

DISS. B 1004

LÁNCVÉGZŐDÉS ÉS ÖNINHIBÍCIÓ A PROPÁN TERMIKUS
BOMLÁSÁNAK KEZDETI SZAKASZÁBAN

Doktori értekezés

írta

FERKE ANDRÁS

Készült

a JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM SZERVETLEN ÉS ANALITIKAI
KÉMIAI TANSZÉKEN

1974.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY
BERKELEY, CALIFORNIA

Accession Number



Number

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY BERKELEY, CALIFORNIA

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

1951

Tartalomjegyzék

	Oldal
1. Bevezetés	1.
2. Irodalmi összefoglalás	3.
3. Kísérleti metodika	18.
3.1. A kinetikai készülék	18.
3.2. A kontakt idő megállapítása	22.
3.3. A kiindulási anyagok	24.
3.4. A reakciótermékek meghatározása	25.
3.5. A mérési módszer hibái	27.
4. Kísérleti eredmények	33.
4.1. Kísérletek változó nyomáson	38.
4.2. Kísérletek állandó nyomáson	44.
4.3. A termékarány függése a konverziótól	47.
4.4. A bomlás hőmérsékletfüggése	49.
5. A mérési eredmények értékelése	52.
5.1. A reakciómechanizmus felállítása	52.
5.1.1. A lánciniciálás	52.
5.1.2. A reakciólánc elemi lépései	53.
5.1.3. A láncvégződési reakciók	57.
5.2. Az eredmények számítógépi elemzése	61.
5.2.1. A sebességi egyenletek	61.
5.2.2. A minimalizálási eljárás	64.
5.2.3. Számítási eredmények	69.
6. Összefoglalás	85.
7. Irodalom	86.

1. BEVEZETÉS

A szerves vegyületek gázfázisú termikus bomlásának intenzív kinetikai tanulmányozását mintegy ötven évvel ezelőtt, elsősorban elméleti fontosságuk miatt kezdték meg. Annak ellenére, hogy az elmúlt évtizedekben jelentős eredmények születtek, a reakciók mechanizmusának számos, fontos részletét illetően ma sem alakult ki egységes kép. Egyrészt ezért, másrészt a bomlási folyamatok időközben rendkívül megnőtt gazdasági jelentősége miatt a kutatás napjainkban is intenzíven folyik.

A továbbiakban ismertetésre kerülő vizsgálatok a propán termikus bomlásakor keletkező gyökök részvételével lezajló elemi reakciókra, elsősorban a láncvégződési reakciókra és az ezekkel szoros kapcsolatban lévő iniciálási reakcióra irányultak. E reakciók fontosságát az a tény adja meg, hogy természetük határozza meg a bomlási folyamatok kinetikáját és a láncvégződési reakciók részletes elemzése nélkül elképzelhetetlen az inhibíciós jelenségek értelmezése [1], de nem kapunk megbízható felvilágosítást a láncfolytatási lépésekre sem.

A kísérleti módszer és a kísérleti körülmények megválasztásakor a másodlagos folyamatok kizárására törekedtünk, de a felmerült kérdések megválaszolása szükségessé tette a keletkező termékek (olefinek) ha-

tásának különálló vizsgálatát is.

A propán termikus bomlását 775-805 K hőmérséklet-, 10-70 Torr nyomástartományban, 0,02-0,7 % átalakulások esetén, áramlásos kinetikai készülékben vizsgáltuk.

Kimutatjuk, hogy a keletkező etilén hatása ilyen körülmények között elhanyagolható és elemezzük a propilénnek a bomlásra gyakorolt szerepét.

Eljárást dolgoztunk ki, amely lehetővé teszi a feltételezett reakciómechanizmus kvantitatív jellemzőinek digitális elektronikus számítógépen történő meghatározását és közöljük a kapott eredményeket.

2. IRODAIMI ÖSSZEFOGLALÁS

A nyiltszénláncu szénhidrogének termikus bomlásával kapcsolatban mai szemléletünkkel egyező, s egyben annak alapját képező tanulmányok kb. 1930 óta jelennek meg [2, 3].

RICE és munkatársai [4] Paneth technikát alkalmazva először bizonyították be, hogy a bomlás folyamatában szabad gyökök vesznek részt, és azt, hogy az észlelt termékmegoszlások és kinetikai jellemzők alkilgyökök részvételével lezajló láncfolyamatokkal magyarázhatók [5,6].

Az a megfigyelés, hogy a NO inhibeálja a paraffinok hőbomlását, további bizonyítékokat szolgáltatott szabad gyökök részvételére, de új problémát vetett fel: mekkora a molekuláris és gyökös ut részesedése a bruttó folyamatban.

Ezt követően a fejlődés fő mozgatójává az ún. "maradék reakció" természetének tisztázása körül kialakult vita vált. Közben jelentősen fejlődött a mérési technika, a tömegspektrometria és gázkromatográfia. A tömegspektrométer alkalmazása az izotópcseré tanulmányozását, a gázkromatográfia valamennyi termékre kiterjedő gyors, pontos analízis elvégzését tette lehetővé.

A "maradék reakció" természete körül zajló, mintegy két évtizedes vita részletes, kritikai elemzése megtalálható SZABÓ és MÁRTA [7] monográfiájában, ezért csak a vita

lezáródásához hozzájáruló néhány olyan fontos munkát említünk meg, amelyek a szénhidrogének hőbomlásával kapcsolatosak.

WALL és MOORE [8] a $C_2H_6 - C_2D_6$ keverék pirolizisét vizsgálták NO jelenlétében és jelentős izotópcserét tapasztaltak. POLTORAK és VOJEVODSZKIJ [9] deuterált propán termikus bomlása esetén állapították meg, hogy a deutériumot tartalmazó termékek mennyisége azonos százalékos átalakulások esetén közel megegyezett mind NO jelenlétében, mind távollétében.

KUPFERMANN és LARSON [10] a n-bután deuteró-bután-, PURNELL és QUINN [11] a n-bután propilén jelenlétében végzett pirolizisének vizsgálata kapcsán jutott arra a következtetésre, hogy a maximálisan inhibeált reakció is láncterminális.

A propán termikus bomlására vonatkozó vizsgálatok közül a továbbiakban röviden bemutatjuk azokat, amelyek a fentiekkel egyezően a reakció szabadgyökös természetét figyelembevéve magyarázzák a bomlást.

Először MÁRTA és munkatársai [1], [12-18] vizsgálatai alapján ismertetjük a legújabb eredményeket, majd ezek tükrében a fejlődés bemutatásával együtt, a bomlásra vonatkozó fontosabb vizsgálatok rövid kritikai elemzését adjuk. A bomlás mechanizmusában szereplő elemi lépésekkel kapcsolatos egyéb összefüggésekre a kísérleti eredmények értékelése kapcsán térünk ki.

MÁRTA és munkatársai [1], [12-18] a propán termikus bomlásával 560-590 °C hőmérséklettartományban, 100, 200 és 300 Torr kiindulási nyomásoknál, sztatikus vákuum-készülékben tanulmányozták a termékek képződésének kinetikáját. Részletes termékanalizissel követték a reakciót 0,2-20 % bomlástartományban. Méréseiket az 5-400 Torr nyomástartományban manometrikus mérésekkel is kiegészítették.

Irodalmi és kísérleti adatokra támaszkodva elemzik a láncvívők kompetitív reakcióit, meghatározzák a relatív gyökkoncentrációkat, és számításokat közölnek a relatív termékképződési sebességekre vonatkozóan. Mérési pontosságuk figyelembevételével valamely "inhibíciós" lépést akkor tekintenek szignifikánsnak, ha az adott reakció szerint reagál el a gyököknek legalább 5 %-a. Ezen kötés mellett a bomlás kinetikájára jellemző reakciók alapján három tartományt különböztetnek meg, amelyek közül az

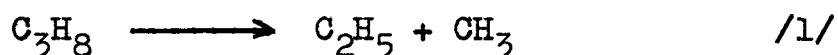
1. a 0,3 % konverzióig Rice-Herzfeld-típusu egyszerű mechanizmussal írható le;

2. 0,3-5 % közötti konverziótartományban (közepes konverziók) a Rice-Herzfeld-típusu mechanizmust ki kell egészíteni a hidrogénatomnak a termék olefinekre történő addíciós reakcióival;

3. 5 % feletti konverzióknál (nagy konverziók) pedig figyelembe kell venni a metilgyökök és termék

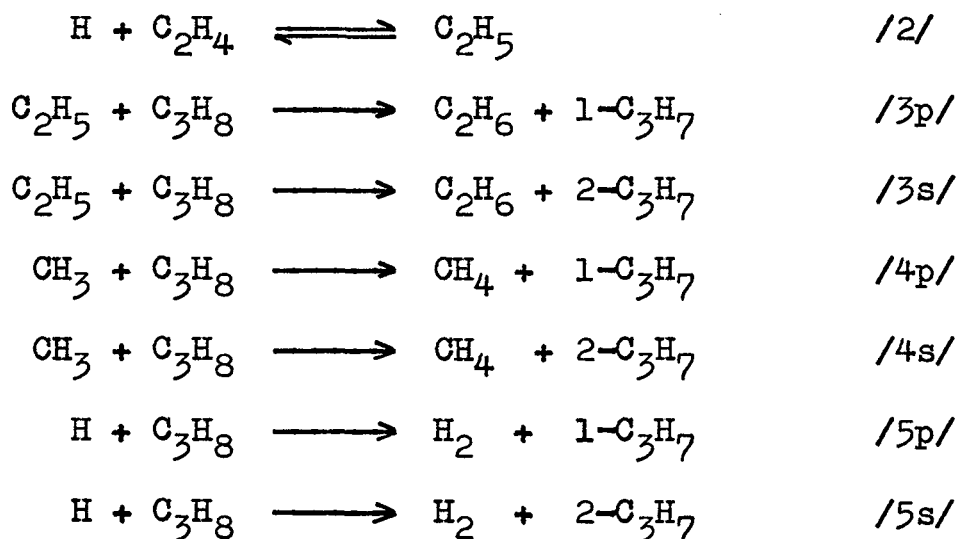
olefinek között lejátszódó addíciós és absztrakciós, valamint a hidrogénatom-absztrakciós reakciókat is. (Rámutatnak, hogy az inhibíciós és láncfolytatási reakció elnevezés nem következetes, mivel az inhibíciós reakciólépés végbemenetele nem zárja ki a láncfolytatást.)

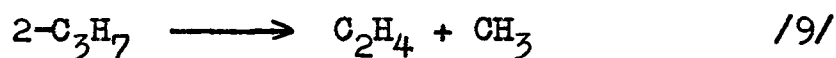
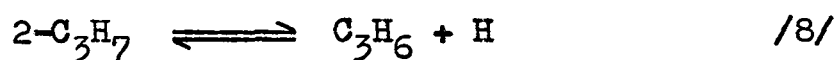
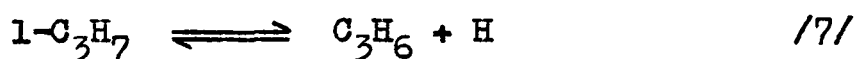
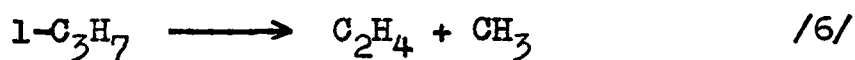
Termodinamikai számításaikra alapozva megállapítják, hogy az unimolekuláris iniciálási lépések közül az egész vizsgált konverziótartományban a



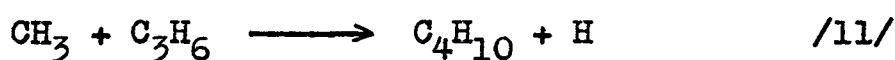
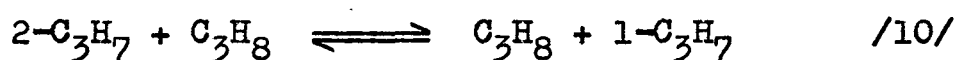
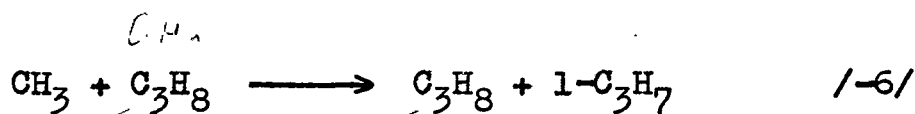
reakció dominál, és azt, hogy a termékek közrejöttével lejátszódó bimolekuláris iniciálási lépések szerepe csak nagy konverzióknál számottevő.

A jelen munka szempontjából fontos 1. és 2. kinetikai tartományban az alábbi mechanizmust tekintik érvényesnek:





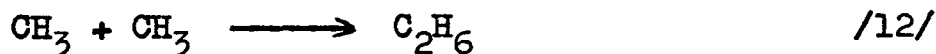
Az egész kísérleti tartományra vonatkozóan vizsgálják még a



reakciók szerepét is.

Irodalmi tapasztalatok kritikai feldolgozásával nyert sebességi koefficiensek segítségével részletes számításokat végeztek a relatív gyökkoncentrációk nyomástól és konverziótól való függésére vonatkozóan. Összehasonlítják a kísérleti adatok alapján nyerhető információkat a három kinetikai tartományra érvényesnek tekintett mechanizmus feltételezésével számított eredményekkel és jó egyezést találnak.

A relatív gyökkoncentráció értékek alapján megállapítják, hogy kis konverzióknál az egyetlen lehetséges letörés a



reakció. Azonban MÁRTA [1] rámutat arra is, hogy

- a.) a reakciórend és letörési lépések természete függ a kiindulási propánnyomástól;
- b.) nem lehet élesen megkülönböztetni a 3/2 és elsőrendű tartományt, amint azt LAIDLER és munkatársai [19] közölték;
- c.) a propán kiindulási nyomásának növelésével a reakciórend folyamatosan csökken és ezzel párhuzamosan a metil-metil letörés mellett egyre nagyobb szerepet játszanak az egyéb gyökök részvételével végbemenő láncretörési lépések.

ZALOTAI [17, 18] foglalkozik a fenti eredmények számítógépi elemzésével. Kiindulási nyomásoknál, a 0-15 % konverziótartományban mért, propánfogyásra vonatkozó relatív sebességeket használja fel, amelyeket összevet a feltételezett mechanizmus stacionárius kezelése alapján levezetett és számított relatív termékképződési sebességekkel. Az eltérések mérőszámaként négyzetes hibafüggvényt definiált, majd ezt optimalizálta különböző eljárásokkal. A mért és számított értékek eltérésének abszolút értéke, valamint az optimalizálási eljárás után az egyes sebességi koefficiensek megváltoztatásának a hibafüggvény viselkedésére gyakorolt hatása alapján dönti el, hogy mely elemi lépések játszanak lényeges szerepet. Számításainak

eredményei arra mutatnak, hogy az 1. és 2. kinetikai tartományra érvényes mechanizmust ki kell egészíteni a metilgyökök etilénre történő addíciós reakciójával /-6/, de elhanyagolható szerepet játszik a szekunder propilgyökök etilénre és metilgyökre történő bomlása /9/, az intermolekuláris izomerizáció /10/ és a metilgyökök propilénre történő addíciója /11/.

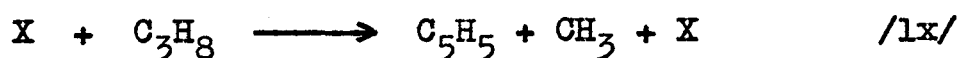
Táblázatban közli a különböző reakciómechanizmusok feltételezése alapján számított sebességi koefficiens értékeket, valamint előzetes számítási eredményeket mutat be az olefinek hatására vonatkozóan.

A fenti eredmények ismeretében könnyű bemutatni azt a fejlődést, amely a propán termikus bomlásának vizsgálata során idevezetett:

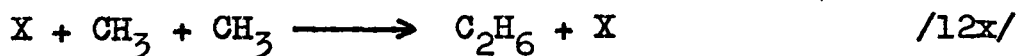
A nyomásmérésen alapuló klasszikus vizsgálatok betetőzését LAIDLER és munkatársainak [19] eredményei jelentik, akik 530-670 °C hőmérséklet-, 20-600 Torr nyomástartományban végeztek vizsgálatokat. A reakciórend 1-ről 1,5-re történő éles megváltozását figyelték meg a hőmérséklet emelésekor és a nyomás csökkentésekor. A rend a felület/térfogat arány növelésekor 1,25-re változott, miközben a sebesség kismértékben csökkent. CO₂ hozzáadása nem hatott a reakció sebességére sem az 1, sem a 3/2 rendű tartományban. A bruttó folyamat aktiválási energiája az elsőrendű tartományban 280 kJ/mól-nak, a 3/2 rendű tartományban 228 kJ/mól-nak

adódott.

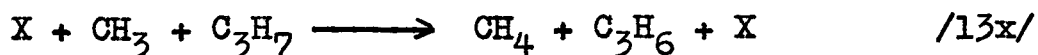
Feltételezett mechanizmusuk jellegzetessége, hogy nem tesznek különbséget a primer- és szekunder propilgyökhöz vezető elemi lépések között és nem vesznek fel másodlagos reakciókat. A lánciniciálást az



reakcióval, a láncvégződést az



reakcióval értelmezik a 3/2 rendű tartományban és az



reakcióval az elsőrendű tartományban.

A mechanizmust egyetlen termékanalizissal támasztják alá, amely egy kb. 14 %-os átalakulásig kivitelezett reakcióra vonatkozik. Mechanizmusukból a stacionárius gyökkoncentrációk módszerével le tudják vezetni az átalakulás kinetikai egyenleteit és értelmezni tudják a meghatározott aktiválási energiákat, amit a mechanizmus bizonyítékául fogadnak el.

A helytelen következtetések egyik alapja, hogy nem veszik figyelembe NEJMAN és munkatársai [20,21] eredményeit, amelyek szerint az etán gyakorlatilag etilénből, másodlagos folyamatokon keresztül képződik,

amint erre már NEJMAN és GAL [22] is rámutatott. A termékeloszlás magyarázatára feltételezik, hogy a jelenlevő propilgyökök 40 %-ban izo- és 60 %-ban normál alakban vannak jelen (gyors interkonverzió játszódik le a 10 és -10 reakciókon keresztül), a normál propilgyökök 10 %-a propilénre és hidrogén atomra bomlanak, amely állítások helyességét LEATHARD és PURNELL [23] cáfolja.

