

AZ IZO-BUTÁN TERMÍKUS BOMLÁSA

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Írta

és a József Attila Tudományegyetem Természettudományi

Karához benyújtja

KISS ÁKOS

okl. vegyész

Készült a József Attila Tudományegyetem Általános és
Fizikai Kémiai Intézetében

SZEGED

1968.



Diss.

B 272



I. Az i-bután termikus bomlására vonatkozó irodalmi adatok áttekintése

A paraffin szénhidrogének termikus bomlásának problémája az 1920-as évektől kezdve lépett a reakciókinetikusok érdeklődésének előterébe. A vizsgálatok módszere az volt, hogy ismert mennyiségű szénhidrogént adott hőmérsékletű reakcióedénybe vittek, és a reakciót valamely, a vizsgált szénhidrogén koncentrációjával arányos állapotjelző különböző időpontokban történt mérésével követték. A bomlási folyamat követésére általánosan elfogadott módszer volt a rendszerben uralkodó nyomás változásának követése, mivel a vizsgált bomlási folyamatok jelentős részénél a reakciók teljes lejátszódása útján a gázelegy nyomása a kezdeti nyomásnak közel kétszerese. A különböző körülmények között végrehajtott reakciók sebességéből, és a termékek analíziséből határozták meg a folyamatok aktiválási energiáját a bomlás rész- és bruttórendjét, valamint a folyamat mechanizmusát.

A szerves vegyületek bomlásánál kézenfekvő feltevésnek bizonyult, hogy a molekula szétesik kettő illetve három gyökre, attól függően, hogy mennyi az illető molekula kötéseinek száma. A létrejött gyökök szétrepülnek és további reakciókban vesznek részt. A probléma egyszerűsítése céljából a paraffin szénhidrogéneknek csak kis százalékát (maximum 5-10%) bontották el, így a keletkező gyökök ismételt találkozásának, valamint a reakciótermékekkel való ütközé-

sének olyan kicsi a valószínűsége, hogy azt gyakorlatilag figyelmen kívül hagyhatták. Az így létrejött gyökök továbbreagálására a következő lehetőségek vannak:

- 1., reakció a körülvevő molekulák egyikével
- 2., szétesés egy vegyületre és egy kisebb gyökre
- 3., a falhoz diffundálva adszorpció

Az említett feltétel mellett aránylag biztonságosan lehet a paraffin szénhidrogének bomlásának kinetikáját vizsgálni, hiszen az egyszerű alkil gyökök létezését korábban már bizonyították (pl. Paneth). A szabad gyökök létezésének feltételezése ennek alapján még az egyszerűbb, rövid szénláncú szerves vegyületek bomlását magyarázó mechanizmusokban is jogosult volt.

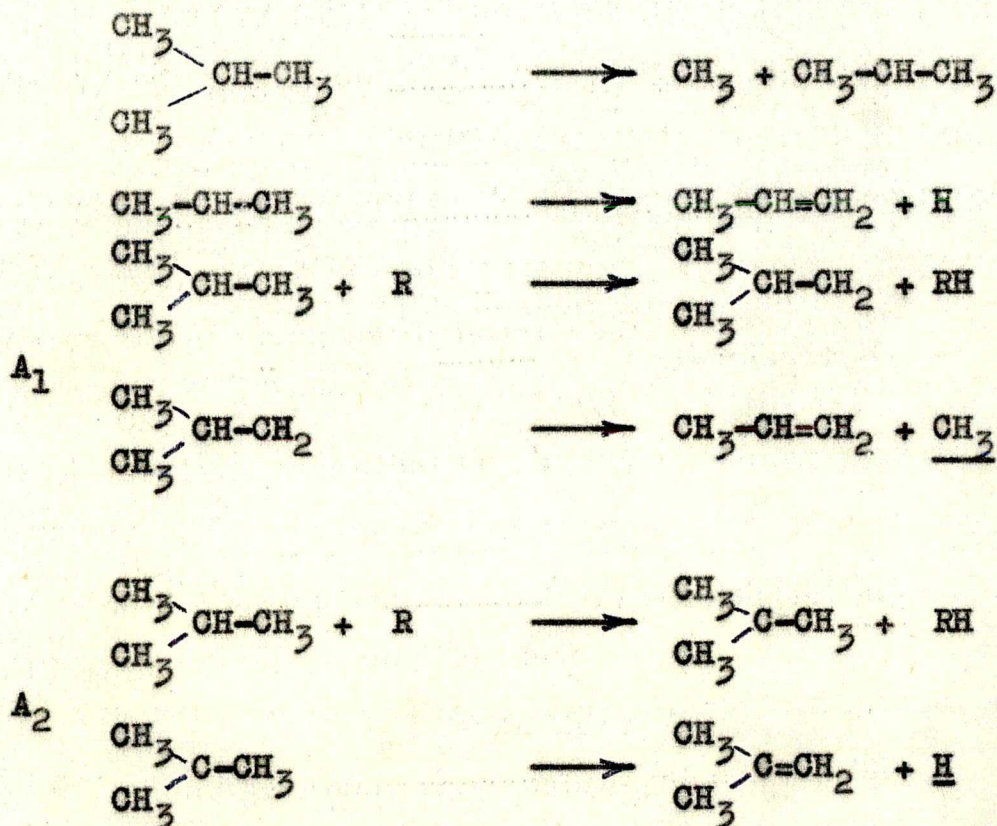
Az i-bután termikus bontását HURD és SPENCE /1/ vizsgálta először - áramlásos rendszerben - 1929-ben. Azt tapasztalták, hogy 600°C-on a folyamatnak két főiránya van:

1. $i-C_4H_{10} \longrightarrow C_3H_6 + CH_4$
2. $i-C_4H_{10} \longrightarrow i-C_4H_8 + H_2$

Megállapították, hogy a dehidrogéneződés nagyobb mérvű, mint a demetanizáció. Mindkét esetben a bomlás 100%-os nyomásnövekedést eredményez, tehát a reakció a nyomásváltozás mérésével jól követhető. Azt tapasztalták, hogy 700°C-on még mindig a fenti két folyamat képezi a bomlás fő irányát, azal a különbséggel, hogy a két reakció aránya eltolódott a demetanizáció javára. Messzemenő következtetéseket nem tudtak levonni, mert mérési eredményeik jelentősen szórtak.

Később RICE /2/ foglalkozott a telített szénhidrogé-

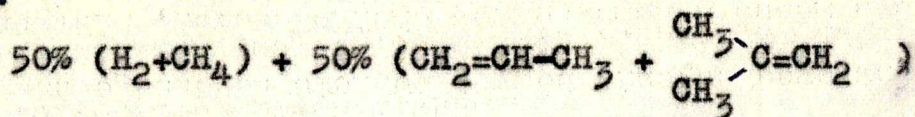
nek termikus bomlásával. A szerves vegyületek bomlására vonatkozó általános elmélete alapján az i-bután termikus bomlása az alábbi mechanizmus szerint megy végbe:



ahol: $\text{R} = \text{CH}_3$ ill. H

A_1 és A_2 lépések reakcióláncot képeznek. A minden láncciklusban újraképződő metilgyök illetve hidrogénatom úgynevezett láncvivő.

A fenti mechanizmus alapján a várható termékösszetétel:



és a CH_4/H_2 aránynak egyenlőnek kell lennie a propilén/i-bu-

tilén viszonyal. A kísérletek során etánt is találtak. PEACE és DURGENT /2/ analízis adatait az I. táblázat (a) tartalmazza.

Rice megállapítása szerint a bomlás fő termékeit a láncciklus határozza meg. Az iniciálási és letörési lépéseknél képződő termékek mennyisége lényegesen kisebb hosszú láncok esetén. Ennek alapján Rice elméleti úton kiszámította több szénhidrogén esetében a bomlás termékeinek várható összetételét. I-bután esetében a számított értékeket az I. táblázat (b) tartalmazza. Az adatok összevetéséből látható, hogy Rice mechanizmusa a reakció néhány lényeges mozzanatát jó megközelítéssel adja vissza.

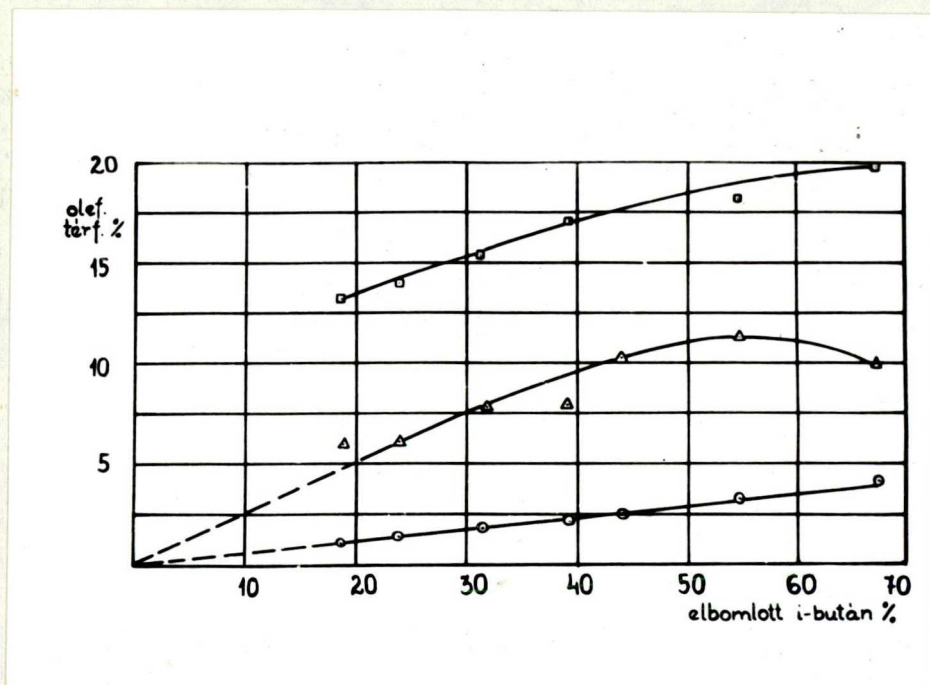
I. táblázat

Hőmérséklet (C°)	Konverzió	H ₂ %	CH ₄ %	C ₂ H ₆ %	C ₂ H ₄ %	C ₃ H ₆ %	C ₄ H ₈ %
a/ 600	18	25	22	3		50	
625	15	25	24	1		50	
650	18,5	24,5	24,5	1,5		49,5	
b/ 550	5-10	27,8	22,2	0	0	27,8	22,2
600	5-10	26,2	23,8	0	0	26,2	23,8
650	5-10	24,5	25,5	0	0	24,5	25,5

a/ PEACE és DURGENT adatai i-bután bomlásának termék összetételére .

b/ RICE által számított értékek

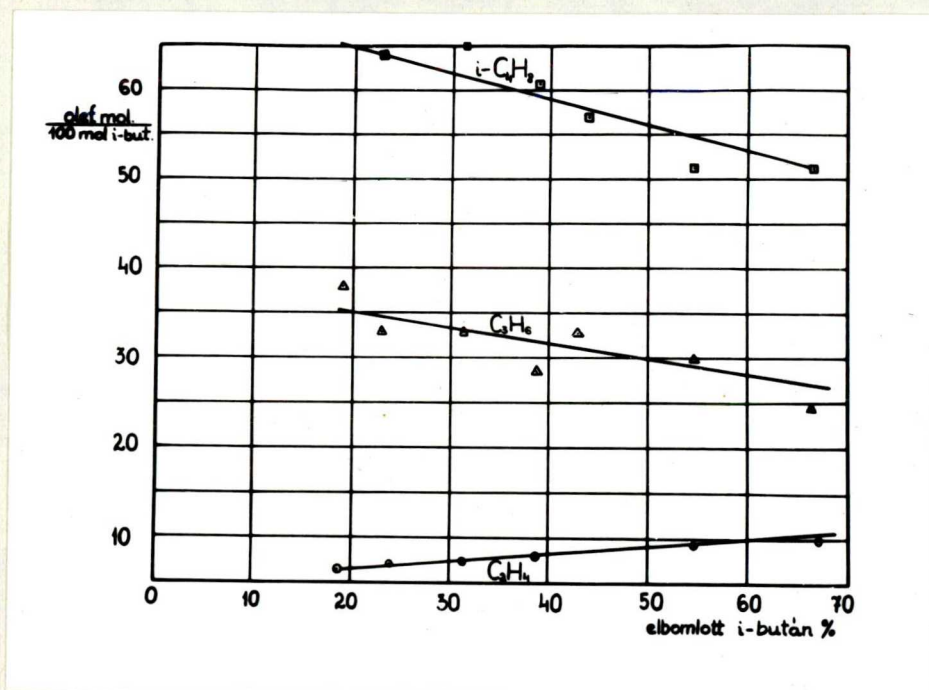
EGLOFF és THOMAS /3/ áramló rendszerben 1 - 7 atm. nyomáson vizsgálta a propán és bután pirolízisét. Megállapította, hogy a termékekben az olefinek koncentrációja időben maximum görbe szerint változik és maximális termelésük a nyomás növelésével csökken. 600°C-on a nyomás növelésével nő a bomlás sebessége, de magasabb hőmérsékleten (800°C felett) ez a hatás megszűnik. A termékekben található olefinek meghatározását kémiai úton, az olefinek cc H_2SO_4 -ben történő elnyeletésével végezték. Amint adataikból látható, a propilén és az i-butilén koncentrációja a konverzió függvényében maximumot mutat (1. ábra). A 2. ábrán megfigyelhető, hogy az i-butén és propilén termelése csökken, az etilén termelése nő a konverzió növekedésével.



1. ábra

A propilén, i-butén és etilén koncentrációjának változása a konverzió függvényében.

Később, 1943-ban KOSSIAKOFF és RICE /4/ megállapította, hogy a hidrogénatom eltávolításának sebessége gyökök által valamely szénhidrogén bomlásánál arányos a szomszédos szénatomokhoz kapcsolódó hidrogénatomok számával. Smith és Taylor számításai szerint a primer, szekunder, tercier hidrogénatomok leszakításához szükséges aktiválási energiák nagysága: 8,3; 5,5; 4,2 kcal/mól, a sebességek aránya pedig: 1:3,2:10,3.



2. ábra

A propilén, i-butén és etilén termelésének változása a konverzió függvényében.

Megjegyzendő, hogy a hidrogénatomok eltávolításához szükséges aktiválási energia értéke az újabb irodalmi adatok alapján lényegesen eltér Smith és Taylor adataitól, de a primer és tercier hidrogén atomok eltávolításának relatív sebességét meghatározó aktiválási energiakülönbség kö-

zel áll a 4,1 kcal/mól-hoz. (HINSHELWOOD: 5 kcal/mól /5/;
ILLÉS V.: 4,4 kcal/mól /13/; TROTMAN-DICKENSON: 2,5 kcal/mól
/32/.)

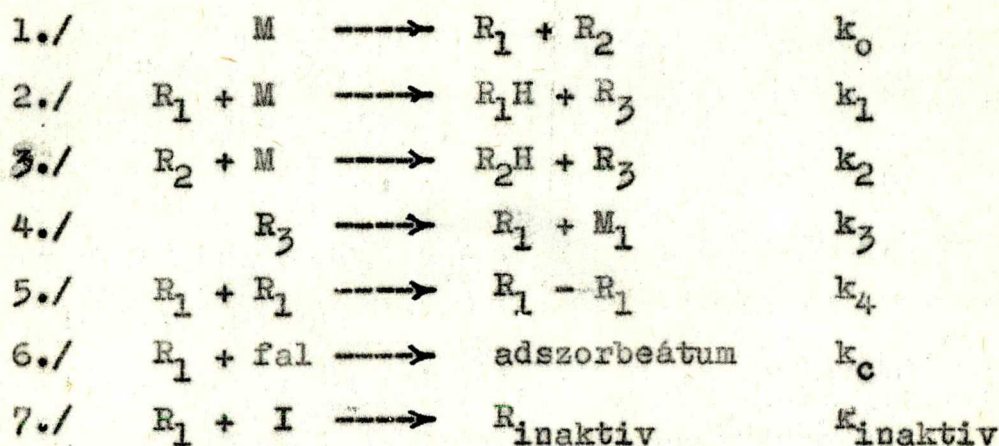
Szintén áramlásos rendszerben, 2 atm. nyomáson 544°C-on bontotta az i-butánt HEPP és FREY /6/. Analízisük alapján a reakció termékei mól%-ban:

H_2	11,9
CH_4	39,3
C_2H_4	0,5
C_2H_6	-
C_3H_8	-
C_3H_6	36,4
C_4H_8	11,9

A bomlást elsőrendűnek találták, de a rossz hőmérséklettartás miatt adataik annyira szórtak, hogy további következtetéseket nem vonhattak le.

1933-ban DINCESZ és FROSZT /7/ azt tapasztalták, hogy a szénhidrogének bomlásánál a konverzió növekedésével a termékekben jelenlevő telítetlen vegyületek hatására a reakció elsőrendű sebességi állandója csökken. A termékeknek ez az inhíbeáló hatása határértékhez tart, amelyen túl hiába növeljük az inhibitor koncentrációját, a sebességi állandó már nem csökken tovább (ez a "teljesen inhíbeált reakció" sebességi állandója).

Az inhibitorhatás értelmezésére és a paraffin szénhidrogének bomlására SZTYEPUHOVICS /8-9/ a következő mechanizmust vette fel:



Az i-bután bomlását $P = 10$ torr kezdeti nyomáson és
 $T = 548$, ill. 573°C hőmérsékleten és
 i-butilén valamint propilén
 jelenlétében vizsgálták.

Az inhíbeált bomlás sebessége és az inhibitor kon-
 centráció között az alábbi összefüggést találták:

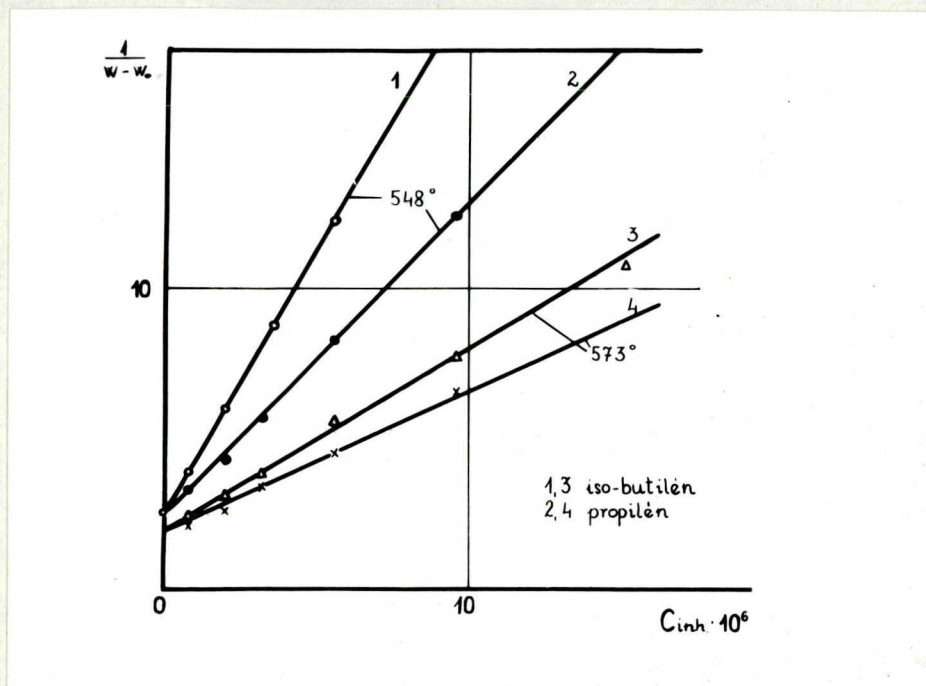
$$\frac{1}{W - W_0} = A + B \cdot C_{\text{inh.}}$$

A: független az inhibitor minőségétől, de függ a faltól és
 a gyökök minőségétől,

B: értéke azonos hőmérsékleten az inhibitorra jellemző.

A formula csak kis inhibitor koncentrációk esetében
 adja meg helyesen a sebesség megváltozását. Ismeretes, hogy
 véges inhibitor koncentráció alkalmazása elegendő az inhi-
 biciós hatás maximumának, azaz minimális reakciósebességnek
 az eléréséhez. Sztjepuhovics egyenlete alapján ez csak vég-
 telen nagy inhibitor koncentráció esetén lenne elérhető. A
 maximális inhibíció eléréséhez szükségesnél nagyobb inhibi-
 tor koncentráció alkalmazása ismét növeli a reakció sebes-
 ségét. E szakasz leírására sem alkalmas Sztjepuhovics
 egyenlete.

Sztyepuhovics és munkatársai megállapították, hogy az i-butilén jobban inhibeál, mint a propilén. Az előző összefüggés bal oldalát az inhibitor koncentráció függvényében ábrázolva egyeneseket kaptak (3. ábra).



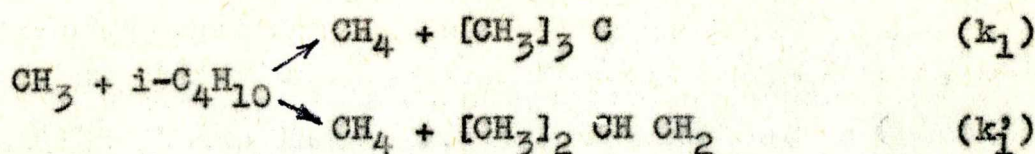
3. ábra

Propilén és i-butén hatása i-bután termikus bomlására
(Sztyepuhovics, 1953.)

Az i-bután bomlását a fenti mechanizmus alapján a következő sebességi egyenlet írja le:

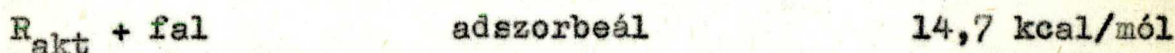
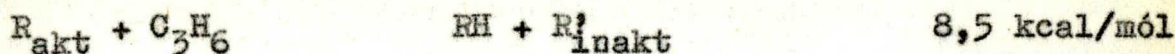
$$w = k_0 [i-C_4H_{10}] + \frac{2 k_0 (k_1 + k_1') \cdot [i-C_4H_{10}]^2}{k_c + k_{inh} [X_0]}$$

ahol k_1 ill. k_1' a



reakciók sebességi állandói.

