

TITLE PAGE

30. Isomerisierungsgleichgewichte
aliphatischer Kohlenwasserstoffe.
Isomerization equilibria of
aliphatic hydrocarbons.

Frame Nos. 288 - 295

Hochdruckverfahren

A. I. A. S. M. 1933.

Da 578

(30) Isomerisierungsgleichgewichte aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Theoretische und experimentelle Ergebnisse der Isomerisierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Referat im Kollegium für Chemie

Spät in den letzten Jahren ist es möglich geworden, die Isomeren zu bestimmen, die aus einem verhältnismäßig einfachen aliphatischen Öl durch Isomerisierung entstehen. Die Isomerisierung von Isobutylbenzol ist ein Beispiel für die Sicherung von Isomerisierungsgleichgewichten, die bis jetzt noch keinerlei zur Isomerisierung führen können (z.B. zu Isobutylbenzol, möglich (n-Butan, n-Pentan, Isopentan, Isobutylbenzol, verschiedene Isomere); bei dem höheren Gleichgewicht zwischen den Isomeren und nachdem der Isobutylbenzol (Isobutylbenzol) stark ab, was eine genaue Angabe des Gleichgewichts unmöglich macht. Da aber die Gleichgewichtslagen gerade bei den höheren Isomeren, welche vor allem Interesse ist, bleibt nur die Möglichkeit, die zur Bestimmung des Gleichgewichts nötigen Daten auf Indizien, auf Vermutungen und daraus die Gleichgewichtslage zu errechnen. Die Bestimmung der Gleichgewichte erfolgt nach folgenderweise:

$$\lg K_p = \frac{A}{\frac{1}{T} + \frac{B}{P}}$$

$$\frac{1}{T} = 7,3 \text{ K}^{-1}, \quad B = 2,7 \text{ R}$$

Die einzige Möglichkeit, die Zusammensetzung des Gleichgewichtes zu ermitteln, ist die Bestimmung der Bildungsreaktionen verschiedener Isomeren aus den Verbrennungswärmen. In die Verbrennungswärme, z.B. bei 1000°C bei 1 GCO-Mol/L betrikt, kann die Bestimmung der Isomerisierung folgen hier, endg. laut, je nach den eingeschafften zuverlässigen Angaben über Isomerisierungswärmen zu erwarten, als es möglich ist, Verbrennungen zu schaffen.

Fehlergrenze von der Zeitverteilung 0,01 Prozent zu 0,11 Prozent.
Die Entwicklung des Leistungskoeffizienten dieser Spezialeinheit verläuft
man im wesentlichen Rottini und Litterstree im Anschluss.

Bei Olefinen, insbesondere solchen, die sich nur durch die Lage der Doppelbindung unterscheiden, und deren Hydrierung in den gleichen Paraffin- α -ohlerwisserscheide übertragen, besteht freilich die Möglichkeit, durch Abzug von Hydriermittel, die Unterschiede zwischen den verschiedenen Fraktionen zu ermitteln. Dieser Abzug wurde insbesondere von Kistišewitz vorgenommen. (Kistišewitz, T.3,4.) beschritten. Siehe hier hat man den Vorteil, daß die Anwendung für die Hydrierung eines Paraffins, z.B. eines mit der Größe des Moleküls bei etwa 1700 C, die eines anderen, einer wesentlich höheren Paraffins, z.B. eines mit der Größe des Moleküls bei etwa 2000 C, gleichzeitig möglich ist. Die Hydrierung wird hier auf die Paraffine übertragen, die aus dem Abzug mit unverändertem Rückstand verbleiben, d.h. aus dem Paraffin.

Die zweite Größe, deren Einheitsnis zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten erforderlich ist, ist die entrogiometrische bei Übergang von einem Zustand zu einem anderen. Sie ist die Entropieänderung für zelluläre Prozesse, die durch den Übergang von einem Zustand zu einem anderen verursacht werden. Sie kann aus dem Unterschied der Entropien der beiden Zustände berechnet werden. Die Entropieänderung ist gleich dem Produkt der Konzentrationen der beteiligten Stoffe und der entsprechenden Aktivitäten. Sie kann aus dem Unterschied der Entropien der beiden Zustände berechnet werden. Die Entropieänderung ist gleich dem Produkt der Konzentrationen der beteiligten Stoffe und der entsprechenden Aktivitäten.

