

Reazioni tra acetilene, ossido di carbonio ed acqua,
catalizzate da carbonili di cobalto

Nota I

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 48 - NOVEMBRE 1966 - pag. 1157

Reazioni tra acetilene, ossido di carbonio ed acqua, catalizzate da carbonili di cobalto

Nota I (*)

Sono state studiate le reazioni tra acetilene, ossido di carbonio ed acqua, a pressioni e temperature elevate, sotto l'azione catalitica di carbonili di cobalto.

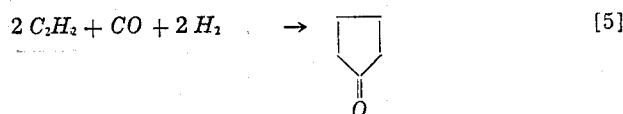
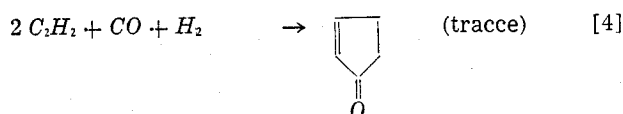
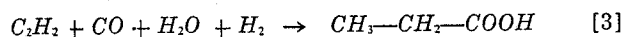
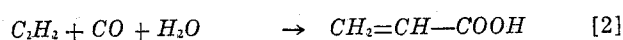
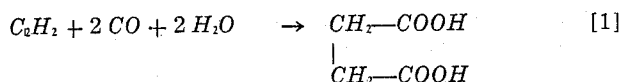
Si è trovato che la conversione totale dell'acetilene raggiunge un valore massimo in funzione della pressione, mentre la selettività del processo è indipendente dalla pressione totale, ed è invece funzione dei rapporti molari iniziali C_2H_2/CO , C_2H_2/H_2O e $Co_2(CO)_8/H_2O$.

L'influenza della pressione totale sul processo in esame viene giustificata attraverso la formazione dell'idrocobalto-tetracarbonile $HCo(CO)_4$, per reazione tra dicobalto-ottacarbonile $Co_2(CO)_8$ ed acqua.

Premessa.

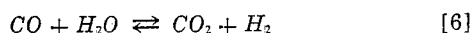
Le reazioni tra idrocarburi acetilenici, ossido di carbonio e composti contenenti idrogeno attivo, sotto l'azione catalitica di carbonili di cobalto, possono condurre, come è noto, alla sintesi di acidi organici o loro derivati (1, 2).

In particolare (2), facendo reagire acetilene con ossido di carbonio ed acqua, impiegando solventi capaci di costituire fase omogenea con i diversi componenti il sistema ed operando a pressioni e temperature elevate, si realizzano contemporaneamente le seguenti sintesi, catalizzate da carbonili di cobalto:



La sintesi [1] può costituire la reazione principale, con rese in acido succinico molto elevate.

Nel corso del processo citato, si verifica anche una sensibile produzione di CO_2 , imputabile alla reazione di conversione [6]:



reazione che però non è giustificata dalla quasi totale assenza di idrogeno nei gas, al termine del processo.

Nel presente lavoro vengono riportati i risultati di uno studio effettuato sulla reattività dell'acetilene, quando esso venga sottoposto alle condizioni operative sopra menzionate.

(*) Lavoro eseguito con il contributo della «Lonza S.A.» di Basilea.

Risultati ottenuti.

Evidenze sperimentali quali l'azione negativa di basi o di soluzioni tampone basiche sulla cinetica del processo, hanno indicato che nelle reazioni in esame, devono essere coinvolti, quali catalizzatori, idrocarbonili di cobalto; è lecito pensare che l'idro-tetracarbonile di cobalto $HCo(CO)_4$, sia la specie catalitica libera dalla quale, eventualmente, possono derivare ulteriori idrocarbonili di cobalto effettivamente attivi.

Le reazioni tra acetilene, ossido di carbonio ed acqua sono state realizzate impiegando acetone come solvente; quale catalizzatore è stato introdotto il dicobalto-ottacarbonile $Co_2(CO)_8$ preformato e la sua concentrazione, in soluzione, è stata in media il 3% (g/cm³).

La miscela acetone-acqua usata nelle diverse esperienze, aveva una concentrazione iniziale in acqua di circa il 25% (vol/vol), tranne che per le prove elencate nella tabella 2, nelle quali è stato variato il volume di acqua presente, mantenendo costante il volume totale della miscela.

