

Ueber die Dehydratation aliphatischer Alkohole zu Aethern

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH
ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON
ANDREAS LAELY
Dipl. Ingenieur-Chemiker aus Davos (Graubünden)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz

F. Vergleich des katalytischen mit nichtkatalytischen Verfahren *

Die mit andern Verfahren als dem katalytischen erreichten Mengen von gemischten Aethern liegen fast ausnahmslos bedeutend höher, besonders bei den gemischten Aethern 1—4 (Methyl-n-propyl-äther, Methyl-isopropyl-äther, Methyl-n-butyl-äther und Aethyl-n-propyl-äther). Bei den Aethern 5—7 (Aethyl-isopropyl-äther, Aethyl-n-butyl-äther und Aethyl-isobutyl-äther) scheinen sich die Mengen dagegen anzunähern, so daß es hier — im Gegensatz zu den ersten Aethern — eher am Platze scheint, das katalytische Verfahren zu ihrer Darstellung zu wählen. Bei den übrigen Aethern fehlen Zahlenangaben; beim Aether 9 (n-Butyl-isobutyl-äther) ist der Ausdruck „befriedigende Ausbeute“ etwas unklar.

Für die Aether 1—4 ist das katalytische Verfahren also nicht günstig, während ihm für die übrigen Aether eine gewisse Berechtigung nicht abgesprochen werden kann.

Zusammenfassung

- A. Es wird eine Uebersicht über verschiedene Aether gegeben — einfache und gemischte Aether aus Methyl-, Aethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl- und Isobutyl-alkohol — sowie über die Möglichkeiten der technischen Anwendungen der kontaktkatalytischen Herstellung des Diäthyläthers.
- B. Es wurden verschiedene Katalysatoren auf ihre Wirksamkeit bei der Aetherbildung durch Wasserabspaltung aus Alkoholen untersucht. Den ersten Typus der Katalysatoren bildete auf verschiedene Arten hergestelltes Aluminiumoxyd, einen zweiten entwässertes Kaliumalaun, einen dritten entwässertes Aluminiumsulfat, das für sich allein oder mit Kaliumalaun gemischt zur Dehydratation verwendet wurde. Als eindeutig bester Katalysator erwies sich der entwässerte Kaliumalaun, der für die weitem Untersuchungen Verwendung fand. Dieser Katalysator zeichnet sich dadurch vor den andern aus, daß sein Temperatur-Optimum bei ca. 180° liegt, während die übrigen untersuchten Katalysatoren fast durchwegs um 100° höhere Temperaturen benötigen.

* Vgl. hiezu Tabelle 1 im „Allgemeinen Teil“

C. Es wurde der Einfluß von Temperatur und Kontaktzeit auf die Aetherbildung studiert.

D. Die Verhältnisse bei der Herstellung einfacher Aether wurden gründlich untersucht. Sehr leicht ließen sich die primären Alkohole dehydratisieren: Aethyl-, n-Propyl- und n-Butylalkohol. Nur schwer gelang dagegen die Dehydratation von Isopropylalkohol. Der Diisobutyläther ließ sich überhaupt nicht isolieren, obwohl sein Geruch im Reaktionsprodukt festgestellt werden konnte.

Diese Feststellungen wurden theoretisch begründet. Mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette nimmt die Wahrscheinlichkeit des erfolgreichen Zusammenstosses zweier Alkoholmoleküle unter Austritt eines Moleküls Wasser und Bildung eines Moleküls Aether ab. Bei verzweigten Alkoholen ist die Geschwindigkeit der Bildung eines Moleküls Olefin und eines Moleküls Wasser aus einem Molekül Alkohol größer als die Geschwindigkeit der Aetherbildung.

E. Es wurden alle gemischten Aether, deren Bildung aus den oben genannten Alkoholen möglich ist, hergestellt.

1. Die Temperaturabhängigkeit ihrer Bildung wurde untersucht und tabellarisch dargestellt.
2. Bei Herstellung der gemischten Aether in größeren Ansätzen, bei den günstigsten Reaktionstemperaturen, gelang in den meisten Fällen eine Erhöhung der Aetherbildung.
3. Die besten erhaltenen Ausbeuten wurden zusammengestellt und der Grund ihrer Verschiedenheit in der Konstitution der Alkohole gesucht.

Bei ganz kurzer Kohlenstoffkette (Methylalkohol) ist die Geschwindigkeit der Bildung einfacher Aether so groß, daß gemischte Aether nur in geringem Maße gewonnen werden können. Bei größerer Kettenlänge (Aethyl- und n-Propylalkohol) ist die Geschwindigkeit der Bildung einfacher Aether schon so herabgesetzt, daß die betreffenden Moleküle mit Molekülen anderer Alkohole, also auch mit solchen von Alkoholen mit verzweigter Kette, in Reaktion treten können. Eine noch längere Kette wirkt sich auf die Bildung gemischter Aether hemmend aus, ebenso die Verzweigung der Kette.

4. Die Aetherbildung auf katalytischem Wege wurde mit derjenigen nach andern Methoden verglichen.