In der folgenden Tabelle I steht für eine Zelle vertikal eingerückt wangerstaften die Filtrierungszeit und Abflußrate eines mit dem einen Zusammensetzung gefüllten Anzugs- und mit **A**-fertiggestellten

die Wirkung kann nun die unterschiedlichen (für Δ charakteristischen), die in dieser Arbeit direkt in ein einzelnes (Δ) eingetragenen der Kern) bedeckungen von Δ erläutert werden. In den entsprechenden Isomeren ist:

Verbindung	Methoxygruppen		Winkel	Winkel	Δ
	Kod. 10	A			
C ₄ - <i>n</i> -Buten	20,0	0,0	7,1	1,1	0,0
	21,1	1,6	1,1	0,0	0,0
C ₆ - <i>n</i> -Buten	31,7	1,6	1,1	0,0	0,0
	32,7	1,6	1,1	0,0	0,0
	33,7	1,6	1,1	0,0	0,0
C ₆ - <i>cis</i> -Hexen	40,0	0,0	192,4	0,0	0,0
	41,8	1,3	190,1	0,0	0,0
	42,5	1,	190,1	0,0	0,0
2-Methylpenten	44,4	1,4	195,7	0,0	0,0
	45,4	1,4	195,7	0,0	0,0
	46,4	1,4	195,7	0,0	0,0
2,2-Dimethylbutan	47,5	1,6	195,7	0,0	0,0
	47,5	1,6	195,7	0,0	0,0
	47,5	1,6	195,7	0,0	0,0
3,3- <i>n</i> -Buten	45,4	0,0	101,5	0,0	0,0
	47,1	1,7	99,1	0,0	0,0
	48,8	1,4	99,1	0,0	0,0
2,2-Dimethylpenten	49,0	1,4	195,7	0,0	0,0
	49,7	1,6	195,7	0,0	0,0
	51,3	1,6	195,7	0,0	0,0
2,2,3-Trimethylbutan	50,7	1,6	195,7	0,0	0,0
	51,2	1,6	195,7	0,0	0,0
	51,7	1,6	195,7	0,0	0,0
3,3- <i>cis</i> -Buten	50,7	1,6	195,7	0,0	0,0
	51,2	1,6	195,7	0,0	0,0
	51,7	1,6	195,7	0,0	0,0
2,2,4-Triisobutylmethoxy	52,0	1,6	195,7	0,0	0,0
	52,5	1,6	195,7	0,0	0,0
	53,0	1,6	195,7	0,0	0,0
Isobutylmethoxy	53,5	1,6	195,7	0,0	0,0
	54,0	1,6	195,7	0,0	0,0
	54,5	1,6	195,7	0,0	0,0
Isobutylmethoxy	55,0	1,6	195,7	0,0	0,0
	55,5	1,6	195,7	0,0	0,0
	56,0	1,6	195,7	0,0	0,0

Die Werte zeigen die Einflussmöglichkeit von Verzweigungen auf die Art der Verzweigung bestimmte bestätigt sich. In Tabelle II sind daraus für andere Verbindungen, für die genaue Werte nicht ausgemessen sind, folgende Näherungswerte ableitbar:

1. Eine Verzweigung mit einer Methylgruppengruppe (z.B. eines tertiären C-Atoms, Methylgruppen-, butan-, -pentan, -hexan) bewirkt eine Entropieplus von 1,7 kcal/Mol, eine Entropieabnahme von -0,4 cal/Grad/Mol gegenüber dem vorherigen Paraffin mit gleicher Kohlenstoffanzahl.
Bei Bildung mehrerer tertiärer C-Atome ist das entsprechende Vielfache dieser Werte einzusetzen. (α, β -Dimethylbutan, -pentan).
2. Bei Bildung von 2 Verzweigungen an gleichem C-Atom (z.B. eines quartären C-Atoms) erkennen sich die Werte über die Doppelte zweier einfacher Verzweigungen hinzuz. In diesem Fall ist die Differenz der biläufigenwirkung zu verhältnis n-Paraffin gleicher C-Atommzahl 4,4 kcal, die Entropieabnahme -0,9 cal/Grad/Mol (Neopentan, Isobutyl-, 2,2-Dimethylpentan).

Die in Tabelle I wiedergegebenen thermischen Angaben verschiedener Autoren haben zur Folge, wie bereits in einem früheren Bericht ausgeschaut wurde (Bericht Nr. 1950/ii v. 6.12.1929 v. Büffing), dass, je höher der Isomerisierungsgrad ist, desto günstiger die Gleichgewichtsverteilung bei niederen Temperaturen für die Isomeren ist und umso schneller mit steigender Temperatur in ungesättigte Produkte verschiebt. Zur Kennzeichnung dieser Verhältnisse sind in Tabelle II einige Zahlenwerte für Gleichgewichtskonstanten bezüglich freier Konzentrationen bei kritischen Isomerisierungstemperaturen für verschiedene Temperaturen wiedergegeben.