E' stata esaminata l'influenza sul processo delle seguenti variabili: temperatura, pressione totale, concentrazione iniziale di acetilene, concentrazione iniziale di ossido di carbonio, concentrazione iniziale di acqua.

I dati ottenuti sono riportati nelle tabelle 1, 2, 3, 4 e 5 e nelle figure 1, 2, 3 e 4.

Dai dati riportati nella tabella 1 e dalla fig. 1, risulta la dipendenza della conversione globale dell'acetilene dalla pressione totale, a temperatura costante e per un rapporto molare iniziale $Co_2(CO)_8/H_2O$ compreso nell'intervallo $0,00325 \div 0,00731$. Si noti che la conversione globale dell'acetilene è favorita da incrementi di pressione totale sino ad un valore di circa 200 atm, mentre risulta al contrario sfavorita da incrementi di pressione totale per valori superiori alle 300 atm sino all'arresto quasi totale del processo per valori di pressione totale superiori alle 600 atm.

La selettività del processo in funzione del rapporto molare iniziale C_2H_2/CO , a temperatura costante

e per rapporti molari iniziali C_2H_2/H_2O e $Co_2(CO)_8/H_2O$ compresi rispettivamente negli intervalli $0,0440 \div 0,1882$ e $0,00325 \div 0,00731$, è messa in evidenza nella fig. 2, con i dati riportati nella tabella 1. Risulta in tal modo che la selettività del processo è indipendente dalla pressione totale e che incrementi del rapporto molare iniziale C_2H_2/CO influenzano la selettività stessa verso gli acidi monocarbossilici e, specialmente, verso il ciclopentanone. Tuttavia nell'intervallo di valori del rapporto molare iniziale $Co_2(CO)_8/H_2O$ sopra menzionati, la conversione dell'acetilene ad acido acrilico è relativamente poco influenzata dal rapporto molare iniziale C_2H_2/CO : infatti, l'esame degli acidi monocarbossilici ottenuti nel corso di tali esperienze (ad es. prova n. 1 della tabella 3) ha indicato che, in media, l'acido acrilico presente con l'acido propionico non supera il $20 \div 24\%$ in moli rispetto alla miscela.

Risulta in particolare dalla fig. 2 che la conversione dell'acetilene ad acido succinico è maggiore dell'80% per valori del rapporto molare iniziale C_2H_2/CO inferiori a 0,1.

La selettività del processo in funzione del rapporto molare iniziale C_2H_2/H_2O , a temperatura costante e per valori del rapporto molare iniziale C_2H_2/CO compresi nell'intervallo $0,0205 \div 0,1600$, è messa in evidenza nella fig. 3, con i dati riportati nella tabella 2.

Si rileva un intervallo ottimale di selettività per la conversione dell'acetilene ad acido succinico e precisamente tale conversione risulta superiore all'80% per valori del rapporto molare iniziale C_2H_2/H_2O compresi nell'intervallo $0,025 \div 0,15$.

Per valori del rapporto C_2H_2/H_2O superiori a 0,3 intervengono nel processo anche reazioni anomale tra acetilene ed ossido di carbonio, con formazione di composti organici non saturi a carattere dilattonico (^{3,4}); per valori del rapporto C_2H_2/H_2O molto piccoli, inferiori a 0,01, la selettività del processo è indirizzata verso la formazione dell'acido acrilico, come risulta particolarmente evidenziato dai dati riportati nella tabella 3.

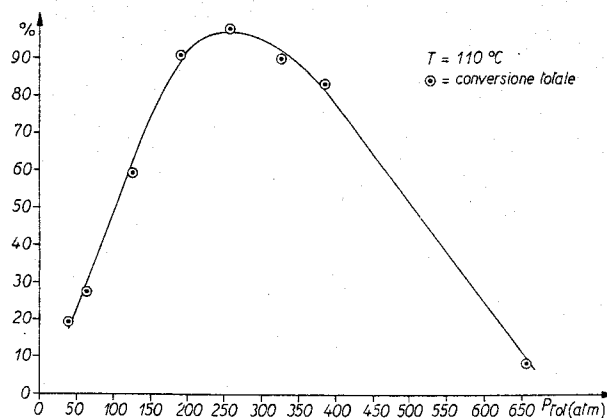


Fig. 1 - Conversione totale, a $T 110^\circ C$, in funzione della pressione totale.

