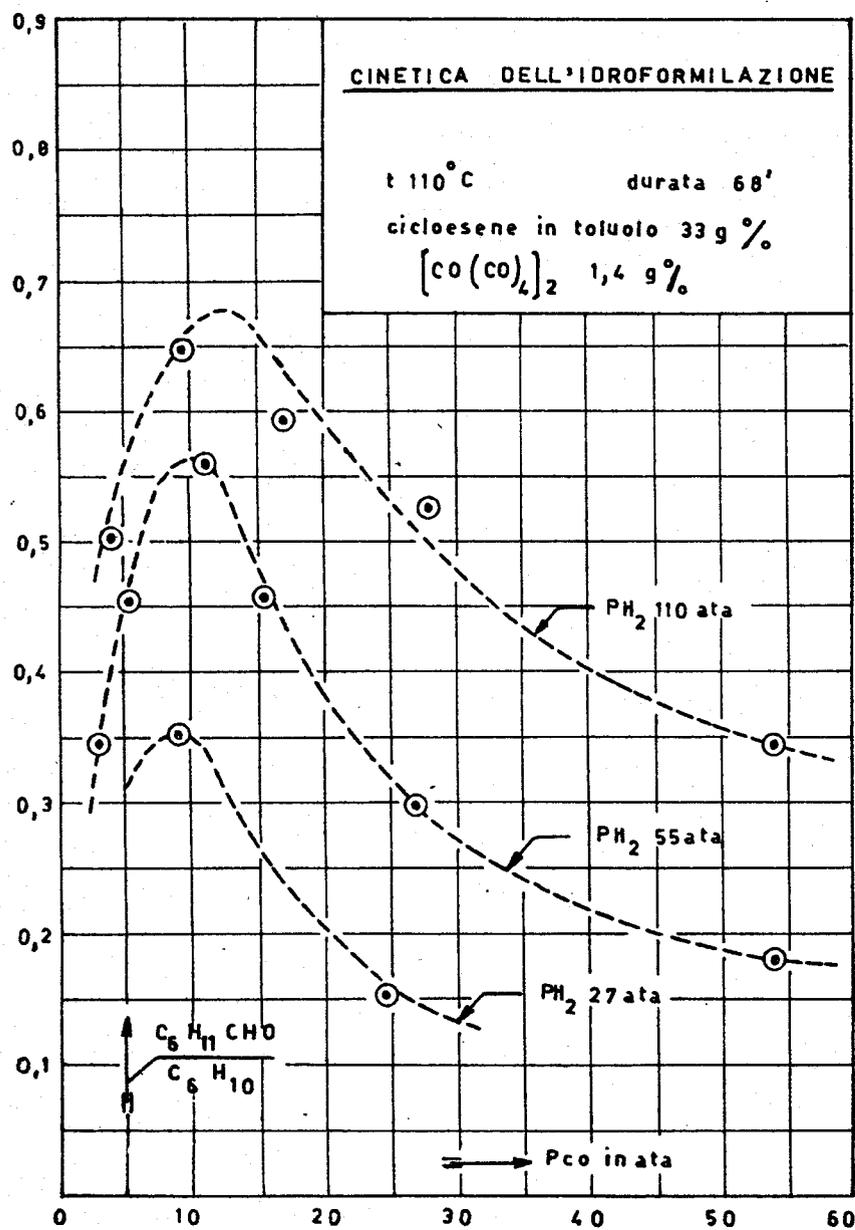


Fig. 3 - Andamento della conversione del cicloesene in aldeide esaidrobenzoica in funzione della pressione del CO e dell' H_2 in esperienze isocrone a pressione costante a $110^\circ C$.

Resta perciò dimostrato 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.

Di particolare interesse risulta il fatto che, impiegando miscele equimolecolari di CO e H_2 , si ottengono valori di conversione in aldeide assai poco diversi (tabella 2, esper. N. 2-8-14), pur operando sotto pressioni totali di 54, 110, 220 at, il che conferma pienamente i risultati precedentemente ottenuti nelle esperienze con CO e H_2 in proporzioni equimolecolari.

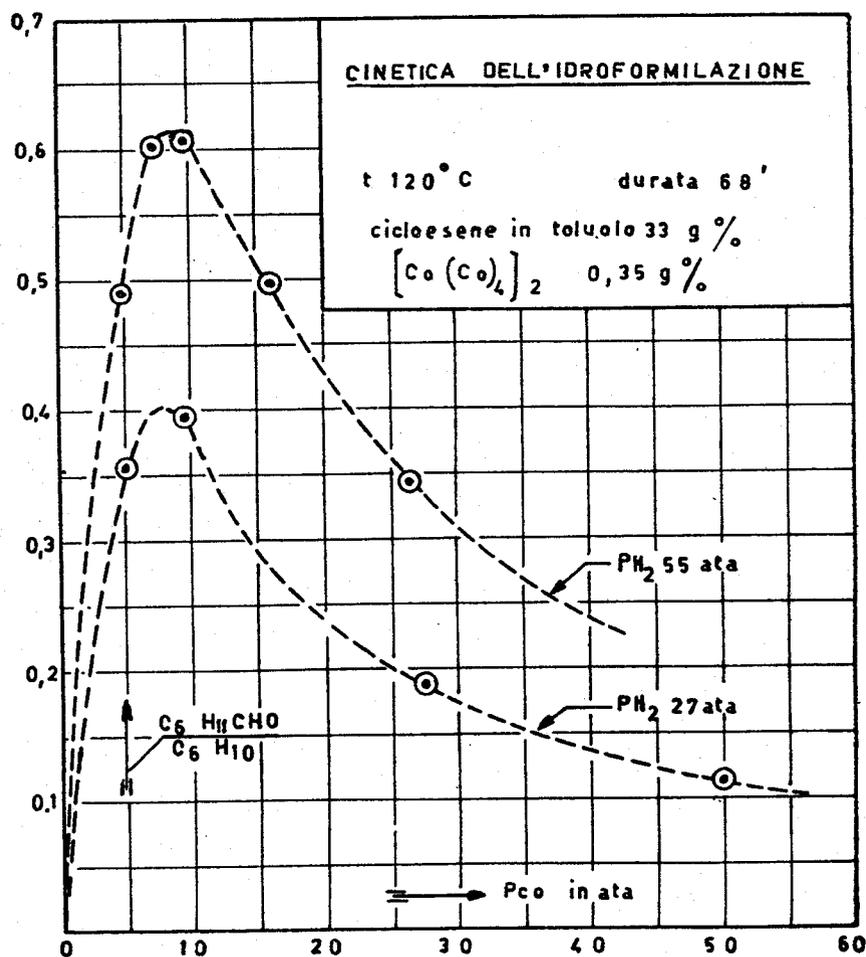


Fig. 4 - Andamento della conversione del cicloesene in aldeide esaidrobenzoica in funzione della pressione della CO e dell' H_2 in esperienze isocrone a pressione costante a 120 °C.

In esperienze eseguite alla temperatura di 140°, impiegando quantità assai piccole di dicobalto-ottacarbonylo (0,7 g/kg di soluzione) si è potuto constatare che anche a questa temperatura l'idroformilazione può avvenire con alta velocità sotto basse pressioni parziali

TABELLA 4

Idroformilazione del cicloesene a 140 °C (± 1 °C) ed a basse pressioni di ossido di carbonio.
 $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ g 0,070 - Soluzione di C_6H_{10} in toluolo g 100 - Durata 68'.

