

AZ AZO-ETÁN ÉS A PROPIONALDEHID
AZO-ETÁNNAL INICIÁLT TERMİKUS BOMLÁSA

Doktori értekezés

Írta:

Horváth István

Készült

a József Attila Tudományegyetem Szervetlen és
Analitikai Kémiai Tanszékén

Szeged

1980



TARTALOMJEGYZÉK

I. BEVEZETÉS	1.
II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	4.
2.1. Az azo-etán termikus bomlására vonat- kozó irodalom	4.
2.2. A propionaldehid termikus bomlására vonatkozó irodalom	6.
2.3. A kinetikai differenciálegyenlet- rendszer numerikus megoldási módszerei- re vonatkozó irodalom	9.
III. AZ AZO-ETÁN TERMIKUS BOMLÁSA	12.
3.1. Kísérleti eredmények	12.
3.2. A lánc hosszúság és k_1 meghatározása	19.
3.3. A mechanizmus és a hidrogénelvonási lépések sebességi állandóinak megha- tározása	24.
3.4. Számítógépi szimuláció	29.
IV. A PROPIONALDEHID AZO-ETÁNNAL INICIÁLT BOMLÁSA	35.
4.1. Kísérleti eredmények	35.
4.2. A mechanizmus és a hidrogénelvonási lépések sebességi állandóinak megha- tározása	38.
4.3. Számítógépi szimuláció	47.
V. ÖSSZEFOGLALÁS	50.
VI. IRODALOM	53.

I. BEVEZETÉS

Az összetett kémiai átalakulások mechanizmusának felderítésében az egyszerű (vagy elemi) reakciók rendszerének és azok sebességi állandóinak meghatározására törekszünk. A rájuk való következtetés egyik útja a folyamat sebességi egyenleteihez kapcsolódik, ezek a folyamatban résztvevő anyagok koncentrációinak változását fogalmazzák meg, differenciális formában.

Egy-egy anyag koncentrációjának idő szerinti deriváltját (változási sebességét) úgy adhatjuk meg, hogy összegezzük azokat a (pozitív vagy negatív) koncentráció-változási sebességeket, amelyekkel az adott anyagokat az elemi reakciók változtatják. Az utóbbiak pedig a bennük résztvevő anyagok koncentrációinak a sebességi állandóival és a megfelelő sztöchiometriai együtthatóval alkotott szorzatával adhatók meg. Ezen kapcsolatoknak a folyamatban résztvevő valamennyi anyagra való felírása egy elsőrendű közönséges differenciálegyenlet-rendszert eredményez, amit a mechanizmus teljes kinetikai differenciálegyenlet-rendszerének és a kémiai folyamat determinisztikus matematikai modelljének nevezhetünk.

A kinetikai differenciálegyenlet-rendszer általában nem lineáris, így explicit megoldása csak speciális esetekben van. Ezért megoldásában többnyire numerikus módszerekre vagyunk utalva.

Egy mérési eredmények és irodalmi előzmények alapján felállított lehetséges mechanizmus valószínűsítésére ezt a matematikai modellt igyekszünk a tapasztalattal fedésbe hozni. A fedésnek a kritériuma az, hogy a sebességi egyenletrendszernek a sebességi állandók megfelelően alátámasztott értékei mellett megoldása a tapasztalati kinetikai görbéket megfelelő pontossággal a fő és másodlagos termékekre is előállítsa. A modellezési eljárásnak azonban több nehézsége van.

- 1/ A differenciálegyenlet-rendszerben szereplő sebességi állandók és a megoldásfüggvények értékei 5-10 nagyságrendnyi tartományban is változnak. A megoldás stabilitásához olyan kicsiny lépéstávolságra lehet szükség, amely irreális számolási időhöz vezet. Az instabilitás hosszú láncú reakciók esetében ugyan csökkenthető a kvázistacionaritási elv felhasználásával, ezzel azonban több elemi lépés sebességi állandója, kiesik vagy másokkal összevonva kap szerepet.
- 2/ Legtöbb reakciómodellnél a sebességi állandók értékeire nincsenek garantáltan elfogadható értékek. Ennek az az oka, hogy vagy nincsenek korábbi irodalmi tapasztalatok az adott kémiai reakcióra, vagy a korábbi vizsgálatokat kisebb igényességgel végezték.
- 3/ A mérési metodika általában csak a nagyobb mennyiségben szereplő anyagok koncentrációjának mérését teszi lehetővé, így a determinisztikus modellnek a valósággal való összevetése csak részleges lehet.

Az első nehézség alkalmas numerikus integrálási módszer és elég gyors számológép felhasználásával áthidalható, a második és harmadik a vizsgálat és kísérleteink megfelelő tervezésével és elvégzésével hárítható el. A kellően informatív mérések és az isodalmi tapasztalatok, analógiák, tendenciák alapján lehetőség van a kulcsfontosságú reakciók sebességi állandóinak meghatározására, a többiekre vonatkozóan becslések végzésére. Ezzel a modell jószágának ellenőrzése megkezdhető, illetve a mért és számított koncentráció-értékek közötti eltérés minimalizálásával folytatható a feltételezett mechanizmus valószínűsítéséig. (Természetes, hogy a paraméterbecsléssel és optimalizálással kapott értékeket kellő kritikával kell fogadnunk, mert azok a modellre vonatkoznak, az pedig nem meríti ki a valóságot.)

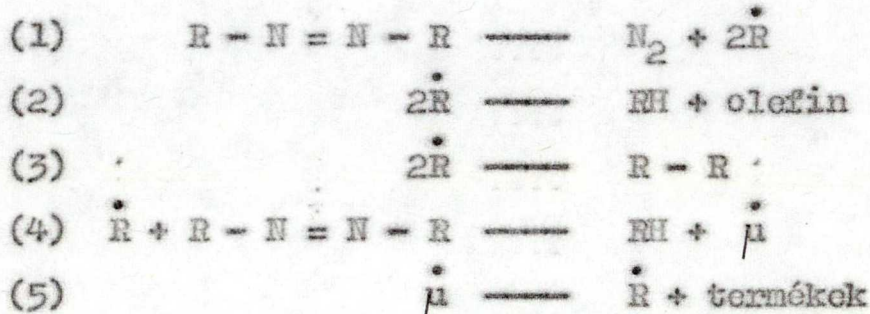
Dolgozatomban két átalakulásnak, az azo-etán termikus bomlásának, valamint a propionaldehid azo-etánnal iniciált, termikus bomlásának mechanizmusával foglalkozom. Ezekre az után került sor, hogy a propionaldehid termikus bomlásának mechanizmusát ACS [1] kísérletileg már igazolta. A részletek pontosabb tisztázásához volt szükség a bomlás iniciálására, ez vezetett az említett kétirányú folytatáshoz.

A numerikus integrálásban a GEAR [2] által kidolgozott algoritmust adaptáltam, a számolásokat CDC 3300 típusú számológépen végeztem.

II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Az azo-etán termikus bomlására vonatkozó irodalom

A gyökforrásként ismert azo-etán termikus bomlására felvett



sémának a további láncvégződési reakciókkal való kiegészítése RICE - HERZFELD [3] mechanizmusnak tekinthető. Azok a közlemények, amelyek az azo-etán termikus bomlásával foglalkoznak, ennek a mechanizmusnak bonyolultságára mutatnak, ugyanis a folyamat (4) lépése nem egységes, abban két μ -gyök is keletkezik, amelyeknek reakciói különbözőképpen bonyolítják a viszonyokat. A folyamat még csak kicsiny konverzióig sem írható le a Rice-Herzfeld sémából levezethető kinetikával. A szóbanforgó tapasztalatok közül a fontosabbak a következők:

CERFONTAIN és KUTSCHKE [4] 300-443 K hőmérséklet- és 10-130 Torr nyomástartományban (1 Torr = 133,322 Pa) az azo-etán fotolitikus bom-



lását a fő termékek (N_2 , C_2H_6 , C_4H_{10} , C_2H_4) koncentrációjának mérésével követte, ezeken kívül etil-butil-diimid, diazo-etén és tetra-etil-hidrazin jelenlétét is kimutatta. A szerzők szerint jelentősebb láncreakció csak 391 K felett van, ezzel kapcsolatban meghatározták a (4) reakció sebességi állandóját.

Gázkromatográfiás termékanalizissal követte az azo-etén termikus bomlását SANDHU [5] az 518-581 K hőmérséklet- és 15-110 Torr nyomástartományban. A fő terméknek tekintett N_2 , C_2H_6 és C_4H_{10} mellett metánt, propánt és propilént és nyomokban di- és tri-etil-amint is talált. Megállapította, hogy azo-etén fogyásának sebessége mindig nagyobb, mint a nitrogén képződési sebessége. Az iniciálási lépés sebességét az utóbbival azonosítva meghatározta annak sebességi állandóját. A kísérleti adatok alapján egy 22 lépéses szabad gyökös mechanizmust javasolt.

STRAUSZ, BERKLEY és GUNNING [6] fotolitikus és pirolitikus (513-573 K) kísérletekben mindkét rendszerben számottevő mennyiségben etanal-di-etil-hidrazont és etil-2-butil-diimidet is talált. A szerzők ezeknek a bomlását is megfigyelték, a fotolitikus reakcióban tetra-etil-hidrazint is kimutattak. A SANDHU [5] által javasolt mechanizmus kiegészítése mellett fontos következtetésük, hogy az azo-eténből hidrogén-elvonással keletkező μ -gyökök szétesése kevésbé valószínű.

MARTIN és MACCOLL [7] több azo-alkán termikus bomlását vizsgálta, közöttük az azo-eténét is (553 - 673 K, 3 - 13 Torr). A szerzők csoportosítási módszerrel számolva becslést adtak az ini-

ciálási lépés aktiválási energiájára. A folyamat lánckomponensét elhanyagolhatónak tekintették.

Az elmondottakból az látható, hogy az azo-etán termikus bomlása meglehetősen összetett folyamat, amelynek mechanizmusára nézve az irodalomban ellentétes vélemények találhatók. A tapasztalatok és saját méréseink eredményei alapján megkíséreltünk egy olyan mechanizmust adni, amely elég nagy konverziótartományban jól írja le az azo-etán termikus bomlási folyamatát, amit az említett dolgozatok egyike sem kísérelt meg.

2.2. A propionaldehid termikus bomlására vonatkozó irodalom

A propionaldehid termikus bomlását HINSHELWOOD és munkatársai [8], [9] először monomolekulásnak és molekuláris úton lezajlónak ítélték, csak később [10], [11], a nitrogén-monoxidnak és a propilénnek a bomlásra gyakorolt inhibíciós hatása alapján vették fel a lánccmechanizmus szerepét is. Ezt a metilgyök kimutatásával először SWORSKI és BURTON [12] igazolta.

