



Doctoral Thesis

## Beitrag zur katalytischen Hydrierung von Ketonen

**Author(s):**

Boschert, Ulrich

**Publication Date:**

1951

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000133562> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 1910

# **Beitrag zur katalytischen Hydrierung von Ketonen**

Von der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
IN ZÜRICH

zur Erlangung der Würde eines Doktors  
der technischen Wissenschaften

genehmigte

## **Promotionsarbeit**

vorgelegt von

ULRICH BOSCHERT  
von Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David  
Korreferent: Herr Privatdozent Dr. H. Schütze

Zürich 1951

dioxyd und Wasser. Zu diesen Versuchen wurden folgende in der Literatur erwähnte Katalysatoren auf ihre Eignung untersucht: Calciumcarbonat, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd und Eisenoxyd. Trotzdem einige gute Resultate erhalten wurden, eignen sich diese Katalysatoren nicht sehr, da sie zum Teil selbst an der Reaktion teilnehmen (dadurch Zusammenfallen des Katalysators und Verstopfen der Apparatur), oder, wie z. B. Eisenoxyd, die Bildung von Propionaldehyd fördern. Da die Wasserabspaltung einer der wesentlichsten Faktoren dieser Reaktion ist, wurde schliesslich noch aktive Tonerde versucht, die sich hierbei als weitaus am besten erwies: Höchste Ausbeute (bis 85%), keine Bildung von Propionaldehyd, keine Verstopfung des Ofens, da Tonerde nicht direkt an der Reaktion teilnimmt und ihre äussere Form unverändert bleibt, minimalste Verschmutzung des Rohproduktes. Bei der Destillation des Rohproduktes muss darauf geachtet werden, dass genügend Wasser anwesend ist, da Wasser und Diäthylketon ein azeotropes Gemisch bilden, welches sich leichter durch Destillation von der Propionsäure trennen lässt als das Keton allein. Diäthylketon und Wasser können im Scheidetrichter getrennt werden. Die restliche Trocknung erfolgt nach den üblichen Methoden (z. B. mit wasserfreiem Natriumsulfat).

---

## ZUSAMMENFASSUNG

1. In einer eingehenden Literaturstudie wurden verschiedene frühere Arbeiten über die Hydrierung der Carbonylgruppe, der heutige Stand der Kenntnisse über die Katalyse im allgemeinen und ganz besonders die Möglichkeit einer Tautomerie bzw. Mesomerie an einfachen aliphatischen Ketonen bei der katalytischen Hydrierung besprochen.
2. Eine thermodynamische Betrachtung des Reaktionsgleichgewichtes von Aceton — Isopropylalkohol zeigte, dass die Hydrierung bei möglichst tiefer Temperatur vorgenommen werden muss, da sich das Gleichgewicht bei zunehmender Temperatur zugunsten des Ketons verschiebt.
3. In einer speziell konstruierten Apparatur wurden Hydrierungsversuche mit Aceton an folgenden Katalysatoren durchgeführt: Nickel auf Träger, Kupfer auf Träger, Nickel/Kupfer auf Träger, Nickel/Tonerde, Nickel/Kupfer/Tonerde. Als Träger wurden Bimsstein und Kieselgur verwendet. Die Reduktionstemperaturen der Katalysatoren lagen im Bereiche von 200 — 400° C, während die Hydrierung zwischen 100° und 180° C vorgenommen wurde.
  - a) Die günstigste Reduktionstemperatur liegt für Nickel-Katalysatoren bei ca. 300° C, für Nickel/Kupfer-Katalysatoren bei ca.

- 200° C und bei Katalysatoren mit Tonerdezusatz bei 300 bis 350° C.
- b) Die optimale Reaktionstemperatur für die Hydrierung von Aceton liegt zwischen 100° und 150° C und hängt von dem verwendeten Katalysator ab. Je aktiver der Katalysator, umso tiefer die Hydrierungstemperatur.
  - c) Im Gegensatz zur Behauptung von *Armstrong*, dass nur Tonerdezusätze von 2—5 % günstig seien, konnte festgestellt werden, dass die Aktivität bei Zusätzen von ca. 5—20 % konstant blieb.
  - d) Einzig Katalysatoren der Kombinationen Kupfer auf Träger und Kupfer/Tonerde zeigten gar keine Eignung. Bei allen übrigen Kombinationen konnten Zusammensetzungen gefunden werden, die annähernd vollständige Hydrierung des Acetons zu Isopropylalkohol ermöglichten.
  - e) Die günstigste Alkalität für Metall/Träger-Katalysatoren liegt bei pH 7,5 und es sollte dieser Wert nicht überschritten werden. Bei Zusatz von aktiver Tonerde kann man bis zu pH 8 gehen.
  - f) Natrium-, Kalium- und Ammoniumcarbonat wurden auf ihre Eignung als Fällungsmittel bei der Herstellung eines Nickelkatalysators untersucht, wobei festgestellt wurde, dass die Eignung in der angeführten Reihenfolge etwas abnahm. Die thermische Zersetzung von Metallsalzen führte wie erwartet zu weniger aktiven Katalysatoren, was sich durch die bei hohen Temperaturen bedingte schnellere Rekristallisation, d. h. Abnahme der Anzahl der aktiven Zentren erklären lässt.
  - g) Im Gegensatz zu den Angaben von *F. Fischer* erwies sich, dass sich Natriumcarbonat als Fällungsmittel besser eignete als Kaliumcarbonat.
4. Nebenprodukte konnten einzig bei der Verwendung von tonerdehaltigen Katalysatoren in Spuren festgestellt werden. Es waren dies Pinakon und die daraus entstehenden Umlagerungs- und Hydrierungsprodukte Pinakolin und Pinakolinalkohol.
  5. Orientierende Versuche bestätigten, dass andere einfache Ketone, wie Methyläthyl- und Diäthylketon, die dem Aceton nahe verwandt sind, sich im Prinzip gleich wie dieses verhalten.
  6. Da die Hydrierung der einfachen Ketone auch mit alkalifreien Katalysatoren weitgehend vor sich geht, kann eine „Pseudo-Enolisierung“ dieser Ketone wohl nur durch die Adsorption am Katalysator bewirkt werden. Der eindeutig festgestellte Einfluss von Alkali muss deshalb in der Verschiebung des Keto-Enol-Gleichgewichtes zugunsten der Enolform liegen.