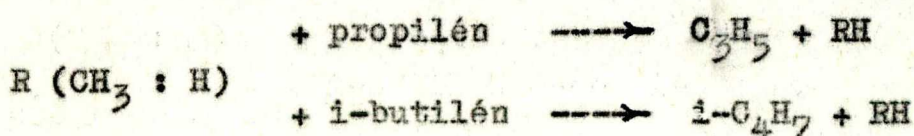
A 6. és 7. letörési lépések aktiválási energiája:



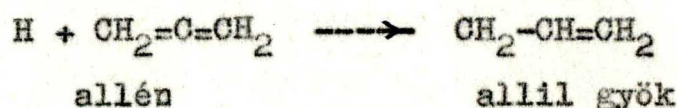
Az inhibícióra megadott egyenlet állandóinak értéke i-bután esetén:

T°C	P(torr)	A.10 ⁻⁸	B.10 ⁻¹¹	A.10 ⁻⁵	B.10 ⁻¹¹
548	10	2,52	0,99	2,52	1,65
573	10	1,86	0,42	1,86	0,69
		i-butilén		propilén	

Korábban Proszt feltételezte, hogy a telitetlen vegyületek inhibitor-hatása abban áll, hogy a láncvivő kapcsolódik az inhibitormolekula telitetlen kötéséhez, kevésbé aktív gyököt hozva létre. Ennek alapján az i-bután inhibíciójánál azt lehetne várni, hogy a propilén erősebben inhibeál, mint az i-butilén. A propilén kettős kötése ugyanis mind a hidrogénatomot, mind a metil-gyököt könnyen megköti, ezzel szemben az i-butilén szterikus okokból csak a hidrogénatomot képes jó hatásfokkal megkötni, a metilgyök belépéséhez már jóval nagyobb aktiválási energia szükséges. A kísérletek ezen megfontolással ellenkező eredményt hoztak. Ezek szerint viszont az inhibíció mechanizmusa is más:



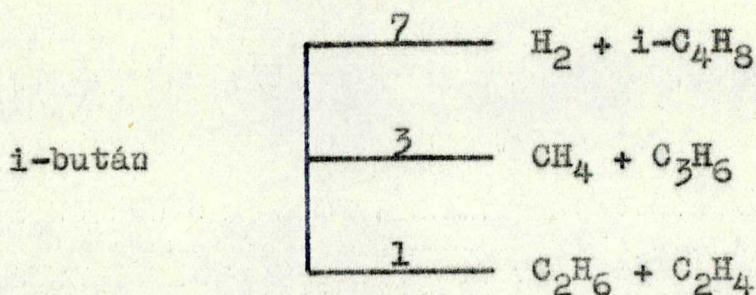
Ha a láncvivők hidrogénatomok - mint pl. az i-bután bomlásánál - az allén inhibíciós hatást fejt ki:



Ezt kísérletileg SZTYEPUHOVICS és GYEREVENSZKIJ /10/ igazolták.

JACH, STUBBS és HINSHELWOOD /11/ különböző inhibítorok hatását vizsgálták különböző szénhidrogének, közöttük az i-bután bomlására. Megállapították, hogy az elért minimális sebesség minden esetben azonos. Azt tapasztalták, hogy az i-bután inhíbeált bomlása első rend szerint folyik le, de alacsony nyomásokon második rendbe megy át.

Az i-bután bomlásának mechanizmusával kapcsolatban (1961-ben) SZTYEPUHOVICS, KOSZURJEVA és PETROSZJAN /12/ később újabb vizsgálatokat végzett. Kísérleteiket 548 és 573°C-on, 20-180 torr nyomáson, 15-60%-os konverzió értékek között végezték. A termékeket gázkromatográfiás úton analizálták. Megállapították, hogy 15%-os konverziónál 548°C-on a bomlási folyamatnak három fő iránya van. Ezek arányát az alábbi sémán a nyilak feletti számok jelzik. (Egységként választva a deetanizáció sebességét.)

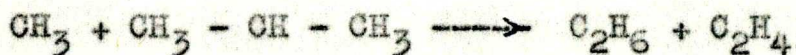


Részletes analízis adataik (II. táblázat) azt mutatják, hogy a hőmérséklet, a konverzió és a nyomás növelése a de-metanizáció lejátszódásának kedvez a dehidrogéneződéssel szemben.

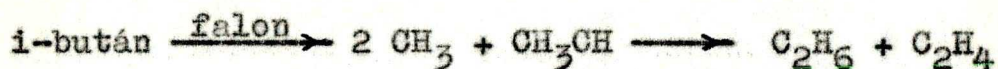
II. Táblázat

Hőmérs C	548				573			
Idő perc	1		6		1		6	
Kezd. nyomás	20	180	20	180	20	180	20	180
Bomlás térf. %	14,8	21,7	28,0	46,2	20,54	29,9	51,2	59,4
H_2	4,55	6,61	8,60	14,18	6,31	8,5	13,99	16,9
CH_4	1,8	2,80	4,05	6,95	2,78	4,6	8,9	8,7
C_2H_6	0,63	0,78	0,57	0,91	0,45	0,59	1,49	3,0
C_3H_8	0,63	0,79	0,58	0,96	0,45	0,59	1,49	3,0
C_4H_{10}	1,86	2,80	4,05	6,95	2,77	4,6	8,9	8,6
C_5H_{12}	0,72	1,22	1,55	2,07	1,47	2,5	2,44	2,3
iso- C_4H_{10}	85,2	78,30	72,0	53,80	79,46	70,1	48,8	40,6
iso- C_5H_{12}	4,54	6,70	8,0	14,18	6,31	8,5	13,99	16,9
Lánct. $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_3$	9,0	8,0	8,1	10,2	7,0	5,2	9,4	11,0
$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-CH_3$	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	3,0	3,5	7,0	7,2	6,1	7,8	6,0	2,9
$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	0,40	0,42	0,47	0,49	0,44	0,54	0,6	0,51
$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	0,05	0,056	0,055	0,044	0,07	0,08	0,048	0,039

A korábban felvett mechanizmusok alapján nehéz a reakció kezdeti szakaszában az etán és etilén jelenlétét értelmezni. Sztjepuhovics véleménye szerint másodlagos gyökdiszproporcionálódást lehet feltételezni.



A másik lehetőség pedig az, hogy fali reakcióban gyökös szétesés és rekombinálódás játszódik le:



A primer bomlási folyamat három fő iránya közötti arány függ a hőmérséklettől és a konverziótól:

T °C	konverzió %	dehidrogé- neződés	demetanizá- ció	deetanizá- ció
548	15	7	3	1
	30	15	7	1
573		9,4	6	1

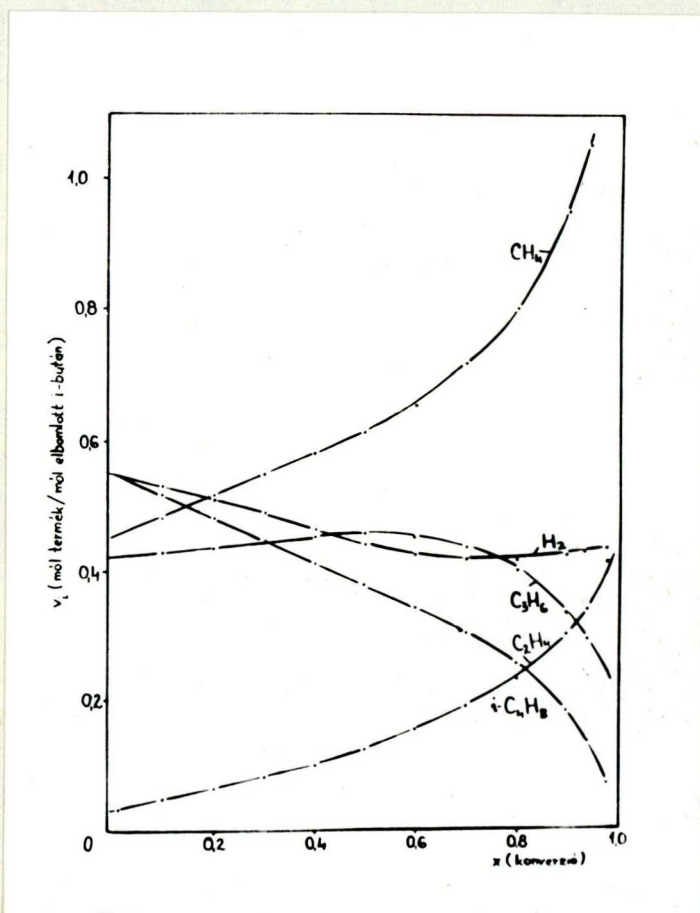
A hőmérséklet emelésétől azt lehetne várni, hogy a nehezebben játszódó i-butil $\longrightarrow$ i-bután + H reakció sebességét növeli a primer i-butil gyökök széteséséhez képest. A hidrogén mennyiségében bekövetkező váratlan csökkenést a tercier $\longrightarrow$ primer izomerizációval magyarázzák



- amit a képződött primer i-butil gyökök propilénre és metilgyökre való szétesése követ.

Figyelemre méltó megállapításokat tett a szénhidrogének, köztük az i-bután bomlásával kapcsolatban ILLÉS VENDEL /13/. Csőreaktorban 600 - 800°C-on, atmoszférikus nyomáson végzett mérései azt mutatták, hogy azonos konverzió esetén

a fő termékek megoszlása azonos, függetlenül a hőmérséklettől illetve a kontakt időtől. A megállapítás meglepő, hiszen a hőmérséklet növelésével új, az alacsonyabb hőmérsékleteken még alig fellépő, jelentős aktiválási energiát igénylő szekunder reakciók fellépése lenne várható.



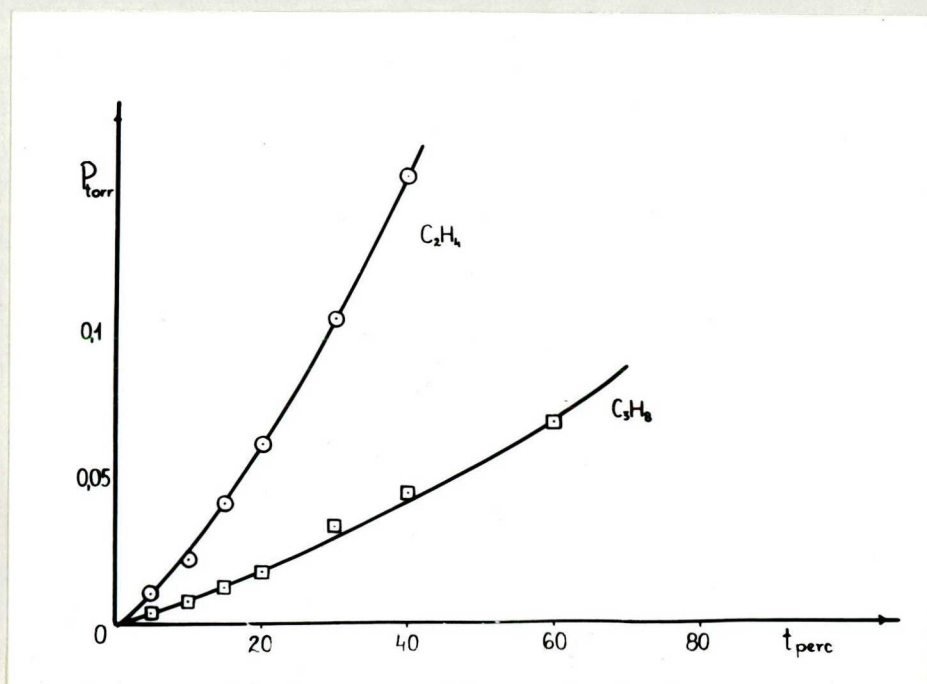
4. ábra

A főbb reakciótermékek "bruttó sztöchiometriai együtthatóinak" változása a konverzió függvényében az i-bután pirolízisének

Megfigyelhető a konverzió előrehaladtával az egyes termékek "bruttó sztöchiometriai együtthatóinak" változása

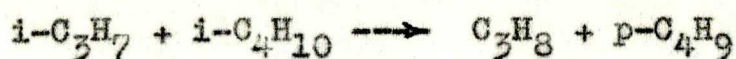
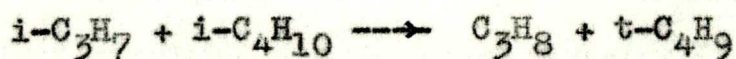
is (4. ábra). A terciér gyökökből képződő hidrogén és i-butilén mennyisége csökken, de az i-butilén csökkenése nagyobb mérvű. A metán mennyisége a teljes konverzió tartományban nő, a propilén mennyisége szintén nő kezdetben, de 60%-os konverzióérték felett lecsökken.

A nagyobb mólsúlyú telitetlen termékek termelésének csökkenése valószínűleg szekunder reakciók következménye. Ujabban igen figyelemre méltó megállapításokat tett az i-bután termikus bomlásának iniciálási reakciójára KONAR, PURNELL és QUINN /14/, továbbá KONAR, MARSHALL és PURNELL /15/. Módszerük abban állott, hogy a reakció kezdeti szakaszaán mérték azon termékek koncentrációját, melyek nem képződnek láncfolyamatban, hanem csak az iniciálási lépésben. Ezen termékek képződési sebességét az iniciálás sebességével egyenlőnek tekintették. Ilyen termék az i-bután bomlásánál a propán és etilén. E termékek koncentrációinak változását mutatja az 5. ábra az idő függvényében.

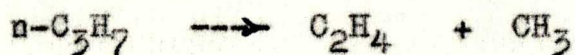
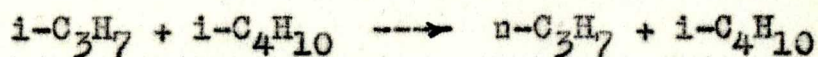


5. ábra

Az iniciálási lépésben képződő i-propil-gyökök korábbi elképzelés szerint kizárólag az alábbi reakciólépésekben vesznek részt:



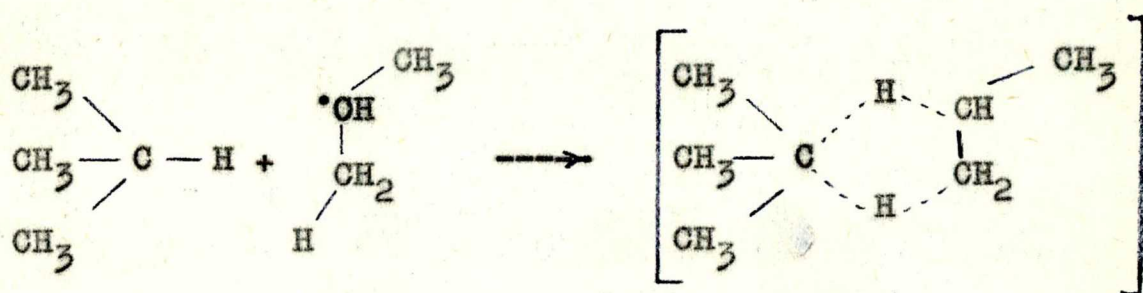
A különböző nyomásokon mért etilén és propán képződési sebesség hányadosából meghatározott i-butánra vonatkoztatott reakciórendek különbsége csak egészen magas hőmérsékleteken érte el a fenti sémából következő egységnyi értékeket, a hőmérséklet csökkenésével monoton csökken. A jelenség értelmezésére végzett részletes vizsgálatok alapján arra a következtetésre jutottak, hogy az i-propilgyök i-butánnal történő reakcióban n-propilgyökké izomerizálódik, melynek szétesése etilént és metilgyököt szolgáltat:



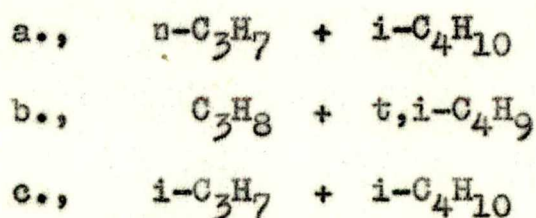
A fenti izomerizációs reakció aktiválási energiája megegyezik a



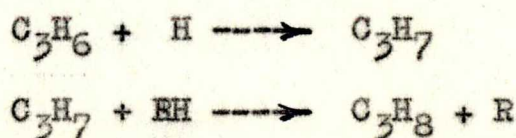
-folyamat aktiválási energiájával. Ennek alapján - feltételezve, hogy a metil- és i-propilgyök hidrogénelvonási reakcióinak aktiválási energiája nem tér el lényegesen egymástól - közös aktivált komplex létrejöttével értelmezik az i-propilgyök hidrogénelvonási és izomerizációs reakcióját:



Az aktivált komplex három különböző módon bomolhat el, az alábbi termékeket adva:



Az eddig elmondottakból látható, hogy az i-bután bomlására vonatkozó vizsgálatok eredményei között több esetben ellentmondás áll fenn, továbbá mind a bomlás egyes termékeit, mind mechanizmusát illetően eltérőek az álláspontok. Általánosan elfogadott megállapítás, hogy a propán az iniciálási reakció terméke (Purnell, Sztjapuhovics). A feltételezés a reakció kezdeti szakaszában feltétlenül jogos. Sztjapuhovics és munkatársai vizsgálataiból /16/ kitűnik, hogy a propántermelés alapján számított lánc hossz nem változik a folyamat paramétereinek megváltozásával (hőmérséklet, konverzió, nyomás), holott elképzelhető, hogy



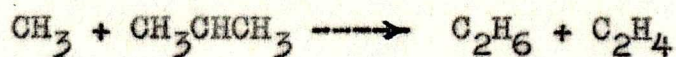
- reakcióban nagyobb konverzióértékeknél a termékként jelentkező propilén egy része propánná alakul, és így a pro-

pánkoncentráció figyelembe vételével számított lánchossznak csökkenie kellene.

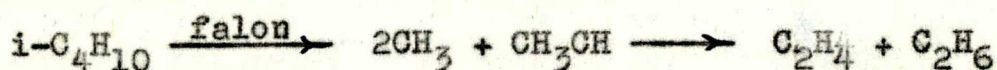
Illés Vendel megállapítása szerint magasabb hőmérsékleten, azonos konverzió esetén a különböző termékek aránya nem függ a nyomástól és hőmérséklettől. A bomlás mechanizmusában szereplő párhuzamos reakciók eltérő aktiválási energiái következtében várható, hogy a hőmérséklet csökkentése a nagyobb aktiválási energiát igénylő folyamat relative nagyobb mérvű csökkenését vonja maga után. Illés megállapításából következik továbbá, hogy a reakcióláncoknak igen hosszúaknak kell lenni, egyébként az iniciálási és letörési lépésekben képződő termékek viszonylagos mennyiségének növekedni kellene a lánchossz csökkenése esetén, így inhibitorok hatására vagy a bomlás során létrejövő öninhibíció eredményeképpen. Sztjepuhovics ezzel szemben a feltételektől függetlenül a lánchosszat 8 - 9 körülinek találta.

Konar, Marshall és Purnell megállapítása szerint az etilén a reakció kezdeti szakaszában az iniciálási folyamatban létrejövő propilgyökökből képződik. Sztjepuhovics mérései alapján az etán és etilén mennyisége igen jó egyezést mutat a kísérleti feltételektől függetlenül.

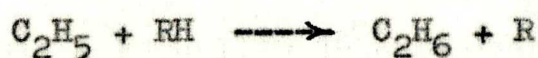
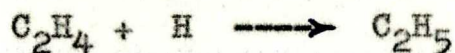
Tekintve, hogy a reakcióláncok Sztjepuhovics vizsgálatai szerint eléggé rövidek, azt lehetne várni, hogy a viszonylag gyakori iniciálási lépésben képződő etilén a Sztjepuhovics által feltételezett



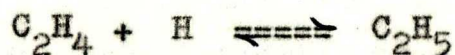
illetve



- reakciókban azonos mennyiségben keletkező etilén és etán mennyiségi viszonyát megváltoztatja. Ennek az aránynak a megváltozása várható az



- reakciók valószínű fellépte következtében, figyelembe véve a két reakciólépés alacsony aktiválási energiáját, továbbá, hogy az



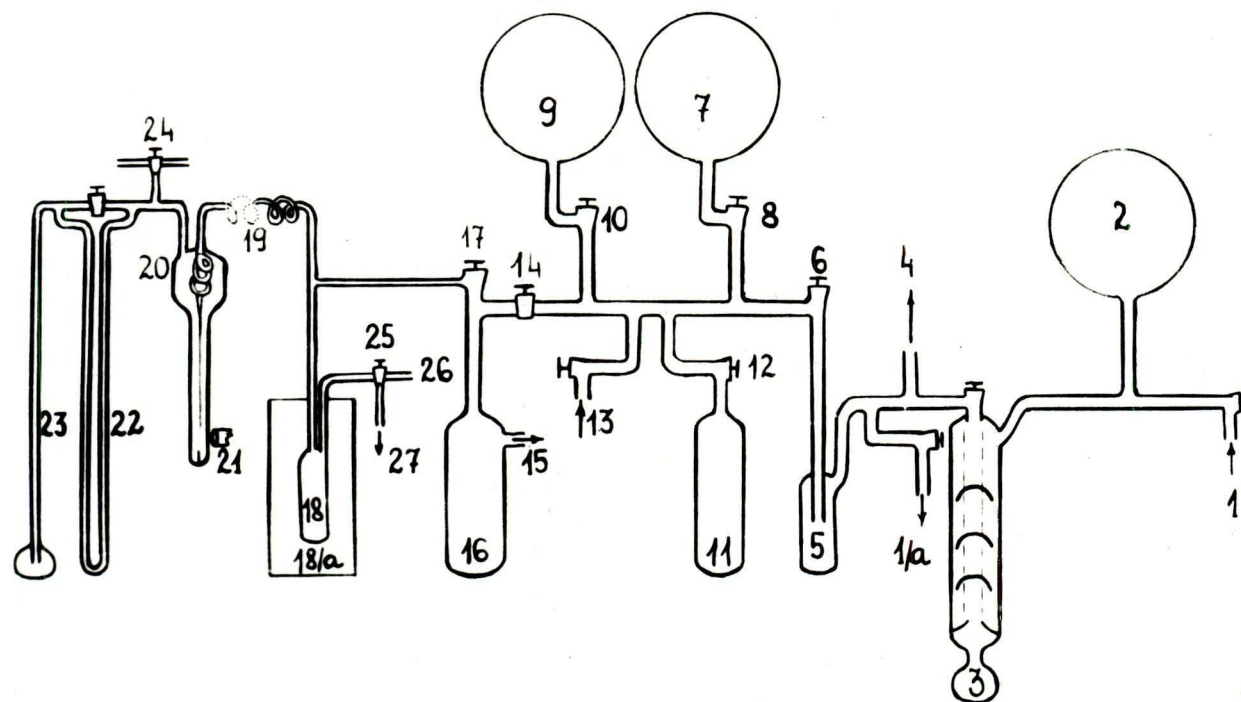
egyensúly 500 - 600°C közötti hőmérséklettartományban az etilgyök képződésének irányába tolódik el.

A felmerült problémákra csak részletes analízis adatok birtokában lehet választ adni, ezért vizsgálatokat végeztünk az i-bután bomlástermékeinek meghatározására a hőmérséklet, nyomás, a bomlás fontosabb termékeik a fajlagos felület megváltozása és nitrogénmonoxid hatására vonatkozóan.

II. Kísérleti metodika

A vizsgálatok céljaira sztatikus rendszerű készüléket alkalmaztunk. Mivel jól reprodukálható és megbízható adatok csak tiszta kísérleti körülmények között nyerhetők, ennek biztosítására, valamint az anyagok tisztaságára nagy gondot fordítottunk. Az anyagoknak a kísérleti berendezésbe történő bevitele, valamint minden egyes reakció előtt a készülék megfelelő részeit 10^{-5} torr vákuumra szivattuk le. Nyomásváltozás követésére szolgáló higanyos manométer gözeinek a reakcióedénybe jutását pyrex üvegből készült manométer alkalmazásával akadályoztuk meg. A rendszer egyes részeinek elválasztására szolgáló vákuumcsapokat alacsony tenziójú (10^{-6} torr) csapzsisrral kentük. A magas vákuum előállítására szolgáló higanydiffúziós szivattyú gőzeit cseppfolyós levegővel hűtött csapda segítségével fagyasztottuk ki.