BOYER és NICLAUSE [13] a bomlás bruttó rendjét a 700-759 K hőmérséklet tartományban $3/2$ -nek találta. Tapasztalataik értelmezésére lánccmechanizmust vettek fel, amelyben az etil- és a propionilgyök a láncevívő. Ezt erősítik meg VOLMAN és BRINTON [14] vizsgálatai is a 395 és 429 K között metilgyökökkel indukált bomlásban is. Javasolt mechanizmusuk alapján meghatározták a metilgyök + al-

dehid és az etilgyök + aldehid reakciók sebességi állandóit is. Az utóbbit propionaldehidnek a 323-778 K tartományban folytatott fotolízise alapján KERR és TROTMAN-DICKENSON [15] is meghatározta. A szerzők a javasolt mechanizmusban kísérleti bizonyíték nélkül feltételezik az etilénnek alkilgyökkel való reakciójának lehetőségét is.

MÁRTA [16] a 788 és 838 K közötti hőmérséklettartományban szintén $3/2$ -nek találta a bomlás bruttó rendjét. Meghatározta, az iniciálási lépés sebességi állandóját és a lánchosszúságot is. Ezt 10^4 -nek találta. Először HO [17], majd LAIDLER és EUSUF [18] mutatott rá, hogy a propionaldehid bomlásának bruttó rendje 1,25 és 1,30 között van (az utóbbi szerzők a 793-833 K hőmérséklet- és 20-360 Torr nyomástartományban gázkromatográfiásan megállapított kinetika alapján). Megállapították, hogy az etilgyök μ -karakterrel is rendelkezik, széteséséből vezették le a termékek között elég nagy mennyiségben megjelenő etilént és hidrogént.

MÁRTA, ÁCS és SZABÓ [19] vizsgálatai (a 810 - 853 K hőmérséklet- és 50 - 250 Torr nyomástartományban) lényegében alátámasztották az egyszerű Rice-Herzfeld séma szerinti bomlási mechanizmust. A bruttó rendre 1,14 és 1,33 közötti értékeket kaptak a hőmérséklettől és a propionaldehid kezdeti koncentrációjától függően. Ezt egy $3/2$ és $1/2$ rendű folyamat szuperpozíciójával magyarázták.

KERR és LLOYD [20] a propionaldehid azotén fotolízisével iniciált bomlását tanulmányozta alacsony (303 és 353 K közötti) hőmérsékleten. Ki-

sérleteik alapján meghatározták a propionilgyök szétesésének sebességi állandóját.

ÁCS, TÓTH és HUHN [21] - [24] foglalkozott a bomlási mechanizmus finom szerkezetével. A 696-823 K hőmérséklet- és 50-200 Torr nyomástartományban részletes gázkromatográfiás termékanalizissal szén-monoxidra, eténra, etilénre és hidrogénre, másodlagos termékek közül pedig metánra, butánra, propánra és propilénre vették fel a folyamat kinetikai görbéit. Ezen eredmények és a ^{14}C -jelzett etilén jelenlétében végzett kísérletek részleteiben feltárták a másodlagos termékek keletkezésének útjait és tisztázták a bomlás során keletkező etilén hatását. Ebben a mechanizmusban szerepet játszanak a láncvivőknek (az etilgyök, a metilgyök és a hidrogénatom) a formil-csoporton kívüli hidrogénelvonási reakció is. Ezeknek az eredményeknek az összefoglalása található meg ÁCS [1] kandidátusi értekezésében.

A propionaldehid termikus bomlására vonatkozó irodalmi adatok hézagossága miatt célszerű megemlíteni még FÖRGETEG, BÉRCES, MÁRTA és DÓBÉ [25] munkáját, akik az n-propilgyök n-butíraldehidről való hidrogénelvonási reakcióit tanulmányozták fotolizissel. Ebben a különböző típusú hidrogénelvonási reakciók sebességi koefficiensének kísérleti meghatározása mellett azoknak termokémiai és molekulaszerkezeti adatok alapján való származtatása is szerepet kap.

2.3. A kinetikai differenciálegyenlet-rendszer numerikus megoldási módszereire vonatkozó irodalom

A számítási eljárás kiválasztásához a propionaldehid bomlás sebességi egyenletrendszerének integrálását használtuk fel. A HUHN és munkatársai [22] által javasolt mechanizmus differenciálegyenlet-rendszerének megoldását először a RALSTON [26] ajánlotta Runge-Kutta és prediktor-korrektor típusú algoritmusokkal kíséreltük meg. Az automatikus lépéshosszúság-szabályozás a lépéstávolságot a nagyon mérsékelt (mindössze a gyökkoncentrációk pozitívitásával megfogalmazott) korlátozás ellenére is 10^{-35} -re csökkentette, ami az integrálást kilátástalanná tette. Nem vezetett célra az elég nagy lánc hosszúság alapján bevezetett redukált egyenlet-rendszerrel való számolás sem. A letörési lépések nagy száma miatt a gyökkoncentrációk arányaira még így is bonyolult kifejezéseket kaptunk, úgyhogy a számolás lassú maradt. Még a nagyon egyszerű Rice-Horvath mechanizmus alapján is a kilátástalan 10^{-20} indulási lépéstávolság adódott.

Nem vált be a POPE [27] által javasolt módszer sem, melynek lényege az egyenletrendszernek linearizálása (sorbafejtése magasabbrendű tagjainak elhagyásával), ez is csak 10^{-25} körüli lépéstávolság esetén nyújtott stabil megoldást. Hasonló tapasztalatot szereztünk a sokat ígérő Runge-Kutta típusú MIERSON [28] módszerrel is (ez is 10^{-25} lépéshosszúság körül bizonyult stabilisnak).

Olyan algoritmust, amely a teljes kine-

tikai egyenletrendszer megoldására alkalmas, GEAR [2] dolgozott ki. Ez egy implicit prediktor-korrektor eljárás, amely a stabilitásban fontos szerepet játszó Jacobi-mátrix aktuális értékével szabályozza be az integrálási lépéshosszúságot és annak gyors növelését teszi lehetővé. Ezzel az algoritmussal sikeresen integráltuk a praxisunkban előforduló egyenletrendszereket.

Az eljárás q -ad rendű prediktorként felhasználja a komponensek hatványsorának első $q + 1$ tagját. Tekintsük az

$$A(I, K) = \binom{k}{i} \quad q > k \geq i \geq 0$$

háromszögmátrixot és az

$$Y(I, K) = \frac{h^i y_k^{(i)}(t)}{i!} \quad \begin{matrix} k = 1, 2, \dots, n \\ i = 0, 1, \dots, q \end{matrix}$$

mátrixot, ahol h az integrálás lépéstávolsága. Az Y mátrix k -adik oszlopában helyezkednek el az y_k függvény t időponthoz tartozó hatványsorának tagjai. Az Y mátrix $t + h$ időponthoz tartozó elemeit az AY szorzat adja meg h^q pontossággal. Az A mátrix új értékének első sora a komponensek, második sora pedig a deriváltak kiindulási értékét adja.

A q -ad rendű korrektor előállításához

$$g(y_n) = y_n - h \beta_0 f(y_n, t_n) - \sum_{j=1}^q \alpha_j y_{n-j} = 0$$

formulából indulhatunk ki. Ez egy nemlineáris egyenletrendszer y_n -re, ahol y_{n-1} , y_{n-2} , ..., y_{n-q} ismert függvényértékek, y_n kezdőértéke ismert, h az aktuális integrálási lépéshossz, $\beta_0 > 0$. Newton-módszerrel egy iterációs eljárás adható meg, y_n tetszőlegesen pontos meghatározására:

$$y_{n(m+1)} = y_{n(m)} - P_{n(m)}^{-1} g(y_{n(m)}), \text{ ahol}$$

$P_n = I - h \beta_0 J_n$, és I az egységmátrixot jelöli. Az algoritmus lépésenkénti hibabecslést is ad, ami a lépéshossz automatikus változtatását teszi lehetővé.

Az algoritmus kinetikai alkalmazására példaként szolgálhat ZALOTAI [29] munkája, aki azal a propán termikus bomlásának szimulációját végezte el. Rendkívül értékes próbálkozást mutat be CARTER, LLOYD, SPRUNG és PITTS [30] munkája, amely a levegőbe szennyezésként kerülő propilénnek és butánnak nitrogén-oxidok jelenlétében lezajló fotokémiai oxidációját elemzi egy 130 lépéses mechanizmus differenciálegyenleteinek megoldásával.



III. AZ AZO-ETÁN TERMIKUS BOMLÁSA

3.1. Kísérleti eredmények

Méréseinket az 530 és 598 K hőmérséklet- és 10-100 Torr nyomástartományban konvencionális sztatikus nagyvákuum rendszerben végeztük. A reakciókat gázkromatográfiás termékanalizissal követtük. Azonosítottuk és mértük a nitrogént, etánt, butánt, etil-2-butil-diimidet, etilént, metánt, propánt és propilént nagyobb átalakulásoknál meghatároztuk a buténeket és egyes C_5 szénhidrogéneket is. A kezdeti sebességeket minden hőmérsékleten és kezdeti nyomáson igyekeztünk meghatározni, de legtöbbször 25-50 %-os, esetleg még nagyobb konverzióig követtük a bomlást.

A termékeloszlás szemléltetése céljából az I. és II. táblázatban bemutatjuk a termékek azo-etán fogyasztására vonatkoztatott százalékos mennyiségét. A reakció legnagyobb százalékban megjelenő termékei a nitrogén, etán, bután és az etil-2-butil-diimid. (A buténekre és a pentánra bemutatott értékek szigorúan véve nem a reakció kezdeti szakaszára érvényesek.) Az I. és II. táblázat tanúsága szerint (összhangban SANDHU [5], valamint MARTIN és MACCOLL [7] méréseivel) a főtermékek közül a nitrogén és a bután százalékos aránya növekszik, az etáné pedig csökken a hőmérséklet emelkedésével. A felsorolt, valamint az irodalmi hivatkozásokban említett termékeken kívül a gázkromatográfiás kimutathatóság határán levő nem azonosított egyéb anyag is

I. táblázat

A termékek százalékos mennyisége az
elreagált azo-etánra vonatkoztatva

$$P_0 = 50 \text{ Torr AE}$$

termékek	538 K	553 K	573 K	598 K
	%			
N_2	50,4	50,0	52,5	65,1
C_2H_6	55,0	42,5	54,7	51,5
C_2H_4	2,3	2,8	3,5	6,6
C_4H_{10}	9,3	14,1	22,5	40,6
CH_4	2,9	1,8	1,8	2,5
C_3H_8	0,3	0,4	0,8	1,0
C_3H_6	-	0,3	0,6	1,0
1- C_4H_8	0,02	0,03	0,05	0,09
trans-2- C_4H_8	0,14	0,06	0,10	0,12
cis-2- C_4H_8	0,07	0,08	0,07	0,10
n- C_5H_{12}	0,19	0,03	0,32	0,09

Az azo-etán jelölésére az AE jelet vezettük be.

