

Prinos poznavanju bakarnih katalizatora za hidriranje*

I. Brihta, D. Vranjican i B. Pende

Institut za industrijska istraživanja, Zagreb

Primljeno 12. oktobra 1952.

Inaktiviranje t. zv. bakarnih kromita kod katalitičkih hidriranja pripisuje se obično redukciji CuO u Cu_2O , odnosno možda i u metal Cu . Hidriranjem estera uljne kiseline ovdje je dokazano, da kako metalčki bakar (Raney-Cu), tako i specijalno pripremljeni Cu_2O mogu dobro služiti za proizvodnju oktadekanola. Za ovu reakciju se dosad smatralo, da je bakarni kromit jedini prikladan oblik bakarnih katalizatora. Naši nalazi govore u prilog pretpostavci R. Schencka, da je katalitički aktivna tvar bakarnog kromita metalni bakar, koji nastaje in situ kod samog hidriranja. Izračunavanjem termodinamičkog potencijala za redukcije pojedinih oksida bakra dolazimo do zaključka, da je nastajanje Cu_2O termodinamički najviše, a njegova redukcija u Cu najmanje favorizirana reakcija. Inaktiviranje bakarnih kromita tumači se na temelju toga na taj način, da oni katkada prelaze u grubo-kristalinički i katalitički neaktivni Cu_2O , koji se dalje teško reducira u katalitički aktivni bakar.

H. Adkins je sa svojim suradnicima godine 1931. i 1932.^{1, 2, 3, 4} uveo u preparativnu kemiju smjesu oksida bakra i kroma (poznatu skraćeno kao »bakreni kromit«) za hidriranje estera masnih kiselina u odgovarajuće alkohole. Adkinsovi radovi su nastavak istraživanja W. Laziera, koji je sa slično pripremljenim cinkovim kromitom izvršio selektivno hidriranje ugljičnog monoksida u metanol.

Kod redukcije estera masnih kiselina u alkohole dešava se često, da crni »bakarni kromit«, dobiven grijanjem bakarnog kromata, prelazi u crveni inaktivni oblik. Dodatak barija sprečava ovo inaktiviranje. Oba katalizatora, s barijem i bez njega, ponašaju se uglavnom istovetno kod hidriranja acetona i furfurola⁴ i prema tome smatraju R. Connor, K. Folkers i H. Adkins, da se učinak barija kod hidriranja estera sastoji ne toliko u povećanju aktiviteta katalizatora, koliko u njegovoj stabilizaciji protiv redukcije.

Na temelju ovih radnja Adkinsa i njegovih suradnika izlazilo bi, da je bitno, da bakar u »bakarnom kromitu« bude prisutan kao bakar(II)oksid, koji je navodno u tom slučaju katalitički djelotvorna tvar.

I. Rabes i Rudolf Schenk (Staatl. Forschungsinstitut für Metallchemie in Marburg) podvrgli su bakarne kromite prema Adkinsu⁵ ispitivanju i smatraju, da je crveni, reducirani, slabo aktivni oblik zapravo Cu_2O (bakar-I-oksid), koji obavlja tamni bakarni kromit i čini ga inaktivnim. Prema nazoru Rabes-Schencka djelotvorna je tvar u bakarnim kromitima metalni bakar, koji nastaje redukcijom CuO pomoću komprimiranog vodika i koji se nalazi u finom razdjeljenju na $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$.

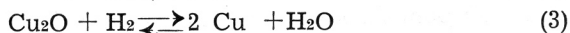
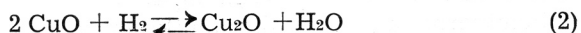
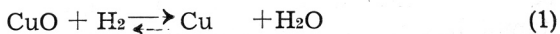
* Priopćeno na Sastanku kemičara FNRJ i I. kongresu za čistu i primijenjenu kemiju NR Hrvatske, Zagreb, u oktobru 1952.

Imamo dakle dva nazora o djelovanju t. zv. bakarnih kromita: prema Adkinsu je to CuO (dvovalentni bakarni oksid), a prema Schencku metalni, fino dispergirani bakar, a crvena inaktivna tvar je Cu₂O.