Per stabilire una correlazione più rigorosa è risultato utile considerare il rapporto molare iniziale C_2H_2/H_2O come prodotto dei due rapporti molari parziali $C_2H_2/Co_2(CO)_8$ e $Co_2(CO)_8/H_2O$; infatti, come è evidenziato dai dati riportati nella tabella 3, l'acido acrilico può essere oltre l'80% in moli rispetto alla miscela di acidi monocarbossilici quando i rapporti molari iniziali $Co_2(CO)_8/H_2O$ e C_2H_2/H_2O sono entrambi molto piccoli.

Questo risultato è in accordo con i dati riportati nella letteratura (⁵) relativamente alla sintesi dell'acrilato di metile per reazione tra acetilene, ossido di carbonio e metanolo, sotto l'azione catalitica di carbonili di cobalto: in questo caso le conversioni ad acrilato di metile possono anche raggiungere il 91,5% per un valore del rapporto molare iniziale $C_2H_2/CH_3OH = 0,0084$ e contemporaneamente per un valore del rapporto molare iniziale $Co_2(CO)_8/CH_3OH = 0,000167$.

La dipendenza della conversione globale dell'acetilene e la selettività del processo in funzione della temperatura, a pressione costante e per rapporti

TABELLA 1

Conversione totale e selettività del processo a $110^\circ C$, in funzione della P_{tot} e del rapporto molare iniziale C_2H_2/CO .

Prova N.	C_2H_2 caricato (moli)	P_{tot} (atm)	T ($^\circ C$)	C_2H_2/CO (moli)	C_2H_2/H_2O (moli)	$C_2H_2/Co_2(CO)_8$ (moli)	$Co_2(CO)_8/H_2O$ (moli)	Prodotti			C_2H_2 reagito		η % risp. C_2H_2 reagito		
								ac. succinico (moli)	acidi monocarboss. (moli)	ciclopentanone (moli)	(%)	(moli)	acido succinico	acidi monocarboss.	ciclo-pentanone
1	0,6510	261	110	0,0638	0,1302	22,25	0,00585	0,5400	0,0241	0,0373	98,0	0,6387	84,5	3,8	11,7
2	0,4500	261	110	0,0605	0,0450	7,69	0,00585	0,3680	0,0253	0,0236	98,0	0,4405	83,6	5,7	10,7
3	0,2200	261	110	0,0205	0,0440	7,52	0,00585	0,1830	0,0112	0,0104	97,9	0,2150	85,1	5,2	9,7
4	1,1760	261	110	0,1530	0,1462	20,00	0,00731	0,8360	0,0800	0,1145	98,0	1,1450	73,0	7,0	20,0
5	0,8510	261	110	0,1104	0,0945	29,10	0,00325	0,6680	0,0334	0,0668	98,1	0,8350	80,0	4,0	16,0
6	0,4300	261	110	0,0400	0,0478	14,70	0,00325	0,3580	0,0282	0,0191	98,6	0,4244	84,5	4,5	9,0
7	0,7880	261	110	0,0610	0,0876	26,60	0,00325	0,6610	0,0193	0,0461	98,0	0,7725	85,6	2,5	11,9
8	0,8250	392	110	0,0536	0,1650	28,20	0,00585	0,5600	0,0361	0,0468	83,5	0,6897	81,2	5,2	13,6
9	0,7530	327	110	0,0587	0,1882	25,70	0,00731	0,5500	0,0365	0,0455	90,0	0,6775	81,2	5,4	13,4
10	0,8490	196	110	0,0940	0,1700	29,00	0,00585	0,5670	0,0237	0,0482	91,1	0,6871	82,5	3,5	14,0
11	0,7280	131	110	0,1430	0,1820	24,90	0,00731	0,3165	0,0236	0,0443	59,0	0,4287	73,3	5,5	20,7
12	0,7540	65	110	0,2930	0,1885	25,75	0,00731	0,1122	0,0170	0,0372	27,0	0,2036	55,1	8,3	36,6
13	0,7250	40	110	0,4690	0,1812	24,80	0,00731	0,0377	0,0294	0,0360	19,2	0,1391	27,1	21,1	51,8
14	0,7420	660	110	0,0286	0,1855	25,25	0,00731	non dos.	non dos.	—	7,6	0,0283	—	—	—

TABELLA 2

Selettività del processo a 110 °C e P_{tot} 261 atm, in funzione del rapporto molare iniziale C_2H_2/H_2O .