II. táblázat

A termékek százalékos mennyisége az
elreagált azo-eténra vonatkoztatva

$$P_0 = 100 \text{ Torr AE}$$

termékek	530 K	555 K	565 K	573 K	576 K
	%				
N_2	60,2	61,6	63,1	68,2	71,4
C_2H_6	75,8	61,6	57,5	57,2	47,9
C_2H_4	3,7	3,4	3,2	3,7	-
C_4H_{10}	3,2	9,6	14,3	18,2	20,1
$C_2H_5N_2C_4H_9$	23,5	26,8	22,1	-	23,1
CH_4	4,0	3,4	2,6	3,1	-
C_3H_8	0,4	0,6	0,7	0,8	-
C_3H_6	0,3	0,6	0,4	0,6	-

megjelenik, mint ahogy erre az előző szerzők is utalnak. A termékspektrum és az előbbi tendenciák a bomlás gyökös komponensének mérhető hozzájárulását mutatják

A szén-, hidrogén- és nitrogén-mérleget mutatja be a III. táblázat három hőmérsékleten, 100 Torr kezdeti nyomásnál.

III. táblázat

Anyagmérleg

$$P_0 = 100 \text{ Torr AE}$$

T/K	H:C	C:N	C	H	N
			%		
530	2,67	1,90	79,6	85,1	83,6
555	2,60	1,90	84,2	87,8	88,5
565	2,61	1,86	79,4	82,9	85,2

A H:C és C:N arány elméleti értéke 2,5 és 2,0. Az általunk talált arány ezektől kissé eltér, mint ahogy hiány mutatkozik a C, H és N elszámolásban is.

Ha ezt az anyagnérleget STRAUSZ és munkatársai [6] közlése alapján, amely szerint az etil-2-butil-diimid kb. 60 %-át kitevő etanal-dietyl-hidrazon, képződik, korrigáljuk, az kielégítőnek mutatkozik. Ezek a mérlegek jobbak mint a SANDHU, [5], továbbá MARTIN és MACCOLL [7] által közöltek.

A kezdeti sebességek $\log r_0 - \log P_{AE}$ ábrázolásából három hőmérsékletre hat-hét különböző kezdeti nyomásra kiszámoltuk a folyamatnak az egyes termékekhez tartozó rendjét. Ezeket a IV. táblázat tartalmazza.

IV. táblázat

A folyamat termékeinek reakciórendje

vegyület	530 K	555 K	565 K
AE	-	-	$1,02 \pm 0,08$
N ₂	$0,95 \pm 0,05$	$1,02 \pm 0,07$	$1,04 \pm 0,05$
C ₂ H ₆	$1,07 \pm 0,05$	$1,26 \pm 0,08$	$1,28 \pm 0,07$
DI	-	-	$1,57 \pm 0,10$
C ₄ H ₁₀	$0,56 \pm 0,10$	$0,64 \pm 0,10$	$0,74 \pm 0,10$
C ₂ H ₄	$0,75 \pm 0,10$	$0,96 \pm 0,12$	$0,94 \pm 0,08$
CH ₄	$1,07 \pm 0,15$	$1,08 \pm 0,10$	$1,18 \pm 0,08$

A táblázatban az etil-2-butil-diimid jelölésére a DI jelet vezettük be. A fenti adatokból látszik, hogy az azo-etán fogyasának és a nitrogén képződésének rendje közel van egyhez ellentétben SANDHU [5] $1,2 \pm 0,1$ (544,5K), illetve MARTIN és MACCOLL [7] $1,16 \pm 0,03$ (601 K), és $1,13 \pm 0,06$ (613 K) értékeivel. Ugyanigy több szerző [4], [6], [7] véleményével szemben az etilén:bután arányt 0,14-nél, az etilgyök diszproporcionálódási és rekombinációs sebességi állandójának hányadosánál, nagyobbnek találtuk. Ez arra mutat, hogy etilén az etilgyök diszproporcionálódási reakcióján kívül más úton is, legplanzilisebben az etilgyök által az azo-etán metilcsoportjainak valamelyikéről való hidrogénelvonás részén keletkezik. Eredményeinket az V. táblázat mutatja.

V. táblázat

Az etilén-bután arány változása a hőmérséklettel

T/K	$C_2H_4 : C_4H_{10}$	
	$P_0 = 50 \text{ Torr AE}$	$P_0 = 100 \text{ Torr AE}$
524	0,30	-
530	-	1,16
538	0,25	-
553	0,20	-
555	-	0,36
558	0,17	-
565	-	0,23
573	0,16	0,20
593	0,15	0,14
598	0,14	-

3.2. A láncösszúság és k_1 meghatározása

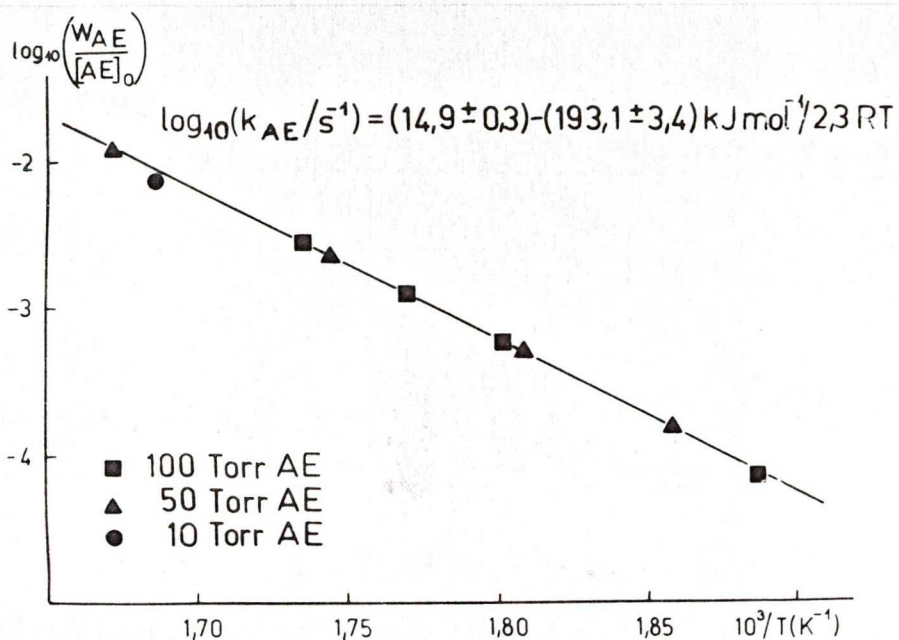
Az azo-etán fogyasának és a nitrogén képződésének hőmérséklet-függése alapján meghatároztuk a hozzájuk tartozó látszólagos aktiválási energiákat. Mivel a megfelelő bruttó-reakciórend közelítőleg 1, két látszólagosan elsőrendű sebességi állandót nyertünk, amelyeket Arrhenius-függésben az 1. és 2. ábrán ábrázoltunk. A bemutatott függésekből a

$$\log_{10} k_{AE} (s^{-1}) = (14,92 \pm 0,31) - (193,06 \pm 3,40) \frac{kJ \text{ mol}^{-1}}{2,3 \cdot RT}$$

$$\log_{10} k_{N_2} (s^{-1}) = (16,09 \pm 0,31) - (208,24 \pm 3,36) \frac{kJ \text{ mol}^{-1}}{2,3 \cdot RT}$$

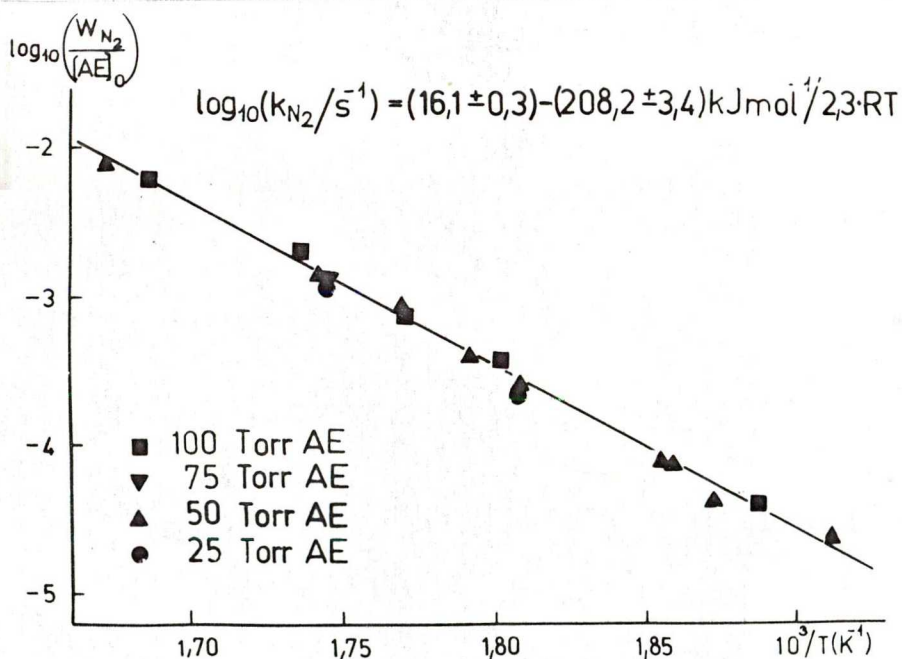
előállítások származtathatók. (A korrelációs együttható a k_{AE} esetén $R = 0,9989$, a k_{N_2} esetében pedig $R = 0,9974$.)