Esp. No	P_{H_2} ata	P_{CO} ata	C_6H_{10} impiegato moli		$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CHO}$ ottenuta moli		C_6H_{10} recuperato moli	$\frac{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CHO}}{\text{C}_6\text{H}_{10}}$ imp.
			C_6H_{10} impiegato moli	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CHO}$ ottenuta moli	C_6H_{10} recuperato moli			
24	55,0	7,5	0,4020	0,2542	0,1077	0,632		
25	55,0	12,0	0,4020	0,2224	0,1502	0,553		
26	54,0	20,0	0,4020	0,2230	0,1570	0,555		

TABELLA 6

Idroformilazione del propilene (*).
 Toluolo g 70 - $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ g 2,8 - Durata 150'.

Esp. No	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	$\frac{\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}}{\text{C}_3\text{H}_6}$ imp.
				P_{H_2} ata	P_{CO} ata			
36	74	35,0	3,5	50	0,620	0,093	0,15	
37	74	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	

(*) I dati riportati sono approssimativi.

di CO (tabella 4). Nelle condizioni adottate gli effetti cinetici di una variazione della pressione parziale del CO sembrano assai meno sensibili, sebbene il limitato numero di esperienze finora eseguite non consenta di giungere a conclusioni sicure per le temperature più alte.

Idroformilazione del 2-etil-1-esene e del propilene.

Per provare la generalità del caratteristico comportamento cinetico osservato nell'idroformilazione del cicloesene, abbiamo eseguito anche altre serie di esperienze impiegando come olefine il 2-etil-1-esene (tabella 5, figura 5) ed il propilene (tabella 6): i risultati ottenuti hanno confermato che i fenomeni osservati non possono essere attribuiti al particolare tipo di olefina impiegata.

TABELLA 5

Cinetica dell'idroformilazione.

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

Esp. N°	P_{H_2} ata	P_{CO} ata	C_8H_{16} impiegato moli	$C_8H_{17}CHO$ ottenute moli	$C_8H_{17}CHO$
					C_8H_{16} imp.
27 ^a	54,5	10,5	0,4060	0,1020	0,251
28 ^a	55,0	55,0	0,4060	0,0645	0,160
29 ^a	107,0	10,0	0,4060	0,1347	0,332
30 ^b	55,0	5,5	0,4030	0,1161	0,288
31 ^b	55,0	10,0	0,4030	0,1507	0,374
32 ^b	55,0	14,0	0,4030	0,1510	0,375
33 ^b	54,5	31,0	0,4030	0,1109	0,275
34 ^b	57,0	60,5	0,4030	0,0726	0,180
35 ^b	109,0	15,5	0,4030	0,2000	0,496

- a) Soluzione di C_8H_{16} in toluolo g 94,7; $t = 110^\circ C$;
 $[Co(CO)_4]_2$ g 1,4; Durata 68'.
- b) Soluzione di C_8H_{16} in toluolo g 94,0; $t = 120^\circ C$;
 $[Co(CO)_4]_2$ g 0,7; Durata 68'.

Occorre tener presente che il 2-etil-1-esene, come la massima parte delle olefine alifatiche a lunga catena, si presta meno bene del cicloesene a studi cinetici sull'idroformilazione perchè lo spostamento del doppio legame, che ha luogo normalmente nelle condizioni in cui si effettua l'ossosintesi, porta alla forma-

zione di isomeri che, per la diversa posizione del doppio legame, sono diversamente reattivi nell'idroformilazione; la distribuzione quantitativa degli isomeri è imprevedibile, poichè dipende dai rapporti non noti tra le velocità delle reazioni di isomerizzazione e di idroformilazione di ciascuno degli isomeri presenti.

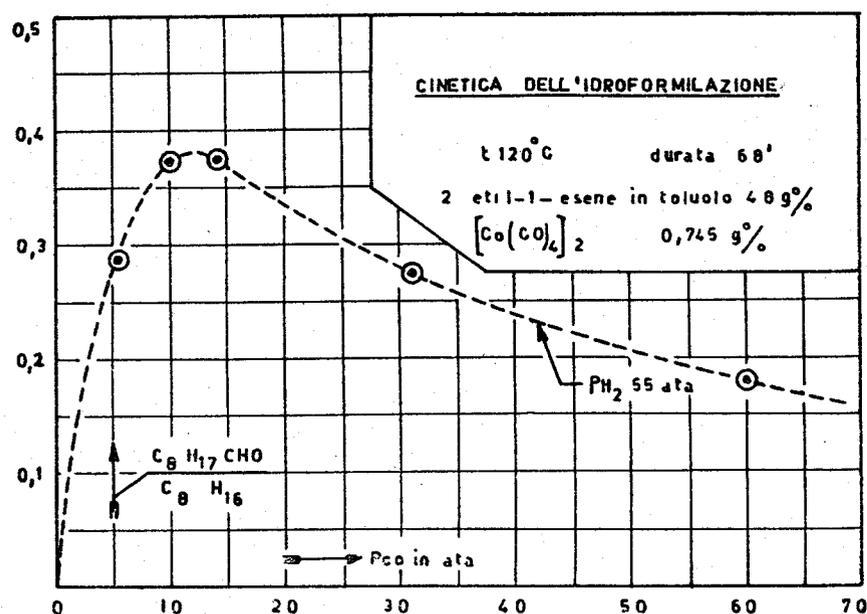
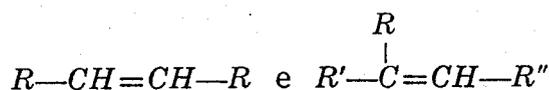


Fig. 5 - Andamento della conversione del 2-etil-1-esene in aldeidi C₉ in funzione della pressione del CO in esperienze isocrone a pressione costante.

L'esame qualitativo allo spettrografo infrarosso delle olefine recuperate nell'idroformilazione del 2-etil-1-esene ha dimostrato con certezza che nel corso dell'idroformilazione una parte dell'olefina viene isomerizzata: infatti nelle frazioni delle olefine C₈ residue, bollenti fra 113 e 124°C, ottenute per accurata rettifica dei prodotti di reazione, si sono osservate le bande caratteristiche dei legami



Le olefine con tali strutture risultano presenti nei prodotti di reazione in quantità paragonabili e talvolta superiori a quelle del 2-etil-1-esene residuo, mentre non sono state osservate le bande del gruppo vinilico $RCH=CH_2$.

Ordine della reazione rispetto alla concentrazione dell'olefina.

La diversa influenza della pressione che è stata riscontrata nelle prove effettuate con rapporti tra le pressioni di CO e H_2 diversi da uno, rispetto alle prove con miscele equimolecolari, ci ha indotto a riesaminare sistematicamente tutti i diversi fattori che influiscono sulla cinetica della reazione mediante prove effettuate ciascuna a pressione costante.

Dapprima si è ricontrollato l'ordine della reazione in funzione della concentrazione dell'olefina.

In base a tre esperienze isocrone, effettuate a $110^\circ C$ con concentrazioni iniziali diverse di cicloesene e per il resto nelle stesse condizioni sperimentali, si è osservato (tabella 7) che la trasformazione percentuale dell'olefina in aldeide varia di poco al variare della concentrazione iniziale dell'olefina.

TABELLA 7

Cinetica dell'idroformilazione.

Ordine della reazione rispetto alla concentrazione dell'olefina.

Soluzione di C_6H_{10} in toluolo g 100 - $t = 110^\circ C (\pm 1^\circ)$
 $[Co(CO)_4]_2$ g 1,4 - Durata 68'.