Prova N.	C_2H_2 caricato (moli)	P_{tot} (atm)	T (°C)	C_2H_2/CO (moli)	C_2H_2/H_2O (moli)	$C_2H_2/CO_2(CO)_2$ (moli)	$CO_2(CO)_2/H_2O$ (moli)	Prodotti			C_2H_2 reagito		η % risp. C_2H_2 reagito		
								ac. succinico (moli)	acidi monocarboss. (moli)	ciclo-pentanone (moli)	(%)	(moli)	ac. succinico	acidi monocarboss.	ciclo-pentanone
1 (*)	0,9580	261	110	0,1005	0,4790	32,75	0,0146	0,4125	0,1084	0,0395	> 99,0	0,9580 (*)	43,1	11,3	8,2
2 (*)	1,2150	»	»	0,1250	1,2150	41,60	0,0292	0,4130	0,1480	0,0929	> 99,0	1,2150 (*)	34,0	12,2	15,3
3 (*)	1,1100	»	»	0,1170	1,5200	37,95	0,0585	0,3270	0,0848	0,0577	> 99,0	1,1100 (*)	29,5	7,6	10,4
4	0,8600	»	»	0,1310	0,2150	29,40	0,00731	0,6440	0,0336	0,0817	98,0	0,8410	76,6	4,0	19,4
5	0,9030	»	»	0,1610	0,2005	30,90	0,00650	0,6300	0,0540	0,1010	98,1	0,8860	71,1	6,1	22,8
6 (*)	0,9270	»	»	0,0930	0,3090	31,70	0,00975	0,5840	0,0798	0,0472	> 99,0	0,9270 (*)	61,0	8,7	10,2
7	0,7880	»	»	0,0610	0,0876	26,90	0,00325	0,6610	0,0193	0,0461	98,0	0,7725	85,6	2,5	11,9
8	0,6510	»	»	0,0638	0,1302	22,25	0,00585	0,5400	0,0241	0,0373	98,0	0,6387	84,5	3,8	11,7
9	0,2200	»	»	0,0205	0,0456	7,52	0,00585	0,1830	0,0112	0,0104	97,9	0,2150	85,1	5,2	9,7

(*) Nel corso di queste prove si è verificata una ulteriore reazione tra acetilene e CO con produzione di ottatrien-diolidi (3, 4) e la conversione del C_2H_2 è stata totale.

molari iniziali C_2H_2/CO e C_2H_2/H_2O compresi entro gli intervalli ottimali precedentemente indicati, è messa in evidenza nella fig. 4, con i dati riportati nella tabella 4. Risulta che la conversione globale dell'acetilene è superiore al 90% per temperature superiori ai 90 °C e che la conversione dell'acetilene ad acido succinico è superiore all'80% per temperature superiori agli 80 °C; la selettività del processo non risulta invece particolarmente influenzata per temperature superiori ai 100 °C.

Al fine di ottenere utili indicazioni sui meccanismi catalitici coinvolti nel processo in esame, sono

Discussione dei risultati.

La formazione, nel corso del processo, di anidride carbonica con assenza quasi totale di idrogeno, come pure l'influenza positiva degli incrementi di pressione totale (prevalentemente ossido di carbonio) sulla cinetica globale del processo, entro certi valori limite di pressione, possono essere giustificate dal fatto che, nel sistema in esame, il catalizzatore libero sia l'idrocobalto-tetracarbonile $HCo(CO)_4$ e che quest'ultimo si formi dal dicobalto-ottacarbonile $Co_2(CO)_8$ inizialmente introdotto, per reazione con acqua.

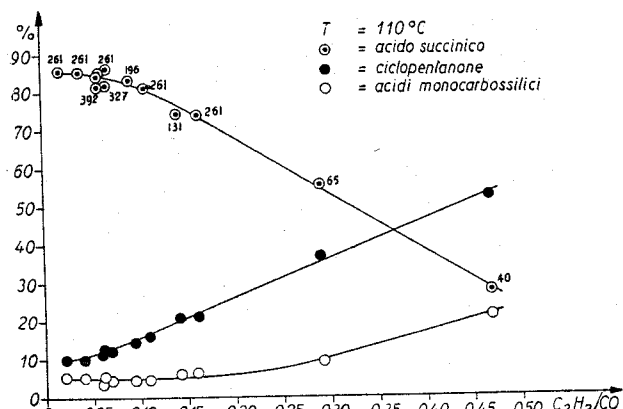


Fig. 2 - Selettività del processo in funzione del rapporto molare iniziale C_2H_2/CO , a T 110 °C e per valori diversi della P_{tot} .

state effettuate anche alcune prove impiegando miscele di CO/H_2 al posto del solo ossido di carbonio. I dati di una esperienza tipica sono riportati nella tabella 5: si può notare dal confronto con una prova comparabile (*) effettuata con solo ossido di carbonio, come risulti depressa la conversione dell'acetilene ad acido succinico mentre invece vengono esaltate le conversioni dell'acetilene ad acidi monocarbossilici e, specialmente, a ciclo-pentanone.