A kísérleti berendezés vázlatát a 6. ábra mutatja. A rendszerhez 1. helyen rotációs szivattyú csatlakozott, amely a 2. elővákuum lombik és a 3. higanydiffúziós szivattyúval együtt megfelelő vákuum előállítását biztosította. Az 1.a. vezeték segítségével lehetőség nyílt a termékek elszívására a higanydiffúziós szivattyú kiiktatásával, ami az utóbbi elszennyeződésének megakadályozását segítette elő. Az előállított vákuumot a 4. helyen csatlakozó Mc-Leod manométerrel mértük. Az 5. csapdát a rendszer szivátása közben cseppfolyós levegővel hűtöttük. Az evakuálás idejét kivéve a 6. csapot állandóan zárva tartottuk, megakadályozva ez-



6. ábra

A kísérleti berendezés vázlatos rajza

zel a higanygőzök és más szennyezések bejutását a rendszer további részeibe. A 8. illetve 10. csappal elzárt 7. és 9. lombik az i-bután, a 12. csappal elzárt 11. lombik a termékek gázkromatográfiás meghatározására felhasznált anyagok tárolására szolgált. A 13. vezetéken át történt a tiszta anyagok bevitele az anyagtartókba, míg a 14. és 17. csapok a 16. keverőedény lezárására szolgáltak.

A 18. supremax üvegből készült kb. 250 ml térfogatú reakcióedény hőmérsékletének a kívánt értéken tartásáról automatikus vezérlésű kályha gondoskodott. Így a reakcióedény hőmérsékletét $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ pontossággal tudtuk tartani. A hőmérséklet abszolút értéke kb. 1°C pontossággal volt reprodukálható.

Mind nyomásméréssel, mind analizissel követve a reakciót, problémát okoz a reakcióedényhez csatlakozó vezetékek által okozott "holt tér". A készülék megfelelő konstrukciójával lehetővé vált e káros térfogat értékét 1,5% alá csökkenteni. Külön problémát jelentene a kromatográfiás analízisnél az is, hogy a rendszerből levett minta tartalmazná a "holt térben" elhelyezkedő bomlatlan i-butánt is, tehát a reális konverziót az analízis alapján nem lehetne meghatározni. Ezen probléma kiküszöbölésére új mintavételi módszert alkalmaztunk:

a tulajdonképpeni mintavétel előtt kb. 30 sec.-mal a termékelegyet és elsősorban a "holt térfogatban" elhelyezkedő bomlatlan kiindulási anyagot expandáltattuk a magas vákuumra leszivattott mintavevőkbe, melyeket ismételten leszivattunk a mintavételig.

A módszer helyességét kromatográfiás analizissel igazoltuk. Kísérleteink során mindig két mintát vettünk egyidejűleg.

A reakcióedény és a falon elhelyezett 20. üvegmanométer közötti rugalmas összeköttetést 19. üvegspirál biztosította. Az üvegmanométert nulleszközként alkalmaztuk. A 24. csap két szára szabad levegőre illetve elővákuumra nyílt. Így az üvegmanométer külső köpenyében a nyomást be tudtuk állítani a reakcióedényben uralkodó értékre. A nullhelyzet pontos ellenőrzését a 21. távcső tette lehetővé. A nyomás értékét a 22. α -bróm-naftalinnal, illetve a 25. higannyal töltött manométerrel olvastuk le, attól függően, hogy kicsiny, vagy nagy volt a nyomásváltozás értéke. A 15. üvegvezeték a 20., 21., és 24-gyel teljesen azonos felépítésű üvegmanométerhez csatlakozott, amely rendszer a keverőedényben megkívánt nyomás pontos beállítását tette lehetővé. A 27. vezetéken keresztül történt - a fentebb leírt módon - a gázkromatográfiás minták kivétele a 25. csap megfelelő elfordításával. A 26. vezeték a magas vákuum vezetékező csatlakozott a cseppfolyós levegővel hűtött 5. csapda után, s lehetővé tette a mintavevő rendszer magas vákuumra történő leszívását.

A termékek analizisét Carlo Erba Fractovap Mod. C típusú termisztoros detektorral ellátott gázkromatográfal végeztük. A mintát a fentebb ismertetett módon, gondosan evakuált hatágú gázbemérőcsappal vettük. A forgatható csaptest teflon anyaga kenésmentes, igen jó tömitést biztosított. A mintavevő csaphoz 3 ml térfogatú fémből készült

bemérőspirál csatlakozott.

A szénhidrogén-termékek elválasztását Al_2O_3 adszorbenesen végeztük, melynek 60 - 80 mesh-ű frakcióját 5 ml-es belső átmérőjű, 2,5 m hosszú fémkolonnába töltöttük. Az Al_2O_3 töltet regenerálását egy-egy analízis után 120°C -on Ar gázáramban végeztük. Vivőgázként héliumot alkalmaztunk, melynek 2,57 l/h áramlási sebességét tűszeleppel állítottuk be, s szappanhártyás sebességmérővel mértük. Ezen körülmények között a termékelegy szénhidrogén komponenseire jó elválasztást és megfelelő alakú, mennyiségi kiértékelésre is alkalmas csúcsokat kaptunk.

Mivel a bomlás egyik primér terméke a hidrogén, hélium vivőgázban nem határozható meg pontosan, a termékelegyből levett másik, ugyancsak 3 ml-es mintát ezen komponens analízisére használtuk fel. Az elválasztást 1,8 l/h áramlási sebességű argon vivőgázzal molekuláris szűrőn végeztük. (5 mm belső átmérőjű, 1,6 m hosszú fémkolonna, molecular sieve 5A, 40-80 mesh). Ily módon kvantitativ tudtuk analizálni a hidrogént és metánt.

A nitrogénmonoxiddal inhibeált bomlás termékeinek analízisét az előbbivel megegyező módon végeztük. Ezen reakciók kromatográfiálásánál új problémát jelentett a nitrogénmonoxid jelenléte, amelynek retenciós ideje megegyezett a metánéval mindkét kolonnán. Ezt a problémát úgy küszöböltük ki, hogy az egyik mintánál (Al_2O_3 töltet, He-vivőgáz) mértük a metán és nitrogénmonoxid együttes mennyiségét, a másik mintánál (molekuláris szűrő 5 A, Ar-vivőgáz) pedig csak a metán mennyiségét. Ez utóbbi úgy volt megoldható,

hogy mintavétel után az analizálandó elegyben lévő nitrogén-monoxidot levegőfelesleggel oxidáltuk, mert a hidrogén és metán analizisét a keletkezett nitrogéndioxid nem zavarta. Külön csúcsként jelentkezett a levegő oxigénje és nitrogénje is.

Mindkét alkalmazott módszer esetén a hőmérséklet 45°C , a detektoráram intenzitása hélium vivógáz esetén 8 mA, argon vivógáz esetén pedig 15 mA volt.

A termékek minőségi analizise a retenciós térfogat alapján történt. Mivel a retenciós térfogat jelentősen változik a kolonna méreteinek és a kromatografálás egyéb feltételeinek megváltozásával, egy-egy sorozaton belül szigorúan azonos feltételek között dolgoztunk. A kolonna méret és töltet geometriai és minőségi jellemzőinek hatását egy-egy sorozaton belül azonos kolonna alkalmazásával küszöböltük ki. A kolonna hőmérsékletét a berendezés légtermosztát segítségével $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ pontossággal azonos értéken tartotta. A vivógáz áramlási sebességét $\pm 1\%$ maximális eltéréssel azonos értékre állítottuk be.

Az említett feltételek mellett a tiszta komponensek retenciós térfogatai nem tértek el észrevehetően a gázelegy komponenseinek retenciós térfogatától. A kromatogramon kapott csúcsok azonosítását a tiszta komponensek bevitelével végeztük el. A termékek mennyiségi értékelését a kromatogram csúcsok területének mérésével végeztük. A pontos területmérést elektromechanikus integrátor tette lehetővé. A kiértékeléshez a reakció termékeinek analizisénél alkalmazott mintavételi technikát alkalmaztuk a reakcióedénybe be-

vitt tiszta komponensekre, amelyeknek nyomása közelítőleg megegyezett ugyanezen termék parciális nyomásával a reakciótermékében. Az adott nyomású minta és az integrátor által mért terület ismeretében meghatároztuk azt a területet, amely a termék egy torr nyomásával ekvivalens. A kalibrációt az egyes termékek esetében 6 - 6 különböző nyomású mintára elvégezve, az átlagértékkel számítottuk a reakciótermékek parciális nyomását az elegyben.

Mivel előzetes kísérleteink az irodalmi adatokkal egyetértésben azt mutatták, hogy új reakcióedényben a bomlás sebessége nagyobb, mint olyan reakcióedényben, melyben már több reakció kivitelezésére került sor, a rendszeres mérések megkezdése előtt 3%-os salétromsavval kimosott és desztillált vízzel háromszor kiöblített reakcióedényben 200 torr i-butánt 48 órán át pirolizáltunk a szokásos reakcióhőmérsékletet némileg meghaladó hőmérsékleten. Így a továbbiakban már nem mutatott változást a bomlás sebessége. A reakcióedény falán száznál több reakció lejátszódása után sem lehetett szénkiválást észlelni.

A reakcióedény felülethatásának vizsgálatára ugyancsak supremax üvegből készült, csövecskékkel töltött reakcióedényben végeztünk méréseket. A töltött és az üres reakcióedény fajlagos felülete $12,6 \text{ cm}^{-1}$ illetve $1,3 \text{ cm}^{-1}$ volt.

Az anyagok előállítása, tisztítása

I-bután: 99,5% tisztatású i-butánt mélyhőmérsékletű szublimálásnak vetettük alá. A csapdából csapdába történő szublimáció során az elő- és utópárlatot minden lépésnél eldobtuk. Az anyagtárolóba bevitt i-bután tisztaságát gázkromatográfiás úton ellenőriztük.

Hidrogén: A minőségi és mennyiségi analízis céljára szolgáló hidrogént palackból vettük, és cseppfolyós levegő hőmérsékletére hűtött, szilikagéllal töltött kolonnán átvezetve szárítottuk.

Metán és etán: A palackokból nyert gázokat kétszeri mélyhőmérsékletű desztillációnak vetettük alá, állandó szivatas mellett.

Etilén, propilén és i-butilén: Előállításukat Al_2O_3 katalizátorral töltött csőreaktorban etilalkohol, i-propanol és tercier i-butanol átvezetésével végeztük, 410°C -on. A szennyező anyagoktól (viz, alkoholok) való megtisztítást az illető telitetlen vegyület forráspontjánál $2 - 2^\circ\text{C}$ -al alacsonyabb hőmérsékletű, üveggyapottal töltött csapdán átvezetve, majd a megtisztított olefint kifagyasztva, és kétszeri vákuumdesztillációnak alávetve végeztük.

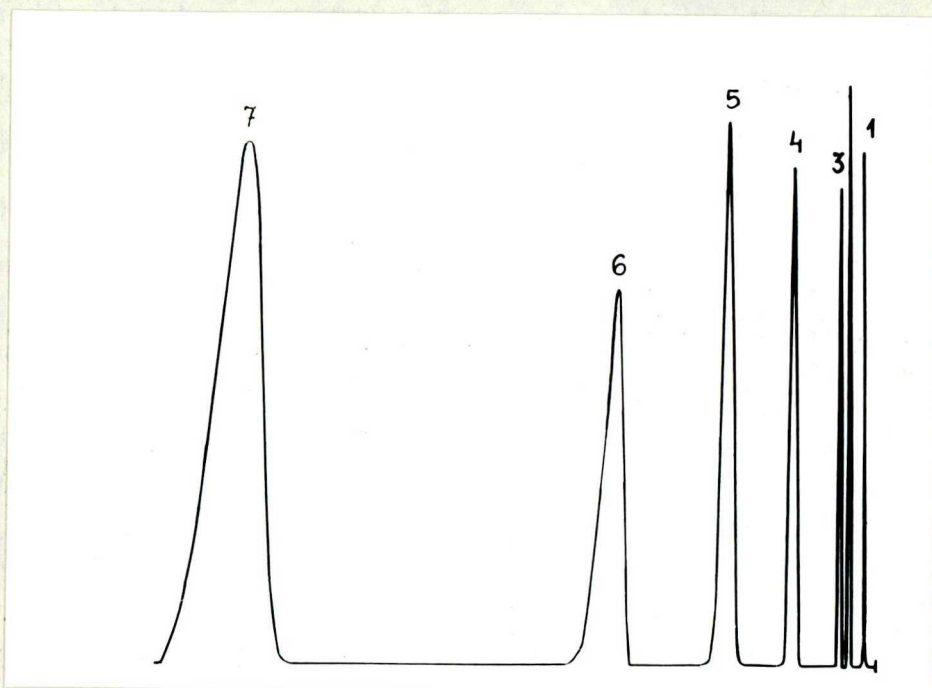
Nitrogénmonoxid: Előállítását L.W WINKLER /17/ szerint végeztük. Mielőtt a készülékbe bevittük, a csapdából csapdába történő mélyhőmérsékletű desztillációval tisztítottuk, állandó szivatas mellett. Minden esetben jelentős mennyiségű utópárlatot dobtunk el.

III. Az i-bután termikus bomlásával kapcsolatos
vizsgálatok

1. Az i-bután bomlásának termékei

A korábbi kutatások eredményei alapján a bomlás várható termékei: H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 és $i-C_4H_8$.

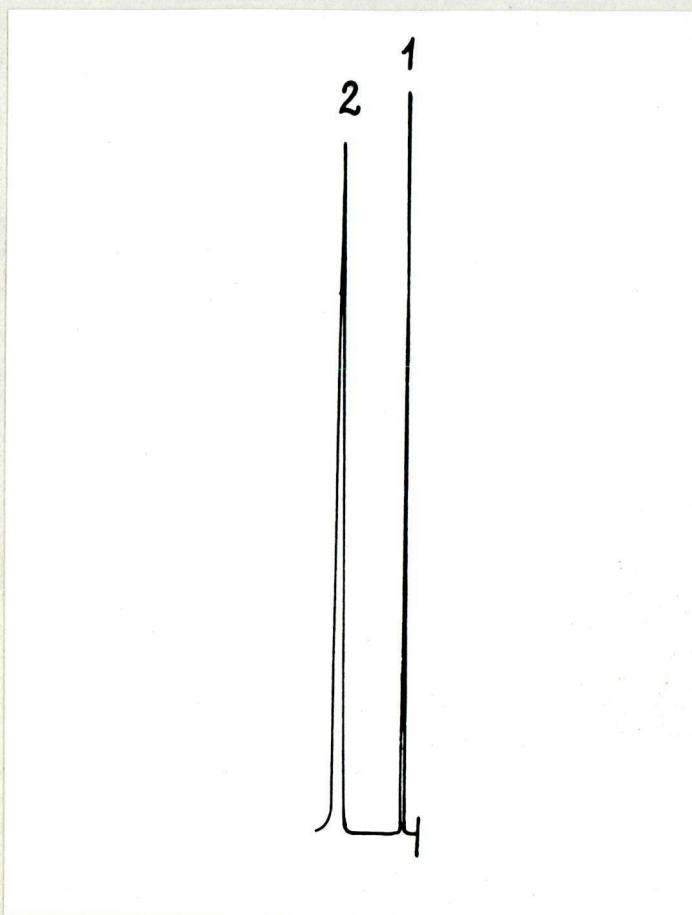
A termékek jellemző kromatogramjait mutatja be a 7. és 8. ábra.



7. ábra

Az i-bután bomlásának termékei

- | | |
|--------------|-------------------|
| 1./ CH_4 | 5./ C_3H_6 |
| 2./ C_2H_6 | 6./ $i-C_4H_{10}$ |
| 3./ C_2H_4 | 7./ $i-C_4H_8$ |
| 4./ C_3H_8 | |



8. ábra

Az i-bután bomlásának termékei

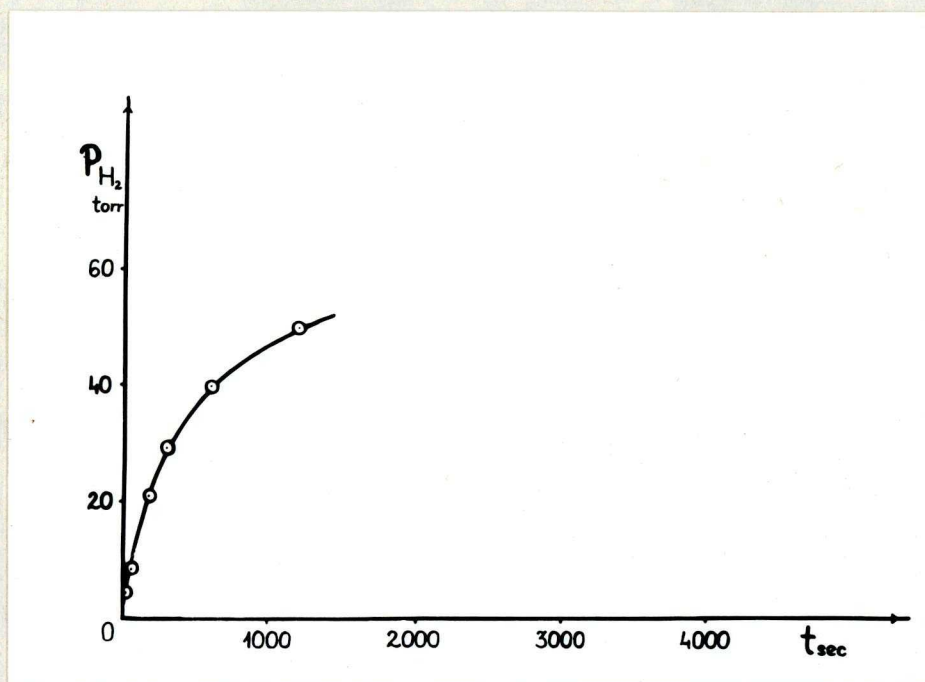
1./ H_2

2./ CH_4

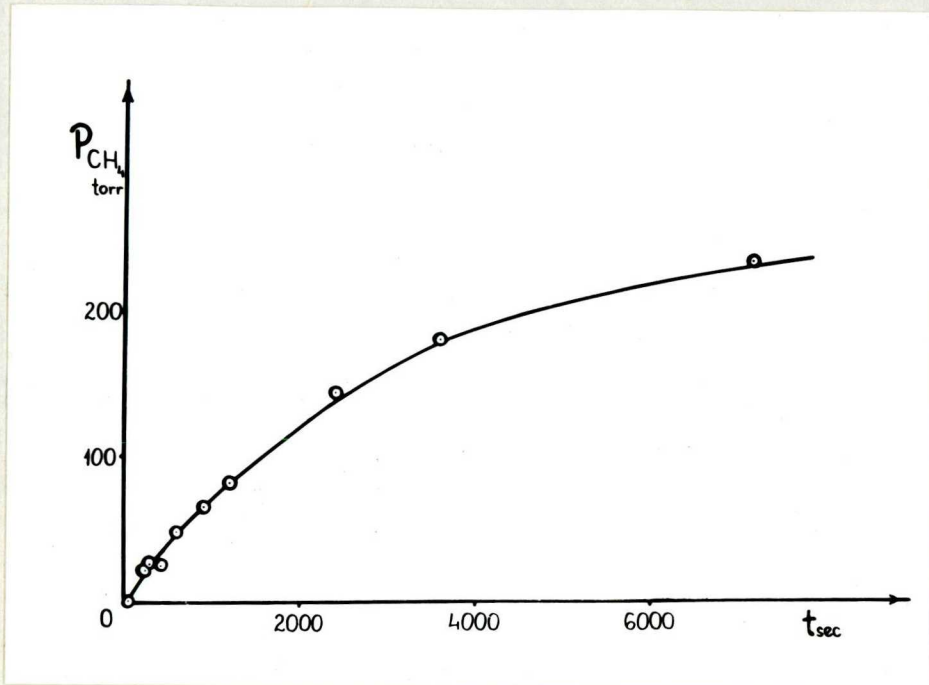
Megvizsgáltuk a termékek koncentrációjának időbeni változását 520 és 560°C-on. Az egyes termékek és az i-bután nyomás-idő összefüggéseit szemléltetik a 8 - 16 ábrák ($T = 560^\circ C$).

Összhangban az irodalmi adatokkal a reakció fő termékei a hidrogén, metán, propilén és i-butén, a többi termék nagyságrendileg kisebb mennyiségben képződik, különösen alacsonyabb hőmérsékleten az etán és propán képződése induk-

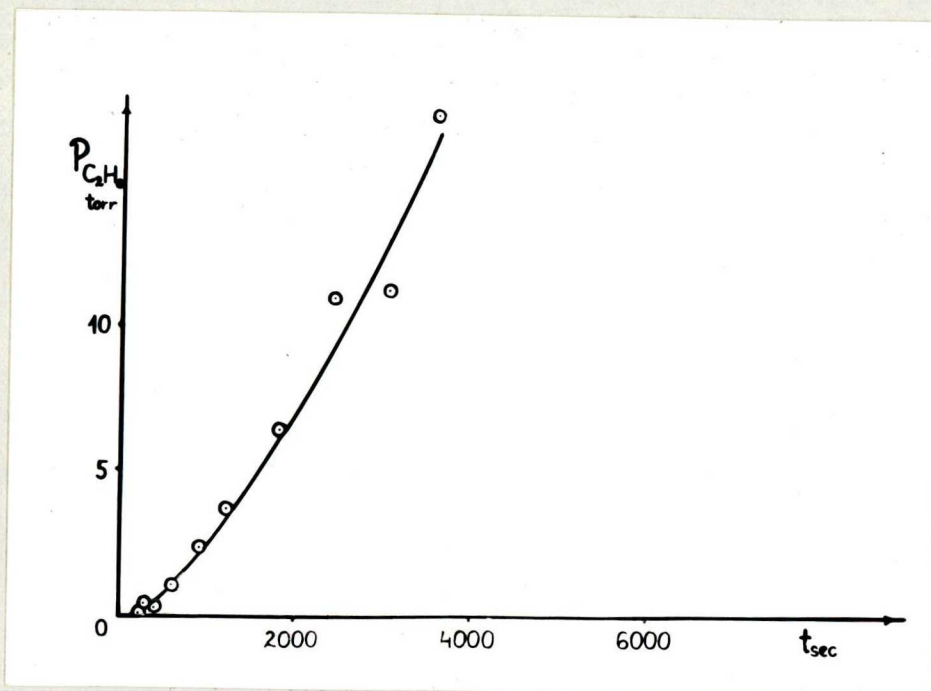
ciós periódust mutat, mely magasabb hőmérsékleten eltűnik. Amint a 14. és 16. ábrákon megfigyelhető, a propilén és i-butén nyomása maximum-görbe szerint változik, egyezésben Egloff és Thomas eredményeivel. Megfigyelhető, hogy hasonló viselkedést mutat az etilén is (12. ábra).