Vitatott kérdés volt a propán termikus bomlása esetén a felület befolyásoló szerepe is.

VOJEVODSZKIJ [24] 25 Torr propán 610 °C-on végzett bontása esetén azt találta, hogy a sebesség kb. 75 %-kal csökken a felület/térfogat arány 1,1-ről 12 cm⁻¹-re való növelésekor, míg LAIDLER és munkatársai [19] a sebesség 35 %-os csökkenését észlelték a felület/térfogat arány tizenkétszeres növelésekor.

NICLAUSE és munkatársai 12-49 Torr nyomástartományban 546-600 °C között tanulmányozták a propán bomlását és nem találtak hatást a felület/térfogat arány 0,7-ről 16,5 cm⁻¹ értékre való növelésekor [25], de jelentős hatást észleltek, ha 0,5-2 % oxigént keverték a propánhoz [26,27].

MÁRTA és munkatársai [13] összehasonlították VOJEVODSZKIJ [24] eredményeit NICLAUSE és munkatársai [26] oxigén jelenlétében végzett méréseivel és megállapították, hogy a kezdeti sebesség függése a felület/tér-

fogat aránytól lényegében megegyező. Feltételezhető, hogy VOJEVODSZKIJ [24] valamint LAIDLER és munkatársai [19] vizsgálatai esetén a rendszer oxigénnel szennyezett volt.

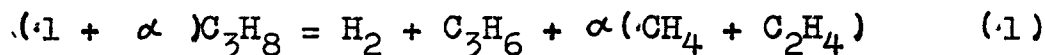
NICLAUSE és munkatársai [25] extrapolációs módszerrel dolgoztak ki a kezdeti sebesség meghatározására és így a reakció rendjére $1,25 \pm 0,05$, aktiválási energiájára 280 kJ/mol értéket kaptak. Az általuk javasolt mechanizmusban unimolekuláris iniciálás és többszörös letörés szerepel. A primer- és szekunder-propilgyökökhöz vezető utakat nem különítik el kellően és nem számolnak a termékek másodlagos reakcióival. Méréseiket elsősorban nyomásmérésre alapozzák, de jelentős szerepet kap a gázkromatográfia is.

Az első, gyakorlatilag gázkromatográfias mérésekre alapozott vizsgálatokat SZTYEPUHOVICS és munkatársai [28] végezték. A hangsúlyt a termékösszetétel változásának vizsgálatára helyezték, amit $590\text{--}620 \text{ }^\circ\text{C}$ -on, $20\text{--}180 \text{ Torr}$ nyomásintervallumban, $10\text{--}75 \%$ konverziótartományban tanulmányozták. Megállapítják, hogy a termékek jelentősen inhibeálják a bomlást, ami egy határértékhez (≈ 8) tartó lánchossz-csökkenést eredményez. A konverzió és nyomás növekedésével nő a demetanizációs reakciók szerepe, amit az izopropil gyökök intermolekuláris izomerizációjával $/10/$ értelmeznek, ugyanis észlelik a $([\text{C}_4\text{H}_4] + [\text{C}_2\text{H}_4]) / ([\text{C}_2\text{H}_2] + [\text{C}_3\text{H}_6])$ arány konverzióval való

növekedését. Viszonylag kevés adatból vonják le következtetéseiket és a lánchossz kiszámításánál feltételezik, hogy etán csak primér lépésekben keletkezik, holott a vizsgált konverziótartomány igen magas.

LEATHARD és PURNELL [23], [30] nagyszámu gázkromatográfiás mérésre támaszkodva részletesen tárgyalja a bomlás mechanizmusát. LEATHARD [31] külön közleményben is foglalkozik az észlelt öninhibícióval. Méréseiket sztatikus vákuumkészülékben 441-560 °C hőmérséklet-, 25-260 ill. 503 °C alatt 26-416 Torr nyomástartományban végezték.

Ugy találták, hogy a bomlás sztöchiometriáját az

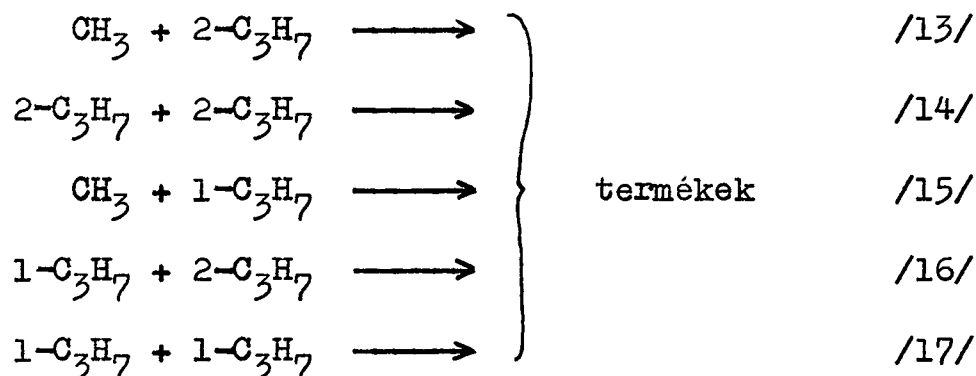


összefüggés adja meg. A bomlás főtermékeként megjelenő hidrogén, propilén, metán és etilén mellett 0,3-0,9 % etánt mutattak ki az összes termékre vonatkoztatva.

A metánkeletkezés sebességére a

$$\frac{dp_m}{dt} = \frac{cp_i^{3/2}}{1 + gp_m} \quad (2)$$

empirikus egyenletet találják. A bomlás kvantitatív leírására adott mechanizmusban 503 °C felett az 1, 4p, 4s, 5p, 5s, 6, 8, -8 és 12, valamint a



elemi lépéseket tételezik fel és 503 °C alatt kiegészítik a /10/ reakcióval. A mechanizmus stacionárius gyökkoncentrációk módszerével történő kezelésével a metánkeletkezés sebességére a

$$\frac{dp_m}{dt} = \frac{k_4 (k_1/k_{12})^{1/2} p_i^{3/2}}{1 + k_4 (n\alpha^{-1} k_8^{-1} + m k_6^{-1}) p_i + (n k_{4s} p_m / \alpha k_{5p} K_8)} \quad (13)$$

kifejezést kapják, ahol $m = (k_{17}/k_{12})^{1/2}$, $n = (k_{14}/k_{12})^{1/2}$, p_i a propán kezdeti nyomása és p_m a metán nyomása.

Feltételezik, hogy a (13) kifejezés nevezőjében a második (p_i -től függő) tag elhanyagolható és azt, hogy $n \approx m \approx 1$.

Igy a kísérleti adatok alapján a (2) empirikus egyenlet c és g paramétere megfeleltethető a (13) kifejezés egy-egy tagjának. c kísérleti értéke, valamint a k_1/k_{12} hányados értékére végzett termodinamikai számítás alapján meghatározzák $k_4 = (k_{4p} + k_{4s})$ értékét:

$$k_4 = 10^{12,57 \pm 0,58} \exp[-(66500 \pm 8750)/RT]$$

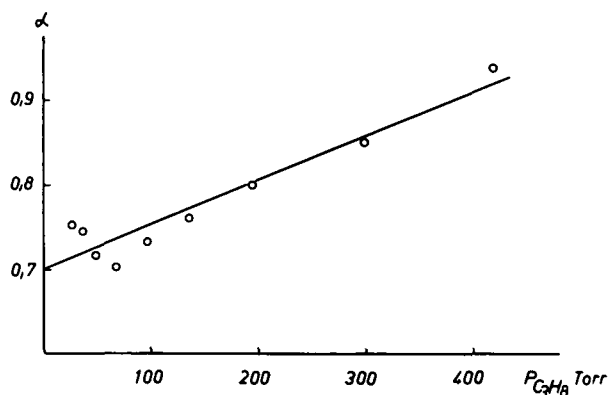
Kétségtelen, hogy $k_6 \gg k_8$ és a p_i -től függő összeg második tagja elhanyagolható (13) nevezőjében, valamint az,

hogy ezen egész tag gyorsan csökken a hőmérséklet növelésével, de $k_4 p_i / \alpha k_8 \approx 1,6$ 800 K-en még akkor is, ha elfogadjuk k_4 fenti, viszonylag alacsony értékét és $\alpha = 0,75$, $k_8 = 3 \cdot 10^2$ [32] és $p_i = 100$ Torr. Ugyanakkor k_{14} újabb [33] értékének figyelembevételével az $n \approx 1$ feltételezés is kérdéses. Így $n \approx 0,11$ és $n k_4 p_i / \alpha k_8 \approx 0,18$.

A 441-503 °C hőmérséklettartományban az öninhibíció fokozatos csökkenését, majd megszűnését észlelik a hőmérséklet csökkentésével. A reakció sztöchiometriája változatlanul az (1) egyenlettel írható le, de míg magasabb hőmérsékleten α csak a hőmérséklet függvénye;

$$\alpha = 10^{0,62 \pm 0,30} \exp[-(11400 \pm 4600)/RT] \quad (4)$$

ebben a tartományban jellemző nyomásfüggést is mutat.



1. ábra A termékarány függése a nyomástól 503 K-en LEATHARD és PURNELL [30] szerint.

A termékarány nyomás- és hőmérsékletfüggését az

$$\alpha = a + bp_i \quad (5)$$

egyenlettel adják meg, ahol

$$a = 10^{0,59 \pm 0,15} \exp[-(10800 \pm 2260)/RT]$$

és

$$b = 10^{-2,39 \pm 0,46} \exp[(100000 \pm 6700)/RT]$$

Az öninhibíció megszűnésének és a termékarány nyomásfüggésének értelmezésére feltételezik, hogy ebben a tartományban jelentőssé válik a /-8/ reakcióval versengő /10/ reakció. Amíg 503 °C-on nem észlelnek felülethatást kvarc, pyrex és KCl-dal borított pyrex reakcióedényben és nem volt hatása a magasabb hőmérséklettartományban a felület/térfogat arány megváltoztatásának sem, 456 °C alatt észlelik a sebesség felület/térfogat aránytól való függését, amit a



reakció mechanizmusbafoglalásával értelmeznek. Kvalitatív egyezést találnak MARSHALL és QUINN [34] egyenletével, akik az etán termikus bomlása esetén a hidrogénatomok falhoz történő diffúziójával értelmezték az észlelt rendváltozást. (A propán esetén ez az egyenlet nem oldható meg.)

Áramlásos kinetikai készülékben ILLÉS [36] tanul-

mányozta részletes gázkromatográfiás analízissel követve a propán termikus bomlását. Vizsgálatait atmoszférikus nyomáson, 637-830 °C hőmérséklettartományban, 5-95 %-os átalakulások esetén végezte. Elsősorban ipari pirolitikus reakciók működése szempontjából elemezte a termékek kvalitatív és kvantitatív megoszlását. A munka ismertetésére nem térünk ki, mivel a mérések célja, a vizsgált körülmények, és ennek következtében az elemzés módszere nagymértékben eltér a jelen munkában bemutatásra kerülőtől.

3. KISÉRLETI METODIKA

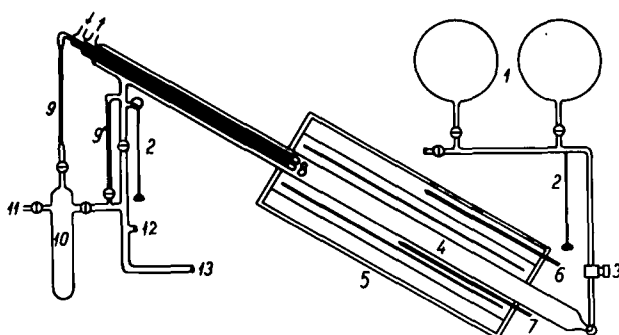
A sztatikus rendszerű vákuumkészülékek alkalmazása esetén a reakcióidő csökkentésének olyan korlátjai vannak, amelyek csak a módszer megváltoztatásával küszöbölhetők ki. Ha a reakcióidő igen rövid, akkor az anyagbevitel időigénye összemérhető a tényleges reakcióidővel. A reakció jelentős része nem izoterm körülmények között megy végbe, mivel a reagáló anyag felmelegedése a kívánt hőmérsékletre nem pillanatszerű, de az anyagbevitel során (különösen nagy kezdeti nyomásoknál) jelentős túlmelegedés következhet be, amely kedvezőtlen esetekben néhány tíz fokot is elérhet.

3.1. A kinetikai készülék

A falon lejátszódó reakciók leválasztására TAYLOR és munkatársai [37] egy "fal nélküli" reaktort javasoltak homogén, gázfázisú reakciók tanulmányozására. Annak ellenére, hogy az újabb vizsgálatok csak 460 °C körül utalnak a felülethatásra a kinetikai készülék megépítésekor olyan megoldásra törekedtünk, amely lehetővé teszi a TAYLOR és munkatársai által alkalmazott technikához hasonlóan a fali zóna különválasztását. Készülékünk néhány elemében (nyomásszabályozás, áramlásmérés) hasonlít a HALSTEAD és munkatársai [38] által leírt berende-

zéshez. A kísérletek folytatása közben állandóan tökéletesítettük a készüléket; részben technikai egyszerűsítéseket, részben az időközben felmerült újabb igényekhez alkalmazkodó módosításokat végeztünk.

Az alapkészülék vázlatát a 2. ábrán látható.



2. ábra A kinetikai készülék vázlatát

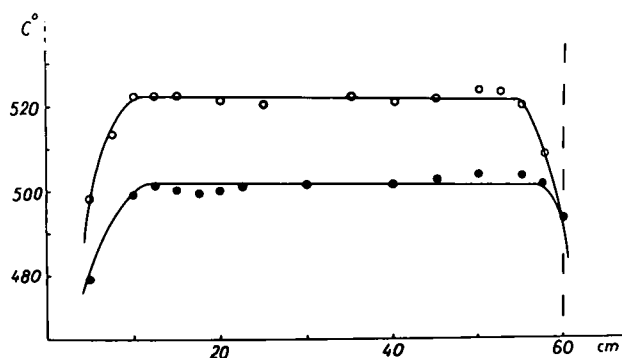
- | | |
|------------------------|-------------------------------|
| 1. Tárolólombikok | 8. Mintavevő |
| 2., 2' Higanymanométer | 9., 9' Kapilláris fojtás |
| 3. Tüszelep | 10. Kifagyasztó |
| 4. Reaktor | 11. Gázkromatográf csatl. |
| 5. Csőkemence | 12. Penning vákuumméter |
| 6., 7. Termoelemek | 13. Nagyvákuumrendszer csatl. |

A kiindulási anyagot a 23000 cm^3 össztérfogatu tárolólombikok tartalmazzák, amelyekből a (3) precíziós tüszelepen keresztül jut a pyrex üvegből készült reaktorba ($\varnothing 2,15 \text{ cm}$). A reaktorba nyúló vízzel hűtött mintavevő a reakció befagyasztására szolgál és a gázáramot két egyenlő részre osztja, mivel az elszívó kapillárisok hossza egyenlő. A reaktorban kialakuló nyomás és áramlási

sebesség (adott elszívó kapillárisok esetén) a túszelepek állásának és a tárolóban lévő gáz nyomásának a függvénye. A nyomás stabilizálódásához a körülményektől függően 0,5-2 percre volt szükség. Ezt követően a reaktorban mért nyomás csak 1-3 % csökkenést mutatott a tárolt gáz nyomáscsökkenésétől függően, ezért az áramoltatási idő felénél mért nyomással számolunk. A nyomás stabilizálódása után a kifagyasztó nagyatmérőljü elszívócsövét lezártuk és a kifagyasztót cseppfolyós levegővel lehűtöttük. Alkalmos mennyiségü minta kifagyasztása után a fagyasztót lezártuk, hűtését megszüntettük, majd elegendő változás után a (11) szelepen keresztül engedünk mintát a gázkromatográf adagolójába. Mivel a szénhidrogének különböző mértékben oldódnak csapzsirban, a kifagyasztó csatlakozásait teflondugóval záró szelepekkel zártuk el. A reaktor külön nagyatmérőljü elszívó vezetékkel is csatlakozik a vákuumrendszerhez, amely(a (12) helyen csatlakozó Penning vákuummérővel mérve) 10^{-5} Torr-nál kisebb nyomás előállítására alkalmas. A reakciók megkezdése előtt a rendszert $5 \cdot 10^{-5}$ Torr alá szivattuk le.

A csőkemence hőmérsékletének szabályozását a fűtőszál közelében elhelyezett termoelemhez kapcsolt fényellenállásos szabályzó végezte, amely az alapfűtés 10 %-át kapcsolta. A hőmérséklet egyenletes eloszlását segítette a kemence légtérébe helyezett réz betétcső, amelynek tengelyében helyezkedik el a reaktor. A hőmér-

séklet mérésére egy, a reaktor teljes hosszában elmozditható termoelem szolgált. A reaktor egyes pontján a hőmérsékletingadozás nem haladta meg a $\pm 0,5$ fokot, de a hossz mentén egy állandó eloszlás alakult ki, amelynek szélső értékei maximálisan 3 fokra tértek el. (3. ábra)



3. ábra Hőmérsékleteloszlás a csőkemencében
(502 és 522 °C)

A hőmérséklet mérésére egy EMG-1362/2 típusú digitális voltmérőt használtunk, amely $\pm 0,5$ fok mérését tette lehetővé. (Előnye, hogy nagy belső ellenállása miatt a csatlakozó vezetékek ellenállása nem befolyásolja a mérést.) Hőmérsékletkülönbségek mérésére "Thermocentroll"-t használtunk.

A készülék egy korábbi változata hasonló elrendezésben magába foglalt egy másik kifagyasztót is a 9' kapillárisához csatlakozva. Az alkalmazott méretek mellett a reaktor tengelyében elhelyezkedő 7,5 mm átmérőjű zóna

és a fala mellett elhelyezkedő 3,1 mm vastag réteg azonos reakcióból történő külön analizisére nyílt lehetőség. Mivel a minták összetétele a mérési hibák határain belül megegyezett, a két helyről történő mintavétel feleslegessé vált.

Végeztünk méréseket az elszívó kapillárisok hosszának felére csökkentésével is.

A készülék úgy készült, hogy a csökemence (ferde sínpályán) a mintavevőhöz képest elmozdítható legyen. A mintavevő hossza lehetővé tette, hogy a reaktor aktív hosszát folyamatosan 10 cm-re csökkentjük, de a vízűtés okozta lehűlés a hőmérsékleteloszlás felborulását eredményezte, ezért a vizsgálatok második szakaszában a hűtőt külön szabályozott fűtéssel választottuk el a csökemence légterétől és a kemence hosszát 60-ról 70 cm-re növeltük. Amennyiben a nyomás pontos reprodukálása szükséges volt, a reakció megkezdése előtt azonos nyomáskülönbséget hoztunk létre a tároló és a reaktor között.