(*) Prova n. 1, tabella 1.

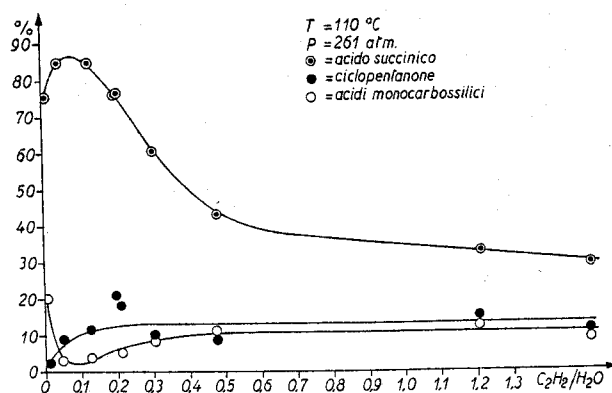
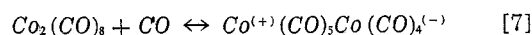


Fig. 3 - Selettività del processo, a T 110 °C e P_{tot} 261 atm, in funzione del rapporto molare iniziale C_2H_2/H_2O .

E' noto (6) che l' $HCo(CO)_4$ può essere preparato da sali di cobalto per azione dell'ossido di carbonio ad elevata pressione e dell'acqua, presente anche in piccola quantità, con contemporanea produzione di anidride carbonica.

E' anche noto (7) che il $Co_2(CO)_8$ può assorbire sino ad una mole di ossido di carbonio per mole di $Co_2(CO)_8$ per azione della temperatura e della pressione, con formazione di un probabile composto cobalto-carbonile ionico, secondo lo schema seguente:



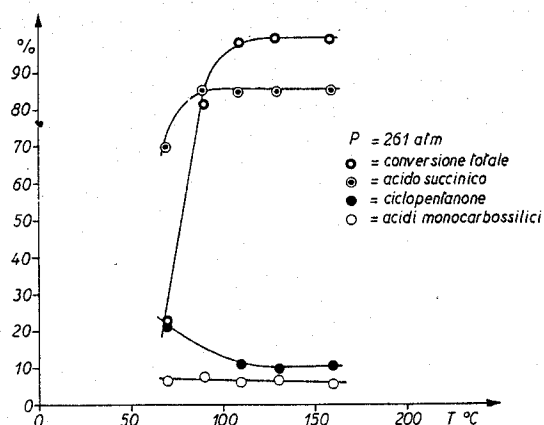
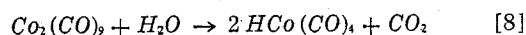


Fig. 4 - Conversione totale e selettiva del processo a P_{tot} 261 atm, in funzione della temperatura.

Questa reazione di equilibrio, a 393 atm di pressione di ossido di carbonio, è completamente spostata verso destra a 185°C, quindi a temperatura costante è certamente favorita da incrementi di pressione.

Pertanto è ragionevole supporre che la formazione dell' $HCO(CO)_2$, a partire da $CO_2(CO)_2$, ossido di carbonio ed acqua, coinvolga l'intermedio ionico sopra citato, secondo lo schema seguente:



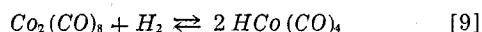
In tale modo le due reazioni [7] e [8] risultano realizzare stechiometricamente, rispetto al $CO_2(CO)_2$ presente, la reazione di conversione [6] dell'ossido di carbonio con acqua, senza sviluppo di idrogeno.

Tuttavia la quantità di anidride carbonica prodotta nel corso del processo in esame è sempre notevolmente superiore alla valutazione ricavabile, dalla stechiometria delle reazioni [7] ed [8], in base al $CO_2(CO)_2$ inizialmente introdotto come catalizzatore.