T a b e l l e II. (Isomerisierung)

Reaktion	25°C		40°C		50°C	
	K	iso	K	iso	K	iso
n-Buten \rightarrow i-Butan	2,5	71	0,6	37	0,34	26
n-Penten \rightarrow Methylbutan	12,0	22	2,2	63	1,1	46
" " \rightarrow Neopentan	17,2	95	0,42	21	0,079	6,5
n-Hepten \rightarrow 2-Methylhexan	7	27	1,6	52	1,6	27
" " \rightarrow 2,2-Dimethylpentan	29	97	0,7	42	0,2	13
" " \rightarrow 3-Athylpenten	1,1	52	0,4	29	0,7	22
" " \rightarrow 2,2,3-Trimethylbutan	10	91	0,3	12	0,1	10

Soweit Gleichgewichtswerte gemessen werden, also Sieden und bei den niedersten Homologen bei tiefen Temperaturen (z. B. Butan \Rightarrow i-Butan, n-Pentan \Rightarrow Methylbutan), stimmen sie mit den oben angegebenen Werten recht gut überein.

Schrifttumsverzeichnis: (Wichtigste Arbeiten)

Bestimmungen von Verbrennungswirken: Rossini F., Journ. Stand. Inst. Amer. 13, 21 (1934).

Rossini F., Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

" " " Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

" " " Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

" " " Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

" " " Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

" " " Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

" " " Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

" " " Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

" " " Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

" " " Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

" " " Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

" " " Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

Bestimmungen von Hydrierwirken: Kistiakowsky G., Journ. Phys. Chem. Chem. Soc. 57, 15 (1933). 57, 73 (1933).

Kistiakowsky G., Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

" " " Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

Bestimmungen von Entropien: Leibl G. v., Kumpf H., Journ. Phys. Chem. Chem. Soc. 57, 15 (1933). 57, 73 (1933).

Witt J., Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

Papageorgiou A., Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

Anton R., Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

1937 (1940).

Witt J., Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

1937 (1937).

Kistiakowsky G., Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

Kistiakowsky G., Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

1937 (1937).

Kistiakowsky G., Journ. Phys. Chem. 57, 73 (1933).

1937 (1937).

Parks u. Mitarb., Journ. Phys. Chem. 57,

349 (1937).

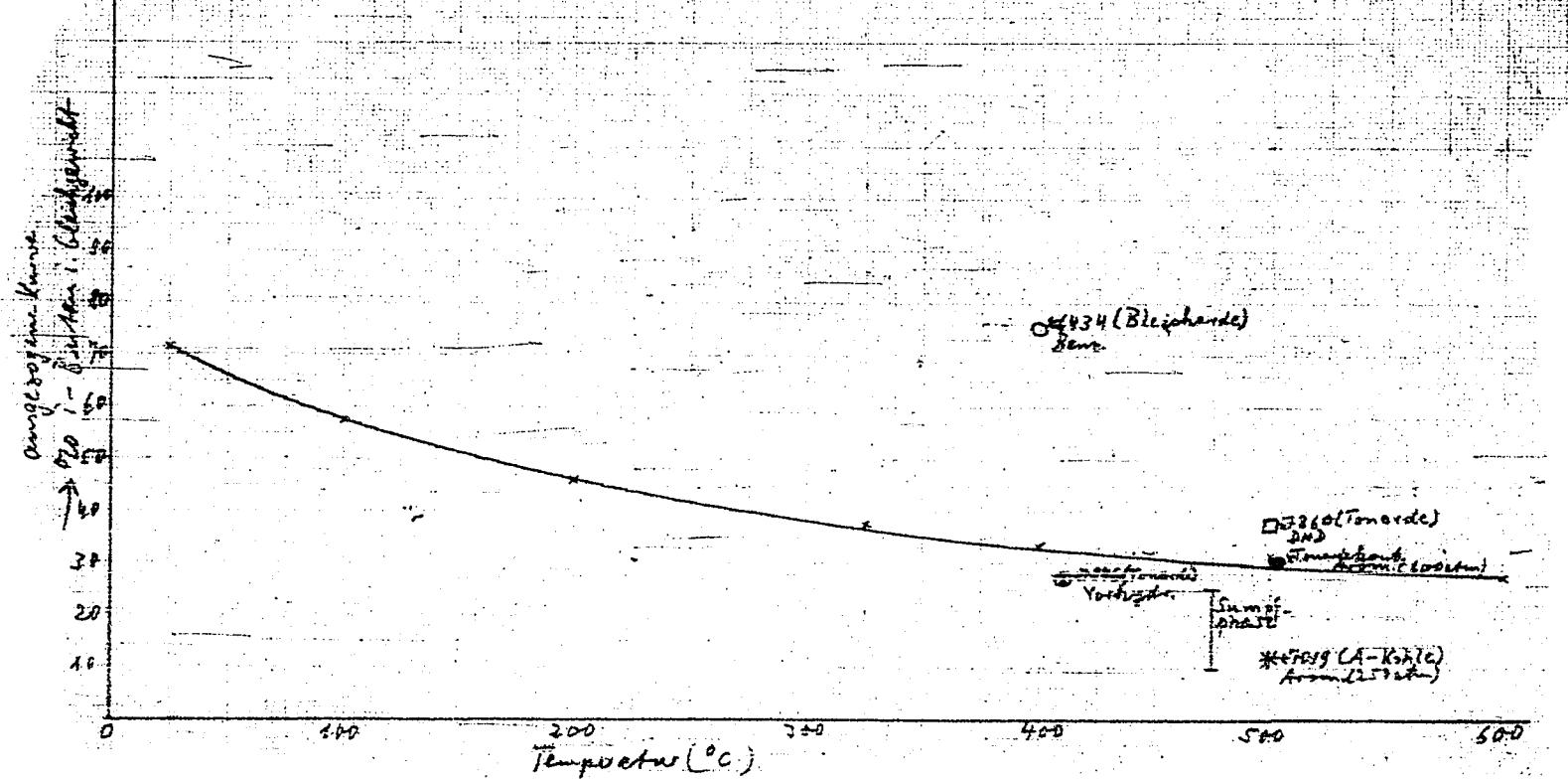
Aspinwall, entdeckt.