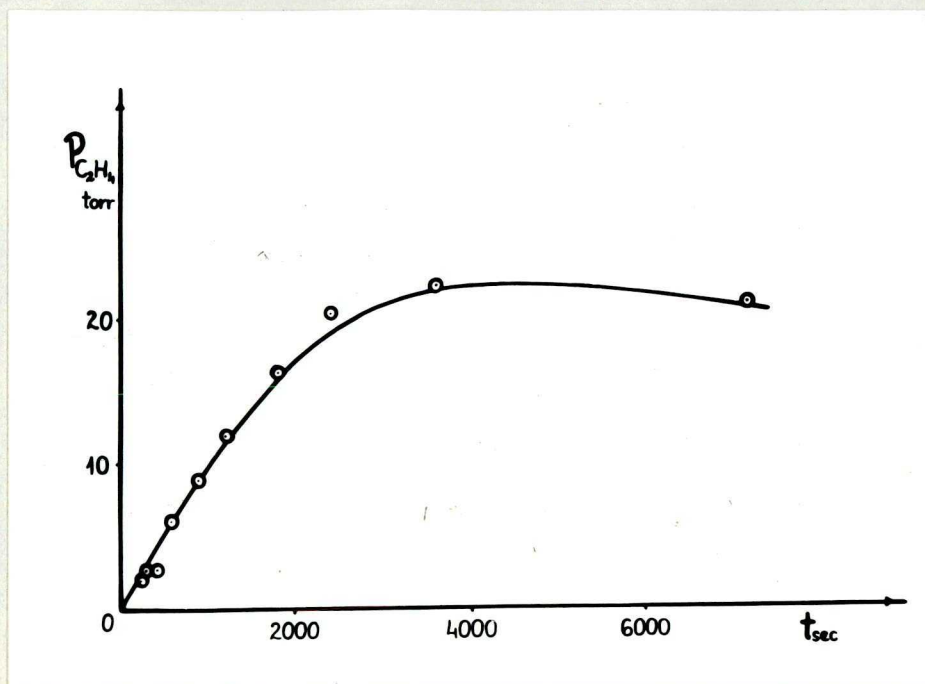
9. ábra



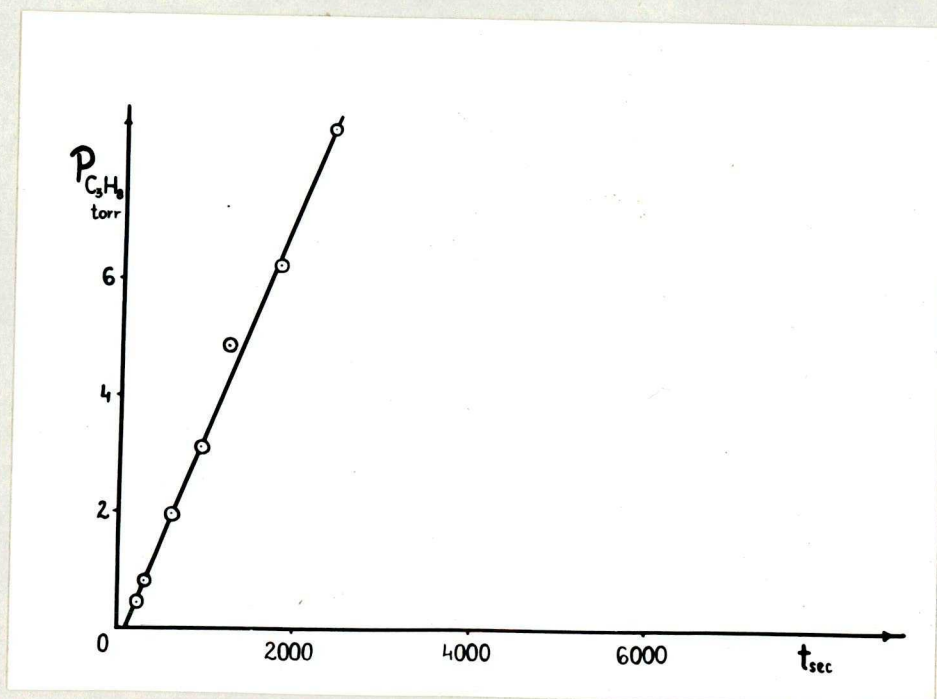
10. ábra



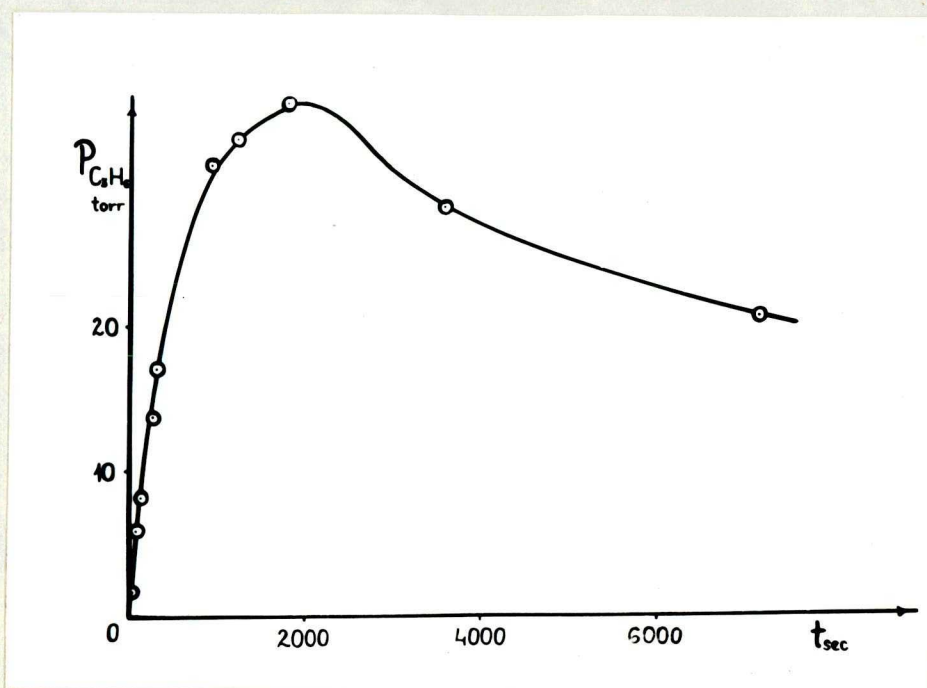
11. ábra



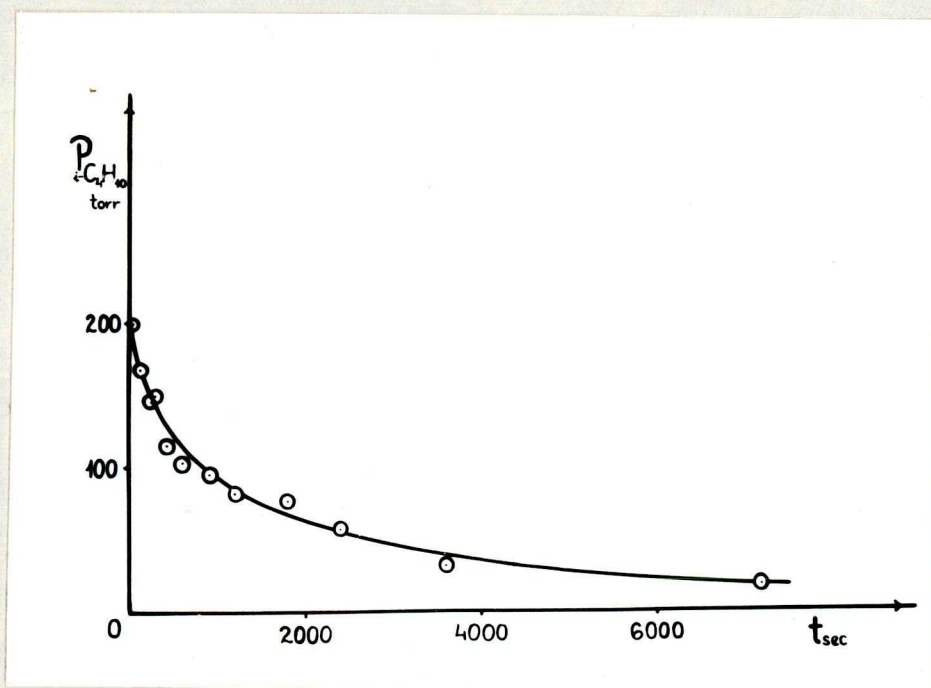
12. ábra



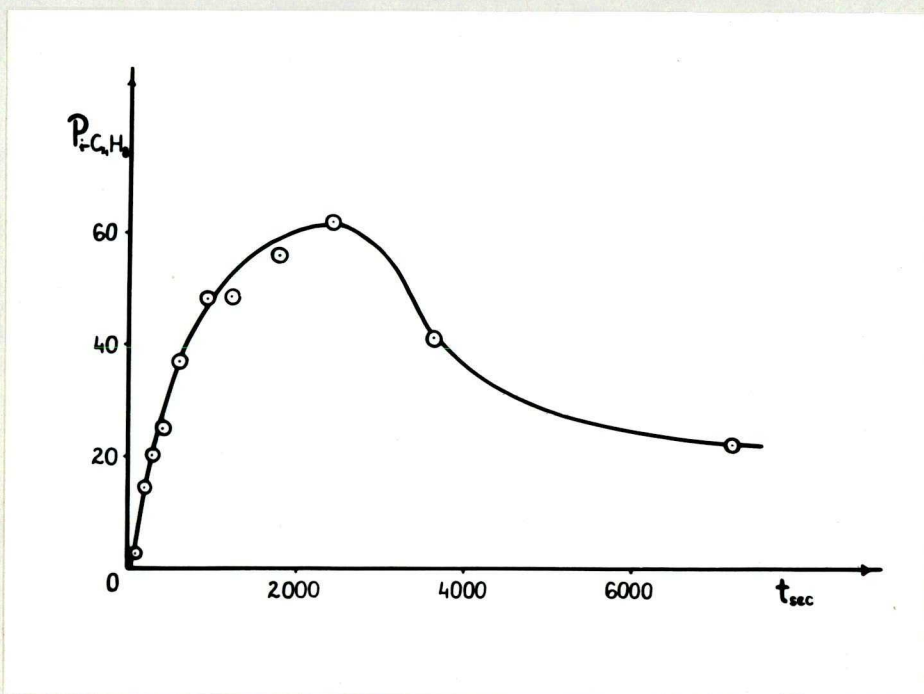
13. ábra



14. ábra



15. ábra

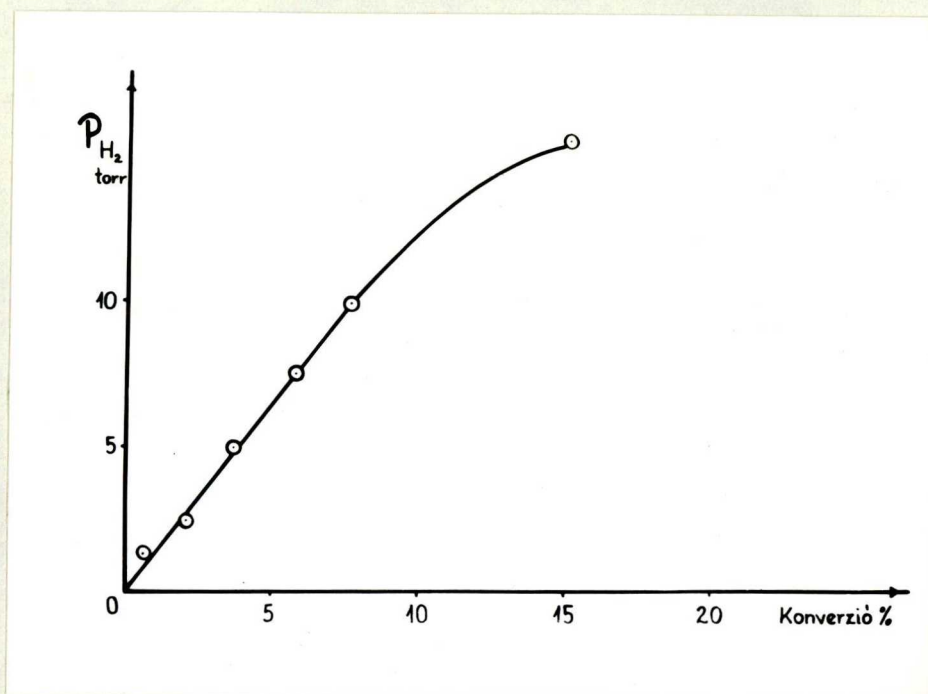


16. ábra

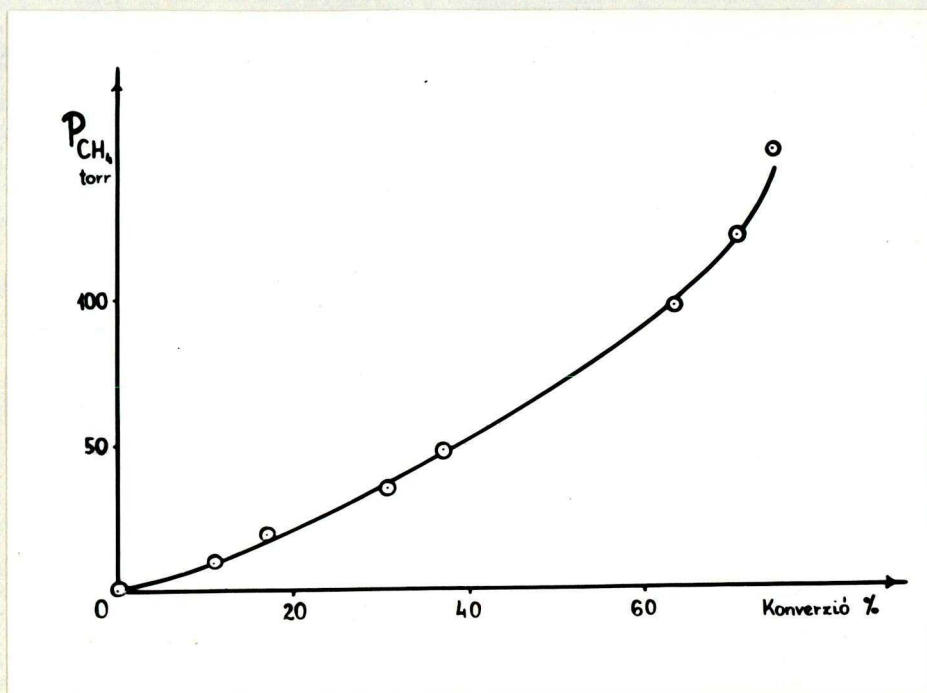
Az i-bután nyomás-idő görbe (15. ábra) összevetése a nyomásváltozás alapján számított i-bután nyomásértékekkel azt mutatja, hogy a tényleges i-bután koncentráció eltér a számítottól, tehát a nyomásváltozásból számított kinetikus adatok nem használhatók fel kellő pontossággal a folyamat követésére. Ezzel szemben alacsony konverzió esetén (30-40%) összhangban Sztyehupovics és munkatársai megállapításával a képződött hidrogén és metán együttes mennyisége egyenlő az elbomlott i-bután mennyiségével.

Sztyepuhovics, Koszüreva és Petroszján vizsgálatai alapján azt várnánk, hogy az etán termelése nem függ nagy mértékben az átalakulás mértékétől. Mérési adataik alapján a propán termelése jelentős mértékben változik a kísérleti

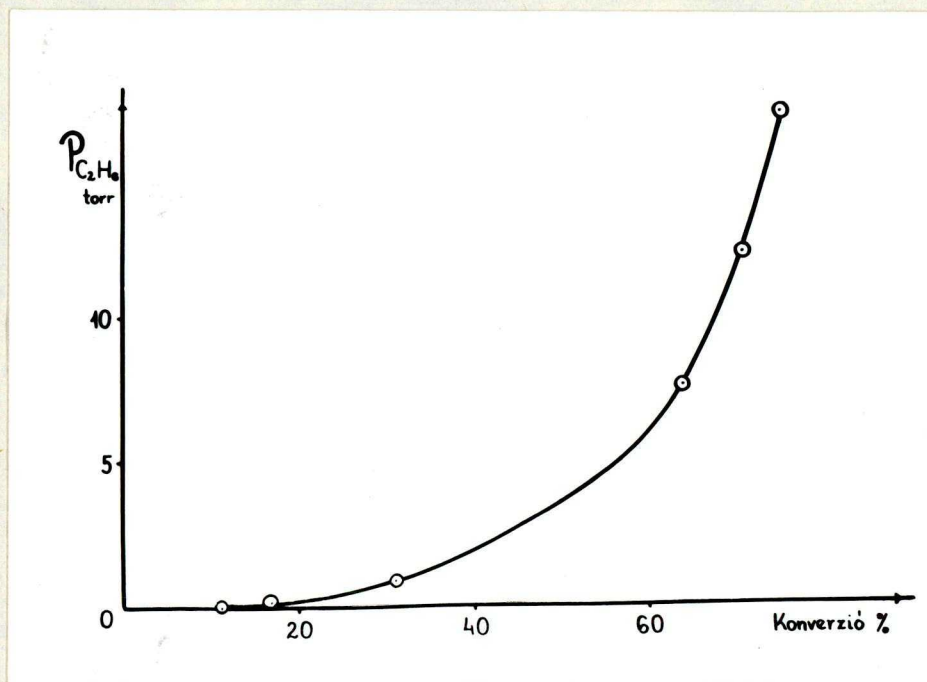
feltételek megváltoztatásával. Általánosan elfogadott az a feltételezés, hogy a propán az iniciálási folyamat terméke, mennyiségéből a lánchosszra lehet következtetni [14, 15]. A 9. - 16. ábrák alapján lehetőség van a termékek nyomás-konverzió összefüggéseinek kiszámítására. A számított értékek nyomás-konverzió összefüggéseit szemléltetik a 17 - 23. ábrák, 520°C hőmérsékleten.