Si deve quindi pensare che i meccanismi catalitici di formazione di alcuni prodotti saturi di reazione, quali ad es. il ciclo-pentanone e l'acido propionico, comportino passaggi catalitici di idrogenolisi realizzati dall' $HCO(CO)_2$, presumibilmente sugli intermedi metallorganici corrispondenti, con riformazione di $CO_2(CO)_2$ il quale a sua volta ripristina l' $HCO(CO)_2$, secondo le reazioni già citate [7] ed [8], sviluppando contemporaneamente anidride carbonica.

Questa ipotesi è avvalorata da due evidenze sperimentali: l'influenza di una pressione parziale di idrogeno nella selettività del processo ed il bilancio tra l'anidride carbonica prodotta in condizioni di regime e l'acido propionico ed il ciclo-pentanone prodotti nello stesso tempo.

Nel primo caso la possibilità di avere, nel corso del processo, alte concentrazioni in $HCO(CO)_2$, per effetto anche della reazione [9] (*):



incrementa infatti le conversioni dell'acetilene sia ad acidi monocarbossilici (prevalentemente acido propionico) che, specialmente, a ciclo-pentanone, come risulta dai dati riportati nella tabella 5.

Per il secondo caso, i dati ricavati nel corso di una esperienza condotta su impianto pilota continuo sono stati: 195 moli di anidride carbonica prodotta per 68 moli di ciclo-pentanone e 52,4 moli di acido

TABELLA 3

Selettività del processo a 110°C e P_{tot} 261 atm, in funzione del rapporto molare iniziale $CO_2(CO)_2/H_2O$.

Prova N.	C_2H_2 caricato (moli)	P_{tot} (atm)	T (°C)	C_2H_2/CO (moli)	C_2H_2/H_2O (moli)	$C_2H_2/CO_2(CO)_2$ (moli)	$CO_2(CO)_2/H_2O$ (moli)	Prodotti				η % risp. C_2H_2 reagito			
								ac. succinico (moli)	ac. acrilico (moli)	ac. propionico (moli)	ciclo-pentanone (moli)	acido succinico	acido acrilico	acido propionico	ciclo-pentanone
1	0,5640	261	110	0,0461	0,1128	19,30	0,00585	0,4760	0,00692	0,02543	0,0279	84,4	1,2	4,5	9,9
2	0,0580	"	"	0,0498	0,00725	39,70	0,000182	0,0057	0,00123	0,00057	non dos.	76,0	16,4	7,6	—
3	0,0819	"	"	0,0706	0,0102	56,10	0,000182	0,0072	0,00198	0,00042	"	75,0	20,6	4,4	—

TABELLA 4

Conversione totale e selettività del processo, a P_{tot} 261 atm, in funzione della temperatura.

Prova N.	C_2H_2 caricato (moli)	P_{tot} (atm)	T (°C)	C_2H_2/CO (moli)	C_2H_2/H_2O (moli)	$C_2H_2/CO_2(CO)_2$ (moli)	$CO_2(CO)_2/H_2O$ (moli)	Prodotti			C_2H_2 reagito		η % risp. C_2H_2 reagito		
								ac. succinico (moli)	acidi monocarboss. (moli)	ciclo-pentanone (moli)	(%)	(moli)	ac. succinico	acidi monocarb.	ciclo-pentanone
1	0,4930	261	70	0,0510	0,0985	16,85	0,00585	0,0733	0,0071	0,0130	21,6	0,1064	69,1	6,7	22,3
2	0,4730	"	90	0,0474	0,0947	16,15	0,00585	0,3255	0,0281	0,0148	81,0	0,3832	85,0	7,3	7,7
3	0,4500	"	110	0,0605	0,0450	15,40	0,00585	0,3680	0,0253	0,0236	98,0	0,4405	83,6	5,7	10,7
4	0,5620	"	130	0,0565	0,1123	19,21	0,00585	0,4630	0,0353	0,0263	98,0	0,5510	84,0	6,4	9,6
5	0,5870	"	160	0,0601	0,1150	20,08	0,00585	0,4810	0,0315	0,0293	98,1	0,5711	84,3	5,5	10,2

TABELLA 5

Influenza della P_{H_2} sulla selettività del processo a 100 °C e P_{tot} 261 atm.