Az irodalomban több helyen található az a megállapítás, hogy az azo-alkánok bomlásában, k_{N_2} egyben az iniciálási lépés sebességi állandója. Noha ennek a közelítésnek kicsiny a hibája, a megállapítás mégis elvileg helytelen. Ezt mutatja iniciálási lépés sebességi állandójának az a meghatározása, amelyet az etilén azo-etámmal iniciált, oligomerizációjának tanulmányozása során sikerült alkalmaznunk. Az oligomerizációs folyamatban azt ta-



1. ábra

Az azo-etán fogyasztásból számított elsőrendű sebességi állandó hőmérsékletfüggése



2. ábra

A nitrogén képződéséből számított elsőrendű sebességi állandó hőmérsékletfüggése

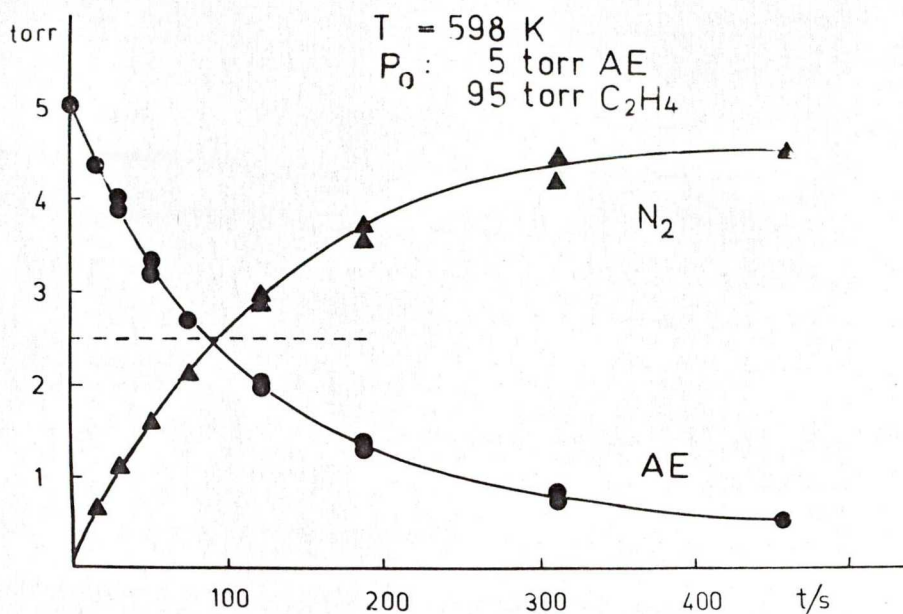
pasztaltuk, hogy elég nagy etilén-felesleg mellett (5 Torr azo-etán és 95 Torr etilén) az azo-etán fogyasztásának sebessége minden kísérletben ugyanakkora, mint a nitrogén képződési sebessége. Ezt a viselkedést 598 K hőmérsékleten a 3. ábra szemlélteti.

Ebből a tapasztalatból arra lehet következtetni, hogy ilyen körülmények között az etilgyök szinte kizárólag az etilénnel reagál el, úgyhogy egyedül az iniciálási lépésben fogy az azo-etán és képződik a nitrogén. A képződési és fogyasztási sebességek a 4. ábrán bemutatott Arrhenius-ábrázolásból a k_1 sebességi állandóra

$$\log_{10} k_1 (s^{-1}) = (15,80 \pm 0,13) - (205,05 \pm 1,48) \frac{kJ \text{ mol}^{-1}}{2,3 \cdot RT}$$

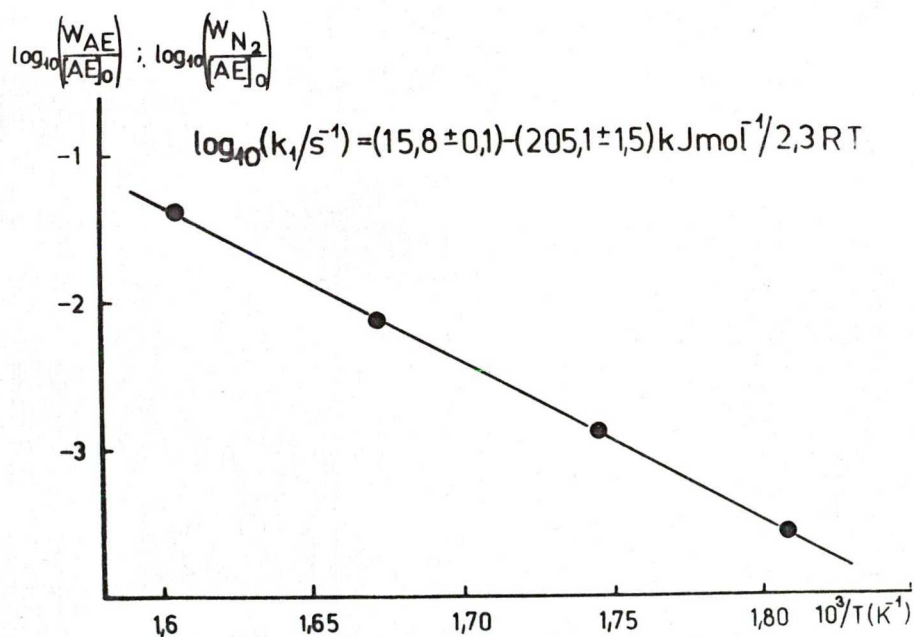
előállítás származtatható. (A lineáris illesztés jóségát jellemző korrelációs együttható $R = 0,9999$.)

Hasonló gondolatmenet alapján határoztuk meg k_1 értékét a propionaldehid azo-etánnal iniciált termikus bomlásának vizsgálata során is 10 Torr azo-etán + 90 Torr propionaldehid és 5 Torr azo-etán + 95 Torr propionaldehid összetételű rendszerben 538-598 K hőmérséklettartományban. Az iniciált bomlás esetében azt tapasztaltuk, hogy az azo-etán fogyasztásának sebessége a kísérlet hibahatárán belül megegyezik a nitrogén képződési sebességével. Ugyanakkor 593 K-en vizsgáltuk a 10 Torr azo-etán + 90 Torr hélium összetételű rendszert. Azt találtuk, hogy az azo-etán saját bomlásában az azo-etán



3. ábra

Az azo-etán és a nitrogén mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, $T = 598 \text{ K}$
 $P_0 = 5 \text{ Torr azo-etán} + 95 \text{ Torr etilén}$



4. ábra

A k_1 sebességi állandó hőmérsékletfüggése azo-etán + etilén rendszerben

fogyási sebessége nagyobb a nitrogén képződési sebességénél. Eredményeinket az 5. és 6. ábra mutatja be.

Az iniciált bomlásban az azo-etán bomlás saját láncát háttérbe szorítja az etilgyököknek a nagy feleslegben levő propionaldehiddel való reakciója. A nitrogén képződése alapján egy elsőrendű sebességi állandót határoztunk meg az

$$r_{AE} = r_{N_2} = k_1 [AE]$$

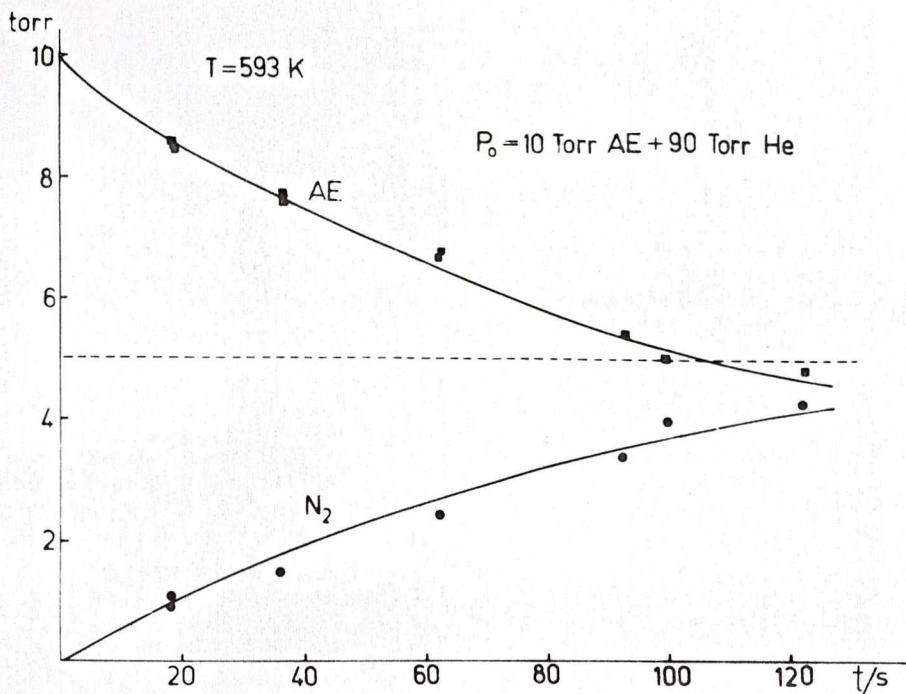
$$k_1 = \frac{r_{N_2}}{[AE]}$$

összefüggés segítségével. Ennek Arrhenius-ábrázolásából (7. ábra) a

$$\log_{10} k_1 (s^{-1}) = (15,87 \pm 0,20) - (205,96 \pm 2,17) \frac{kJ \text{ mol}^{-1}}{2,3 \cdot RT}$$

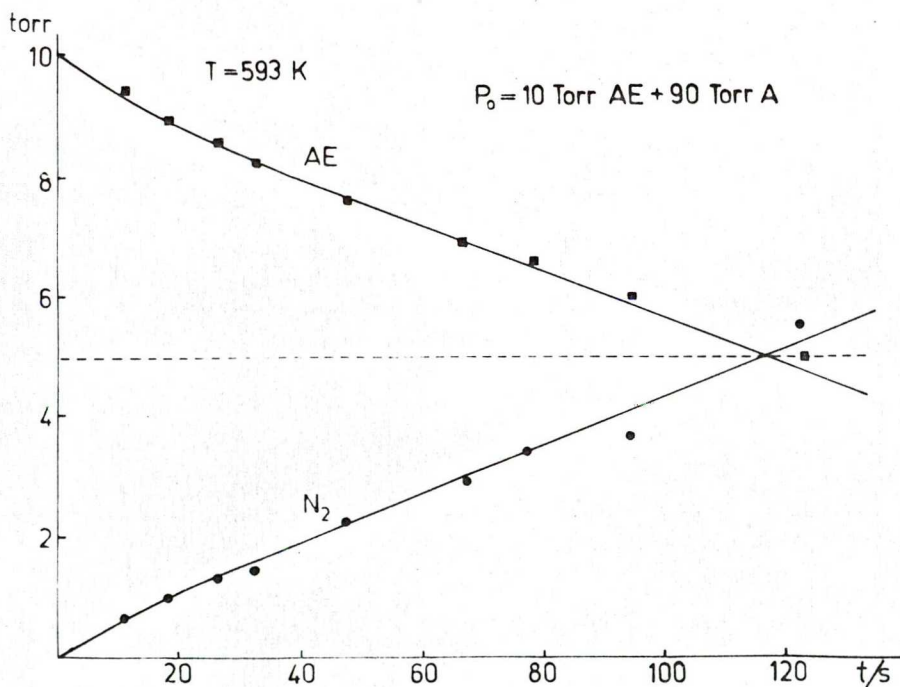
előállítást vezettük le (a korrelációs együttható $R = 0,9996$). A két különböző rendszerből származó Arrhenius paraméterek kitűnő egyezése meggyőzően bizonyítja, hogy az előbbi és jelen iniciált reakcióból kiszámított $k_{AE} = k_{N_2}$ sebességi állandók az azo-etán termikus bomlásának (1) láncindító lépéséhez rendelhetők.