Esp. N°	C_6H_{10} impiegato moli	P_{H_2} ata	P_{CO} ata	$C_6H_{11}CHO$ ottenuta moli	C_6H_{10} recuperato moli	$\frac{C_6H_{11}CHO}{C_6H_{10} \text{ imp.}}$
40	0,2016	54,0	11,0	0,1193	0,0481	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

Ciò confermerebbe che la reazione è del primo ordine rispetto alla concentrazione dell'olefina; infatti indicando con a e con x le concentrazioni di olefina all'inizio e al tempo t , si ha per una reazione di primo ordine:

$$1) \quad \frac{a}{a-x} = e^{Kt}$$

e quindi per reazioni isocrone ed in condizioni in cui K risulta costante:

$$2) \quad \frac{a}{a-x} = \text{costante}$$

TABELLA 8

Cinetica dell'idroformilazione.
Effetto della concentrazione del cobalto disciolto sulla velocità di reazione.
 Soluzione di C_6H_{10} in toluolo g 100 - Durata 68'.

No Esp.	t °C	[Co (CO) ₄] ₂ g	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	$\frac{C_6H_{11}CHO}{C_6H_{10} \text{ imp.}}$
43	110	0,35	53,0	12,0	0,4025	0,1406	0,2355	0,349
44	110	0,70	53,5	11,5	0,4025	0,1830	0,1890	0,455
5	110	1,40	55,0	11,0	0,4149	0,2321	n.d.	0,560
45	110	0,35	53,5	53,0	0,3942	0,0328	0,3490	0,083
8	110	1,40	54,0	54,0	0,4160	0,0751	0,2945	0,181
46	110	0,35	110,0	109,0	0,4149	0,0165	n.d.	0,040
14	110	1,40	109,0	110,5	0,4055	0,0701	0,3017	0,173
18	120	0,35	27,5	50,0	0,4149	0,0472	n.d.	0,114
49	120	0,70	27,5	50,5	0,4240	0,0700	n.d.	0,165

I valori osservati sperimentalmente in base alla determinazione dell'aldeide concordano con tale ipotesi solo tenuto conto che nelle prove a maggiore concentrazione iniziale dell'olefina devono prevedersi valori in difetto a causa della maggiore concentrazione di aldeide esaidrobenzoica e quindi delle maggiori perdite per polimerizzazione (reazione quest'ultima di ordine verosimilmente maggiore di uno).

Le determinazioni del cicloesene residuo, pur risentendo degli errori inevitabili dovuti alle perdite fisiche nelle operazioni di frazionamento, confermano meglio l'ipotesi di una reazione di 1° ordine rispetto all'olefina, poichè risentono meno degli errori dovuti a reazioni secondarie che trasformano l'aldeide in prodotti di condensazione e d'idrogenazione.

Effetto della concentrazione del cobalto disciolto sulla velocità di reazione.

Nello studio dell'effetto della concentrazione del cobalto disciolto sulla velocità di reazione, si è constatato invece un fenomeno di natura più complessa. Dall'esame dei dati della tabella 8 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.

Infatti per due esperienze, effettuate in condizioni che differiscano unicamente per le concentrazioni m_1 ed m_2 del cobalto disciolto, si ottiene dalla 1), introducendo un fattore che tenga conto della concentrazione del cobalto disciolto:

$$3) \quad \ln \frac{a}{a-x_1} = Km_1^y \qquad 4) \quad \ln \frac{a}{a-x_2} = Km_2^y$$

da cui, dividendo membro a membro

$$5) \quad \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^y = \frac{\ln \frac{a}{a-x_1}}{\ln \frac{a}{a-x_2}}$$

I valori dell'esponente y alle diverse pressioni di CO , calcolati dalla 5) in base ai dati della tabella 8, 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 (tabella 9).

TABELLA 9

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	2	0,50
5-44	54,0	11	2	0,44
8-45	54,0	54	4	0,61
49-18	27,5	50,5	2	0,58
14-46	110,0	110	4	1,10

Ciò spiega come nelle vecchie esperienze eseguite sotto alte pressioni di ossido di carbonio la velocità di reazione risultasse praticamente proporzionale alla concentrazione del cobalto disciolto.

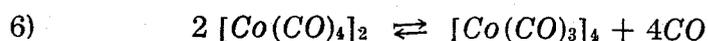
Esperienze sui carbonili di cobalto.

In relazione con il problema dell'interpretazione dei fenomeni osservati abbiamo ottenuto alcuni dati relativi al comportamento fisico e chimico dei carbonili del cobalto in condizioni analoghe a quelle dell'idroformilazione.

Per quanto riguarda il tricarbonile di cobalto abbiamo potuto dimostrare (*) che questo composto in soluzione è stabile almeno sino a 80° in atmosfera di CO e che la sua solubilità nel toluolo a 90° è abbastanza elevata ($\geq 5\%$). Tenuto conto dell'azione favorevole di una pressione di CO superiore all'atmosferica si deve ritenere che nelle condizioni della maggior parte delle nostre esperienze ($t = 100-120^\circ$, $P_{CO} > 3$ ata) non possa essere presente una fase eterogenea costituita da Co metallico o da tricarbonile di cobalto indisciolto.

(*) Vedi PARTE SPERIMENTALE pagg. 27-28.

Abbiamo inoltre ottenuto alcuni dati per una valutazione approssimata della costante d'equilibrio della reazione



alle temperature dell'idroformilazione. Tale costante, espressa in funzione dell'attività delle specie chimiche reagenti, assume la forma generale:

$$7) \quad K = \frac{a_{\text{CO}}^4 \cdot a_{\text{tricarbonile}}}{a_{\text{ottacarbonile}}^2}$$

Se si assume come attività unitaria dei CO quella di una sua soluzione satura sotto 1 at di CO alla temperatura dell'esperienza, e si ammette che le attività dei due carbonili del cobalto equivalgano alla loro concentrazione (idealità delle loro soluzioni), si ha:

$$8) \quad K_6 = \frac{P_{\text{CO}}^4 \cdot \beta_i}{\alpha^2}$$

dove α e β rappresentano rispettivamente le concentrazioni del dicobalto-ottacarbonile e del tricarbonile di cobalto in moli/litro.

Sulla base dei dati sperimentali ottenuti (**) si possono assegnare a K_6 i valori approssimativi di $1,5 \cdot 10^5$ a 110° e $4,5 \cdot 10^5$ a 120° . Se ora si calcolano le concentrazioni di tricarbonile e di ottacarbonile di cobalto presenti in equilibrio a 110° ed a 120° alle basse pressioni di CO, si ottengono per α e β i valori raccolti nella tabella 10, dai quali risulta che l'idroformilazione avviene con maggiore velocità sotto quelle pressioni di CO per cui coesistono nella soluzione apprezzabili quantità di tricarbonile e di ottacarbonile di cobalto.

Discussione dei risultati.

Le prove eseguite fra 110° e 140°C , in presenza di cobalto disciolto sotto forma di composti carbonilici, hanno messo in luce i fatti che qui riassumiamo:

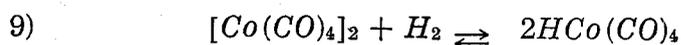
(**) Vedi PARTE SPERIMENTALE pagg. 29-30.