Prova N.	C_2H_2 caricato (moli)	P_{tot} $CO/H_2 = 1:1$ (atm)	T (°C)	C_2H_2/CO (moli)	C_2H_2/H_2O (moli)	$C_2H_2/CO_2(CO)_2$ (moli)	$CO_2(CO)_2/H_2O$ (moli)	Prodotti			C_2H_2 reagito		% risp. C_2H_2 reagito		
								ac. succinico (moli)	acidi monocarboss. (moli)	ciclo-pentanone (moli)	(%)	(moli)	ac. succinico	acidi monocarb.	ciclo-pentanone
1	0,6200	261	110	0,1120	0,1550	21,20	0,00731	0,3500	0,0606	0,0760	> 99,0	0,6200	55,7	9,7	24,4

(*) Non risulta giustificato il 10,2% del C_2H_2 caricato.

propionico. Tenendo conto che la formazione del ciclo-pentanone da acetilene ed ossido di carbonio deve comportare un doppio passaggio di idrogenolisi sugli intermedi metallo-organici relativi, si ottiene che i prodotti organici citati giustificano lo sviluppo di 188,4 moli di anidride carbonica, in buon accordo con il dato sperimentale.

L'influenza negativa degli incrementi di pressione totale (prevalentemente ossido di carbonio) oltre certi valori limite, sulla cinetica globale del processo, può essere invece giustificata ipotizzando l'esistenza di reazioni di equilibrio attraverso le quali i veri catalizzatori (eventualmente anche gli intermedi catalitici) possono formare carbonili di cobalto o complessi metallo-organici poco reattivi mediante assorbimento di ossido di carbonio.

L'influenza dei rapporti molari iniziali C_2H_2/CO e C_2H_2/H_2O (quest'ultimo espresso più propriamente come prodotto dei rapporti parziali $C_2H_2/CO_2(CO)_2$ e $CO_2(CO)_2/H_2O$) sulla selettività del processo è certamente in relazione con i meccanismi catalitici coinvolti; attualmente è in corso un esame del sistema catalitico presente al termine delle reazioni tra acetilene, ossido di carbonio ed acqua, che permetterà la formulazione di alcune ipotesi relative ai meccanismi catalitici stessi.

PARTE SPERIMENTALE

Tutte le prove sono state eseguite in una autoclave di acciaio inossidabile, con oscillazione basculare, della capacità di 1710 cm³ e con riscaldamento elettrico.

Per rendere maggiormente comparabili i risultati delle diverse esperienze, si è mantenuto costante il volume libero occupato dai gas, caricando, in tutte le prove, eguali volumi di miscela liquida.

Si descrive una tipica esperienza:

Nell'autoclave citata vengono caricati 248 cm³ di acetone, 90 cm³ di acqua e 10 g di $Co_2(CO)_8$. Dopo aver spurgato l'aria con azoto, vengono introdotti 12,6 Nl di C_2H_2 e quindi si porta la pressione a 200 atm con CO . Si riscalda a 110 °C con agitazione; la reazione si compie

in 25'. A freddo si scaricano i gas in un piccolo gasometro dove vengono misurati ed analizzati:

$CO_2 = 2,3\%$; $C_2H_2 =$ assente; $O_2 =$ assente; $CO = 97,6$

La miscela di reazione, quantitativamente raccolta, viene frazionata separando due frazioni ed un residuo. Le frazioni di rettifica sono costituite: la prima da acetone e la seconda da una miscela degli azeotropi ciclo-pentanone-acqua, acido acrilico ed acido propionico-acqua e acqua in eccesso sino a distillato neutro; il residuo contiene l'acido succinico in soluzione acquosa.

Il dosaggio degli acidi viene eseguito mediante titolazione alcalimetrica impiegando fenolftaleina come indicatore.

La seconda frazione, dopo il dosaggio alcalimetrico, viene distillata, raccogliendo l'azeotropo ciclo-pentanone-acqua con eccesso di acqua. Su quest'ultima miscela si effettua il dosaggio dei composti carbonilici con soluzione di cloridrato di idrossilammina (*) nel modo usuale.

Il dosaggio dell'acido acrilico, in miscela con l'acido propionico, è stato effettuato sui sali sodici, dopo aver portato a piccolo volume la frazione neutralizzata che li conteneva ed avere separato per filtrazione l'idrato di cobalto precipitato, utilizzando il metodo di KAUFMANN modificato (*).

Istituto di Chimica industriale del Politecnico,
Milano.