Az a tapasztalat, amely szerint az azo-etán saját bomlása nagyobb sebességű, mint annak most kiválasztott (1) iniciálási lépése, indokoltá teszi annak megvizsgálását, hogy mekkora lehet a lánckomponens hozzájárulása a bomláshoz.



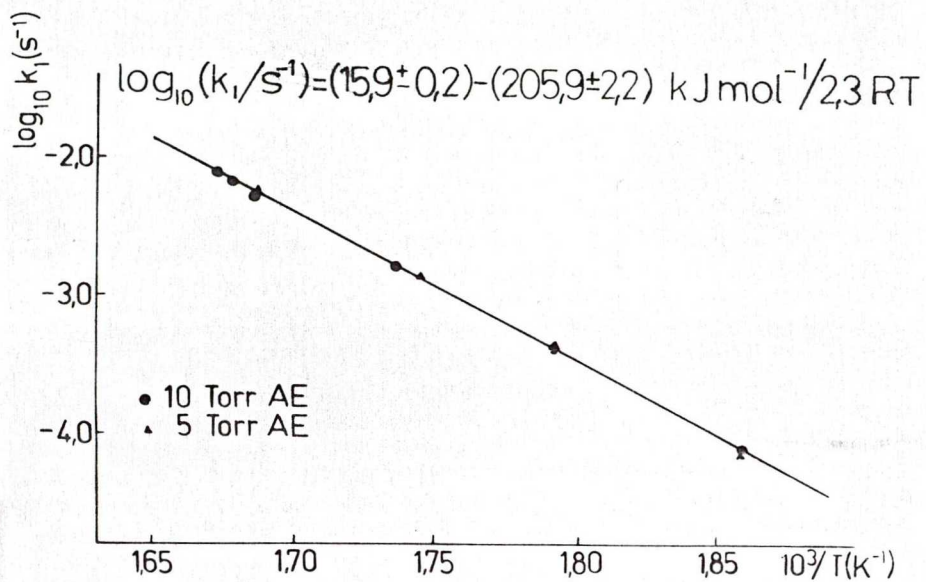
5. ábra

Az azo-etán és a nitrogén mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, T = 593 K
 $p_0 = 10 \text{ Torr azo-etán} + 90 \text{ Torr hélium}$



6. ábra

Az azo-etán és nitrogén mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, T = 593 K
 $p_0 = 10 \text{ Torr azo-etán} + 90 \text{ Torr propionaldehyd}$



7. ábra

A k_1 sebességi állandó hőmérsékletfüggése
 azo-~~etán~~ + propionaldehid rendszerben



Az erre vonatkozóan felvilágosítást adó lánchosszúságra az irodalomban csupán annyi található, hogy kicsiny. Adatainkból a lánchosszúságra becslés származtatható. Mivel az azo-etán fogyásának rendje közel van 1-hez, a k_{AE} és k_1 állandók viszonya közelítőleg a lánchosszúságot adja meg. (Azért csak közelítőleg, mert a fogyás rendje valóban egynél valamivel nagyobb.)

$$\lambda_1 = \frac{k_{AE} [AE]^\alpha}{k_1 [AE]} \approx \frac{k_{AE}}{k_1} \quad \alpha \approx 1$$

Az azo-etán fogyási sebességének és a letörési lépések sebesség-összegének hányadosával megkíséreltük a lánchosszúság másféle kiszámítását is. Ez felső becslést ad, mivel a nevezőben csak a fő letörési lépéseket vettük figyelembe.

$$\lambda_2 = \frac{r_{AE}}{(1 + k_2/k_3) r_{C_4H_{10}} + r_{DI}}$$

Az eredményeket a VI. táblázat mutatja be. A bomlás lánchossza valóban nagyon kicsiny és a hőmérséklet emelkedésével csökken.

VI. táblázat

A lánchossz változása a hőmérséklettel

T/K	λ_1	λ_2
598	1,60	-
576	1,72	2,18
573	1,74	-
565	1,77	2,61
555	1,85	2,65
538	1,97	-
530	2,03	3,70

3.3. A mechanizmus és a hidrogénelvonási lépések sebességi állandóinak meghatározása

Az ismerttetett irodalmi és mérési tapasztalatok alapján a bomlás kezdeti szakaszának leírására a VII. táblázatban szereplő mechanizmust javasoljuk. Ezen mechanizmus egyes elemi lépéseinek szükségszerűsége a következő gondolatmenetből látszik.

Az (1) iniciálási reakciónak nyilvánvaló következménye a (2) diszproporcionálódási és (3) rekombinálódási reakció. A lánc ténye a (4) és (5) hidrogénelvonási reakciókat tételizi fel, energetikai okokból az előbbi alárendelt. Az ezekben keletkezett α -gyökök a (7), illetve (8) és (9) bomlási reakciókban szolgáltatnak ismét reakcióképes alkilgyököt. Kísérleti tények szólnak szerepük mellett, a metánt mi is kimutattuk, CERFONTAIN és KUTSCHKE [4] tapasztalta a diazo-etán képződését. A láncok rövidsége azonban arra mutat, hogy a láncfenntartó reakciókkal szemben a (10) és (11) gyök-gyök kölcsönhatások túlsúlyban vannak. Méréseink mutatják, hogy a (10) reakcióban keletkező etil-2-butil-diimid a bomlás egyik stabil (de mégis szekunder iniciálásához vezető) köztiterméke. A (11) lépésben keletkező etanal-dietyl-hidrazont STRAUSZ és munkatársai [6] mutatták ki. A (8)-ban keletkező metil-gyök (6) hidrogénelvonási reakciói, a metán primer képződését értelmezik. A (4) reakció metilgyökös analogonja olyan alárendelt szereplő, hogy elhanyagolhatjuk.

Az etil-2-butil-diimid a reakció körülményei között szintén bomlik, (12) bomlása a mé-

VII. táblázat

Mechanizmus és Arrhenius-paraméterek

Elemi reakciók					Indulás		Elfogadott		Hivatkozás
					$\log_{10} A$ $s^{-1}, M^{-1}s^{-1}$	E $kJmol^{-1}$	$\log_{10} A$ $s^{-1}, M^{-1}s^{-1}$	E $kJmol^{-1}$	
(1)	$C_2H_5N_2C_2H_5$ (=AE)	$\longrightarrow$	$N_2 + 2C_2H_5$		15,8	205,1	15,8	205,1	[a]
(2)	$2C_2H_5$	$\longrightarrow$	$C_2H_6 + C_2H_4$		9,1	0,0	9,1	0,0	[d]
(3)	$2C_2H_5$	$\longrightarrow$	C_4H_{10}		10,0	0,0	10,0	0,0	[32]
(4)	$C_2H_5 + AE$	$\longrightarrow$	$C_2H_6 + CH_2CH_2N_2C_2H_5$ ($=\mu_1$)		8,3	53,7	8,3	53,7	[a]
(5)	$C_2H_5 + AE$	$\longrightarrow$	$C_2H_6 + CH_3CH=N-N-C_2H_5$ ($=\mu_2$)		8,1	34,3	8,1	34,3	[a]
(6)	$CH_3 + AE$	$\longrightarrow$	$CH_4 + \mu_2$ vagy μ_1		8,4	34,3	8,4	33,9	[b]
(7)	μ_1	$\longrightarrow$	$C_2H_4 + N_2 + C_2H_5$		14,0	117,2	14,0	117,2	[b]
(8)	μ_2	$\longrightarrow$	$CH_3CH=N-N=CH_2 + CH_3$		13,1	138,5	13,3	136,0	[b]
(9)	μ_2	$\longrightarrow$	$C_2H_4N_2 + C_2H_5$		13,0	142,3	13,0	150,6	[b]
(10)	$C_2H_5 + \mu_2$	$\longrightarrow$	$2-C_4H_9N_2C_2H_5$		10,1	0,0	9,9	0,0	[b]
(11)	$C_2H_5 + \mu_2$	$\longrightarrow$	$CH_3-CH=N-N-(C_2H_5)_2$		9,7	0,0	9,5	0,0	[b]
(12)	$2-C_4H_9N_2C_2H_5$	$\longrightarrow$	$2-C_4H_9 + N_2 + C_2H_5$		16,5	209,3	17,5	217,4	[b]
(13)	$2-C_4H_9$	$\longrightarrow$	$CH_3 + C_3H_6$		14,2	141,5	14,2	141,5	[34]
(14)	$CH_3 + C_2H_5$	$\longrightarrow$	$CH_4 + C_2H_4$		8,9	0,0	8,9	0,0	[31]
(15)	$CH_3 + C_2H_5$	$\longrightarrow$	C_3H_8		10,5	0,0	10,5	0,0	[31]
(16)	$CH_3 + CH_3$	$\longrightarrow$	C_2H_6		10,4	0,0	10,4	0,0	[33]
(17)	$C_2H_5 + 2-C_4H_9$	$\longrightarrow$	$C_2H_6 + C_4H_8$		9,3	0,0	9,3	0,0	[c]
(18)	$C_2H_5 + 2-C_4H_9$	$\longrightarrow$	$C_2H_4 + C_4H_{10}$		9,1	0,0	9,1	0,0	[c]
(19)	$C_2H_5 + 2-C_4H_9$	$\longrightarrow$	$1-C_6H_{14}$		10,0	0,0	10,0	0,0	[c]
(20)	$2\ 2-C_4H_9$	$\longrightarrow$	$C_4H_{10} + C_4H_8$		9,3	0,0	9,3	0,0	[c]
(21)	$2\ 2-C_4H_9$	$\longrightarrow$	$1-C_8H_{18}$		9,5	0,0	9,5	0,0	[c]
(22)	$2\ \mu_2$	$\longrightarrow$	termék		9,6	0,0	9,0	0,0	[b]

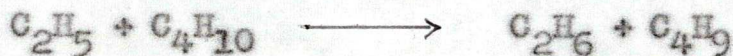
[a] saját mérés alapján

[c] feltételezve $k_{2-C_4H_9} \approx k_{2-C_3H_7}$ [31] alapján

[b] analógiák alapján és optimalizálva

[d] elfogadva $k_2/k_3 = 0,14$

sodlagos termékek képződésének forrása. Ennek a reakciónak a bomlás kezdeti szakaszában való felvétele azért szükséges, mert az említett szekunder iniciálásnak a (13) útján keletkező termékei (propilén, propán, metán) viszonylag kicsiny mértékű bomlásánál is megjelennek. Ezen termékek ilyen eredetét valószínűsíti a propán- és propilénképződés késleltetettsége, továbbá, a metánképződés sebességének kezdeti növekedése. A mechanizmusban nem szerepeltettük a MARTIN és MACCOLL [7] által butilgyök-forrásként ajánlott



reakciót, mivel (noha ez a reakció biztosan lejátszódik) annál a diimid bomlása sokkal természetesebb és bőségebb 2-butilgyök-forrás.