TABELLA 10

t °C	Conc. del cobalto m . 10 ² /l	P _{CO}	$\alpha \cdot 10^2$	$\beta \cdot 10^2$
110	6,4	5	0,74	1,23
110	6,4	10	2,00	0,60
110	6,4	20	3,00	0,10
120	1,6	5	0,20	0,30
120	1,6	10	0,55	0,13
120	1,6	20	0,78	0,01

- a) L'addizione catalitica del CO e dell'H₂ al doppio legame olefinico può avvenire anche sotto pressioni di CO eccezionalmente basse (4-10 ata).
- b) A pressione costante di CO la velocità di idroformilazione aumenta con l'aumentare della pressione di idrogeno.
- c) A pressione costante di idrogeno la velocità di reazione aumenta con la pressione parziale del CO raggiungendo un massimo, dipendente dalla temperatura, compreso fra 8 e 12 ata a 110°-120°. Per ogni ulteriore aumento della pressione di CO la velocità di reazione diminuisce progressivamente.
- d) Il campo di pressione di CO in cui, a parità di altre condizioni, la reazione procede più rapidamente è quello in cui il dicobalto-ottacarbonile e il tricarbonile di cobalto coesistono in concentrazioni apprezzabili.
- e) La reazione risulta del I ordine rispetto alla concentrazione dell'olefina.
- f) La velocità di reazione dipende dalla concentrazione del cobalto disciolto in misura diversa a seconda della pressione di CO adottata e, per alte pressioni di CO, tende ad essere proporzionale alla concentrazione del cobalto disciolto.
- g) Operando con rapporto $\frac{H_2}{CO} = 1$ a pressione compresa fra 30 e 400 at gli effetti opposti di un eguale incremento delle pressioni parziali dei due gas si compensano vicendevolmente, per cui la velocità di reazione appare indipendente dalla pressione totale.

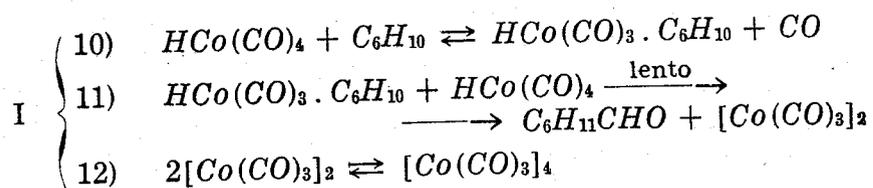
I fatti sopraelencati confermano definitivamente che nell'idroformilazione delle olefine il trasferimento dell'ossido di carbonio al doppio legame non avviene per reazione diretta del CO con il composto olefinico, perchè in tal caso l'idroformilazione sarebbe cineticamente favorita dalle alte pressioni di CO . Sebbene il meccanismo della catalisi non sia stato finora sufficientemente chiarito, si suppone generalmente che ad esso partecipi l'idrocarbonile di cobalto, che sicuramente si forma nelle condizioni dell'idroformilazione per reazione dell'idrogeno con il dicobalto-ottacarbonile secondo l'equilibrio 9)



Non si conoscono finora dati anche approssimativi su tale equilibrio; è ovvio però che in una soluzione di carbonili di cobalto, a parità di pressione parziale di idrogeno e di concentrazione di cobalto disciolto, la concentrazione di idrocarbonile dipende da quella dell'ottacarbonile e quindi in base all'equilibrio 6) (dicobalto-ottacarbonile \rightleftharpoons tricarbonile di cobalto + CO) aumenta con la pressione parziale del CO . Conseguentemente, poichè il tricarbonile e l'ottacarbonile di cobalto, in assenza di H_2 , coesistono ancora in larga misura alle pressioni di CO corrispondenti alle più alte velocità di reazione, possiamo ritenere che le condizioni di pressione in cui si hanno le massime concentrazioni di idrocarbonile di cobalto (alte pressioni di CO) non coincidano con quelle delle massime velocità di idroformilazione.

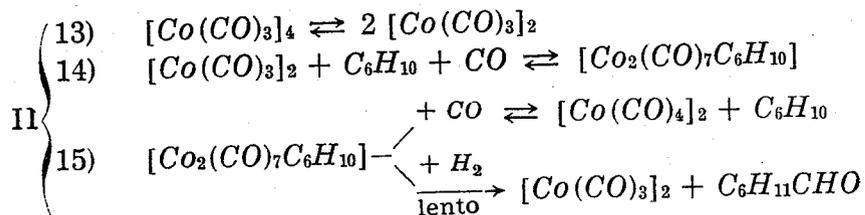
L'ipotesi che il fenomeno catalitico avvenga attraverso l'idrocarbonile di cobalto può ancora essere compatibile con le considerazioni suesposte, nel caso che si ammetta un meccanismo di reazione che implichi la formazione di un composto intermedio fra l'olefina e l'idrocarbonile di cobalto con parziale eliminazione di CO .

Il meccanismo dell'ossosintesi (ad es. del cicloesene) può essere schematizzato in tal caso considerando le seguenti reazioni successive:

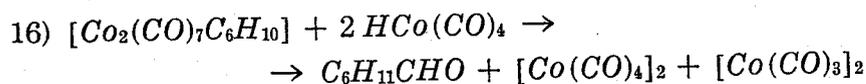


e tenendo conto che l'equilibrio 12) è concatenato con quelli 6) e 9) che portano alla rigenerazione dell'idrocarbonile.

Un altro possibile schema di reazione, sostanzialmente analogo a quello recentemente da noi proposto in connessione coi primi risultati della presente ricerca (4), potrebbe essere fondato sull'ipotesi di una competizione fra l'olefina e l'ossido di carbonio secondo lo schema seguente:



Entrambi gli schemi proposti ammettono un massimo della velocità di reazione per una data pressione di CO, ma il II schema non giustifica, nella sua formulazione attuale, la funzione dell'idrocarbonile di cobalto, a meno di non ammettere che l'idrogeno occorrente per l'idroformilazione provenga dall'idrocarbonile secondo la 16):



Abbiamo preferito studiare dal punto di vista quantitativo lo schema I, ammettendo in prima approssimazione che la concentrazione del cobalto nella fase gassosa del sistema fosse trascurabile. Tenendo conto degli equilibri 6) e 9) la concentrazione α del dicobaltoottacarbonile in equilibrio risulta espressa dall'equazione

$$17) \quad \frac{4K_6 \cdot \alpha^2}{P_{Co}} + 2\alpha + \sqrt{K_9 \cdot P_{H_2} \cdot \alpha} = 2m$$

dove m rappresenta la concentrazione del dicobalto-ottacarbonile introdotto. Dalle reazioni 10) e 11) si deduce l'espressione:

$$18) \quad \ln \frac{a}{a-x} = N \cdot t \cdot \alpha \cdot \frac{P_{H_2}}{P_{CO}}$$

dove N è una costante che comprende la costante cinetica k e le costanti degli equilibri 9) e 10) legate tra loro dalla relazione