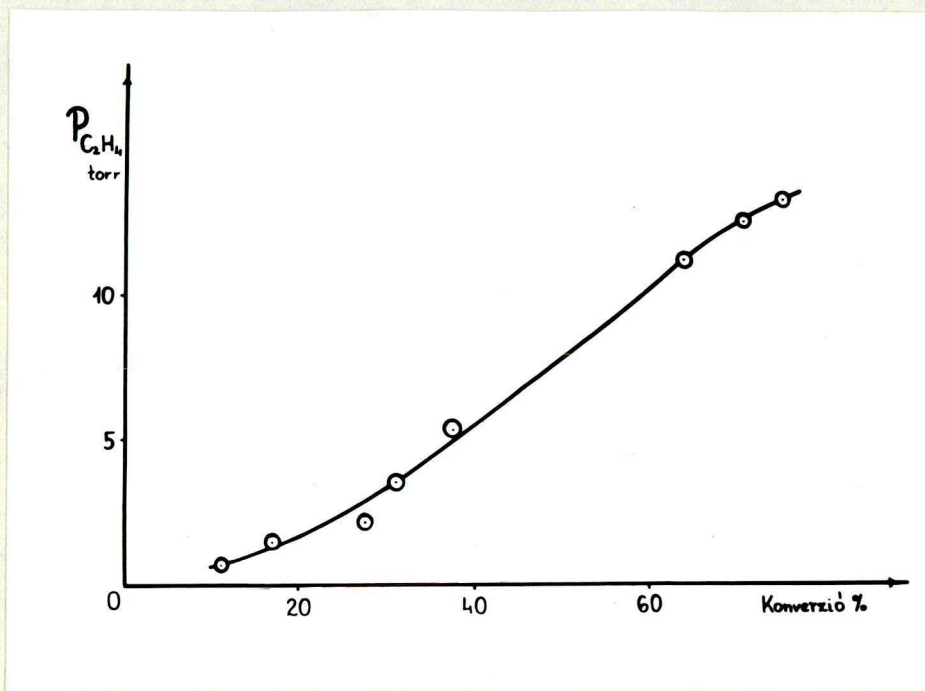
17. ábra



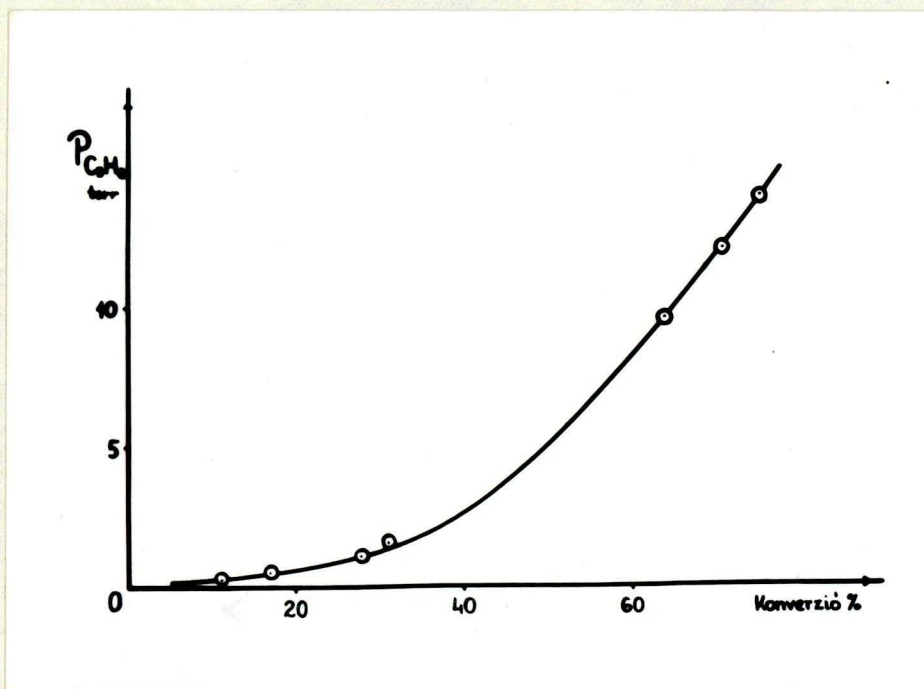
18. ábra



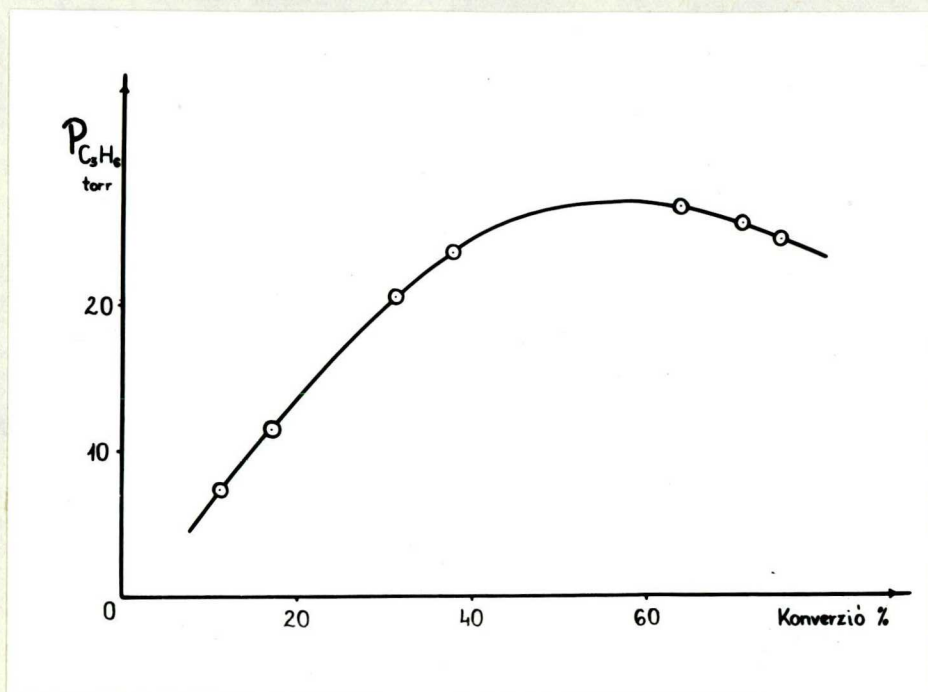
19. ábra



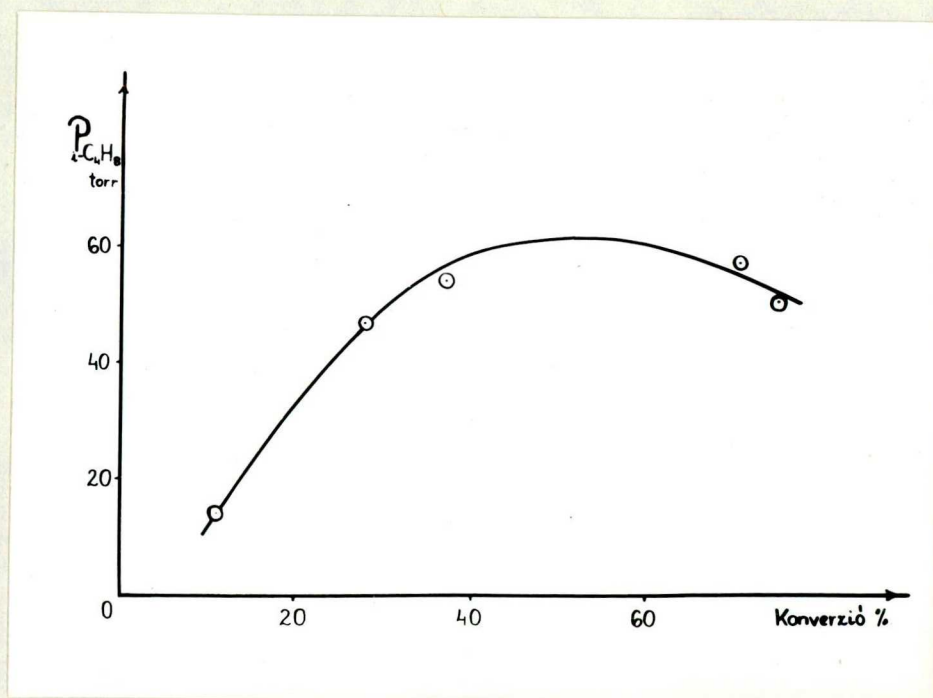
20. ábra



21. ábra



22. ábra



23. ábra

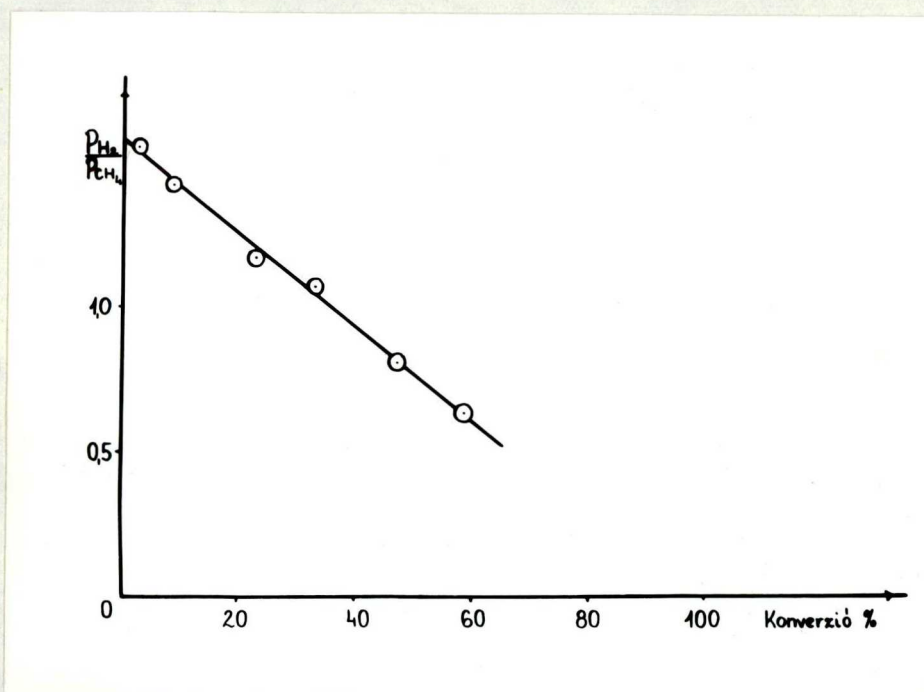
A 17., 18. és 19. ábrákból világosan látszik, hogy Sztjehupovics elmélete az i-bután egyidejűleg három fő irányba lejátszódó bomlásáról nem helytálló. Az a körülmény, hogy az etán koncentrációja 20%-os bomlás esetén néhány tized torr nyomást ér csak el, ellenben 70%-os bomlás esetén 10 torr-nál magasabb, világosan mutatja, hogy az etán az i-bután bomlásának nem primer terméke; képződése a primer-termékek további reakciójának eredménye.

A propán termelésének erős növekedése, nagyobb mérvű bomlás esetén igen valószínűvé teszi azt a feltételezést, hogy a reakció ezen szakaszában képződő propán zöme már nem az iniciálási reakció terméke, hanem az etánhoz hasonlóan szekunder reakcióban keletkezik. Következésképpen a bomlás ezen fázisában nem alkalmas a reakcióláncok hosszának számítására, míg a 10%-nál kisebb konverzióknál meghatározott igen kis mennyiségű propán jelenléte azt mutatja, hogy a Konar, Purnell és Quinn [14/ által tanulmányozott iniciálási reakcióban - 1%-os átalakulás alatt - jogos a propánmennyiség alapján számítani a reakcióláncok hosszát.

Sztjehupovics és munkatársai megfigyelése szerint az átalakulás előrehaladásával csökken a dehidrogéneződési reakció részesedése a bomlási folyamatban. Méréseink alapján a hidrogén/metán arány lineárisan változik a konverzió függvényében /24. ábra/.

Sztjehupovics feltételezi, hogy a dehidrogéneződési és demetanizációs folyamattal párhuzamosan deetanizációs

folyamat is lejátszódik. Feltételezi, hogy a deetanizációs folyamat fali reakcióban megy végbe. Ez esetben a reakcióedény fajlagos felületének megnövelése a deetanizációs folyamat részesedését meg kell hogy növelje. Másrészt VOJEVODSZKIJ /18, 28/ és más kutatók vizsgálatai is arra az



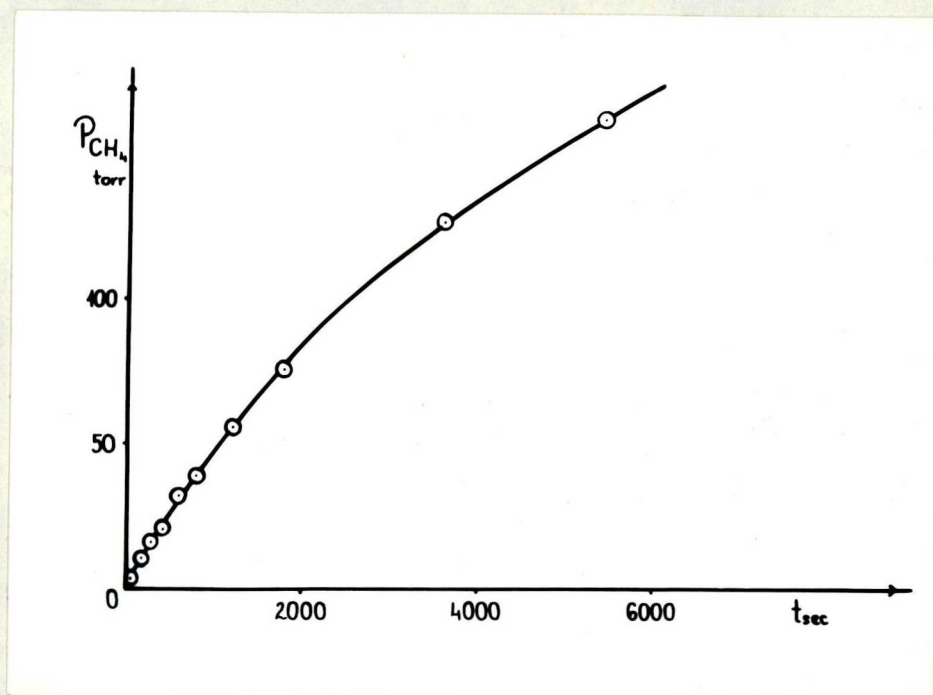
24. ábra

A hidrogén/metán arány változása a konverzióval,
 $T = 560^{\circ}\text{C}$

eredményre vezettek, hogy a reakcióedény felülete hatással van a reakcióra. Ezért tartottuk szükségesnek, hogy az előbbieken ismertetett vizsgálatok kivitelezésére szolgáló reakcióedénynél lényegesen nagyobb fajlagos felületűben végezzünk kísérleteket.

2. Vizsgálatok töltött reakcióedényben

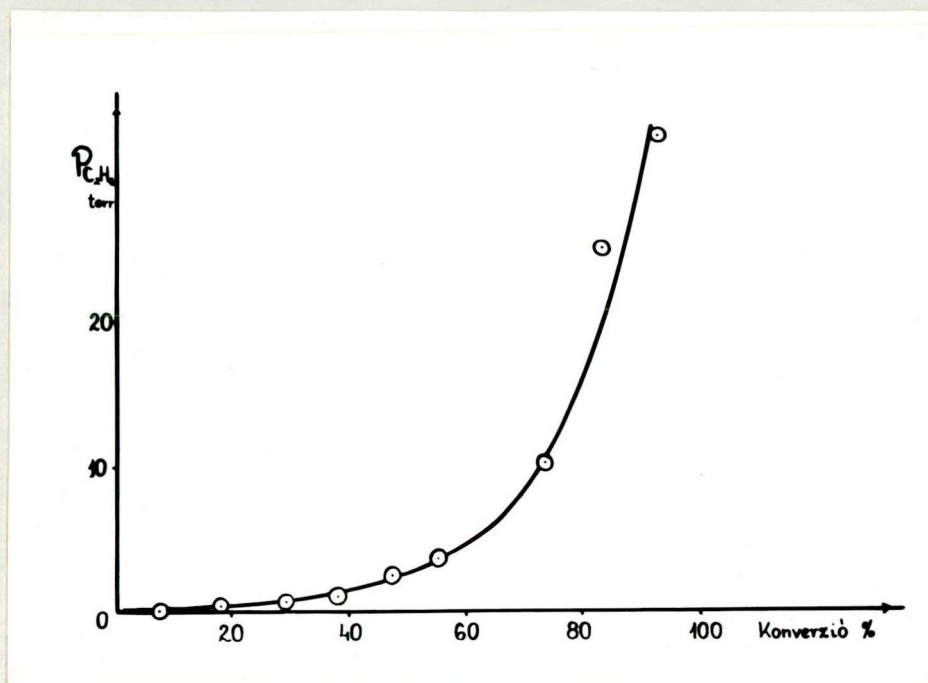
A reakcióedény fajlagos felületének megnövelése a reakció sebességének csökkenését eredményezte. A csökkenés mértéke a kísérleti hibák határán belül egyenlő volt a különböző termékekre vonatkozóan. A 25. ábra ezt a sebesség csökkentő hatást a metán nyomásának időbeni változásán szemlélteti.



25. ábra

Fajlagos felület megnövelésének hatása a metán képződésére

Sztyepuhovics feltételezésével ellentétben az etán képződésének relatív megnövekedése nem következett be (26. ábra). Nem lehet megfigyelni a propán termelésének megnövekedését sem, ami várható lenne ha Sztyepuhovics feltételezésével összhangban a propán kizárólag az iniciálási reakció



26. ábra

Fajlagos felület megnövekedésének hatása az etán termelésére

terméke lenne nagyobb konverzió értékek esetén is. Ez esetben a kisebb fajlagos felületű reakciódeényben mért amúgyis rövid (8-11 tagú) lánchossz további rövidülése következtében a propán termelésének növekedését kellene tapasztalnunk.

3. A hőmérséklet változásának hatása a bomlásra

Ismeretes, hogy a szénhidrogének bomlástermékeinek összetétele nem változik jelentősen a hőmérséklet emelésével. A termikus bomlás hőmérsékletének 520°C -ról 560°C -ra történt emelése nem túl jelentős, de a kísérleti hibák határait lényegesen meghaladó változást idézett elő, néhány termék nyomásának alakulásában. Az etilén és propilén mennyi-

sége megnőtt, míg az etán és propán mennyisége csökkent. Ez a jelenség valószínűsíti azt a feltételezést, hogy az etilén és propilén nagyobb aktiválási energiát igénylő folyamatban képződik, mint az etán és propán.

4. A reakció termékeinek hatása a bomlásra

A szénhidrogének termikus bomlásánál általánosan megfigyelhető jelenség a reakció során képződő telitetlen vegyületek inhibíciós hatása /19., 20./. Az i-bután bomlása során képződő etilén, propilén és i-butén hatásának vizsgálatára, a részvételükkel létrejövő szekunder reakciók tanulmányozására ezen vegyületek 100-100 torr-nyi mennyiségét 200 torr i-butánnal keverőedényben elegyítve, a hozzátét anyag nélküli reakcióval azonos hőmérsékleten végeztünk méréseket.

a., Etilén hatása

A reakció sebessége etilén jelenlétében - nyomásméréssel követve a reakciót - kis mértékben csökkent. A bomlás termékeinek analízise lényeges változást mutatott a hozzátét anyag nélküli reakcióhoz képest. Jelentős változást mutat az etilén és etán nyomás-idő összefüggése (27., 28. ábrák).

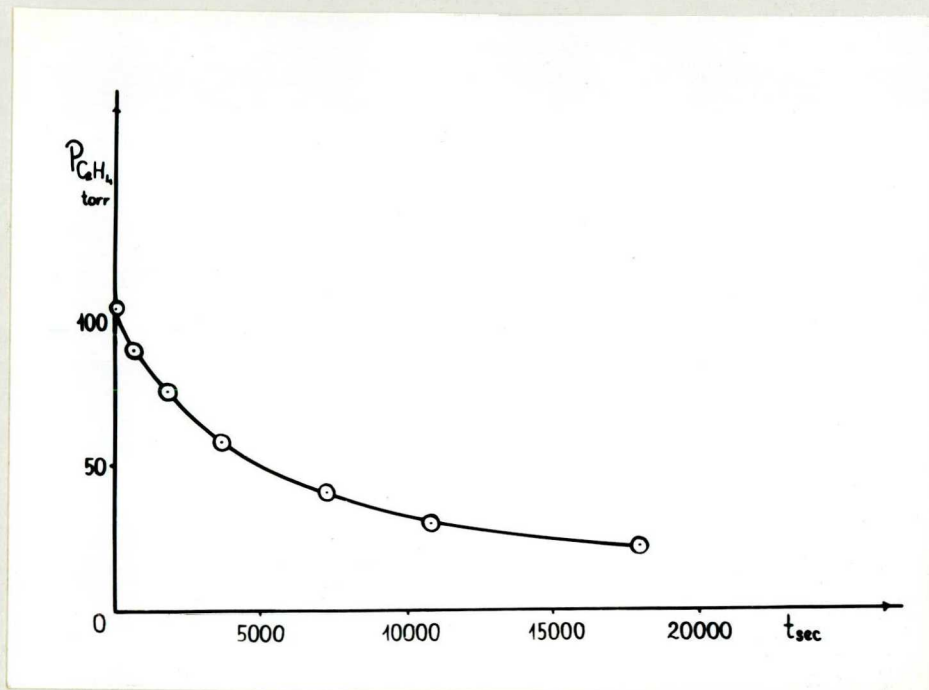
A 11. és 28. ábra összevetése azt mutatja, hogy etilén jelenlétében az etánképződés periódusa eltűnik és az etán a reakció fő termékeihez hasonló nyomást ér el. Ugyanakkor az etilén nyomásának jelentős csökkenése figyelhető meg, ami világosan mutatja, hogy az etán nem az etilénnel egyidejűleg ugyanazon i-butánmolekula széttesésével keletkezik,

hanem a rendszerben képződő etilén további reakciójának terméke.

b.1. Propilén hatása

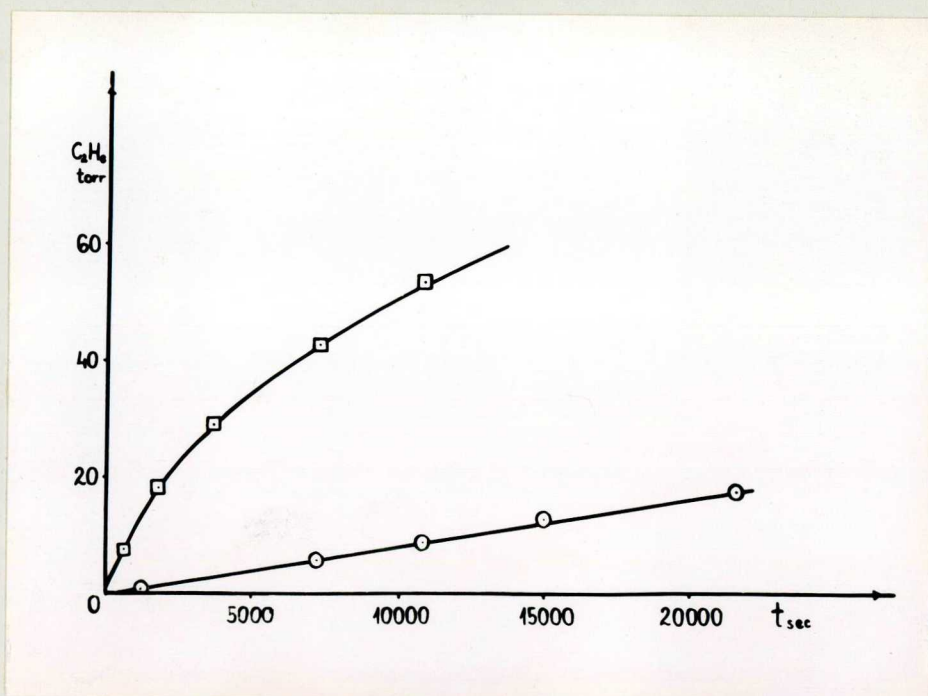
Propilén jelenlétében nagyobb mértékben csökken a bomlás sebessége mint etilén hatására. A kromatográfiás analízisek azt mutatták, hogy több termék nyomás-ido görbéje lényeges módosulást szenved.

A rendszerhez adagolt propilén mennyisége monoton csökkenést mutat (29. ábra), ami azt jelzi, hogy a reakció során képződő propilén is további átalakulásra képes. A propán képződésének indukciós periódusa eltűnik (30. ábra), s a hozzátét anyag nélküli reakcióhoz képest lényeges nyomást ér el. Hasonlóan jelentősen megnő az etilén és etán mennyisége is (31. és 32. ábra). Az ábrák alapján nyilvánvaló, hogy a propilén propánná illetőleg etilénné alakul. Ez a megfigyelés összhangban van MÁRTA, ÁCS és SZABÓ /21/ megfigyelésével. A propionaldehid propilénnel befolyásolt termikus bomlásával kapcsolatban jelentős mennyiségű propán képződését figyelték meg, szemben a befolyásolatlan reakcióval, melynek a propán nem terméke. Az etilén mennyiségének növekedése az etánképződés indukciós periódusának eltűnéséhez vezet ugyanúgy, mint az etilénnel befolyásolt bomlás esetén.



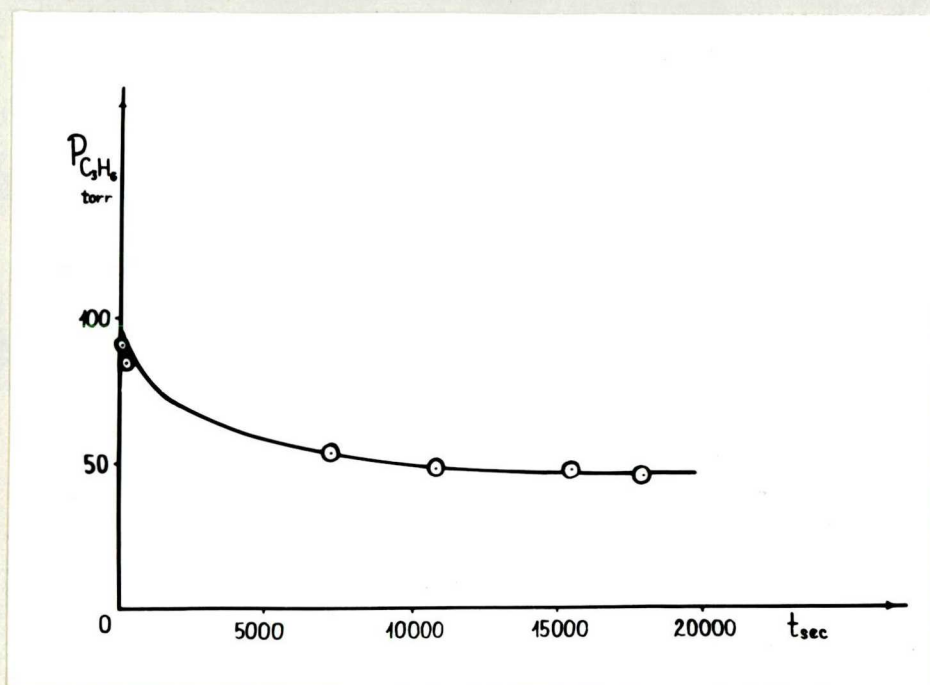
27. ábra

Etilén nyomásának időbeni változása etilénnel inhibeált reakcióban



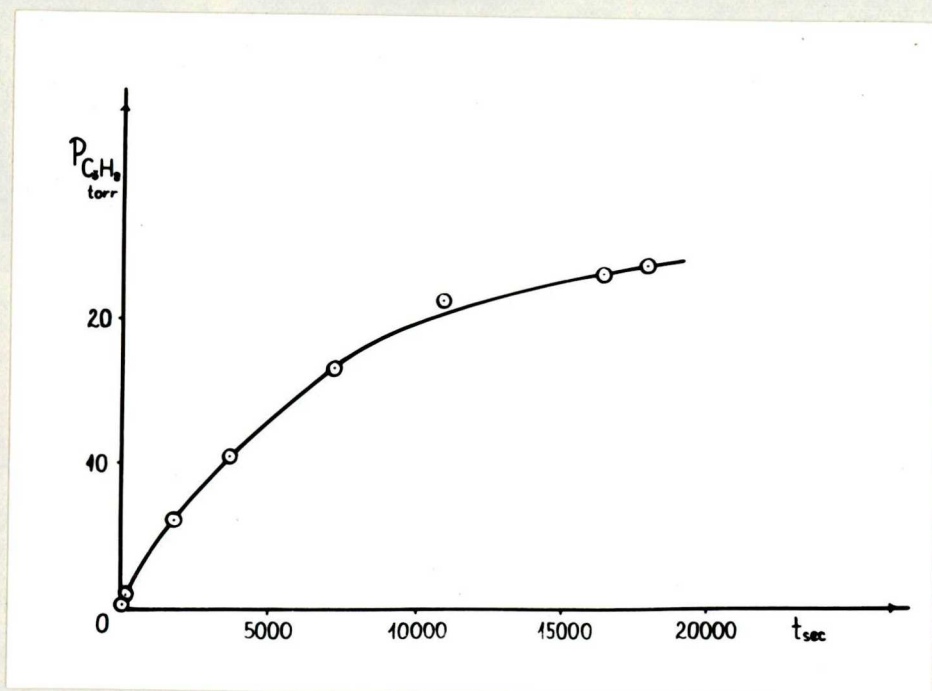
28. ábra

Etán nyomásának időbeni változása etilénnel inhibeált és hozzátét anyag nélküli reakcióban