Našim pokusima smo nastojali da ovome problemu pridonesemo još nešto eksperimentalnog materijala i čini nam se, da dobiveni rezultati bacaju na nj djelomično novo svjetlo. Hidrirali smo etilni oleat s fino dispergiranim bakrom, t. zv. Raney-bakrom. Ovim se katalizatorom etilni oleat mogao kvantitativno reducirati u oktadekanol, iako nešto polaganije nego s bakarnim kromitom. Time smo dokazali, da bakarni kromiti nemaju neki izuzetni kvalitativni položaj među katalizatorima, kako bi se moglo misliti izučavajući dobar dio literature o katalitičkom hidriranju, a naročito Adkinsovu monografiju⁶, te prikaze Ch. Grundmanna⁷. Posljednji tvrdi, da je »redukcija karbonskih kiselina — svrsishodno u obliku njihovih estera — u odgovarajuće alkohole specifično djelovanje Cu-Cr-O kontakta«. Time, što smo ovu reakciju proveli sa samim metalnim bakrom, bez dodatka bilo kojeg oksida kao promotora, vidi se, da bakarni kromiti nemaju neko specifično djelovanje, koje bi ih kvalitativno isticalo pred samim bakrom bez dodataka.

Preostaje još da se provjeri tvrdnja H. Adkinsa i pogotovu R. Schencka, da je Cu₂O (bakar(I)oksid) uzrok inaktiviranja bakarnih kromita. Već godine 1937. upotrebio je naime Menzel Cu₂O za katalitička hidriranja, a godine 1950. su Brown, Menzel i suradnici⁸ objavili rezultate svojih pokusa o hidriranju furfurola s različitim promotiranim bakar-I-oksidnim katalizatorima. Prema njima moguće je i na bazi bakar-I-oksida dobiti vrlo aktivne katalizatore. Mi smo jedan katalizator na bazi Cu₂O + CaO + Cr₂O₃, pripremljen prema⁸, upotrebili za hidriranje etilnog oleata, pa smo dobili praktički kvantitativno iskorištenje na oktadekanolu. To bi bilo na prvi pogled u kontradikciji s nazorima Adkinsa i Schencka, da bi Cu₂O bio onaj, koji dovodi do inaktiviranja katalizatora. Jednu od najtežih vrsta katalitičkog hidriranja — redukciju karboksilne skupine u alkoholnu — moguće je dakle provesti s katalizatorima na bazi ili CuO ili Cu₂O ili Cu metala. Razmišljajući o ovim rezultatima čini se kao da gotovo svi bakarni katalizatori pri hidriranju pod visokim pritiskom prelaze bar djelomično u jednu te istu formu, t. j. u fino razdijeljeni metalni bakar. Zavisi vjerojatno o disperznosti prelazno nastalog bakar-I-oksida, hoće li se on moći pod uvjetima samog hidriranja reducirati u aktivni disperzni bakar. Temelj nauke o heterogenoj katalizi je spoznaja, da katalitička aktivnost ne zavisi samo od kemijske prirode katalizatora, već i od njihova fizikalnog stanja, od disperznosti.

Kod bakarno-oksidnih katalizatora mogu se pri hidriranju odigravati ove reakcije:



Izračunali smo promjenu slobodne energije ΔG uz pretpostavku stvaranja tekuće vode, što odgovara uvjetima reakcije pod visokim pritiscima, i dobili smo na temelju podataka navedenih u djelu Ulicha⁹ ove jednadžbe (za 25°C):

$$\Delta G = -30,800 + 16,9 T \quad (\text{za } 1)$$

$$\Delta G = -34,300 + 11,2 T \quad (\text{za } 2)$$

$$\Delta G = -27,300 + 22,4 T \quad (\text{za } 3)$$

Za 25°C i 200°C dobivamo onda ove vrijednosti (kcal): (bez korekcije za Δc)

TABLICA I

	1	2	3
$\Delta G_{25^\circ\text{C}}$	-25,8	-30,95	-20,6
$\Delta G_{200^\circ\text{C}}$	-22,2	-28,70	-16,1