$$19) \quad N = k \cdot K_9 \cdot K_{10}$$

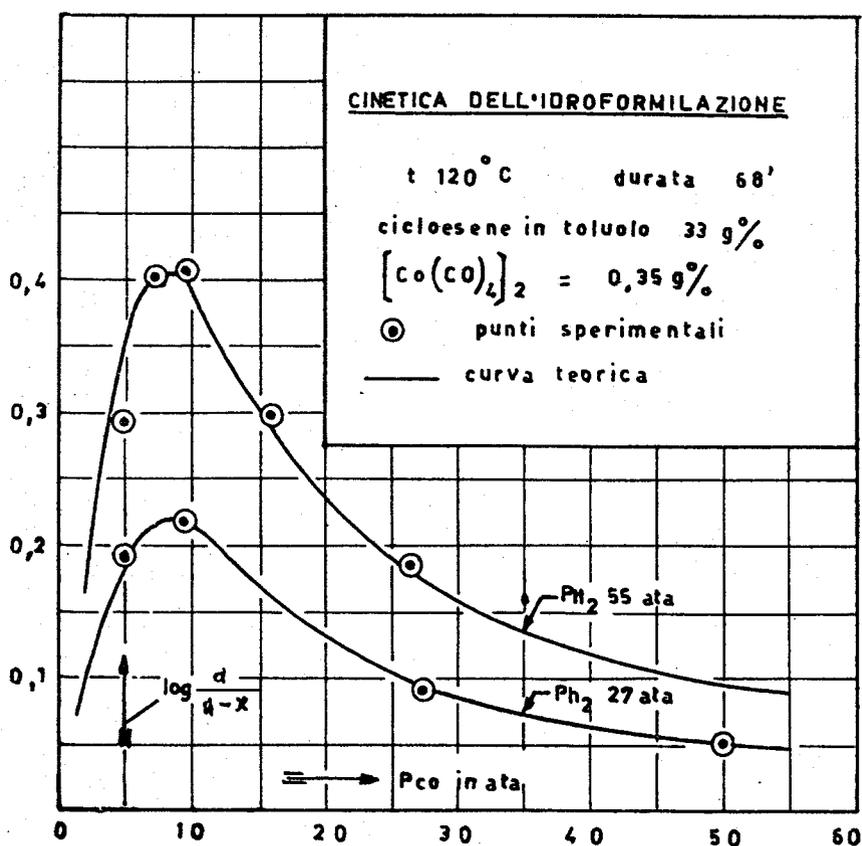


Fig. 6 - Meccanismo dell'idroformilazione secondo lo schema I: punti sperimentali e curve calcolate per $N = 0,53$ $K_6 = 3,1 \cdot 10^5$ $K_9 = 6,3 \cdot 10^{-5}$.

In base alle 17), 18) e 19) abbiamo calcolato i valori di N , K_6 e K_9 applicando il metodo dei minimi quadrati ai dati sperimentali delle esperienze riportate nelle tabelle 2 e 3. Dal grafico della figura 6 risulta che

i punti sperimentali relativi alle esperienze a 120° (tab. 3) concordano in modo soddisfacente con le curve teoriche tracciate in base al calcolo sopra delineato. Per le esperienze a 110° si ottiene invece un accordo meno soddisfacente.

Dobbiamo inoltre osservare che rimane ancora aperto il problema della giustificazione della dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione del cobalto disciolto perchè, in base al meccanismo I ed ai valori delle costanti K_6 e K_9 dedotte col calcolo, l'effetto cinetico di un aumento della concentrazione del cobalto dovrebbe essere molto più sensibile di quello sperimentalmente constatato.

PARTE SPERIMENTALE (*)

Reattivi.

I liquidi impiegati sono stati purificati per rettifica fino ad ottenere frazioni le cui costanti fisiche fossero in buon accordo con i dati recenti della letteratura. Il 2-etil-1-esene era stato preparato con il processo Ziegler per dimerizzazione del butene, e dopo rettifica presentava p. eb. 120,2°, $n_D^{20} = 1,4145$.

Ossido di carbonio - è stato preparato per disidratazione dell'acido formico e veniva conservato su soluzioni alcaline di pirogallolo in recipienti ad alta pressione.

Miscela di CO e H₂ - si è impiegata una miscela circa equimolecolare (CO 48,4%, H₂ 51,4%) conservata in una colonna della capacità di 5 litri ad alta pressione.

Idrogeno - si è impiegato idrogeno elettrolitico prelevandolo direttamente dalle bombole in commercio.

Metodi analitici.

Il dosaggio del cicloesene è stato eseguito rettificando la maggior parte del grezzo di reazione in una colonna a riempimento di Fenske dell'altezza di 90 cm, raccogliendo in una sola frazione tutto il liquido bollente a temperature inferiori a 110,5°. Su due campioni della frazione raccolta veniva eseguita la determinazione dei composti non saturi secondo il metodo di JOHNSON e CLARK (5).

Il dosaggio dei gruppi carbonilici è stato eseguito sciogliendo due campioni del grezzo di reazione in 50 cm³ di soluzione alcoolica N/2 di cloridrato di idrossilammina e

(*) Hanno collaborato all'esecuzione delle esperienze : R. ERCOLI, S. CASTELLANO, O. GNUGNOLI e F. H. BARBIERI.

dosando al blu di bromofenolo l'acidità liberata dopo alcune ore (in genere 16-24 ore) a temperatura ambiente.

Il dosaggio dell'aldeide sul grezzo di reazione è senza dubbio affetto da un piccolo errore dovuto alla presenza di carbonili del cobalto, ma tale errore è risultato trascurabile in base al dosaggio dei gruppi carbonilici eseguito prima e dopo la decobaltazione in due serie di prove in cui si è rinunciato al dosaggio della olefina residua (tabella 11).

TABELLA 11

Confronto dei dati analitici ottenuti nel dosaggio delle aldeidi nel grezzo di reazione e nel grezzo decobaltato.

Esp. No	Olefina	Aldeide nel grezzo di reaz. g	Aldeide dopo decobaltazione g
15	cicloesene	16,5	16,3
17	"	8,8	8,4
18	"	5,3	5,1
46	"	1,8	1,8
5	"	26,3	26,0
30	2-etil-1-esene	16,5	16,7
31	"	21,4	21,3
32	"	21,4	21,5
33	"	15,8	15,6

Abbiamo inoltre ammesso che il dosaggio dei gruppi carbonilici sul grezzo rappresentasse unicamente la quantità di aldeide ottenuta per idroformilazione, escludendo con ciò la presenza di rilevanti quantità di chetoni provenienti da due molecole di olefina, una di CO e una di H_2 . Poichè l'aldeide recuperabile rettificando il grezzo decobaltato con particolari cautele (vedi in seguito) rappresenta una percentuale molto elevata ($> 90\%$) del contenuto in gruppi carbonilici determinato sul grezzo di reazione, riteniamo che tale ammissione sia del tutto plausibile.

Idroformilazione del cicloesene a pressione costante.

Viene descritta dettagliatamente, a titolo di esempio, una delle numerose prove effettuate (esp. 21 di tab. 3).

In un autoclave oscillante della capacità di 450 cm³ si introducono g 0,3500 di dicobalto-ottacarbonile. Si aspira alla pompa l'aria contenuta nell'autoclave e vi si introduce ossido di carbonio alla pressione atmosferica. Si ripete la operazione e si introducono nell'autoclave per aspirazione g 100,0 di una soluzione toluenica di cicloesene (cicloesene 32,40%) contenuta in un recipiente sotto atmosfera di CO .

Si comprime nell'autoclave ossido di carbonio fino alla pressione di 8,4 ata a 22°C. Dopo 15 minuti di agitazione la pressione risulta di 7,9 ata a 21,5°C. L'autoclave in oscillazione viene riscaldata fino a 118°. La pressione risulta di 11,8 ata. Mantenendo l'autoclave in agitazione si introduce rapidamente idrogeno elettrolitico fino alla pressione di 65 ata: alla fine dell'operazione la temperatura risulta a 120,5°C. Mantenendo costantemente la temperatura a 120° ± 0,5 mediante un regolatore di tensione (Variac), si compensa la caduta di pressione, dovuta all'assorbimento di gas per effetto della reazione, introducendo nella autoclave, a brevi intervalli, la miscela standard di CO e H₂ equimolecolari in modo che nell'autoclave la pressione risulti costantemente compresa tra 64 e 65 ata. I dati numerici relativi all'esecuzione dell'esperienza descritta sono raccolti nella seguente tabella 12:

TABELLA 12

tempi	temperatura °C	pressione ata
—	22,0	8,4
15'	21,5	7,9
42'	107,0	11,2
45'	115,0	11,6
53'	118,0	11,8
55'	120,5	65 (+ H ₂)
60'	120,0	64-65 (+ CO + H ₂)
65'	119,5	64-65 „
75'	120,0	64-65 „
85'	119,5	64-65 „
95'	120,0	64-65 „
105'	119,5	64-65 „
115'	120,5	64-65 „
120'	120,0	64-65 „
123'	120,0	65
—	19,2	48,6

Dopo 68' si estrae l'autoclave dalla guaina riscaldante e la si raffredda rapidamente sotto una leggera pioggia di acqua. Dopo alcune ore si pone l'autoclave in oscillazione e dopo circa 20' si registra una pressione finale d'equilibrio di 48,6 ata a 19,2°. Analisi del gas residuo: CO₂ 0,2%; CO 14,7%.