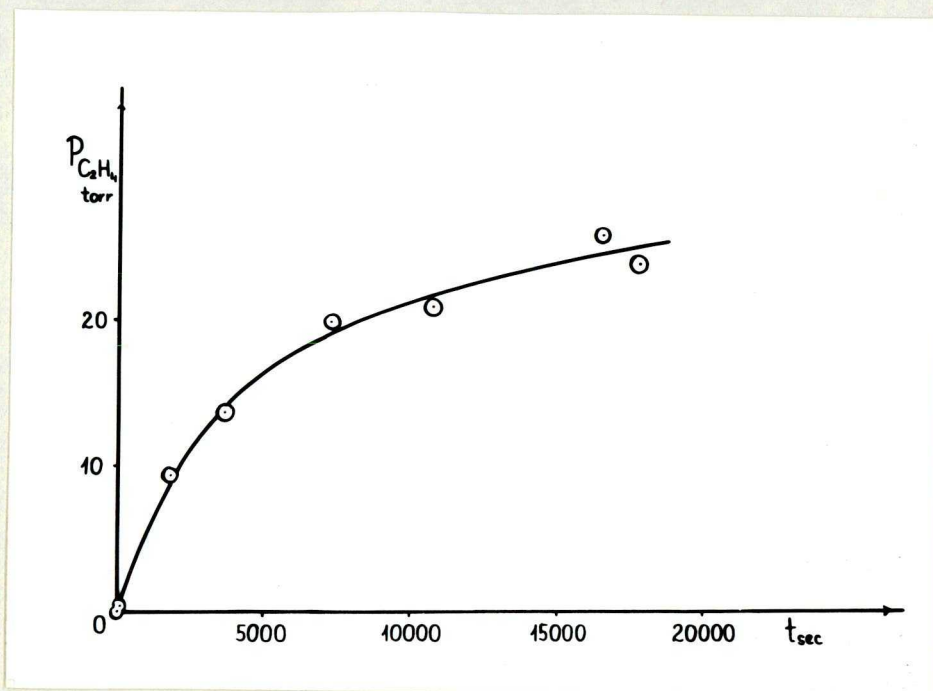
29. ábra

Propilén nyomás-idő összefüggés propilénnel befolyásolt bomlásnál



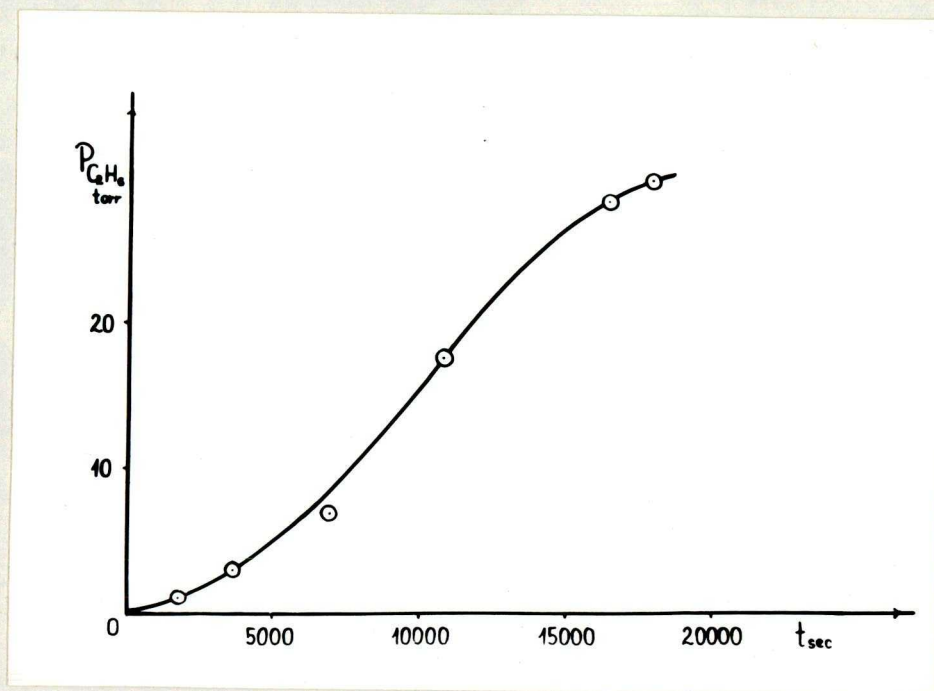
30. ábra

Propán nyomás-idő összefüggés propilénnel befolyásolt bomlásnál



31. ábra

Etilén nyomás-idő összefüggés propilénnel befolyásolt bomlásnál



32. ábra

Etán nyomás-idő összefüggés propilénnel befolyásolt bomlásnál

c., i-Butén hatása

A telitetlen bomlástermékek közül az i-bután fejtette ki a legnagyobb mértékű sebességcsökkentő hatást, egyezésben az irodalmi adatokkal /8/. Tekintettel arra, hogy 520°C -on már az i-butén is jelentős bomlást szenved, nem meglepő, hogy megnő az alacsonyabb szénatomszámú szénhidrogének parciális nyomása a termékelegyben. Figyelemre méltó a propilén parciális nyomásának jelentős megnövekedése a befolyásolatlan folyamathoz képest.

d., Nitrogénmonoxid hatása

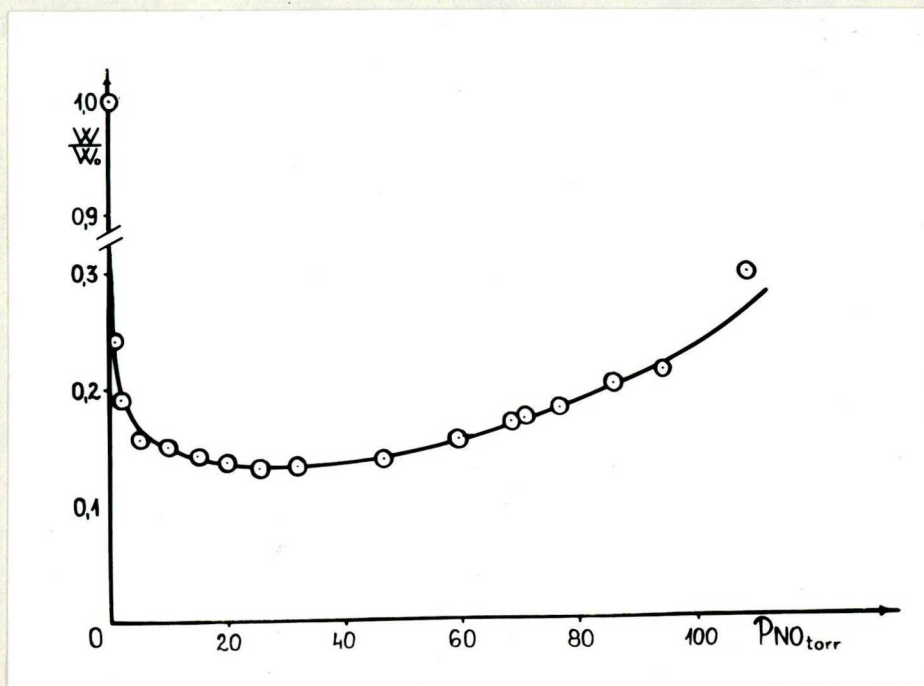
A szerves vegyületek gázfázisú bomlási reakcióiban általánosan ismert és vizsgált a nitrogénmonoxid inhibitor hatása. 520°C hőmérsékleten 200 torr i-butánt változó mennyiségű nitrogénmonoxiddal elegyítve mértük a reakció kezdeti sebességét. A inhibitorhatás kvantitatív jellemzésére a befolyásolt és befolyásolatlan reakciók kezdeti sebességének hányadosát használtuk fel /33. ábra/. Ezen hányados a nitrogénmonoxid-koncentráció függvényében 20-30 torr nitrogénmonoxid nyomásnál minimumot mutatott. A nitrogénmonoxid nyomásnak további növelése az inhibíciós görbe lassú emelkedését eredményezte. Igen figyelemre méltó, hogy már 1 torr nitrogénmonoxid jelenléte a befolyásolatlan bomlás sebességéhez viszonyítva, annak kevesebb mint $1/3$ -ára csökkentí a befolyásolt folyamat sebességét.

Annak megállapítására, hogy a nitrogénmonoxid hatása melyik reakciólépés módosításán keresztül érvényesül,

a különböző mennyiségű nitrogénmonoxiddal befolyásolt reakciókat 10%-os nyomásváltozásig lejátszatra, analizismintákat vettünk és meghatároztuk azok összetételét.

A különböző termékek megoszlásának változása a nitrogénmonoxid változásának függvényében nem mutat egységes képet. A hidrogén nyomása monoton csökken /34. ábra/, a metáné monoton nő. A befolyásolatlan reakcióban 10% nyomásnövekedésnél még csak jelentéktelen mértékben jelenlévő etán nyomása hasonlóan monoton nő a nitrogénmonoxid koncentrációjának növekedésével /35. ábra/.

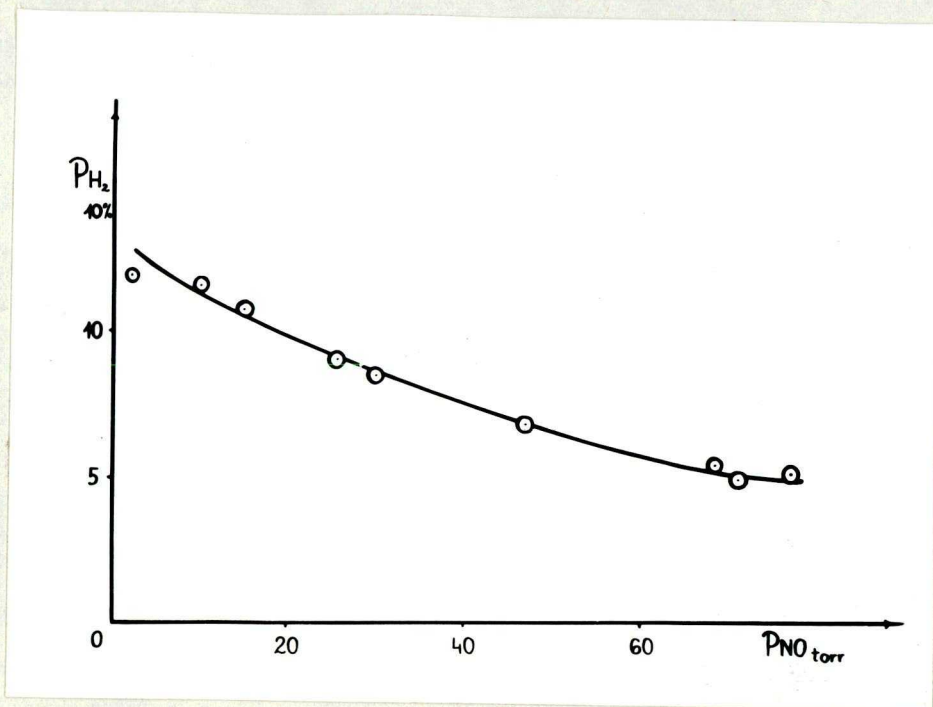
Az etilén, propilén, propán és i-butén nyomása maximumgörbe szerint változik. A görbe maximuma kb. 15-20 torr nitrogénmonoxid nyomásnál van. Ilyen jellemző maximumgörbét mutat be a 36. ábra, - a propán esetében.



33. ábra

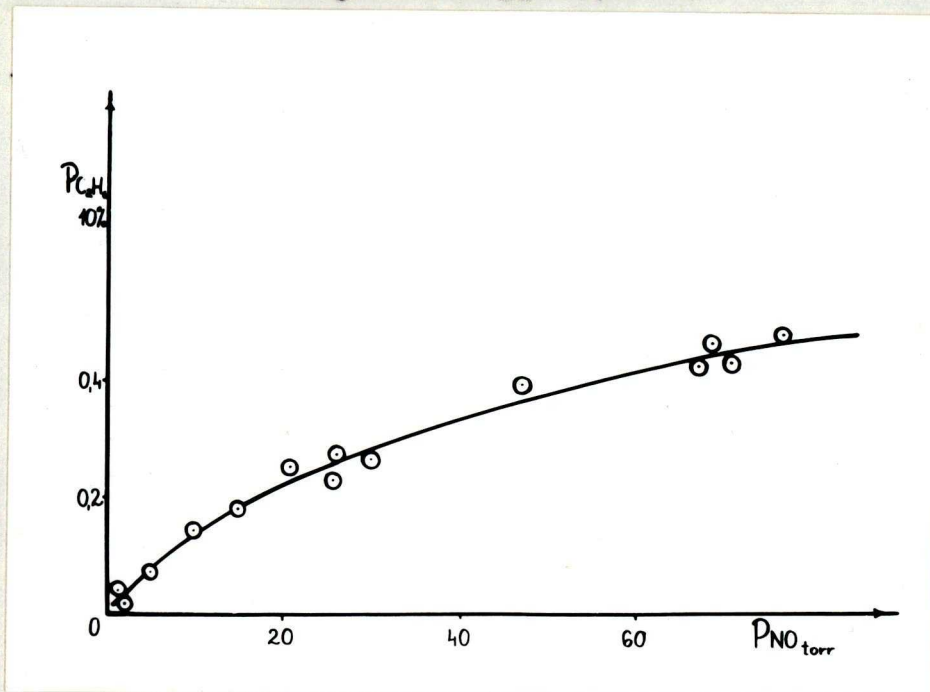
A w/w_0 hányados függése a nitrogénmonoxid koncentrációjától





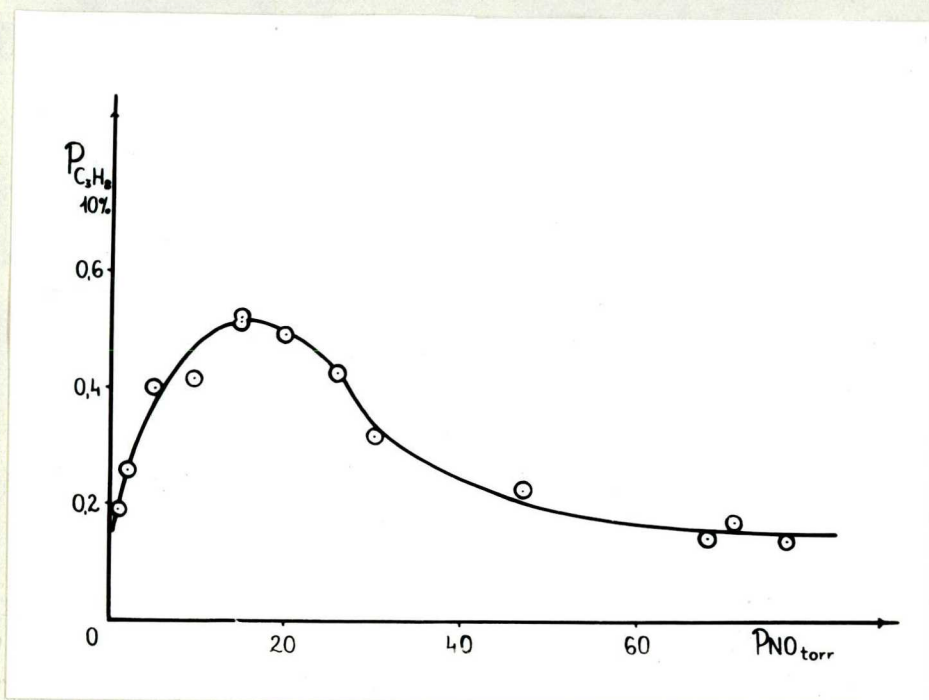
34. ábra

A hidrogén nyomásának változása a nitrogénmonoxid koncentrációjának függvényében



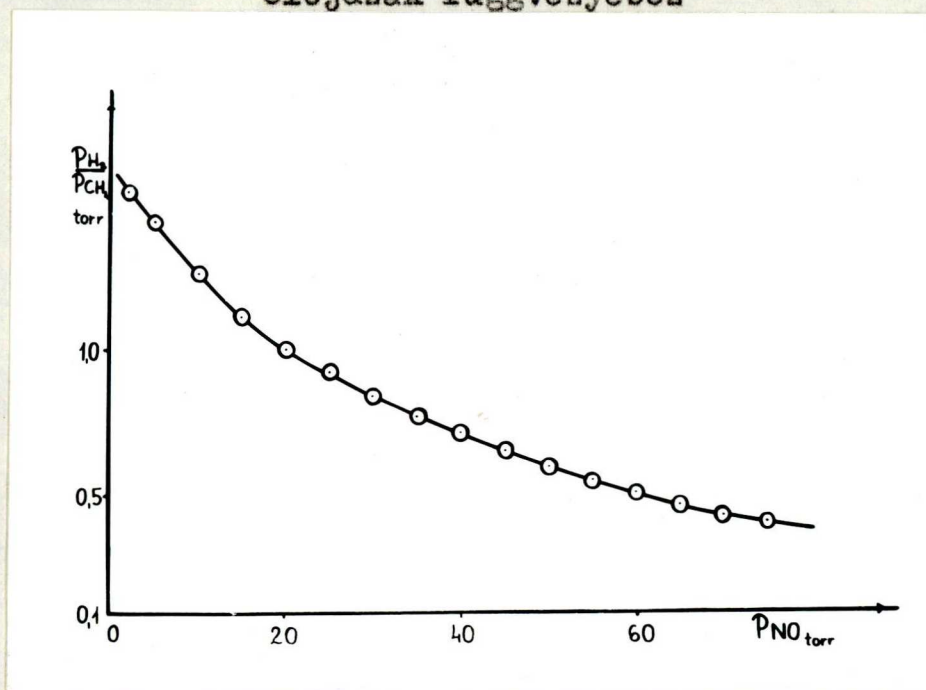
35. ábra

Az etán nyomásának változása a nitrogénmonoxid koncentrációjának függvényében



36. ábra

A propán nyomásának változása a nitrogénmonoxid koncentrációjának függvényében



37. ábra

A hidrogén/metán hányados változása a nitrogénmonoxid koncentrációjának függvényében

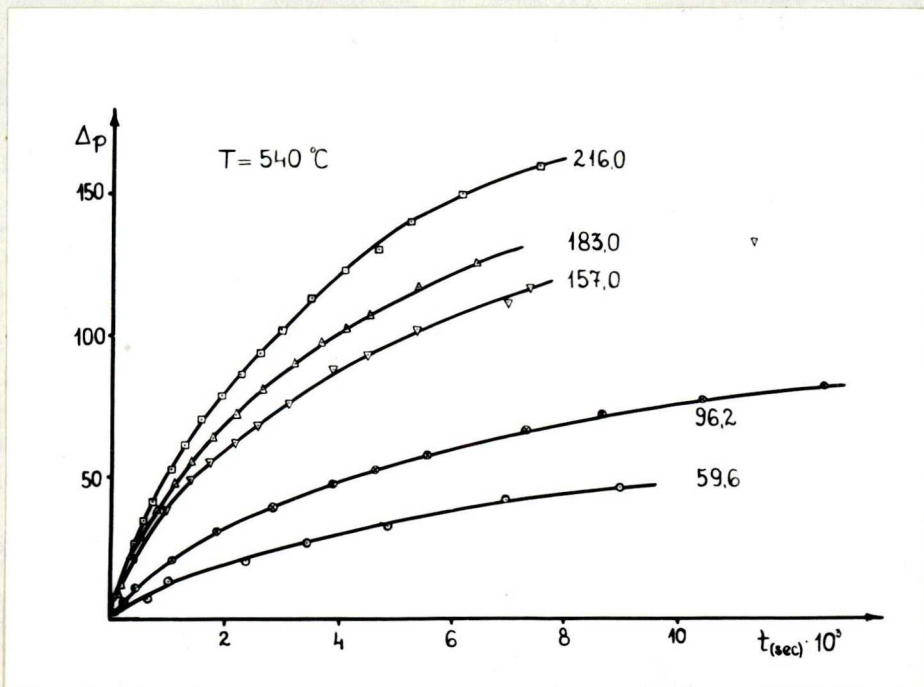
A hidrogén/metán hányados csökkenése a nitrogén-monoxid koncentráció növelésével azt mutatja, hogy az inhibíciós hatás elsősorban a hidrogén-láncvivő elfogása útján jön létre (37. ábra).

5. A reakció rendje

a. Látszólagos rend

Előzetes kísérletek során megállapítottuk, hogy az i-bután hőbomlása - az ismertetett metodikával - 520-590°C hőmérséklet és 30-300 torr kezdeti nyomástartományban jól követhető. Így elegendő széles hőmérséklet és nyomásintervallumban végeztük kísérleteinket ahhoz, hogy a reakció rendjére és aktiválási energiaigényére vonatkozóan megállapításokat tehessünk.

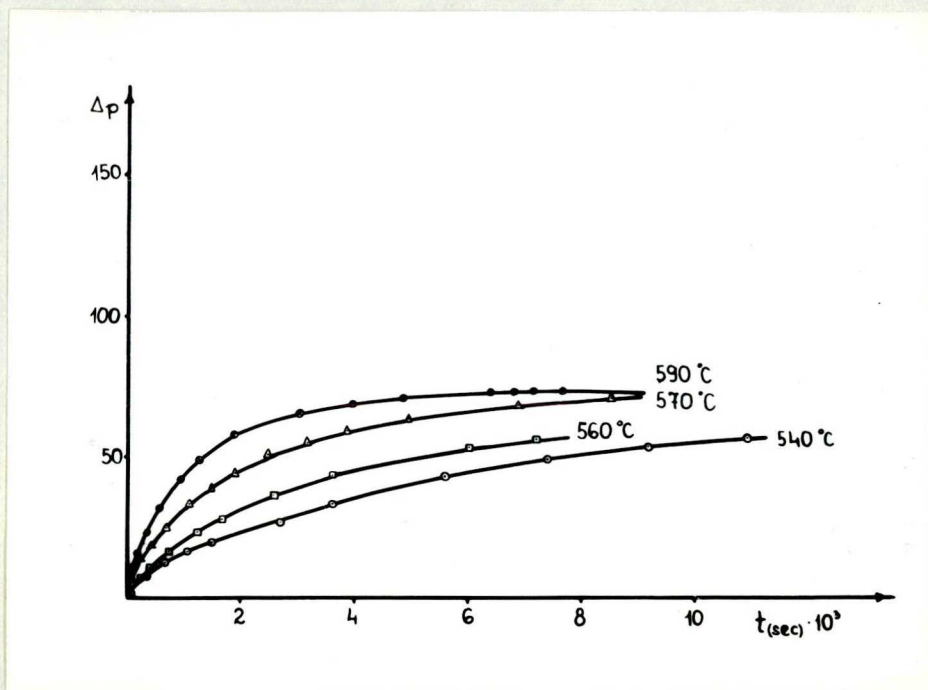
A 38. ábra a különböző kezdeti nyomásértékeknél 540°C-on felvett jellegzetes ΔP -t görbéket mutatja.