Proc. U.S.A. 24, 2

- W. J. S. & J. D. L. JONES, *Anal.* 1940, 65, 207.
 J. H. MANNING, *J. Am. Chem. Soc.* 1940, 62, 201.
20, 201 (1940).
- Fitter, Harry, *Anal.* 1940, 65, 202.
- Bestimmungen von Isopropyl-theoretisch: W. J. S. L. JONES, *Anal.*
Technetium 1940, 27, 2.
- Acton, A. *Anal.* 1940, 65, 203.
- Acton, A. *Anal.* 1940, 65, 204 (1940).
- Acton, A. *Anal.* 1940, 65, 205 (1940).
- Hemp & Fitter, *Anal.* 1940, 65, 206 (1940).
- Fitter, Harry, *Anal.* 1940, 65, 207 (1940).
- Fitter, Harry, *Anal.* 1940, 65, 208 (1940).
- Fitter, Harry, *Anal.* 1940, 65, 209 (1940).
- Fitter, Harry, *Anal.* 1940, 65, 210 (1940).
- Fitter, Harry, *Anal.* 1940, 65, 211 (1940).
- Schiff, Robert, *Anal.* 1940, 65, 212 (1940).
- Schiff, Robert, *Anal.* 1940, 65, 213 (1940).
- Schiff, Robert, *Anal.* 1940, 65, 214 (1940).
- Schiff, Robert, *Anal.* 1940, 65, 215 (1940).
- Schiff, Robert, *Anal.* 1940, 65, 216 (1940).
- Schiff, Robert, *Anal.* 1940, 65, 217 (1940).
- Schiff, Robert, *Anal.* 1940, 65, 218 (1940).
- Schiff, Robert, *Anal.* 1940, 65, 219 (1940).
- Schiff, Robert, *Anal.* 1940, 65, 220 (1940).
- Schiff, Robert, *Anal.* 1940, 65, 221 (1940).
- Schiff, Robert, *Anal.* 1940, 65, 222 (1940).
- Messungen von Isomerisierungsgleichgewichten: Montgomery, C. E.,
 n. Propria, *Anal.* 1940, 65, 223 (1940).
- Isomerisierungsgleichgewichte: Schmid, G. H.,
 (1940), 1940 (1940).
- Prest, John, *Anal.* 1940, 65, 224 (1940).
- Isomerisierungsgleichgewichte: Schmid, G. H.,
 (1940), 1940 (1940).

Anhänger.

Zur Veranschaulichung der Frage, wie die unter Hydrierbedingungen mit verschiedenen Kontaktten erhaltenen Isomerisierungsgrade des Butans gegenüber den entsprechenden Gleichgewichtswerten liegen, wird in Fig. 1 die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration an i-butanol von der Temperatur (Gleichgewichtskurve) wiedergegeben, während die einzelnen Punkte die bei verschiedener Kontaktten gefundenen i-Butanol-Konzentrationen angeben. Wieder wird beim 64/74 das Verhältnis i-butanol / n-butanol im Anfall bedeutend über dem Gleichgewichtswert liegt, liegt es bei 7/13 etwas darunter. Offenbar fallen i-butanol und n-butanol in diesem Verhältnis bei der Spaltung ab und eine gärtige Konkurrenz gegen Ende vor im Sinne einer Gleichgewichtseinstellung findet nicht statt, sondern sehr langsam statt. Dagegen über liegt bei den von uns entwickelten Kontaktten das Verhältnis 4 zu 100 gegen 100 Gleichgewichtskurve und zugemischt ansetzt die von Temperatur und Spaltung abhängende Verteilung (Vergleichsweise mit den Isomeren), so dass an dieser Stelle noch kein Gleichgewicht eingestellt ist.



C 62