3.2. A kontakt idő megállapítása

A kontakt idő kiszámítására a

$$t = \frac{V_R \cdot P \cdot T_t \cdot t_a}{\Delta P \cdot T_R \cdot V_t} \text{ s} \quad (6)$$

képletet használtuk, ahol

- V_r : a reaktor térfogata, T_r a hőmérséklete
 V_t : a tároló térfogata, T_t a hőmérséklete
 P : a reaktorban mért nyomás
 ΔP : a tárolt gáz nyomáscsökkenése
 t_a : az áramoltatás ideje.

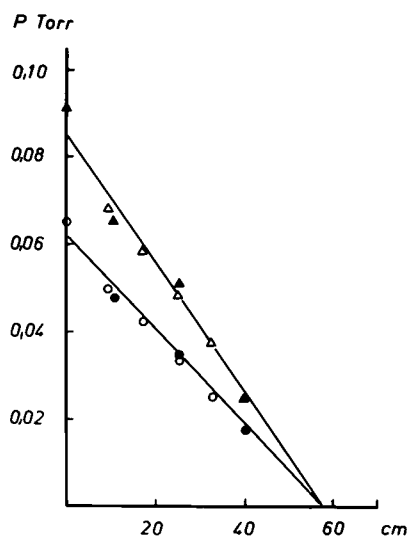
(A hőmérsékletet K-ben, a nyomást Torr-ban, a térfogatokat cm^3 -ben, t_a -t s-ban mértük és s-ban adódott az eredmény is.)

A V_r térfogat meghatározásához szükséges a reaktor aktív hosszának ismerete, amit a 3. ábrán látható hőmérsékleteloszlásból és a mintavevő helyzetéből 50 cm-nek állapítottunk meg a 60 cm-es csőkemence esetén.

A készülék módosítása után lehetőség nyílt az aktív hossz meghatározására is. A keletkezett termékek mennyiségét a mintavevő és kemence egymáshoz viszonyított helyzetének függvényében ábrázolva és 0 termékmennyiségre extrapolálva megkaptuk a reaktor aktív hosszát.

(4. ábra) A két uton kapott eredmény jó egyezése alátámasztja az első eljárás helyességét is. (A különböző csőkemencékkel végrehajtott reakciók esetén a számított termékképződési sebességek jól egyeznek.)

Bár a reakció mólszámváltozással jár, az ebből adódó térfogatnövekedést figyelmen kívül hagytuk, mivel maximálisan a kiindulási anyag 0,7 %-a alakult át, de általában 0,3 % alatt maradt a konverzió.



4. ábra A reaktor aktív hosszának megállapítása a 805 K-en végzett kísérletekből (70 cm-es reaktor).

3.3. A kiindulási anyagok

A kiindulási anyagokat a MÁFKI által forgalomba-hozott 99,6 % tisztaságú szénhidrogénekből további tisztítással nyertük.

Mivel a szokásos vákuumdesztilláció nem bizonyult elég-ségesnek, a tisztítandó szénhidrogéneket egy Carlo Erba gyártmányú 60-80 mesh szemcseméretű gázkromatográfiás aktív szénnel töltött oszlopra fagyasztottuk, majd fokozatosan melegítve frakciókat szedtünk. Az eljárás kétszeri megismétlésével sikerült a kiindulási anyagban lévő szennyezéseket úgy eltávolítani, hogy csak $1-5 \cdot 10^{-5}$ % etánt tartalmazott. Ezt a mennyiséget minden részletben meghatároztuk és a keletkezett mennyiség

kiszámításánál figyelembe vettük.

Az adalékként propánhoz kevert szénhidrogéneket és széndioxidot, valamint a gázkromatográfiás azonosításra, ill. kalibrálásra használt gázokat hasonlóan tisztítottuk. Különös gondot fordítottunk a kiindulási anyagok oxigénszennyezésének eltávolítására, ezért a tisztítási folyamatot követően több vákuumdesztillációt hajtottunk végre. Oxigénszennyezést gázkromatográfiásan nem tudtunk kimutatni ($O_2 < 10^{-3} \%$). Egy esetben tömegspektrométerrel is ellenőriztük a kiindulási anyagot, de még nyomokban sem találtunk oxigént.

3.4. A reakciótermékek meghatározása

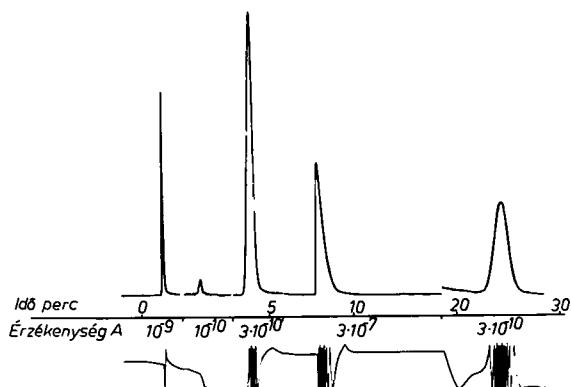
Az irodalmi adatokkal egyezően a bomlási reakció termékeiként hidrogént, metánt, etilént, propilént és kismennyiségű etánt tudtunk kimutatni. A termékek meghatározását Packard gyártmányú 7800 sorozatszámú gázkromatográfjal végeztük izoterm üzemmódban; a hidrogén meghatározását hővezetőképességi-, a szénhidrogének meghatározását lángionizációs detektorral, nitrogén vivőgázban. Kezdetben a két meghatározást külön bemérésből, majd a detektorkályha átalakításával a hővezetőképességi és lángionizációs detektort sorbakapcsolva azonos mintából. Az eredeti konstrukció csak a csúcsmagasság meghatározását tette lehetővé (A sorozat), de kiegészítettük egy Honeywell Electronic 19 típusú mechanikus (disc-) integrátorral egybeépített regisztrálóval

(B sorozat). Kolonnátöltetként Carlo Erba gyártmányú 60-80 mesh szemcseméretű alumínium-oxidot használtunk, amit használatbavételkor és munka közben megfelelően kondicionáltunk. A rendszer teljesítőképességéről az I. táblázat ad felvilágosítást, tipikus kromatogramot az 5. ábra mutat.

I. táblázat

A gázkromatográfiás rendszer jellemzői

	A	B
Vivőgáz:	$N_2 = 0,72 \text{ cm}^3/\text{s}$	
Hőmérséklet:	40 °C	50 °C
Kolonnahossz:	90 cm	150 cm
Érzékenység		
Hidrogén	$1,48 \cdot 10^{-10}$ mól/mm	$1,71 \cdot 10^{-10}$ mól/mm
Metán	$2,82 \cdot 10^{-11}$ mól/mm	$9,83 \cdot 10^{-12}$ mól/skr
Etilén	$9,52 \cdot 10^{-11}$ mól/mm	$5,94 \cdot 10^{-12}$ mól/skr
Propilén	$3,08 \cdot 10^{-11}$ mól/mm ²	$4,13 \cdot 10^{-12}$ mól/skr
Etán	$8,45 \cdot 10^{-11}$ mól/mm	$7,14 \cdot 10^{-12}$ mól/skr
Propán	-	$3,23 \cdot 10^{-12}$ mól/skr



5. ábra Szénhidrogén kromatogram

(CH_4 :36''; C_2H_6 :2'15''; C_2H_4 :4'18''; C_3H_8 :7'30''; C_3H_6 :25')

Kalibrációt a reakciótermékek várható összetételének megfelelő arányban tartalmazó gázkeverékkel végeztünk. Minden esetben azonos nyomású mintát engedtünk a kolonnára, mivel a minta össznyomása befolyásolta a csúcsmagasságot. A termékek meghatározásának abszolút pontossága a kalibrációs mérések szórása alapján $\pm 3\%$ körül van, ami döntően a többszörös higitásból adódik. A párhuzamos mérések szórása hasonló értékű az A sorozatban és valamivel kisebb a B sorozatban.

3.5. A mérési módszer hibái

Az áramlásos kinetikai készülékben végrehajtott mérések alapján történő reakciósebesség-meghatározás két feltevésen alapul:

1. a reagens minden térfogateleme azonos t ideig tartózkodik a reaktorban,

2. a t idő alatt a gáz ugyanazon a hőmérsékleten tartózkodik.

Gyakorlatilag az egyik feltétel sem teljesíthető maradéktalanul, de kielégítő pontossággal megközelíthetők és az elkövetett hibák becsülhetők. A hibabecslés során támaszkodtunk SZILÁGYI és BÉRCES [39] munkájára, de más lehetőségeket is kipróbáltunk.

Stabil áramlási körülmények között az áramlás molekuláris, viszkózus vagy turbulens lehet. A molekuláris áramlás részaránya az általunk alkalmazott kísérleti körülmények között elhanyagolható ($6\lambda / (r + \lambda) < 10^{-2}$), másrésztől turbulens áramlásba való átmenettel sem kell számolni, mivel a Reynolds-szám értéke jóval a kiritikus érték alatt van ($0,3 < Re < 4$). A reakció előrehaladása során a reaktorban radiális és axiális koncentrációgradiens és ennek megfelelő diffúzió alakul ki. A radiális diffúzió hatását TAYLOR [40] vizsgálta és eredményeit ARIS [41] terjesztette ki az axiális diffúzió hatásának figyelembevételével. Eredményeik alapján egy \bar{u} átlagsebességgel áramló gázban az áramlás "dugószerűnek" tekinthető a gáz G pseudo-diffúziós koefficiensével számolva, ahol

$$G = D + r^2 \cdot \bar{u}^2 / 48D \quad (7)$$

és D a reagensmolekula aktuális diffúziós koefficiensé, r a reaktor sugara.

MULCAHY és PETHARD [42] vizsgálatai szerint a reakció sebességi állandójának meghatározásában elkövetett hiba

$$\delta = 100(k_v - k_m) / k_m \% \quad (8)$$

ahol k_v az ismeretlen "valódi" sebességi állandó és k_m a dugószerű áramlás feltételezésével kapott. δ értéke a készülékre és kísérleti körülményekre jellemző μ mennyiség ($\mu = 2Gt/L^2$, L a reaktor hossza) valamint a konverzió függvénye és az általuk adott grafikonok alapján meghatározható. (Esetünkben $\mu < 0,25$ és $\delta < 1 \%$). A második feltétel teljesülésének vizsgálata alapján MULCAHY és PETHARD [42] a következő formulát javasolják k_v értékének meghatározására:

$$\frac{k_m}{k_v} = 1 - \frac{r^2}{3,658 \kappa t} \left\{ 0,577 + \log \left(\frac{E}{R} \frac{0,82[T_s - T_o]}{T_s^2} \right) \right\} \quad (9)$$

ahol E a folyamat aktiválási energiája, R a gázállandó, T_s a fal, T_o a gáz (belépési ponton mért) hőmérséklete, κ diffúziós állandó (D értékéhez hasonlóan számolva T_o és T_s hőmérsékletek mértani középértékénél). A megfelelő értékek behelyettesítésével a maximális érték:

$$\frac{k_m}{k_v} < 1,03$$

azaz az elkövetett hiba, $\epsilon < 3 \%$.

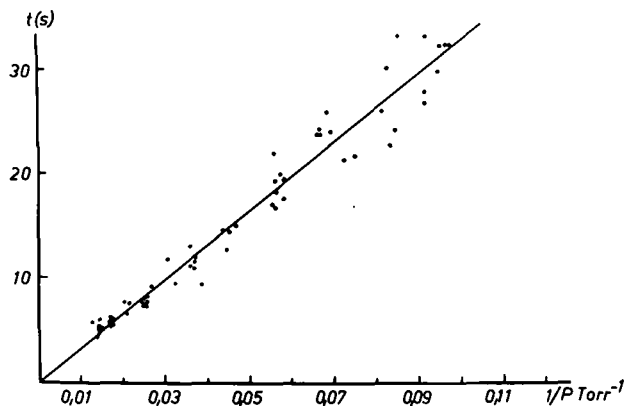
(κ , D , G , λ és Re értékének kiszámításakor egyaránt a propán belső surlódási együtthatójának meghatározása alapján kapott $5,61 \cdot 10^{-8}$ cm ütközési átmérőt vettük alapul [43].)

A reaktor aktív hosszának megállapításakor elkövetett hiba (a 3. ábrán látható összefüggés alapján) a legkisebb négyzetek módszerével számolva $\pm 0,5$ cm azaz a hiba a reaktor aktív hosszától függően 1-3 %.

A kapillárison egységnyi nyomásesés hatására létrejövő áramlás elméletileg adott kifejezéséből [43] a kontakt idő a

$$t = C/P \quad (10)$$

összefüggés szerint adódik, ahol C a készülékre jellemző állandó. A (6) kifejezésből számított t értékeket $1/P$ függvényében ábrázolva (6. ábra) meghatározható C értéke (318 ± 20) és becsülhető t meghatározásának hibája.



6. ábra A kontakt idő a nyomás reciprokának függvényében.

A (10) kifejezéstől adódó eltérések egy része abból adódik, hogy az áramlási ellenállás nemcsak a kapillárisok méretei, hanem a kapillárisokat elzáró szelepek és kapilláris furatu csapok helyzete is befolyásolhatja. Nyugodtan állithatjuk, hogy a t meghatározásában elkövetett hiba kisebb mint 6 %, ami gyakorlatilag a (6) egyenletben szereplő ΔP érték meghatározásából adódik. Ezt az értéket tekintjük a reakciósebesség meghatározás maximális hibájának, míg a termékarányok vonatkozásában az előző pontban mondottak mérvadók.

Méréseink pontosságának illusztrálására a II. táblázatban bemutatjuk LEATHARD és PURNELL [30] hasonló körülmények között végzett és publikált eredményeit. Az eredményeinkkel (III.-V. táblázat) való összevetés mutatja az általunk alkalmazott analitika pontosságát, másrészt a sztatikus rendszer rövid reakcióidőknél említett hiányosságait. (A III. táblázat adatai az általunk vizsgált legkisebb konverziókra vonatkoznak.)

II. táblázat

Analitikai adatok 49 Torr propán 503 °C-on történt pirolízisénekél (LEATHARD és PURNELL [30])

Idő s	Terméknyomás Torr				$\frac{[\text{CH}_4]}{[\text{H}_2]}$
	H_2	C_3H_6	CH_4	C_2H_4	
11	0,014	0,020	0,009	0,014	0,64
20	0,019	0,032	0,019	0,020	1,00
31	0,040	0,043	0,030	0,035	0,75
41	0,062	0,058	0,042	0,045	0,68
51	0,073	0,068	0,048	0,049	0,66
62	0,092	0,091	0,059	0,063	0,64
70	0,107	0,103	0,075	0,078	0,70
..					
100	0,130	0,141	0,101	0,105	0,78
..					
201	0,242	0,250	0,170	0,178	0,70
..					
305	0,344	0,344	0,249	0,257	0,73
..					

(A táblázat nem teljes.)

4. KISÉRLETI EREDMÉNYEK

A kísérleti körülmények megválasztásánál több olyan szempontot kellett figyelembevenni, amelyek egymással ellentétes követelményeket támasztottak. Az optimális kísérleti körülményeket az alábbi szempontok alapján kerestük:

1. A konverzió az analitikai módszer lehetőségeihez képest a legkisebb legyen, hogy másodlagos folyamatoktól mentes körülmények között tanulmányozhassuk a bomlást. Már itt előrebocsájtjuk, hogy ezt a célkitűzést nem tudtuk teljesíteni, mert 512 °C-on a reakcióban maximálisan keletkező mintegy 0,15 % propilén is jelentős inhibeáló hatást okozott. Ezért figyelmet fordítottunk az inhibíciós jelenségek vizsgálatára és tanulmányoztuk a bomlást 0,142 és 0,288 % propilén valamint 0,135 % etilén jelenlétében.

2. A propán áramlása a reaktorban ne legyen túl lassu, hogy a reaktor hossza mentén a diffúziós keveredés elhanyagolható legyen és a tárolóból kiáramló gáz mennyisége jól mérhető maradjon.

3. A propán áramlása a reaktorban ne legyen túl gyors és ne változzon nagymértékben, hogy a felmelegedés a reaktorban kb. azonos ponton következzen be, de minél nagyobb intervallumot vizsgáljunk.

4. A hidrogén olyan mennyiségben keletkezzen, hogy

a kifagyasztásos mintavétel lehetséges maradjon és egy minta elegendő legyen több analízis elvégzésére is.

Az előző pontban ismertetett hibavizsgálat arra mutat, hogy sikerült olyan kísérleti körülményeket megvalósítani, amelyek között a különböző tényezők okozta hibák a szokásos kinetikai mérések hibáit alig haladják meg, ugyanakkor a bomlás legkorábbi szakaszára kaphatunk felvilágosítást.

A fenti szempontok alapján az optimális körülményeket az 502-532 °C hőmérséklettartományban, 10-70 Torr nyomások között találtuk. A propán áramlási sebessége 1,5-12,5 cm/sec, ennek megfelelően a kontakt idő 32-4 s között változott. (A reaktor aktív hosszának változtatásával a reakcióidőt 2 s-ig tudtuk csökkenteni.) Az átalakult propán mennyisége 0,025-0,7 % között változott. A III.-V. táblázatban bemutatunk néhány jellemző kísérletsorozatot a mérési eredményekből közvetlenül nyerhető adatokkal.

A táblázatokból látható, hogy a hidrogén és propilén, valamint a metán és etilén mennyisége a mérési hibák határán belül megegyezik. Részletesen vizsgálva ezeknek a termékeknek az egymáshoz való viszonyát, nem találtunk a kísérleti körülményektől függő szisztematikus eltérést sem. A $[H_2]/[C_3H_6]$ és $[CH_4]/[C_2H_4]$ arányra egyaránt 0,99 adódott, ezért mennyiségeiket egyenlőnek tekintjük és átlagukkal számolunk. Amennyiben

valamely termék meghatározása bizonytalan (adalékként szerepelt és a meghatározás hibája a keletkezett mennyiségre vonatkoztatva nagy) "párjával" számolunk.