38. ábra

ΔP -t görbék 540°C-on

Hasonló a görbék menete különböző hőmérsékleten végrehajtott reakciók esetén is.



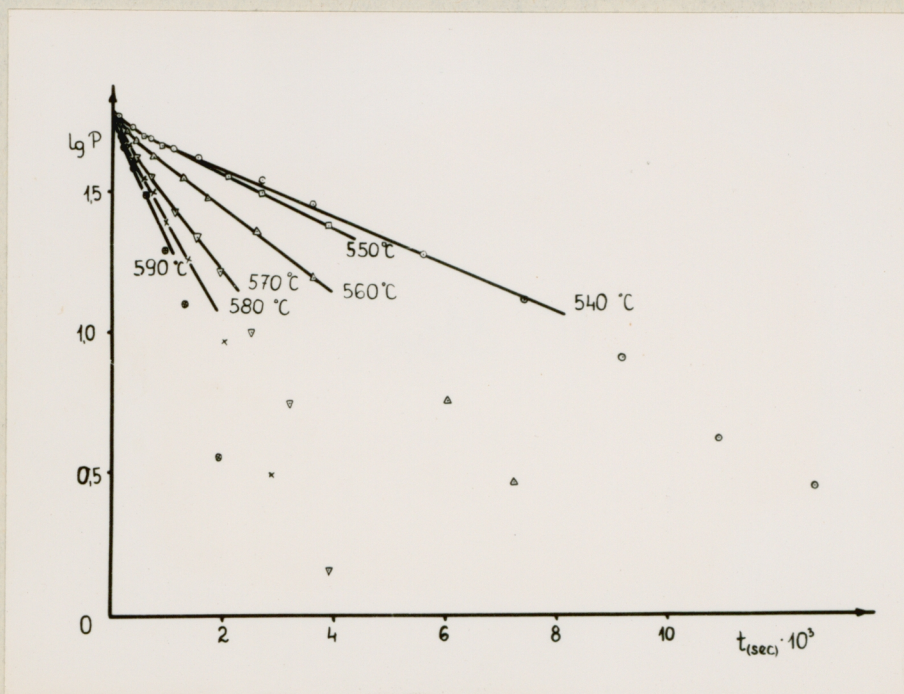
39. ábra

ΔP - t görbék $P = 100$ torr kezdeti nyomáson

Látható, hogy a kezdeti nyomás illetve a hőmérséklet növelése a reakciósebesség növekedését vonja maga után és megfigyelhető, hogy az *i*-bután termikus bomlásánál magasabb hőmérsékleten indukciós periódus nem észlelhető.

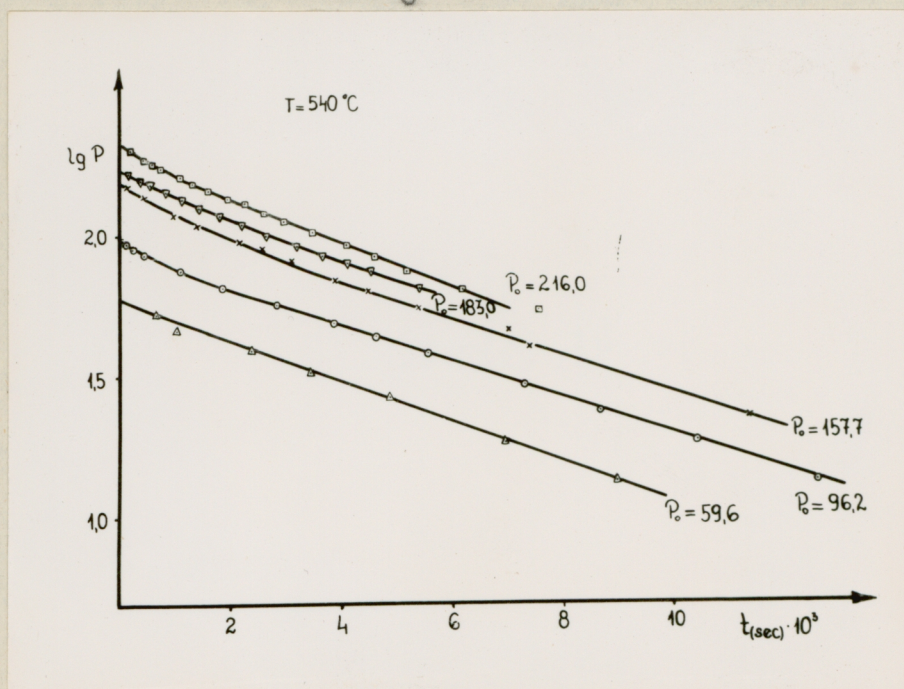
A kezdeti nyomásnak a reakciósebességre gyakorolt hatásából következtethetünk a reakció bruttó kinetikus rendjére. Az irodalmi adatok alapján feltételezett első rend érvényességének ellenőrzésére az elsőrendű sebességi egyenlet határozatlanul integrált alakját használtuk fel.

A 40. és 41. ábra azt mutatja, hogy a vizsgált nyomás- és hőmérséklet-intervallumban nem írható le a reakció kielé-



40. ábra

A reakció rendjének ellenőrzése;
1. rend $P_0 = 100$ torr



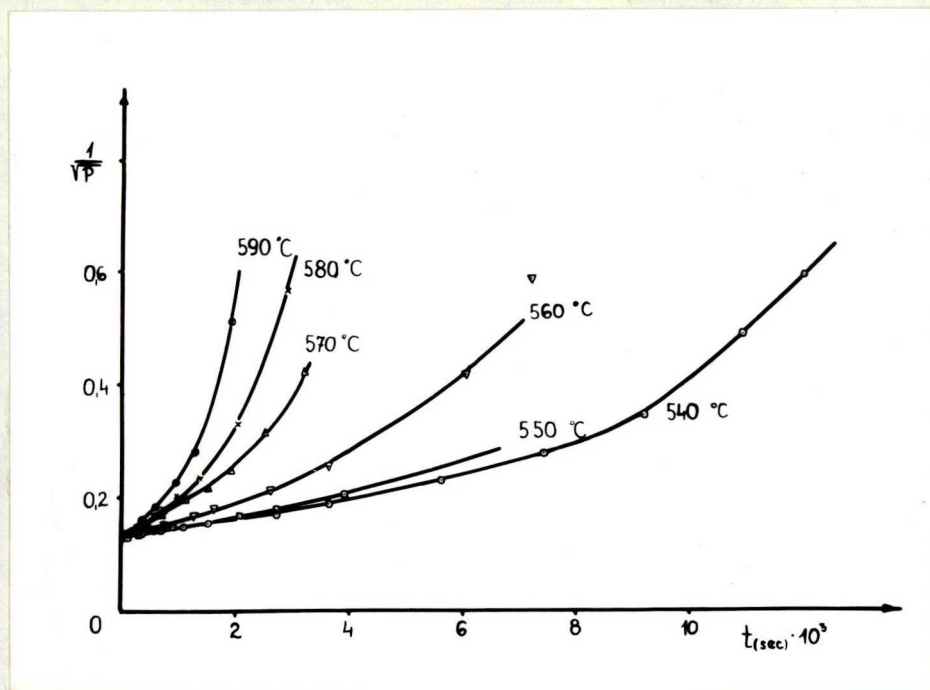
41. ábra

A reakció rendjének ellenőrzése;
1. rend $T = 540^\circ\text{C}$

gitó pontossággal elsőrendű összefüggéssel. hasonló eredményt adott a $3/2$ rendű formula alkalmazása is (lásd 42. 43. ábrák).

Megkíséreltük az egy és kettő értékek közötti törtrendű formulák alkalmazását a folyamat időbeni változásának leírására, de összhangban FROSZT és DINCESZ /7/ eredményével, nem kaptunk egyértelmű eredményt.

A 40., 41., 42. és 43. ábrák összevetése alapján azt az észrevételt tehetjük, hogy alacsonyabb hőmérsékleten kis konverzióértékek esetén a reakció közelítőleg leírható a $3/2$ rendű sebességi egyenlettel.



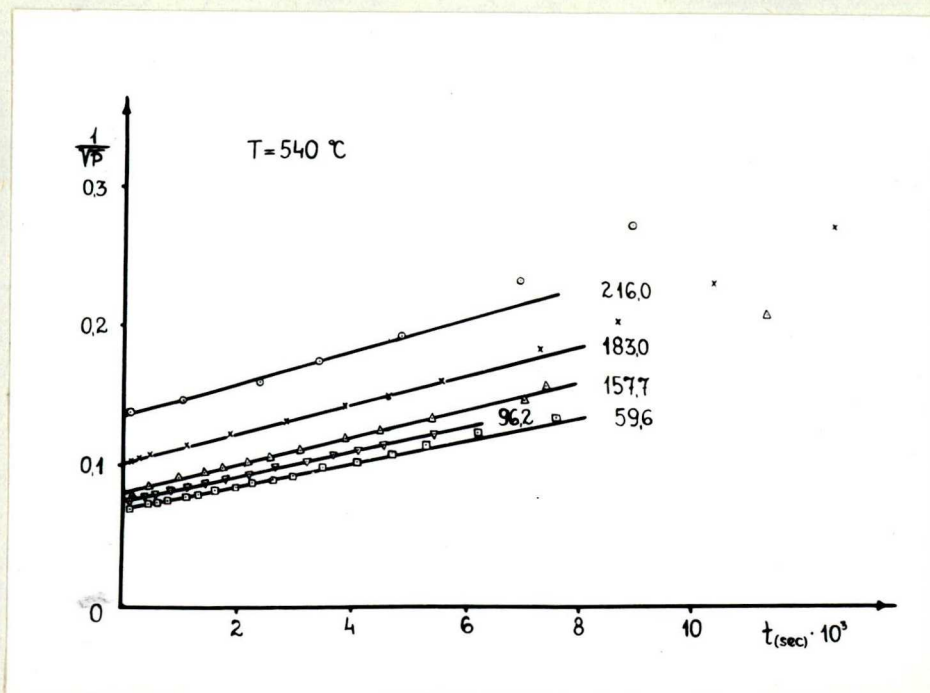
42. ábra

A reakció rendjének ellenőrzése; $3/2$ rend $P_0 = 100$ torr

III. táblázat

1.rendű sebességi állandók; $P_0 = 100$ torr; $T = 540^\circ\text{C}$

t_{sec}	P_{torr}	$k \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$
200	6,2	3,1990
363	10,2	2,8738
610	14,5	2,5598
932	17,3	1,7897
1658	24,1	1,6611
2757	33,1	1,4563
4022	43,2	1,4072
5096	47,1	1,2493
6302	52,6	1,1841
7214	55,7	1,1284
8437	60,9	1,1126



43. ábra

A reakció rendjének ellenőrzése; 3/2 rend $T = 540^\circ\text{C}$

IV. táblázat

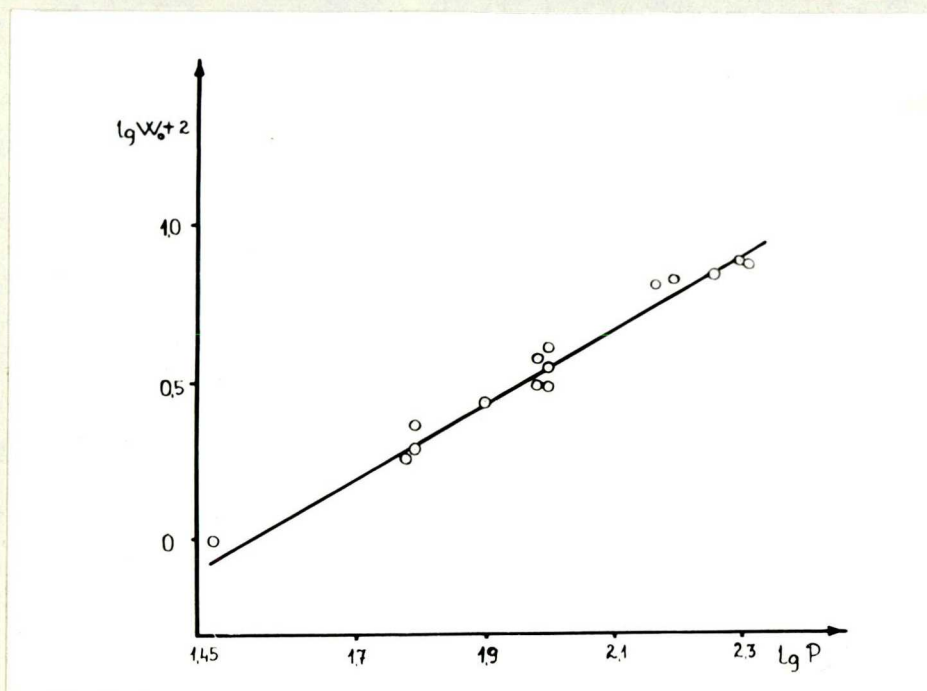
3/2 rendű sebességi állandók; $P_0 = 100$ torr; $T = 540^\circ\text{C}$

t_{sec}	P_{torr}	$k \cdot 10^5 \text{sec}^{-1}$
363	10,2	2,974
610	14,5	2,655
932	17,3	2,102
1658	24,1	1,760
2757	33,1	1,167
4022	43,2	1,630
5096	47,1	1,479
6302	52,6	1,437
7214	55,7	1,388
8437	60,9	1,414

b., Valódi rend

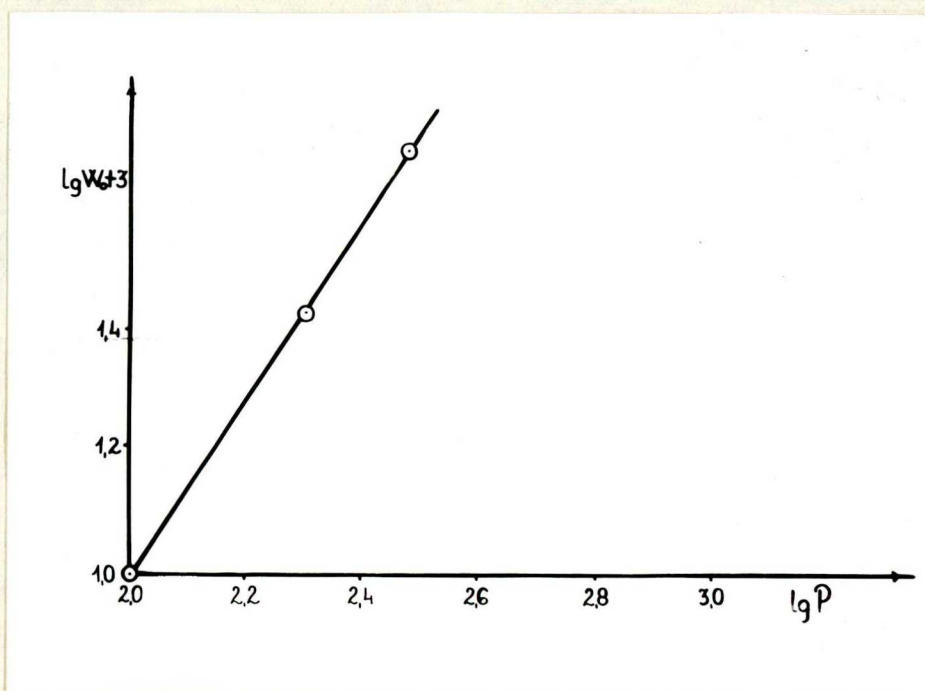
A reakció rendjét meghatároztuk van't Hoff-féle differenciális módszerrel is, 540°C hőmérsékleten, különböző kezdeti nyomásértékek mellett számított adatok közötti összefüggést szemléltet a 44. ábra.

A grafikus differenciálás viszonylag jelentős pontatlansága miatt az ábrán kihúzott egyenes iránytangensét a legkisebb hibanégyzetek módszerével határoztuk meg. Értéke 540°C -on $n = 1,19$ -nek adódott. Ezt az eredményt támasztotta alá a "félidőmódszerrel" számított $n = 1,18$ érték is.



44. ábra

A van't Hoff féle módszer alkalmazása i-bután bomlására



45. ábra

Az i-bután bomlásának valódi rendje; töltött reakcióedény,
 $T = 520^{\circ}\text{C}$

A reakciórend hőmérsékletfüggésének meghatározása céljából a van't Hoff módszert különböző hőmérsékleteken végzett reakciókra alkalmazva meghatároztuk a bomlás valódi rendjét. A számolást a legkisebb hibanégyzetek módszerével végezve 1,18 és 1,51 közötti rendeket kaptunk.

Mivel korábban láttuk, hogy a nyomásváltozás nem alkalmas a reakció lefutásának pontos jellemzésére, megkíséreltük a reakció rendjének meghatározását a reakció kezdeti szakaszán, a hidrogén és metán viszonylag pontosan meghatározható nyomásnak változása alapján. Tekintettel arra, hogy 1-2%-os konverzióig követve a reakciót, a hidrogén és metán nyomásértékei közel lineárisan változtak az idő függvényében, a kezdeti sebességek grafikus meghatározása eléggé pontos eredményt szolgáltat. 100 és 300 torr közötti nyomástartományban, töltetlen és töltött reakcióedényben végeztünk méréseket. Töltetlen reakcióedényben az így meghatározott reakciórend a nyomásváltozásból számítottához hasonlóan 1 és $3/2$ közötti értéket adott. Töltött reakcióedényben - összhangban LAIDLER és VOJCIECHOVSKI /22/ az etán termikus bomlásával kapcsolatban végzett méréseivel - a reakciórend megnövekedését tapasztaltuk. A sebesség nyomásfüggéséből hidrogénre 1,54, metánra 1,46 és i-butánra 1,52 értéket kaptunk a reakció rendjére, 520°C -on (45. ábra).

6./ Aktiválási energia

A különböző termékek nyomás-idő görgeinek meghatározása 520 illetve 560°C -on lehetővé tette a termékek kép-

zódése illetőleg az i-bután bomlása aktiválási energiájának meghatározását. Az aktiválási energiát az

$$E^* = \frac{4,576 \cdot T_1 T_2 \cdot \log \frac{t_1}{t_2}}{T_2 - T_1}$$

formula alapján számítva töltetlen illetve töltött reakcióedény esetén a következő értékeket kaptuk (V. táblázat).

Az aktiválási energia kifejezésében szereplő t_1 illetve t_2 az illető termék azonos mennyiségének képződéséig eltelt idő 520 illetve 560°C-on.

V. táblázat

Az i-bután bomlásának és a termékek képződésének aktiválási energiái

Anyag	Töltött reakció- edény E^* kcal/mól	Töltetlen reakció- edény E^* kcal/mól
i-C ₄ H ₁₀	65,20 ± 2,67	65,42 ± 3,22
H ₂	61,82 ± 1,16	46,57 ± 1,17
CH ₄	72,79 ± 1,46	59,54 ± 6,94
C ₂ H ₆	63,98 ± 0,99	52,04 ± 1,54
C ₂ H ₄	74,22 ± 0,54	70,27 ± 2,42
C ₃ H ₈	56,38 ± 3,06	49,63 ± 3,37
C ₃ H ₆	83,68 ± 3,52	58,13 ± 7,33
i-C ₄ H ₈	91,88 ± 2,18	33,10 ± 9,95

A táblázatból kitűnik, az i-bután bomlásának aktiválási energiája nem függ a reakcióedény fajlagos felületétől tovább, hogy az általunk meghatározott érték igen jó egyezésben vannak PEASE és DURGAN /23, 24/ 600 - 650°C hőmérsékleten meghatározott 65,0 kcal/mól illetve PAUL és MAREK /25/ 550 - 610°C-on mért 66,0 kcal/mól eredményével. Ugyanakkor a STEACIE és PUDDINGTON /26/ által 522-582°C hőmérséklettartományban meghatározott 63,5 kcal/mól érték némileg alacsonynak tűnik.

A töltött és töltetlen reakcióedényben kivitelezett reakciók aktiválási energiáinak összevetése azt mutatja, hogy amíg az i-bután bomlásának aktiválási energiáját lényegében nem befolyásolja a fajlagos felület megváltozása, addig a termékek képződésének aktiválási energiája lényegesen megnő a fajlagos felület megnövelésének hatására.

Érdemes megjegyezni, hogy az i-bután bomlásának aktiválási energiáját nemcsak a fajlagos felület megváltozása nem befolyásolja, hanem a bomlás egyéb feltételeinek nagymértvű megváltozása sem. BROOKS /27/ 550 - 580°C hőmérsékleten 20 - 70 atm. nyomáson, áramlásos rendszerben hidrogénvivőgáz jelenlétében végzett mérései $64,5 \pm 2$ kcal/mól eredményt adtak.

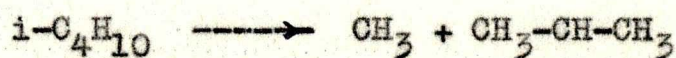
Különösen feltűnő i-bután aktiválási energiájának nagymértvű megnövekedése. Ez a megfigyelés összhangban van LAIDLER és VOJCIECHOVSKI /22/-nak az etán pirolízisének tett megfigyelésével. Véleménye szerint a szénhidrogének bomlási reakcióiban a láncvivő hidrogénatomok jelentős

mértékű adszorpciója következik be a reakcióedény falán. A hőmérséklet emelkedése csökkenti ezt az adszorpciót, ami azt eredményezi, hogy a reakció sebessége nagyobb mértékben megnő a hőmérséklet emelkedésével, mint ahogyan az ideálisan homogén körülmények között bekövetkezne. Ez a kísérleti úton meghatározott aktiválási energia látszólagos megnövekedését eredményezi. Természetes, hogy ez a hatás a fajlagos felület növekedésével fokozódik.

IV. A kísérleti eredmények értékelése

Az előzőekben vázolt kísérleti eredmények és irodalmi adatok birtokában megkísérelhetjük a reakció valószínű mechanizmusának megállapítását. A reakciótermékekre vonatkozó analízisek adataiból, a reakciórend kísérletileg meghatározott értékéből, az aktiválási energia különböző komponensekre számított értékéből világosan látszik, hogy a bomlási folyamat nem lehet egyszerű. Bár a primer bomlás minden valószínűség szerint az elsőként Rice által felírt szét-esés metil és i-propil gyökre, fel lehet tételezni heterogén iniciálást is. A primer disszociáció során képződő termékek között pedig több - különböző terméket eredményező - reakció lejátszódását, sőt izomerizációt is fel kell tételoznünk.

