Cinetica dell'ossosintesi
Nota II

di G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano

Poiché 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 H_2 costanti, in presenza di quantità catalitiche di carbonili di cobalto, si è constatato che la reazione di ossosintesi appare del primo ordine rispetto alla pressione dell'idrogeno per pressioni di H_2 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 l'adozione di un elevato rapporto P_{H2}/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 H_2 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 nell'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. 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 sui carbonili di cobalto

In relazione al 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 °C in atmosfera di CO e che la sua solubilità nel toluolo a 90 °C è abbastanza elevata (>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, P_{CO}>3 ata) non possa essere presente una fase eterogenea costituita da Co metallico o da tricarbonile di cobalto indisciolto. Abbiamo inoltre ottenuto alcuni dati per una valutazione approssimata della costante d'equilibrio della reazione:

$$2[Co(CO)_4]_2 \rightleftarrows [Co(CO)_3]_4 + 4CO \qquad (6)$$

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

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

Se si assume come attività unitaria dei CO quella di una 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:

$$K_6 = P_{CO}^4 \beta/\alpha^2 \qquad (8)$$

dove α e β rappresentano rispettivamente le concentrazioni del dicobalto-otta-

G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano, Istituto di Chimica industriale - Politecnico di Milano. Tratto da *La Chimica e l'Industria,* 1955, **37**(1), 6.

carbonile 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 °C e $4{,}5 \cdot 10^5$ a 120 °C. Se ora si calcolano le concentrazioni di tricarbonile e di ottacarbonile di cobalto presenti in equilibrio a 110 °C ed a 120 °C alle basse pressioni di CO, si ottengono per α e β valori 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:

a) L'addizione catalitica del CO e dell'H_2 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 °C. 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 $H_2/CO=1$ 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, perché 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:

$$[Co(CO)_4]_2 + H_2 \rightleftarrows \rightleftarrows 2HCo(CO)_4 \quad (9)$$

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) (di-cobalto-ottacarbonile $\rightleftarrows$ tricarbonile di cobalto + CO) aumenta con la pressione parziale del CO. Conseguentemente, poiché 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 su esposte, 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 secondo lo Schema 1:

Schema 1

$$HCo(CO)_4 + C_6H_{10} \rightleftarrows HCo(CO)_3 \cdot C_6H_{10} + CO \quad (10)$$

$$HCo(CO)_3 \cdot C_6H_{10} + HCo(CO)_4 \xrightarrow{\text{lento}} C_6H_{11}CHO + [Co(CO)_3]_2 \quad (11)$$

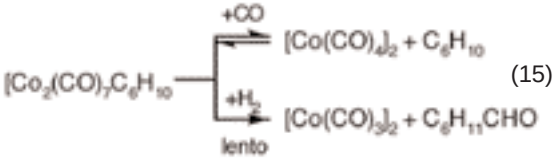
$$2[Co(CO)_3]_2 \rightleftarrows [Co(CO)_3]_4 \quad (12)$$

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 2 seguente:

Schema 2

$$[Co(CO)_3]_4 \rightleftarrows 2[Co(CO)_3]_2 \quad (13)$$

$$[Co(CO)_3]_2 + C_6H_{10} + CO \rightleftarrows [Co_2(CO)_7C_6H_{10}] \quad (14)$$



(15)

Entrambi gli schemi proposti ammettono un massimo della velocità di reazione per una data pressione di CO, ma lo Schema 2 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):

$$[Co_2(CO)_7C_6H_{10}] + 2HCo(CO)_4 \rightarrow \rightarrow C_6H_{11}CHO + [Co(CO)_4]_2 + + [Co(CO)_3]_2 \quad (16)$$

Abbiamo preferito studiare dal punto di vista quantitativo lo Schema 1, 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 dicobalto-ottacarbonile in equilibrio risulta espressa dall'equazione

$$4K_6\,\alpha^2/P_{CO}^4 + 2\alpha + (K_9 P_{H2}\alpha)^{1/2} = 2m \quad (17)$$

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

$$\ln a/(a-x) = N t \alpha P_{H2}/P_{CO} \quad (18)$$

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

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

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.
Dalla Figura risulta che i punti sperimentali relativi alle esperienze a 120 °C concordano in modo soddisfacente con le curve teoriche tracciate in base al calcolo sopra delineato. Per le esperienze a 110 °C si ottiene invece un accordo meno soddisfacente.