III. táblázat

A propán bomlástermékei 785 K-en

Idő (s)	Terméknyomás Torr					α
	H ₂	C ₃ H ₆	CH ₄	C ₂ H ₄	10 ⁻³ C ₂ H ₆	
A) 2,74	0,0163	0,0163	0,0092	0,0104	0,038	0,604
4,11	0,0188	0,0210	0,0117	0,0134	0,065	0,630
5,41	0,0212	0,0223	0,0142	0,0155	-	0,686
5,68	0,0239	0,0215	0,0155	0,0170	0,137	0,703
6,84	0,0347	0,0325	0,0217	0,0245	0,115	0,684
=====						
B) 7,75	0,0107	0,0108	0,0063	0,0066	-	0,616
	0,0090	0,0101	0,0062	-	0,050	0,642 ^x
11,6	0,0129	0,0123	0,0077	0,0087	0,042	0,644
	0,0124	0,0130	0,0082	-	-	0,648 ^x
15,7	0,0161	0,0157	0,0108	0,0111	-	0,688
	0,0157	0,0174	0,0108	-	0,065	0,655 ^x
19,4	0,0244	0,0235	0,0150	0,0156	0,036	0,639
	0,0223	0,0228	0,0160	-	0,065	0,708 ^x

A) P_{C₃H₈} = 50,3 Torr

B) P_{C₃H₈} = 17,8 Torr

$$\alpha = ([CH_4] + [C_2H_4]) / ([H_2] + [C_3H_6])$$

^x 0,135 % etilén jelenlétében.

IV. táblázat

A propán bomlástermékei 805 K-en 17,8 Torr nyomáson

Idő (s)	Terméknyomás Torr					α
	H ₂	C ₃ H ₆	CH ₄	C ₂ H ₄	10 ⁻³ C ₂ H ₆	
A) 7,56	0,0281	0,0287	0,0199	0,0203	0,070	0,707
10,4	0,0296	0,0309	0,0219	0,0216	0,110	0,703
13,4	0,0368	0,0388	0,0264	0,0295	0,100	0,739
16,2	0,0442	0,0462	0,0316	0,0337	0,140	0,729
19,8	0,0542	0,0585	0,0439	0,0417	0,250	0,760
=====						
B) 8,3	0,0273	0,0249	0,0197	-	0,180	0,711
12,3	0,0322	0,0325	0,0227	-	0,130	0,666
16,1	0,0421	0,0440	0,0297	-	0,160	0,692
19,8	0,0574	0,0552	0,0406	-	0,230	0,721

A) "tisztá" bomlás

B) 0,135 % etilén jelenlétében

$$\alpha = ([CH_4] + [C_4H_4]) / ([H_2] + [C_3H_6])$$

V. táblázat

A propán bomlástermékei 805 K-en

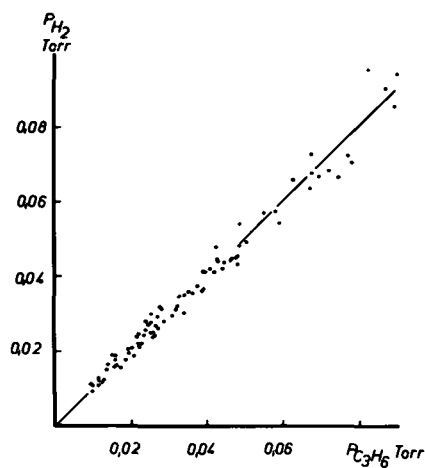
P (Torr)	t (s)	Terméknyomás Torr			
		H ₂	C ₃ H ₆	CH ₄	C ₂ H ₄
10,6	32,0	0,0413	0,0417	0,0326	0,0319
11,0	32,8	0,0364	0,0442	0,0280	0,0289
15,1	24,1	0,0494	0,0501	0,0366	0,0343
17,9	16,6	0,0479	0,0424	0,0365	0,0368
22,6	12,6	0,0659	0,0624	0,0508	0,0483
32,4	9,27	0,0684	0,0726	0,0529	0,0492
39,8	7,72	0,0664	0,0745	0,0544	0,0533
47,6	7,61	0,0901	0,0878	0,0643	0,0612
57,7	5,74	0,0726	0,0677	0,0533	0,0495
57,9	5,95	0,0953	0,0923	0,0633	0,0596
58,8	5,46	0,0703	0,0781	0,0620	0,0645
69,2	4,64	0,0718	0,0760	0,0556	0,0606
69,6	5,34	0,0949	0,0903	0,0722	0,0700

A hidrogén mennyiségét a propilén mennyiségének függvényében a 7. ábra, a metán mennyiségét az etilén mennyiségének függvényében a 8. ábra mutatja be. (A fenti okok miatt a továbbiakban az ábrákon H_2 és CH_4 felíratot használunk, de minden esetben hidrogén-propilén, ill. metán-etilén átlagot értünk.) A metán/hidrogén arány csak közelítőleg tekinthető állandónak. A legkisebb négyzetek módszerével számított egyenesektől kismértékű, de szisztematikus eltérés tapasztalható (9.-10. ábra). Mivel a termékarány különböző tényezőktől való függése a bomlás leírásához szükséges elemi reakciók megválasztása szempontjából rendkívül fontos, elemzésére visszatérünk.

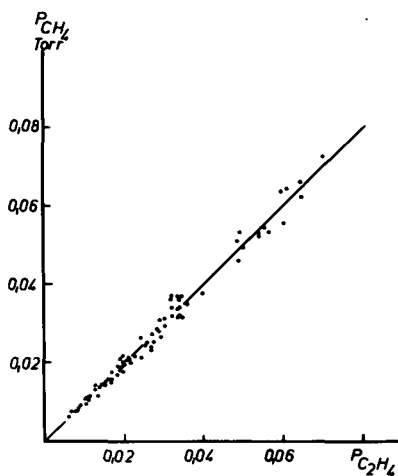
4.1. Kísérletek változó nyomáson

A kinetikai készülék ismertetése kapcsán (3.1.) már érintettük, hogy méréseink két nagy csoportba oszthatók és rámutattunk a különböző típusú mérések előnyeire és hátrányaira (3.5.). Az egyik mérésorozatban a reaktor aktív hosszát állandónak választva végeztünk méréseket, miközben a propánnyomást változtattuk, ami maga után vonta a kontakt idő megváltozását is (V. táblázat). Az ilyen mérések szemléletessé tételére a $\lg \bar{w} - \lg P$ ábrázolás bizonyult alkalmasnak (11.-14. ábra), ahol $\bar{w} = P_{\text{termék}}/t$. Hangsúlyozni kívánjuk, hogy ez az ábrázolás pusztán a mérési adatok szemléletességé-

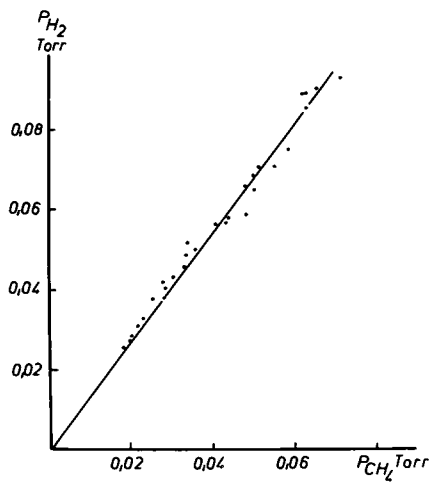
tételét szolgálja és nem az így nyerhető formális kinetikai paramétereiből kívánunk következtetést levonni.



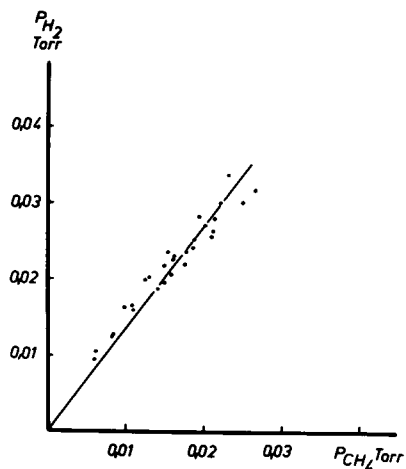
7. ábra Hidrogénnyomás a propilénnyomás függvényében.



8. ábra Metánnyomás az etilénnyomás függvényében.



9. ábra Hidrogénnyomás a metánnomás függvényében.
805 K-en.



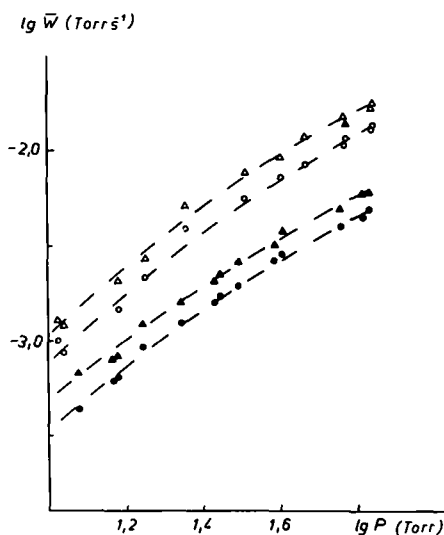
10. ábra Hidrogénnyomás a metánnomás függvényében
785 K-en.

A \bar{w} sebességek nem tekinthetők kezdeti sebességeknek, mivel a konverzió befolyása nem hanyagolható el. A 10. és 11. ábrákon látható, hogy a hőmérséklet növekedésével jelentősen nőnek a termékképződési átlagsebességek, miközben a görbék átlagos távolsága gyakorlatilag állandó. A $\lg \bar{w}_{\text{H}_2}$ - $\lg \bar{w}_{\text{CH}_4}$ görbék a magasabb hőmérsékleteken gyakorlatilag párhuzamosak, de 775 K-en szisztematikus eltérés figyelhető meg.

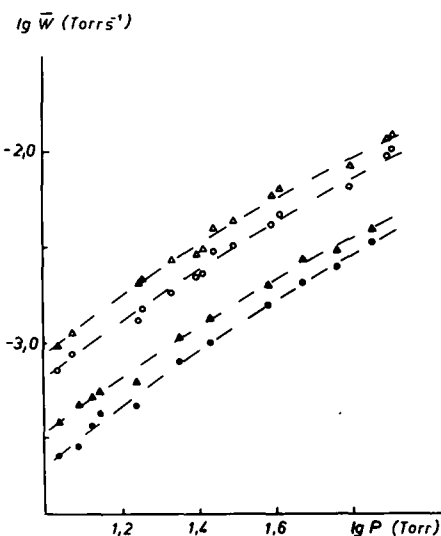
A keletkező termékek inhibeáló hatásának tanulmányozására 785 K-en végeztünk egy méréssorozatot kétszeres elszívás mellett és egy másikat 0,142 % propilén jelenlétében. A 13. ábrán látható, hogy a nagyobb elszívás esetén kapott termékképződési sebességek nagyobbak, tehát a kontakt idő csökkenésével kismértékben nőttek az azonos nyomásokhoz tartozó átlagsebességek. A propilén jelenlétében mért átlagsebességek kisebbek, de ez a különbség a nyomás csökkenésével csökken. Ez a tendencia annak felel meg, hogy a konverzió a nyomás csökkenésével növekszik, úgyhogy a kezdeti propilén adalék a keletkező propilénhez képest egyre kisebb szerepűvé válik.

Az össznyomás hatásának tisztázása érdekében végeztünk a propánhoz viszonyítva kétszeres mennyiségű szén-dioxidot tartalmazó gázeleggyel méréseket (13. ábra). (Választásunk azért esett a szén-dioxidra, mert könnyen kifagyasztható, nem zavarja sem a mintavételt, sem a termékek

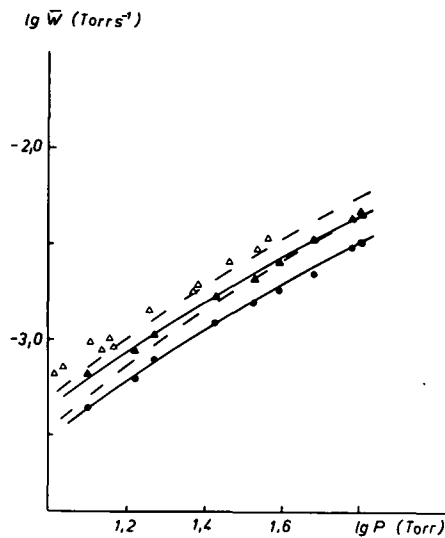
meghatározását, és hasonló mérésekben alkalmazták [19].)



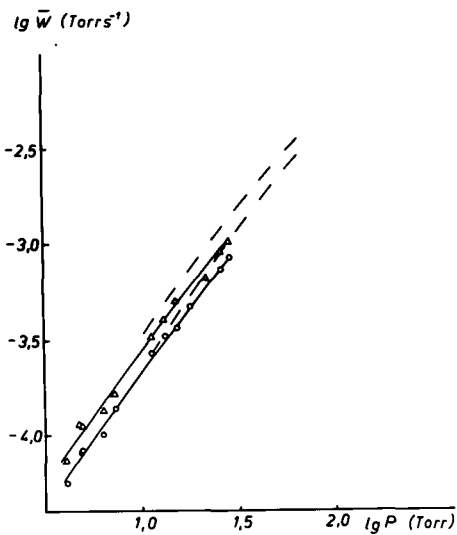
11. ábra Termékképződési sebességek a nyomás logaritmusának függvényében. (Δ H₂, \circ CH₄ 805 K; \blacktriangle H₂, \bullet CH₄ 785 K)



12. ábra Termékképződési sebességek a nyomás logaritmusának függvényében. (Δ H₂, \circ CH₄ 795 K; \blacktriangle H₂, \bullet CH₄ 775 K)



13. ábra Termékképződési sebességek a nyomás logaritmusának függvényében 785 K-en. (Δ kétszeres elszívás; \blacktriangle, \bullet 0,142 % propilén jelenlétében; - - - a 11. ábra alapján az "alapkisérlet".)



14. ábra Termékképződési sebességek a nyomás logaritmusának függvényében 775 K-en CO_2 jelenlétében. (- - - a 12. ábra alapján az "alapkisérlet".)

4.2. Kísérletek állandó nyomáson

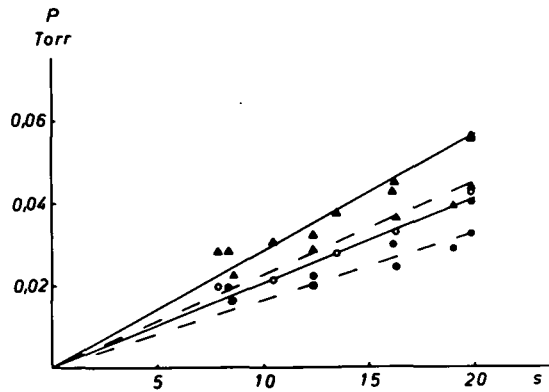
A kinetikai készülék módosítása után 17,8 és 50,3 Torr nyomásokon 805 és 785 K-en vizsgáltuk a termékek keletkezését az idő függvényében. A keletkező termékek inhibeáló hatásának további tanulmányozására 0,135 % etilén és 0,288 % propilén jelenlétében további vizsgálatokat végeztünk. (15.-18. ábra, III., IV. táblázat. Az ábrákon a kihuzott vonalak a legkisebb négyzetek módszerével számított egyenesek.)

Látható, hogy az etilén hozzáadása nem okoz változást, de 0,288 % propilén hatására jelentősen csökken a termékképződés sebessége. A vizsgált szűk időintervallumokban a keletkező propilén hatása nem észlelhető, így a két mérés összehasonlítása fontos felvilágosításokat ad (VI. táblázat).

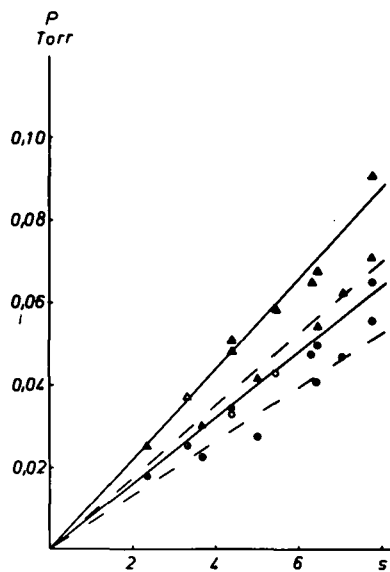
VI. táblázat

Relatív termékképződési sebességek propilén jelenlétében és távollétében

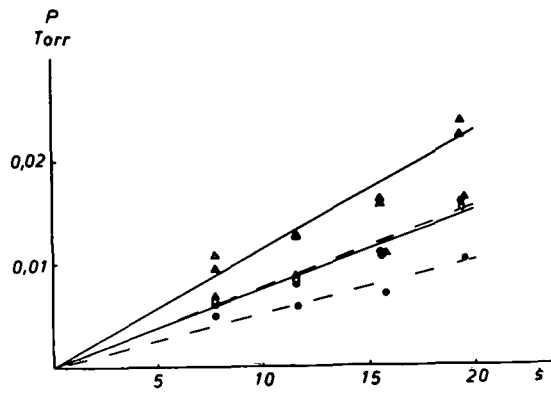
	805 K		785 K	
	50,3 Torr	17,8 Torr	50,3 Torr	17,8 Torr
$\left(\frac{\bar{w}_{+C_3H_6}}{\bar{w}} \right)_{H_2}$	0,793	0,795	0,676	0,722
$\left(\frac{\bar{w}_{+C_3H_6}}{\bar{w}} \right)_{CH_4}$	0,827	0,800	0,671	0,685



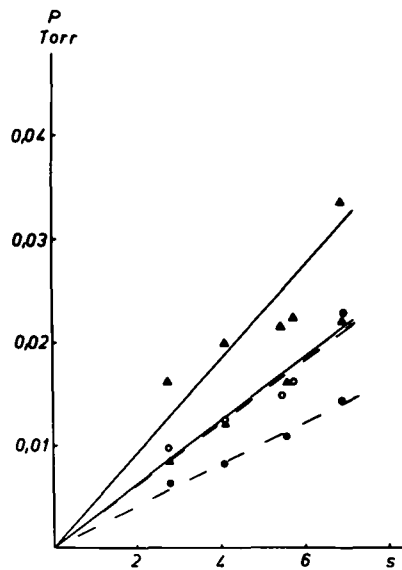
15. ábra Terméknomás az idő függvényében 805 K-en,
 $P_{C_3H_8} = 17,8$ Torr. (Δ H_2 , \circ CH_4 ; \blacktriangle H_2 , \bullet CH_4
0,135 % etilén-; \triangle H_2 , \circ CH_4 0,288 % propilén
jelenlétében.)