Si allontana il gas ancora contenuto nell'autoclave e si raccolgono g 105,3 di liquido grezzo di colore bruno scuro. Si lava l'autoclave con toluolo che viene aggiunto al grezzo di reazione ottenendo una miscela del peso di g 158,8.

CONTENUTO IN ALDEIDI.

a) g 2,1105 del grezzo di reazione vengono disciolti in 50 cm³ di soluzione alcoolica di cloridrato di idrossilammina N/2, si riscalda a 70° per 15': dopo 2 ore si titola l'acidità al blu di bromofenolo, consumando cm³ 6,4 di NaOH N/2 - aldeidi espresse in esaidro-benzaldeide 17%.

b) g 2,0959 di grezzo di reazione vengono disciolti nelle stesse condizioni. Si titola l'acidità al blu di bromofenolo dopo 24 ore a temperatura ambiente, consumando cm³ 6,3 di NaOH N/2. Aldeidi espresse in esaidrobenzaldeide 16,8%.

Contenuto medio in aldeidi, espresse come aldeide esaidrobenzoica: 16,9% = g 26,85 = moli 0,240.

CONTENUTO IN CICLOESENE.

il grezzo rimanente (g 153; 96,5% del totale) viene rettificato in una colonna a riempimento di Fenske della altezza di 90 cm, raccogliendo in una sola frazione del peso di g 82,7 tutto il liquido che passa fino alla temperatura di 110,5°. Sulla frazione raccolta viene eseguito il dosaggio del cicloesene.

a) g 0,1772 della frazione a p. eb. ≤ 110,5°C analizzati per il contenuto in composti non saturi secondo il metodo di JOHNSON e CLARK consumano 0,82 cm³ di soluzione N/2 di KBr/KBrO₃ - Olefine espresse in cicloesene 13,2%.

b) g 0,1748 della stessa frazione analizzati come detto consumano cm³ 1,15 di soluzione N/2 di KBr/KBrO₃ - Olefine espresse in cicloesene 13,5%.

Contenuto medio in cicloesene 13,3% = g 11.

Cicloesene residuo g 11 × $\frac{158,5}{153}$ = g 11,4 = moli 0,139.

Idroformilazione del 2-etil-1-esene - Decobaltazione e ricupero delle aldeidi C₉.

Con le modalità già descritte si introducono in autoclave g 0,7 di dicobalto-ottacarbonile e g 94 di una soluzione toluenica di 2-etil-1-esene. Si riscalda per 68 minuti a 120° sotto 15,5 at di CO e 109 at di H₂. Si ottengono, dopo lavaggio con toluolo, g 142 di grezzo di reazione.

CONTENUTO IN ALDEIDI.

a) g 4,1214 analizzati come già descritto consumano cm³ 11,6 di NaOH N/2.

b) g 2,8766 consumano cm³ 8,10 di NaOH N/2 - Contenuto in aldeidi espresse in aldeidi C₉ 20% = g 28,4 = moli 0,200.

Nel grezzo residuo (g 135) viene introdotta una soluzione di 2 cm³ di trietanolamina in 10 cm³ di alcool metilico. Dopo breve agitazione si manifesta una lenta evoluzione di gas. Dopo alcune ore il liquido appare trasparente e poco colorato, mentre si osserva al fondo del recipiente un piccolo strato (circa 2 cm³) di liquido viscoso intensamente colorato in rosso violetto. Si decanta lo strato superiore in un imbuto separatore, si estrae lo strato inferiore con toluolo, che viene riunito al liquido decantato. Si lava a fondo 4 volte con 25 cm³ di acqua. Il grezzo decobaltato, dopo essiccamento su MgSO₄, risulta trasparente e incolore. Si filtra, si lava il solfato di magnesio con toluolo e infine si rettifica rapidamente il liquido a pressione ridotta separando le seguenti frazioni:

N°	temp. eb.	pressione	peso
I)	48°-50°	95 mm	g 111
II)	80°-105° (*)	28 „	„ 27
	residuo		„ 5

(*) La massima parte della frazione passa tra 86° e 93°.

Frazione II: contenuto in aldeidi - g 0,5330: analizzati come descritto consumano cm³ 6,9 di NaOH N/2 - Aldeidi C₉ 92% = g 24,8.

L'aldeide recuperabile per trattamento di tutto il grezzo di reazione risulta perciò di g 26,1 e rappresenta il 92% di quella dosata sul grezzo.

Ricupero dell'esaidrobenzaldeide.

Nell'esperienza n. 5 della tabella 2 si sono ottenuti g 158,6 di liquido grezzo che, analizzato come detto, presentava un contenuto in aldeide esaidrobenzoica del 16,4% (g 26,0). Seguendo lo stesso metodo descritto sopra, sono stati decobaltizzati g 151,6 di grezzo. Per rettifica a pressione ridotta si è ottenuta una frazione a p. eb. 50°-90° a 20 mm Hg del peso di g 31,0.

Contenuto in aldeide esaidrobenzoica: g 0,9508 consumano cm³ 12,85 di NaOH N/2 - Aldeide esaidrobenzoica 75,6% = g 23,4. L'aldeide recuperata rappresenta cioè il 94,2% di quella dosata sul grezzo.

Riproducibilità delle esperienze.

Dai dati raccolti nella tabella 13 si può concludere che le esperienze sono riproducibili entro limiti soddisfacenti se si segue la tecnica sperimentale descritta.

Nel corso delle esperienze iniziali (4) abbiamo però osservato che se il riscaldamento dei reattivi in autoclave alla temperatura di reazione viene eseguito sotto atmosfera di idrogeno con introduzione di CO a caldo, la riproducibilità è minore essendo la reazione più lenta nella fase iniziale. E' altresì essenziale l'impiego di soluzioni olefiniche esenti da perossidi.

Decomposizione termica del dicobalto-ottacarbonile in soluzione.

a) Stabilità del tricarbonile di cobalto in soluzione.

In un recipiente di vetro della capacità di circa 12 cm^3 saldato su un piccolo refrigerante a ricadere, si introducono per mezzo di un tubicino laterale g 0,510 di dicobalto-ottacarbonile e cm^3 6,5 di una soluzione di cicloesene in toluolo (C_6H_{10} 33%) mantenendo nell'interno una corrente di CO . Si salda alla fiamma il tubo laterale, si collega il refrigerante con una buretta gasvolumetrica mantenuta a $25^\circ (\pm 0,5)$ e si immerge il recipiente in un bagno d'acqua mantenuto a $80^\circ (\pm 1)$. L'andamento della reazione (fig. 7) viene seguito misurando frequentemente il volume del gas sviluppato. Dopo 94 minuti l'evoluzione di gas è completamente cessata. Complessivamente risultano sviluppati 68,3 n. cm^3 di gas (teorico cm^3 67).

Nel raffreddamento si separa dalla soluzione un abbondante precipitato nero costituito da cristalli in forma di cubi (tricarbonile di cobalto).

b) Preparazione del tricarbonile di cobalto.