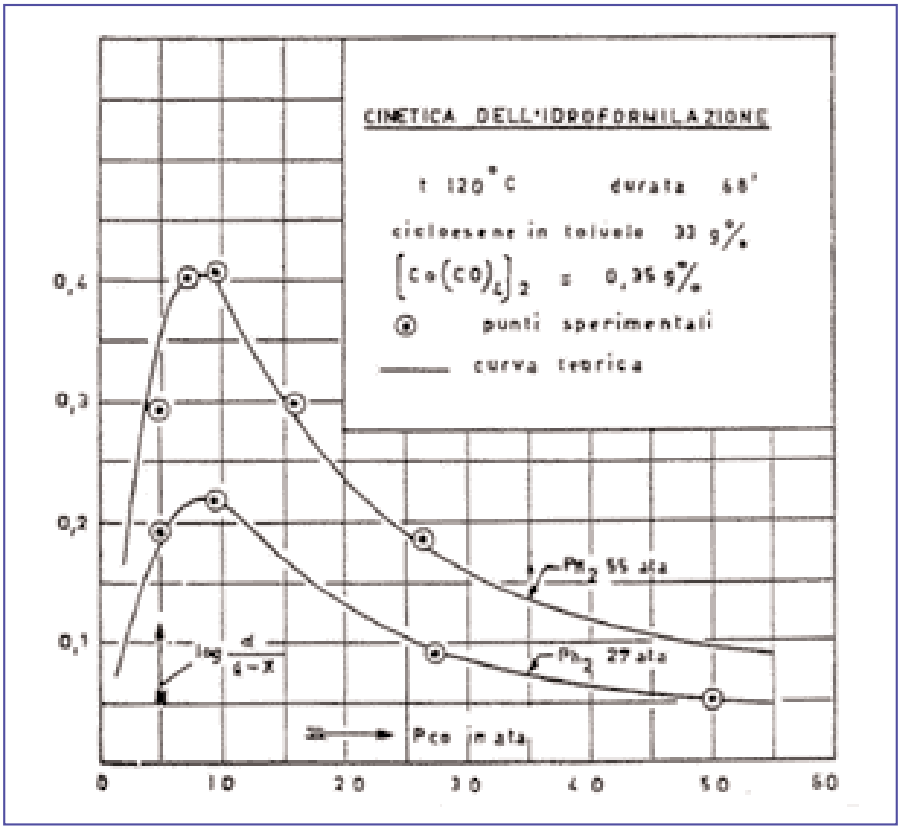


Figura - Meccanismo dell'idroformilazione secondo lo Schema 1: punti sperimentali e curve calcolate per N=0,53, K_6=3,1·10^5, K_9=6,3·10^{-5}

Dobbiamo inoltre osservare che rimane ancora aperto il problema della giustificazione della dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione del cobalto disciolto perché, in base al meccanismo dello Schema 1 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. […]

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'ossido 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 1/2.
L'interpretazione delle sorprendenti caratteristiche cinetiche dell'idroformilazione catalitica non appare possibile senza un'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. È 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.

Bibliografia

[1] G. Natta, R. Ercoli, *Chimica e Industria,* 1952, **34**(9), 503.
[2] I. Wender, H. Greenfield, H.W. Sternberg, Joint Symposium on mechanisms of homogeneous and heterogeneous hydrocarbons reactions. Div. of Petroleum Chemistry - ACS Kansas Cjty Meeting, 29 marzo -1 aprile 1954.
[3] Domanda di brevetto italiano n. 23.151 depositata il 10 aprile 1954, Montecatini SpA (G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano).
[4] G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano, F.H. Barbieri, *J. Am. Chem. Soc.,* 1954, **76,** 4049.
[5] H.L. Johnson, R.A. Clark, *Anal. Chem.,* 1947, **19,** 869.
[6] H.W. Sternberg, I. Wender, M. Orchin, *Anal. Chem.,* 1952, **24,** 174.