16. ábra Terméknomás az idő függvényében 805 K-en,
 $P_{C_3H_8} = 50,3$ Torr. (Jelölés: l. a 15. ábrát)



17. ábra Terméknyomás az idő függvényében 785 K-en,
 $P_{C_3H_8} = 17,8$ Torr (Jelölés: l. a 15. ábrát)



18. ábra Terméknyomás az idő függvényében 785 K-en
 $P_{C_3H_8} = 50,3$ Torr (Jelölés: l. a 15. ábrát)

A VI. táblázat adatai alapján az alábbi megállapításokat tehetjük:

a) A sebességcsökkenés a $[\text{C}_3\text{H}_6]/[\text{C}_3\text{H}_8]$ aránytól függ és nem a $[\text{C}_3\text{H}_6]$ koncentrációtól.

b) A hőmérséklet csökkenésével a propilén inhibeáló hatása nő.

c) A kísérleti hibákon belül állandó a termékarány.

(Az a) és b) megállapítás ellentétben áll LEATHARD és PURNELL [23] megállapításaival.)

A keletkezett etán mennyisége olyan kicsiny, hogy az ábrákon nem tüntethető fel, de a táblázatokban bemutatjuk. Az eredmények a kiindulási propánban maradt szennyezés miatt viszonylag pontatlanok, de egyértelműen kimutatható etánkeletkezés. A mért mennyiségek a kiindulási anyag $6 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ %-ának, a keletkezett termékek 0,1-0,7 %-ának felelnek meg.

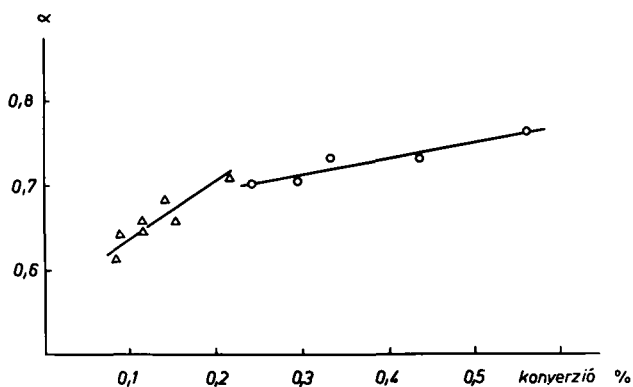
4.3. A termékarány függése a konverziótól

A 4.1. pontban ismertetett mérések alapján nem különíthető el a nyomás és a konverzió hatása a termékarány változására. (Az ezekből a mérésekből meghatározható átlagos termékarányokat a VII. táblázat tartalmazza.) Az állandó nyomáson végzett kísérletek alapján megállapítható, hogy a $([\text{CH}_4] + [\text{C}_2\text{H}_4]) / ([\text{H}_2] + [\text{C}_3\text{H}_6])$ arány lineárisan nő a konverzióval, mégpedig annál gyorsabban, minél alacsonyabb a hőmérséklet és nagyobb a nyomás (IV. és V. táblázat, 19. ábra).

VII. táblázat

A termékarány a hőmérséklet függvényében

T K	P Torr	Mért	Számított	Egyenlet
805	10-70	0,75±0,03	0,754	(.4)
795	10-70	0,75±0,02	0,742	(.4)
785	10-70	0,75±0,03	0,724	(.4)
775	10-70	0,75±0,04	0,708	(.4)
	10	0,69	0,736	(.5)
	70	0,83	0,782	(.5)



19. ábra A termékarány változása a konverzió függvényében 17,8 Torr propánnymásnál. (· Δ 785 K, o 805 K)

Az irodalmi adatok ismeretében, valamint előzetes számításaink alapján feltételezzük, hogy az észlelt linearitás csak egy szűk, kezdeti konverzió intervallumban tekinthető érvényesnek. A konverzió növekedésével a termékarány egy közel állandó értéket vesz fel (LEATHARD és PURNELL [23] által vizsgált tartomány), majd nagyobb átalakulások esetén olyan másodlagos folyamatok is szerepet kapnak, amelyek a hidrogén = propilén, metán = etilén egyenlőségeket felborítják (MÁRTA és munkatársai [13-18]) és a termékarány ilyen vonatkozású vizsgálata értelmét veszti. Ezt támasztják alá azok a kísérleti eredmények is, hogy adalék propilén jelenlétében, már egy állandó termékarányt észleltünk.

A VII. táblázat adataiból látható, hogy eredményeink kielégítően egyeznek LEATHARD és PURNELL [23], [30] eredményeivel. Rá kell továbbá mutatni, hogy eza tendencia megfigyelhető valamennyi kísérlet esetén, de csak kismértékben haladja meg a kísérleti hibákat, ezért a probléma egyszerűsített elemzésekor nem követünk el nagy hibát, ha elhanyagoljuk.

4.4 A bomlás hőmérsékletfüggése

A terméknyomás-idő ábrázolások tanúsága szerint nem követünk el nagy hibát, ha a mért átlagsebességek segítségével határozzuk meg a termékkeletkezési- és bruttó folyamatok hőmérsékleti gradiensét. A $\lg \bar{w} - \lg P$ görbék alapján extrapolálással kapott sebességek Arrhenius ábrá-

zolását a 20. ábra mutatja be, A legkisebb négyzetek módszerével kapott paraméterek segítségével a következő egyenletek írhatók fel a sebességek hőmérsékletfüggésére:

17,8 Torr:

$$\bar{w}_{\text{H}_2} = 10^{13,0 \pm 0,5} \exp[-(240000 \pm 13000)/RT] \quad (\text{mól/cm}^3 \text{s})$$

$$\bar{w}_{\text{CH}_4} = 10^{12,5 \pm 0,5} \exp[-(236000 \pm 11500)/RT] \quad (\text{mól/cm}^3 \text{s})$$

$$\bar{w}_{\text{C}_3\text{H}_8} = 10^{13,3 \pm 0,5} \exp[-(240000 \pm 13000)/RT] \quad (\text{mól/cm}^3 \text{s})$$

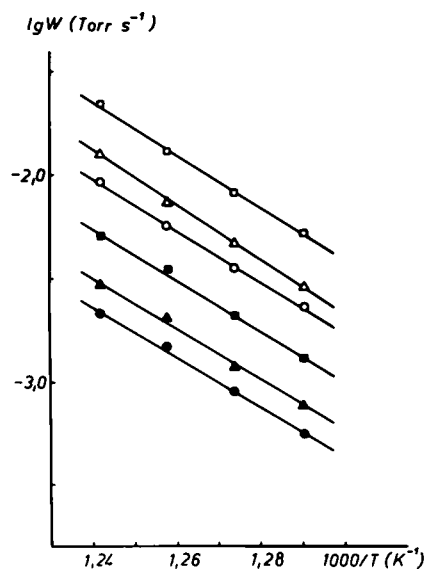
50,3 Torr:

$$\bar{w}_{\text{H}_2} = 10^{14,6 \pm 0,4} \exp[-(255000 \pm 9800)/RT] \quad (\text{mól/cm}^3 \text{s})$$

$$\bar{w}_{\text{CH}_4} = 10^{13,7 \pm 0,4} \exp[-(242000 \pm 9700)/RT] \quad (\text{mól/cm}^3 \text{s})$$

$$\bar{w}_{\text{C}_3\text{H}_8} = 10^{14,5 \pm 0,4} \exp[-(250000 \pm 10000)/RT] \quad (\text{mól/cm}^3 \text{s})$$

A kapott adatok kielégítően egyeznek az irodalomban található hasonló értékekkel. (Összefoglalásuk megtalálható a [12] munkában.) A két nyomáson kapott érték eltérése megfelel annak a tendenciának, amit az öninhibíció elhanyagolása okozhat.



20. ábra A termékképzési sebességek és propánfogyás Arrhenius ábrázolása.

(\bullet H_2 , \circ CH_4 , \square C_3H_8 ; \blacktriangle 17,8 Torr,
 \triangle 50,3 Torr.)

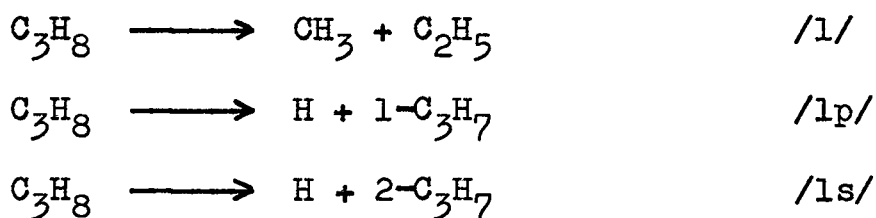
5. A MÉRÉSI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

5.1. A reakciómechanizmus felállítása

A mérési eredményekben tükröződő tendenciák, a propán termikus bomlására és a bomlásban szerepet játszó gyökök reakcióra vonatkozó irodalmi adatok alapján összeállítottuk azokat a reakciókat, amelyek a bomlás általunk vizsgált tartományában az eredmények kvantitatív értékelése szempontjából számításba jöhetnek. Az így kapott mechanizmust különböző feltevésekkel redukáltuk, hogy a láncvégződési és inhibíciós folyamatok kapcsolatát számszerűen értékelhessük.

5.1.1. A lánciniciálás

Az újabb vizsgálatok ([1], [15], [23], [25]) megegyeznek abban, hogy a lánciniciálás homogén és részletesen tárgyalják a lehetséges lépéseket:



Az iniciálási reakciók kinetikai jellemzőit és 785 K-re számolt sebességi koefficiens értékeit a VIII. táblázatban foglaltuk össze, amelyből az idézett munkákkal összhangban megállapítható, hogy az /1p/ és /1s/ reakciók nem játszanak számottevő szerepet a lánciniciálásban.

VIII. táblázat

Az iniciálási reakciók kinetikai jellemzői

Reakció	$\lg A (\cdot s^{-1})$	$E (\text{kJ/mól})$	$\lg k_{785} (\cdot s^{-1})$	Irodalom
1	15,9	341	- 6,78	[44a] [⊗]
1	16,2	344	- 6,64	[44b] [⊗]
1	16,6	355	- 7,02	[44c] [⊗]
1	17,3	350	- 6,00	[45]
lp	15,7	410	-11,9	[45]
ls	15,3	397	-11,1	[45]

([⊗] A [44] munkában szereplő különböző módon nyert értékek.)

5.1.2. A reakciólánc elemi lépései

Nem foglalkozunk azokkal a reakciókkal, amelyek mechanizmusbafoglalása kézenfekvő. Rá kell azonban mutatni arra, hogy csak az újabb, részletes termékanalízisre alapozott munkák érvényesítik azokat a különbségeket, amelyek a kétféle propilgyök szerkezetéből adódnak és törekednek finom mechanizmus kidolgozására. A hidrogénatom-absztrakciós reakciók kinetikai jellemzőivel kapcsolatban a gyűjteményes munkák ([46], [47]) sok, viszonylag egyező adatot közölnek, amelyek azonban a kétféle propilgyökre vezető ut átlagára vonatkoznak, de az arányokra vonatkozóan is állnak rendel-

kezésre adatok.

A kiindulási propánhoz előzetesen hozzákeverve az adott körülmények között maximálisan keletkező etilén mennyiséget nem tapasztaltunk a kísérleti hibákat meghaladó változást sem a reakció sebességében, sem a keletkezett etán mennyiségében. Feltételezzük, hogy a keletkező etilén másodlagos reakciókban való részvétele elhanyagolható; a /2/ és /3/ reakciók nem játszanak észrevehető szerepet a propán konverzióban, ezért a számítások során ezeket mellőzzük. Ugyanakkor a keletkező etán olyan karakterisztikus terméknek tekinthető, amely (a letörési lépések ismeretében) alkalmas a propán unimolekuláris bomlási sebességének becslésére (1. 5.2.3.).

Az irodalmi összefoglalásban kitértünk a propilén inhibeáló hatásával kapcsolatban a különböző szerzők nézeteire, ezért csak arra a tendenciára kívánjuk felhívni a figyelmet, hogy a mérési technika finomodásával egyre jelentősebb szerepet kapnak a bomlás leírásában. A /-7/ és /-8/ reakciók kezdetben nem szerepelnek, majd összevontan, később egyik vagy másik kiemelve, végül mindkettő szerepel a bomlás mechanizmusában. Valószínű az újabb eredmények tükrében [48], hogy a primér gyökké alakulás szerepe kisebb.

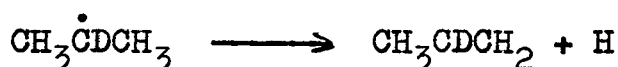
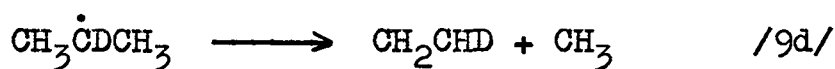
A /10/ intermolekuláris gyökizomerizációs lépés vitatott kérdése a propán és egyéb szekunder propil-

gyököt tartalmazó rendszerek mechanizmusának. Rendszerint együtt tárgyalják a /9/ unimolekuláris bomlási reakcióval és az azonos eredményre vezető



intramolekuláris izomerizációs reakcióval.

HELLER és GORDON [49, 50] a di-izopropil-keton és deuterált származékának fotolízisét tanulmányozva arra a következtetésre jutottak, hogy lejátszódik a szekunder propilgyökök intramolekuláris izomerizációja. A termékek között deuteró-etilént mutattak ki, ezért feltételezik, hogy a 2-deuteró-propilgyök két unimolekuláris bomlásban vesz részt:



A /9d/ reakció aktiválási energiáját 136 ± 8 kJ/mól értéknek találták és a termékek között nyomnyi 2-metil-pentánt mutattak ki, amiből arra a következtetésre jutottak, hogy az izomerizáció megelőzi a bomlást. Az intermolekuláris izomerizáció lehetőségét elvetik, mert a reakcióelegyhez kevert propán nem változtatta meg a metán és etilén képződési sebességét.

JACKSON és McNESBY [51] a tri-deuteró-propán termikus bomlásának eredményei alapján jutott arra a következtetésre, hogy tri-deuteró-etilén csak abban az

esetben keletkezhet, ha a 2-propil \longrightarrow 1-propil



izomerizáció versenyképes a 2-propilgyökök egyszerű bomlásával. A reakció aktiválási energiájára 185 kJ/mól aktiválási energiát állapítottak meg.

FREY és WALSH [52] valamint BENSON és O'NEAL [32] elméleti megfontolások alapján nem tartják valószínűnek a /9/ reakciót, de nem zárják ki az intramolekuláris izomerizáció lehetőségét.

Valamennyi szerző egyetért abban, hogyha egy rendszerben 2-propilgyökök vannak jelen, akkor lejátszódik a /8/ reakció, de a fenti munkák egyikében sem számolnak a /-7/ és /-8/ reakciókkal. A JACKSON és McNESBY [51] által tanulmányozott rendszerben pl. magyarázható a $\text{C}_2\text{D}_3\text{H}$ keletkezés a $\dot{\text{C}}\text{D}_2\text{CHCH}_3$ gyök bomlása során keletkezett di-deutero-propilén



másodlagos reakcióival izomerizáció nélkül is.

Hasonló lehetőségre hívja fel a figyelmet BENSON és O'NEAL [32], hogy a HELLER és GORDON [50] által tanulmányozott rendszerben a $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$ keletkezés magyarázható a



uton is.

Ugyanakkor nem zárható ki az intermolekuláris izomerizáció sem. Az erre vonatkozó HELLER és GORDON [50] megállapítás a közölt kevés adat alapján nem látszik meggyőzőnek és ellentétben áll a szovjet szerzők [29] által tapasztalt izotópcseré vizsgálatok eredményével is. LEATHARD és PURNELL [30] hasonló körülmények között éppen ezzel a reakcióval értelmezik kísérleti eredményeiket. ZALOTAI [18] a bomlás mechanizmusának számítógépi elemzése alapján elhanyagolhatónak ítéli meg a /9/ és /10/ reakciókat egyaránt, de az általa tanulmányozott hőmérséklet mintegy 50 fokkal magasabb. (A fontosabb lánclépések kinetikai jellemzőit és 785 K-re számított sebességi koefficiens értékeit a IX. táblázat tartalmazza.)

5.1.3. A láncvégződési reakciók

Az irodalmi összefoglalásban ismertettük a különböző szerzők által feltételezett végződési sémákat, ezért itt csak néhány további adalékkal szolgálunk. A hőmérséklet csökkenésével jelentős eltolódás következik be a gyökkoncentráció arányokban. Míg MÁRTA és munkatársai [15] 833 K-en $([S]/[M])_0 \approx 0,05$ értéket számítottak 20 Torr nyomásnál, 785 K-en ez az érték 0,7 körülire emelkedik. Ez természetesen maga után vonja a szekunder propilgyököket magukba foglaló végződési lépések jelentőségének megnövekedését már a bomlás legkorábbi szakaszában is.

IX. táblázat

A fontosabb lánclépések kinetikai jellemzői

Reakció	$\lg A (\text{s}^{-1} \text{ v. } \text{cm}^3 \text{mól}^{-1} \text{s}^{-1})$	E (kJ/mól)	k_{785}	Irodalom
4	12,2	45,5	$1,37 \cdot 10^9$	[15] ^x
4a	11,8	37	$1,97 \cdot 10^9$	[15] ^x
5	13,7	37	$1,56 \cdot 10^{11}$	[15] ^x
5a	13,3	29	$2,24 \cdot 10^{11}$	[15] ^x
6	13,6	137	$2,42 \cdot 10^4$	[32] ^{xxx}
	13,5	131	$2,33 \cdot 10^4$	[52] ^{xxx}
	13,9	128	$1,85 \cdot 10^5$	[53]
	14,4	134	$1,55 \cdot 10^5$	[54]
7	13,8	157	$1,66 \cdot 10^3$	[32] ^{xxx}
	14,1	153	$4,67 \cdot 10^3$	[51]
-7	13,6	12,4	$5,82 \cdot 10^{12}$	[55]
8	13,8	172	$1,55 \cdot 10^2$	[32] ^{xxx}
	14,3	170	$6,32 \cdot 10^2$	[52] ^{xxx}
	14,3	160	$2,34 \cdot 10^3$	[54]
	13,5	152	$1,58 \cdot 10^3$	[56]
-8	13,5	10,7	$5,97 \cdot 10^{12}$	[55]
	13,0	5	$4,56 \cdot 10^{12}$	[48]
10	12,1	70	$2,28 \cdot 10^7$	[30]

(^x Irodalmi adatok kritikai feldolgozása.)

