

Б. Л. МОЛДАВСКИЙ и Т. В. НИЗОВКИНА

**ИЗУЧЕНИЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ БУТАНОВ И ИХ РАВНОВЕСНЫХ
СООТНОШЕНИЙ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 20 IV 1939)

В настоящем сообщении приводятся результаты опытов по каталитической изомеризации бутанов. Была изучена изомеризация н-бутана в изобутан и обратно под влиянием хлористого алюминия и определен равновесный состав для смеси н-бутан-изобутан в интервале температур 70—180°.

Экспериментальных данных по изомеризации бутанов в литературе очень мало. Имеется описание опыта⁽¹⁾, в котором при нагревании н-бутана в автоклаве при 175° в присутствии хлористого алюминия получался изобутан, однако при этом большая часть н-бутана подвергалась распаду. Монтгомери, Этир и Франк⁽²⁾ описывают экспериментальное определение равновесия н-бутан \rightleftharpoons изобутан в жидкой фазе при 27° на катализаторе $AlBr_3$. Согласно данным указанных авторов в равновесной смеси бутанов при этой температуре в жидкой фазе содержалось 78—82% изобутана и 18—22% н-бутана.

Теоретический расчет равновесия реакций изомеризации бутанов был проведен несколькими авторами. Кассель⁽³⁾ рассчитал константу равновесия по спектроскопическим данным, предполагая, что вокруг $C=C$ связи происходит свободное вращение. Тот же расчет был позднее повторен Питцером⁽⁴⁾ с учетом того, что вращение вокруг $C=C$ связи не свободное, а заторможенное. Паркс, Шомет, Кеннеди и Крауфорд⁽⁵⁾ рассчитали энтропии н-бутана и изобутана по третьему закону термодинамики и получили некоторое расхождение со спектроскопическими расчетами. Серебрякова и Фрост⁽⁶⁾ подсчитали константу равновесия изомеризации бутанов косвенным путем из экспериментально найденных ими констант равновесия изомеризации бутиленов и констант равновесия дегидрирования бутанов по данным Фрай и Хепшке. Они указывают на большое различие между величинами K_p , вычисленными по их данным, и данными Касселя.

Бутаны для опытов готовились из соответствующих спиртов гидрированием их над сернистым молибденом. Хлористый алюминий получался из технического продукта путем перегонки его в запаянной трубке в присутствии алюминиевой пыли. Опыты по изомеризации проводились при 70° в жидкой фазе и при 110—180° в паровой фазе. В опытах в жидкой фазе бутаны взбалтывались с катализатором $AlCl_3 + CuSO_4 \cdot 2HCl$ в запаянной ампуле в водяном термостате, а в паровой фазе пары бутанов пропускались вместе с HCl над катализатором $AlCl_3$, помещенным в стеклянном реакторе, нагреваемом в глицериновой бане. Опыты по определению рав-

новесия проводились как со стороны бутана, так и изобутана. В опытах по изомеризации при 70° и 110° не наблюдалось образования побочных продуктов, в опытах при более высоких температурах одновременно с изомеризацией происходил распад бутанов, в особенности при работе с изобутаном, с образованием в качестве основного продукта — пропана.

Анализ получающихся после опытов смесей изомерных бутанов производился путем фракционированной разгонки их на приборе типа Подбильняка, видоизмененном согласно указаниям, взятым из работы Мак-Миллана (7).

t°	% изо- C_4H_{10} в равновес- ной смеси	$K_p = \frac{\% \text{ изо-}C_4H_{10}}{\% \text{ н-}C_4H_{10}}$	$\lg K_p$
70	79	3.8	0.580
110	72	2.6	0.415
130	67	2.0	0.301
150	63	1.7	0.230
180	58	1.4	0.146

В таблице мы приводим полученные нами средние значения процентного содержания изобутана в равновесной смеси с н-бутаном. Так как опыты при 70° проводились в жидкой фазе, то результаты этих опытов пересчитаны на паровую фазу по закону Рауля. На основании полученных данных в той же таблице приводятся рассчитанные константы равновесия изомеризации в паровой фазе $n\text{-бутан} \rightleftharpoons \text{изобутан}$ в температурном интервале 70—180°. Зависимость K_p от температуры выражается уравнением

$$\lg K_p = \frac{611}{T} - 1.204. \quad (1)$$

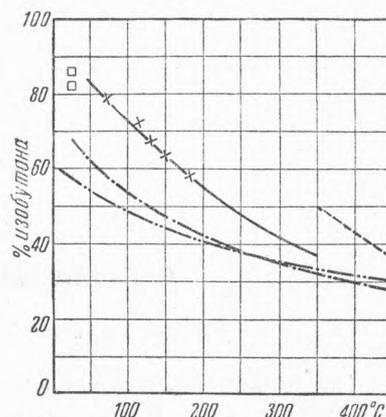
На фигуре изображена зависимость равновесного процента изобутана в смеси с н-бутаном от температуры, рассчитанная по уравнению (1). Для сравнения приводятся также кривые, рассчитанные по данным: Серебряковой и Фроста, Касселя и Питцера, а также равновесный процент изобутана, экспериментально определенный в жидкой фазе при 27° Монтегомери, Эттиром и Франком и пересчитанный нами по закону Рауля на паровую фазу. Как видно из кривых, экспериментальные данные последних авторов очень близки к полученным нами результатам, что же касается теоретических подсчетов равновесий указанных выше авторов, то между ними и нашими экспериментальными результатами наблюдаются значительные расхождения, указывающие на наличие ошибок в теоретических подсчетах.

Институт высоких давлений.
Ленинград.

Поступило
4 V 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ind. Eng. Chem., **28**, 461 (1936). ² C. V. Montgomery, J. H. Mc Ateer, N. W. Franke, Am. Chem. Soc., **59**, 1768 (1937). ³ L. S. Kassel, Journ. Chem. Phys., **4**, 276 (1936). ⁴ Pitzer, Journ. Chem. Phys., **5**, 473 (1937). ⁵ G. S. Parks, C. H. Shomate, V. D. Kennedy and B. L. Grawford, Journ. Chem. Phys., **5**, 359 (1937). ⁶ Е. К. Серебрякова и А. В. Фрост, ЖХОХ, **7**, 123 (1937). ⁷ Mc Millan, Journ. Petr. Techn., **22**, 616 (1936).



Зависимость равновесной концентрации изобутана в смеси с н-бутаном от температуры.

× — данные авторов, — — — рассчитано по уравнению 1. Рассчитано по данным: — — — Серебряковой и Фроста, ······ — Касселя, — ······ — Питцера, □□ — Монтегомери с сотр.