In un recipiente cilindrico della capacità di circa 150 cm^3 munito di un tubo laterale ed equipaggiato di un filtro a setto poroso sollevabile, si introducono g 80 di toluolo e g 6,5 di dicobalto-ottacarbonile. Si agita brevemente, si immerge l'apparecchio in un bagno di acqua mantenuto a circa 90° . Si manifesta un rapido sviluppo di gas che cessa quasi interamente dopo 40 minuti. A un'ora dall'inizio si abbassa il filtro a setto poroso sul fondo del recipiente e si filtra a caldo sottoponendo la soluzione ad una piccola sovrappressione di CO dal tubo laterale. Si raccoglie il filtrato in atmosfera di CO e si lascia raffreddare. Si ottengono per filtrazione in atmosfera inerte g 4 di cristalli neri splendidi in forma di prismi allungati.

TABELLA 13

Cinetica dell'idroformilazione - Riproducibilità delle esperienze a pressione costante.
 Soluzione di C_6H_{10} in toluolo g 100 · t = 110 °C (± 1 °C) · [Co(CO)₄]₂ g 1,4 - Durata 68'.

Esp. No	P_{H_2} ata	P_{CO} ata	C_6H_{10} impiegato moli	$C_6H_{11}CHO$ ottenuta moli	C_6H_{10} recuperato moli	$\frac{C_6H_{11}CHO}{C_6H_{10} \text{ imp.}}$
47	55,5	10,5	0,4149	0,2348	n.d.	0,566
41	54,5	10,5	0,4040	0,2320	0,1202	0,574
5	55,0	11,0	0,4149	0,2321	n.d.	0,560
48	53,0	51,5	0,3942	0,0730	0,3041	0,185
8	54,0	54,0	0,4160	0,0751	0,2945	0,181

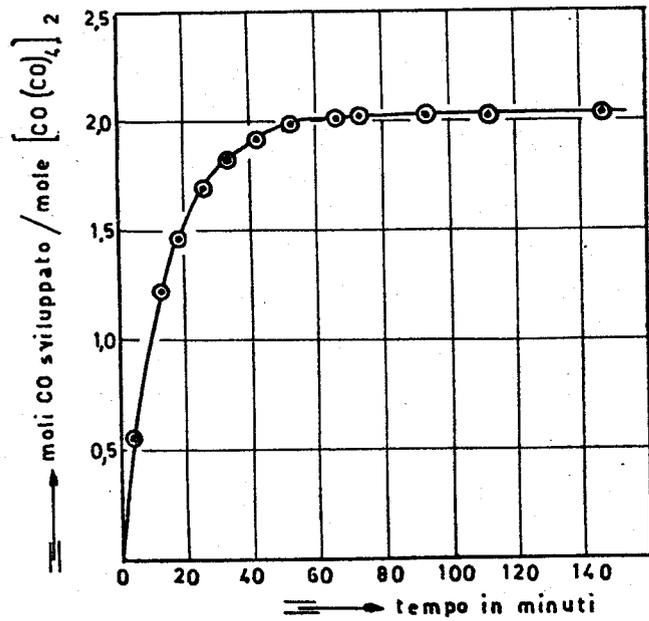


Fig. 7 - Decomposizione termica a 80 °C del dicobalto-octacarbonyl in soluzione [Co(CO)₄]₂ = 0,229 moli/l.

Per raffreddamento della soluzione a -60° si recuperano circa 0,7 g di cristalli neri aghiformi. La solubilità del tricarbonile di cobalto a 90° risulta pertanto maggiore del 5 per cento.

ANALISI:

a) g 0,1398 dei cristalli ottenuti per cristallizzazione a temperatura ambiente, trattati con 10 cm³ di soluzione di toluolo e piridina e 10 cm³ di soluzione acquosa di I₂ e KI, secondo il metodo descritto da H. W. STERNBERG, I. WENDER, M. ORCHIN (6), sviluppano 67,2 n.cm³ di gas. CO teorico per [Co (CO)₃]_n cm³ 66,8.

b) g 0,2709 del prodotto, dopo lenta ossidazione all'aria, vengono disciolti in acido nitrico diluito. Si determina il cobalto elettroliticamente.

Co trovato	41,6 %
Co teorico per [Co (CO) ₃] _n	41,25%

Equilibrio fra dicobalto-ottacarbonile e tricarbonile di cobalto in soluzione.

In un recipiente cilindrico resistente alla pressione, collegato a un manometro di precisione mediante capillare (capacità totale cm³ 105) si introducono g 6,05 di dicobalto-ottacarbonile, e si allontana l'aria fino alla pressione di 0,7 mm Hg. Si introducono per aspirazione cm³ 82,7 ($t = 25^\circ\text{C}$) di soluzione di cicloesene in toluolo (C₆H₁₀ = 33%) agitando saltuariamente il recipiente. Si immerge completamente il recipiente in un bagno mantenuto a 110° e si registrano le pressioni in funzione del tempo:

L'analisi dei gas alla fine della reazione rivela un contenuto in CO₂ dello 0,8%. Si ripete l'esperienza in condizioni identiche impiegando g 4,02 di dicobalto-ottacarbonile, le pressioni d'equilibrio risultano rispettivamente di 12,4 ata a 110° e di 14,7 ata a 120° .

La quantità di ossido di carbonio sviluppata in ciascuna delle prove descritte è stata dedotta da un'esperienza identica in assenza di ottacarbonile di cobalto, introducendo CO nell'autoclave. Si è così constatato che introducendo 321 n.cm³ di CO nell'autoclave si registrano, nelle condizioni sperimentali descritte, valori di 13,5 ata a 110° e di 14,2 ata a 120° . La tensione di vapore nella miscela è risultata, in base al calcolo, di 1,4 e 1,8 ata rispettivamente. Il volume della soluzione a 110° è stato valutato di 90 cm³.

tempi	temperature °C	pressione ata
—	109,8	—
4'	108,2	2
6'	109,0	4
7'50"	110	6
9'45"	110	8
12'40"	110	10
17'05"	110	12
28'	110	14
35'	110	14,5
51'	110	15
73'	110	15,2
123'	110	15,2
148'	120	17,4
158'	120	18,0
173'	120	18,0
203'	120	18,0

Conclusione.

Sebbene la reazione di ossosintesi sia stata largamente studiata negli ultimi quindici anni, il meccanismo della reazione è tuttora poco conosciuto.

Il presente lavoro ha permesso di mettere in luce alcune importanti caratteristiche della reazione 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 pressione di CO determinata, 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 ulteriore 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 e a quella dell'os-

sido di carbonio, l'idroformilazione 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. Per alte pressioni parziali di CO la reazione appare approssimativamente di ordine 1 rispetto alla concentrazione del cobalto, mentre per pressioni di CO decrescenti da 50 a 10 at l'ordine apparente decresce sino a valori di circa $\frac{1}{2}$.

L'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.

E' stata quindi 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 proporzionale alla concentrazione dell'olefina e del cobalto presente come carbonile superiore (idrocarbonile o ottacarbonile di cobalto) e inversamente proporzionale alla pressione dell'ossido di carbonio. Un primo tentativo di controllare matematicamente l'attendibilità dell'ipotesi formulata sulla base dei risultati sperimentali, dimostra che essa giustifica una buona parte dei fenomeni osservati.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico - Centro studi di Chimica industriale del C.N.R. - Milano, 4 dicembre 1954.