(^{xxx} Termodinamikai számítások alapján.)

A $(\frac{[P]}{[S]})_0$ arány változatlanul olyan kicsiny, hogy a primer propilgyököket magukba foglaló lépéseket elhanyagolhatónak tekintjük.

A metil-metil rekombináció nyomásfüggő voltával kapcsolatban számos munkát találhatunk az irodalomban, amelyek alapján elemeztük ezt a lehetőséget is. DODD és STEACIE [57] az acetone fotokémiai bomlásának kinetikáját vizsgálva megállapították, hogy 20-0,2 Torr nyomástartományban a metil-metil rekombináció ütközési partnert tételez fel. STEACIE [58] ismételten foglalkozott a kérdéssel és megállapította az addig publikált eredményeket összefoglalva, hogy a reakció 10 Torr alatt feltétlenül nyomásfüggő és közli az ütközési partnereknek az acetone vonatkoztatott relatív hatékonyságát:

Aceton: 1,0

Argon: 0,3 C_4F_{10} : 0,2 Benzol: 1,0

CO_2 : 0,03 $C_6F_{11}CH_3$: 0,3 Acetaldehyd: 3,0

A reakció nyomásfüggését állapították meg GROTEWOLD és munkatársai [59], DUNLOP és munkatársai [60] valamint TRENWITH [61]. Ez utóbbi munka azért érdekes, mert a szerző 300 Torr alatt észlelte az etán termikus bomlásának nyomásfüggését, viszonylag közel a jelen munkában alkalmazott kísérleti körülményekhez.

A fentiek alapján a 12, 12x, 13 és 14 láncvégződési

reakciókat magukbafooglaló mechanizmusokat elemezzük a továbbiakban, amelyeket a X. táblázatban foglaltunk össze. (A táblázatban + jellel jelöltük azokat a reakciókat, amelyeket a sebességi egyenletek levezetésénél figyelembe vettünk.)

X. táblázat

A vizsgált mechanizmusok összefoglalása

Reakció	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
1	+	+	+	+	+	+	+
4p, 4s	+	+	+	+	+	+	+
5p, 5s	+	+	+	+	+	+	+
6	+	+	+	+	+	+	+
7	+	+	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
-7	+	+	-	-	-	-	-
8, -8	+	+	+	+	+	+	+
10, -10	+	+	-	-	-	-	-
12	+	+	-	+	+	+	+
12x	-	-	(+)	+	-	-	-
13	+	+	+	+	+	+	+
14	+	+	-	-	+	-	+
Integrálás:	N	N	I	I	N	I	I!

(I: integrált egyenlet; N: numerikusan integrált egyenlet;
 (+): a mechanizmus azonos strukturájú egyenletekhez vezet, akár feltételezzük a lépést, akár nem;
 !: integrálás k_{13} -nak k_{12} - és k_{14} -ból a "mértaniközép szabály" alapján való kifejezése után.)

5.2. Az eredmények számítógépi elemzése

Egy feltételezett mechanizmus alapján kapható információk és kísérleti adatok összehasonlítására két lehetőség kínálkozik:

- a) a mért és számított termékképződési sebességek, vagy
- b) a mért és számított termékkoncentrációk összehasonlítása.

Mérési eredményeink a második eljárás megvalósítását tették lehetővé, ami feltételezi a mechanizmus alapján kapható differenciálegyenlet-rendszer integrálását. Mivel az egyenletrendszer megoldása nem adható meg zárt alakban, kézenfekvőnek látszott annak numerikus integrálása. Annak ellenére, hogy a megoldásnak elvi akadálya nincs és a kidolgozott programok jól is működtek, ez az út nem bizonyult járhatónak. Az alkalmazást az a körülmény gátolta, hogy mind a Runge-Kutta típusu eljárások, mind a differenciálegyenlet-rendszer exponenciális sorbafejtése után a lineáris főrész megtartásával közelítő eljárás [62] futási ideje rendkívül nagy. A fenti okok miatt a vizsgált mechanizmusokból a stacionárius gyökkoncentrációk módszerével levezetett sebességi egyenletek integrálását végeztük. Az így nyert egyenletek az egyszerűbb esetekben integrálhatók, a bonyolultabb esetekben elég gyors a Runge-Kutta típusu eljárás.

5.2.1. A sebességi egyenletek

A sebességi egyenletek levezetését a legbővebb, M2 mechanizmuson keresztül mutatjuk be. Ennek a mechanizmusnak a stacionárius gyökkoncentrációk módszerével tör-

ténő kezelése a gyökkoncentrációk viszonyára az

$$\frac{[1-C_3H_7]}{[CH_3]} = \frac{k_{4p}(1 + \alpha) P}{k_6} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{[H]}{[CH_3]} &= \frac{k_{4p}}{k_{5p}} \frac{\alpha + (1 + \alpha) \left[\frac{k_{-10}}{k_6} P + \frac{k_7}{k_6} \left(1 + \frac{k_{10}}{k_8} p \right) \right]}{1 + (1 + \alpha) \frac{k_{10}}{k_8} P + \left[\frac{k_{-7}}{k_{5p}} + \frac{k_{10}}{k_8} \left(\frac{k_{-7}}{k_{5p}} + \frac{k_{-8}}{k_{5p}} \right) P \right] \frac{p}{P}} = \\ &= \frac{k_{4p}}{k_{5p}} \kappa \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{[2-C_3H_7]}{[CH_3]} &= \frac{k_{4p}}{k_8} \frac{1}{1 + \frac{k_{10}}{k_8} P} \left\{ P \left[\alpha (1 + \kappa) + (1 + \alpha) \frac{k_{-10}}{k_6} P \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{k_{-8}}{k_{5p}} \kappa p \right\} = \frac{k_{4p}}{k_{5p}} \lambda \end{aligned} \quad (13)$$

összefüggéseket adja, ahol $\alpha = k_{4p}/k_{4s} = k_{5p}/k_{5s}$ (reciproka az eddig [23] alapján így jelölt mennyiségnek), $P = [C_3H_8]$, $p = [C_3H_6]$, míg κ és λ jelentése a fentiekből nyilvánvaló. Ezeknek figyelembevételével a metilgyökkoncentrációra a

$$[CH_3] = (k_1 P / (k_{12} + k_{13} k_{4p} \lambda / k_8 + k_{14} k_{4p}^2 \lambda^2 / k_8^2))^{1/2} \quad (14)$$

összefüggés adódik. A termékek keletkezési sebességére pedig a

$$w_{CH_4} = w_{C_2H_4} = k_{4p} (1 + \alpha) P [CH_3] \quad (15)$$

$$w_{H_2} = w_{C_3H_6} = k_{5p}(1 + \alpha) P [H] = k_{4p}(1 + \alpha) \kappa P [CH_3] \quad (16)$$

egyenletek adódnak. Ezek a megfelelő behelyettesítések és összevonások után a

$$w_{CH_4} = w_{C_2H_4} = (1 + R_1) P^{3/2} (R_7 + R_8 \lambda + R_9 \lambda^2)^{-1/2} \quad (17)$$

$$w_{H_2} = w_{C_3H_6} = \kappa w_{CH_4} \quad (18)$$

alakra hozhatók, ahol

$$\kappa = \frac{R_1 + (1 + R_1)[R_6 P + R_2(1 + R_5 P)]}{1 + (1 + R_1)R_5 P + [R_3 + R_5(R_3 + R_4)P] \frac{P}{p}} \quad (19)$$

$$\lambda = (P [R_1(1 + \kappa) + (1 + R_1)R_6 P] + R_4 \kappa p) / (1 + R_5 P) \quad (20)$$

R_1 - R_9 jelentik azokat a sebességi koefficiens csoportokat, amelyek a fenti egyenletek független paramétereit. Kapcsolatuk az M2 mechanizmusban szereplő sebességi koefficiensekkel a következő:

$$\begin{aligned} R_1 &= k_{4p}/k_{4s} = k_{5p}/k_{5s} & R_6 &= k_{-10}/k_6 \\ R_2 &= k_7/k_6 & R_7 &= k_{12}/k_1 k_{4p}^2 \\ R_3 &= k_{-7}/k_{5p} & R_8 &= k_{13}/k_1 k_{4p} k_8 \\ R_4 &= k_{-8}/k_{5p} & R_9 &= k_{14}/k_1 k_8^2 \\ R_5 &= k_{10}/k_8 \end{aligned}$$

Az M2 redukálásával nyert további mechanizmusok egyenletei az elhanyagolt elemi lépés(ek) sebességi koefficiensét

tartalmazó tag(ok) kihagyásával a fentiekből megkaphatók. Előfordulhat, hogy egy redukált sebességi egyenlet a paraméterek más-más jelentésével több redukált mechanizmusnak feleltethető meg (pl. M3).

5.2.2. A minimalizálási eljárás

A legkisebb négyzetek elvén alapuló eljárások olyan θ paraméterek megkeresésére irányulnak, amelyekre egy

$$S(\theta) = \sum_{i=1}^m w_i [y_i - \varphi(x_i, \theta)]^2 \quad (21)$$

súlyozott szórásnégyzet függvénynek minimuma van. Az eljárások összefoglalása megtalálható BARD és LAPIDUS [63] munkájában, ezért itt csak néhány, a továbbiak szempontjából fontos kérdésre térünk ki.

A gradiens módszerek a

$$\theta^{(1)} = \theta^{(0)} + \tau Ag \quad (22)$$

iterációs formula segítségével keresik a megoldást, ahol τ egy faktor, amely megszabja a lépéstávolságot, A egy transzformációs mátrix és g , a $g_i = \partial S / \partial \theta_i$ komponensekkel definiált gradiens vektor. Az A mátrix megválasztásától függően különböztetjük meg a módszereket.

Az általunk kidolgozott eljárás a "steepest descent" módszer ($A=I$, az egységmátrix) végrehajtását jelenti, a θ paraméterek $\theta_i = \log R_i$ szerinti megválasztása alap-

ján. Ennek az iteráció során előálló lépései:

$$\begin{aligned} \Theta_i^{(0)} &= \log R_i^{(0)} \\ \Theta_i^{(1)} &= \log R_i^{(0)} - g_i^{(0)}, \quad (\tau = 1) \\ R_i^{(1)} &= R_i^{(0)} r_i^{(0)}, \quad \text{ahol } r_i^{(0)} = \exp(-g_i^{(0)}) \end{aligned} \quad (23)$$

A (21) egyenlet a következő alakot öltötte:

$$\xi(R) = \left(\frac{1}{mk(mk-n)} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^k W_{i,j} (f_j(P_i, t_i, R) - y_{i,j})^2 \right)^{1/2} \quad (24)$$

ahol m a kísérletek, k a mért anyagok száma, $y_{i,j}$ a mért termékkoncentráció, $f_j(P_i, t_i, R)$ a (17)-(18) (vagy ezeknek megfelelő) sebességi egyenlet P_i kiindulási nyomásnál, $0 - t_i$ s-ig az R paraméterek aktuális értékével végrehajtott integrálásának eredménye.

$W_{i,j} = 1, 1/y_{i,j}, 1/y_{i,j}^2$ megválasztásával egyaránt végeztünk számításokat. Az eredmények elemzése alapján a $W_{i,j} = 1/y_{i,j}$ súlyozás mellett döntöttünk. (Súlyozás nélkül $\xi(R)$ értékét döntően a nagy abszolút értékű mérési eredmények hibája határozná meg, holott a mérések relativ hibája közel egyforma.)

A fentiek alapján programozott iterációs eljárás a következő:

1) Irodalmi adatok, vagy előzetes számítások alapján nyert $R^{(0)}$ paramétervektorral $\xi(R^{(0)})$ értékének meghatározása.

2) g_i értékek meghatározása az

$$\xi_i^{(1)} = f(R_1^{(0)}, \dots, \gamma R_i^{(0)}, \dots, R_n^{(0)})$$

$$\xi_i^{(2)} = f(R_1^{(0)}, \dots, R_i^{(0)} / \gamma, \dots, R_n^{(0)})$$

$$g_i = \frac{\frac{\xi_i^{(1)} - \xi_i^{(2)}}{2 \cdot \log}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\xi_i^{(1)} - \xi_i^{(2)}}{2 \cdot \log} \right)^2}} = \frac{\xi_i^{(1)} - \xi_i^{(2)}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (\xi_i^{(1)} - \xi_i^{(2)})^2}}$$

egyenletek alapján.

- 3) $R_i^{(1)}$ értékek meghatározása a (23) egyenletből.
- 4) $r_i^{(s)} = r_i^{(0)} 2^s$ értékekkel $R_i^{(1)}$ új $R_i^{(s)}$ értékeinek előállítása mindaddig, amíg $\xi(R^{(s-1)}) < \xi(R^{(s)})$, ahol s az iterációs lépések száma.
- 5) Az $R^{(s)}$ és $R^{(s-2)}$ által meghatározott intervallum szűkítése mértani közepeléssel egy megadott pontossági feltétel teljesüléséig.
- 6) $R^{(0)} := R_{\min}^{(1)}$ értékadás után (ahol $R_{\min}^{(1)}$ az 5) eljárás eredménye) az egész eljárás ismétlése 1)-től, amíg az $\xi(R)$ függvény a $\log R_i \pm \log \gamma$ környezetében minimumot nem ér el minden i -re.

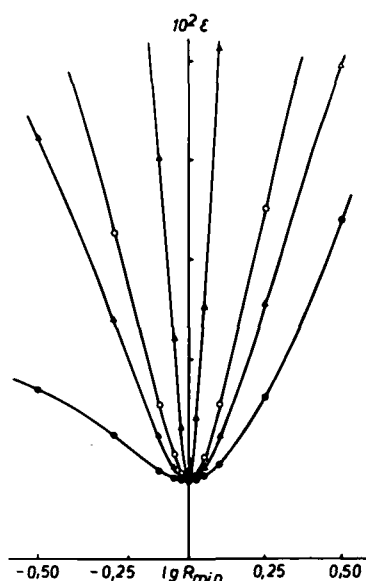
Az eljárás gyorsítása érdekében γ értékét fokozatosan csökkentettük (1,2-) 1,05 - 1,005 (-1,001) értékeken keresztül. Ugyancsak az eljárás gyorsítása érdekében állandóan vizsgáltuk a 6)-ban foglalt feltétel teljesülését, ha az valamely R_i esetén teljesült, akkor $g_i := 0$ értékadással átmenetileg fixáltuk az R_i paramétert. A módszer idő előtti leálláshoz vezethet, ha γ végérté-

ke nem elegendően kicsiny. A gradiens vektor egyes komponenseinek numerikus meghatározása során a hiba fajlagosan éppen akkor a legnagyobb, ha a szóbanforgó komponens értéke közel van 0-hoz, vagyis, ha a hibafüggvénynek a deriváltja a vizsgált hely két oldalán előjelet vált. Az ilyen hibát küszöböli ki a szóbanforgó R_i átmeneti rögzítése. A végpont indikálására kipróbáltuk az iterációs eljárásokban szokásos egyéb kritériumokat is (a hibacsökkenés mértékének- és a hiba előzetesen megadott érték alá csökkenésének vizsgálatát), de jobb eredményt ezek sem adtak.

A hibafüggvény szerkezete nem ismeretes, ennél fogva a numerikus számolások során kapott információk esetenként ellentmondásosnak látszottak és nem voltak összeegyeztethetők a feltételezett viselkedéssel. Így a paramétereknek az M1 és M2 mechanizmusra alapított kiszámolása során nem sikerült egy olyan felületelemről eltávolodni, ahol a változás lassu. Az irodalmi adatokkal kezdett számítások a 4.1. pontban ismertetett kísérletek nyomásadatait kielégítően visszaadták, de nem magyarázták a 4.2. pontban ismertetett inhibíciós jelenségeket. Az eredmények és a felhasznált egyenletek (17-18) formai elemzése arra az eredményre vezetett, hogy az inhibíciót kifejező tag nem érvényesül kellően a metil+metil rekombinációt magábafoglaló paraméter mellett. Ezért a nagymértékben egyszerűsített M3 mechanizmus

(amely egyébként magába foglalja a metil+metil+x határesetet is) alapján újabb tájékozódást végeztünk az inhibíciós tagok nagyságrendjére vonatkozóan. Ennek eredménye azt mutatta, hogy az $R_4 = k_{-8}/k_{5p} \approx 40$ érték rendkívül alacsony. Ezt követően $R_4 = 10^3$ értékkel indítottuk az M4-M7 mechanizmusok szerinti számításokat és kielégítő eredményeket kaptunk.

Az optimum ellenőrzése érdekében a futás befejezése után a paraméterek $\pm 0,5$ logaritmus egység környezetében "feltérképeztük" a hibafüggvényt. A hibafüggvény változását az M6 mechanizmus paramétereinek optimumának környezetében a 21. ábra mutatja. (Rá kell azonban mutatni, hogy ez a próba csak negatív esetben tekinthető bizonyító eredménynek, a pozitív eredményt további ellenőrzéseknek kell alávetni.)



21. ábra A hibafüggvény viselkedése az M6 mechanizmusból adódó paraméterek optimumának környezetében.

(\circ R_1 , \blacktriangle R_4 , \triangle R_7 , \bullet R_8)

5.2.3. Számítási eredmények

Az előző pontban ismertetett nehézségek miatt az M1 és M2 mechanizmusok megoldására nem tértünk vissza, hanem figyelmünket az inhibíciós és végződési séma különálló tisztázására fordítottuk. Elhanyagoltuk mindazokat a lépéseket, amelyeket a termékarány nyomástól és konverziótól való függésének magyarázata érdekében vettünk fel és a termékek keletkezési sebességére nem, vagy csak elenyésző mértékben gyakorolnak hatást.

Mielőtt ennek ismertetésére rátérnénk, utalunk arra, hogy az M1 és M2 mechanizmusokkal kapcsolatos számítások eredményei támasztják alá azokat a kvalitatív megállapításokat, amelyeket a termékarány konverziótól és nyomástól való függésével kapcsolatban a 4.3. és 5.1.2. pontokban megfogalmaztunk. Ezeknek a hatásoknak az elemzésére a végződési séma tisztázása után e munka folytatásaként térünk vissza.