A (14) - (22) gyök-gyök reakciók a legfontosabb letörési lépéseket tartalmazzák. Számukat a termékképzésben alárendelt szerepű reakciókkal elvileg lehet, gyakorlatilag nem érdemes növelni. Azonban az azo-etán termikus bomlásának kicsiny lánchosszúsága folytán a feltüntetett letörési lépések meghatározóan járulnak hozzá a gyökkoncentrációk és a termékek (elsősorban a metán, etilén, bután) mennyiségének kialakításához.

A mechanizmus állandóinak első oszlópa az elemi reakciók azon sebességi állandóit közli, amelyek mellett megkíséreltük a matematikai modell és a tapasztalatok összehasonlítását. Ehhez az összehasonlításhoz igyekeztünk az irodalomban legalátalánosabban elfogadott értékeket kikeresni, ilye-

nek hiányában hasonló reakciók állandóinak értékei alapján inter- és extrapolálást végezni.

Egyes állandókat közvetlenül méréseinkből sikerül meghatároznunk. Ilyen értelemben k_1 -ről már volt szó, itt még a k_4 és k_5 állandókkal kell foglalkoznom. k_4 meghatározásához az etilén produkciót kell figyelembe venni, amely túlnyomóan az etilgyökök diszproporcionálódásából és a (4) - (7) láncciklusból származik, tehát

$$\begin{aligned} r_{C_2H_4} &= r_2 + r_7 = k_2/k_3 \cdot r_{C_4H_{10}} + r_4 = \\ &= k_2/k_3 \cdot r_{C_4H_{10}} + k_4 [C_2H_5] [AE] \end{aligned}$$

Az etilgyökök koncentrációja a bután képződési sebessége alapján meghatározható:

$$r_{C_4H_{10}} = k_3 [C_2H_5]^2.$$

Igy

$$k_4 = \frac{r_{C_2H_4} - k_2/k_3 r_{C_4H_{10}}}{r_{C_4H_{10}}^{1/2}} \cdot \frac{k_3^{1/2}}{[AE]}.$$

Az eredményekből meghatároztuk k_4 hőmérsékletfüggését (a 8. ábra mutatja be). A sebességi állandó logaritmusa a

$$\log_{10} k_4 (M^{-1}s^{-1}) = (8,25 \pm 0,18) - (53,67 \pm 2,02)$$

$$kJ \text{ mol}^{-1/2,3} \cdot RT$$

alakban adható meg (a korrelációs együttható $R = 0,9930$).

Az etán képződési sebességéből lehet meghatározni k_5 értékét. Figyelembe véve, hogy a (2) letörési lépésben és a (4) - (7) láncban ekvivalens mennyiségű etán és etilén keletkezik, továbbá azt, hogy a (16) és (17) letörési lépésben az etán elenyésző hányada képződik,

$$r_{C_2H_6} = r_{C_2H_4} + k_5 [C_2H_5] [AE].$$

Igy

$$k_5 = \frac{r_{C_2H_6} - r_{C_2H_4}}{r_{C_4H_{10}}^{1/2}} \frac{k_3^{1/2}}{[AE]}$$

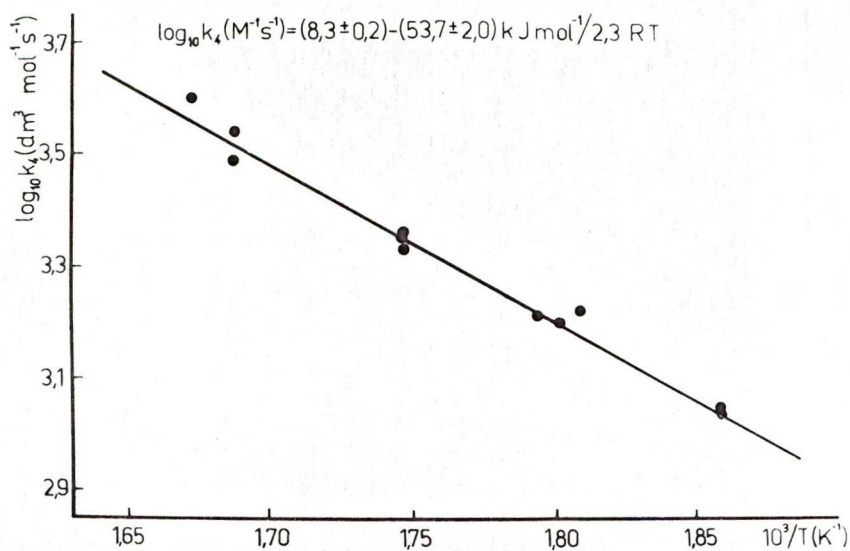
A 9. ábra mutatja be a k_5 -re kapott értékek Arrhenius szerinti ábrázolását, amelyből a

$$\log_{10} k_5 (M^{-1}s^{-1}) = (8,15 \pm 0,13) - (34,35 \pm 1,38) \frac{kJ \text{ mol}^{-1}}{2,3 \cdot RT}$$

függés kapható ($R = 0,9936$). Ez az érték igen jól egyezik CERFONTAIN és KUTSCHKE [4] munkájából ismert

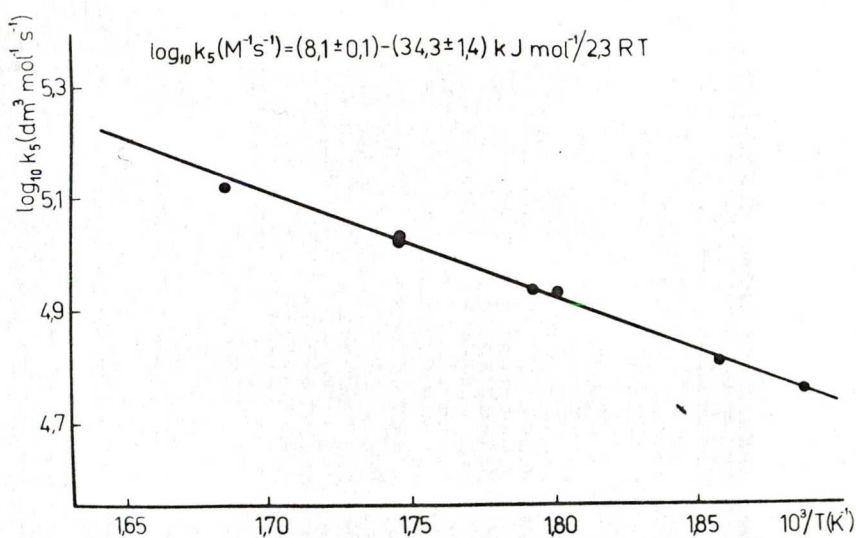
$$\log_{10} k_5 = 8,3 - 33,5 \frac{kJ \text{ mol}^{-1}}{2,3 \cdot RT}$$

előállítással. Az egyezés nem véletlen, mert az alacsony hőmérsékleten végzett fotolitikus bontás esetében csak a metilén-csoportról lehetséges hidrogénelvonás, lánc kialakulására nincs lehetőség.



8. ábra

A k_4 sebességi állandó hőmérsékletfüggése



9. ábra

A k_5 sebességi állandó hőmérsékletfüggése

3.4. Számítógépi szimuláció

A továbbiakban a kísérleti tapasztalatok alapján felállított mechanizmust sebességi egyenletrendszerének numerikus integrálásával, az abból számítható termékkoncentrációknak a kísérletileg talált értékekkel való összehasonlításával is meg-erősíteni törekedtünk. Erre a numerikus integrálás-ra vonatkozóan a következőket kell előrebocsátani. A mechanizmus sebességi egyenletrendszere a követ-kező differenciálegyenletekből áll:

$$\frac{d[AE]}{dt} = -k_1[AE] - k_4[AE][C_2H_5] - k_5[AE][C_2H_5] - k_6[AE][CH_3],$$

$$\frac{d[N_2]}{dt} = k_1[AE] + k_7[u_1] + k_{12}[2-C_4H_9N_2C_2H_5],$$

$$\frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_2[C_2H_5]^2 + k_4[AE][C_2H_5] + k_5[AE][C_2H_5] + k_{16}[CH_3]^2 + k_{17}[C_2H_5][2-C_4H_9],$$

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_2[C_2H_5]^2 + k_7[u_1] + k_{14}[C_2H_5][CH_3] + k_{18}[C_2H_5][2-C_4H_9],$$

$$\frac{d[C_4H_{10}]}{dt} = k_3[C_2H_5]^2 + k_{18}[C_2H_5][2-C_4H_9] + k_{20}[2-C_4H_9]^2,$$



$$\frac{d[2-C_4H_9N_2C_2H_5]}{dt} = k_{10}[C_2H_5][u_2] - k_{12}[2-C_4H_9N_2C_2H_5],$$

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_6[A_E][CH_3] + k_{14}[C_2H_5][CH_3],$$

$$\frac{d[C_3H_8]}{dt} = k_{15}[C_2H_5][CH_3],$$

$$\frac{d[C_3H_6]}{dt} = k_{13}[2-C_4H_9],$$

$$\begin{aligned} \frac{d[C_2H_5]}{dt} = & 2k_1[A_E] - 2(k_2 + k_3)[C_2H_5]^2 - \\ & - (k_4 + k_5)[A_E][C_2H_5] + k_7[u_1] + \\ & + k_9[u_2] - (k_{10} + k_{11})[C_2H_5][u_2] + \\ & + k_{12}[2-C_4H_9N_2C_2H_5] - (k_{14} + k_{15}) \cdot \\ & \cdot [C_2H_5][CH_3] - (k_{17} + k_{18} + k_{19}) \cdot \\ & \cdot [C_2H_5][2-C_4H_9], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[CH_3]}{dt} = & k_8[u_2] - k_6[A_E][CH_3] + \\ & + k_{13}[2-C_4H_9] - (k_{14} + k_{15})[C_2H_5][CH_3] - \\ & - 2k_{16}[CH_3]^2, \end{aligned}$$

$$\frac{d[2-C_4H_9]}{dt} = k_{12}[2-C_4H_9H_2C_2H_5] - k_{13}[2-C_4H_9] - 2(k_{20} + k_{21})[2-C_4H_9]^2,$$

$$\frac{d[u_1]}{dt} = k_4[AE][C_2H_5] - k_7[u_1],$$

$$\begin{aligned} \frac{d[u_2]}{dt} = & k_5[AE][C_2H_5] + k_6[AE][CH_3] - \\ & - (k_8 + k_9)[u_2] - (k_{10} + k_{11}) \cdot \\ & \cdot [C_2H_5][u_2] - 2k_{22}[u_2]^2. \end{aligned}$$

Ezt az egyenletrendszert a GEAR [2] által szerkesztett program DIFSUB szubrutinjának kívánalmi szerint FORTRAN programozási nyelven kódoltuk, a program DIFFUN szubrutinjába írtuk az egyenleteket. Ezeket és a mátrixinvertálást elvégző MATINV szubrutint egy, az adatok be- és kivitelét is bonyolító főprogrammal vezéreltük.