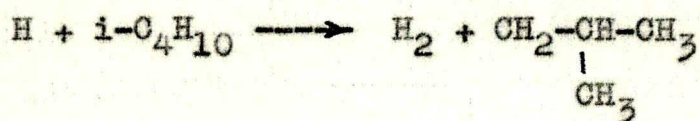
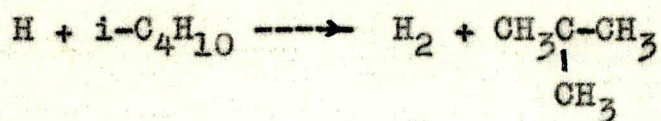
A reakció első lépése minden valószínűség szerint az i-butánmolekula szétesése



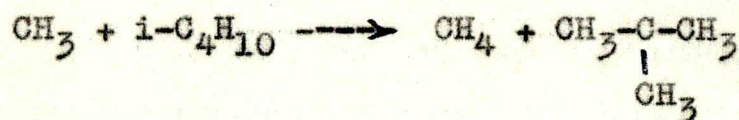
A startlépés a falon is végbemehet heterogén reakcióban



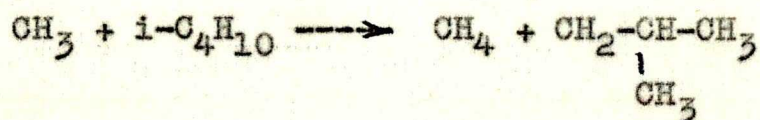
Az i-butilgyök disszociációjából származó hidrogénatom és a primer folyamatban képződő metilgyök további reakciói adják a tulajdonképpen reakcióláncot. A hidrogénatom reagál az öt körülvevő i-butánmolekulák valamelyikével. A hidrogén leszakítási reakció mind terciér, mind primer i-butilgyököt eredményezhet:



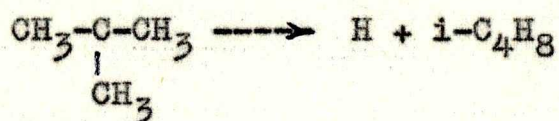
A startreakcióban keletkezett metilgyök szintén reagál az i-butánnal



illetve



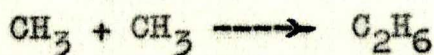
Ezt követi a tercier illetve primer i-butilgyök szétesése



A primer lépésben keletkezett i-propilgyök ugyancsak bomlást szenved

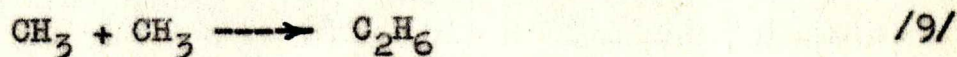
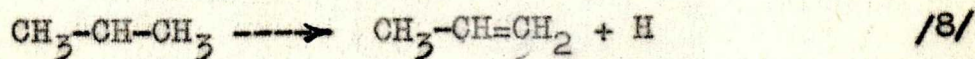
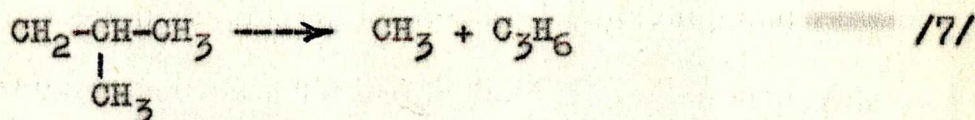
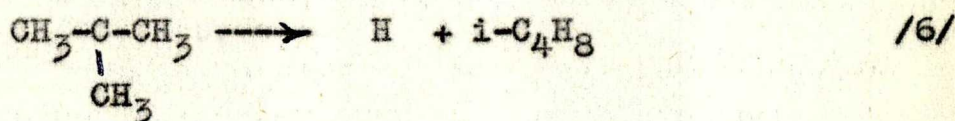
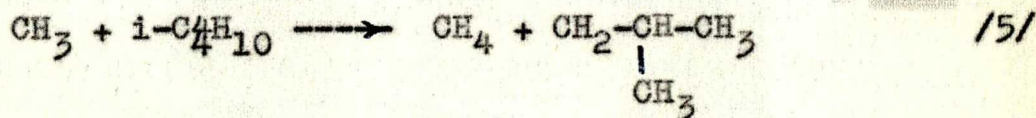
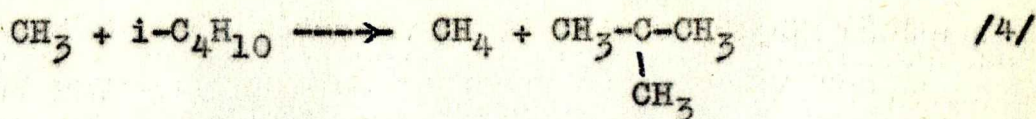
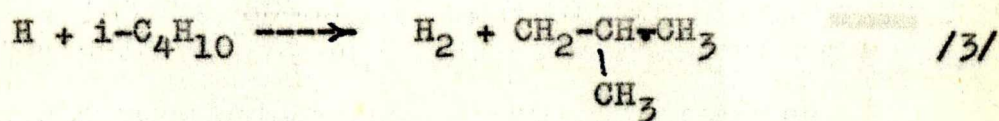
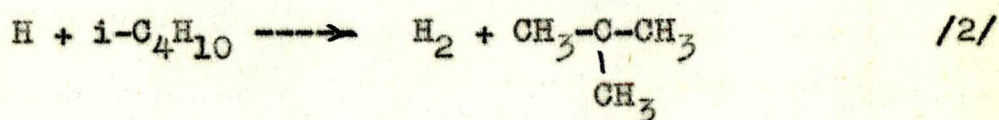
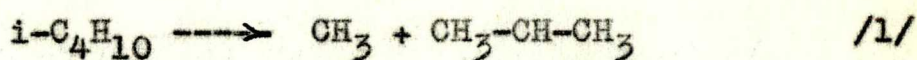


A legvalószínűbb letörési folyamat a metilgyökök rekombinációja



A fentiekben vázolt Rice-féle mechanizmus alkalmas a reakció több jellemző vonásának értelmezésére főként a reakció kezdeti szakaszán.

Összefoglalva:



A kvázistacionárius gyökkoncentrációk Bodeinstein-féle feltételét alkalmazva az 1-9. reakciókra, a különböző gyökök koncentrációjára az alábbi kifejezéseket kapjuk:

$$[H] = \frac{k_1}{k_3} + \frac{k_4}{k_3} \sqrt{\frac{k_1}{k_9}} \sqrt{[i-C_4H_{10}]}$$

$$[CH_3] = \sqrt{\frac{k_1}{k_9}} \sqrt{[i-C_4H_{10}]} - \frac{k_1}{k_4}$$

$$[i-C_3H_7] = \frac{k_1}{k_8} [i-C_4H_{10}]$$

$$[t, i-C_4H_9] = \left(\frac{k_2}{k_3} - 1 \right) \frac{k_1}{k_6} [i-C_4H_{10}] + \left(\frac{k_2}{k_3} + 1 \right) \frac{k_4}{k_6} \sqrt{\frac{k_1}{k_9}} \cdot [i-C_4H_{10}]^{3/2}$$

$$[p, i-C_4H_{10}] = \left(1 - \frac{k_5}{k_4} \right) \frac{k_1}{k_7} [i-C_4H_{10}] + \frac{k_4 + k_5}{k_7} \sqrt{\frac{k_1}{k_9}} [i-C_4H_{10}]^{3/2}$$

Az i-bután bomlásának sebessége

$$\begin{aligned} - \frac{d [i-C_4H_{10}]}{dt} &= \frac{k_1 k_3 k_4 + k_1 k_2 k_4 - k_1 k_3^2}{k_3 k_4} [i-C_4H_{10}] + \\ &+ \frac{k_2 k_4 + 2k_3 k_4 + k_3^2}{k_3} \sqrt{\frac{k_1}{k_9}} [i-C_4H_{10}]^{3/2} \end{aligned}$$

A bomlási folyamat rendűségét a sebességi egyenlet

két tagjának viszonya határozza meg. Töltetlen reakcióedényben végzett kísérletek esetén a két tag értéke nem tér el jelentősen egymástól, s így érthetővé válik a reakciórend értékének 1 és $3/2$ közötti változása a kísérleti feltételek megváltoztatásával. Töltött reakcióedény esetén a sebességi egyenletben szereplő első tag elhanyagolhatóvá válik a második mellett, és ez értelmezi a reakció bruttórendjének kísérleti úton kapott $3/2$ -es értékét.

Az 1-9. lépések $\lg A$, $E^{\#}$ és $\lg k^x$ értékei az irodalmi adatok alapján az alábbi táblázatban találhatók

Reakció	$\lg A$	$E^{\#}(\text{cal/mól})$	$\lg k^x(520^{\circ}\text{C})$	Irodalom
1.	18,4	83100	-4,58	[14]
2.	11,0	6800	9,12	[29]
3.	9,5	9000	7,01	[30]
4.	7,9	7500	5,83	[31]
5.	8,3	10400	5,42	[31]
6.	14,8	43600	2,91	[32]
7.	12,8	26000	5,61	[34]
8.	13,8	37000	3,57	[33]
9.	13,6	0	13,6	[33]

x: sec^{-1} illetve $1 \cdot \text{mól}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

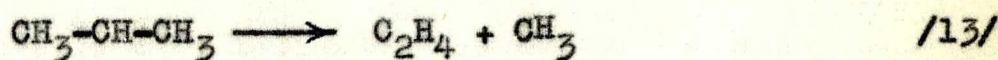
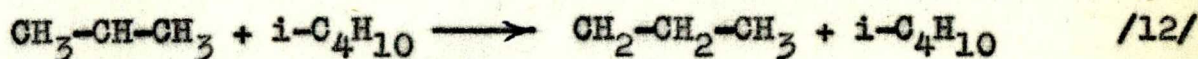
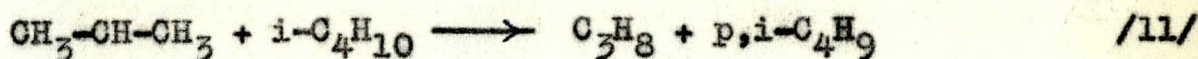
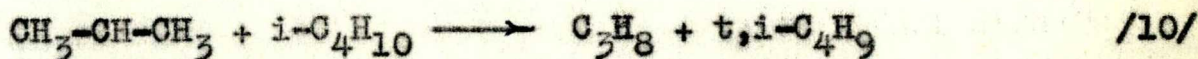
A fenti sebességi egyenletek alapján az egyes lépések aktiválási energiáinak figyelembevételével az első rendű tagra 81-83 kcal/mól, a $3/2$ rendűre 46-52 kcal/mól aktiválási energia érték adódik. Tekintve, hogy a reakció tényleges rendje a kettő közötti, a bomlás paramétereivel változó

érték, a kísérletileg meghatározott 65,4 kcal/mól elfogadhatónak látszik. Nem világos, hogy töltött reakcióedényben, ahol a bomlás rendje megnő, miért marad az aktiválási energia értéke változatlan.

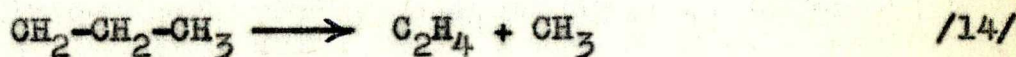
A táblázat adatai alapján az i-bután bomlásának kezdeti sebessége 0,33 torr/sec. Konar, Purnell és Quinn mérései alapján 0,11 torr/sec adódik, ha eredményüket 824°K-ról 793°K-ra átszámítjuk. Saját méréseink alapján 0,07 torr/sec értéket kaptunk. E három érték egyezése kielégítőnek mondható, ha figyelembe vesszük, hogy méréseink során a kísérleti metodika jellegéből kifolyólag kb. 1-5%-os konverzió körüli nyomásértékek alapján számoltuk a kezdeti sebességeket. A nitrogénmonoxid hatásának jellemzésére szolgáló inhibíciós görbe (33. ábra) alapján nyilvánvaló, hogy néhány tízed torr nyomású inhibitor igen nagy sebességcsökkentő hatást mutat, s ez a hatékonyság az inhibitor nyomásának növelésével lényegesen csökken; így az általunk tanulmányozott reakció sebessége már jelentősen lecsökkent a képződött termékek inhíbeáló hatására.

Az 1-9. egyenletek csak a reakció néhány lényeges vonását értelmezik. A kísérleti eredmények és az irodalomban megtalálható adatok szükségessé teszik további reakciólépések felvételét.

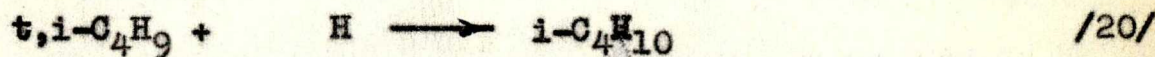
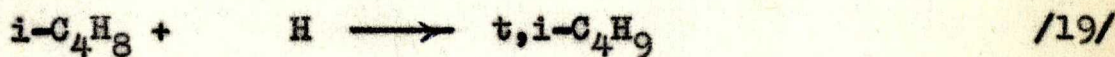
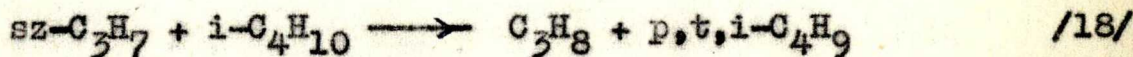
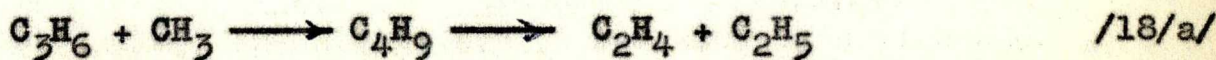
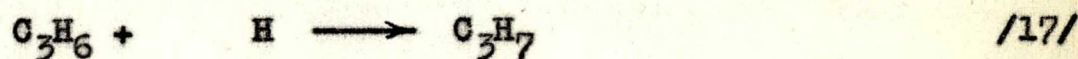
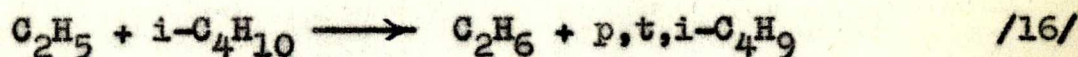
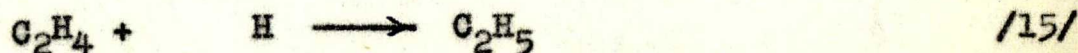
A primer disszociációs folyamatban keletkező szekunder propilgyökök Konar, Marshall és Purnell szerint 8. mellett még az alábbi folyamatokban is részt vesznek



A 12. lépésben keletkező n-propilgyök szétesik



Ezen reakciók jól értelmezik a fenti szerzők kísérleteiben a reakció kezdeti szakaszában a propán és etilén jelenlétét. 30. és 28. ábrákból látható, hogy a propilén és etilén a kísérleti feltételek között részben propánná illetve etánná alakul. Ugyanakkor a reakcióban képződő olefinek etilén, propilén, i-butén sorrendben erősödő inhibíciót mutatnak. Ezen kísérleti eredmények jól értelmezhetők a

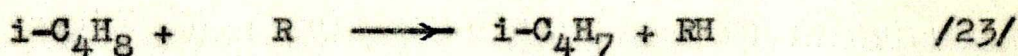
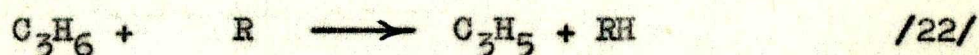
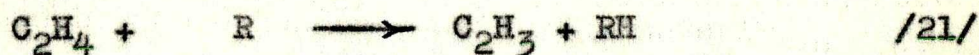


- reakciókkal.

A 16., 18. lépések lejátszódásának valószínűségét nagy mértékben növeli a képződött alkilgyökök jelentős stabilitása vizsgálataink viszonylag alacsony hőmérsékletén. A 20. reak-

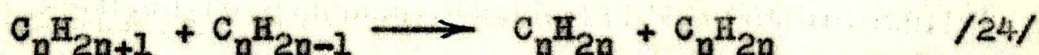
ció rekombinációs lépés, értelmezi az i-butén jelenlétében bekövetkező erős inhibíciót, ami a reakcióláncok le rövidülésének következménye.

A hidrogénatomok 15., 17., 19. reakciói mellett az olefinek egy-egy hidrogénjét is elvonhatják a láncvívők

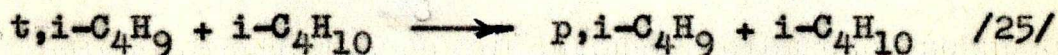


ahol $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$.

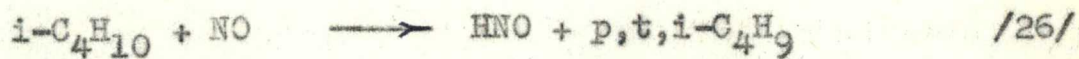
A képződött kis reaktivitású gyökök további reakcióba léphetnek az i-butánnal, vagy rekombinálódhatnak a 15., 17. és 19. reakciókban képződő alkilgyökökkel



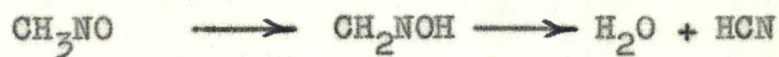
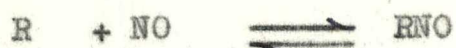
A 15-24. reakciók alapján az inhibíciós folyamatokban a hidrogénatomoknak nagyobb jelentősége van, mint a metilgyököknek, összhangban a nitrogénmonoxid hatásának vizsgálatánál tett azon megállapítással, hogy a nitrogénmonoxid koncentrációjának növelése a hidrogén termelésének csökkenését vonja maga után. A hidrogén/metán arány csökkenésének értelmezésére a fenti reakciók mellett fel lehet még tételni a tercier i-butilgyökök izomerizációját



A nitrogénmonoxid hatására a mechanizmus módosul. A nitrogénmonoxid feltehetően részt vesz az iniciálási folyamatban



A láncvivókkal reagálva csökkenti a reakció sebességét



Ö s s z e f o g l a l á s

Az i-bután termikus bomlását vizsgáltuk 30-300 torr nyomás és 520-590°C hőmérséklet intervallumban. Megállapítottuk, hogy a bomlást egységes renddel nem lehet leírni. / Alacsony konverziók esetén, töltött reakcióedényben jó közelítéssel $3/2$ rendű a folyamat. / Meghatároztuk a reakció sebességét különböző hőmérsékleteken, valamint az i-bután bomlásának és termékei képződésének aktiválási energiáját.

Gázkromatográfiás módszerrel analizáltuk a különböző hőmérsékleteken és nyomásokon végrehajtott reakciók különböző időpontokban vett termékeit. Megállapítottuk, hogy a primer termékek között szereplő olefinek / etilén, propilén és i-butilén / a vizsgált hőmérséklet tartományban szekunder reakcióba lépnek, ezért koncentrációjuk időben maximum-görbe szerint változik, a primer bomlási folyamatra pedig inhibíciós hatást fejtenek ki. Ugyancsak inhibíciós hatást fejt ki a nitrogénmonoxid, hatására a reakció termékeinek megoszlása módosul.

Kísérleti eredményeinkkel és az irodalmi adatokkal összhangban álló mechanizmust vettünk fel az i-bután bomlási folyamatának értelmezésére.

E helyen is hálás köszönetemet fejezem ki Dr. Márta Ferenc tanszékvezető egyetemi tanárnak, aki e téma kidolgozását számomra lehetővé tette, és munkámat végig figyelemmel kísérte.

Köszönetemet fejezem ki továbbá dr. Seres László adjunktusnak, mind a kísérleti munka során, mind az értékelésben nyújtott önzetlen segítségéért, - valamint Takács Lászlóné vegyésztechnikusnak, a kísérletek végrehajtásában és az ábrák rajzolásában végzett megbízható, pontos munkájáért.

Irodalomjegyzék

- [1.] D.HURD, L.U.SPENCE: J.Am.Chem.Soc. 51, 3353 /1929/
[2.] F.O.RICE: J.Am.Chem.Soc. II., 1959 / 1931/
[3.] G.EGLOFF, L.THOMAS: Ind.Eng.Chem. 28, 1283 /1936/
[4.] A.KOSSIAKOFF, F.O.RICE: J.Am.Chem.Soc. 65, 590 /1943/
[5.] D.R.BLAKMORE, C.HINSHELWOOD:
Proc.Roy.Soc. / London / A 268 /1962/
[6.] H.J.HEPP, F.E.FREY: Ind.Eng.Chem. 45, 410 /1953/
[7.] A.J.DINCESZ, A.V.FROSZT: Zs.Obcs. Himii 3, 747 /1933/
[8.] A.D.SZTYEPUHOVICS: Dokl.Akad.Nauk S.S.S.R. 89,
889 /1953/
[9.] A.D.SZTYEPUHOVICS: Dokl.Akad.Nauk S;S;S.R. 90
213 /1953/
[10.] A.D.SZTYEPUHOVICS, L.V.GYEREVENSZKIJ:
Zsurn.Fiz.Him. 34, 2315 /1960/
[11.] J.JACH, F.J.STUBBS, C.HINSHELWOOD:
Proc.Roy.Soc. A 224, 283 /1954/
[12.] A.D.SZTYEPUHOVICS, R.V.KOSZÜREVA, V.I.PETROSZJAN:
Zsurn.Fiz.Him. 35, 600 /1961/
[13.] ILLÉS VENDEL: MÁFKI, Veszprém, Kandidátusi
értekezés - tervezet
[14.] R.S.KONAR, J.H.PURNELL, C.P.QUINN:
J.Chem.Soc. /A/ 1543 /1967/
[15.] R.S.KONAR, R.M.MARSHALL, J.H.PURNELL:
Trans.Far.Soc. 64, 405 /1968/

- [16.] A.D.SZTYEPUHOVICS: Kinetika i mechanizm termicesz-
kava krekinga alkanov - Izd. Szara-
tovszkava Univerziteta /1965/
- [17.] L.W.WINKLER: Ber.dtsch.chem.Ges. 34, 1408 /1901/
- [18.] V.A.POLTORAK, L.J.A.LEJTES, V.V.VOJEVODSZKIJ:
Zsurn.Fiz.Him. 33, 2259 /1959/
- [19.] A.J.DINCESZ, A.V.FROSZT: Dokl.Akad.Nauk S.S.S.R.
3, 7,510 /1934/
- [20.] A.J.DINCESZ, A.D.SZTYEPUHOVICS, A.V.FROSZT:
Bjul.Gosz.NIHIVD No.6, 4 /1934/
- [21.] F.MÁRTA, G.ÁCS, Z.G.SZABÓ:
Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 50, 263 /1966/
- [22.] K.J.LAIDLER, VOJCIEHOVSKI:
Proc.Roy.Soc. A 260, 91 /1961/
- [23.] R.PEASE, E.DURGAN: J.Am.Chem.Soc. 50, 2715 /1928/
- [24.] R.PEASE, E.DURGAN: J.Am.Chem.Soc. 52, 1262 /1930/
- [25.] R.E.PAUL, L.MAREK: Ind.Eng.Chem. 26, 454 /1934/
- [26.] E.STEACIE, I.PUDDINGTON:
Can.Journ.Research B 16, 176 /1938/
- [27.] C.T.BROOKS: Trans.Far.Soc. 62, 935 /1966/
- [28.] L.KÜCHLER, H.THEILE: Z.Phys.Chem. 42, 359 /1939/
- [29.] R.R.BALDWIN, R.W.WALKER:
Trans.Far.Soc. 69, 1236 /1964/
- [30.] K.YANG: J.Am.Chem.Soc. 84, 719 /1962/
- [31.] A.F.TROTMAN-DICKENSON:
Gas kinetics, Butterworths /London/

[32.] R.N.BIRREL, A.F.TROTMAN-DICKENSON:

J.Chem.Soc. A 218, 4218 /1960/

[33.] J.A.KERR, A.F.TROTMAN-DICKENSON:

Progress in reaction kinetics

III. 107 Pergamon /1965/

[34.] E.L.METCALFE, A.F.TROTMAN-DICKENSON:

J.Chem.Soc. /1960/ 5072