A végződési lépésekkel kapcsolatban az eddig elmondottak után tisztázatlan kérdés maradt, hogy a metil+metil rekombináció esetében szükség van-e nyomásfüggés feltételezésére, valamint az, hogy a szekunder-propil - - szekunder-propil végződés milyen szerepet játszik. A kérdések eldöntéséhez az M3-M7 mechanizmusok megoldásán keresztül jutottunk el. A termékarány rögzítésével kapott mechanizmusok nagymértékben egyszerűsödtek, a (12) egyenlet helyett a

$$\frac{[H]}{[CH_3]} = \frac{k_{4p}}{k_{5p}} \alpha ; \quad (\alpha = \alpha) \quad (25)$$

egyenlet és így a (16) egyenlet helyett a

$$\frac{[2-C_3H_7]}{[CH_3]} = \frac{k_{4p}}{k_8} (P\alpha(1 + \alpha) + \frac{k_{-8}}{k_{5p}} \alpha p) = \frac{k_{4p}}{k_8} \lambda \quad (26)$$

összefüggések adódnak.

A termékképződési sebességeket leíró (17) és (18) egyenletek α és λ új kifejezésének megfelelően más tartalommal töltődnek meg és csak annyiban módosulnak, amennyiben a végződési lépések közül elhanyagolunk, vagy újat veszünk fel.

Az eddigi egyenletekhez a metil+metil rekombináció nagynyomású határértékének feltételezése vezetett. Ha a kisnyomású határesetet tételezzük fel, akkor a sebességi kifejezés nevezőjébe R_7 helyett $R_{7x} = k_{12x}[X]/k_1 k_{4p}^2$ kifejezés kerül, ahol $[X] = [C_3H_8]$ mivel esetünkben a kicsiny konverzió miatt gyakorlatilag a propán jön számításba, mint ütközési partner. Ezt a határesetet foglalja magába az M3 mechanizmus, amely a metánképződés sebességére a

$$\begin{aligned} w_{CH_4} &= (1 + \alpha) P^{3/2} \left(\frac{k_{12x}}{k_1 k_{4p}^2} + \frac{k_{13}}{k_1 k_{4p} k_8} \alpha (1 + \alpha) \right) P + \frac{k_{13}}{k_1 k_{4p} k_8} \frac{k_{-8}}{k_{5p}} \alpha p)^{-1/2} = \\ &= (1 + R_1) P^{3/2} (R'P + R''p)^{-1/2} \end{aligned} \quad (27)$$

($w_{H_2} = \alpha w_{CH_4}$, ezért a továbbiakban nem írjuk ki.)

Analóg kifejezés adódik M3-ból, ha metil+metil+x letörést nem tételezünk fel:

$$w_{CH_4} = (1 + R_1) P^{3/2} (R_8 P + R_4 R_8 P)^{-1/2} \quad (28)$$

Mindkét esetben egy háromparaméteres probléma ($R_1 = \alpha$ a w_{H_2}/w_{CH_4} -ből adódik) megoldásával állunk szemben, de a paraméterek megváltozott tartalmával. Mivel a (27) egyenlet szerinti megoldás nem adta vissza az észlelt tényeket (kielégítően visszaadta a közelítés alapját képező $\lg \bar{w} - \lg P$ görbékét, de sokkal nagyobb öninhibíció adódott a 4.2. pontban ismerttetett mérésekre történt visszaszámolás esetén, mint a kísérleti érték), közöttük a paraméterek kémiai jelentése.

Az általános eset (a metil+metil rekombináció átmeneti tartományban van) feltételezésével kapott

$$w_{CH_4} = (1 + \alpha) P^{3/2} \left(\frac{k_{12}}{k_1 k_{4p}^2} \left(1 - \frac{1}{1 + \beta P} \right) + \frac{k_{13}}{k_1 k_{4p} k_8} \left(\alpha (1 + \alpha) P + \frac{k_{-8p}}{k_{5p}} \right) \right)^{-1/2} \quad (29)$$

egyenleten alapuló megoldás (ahol $\beta = k_{12x}/k_{12}$) arra mutatott, hogy a metil+metil rekombináció nyomásfüggésével nem kell számolni, ugyanis a közelítés során β értéke addig növekedett, amíg a megfelelő tag elhanyagolhatóvá vált.

Itt jegyezzük meg, hogy a szén-dioxid jelenlétében észlelt sebességcsökkenés csak látszólagos. A szén-dioxid jelenlétében végzett kísérletek körülményeire számolva a befolyásolatlan reakcióra kapott paraméterek felhasználá-

lásával (M6-ból; l. a továbbiakban) a mértnél valamivel kisebb sebességek adódtak. (Szén-dioxid jelenlétében a megváltozott áramlási viszonyok miatt a kontakt idők mintegy másfélszeresei az azonos nyomású propán áramoltatásakor mértnek; nagyobb a konverzió és az öninhibíció.) Ezek az eredmények nem mondanak ellent a harmadik test részvételével lezajló láncvégződéseknél, de nem elég szignifikánsak alátámasztásukra sem. Ugyanakkor kérdéses lehet a szén-dioxid semleges volta egy hidrogénatomokat tartalmazó rendszerben.

Az M5 mechanizmus megoldása annak eldöntését célozta, hogy szükséges-e a szekunder-propil - szekunder-propil végződést feltételezni. A sebességi egyenletek ebben az esetben azonosak a (17) és (18) egyenletekkel, λ új, (26)-ban adott kifejezésének és $\kappa = \alpha$ behelyettesítésével. A számítások során R_9 gyakorlatilag 0-val vált egyenlővé (azaz az M5 mechanizmust maga a program redukálta M6-ra), ami arra mutat, hogy a /14/ végződési lépés szerepe nem számottevő. Az eredmények kielégítően visszaadták valamennyi mérési eredményünket, ezért az M6 mechanizmust oldottuk meg. Az M6-nak megfelelő redukált stacionárius sebességi egyenletek $P = \text{konstans}$ feltételezés mellett integrálhatók és az integrált egyenletekből a termékkoncentrációk kifejezhetők.

A $[CH_4] = [C_2H_4] = p_m$ jelölést alkalmazva

$$\frac{dp_m}{dt} = \frac{\alpha(1 + \alpha) P^{3/2}}{\sqrt{R_7 + R_8 \alpha(1 + \alpha) P + R_4 R_8 \alpha^2 p_m}} \quad (30)$$

egyenlet adódik az M6 mechanizmusból, mivel $[C_3H_6] = [CH_4]$.
Az állandókat összevonva

$$\frac{dp_m}{dt} = \frac{c}{\sqrt{c_1 + c_2 p_m}} \quad (31)$$

$$\int_0^{p_m} (c_1 + c_2 p_m)^{1/2} dp_m = \int_0^t c dt$$

Az integrálást elvégezve p_m -re a

$$p_m = (1,5cc_2t + c_1^{3/2})^{2/3} - c_1 / c_2 \quad (32)$$

egyenlet adódik, amelyben a $c - c_2$ paraméterek jelentése a (30) és (31) egyenletekből nyilvánvaló. Hasonlóan elvégezhető az integrálás a hidrogén(=propilén) esetén is és a

$$p_p = (1,5c'c_2't + c_1'^{3/2})^{2/3} - c_1' / c_2' \quad (33)$$

eredmény adódik, ahol $c' = \alpha(1 + \alpha)P^{3/2} = \alpha c$ és $c_2' = R_4 R_8 \alpha = c_2 / \alpha$.

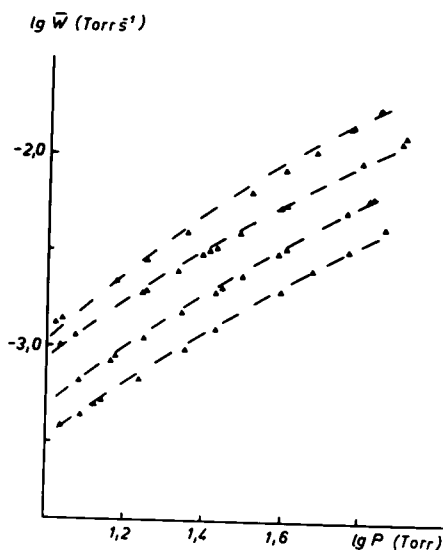
Az ismertített iterációs eljárás segítségével meghatároztuk az α (= R_1), R_4 , R_7 és R_8 paramétereket mind a $\lg \bar{w} - \lg P$ görbékéből, mind a terméknyomás-idő összefüggések alapján, majd visszaszámoltunk mindkét kísérletre. Valamennyi esetben jó egyezést kaptunk (pl. 22. ábra), csak a $\lg \bar{w} - \lg P$ görbékéből 785 K-en propilén jelenlétében mért termék-idő görbe esetén adódott kisebb eltérés.

Az M7 mechanizmusban ismét feltételeztük a szekunder-propil - szekunder-propil végződést, de a sebességi egyenletek nevezőjében a "mértechnikai közép szabály" felhasználásával kialakítottuk a teljes négyzetet, így a gyökvonás elvégezhető és az egyenlet integrálható:

$$\frac{dp_m}{dt} = \frac{(1 + \alpha) P^{3/2}}{\frac{1}{k_{4p}} \sqrt{\frac{k_{12}}{k_1}} + \frac{1}{k_8} \sqrt{\frac{k_{14}}{k_1}} (\alpha (1 + \alpha) P + \frac{k_{-8}}{k_{5p}} \alpha^2 p_m)} \quad (34)$$

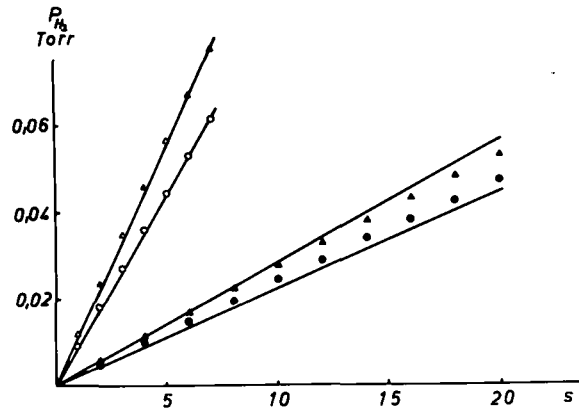
Az egyenlet paraméterei $R_{10} = (k_{12}/k_1)^{1/2}/k_{4p}$, $R_{11} = (k_{14}/k_1)^{1/2}/k_8$, valamint R_1 és R_4 , amelyek jelentése nem változott. Ezeket a paramétereket is meghatároztuk és az eredmények ellenőrzése érdekében visszaszámoltunk a különböző kísérleti körülményekre. Az M7 mechanizmus alapján számított eredményeket a kísérleti átlagokkal együtt a 23.-25. ábrán mutatjuk be. A számított \bar{w} értékeket a kísérletileg meghatározott kontakt időtartamra vonatkozó integrálással határoztuk meg. (A szokásostól eltérő ábrázolást az indokolja, hogy a számított értékeket is csak a mérési eredményeknek megfelelő diszkrét pontokban állítottuk elő.) Mivel a 3.5. pontban meghatározott $t = C/P$ összefüggést sem a közelítéskor, sem a visszaszámolásakor nem használtuk fel, nem szükségszerű, hogy a számított értékek monoton menetet mutassanak. A $\lg \bar{w} - \lg P$ görbék alapján az M7 mechanizmus alapján kapott eredmények gyakorlatilag egybeesnek az M6 mecha-

nizmus alapján kapott pontokkal (22. ábra), ezért ezeket külön nem tüntettük fel.

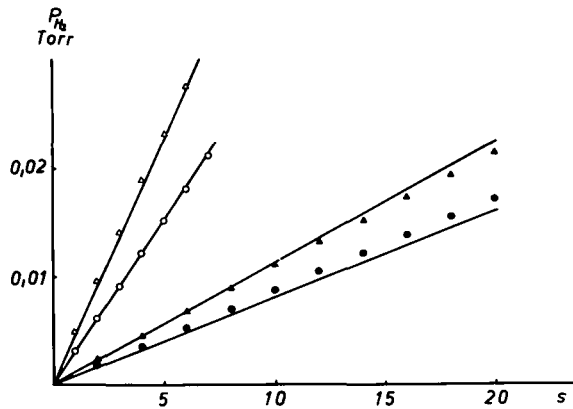


22. ábra A hidrogén számított keletkezési sebessége a nyomás logaritmusának függvényében, 805, 795, 785, 775 K-en. (A --- a 11. és 12. ábrának megfelelő kísérleti átlagot mutatja.)

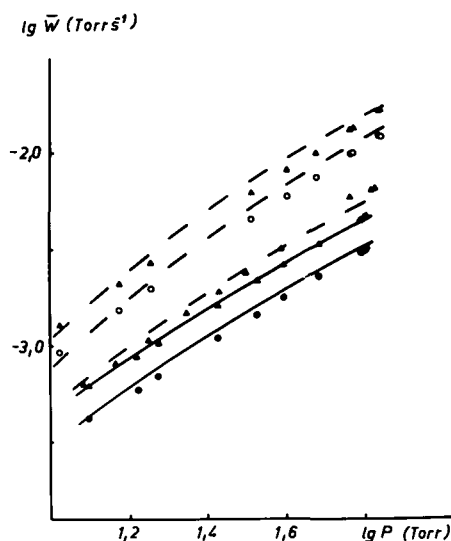
Az M7 mechanizmus alapján a terméknomás-idő görbék visszaszámolása a 23. és 24. ábrán látható. Az egyezés mindkét hőmérsékleten a kísérleti hibák határain belül van, mind propilén jelenlétében, mind távollétében. (A közelítés alapját valamennyi azonos hőmérsékleten végzett mérés együttesen képezte.) A 25. ábrán a terméknomás-idő görbék alapján nyert paraméterekkel a $\lg \bar{w}$ - $\lg P$ pontpárok visszaszámolása látszik. Az egyezés itt is jónak mondható.



23. ábra Számított hidrogénnyomás az idő függvényében 805 K-en.
(Δ , \circ 50,3 Torr; \blacktriangle , \bullet 17,8 Torr; \circ és \bullet a 0,288 % propilén jelenlétében végzett mérésekre vonatkozik.)



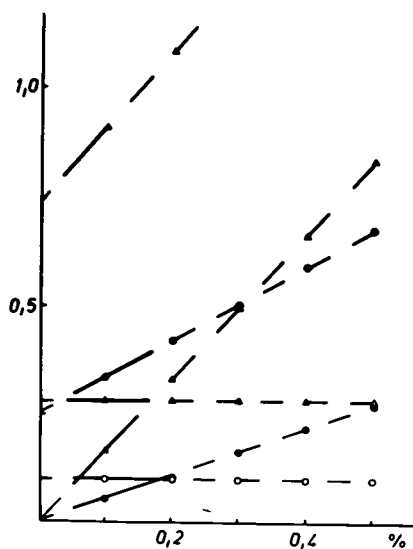
24. ábra Számított hidrogénnyomás az idő függvényében 785 K-en.
(Jelölés: l. 23. ábrát.)



25. ábra A termékek számított képződési sebessége nyomás logaritmusának függvényében. (Δ H $_2$, \circ CH $_4$ 805 K; \blacktriangle H $_2$ 785 K; \blacktriangle H $_2$, \bullet CH $_4$ 785 K 0,142 % propilén jelenlétében; - - -, — a megfelelő kísérleti átlagot mutatják.)

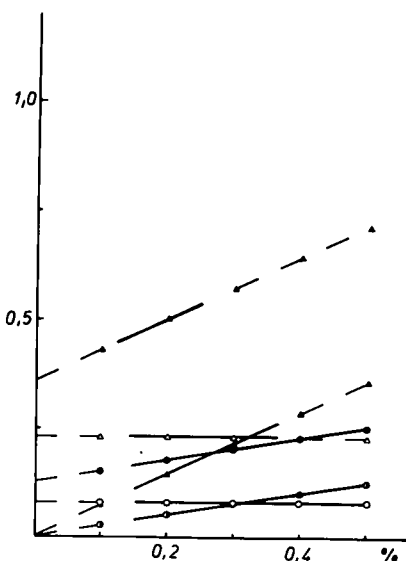
Vizsgáltuk a rekombinációs lépések, ill. a különböző rekombinációs lépésekből a sebességi kifejezésbe kerülő tagok viszonyát a nyomás- és konverzió függvényében. A (30) egyenlet nevezőjében lévő tagok R_7 -re vonatkozó értékeit a 26. és 27. ábra mutatja be. Az ábrákról megállapítható, hogy a metil+metil rekombinációhoz viszonyítva a nyomásfüggő tag szerepe csökken a hőmérséklet emelésével, a propilénnyomástól függő tag lineárisan nő a konverzióval, de a növekedés csökken a hőmérséklet emelésével.

Végződési hozzájárulások a konverzió függvényében 17,8 és 50,3 Torr nyomáson a (30) egyenlet alapján. (o 17,8, Δ 50,3 Torr $\propto (1 + \alpha) R_{11} P / R_{10}$; \bullet 17,8, Δ 50,3 Torr $\propto R_4 R_{11} P_p / R_{10}$; \circ 17,8, Δ 50,3 Torr $\propto R_4 R_{11} (p_0 + 0,00288P) / R_{10}$; — a kísérletileg vizsgált tartományt jelzik.)



26. ábra

785 K



27. ábra

805 K

Az ábrák szemléletesen mutatják, hogy az általunk vizsgált tartományban összemérhető a sebességi kifejezés nevezőjében a propánnyomástól és propilénnyomástól függő tag, ami összhangban van a termékképződési sebességek VI. táblázatban bemutatott kísérleti értékeivel. Megfigyelhető az is, hogy a propilénnyomás szerepe igen gyorsan nő és érthető, hogy LEATHARD és PURNELL [23] emellett elhanyagolhatónak találta a nyomás szerepét. A fenti szerzők 510 °C alatt az öninhibíció fokozatos megszűnésére következtettek, ugyanis nem tapasztalták a terméknyomás-idő görbék hajlását. A propilén jelenlétében végzett méréseink arra mutatnak, hogy a termodinamikai adatokon alapuló várakozásnak megfelelően nő az (ön)inhibíció, miközben a vizsgált szűk intervallumban a termék-idő pontpárok közelítőleg egyenesen helyezkednek el. A fenti végződési séma összhangban van MÁRTA és munkatársai eredményeivel [1], [12], akik a reakciórend csökkenését észlelték a kiindulási propánnyomás növelésével és a hőmérséklet emelésével (560 °C-tól 590 °C-ig 1,14-ről 1,04-re). A fentiek alapján meghatározott R_4 , R_7 és R_8 (M6) és a megfelelő R_4 , R_{10} és R_{11} (M7) paraméterek által meghatározott sebességi koefficiens viszonyok önmagukban is fontos felvilágosítást adnak a bomlás folyamatában résztvevő elemi lépésekről, de további felbontás is lehetséges, ha egyéb úton mód nyílik a hányadosok valamely tagjának meghatározására.