A DIFSUB szubrutin kötelező program-paramétereit a következőképpen választottuk meg:

HMIN: 10^{-20} s, legkisebb lépéstávolság,
HMAX: a teljes reakcióidő tizede s-ban,
H : 10^{-10} s, indulási lépéstávolság,
MF : 2 azt az igényt jelenti, hogy a JACOBI-mátrix elemeit a gép numerikus differenciálással számolja ki,
EPS : 10^{-8} hibakontrol.

Mivel a numerikus integrálást végző DIFSUB szubrutin automatikusan állítja be a lépéstávolságot, ezért HMIN értékét olyan kicsire kell választani, hogy biztosan kisebb legyen, mint az aktuális lépéstávolság; 10^{-20} s erre megfelel. HMAX megválasztásánál arra kell ügyelni, hogy kellően sűrűek legyenek számolási pontok. H-t, az aktuális lépéstávolságot a program HMIN és HMAX között úgy szabályozza be, hogy a számolás hibája EPS-nél kisebb legyen.

Az EPS megválasztása külön elemzést érdemel, mivel ez a változó határozza meg a lehetséges lépéshosszúságot és közvetve a gépidőt is. Az optimálisnak tekinthető 10^{-8} értékhez úgy jutunk, hogy a 10^{-2} , 10^{-3} ..., 10^{-15} értékek mentén addig szigorítottuk a hibakorlátot, amíg a szigorúbb korlát mellett sem változtak a számított függvényértékek. A 10^{-8} értékét többszöri elemzés erősítette meg.

Az első integrálási eredmények nem voltak megnyugtatóak, ezért az Arrhenius paraméterek változtatása melletti optimalizációhoz folyamodtunk. Ebben meggyőzően alátámasztottnak tekintettük az (1), (4) és az (5) elemi lépés saját mérésünk alapján meghatározott sebességi állandóját, a (2), (3), (13), (14), (15) és (16) reakciókra a kritikai összehasonlítással ellenőrzött irodalmi adatokat, továbbá a (17), (18), (19), (20) és (21) reakciók azon adatait, amelyeket a 2-propilgyök kinetikai paraméterinek a 2-butilgyökre való átvitelével nyertünk. Ezt az együttest a számolás során bázisnak tekintettük, az optimalizálást a többi reakció-

hoz analógiák és ezek tendenciái alapján megválasztott Arrhenius paraméterekre terjesztettük ki.

Ebbe először szélső hőmérsékletekhez és kezdeti koncentrációkhoz tartozó kísérleteket vontunk be, az optimalizálásban a paraméterek egyenkénti változtatásából származó tendenciák érvényesítésével igyekeztünk a megoldás-görbék egyre jobb illesztéséhez eljutni. Amikor a korrekciók többszöri megismétlésével sikerült elérni, hogy az illesztés hibája a reprezentatív kísérletekre nézve már nem volt nagy, akkor terjesztettük ki az illesztést az összes kísérletre. Ez a további finomítás vezetett az Arrhenius paramétereknek a VII. táblázat utolsó oszlopában közölt értékeihez. A velük kapott illesztés jóságát a 10.- 19. ábrákon mutatjuk be az 50 és 100 Torr azo-etán kezdeti nyomásokkal hét különböző hőmérsékleten végzett mérések kapcsán. A pontok ábrázolják a mérési adatokat, a folytonos vonalak a számolás eredményeit.

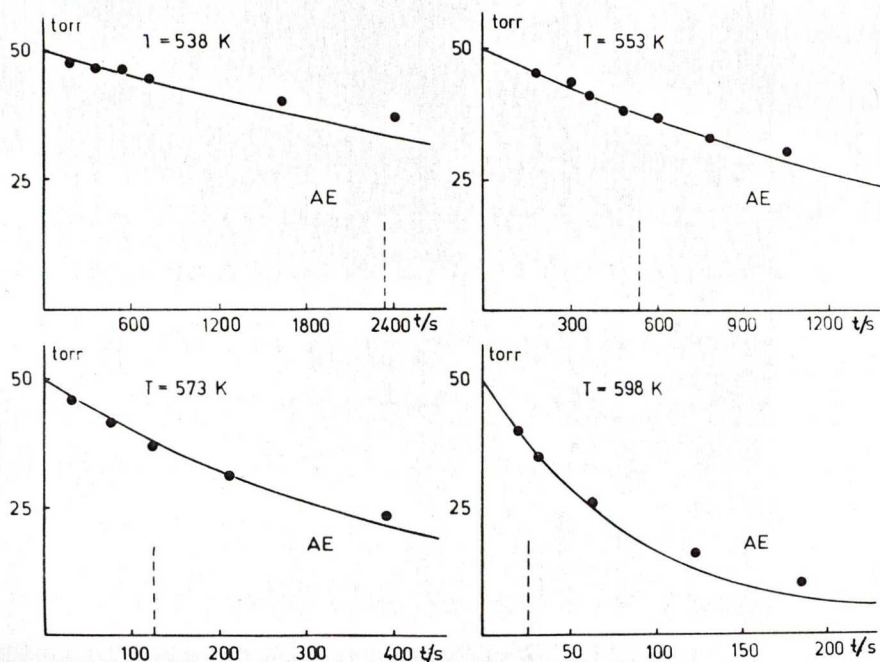
Az összehasonlítást általában 25-75 %-os konverzióig tüntettük fel (függőleges szaggatott vonallal jelölve a 25 %-os átalakuláshoz tartozó reakcióidőt), amely átalakulás-tartomány lényegesen nagyobb, mint amelyre a feltételezett mechanizmus kémiailag meggyőzően alátámasztható. Így azonban felvilágosítást kaphatunk a mechanizmus alkalmazhatósági tartományáról, illetve arról, hogy a reakció előrehaladtával a mechanizmusban nem szereplő további másodlagos folyamatok milyen hatással vannak az egyes termékek képződésére.

Várható, és ezt a jó egyezés bizonyítja, hogy az azo-etán fagyásában, a nitrogén, a bután, az etán képződésében nagyobb átalakulásoknál sem

szerepelnek újabb és lényeges reakciók. Nem meglepő az sem, hogy nagy konverzióknál és főleg magasabb hőmérsékleteken az etilén mért mennyisége kisebb, mint amennyit a mechanizmus indokol, mivel az etilén a reakcióban oligomerizáció révén továbbalakul.

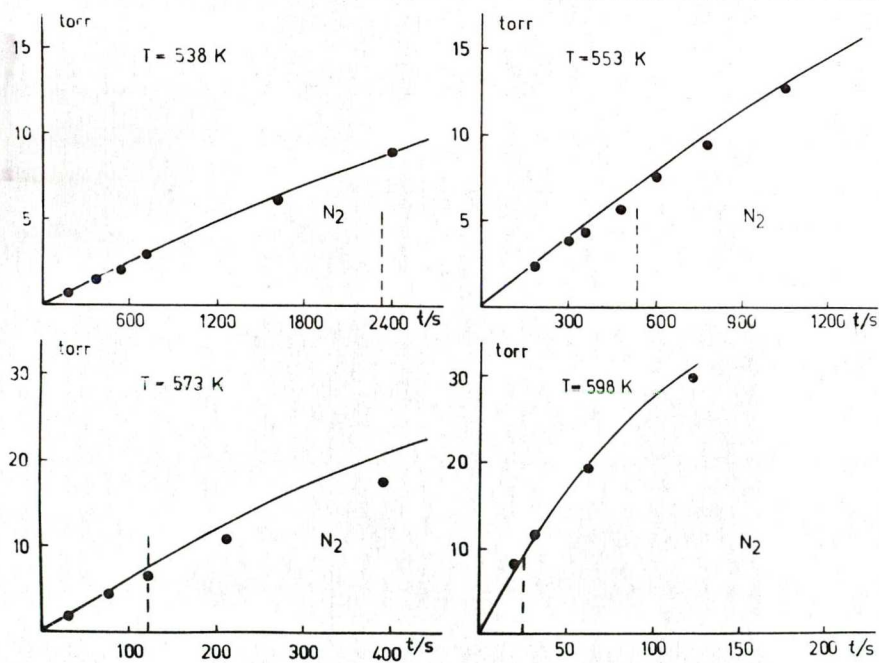
Ennek termékei az analízis során talált butének és C_5 szénhidrogének. Ugyanakkor magasabb hőmérsékleteken a mechanizmus nem elégséges a metán mennyiségének elszámolására, megnövekedésében az oligomerizációnak is része van. Ezen másodlagos reakciók elemzésével jelenleg nem foglalkozhatunk.

A számolások további hasznos eredménye a 20. ábrán látható, ahol a gyökkoncentrációk időbeli változását ábrázoltuk $\log c - \log t$ skálán két hőmérsékleten. Az első pillanatban meglepő, hogy az etilgyök-forrásnak tekintett azo-etán termikus bomlásában az etil-gyökkel összemérhető koncentrációban jelenik meg az μ_2 -gyök. Ez azt jelenti, hogy az azo-etán nem (vagy legalábbis nem elsősorban) etilgyök-forrás. A gyökök eloszlásának ez a sajátossága a gyök-forrás iniciátori működésének minősítése szempontjából fontos.