G. NATTA, R. ERCOLI, S. CASTELLANO

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, R. ERCOLI, *La Chimica e l'Industria* 34, 503 (1952).
- (2) I. WENDER, H. GREENFIELD, H. W. STERNBERG, Joint Symposium on mechanisms of homogeneous and heterogeneous hydrocarbons reactions. Div. of petroleum chemistry - A.C.S. Kansas City Meeting, 29 marzo - 1 aprile 1954.
- (3) Domanda di brevetto italiano n. 23.151 depositata il 10 aprile 1954. MONTECATINI S.p.A. (G. NATTA, R. ERCOLI, S. CASTELLANO).
- (4) G. NATTA, R. ERCOLI, S. CASTELLANO, F. H. BARBIERI, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 4049 (1954).
- (5) H. L. JOHNSON, R. A. CLARK, *Anal. Chem.* 19, 869 (1947).
- (6) H. W. STERNBERG, I. WENDER, M. ORCHIN, *Anal. Chem.* 24, 174 (1952).

G. NATTA - R. ERCOLI - S. CASTELLANO: Cinétique de l'oxosynthèse. Note II.

Dans un article précédent nous avons examiné la cinétique de la réaction d'oxosynthèse dans les conditions les plus généralement employées dans la pratique (hautes pressions d'oxyde de carbone et d'hydrogène en rapport équimoléculaire).

En vue de l'importance industrielle atteinte dans ces dernières années par la réaction d'oxosynthèse (hydroformylation), nous en avons continué l'étude cinétique dans l'espoir d'améliorer la connaissance du mécanisme de réaction et de mieux préciser les conditions d'exécution les plus favorables. Avec ce but nous avons maintenant étudié les effets de la pression partielle d'hydrogène et d'oxyde de carbone sur la cinétique de la réaction et nous sommes ainsi parvenus à des résultats tout à fait imprévus.

Par une série d'expériences d'hydroformylation réalisées sous une pression partielle de H_2 et constante de CO , avec des quantités catalytiques des carbonyles du cobalt, nous avons établi que la réaction est environ du premier ordre par rapport à la pression d'hydrogène entre 25 et 110 at. Nous avons aussi établi que, à pression de H_2 constante, la réaction procède avec un maximum de vitesse sous une pression de CO bien définie, comprise entre 8 et 12 atmosphères aux températures de $110^\circ C \rightarrow 120^\circ C$. La réaction résulte du premier ordre par rapport à la concentration de l'oléfine, tandis que l'ordre apparent de la réaction par rapport à la concentration du cobalt résulte variable selon la pression de CO adoptée.

Pour l'interprétation des résultats cinétiques obtenus, nous avons essayé d'examiner l'équilibre entre le dicobalt octacarbonyle, l'oxyde de carbone et le tricarbonyle de cobalt dans les conditions de température et de pression de l'hydroformylation. Nous avons aussi préparé le tricarbonyle de cobalt suivant une méthode rapide dont la description est donnée. Enfin nous proposons un mécanisme de réaction qui peut justifier une partie des complexes phénomènes observés.

Au point de vue pratique, cette recherche prouve qu'en employant un rapport $\frac{P_{H_2}}{P_{CO}}$ élevé on peut réaliser l'hydroformylation catalytique sous des pressions totales relativement faibles (40-60 at) avec une vitesse de réaction bien plus élevée que celle qu'on peut atteindre aux hautes pressions de H_2 et de CO en mélange équimoléculaire.

G. NATTA - R. ERCOLI - S. CASTELLANO: Kinetics of Oxosynthesis: II.

The oxosynthesis reaction (hydroformylation) has achieved during the last few years a noticeable importance. The kinetic study, part of which has been previously published in this Review, has been continued, with two aims: to broaden our knowledge on the reaction mechanism, and to define the optimum operating conditions. The kinetic behaviour of the reaction has been investigated, as a function of partial pressures of hydrogen and carbon monoxide, obtaining some completely unexpected results.

Through some series of hydroformylation runs, under constant partial pressures of hydrogen and carbon monoxide, in the presence of catalytic amounts of cobalt carbonyls, the reaction is of the first order, with respect to hydrogen pressure, between 25 and 110 atm. At constant hydrogen pressure, the reaction rate reaches at 8 to 12 atm carbon monoxide pressure, at $110-120^\circ C$.

The reaction is of the first order with respect to olefin concentration, while the apparent order of the reaction, with respect to the concentration of cobalt, results variable with the partial pressure of carbon monoxide.

In order to interpret the kinetic results obtained, the equilibrium between dicobalt-octacarbonyl, cobalt-trycarbonyl, and carbon monoxide, has been examined, in conditions of temperature and pressure similar to those of the hydroformylation experiments. In this connection cobalt-trycarbonyl has been prepared through a rapid method, here reported.

A reaction mechanism is proposed which accounts for some of the complex kinetic phenomena observed.

From a practical standpoint the present investigation shows that, with a high $\frac{P_{H_2}}{P_{CO}}$ ratio, the catalytic hydroformylation can be carried out under relatively low pressures (40-60 atm). Reaction rates obtained by this way are much higher than those reached under elevated pressures, with equimolecular quantities of carbon monoxide and hydrogen.

G. NATTA - R. ERCOLI - S. CASTELLANO: Kinetik der Oxosynthese - II. Mitteilung.

Angesichts der grossen industriellen Bedeutung die die Oxosynthese (Hydroformylierung) in den letzten Jahren angenommen hat, haben wir es angezeigt erachtet die Untersuchung der Kinetik dieser Reaktion fortzusetzen, über die wir schon in einer früheren in dieser Zeitschrift veröffentlichten Mitteilung berichtet hatten, und zwar um die Kenntnis des Reaktionsmechanismus zu vertiefen und um besser die günstigen Bedingungen für den Reaktionsablauf zu erkennen. Zu diesem Zweck ist der kinetische Verlauf der Reaktion in Abhängigkeit von den Partialdrücken des Wasserstoffs und des Kohlenoxyds untersucht worden, wobei man einige ganz unerwartete Ergebnisse erhalten hat.

Mittels einiger Serienversuche von Hydroformylierungen bei konstanten CO - und H_2 -Teildrücken, in Anwesenheit von katalytischen Mengen von Kobalt-Carbonyl, ist festgestellt worden dass die Reaktion in Bezug auf den Wasserstoffdruck, bei H_2 -Drücken zwischen 25 und 110 ata, erster Ordnung erscheint, und dass bei konstantem Wasserstoffdruck die Reaktion die Höchstgeschwindigkeit bei einer bestimmten Kohlenoxydkonzentration zwischen 8 und 12 ata bei 110-120°C aufweist. Die Reaktion erweist sich erster Ordnung hinsichtlich der Konzentration des Olefins, während die anscheinende Ordnung der Reaktion hinsichtlich der Konzentration des gelösten Kobalts sich je nach dem Teildruck des CO veränderlich erweist.

Zur Deutung der erhaltenen kinetischen Daten wurde auch das Gleichgewicht Dikobaltoctacarbonyl/Kobaltricarbonyl unter den gleichen Temperatur- und Druckbedingungen wie in der Hydroformylierung untersucht, und zu diesem Zwecke wurde ein Kobaltricarbonyl nach einem Schnellverfahren bereitet, dessen Einzelheiten beschrieben werden.

Es wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der den beobachteten komplexen kinetischen Erscheinungen Rechnung trägt.

Vom praktischen Standpunkte aus beurteilt beweist die beschriebene Untersuchung dass mit einem hohen Verhältnis

$$\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

die katalytische Oxosynthese bei verhältnismässig niedrigeren Drücken (40-60 at) durchgeführt werden kann, wobei

$$\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2}}$$

weitaus höhere Reaktionsgeschwindigkeiten erhalten werden als mit hohen CO - und H_2 -Drücken in einem molekular-äquivalentem Gemisch.