A reakcióban keletkező etán, amelyről kimutattuk, hogy olyan karakterisztikus termék, amely lehetővé teszi a propán unimolekuláris bomlásának sebességi koefficiense meghatározását, ha feltételezzük, hogy csak a priméren keletkező etilgyökökből és a metilgyökök rekombinációjából származik. Ezen feltételezés alapján kapott mechanizmus stacionárius kezelésével a

$$w_{C_2H_6} = k_1 [C_3H_8] + k_{12} [CH_3]^2 \quad (35)$$

egyenlet adódik. A metilgyökkoncentráció kifejezését az M6 alapján behelyettesítve

$$w_{C_2H_6} = k_1 [C_3H_8] + \frac{k_1 [C_3H_8]}{1 + \frac{k_{13}k_{4p}}{k_{12}k_8} (\alpha(1 + \alpha P + \frac{k_{-8}}{k_{5p}} P_p))} \quad (36)$$

kifejezést kapjuk, amelyből

$$k_1 = \frac{w_{C_2H_6}}{[C_3H_8] (1 + \frac{1}{1 + X})} \quad (37)$$

ahol X jelentése a (36) egyenlet alapján nyilvánvaló és X konkrét numerikus értéke a (30) egyenlet R_1 , R_4 , R_7 és R_8 paramétereinek ismeretében meghatározható. X értékét a vizsgált tartományra vonatkozó átlaggal helyettesítve becsültük k_1 értékét, amit az irodalomban található adatokkal együtt a XI. táblázatban foglaltunk össze.

XI. táblázat

$10^7 k_1$ a hőmérséklet függvényében

785 K	805 K	Forrás
$1,7 \pm 0,2$	$5,9 \pm 0,7$	(37) egy.
1,66	6,17	[44a]
2,27	8,38	[44b]
0,96	3,70	[44c]
10	37,8	[45]

A szűk hőmérséklet-intervallum miatt a k_1 meghatározásában elkövetett hibák jelentős bizonytalansághoz vezetnek A és E meghatározásában, ezért a továbbiakban a [44a] irodalmi adatot fogadjuk el és használjuk.

k_1 ismeretében a kísérleti adatok alapján a

$$\bar{D} = (\bar{w}_{H_2} + \bar{w}_{CH_4}) / k_1 P \quad (38)$$

szerint meghatározható az átlagos lánchossz, amit a különböző kísérleti körülményekre a XII. táblázatban foglaltunk össze. A táblázatban közölt adatok (az eltérő kísérleti körülményeket figyelembevéve) összhangban vannak MÁRTA [1] által megadott értékekkel.

XII. táblázat

Az átlagos lánchossz

$[C_3H_8]$ Torr	17,8		50,3	
C_3H_6 %	0	0,288	0	0,288
805 K	447	354	618	496
785 K	640	442	912	615

k_1 ismeretében a kapott paraméterek sebességi koefficiensekre történő felbontása is elvégezhető, ha behelyettesítjük néhány irodalmi adat értékét. A felbontás alapján következtethetünk az irodalmi (termodinamikai) adatok és az általunk nyert eredmények viszonyára. Az M6 és M7 mechanizmusokból 785 K-re kapott paraméterek egy lehetséges (természetesen az irodalmi adatok gazdagsága miatt igen sok lehetőség lenne, de törekedtünk a legújabb adatok felhasználására) felbontása a következő:

a) az M6 mechanizmus alapján feltéve, hogy

$$1. R_7 = k_{12}/k_1 k_{4p}^2 = 5,42 \cdot 10^{10} \text{ Torr s}^2$$

$$\underline{\lg k_{4p} = 8,62 \text{ cm}^3 \text{mól}^{-1} \text{s}^{-1}}$$

$$k_{12} = 10^{13,5} \text{ [33]}$$

$$2. R_8 = k_{13}/k_1 k_{4p} k_8 = 9,99 \cdot 10^7 \text{ s}^2$$

$$\underline{\lg k_8 = 3,01 \text{ s}^{-1}}$$

$$k_{13} = 10^{12,85} \quad [33]$$

$$\underline{\lg k_{-8} = 13,41 \text{ cm}^3 \text{mól}^{-1} \text{s}^{-1}}$$

$$K_8 = 10^{-10,4} \quad [23]$$

$$3. R_4 = k_{-8}/k_{5p} = 5,21 \cdot 10^3$$

$$\underline{\lg k_{5p} = 9,69 \text{ cm}^3 \text{mól}^{-1} \text{s}^{-1}}$$

b) az M7 mechanizmus alapján

$$1. R_{10} = (k_{12}/k_1)^{1/2}/k_{4p} = 2,36 \cdot 10^5 \text{ Torr}^{1/2} \text{s}$$

$$\underline{\lg k_{4p} = 8,63 \text{ cm}^3 \text{mól}^{-1} \text{s}^{-1}}$$

$$k_{12} = 10^{13,5} \quad [33]$$

$$2. R_{11} = (k_{14}/k_1)^{1/2}/k_8 = 2,03 \cdot 10^2 \text{ Torr}^{1/2} \text{s}$$

$$\underline{\lg k_8 = 3,04 \text{ s}^{-1}}$$

$$k_{14} = 10^{11,6} \quad [33]$$

$$\underline{\lg k_{-8} = 13,44 \text{ cm}^3 \text{mól}^{-1} \text{s}^{-1}}$$

$$K_8 = 10^{-10,4} \quad [23]$$

$$3. R_4 = k_{-8}/k_{5p} = 3,49 \cdot 10^3$$

$$\underline{\lg k_{5p} = 9,90 \text{ cm}^3 \text{mól}^{-1} \text{s}^{-1}}$$

Az eredményekkel kapcsolatban rá kell mutatni, hogy k_{4p} értéke valamivel alacsonyabb, mint az irodalomban található hasonló értékek, de nem tér el lényegesen azoktól. (A számítások eredményeként ez az érték adódik a legkisebb hibával, mivel a többi már magába foglalja az előzőek hibáját, ill. kevésbé megbízható irodalmi adatokra épülnek.)

k_8 értéke igen közel van az irodalmi adatokhoz; a termodinamikai számítások alapján nyert és a kísérletileg meg-

határozott értékek közé esik. Az irodalomban található nagyobb k_8 értékeket $k_{14} = 10^{13,8} - 10^{14}$ feltételezéssel számították. Ha ezt az értéket fogadjuk el, k_8 a fenti számítások alapján kb. egy logaritmus egységgel nagyobb-nak adódik ($\lg k_8 = 4,1$).

k_{5p} értéke látszik legtávolabbinak az irodalmi adatoktól, aminek két oka lehet: egyrészt k_{14} fentebb említett eltérése a korábbi munkákban használt értéktől, másrészt az, hogy K_8 egyensúlyi állandó értéke a rendelkezésre álló termodinamikai adatok alapján viszonylag nagy értéknek adódik. Abban az esetben, ha k_{5p} kritikai értékét ($\lg k_{5p} = 11,2$, [15]) fogadjuk el, k_{-8} értékére az M6 és M7 mechanizmus alapján nyert R_4 paraméterek átlagából $\lg k_{-8} = 14,84$ és $\lg K_8 = -11,8$ érték adódik.

A rendelkezésre álló adatok alapján nem dönthető el, hogy k_{14} mely értéke helyes és nem származtatható függetlenül K_8 sem. A meghatározott sebességi koefficiens hányadosok tükrében az észlelt igen jelentős (δn) inhibícióval összhangban csak azt feltételezhetjük, hogy k_{-8} értéke egy nagyságrenddel nagyobb az irodalomban található adatoknál.

A fenti paraméterek hőmérsékletfüggésének vizsgálata arra mutat, hogy meghatározásuk bizonytalansága $\pm 0,2-0,3$ logaritmus egység. Messzemenő következtetéseket nem kívánunk ezen egyszerűsített séma alapján levonni, mivel a termékarány nyomás- és konverziófüggésének figyelembevétele kismértékben módosíthatja a számszerű eredményeket. (Ezen ok miatt nem foglalkozunk az R_1 ($= \alpha$) paraméterre kapott adatok elemzésével sem.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Áramlásos mérési technika alkalmazásával, gázkromatográfiás analizissel követve vizsgáltuk a propán termikus bomlását 775-805 K hőmérséklet-, 10-70 Torr nyomástartományban, 0,02-0,7 % átalakulások esetén.

Elemeztük a mérési technika előnyeit és hátrányait, és számszerű értékeket adtunk az elkövetett hibák nagyságára vonatkozóan.

Megvizsgáltuk a bomlás során keletkező olefinek hatását és megállapítottuk, hogy az alkalmazott körülmények között az etilén nem lép másodlagos folyamatokba, a propilén jelentősen inhibeálja a bomlást.

Eljárást dolgoztunk ki feltételezett reakciómechanizmusok digitális elektronikus számítógépen történő elemzésére, amely segítségével több lehetséges reakciómechanizmus vizsgálatát elvégeztük.

Kimutattuk, hogy az alkalmazott körülmények között a metil+metil rekombináció mellett lényeges szerepet kap a metil+szekunder-propil rekombináció és kisebb jelentőségű a szekunder-propil + szekunder-propil.

A végződési sémára alapozva meghatároztuk a propán unimolekuláris bomlásának sebességi koefficiensét és a folyamat lánchosszát, amely adatok kielégítően egyeznek az irodalomban található értékekkel. Meghatároztuk a bomlás leírására szolgáló egyenletek jellemzőit, amelyek segítségével további sebességi koefficiens értékeket becsültünk.

7. IRODALOM

1. MÁRTA, F.: Kémiai Közlemények 36, 101 (1971).
2. PEASE, R.N.: J.Amer.Chem.Soc. 50, 1779 (1928).
3. PEASE, R.N.-DURGAN, E.S.: J.Amer.Chem.Soc. 52, 1262 (1930).
4. RICE, F.O.-JOHNSTON, W.-EVERING, B.L.: J.Amer.Chem.Soc. 54, 3529 (1932).
5. RICE, F.O.: J.Amer.Chem.Soc. 55, 3035 (1933).
6. RICE, F.O.-HERZFELD, K.F.J.: J.Amer.Chem.Soc. 56, 284 (1934).
7. SZABO, Z.G.-MÁRTA, F.: A kémia újabb eredményei 6, Akadémiai Kiadó, Budapest (1971).
8. WALL, L.A.-MOORE, W.J.: J.Amer.Chem.Soc. 73, 2840 (1951).
9. POLTORAK, V.A.-VOJEVODSZKIJ, V.V.: Dokl.A.N.SzSzsZR 91, 589 (1953).
10. KUPPERMANN, A.-LARSON, J.G.: J.Chem.Phys. 33, 1264 (1960).
11. PURNELL, J.P.-QUINN, C.P.: Nature 189, 657 (1961).
12. ZALOTAI L.: Egyetemi doktori értekezés, JATE, Szeged (1970).
13. ZALOTAI L.-BÉRCES T.-MÁRTA F.: Magy.Kém.Folyóirat 78, 335 (1972).
14. ZALOTAI L.-BÉRCES T.-MÁRTA F.: Magy.Kém.Folyóirat 78, 342 (1972).
15. ZALOTAI L.-BÉRCES T.-MÁRTA F.: Magy.Kém.Folyóirat 78, 549 (1972).
16. ZALOTAI L.-BÉRCES T.-MÁRTA F.: Magy.Kém.Folyóirat 78, 556 (1972).
17. ZALOTAI L.-BÉRCES T.-MÁRTA F.: Symposium on the Mechanisms of Hydrocarbon Reactions, Siófok, 1973. jun. 5-7.
18. ZALOTAI L.: A MTA Reakciókinetikai és Katalízis Munkabizottsága ülésén elhangzott előadás, Szeged, 1973.

19. LAIDLER, K.J.-SAGERT, N.H.-WOJCIECHOWSKI, B.W.:
Proc.Roy.Soc. A270, 242 (1962).
20. MEDVEGYEVA, N.J.-NEJMAN, M.B.-TORSZUJEVA, E.SZ.:
Dokl.A.N. SzSzSzR 115, 347 (1957).
21. MEDVEGYEVA, N.J.-NEJMAN, M.B.-TORSZUJEVA, E.SZ.-
KRAVCSUK, I.P.: Zs.Fiz.Himii 34, 2780 (1960).
22. NEJMAN, M.B.-GÁL D.: A kinetikus izotóp módszer és
alkalmazásai, 65. o., Akadémiai Kiadó,
Budapest (1967).
23. LEATHARD, D.A.-PURNELL, J.H.: Proc.Roy.Soc. A 305,
519 (1968).
24. VOJEVODSZKIJ, V.V.: Trans.Faraday Soc. 55, 65 (1959).
25. MARTIN, R.-DZIERZYNSKY, M.-NICLAUSE, M.: J.Chim.Phys.
60, 790 (1964).
26. MARTIN, R.-DZIERZYNSKY, M.-NICLAUSE, M.: J.Chim.Phys.
60, 802 (1964).
27. MARTIN, R.-DZIERZYNSKY, M.-NICLAUSE, M.: J.Cim.Phys.
60, 802 (1964).
28. SZTYEPUHOVICS, A.D.-KOSZÜRJEVA, R.V.-PETROSZJAN, V.J.:
Zs.Fiz.Himii 35, 600 (1961).
29. MEDVEGYEVA, N.I.-NEJMAN, M.B.-TORSZUJEVA, E.Sz.:
Zs.Fiz.Himii 36, 1062 (1962).
30. LEATHARD, D.A.-PURNELL, J.H.: Proc.Roy.Soc. A306, 553
(1968).
31. LEATHARD, D.A.: Symposion on Gas Kinetics, Szeged, 1969.
32. BENSON, S.W.-O'NEAL, H.E.: Kinetic Data on Gas Phase
Unimolecular Reactions, NSRDS - NBS21,
United States Department of Commerce (1970).
33. HIATT, R.-BENSON, S.W.: Int.J.Chem.Kin. 4, 151 (1972).
34. MARSHALL, R.M.-QUINN, C.P.: Trans.Faraday Soc. 61, 2671
(1965).

35. NOWAK, S.-BACH, G.-SCHROEDER, J.-LEIBNITZ, E.-
LAPOVSZKIJ, K.P.-KALINENKO, R.A.-SCHEWELKOVA, L.W.:
Z.Phys.Chem. 241, 249 (1969).
36. ILLÉS, V.: Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 59, 305 (1969).
37. TAYLOR, J.E.-HUTCHINGS, D.A.-FRECH, K.J.: J.Amer.Chem.
Soc. 91, 2215 (1969).
38. HALSTEAD, M.P.-KONAR, R.S.-LEATHARD, D.A.-PURNELL, J.H.:
Proc.Roy.Soc. A310, 525 (1969).
39. SZILÁGYI, I.-BÉRCES, T.: Int.J.Chem.Kin. 2, 199 (1970).
40. TAYLOR, G.: Proc.Roy.Soc. A225, 473 (1954).
41. ARIS, R.: Proc.Roy.Soc. A235, 67 (1956).
42. MULCAHY, M.F.R.-PETHARD, M.R.: Australian J.Chem. 16,
527 (1963).
43. DUSHMAN, S.: A vákuumtechnika tudományos alapjai,
Akadémiai Kiadó, Budapest (1959).
44. TSANG, W.: Int.J.Chem.Kin. 1, 245 (1969).
45. BÉRCES, T.-SERES, L.-MÁRTA, F.: Acta Chim.Acad.Sci.Hung.
71, 31 (1971).
46. TROTMAN-DICKENSON, A.F.-MILNE, G.S.: Tables of Bimolecular
Gas Reactions, NSRDS-NBS9, United States
Department of Commerce (1967).
47. KONDRATYEV, V.N.: Konsztantü Szkorosztyi Gazofaznüh
Reakcij, Izd.Nauka, Moszkva (1971).
48. FALCONER, W.E.-SUNDER, W.A.: Int.J.Chem.Kin. 3, 395 (1971).
49. HELLER, C.A.-GORDON, A.S.: J.Phys.Chem. 60, 1315 (1956).
50. HELLER, C.A.-GORDON, A.S.: J.Phys.Chem. 62, 709 (1958).
51. JACKSON, W.M.-McNESBY, J.R.: J.Chem.Phys. 36, 2272 (1962).
52. FREY, H.M.-WALSH, R.: Chem.Rew. 69, 103 (1969).

53. JACKSON, W.M.-McNESBY, J.R.-DARVENT, B. de B.: J.Chem. Phys. 37, 1610 (1962).
54. PAPIĆ, M.M.-LAIDLER, K.J.: Can.J.Chem. 49, 549 (1971).
55. JANG, K.: J.Amer.Chem.Soc. 84, 3795 (1962).
56. BACK, R.A.-TAKAMUKA, S.: J.Amer.Chem.Soc. 86, 2558 (1964).
57. DODD, R.E.-STEACIE, E.W.R.: Proc.Roy.Soc. A223, 283 (1954).
58. STEACIE, E.W.R.: J.Chem.Soc. 3986 (1956).
59. GROTEWOLD, J.-LISSI, E.A.-NEUMANN, M.G.: J.Chem.Soc. 357 (1968).
60. DUNLOP, A.N.-KOMINAR, R.J.-PRIECE, S.I.W.: Can.J.Chem. 48, 1269 (1970).
61. TRENWITH, A.B.: Trans.Faraday Soc. 62, 1538 (1966).
62. HORVÁTH I.: Nem közölt eredmények.
63. BARD, Y.-LAPIDUS, L.: Cat.Rev. 2, 67 (1968).

Köszönetet mondok Dr. Huhn Péter tanszékvezető egyetemi tanárnak, a kémiai tudományok doktorának, aki a témára figyelmemet felhívta, munkámat gyakorlati útmutatásokkal és az értékelő módszer kidolgozásában adott tanácsaival segítette.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Csányi László egyetemi tanárnak, a kémiai tudományok doktorának, aki munkámat mindvégig érdeklődéssel kísérte.

Köszönöm Dr. Király Dezső egyetemi adjunktusnak a mérési technika kialakítása során nyújtott tanácsait és Kuhn Miklósné vegyésztechnikusnak a kísérletek kivitelezése során nyújtott segítségét.