Giulio NATTA, Giancarlo ALBANESI

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, P. PINO, *Chimica e Industria* 31, 245 (1949); 34, 449 (1952) e *J. Am. Chem. Soc.* 74, 5551 (1952).
- (2) G. NATTA, P. PINO, *Brev. Svizzero* n. 333.913 (1958).
- (3) G. ALBANESI, M. TOVAGLIERI, *Chimica e Industria* 91, 189 (1959).
- (4) J. C. SAMER, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 3677 (1959).
- (5) *Brev. Belg.* n. 613.504 (1962), *C.A.* 57, 14944 (1962).
- (6) W. HIEBER, H. SCHULTEN, R. MARIN, *Z. anorg. Chem.* 240, 264 (1949).
- (7) S. METHIN, I. WENDER, H. W. STERNBERG, *Nature* 133, 457 (1959).
- (8) M. ORKIN, L. KIRCH, I. GOLDFORD, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 5450 (1956).

Ricevuto il 12 ottobre 1966.

Reazioni tra acetilene, ossido di carbonio ed acqua, catalizzate da carbonili di cobalto - Nota I

Sono state studiate le reazioni tra acetilene, ossido di carbonio ed acqua, a pressioni e temperature elevate, sotto l'azione catalitica di carbonili di cobalto.

Si è trovato che la conversione totale dell'acetilene raggiunge un valore massimo in funzione della pressione, mentre la selettività del processo è indipendente dalla pressione totale, ed è invece funzione dei rapporti molari iniziali C_2H_2/CO , C_2H_2/H_2O e $Co_2(CO)_8/H_2O$.

L'influenza della pressione totale sul processo in esame viene giustificata attraverso la formazione dell'idrocobalto-tetracarbonile $HCo(CO)_4$, per reazione tra dicobalto-ottacarbonile $Co_2(CO)_8$ ed acqua.

G. Natta, G. Albanesi

Réactions entre l'acétylène, l'oxyde de carbone et l'eau, catalysées par des carbonyles de cobalt - I

On a étudié les réactions entre l'acétylène, l'oxyde de carbone et l'eau, à des pressions et à des températures élevées, sous l'action catalytique de carbonyles de cobalt.

On a trouvé que la conversion totale de l'acétylène atteint une valeur maximum en fonction de la pression, tandis que la sélectivité du processus est indépendante de la pression totale, et au contraire est fonction des rapports molaires initiaux C_2H_2/CO , C_2H_2/H_2O et $Co_2(CO)_8/H_2O$.

L'influence de la pression totale sur le processus en examen est justifiée par la formation de l'hydrocobalt-tétracarbonyle $HCo(CO)_4$, par réaction entre le dicobalt-octacarbonyle $Co_2(CO)_8$ et l'eau.

G. Natta, G. Albanesi

Reactions of Acetylene, Carbon Monoxide and Water, Catalyzed by Cobalt Carbonyls - I

The reactions among acetylene, carbon oxide and water were studied, at high pressures and temperatures, under the catalytic action of cobalt carbonyls.

Total conversion of acetylene reaches a maximum in function of temperature, while the selectivity of the process is independent of the total pressure, and is a function of the initial molar ratios C_2H_2/CO , C_2H_2/H_2O and $Co_2(CO)_8/H_2O$.

The influence of total pressure on the process under examination is justified by the formation of hydro-cobalt-tetracarbonyl $HCo(CO)_4$, by reaction between dicobalt-octacarbonyl $Co_2(CO)_8$ and water.

G. Natta, G. Albanesi

Reaktionen zwischen Acetylen, Kohlenstoffoxyd und Wasser, aus Kobaltcarbonylen katalysiert I Bericht

Im vorliegenden Bericht sind die Reaktionen zwischen Acetylen, Kohlenstoffoxyd und Wasser untersucht worden, die bei erhöhtem Druck und Temperaturen unter der katalytischen Wirkung von Kobaltcarbonylen stattfanden.

Dabei hat sich herausgestellt, dass die totale Konversion des Acetylen einen Höchstwert in Funktion zum Druck erreicht, während die Selektivität des Verfahrens vom Gesamtdruck unabhängig und stattdessen Funktion der anfänglichen Molarverhältnisse ist: C_2H_2/CO , C_2H_2/H_2O und $Co_2(CO)_8/H_2O$.

Der Einfluss des Gesamtdruckes auf das untersuchte Verfahren wird durch die Bildung des Hydrokobalt-tetracarbonyls $HCo(CO)_4$ gerechtfertigt, welches durch die Reaktion zwischen Dikobalt-octacarbonyl $Co_2(CO)_8$ und Wasser zustande kommt.

G. Natta, G. Albanesi