Na temelju ovih podataka čini se, da je nastajanje Cu_2O termodinamički najviše, a njegova redukcija u Cu najmanje favorizirana reakcija. Ako je dakle fino razdijeljeni metalni bakar, kako se po svemu čini, stvarno katalitički aktivna tvar, u koju treba da redukcijom in situ prijeđu svi drugi oksidi bakra (jer se na taj način mogu najlakše razumjeti ovi na prvi pogled kontradiktorni eksperimentalni podaci), onda inaktiviranje Adkinsovih bakarnih kromita kao i veliku ovisnost aktivnosti Cu_2O od načina pripreve⁸ možemo rastumačiti na temelju navedenih termodinamičkih podataka najvećom vjerojatnošću nastajanja bakar-I-oksida (koji je sam katalitički neaktivan) i najmanjom vjerojatnošću njegove redukcije u metalni bakar, naročito ako je Cu_2O pri redukciji iz CuO izlučen u grubo-kristaliničnoj formi.

EKSPERIMENTALNI DIO

Hidriranja su vršena u oscilirajućem autoklavu American Instrument Co, kod početnog pritiska od 100 do 135 at. Temperature, kod kojih je počelo hidriranje, iznosile su 200 do 230°C, a pritisak kod tih temperatura oko 200 at.

Rezultati hidriranja prikazani su u tablici II.

TABLICA II

Katalizator	vrijeme hidriranja sati	% katalizatora (140 ml oleata)
1) Cu-Cr-O prema Adkinsu (s Ba)	2,5	17
2) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (10 : 10 : 5)	2,3	18
3) Cu — Raney	3,5	8

Dobiveni oktadekanol imao je broj osapunjenja 0, jodni broj 0, acetilni broj 175—185, talište oko 54°C, a nakon prekrizalizacije iz acetona 55—56°C.

Etilni oleat, koji je služio za pokuse, pripremljen je provođenjem etanolnih para kroz tehničku uljnu kiselinu, kojoj je bilo dodano nešto sumporne kiseline. Imao je spec. težinu 0,874, refrakciju 1,4560, sve kod 20°C. Jodni broj je imao 102, a t. k. 12 mm Hg = 205—210°C.

LITERATURA

1. H. Adkins i R. Connor, *J. Am. Chem. Soc.*, **53** (1931) 1091—1095.
2. H. Adkins i K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.*, **53** (1931) 1095—1097.
3. R. Connor, K. Folkers i H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **53** (1931) 2012.
4. R. Connor, K. Folkers i H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 1138—1145.
5. I. Rabes i Rudolf Schenck, *Z. Elektrochem.* **51** (1948) 37—39.
6. H. Adkins, *Reactions of Hydrogen with Organic Compounds over Copper-Chromium-Oxide and Nickel-Catalysts*, University of Wisconsin Press, Madison 1937.
7. Ch. Grundmann, *Die Hydrierungen mit Kupfer-Chromoxyd-Katalysatoren*, u djelu: *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, Verlag Chemie, Berlin 1943.
8. F. E. Brown, R. E. Menzel, M. M. Steward i Ph. A. Lefrançois, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 5602—5605.
9. H. Ulich: *Kratak udžbenik fizikalne kemije*, preveo R. Podhorsky, Zagreb 1947.

ABSTRACT

A Contribution to the Knowledge of Copper Hydrogenation Catalysts.

I. Brihta, D. Vranjican and B. Pende

The inactivation of the so-called copper-chromite in catalytic hydrogenation is generally thought to be due to the reduction of CuO to Cu_2O or perhaps to metallic Cu .

Our experiments have proved that metallic copper (Cu -Raney) as well as a specially prepared Cu_2O are well suited for a most difficult hydrogenation, namely the reduction of carboxylic groups to alcoholic groups (ethyl-oleate to octadecanol). For this hydrogenation copper-chromite has been generally considered to be the only practically suitable catalyst. Our findings are in accordance with the theory put forward by R. Schenck, that the catalytically active substance in copper chromite is metallic copper formed in situ during the hydrogenation. Thermodynamic calculations for the reduction of the two oxides of copper lead to the conclusion that the formation of Cu_2O is the most, and his reduction to Cu the least favoured reaction, so that the inactivation of copper chromite can be explained by the formation of Cu_2O in a coarse crystalline catalytically inactive state which is not easily reducible to metallic copper.

LABORATORY FOR ORGANIC SYNTHESIS,
INSTITUTE FOR INDUSTRIAL RESEARCH,
ZAGREB, CROATIA

Received October 12, 1952