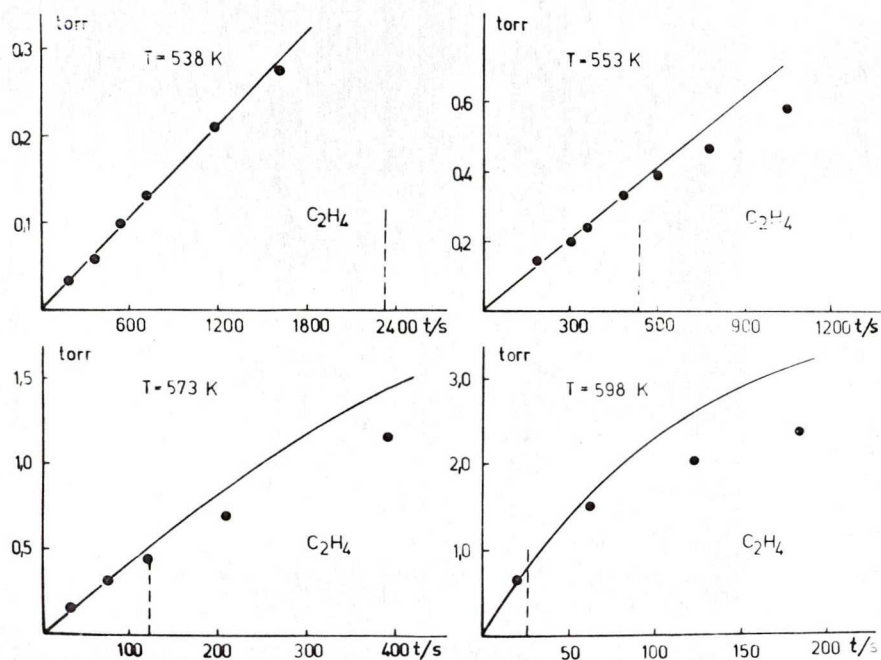
10. ábra

Az azo-etán számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, négy hőmérsékleten, $p_0 = 50 \text{ Torr AE}$



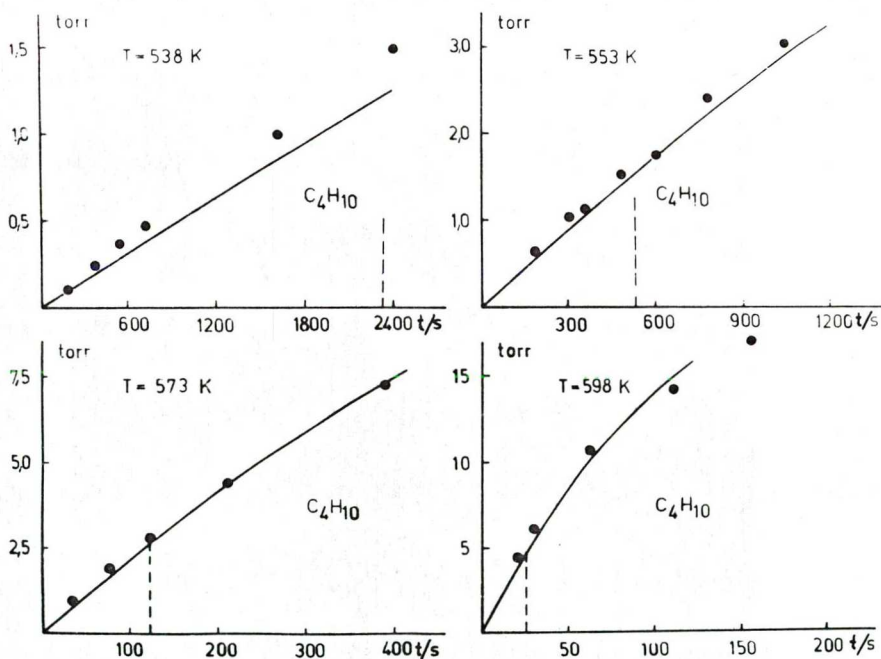
11. ábra

A nitrogén számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, négy hőmérsékleten, $p_0 = 50 \text{ Torr AE}$



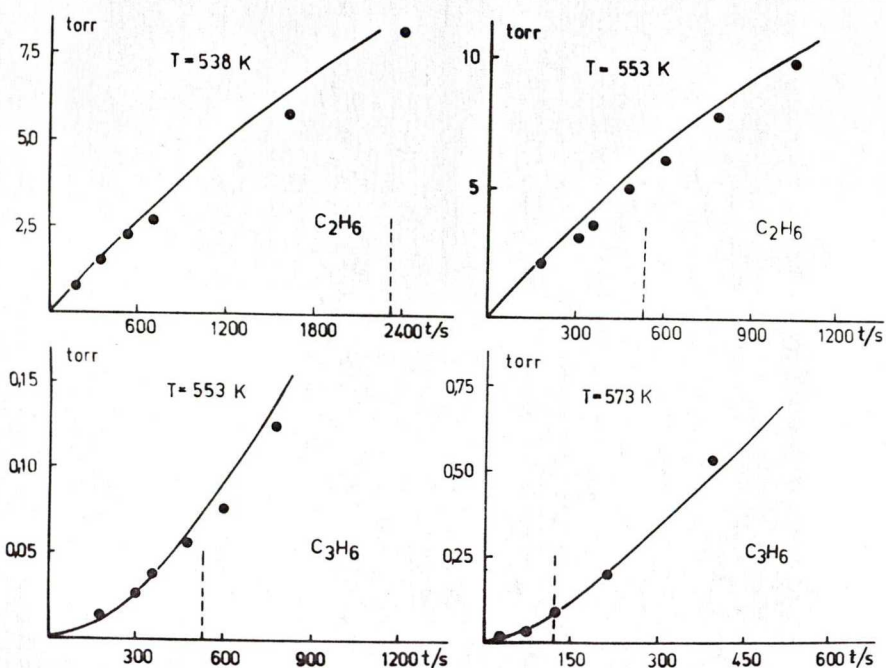
12. ábra

Az etilén számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, négy hőmérsékleten, $p_0 = 50\text{ Torr AE}$



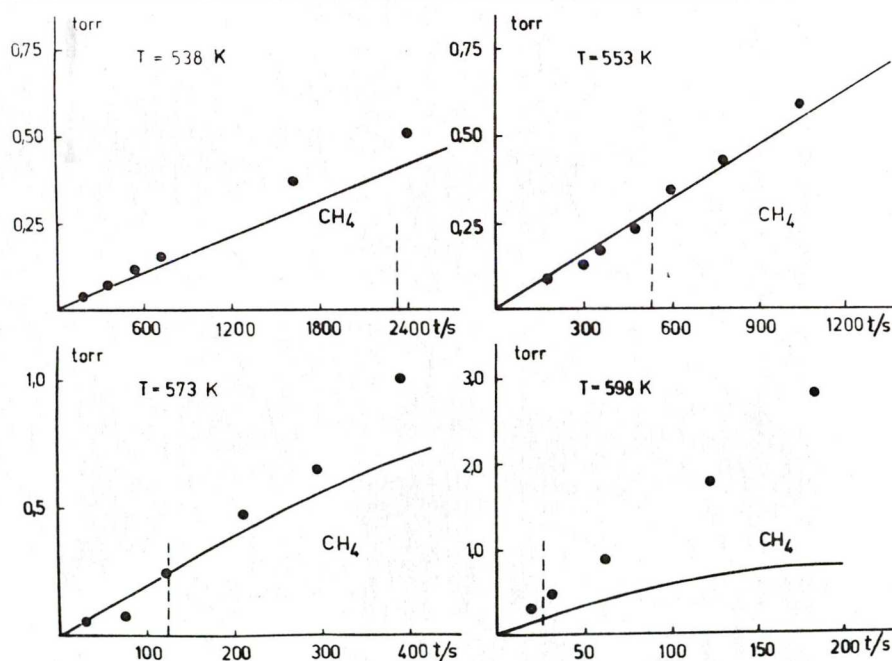
13. ábra

A bután számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, négy hőmérsékleten, $p_0 = 50\text{ Torr AE}$



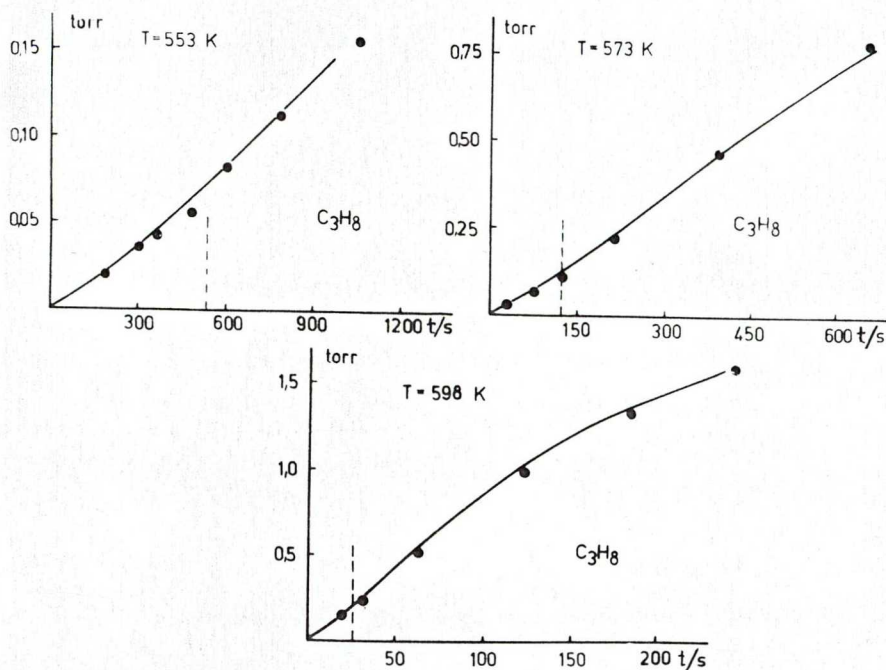
14. ábra

Az etán és a propilén számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, két-két hőmérsékleten, $p_0 = 50$ Torr AE



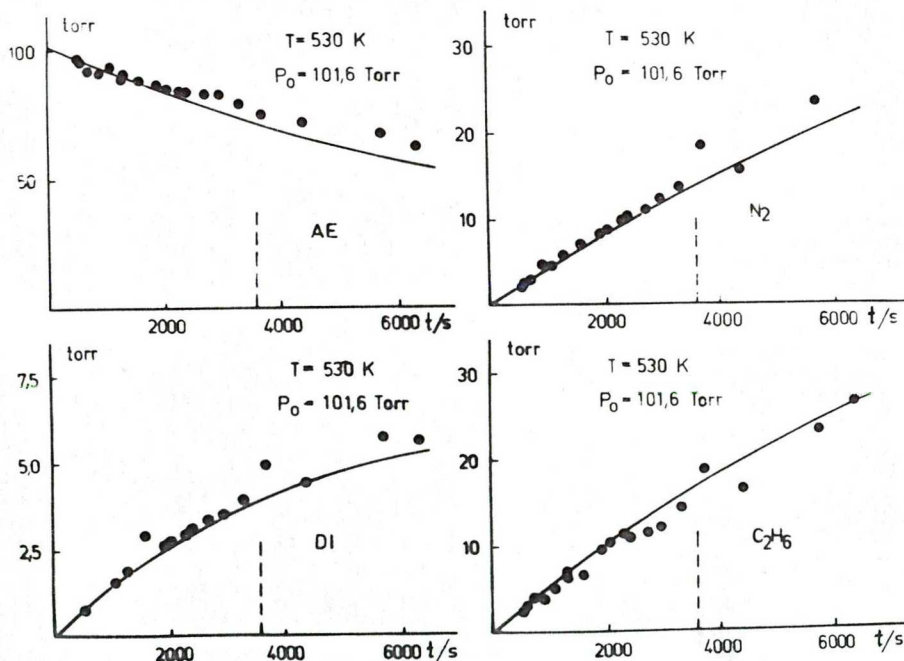
15. ábra

A metán számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, négy hőmérsékleten, $p_0 = 50$ Torr AE



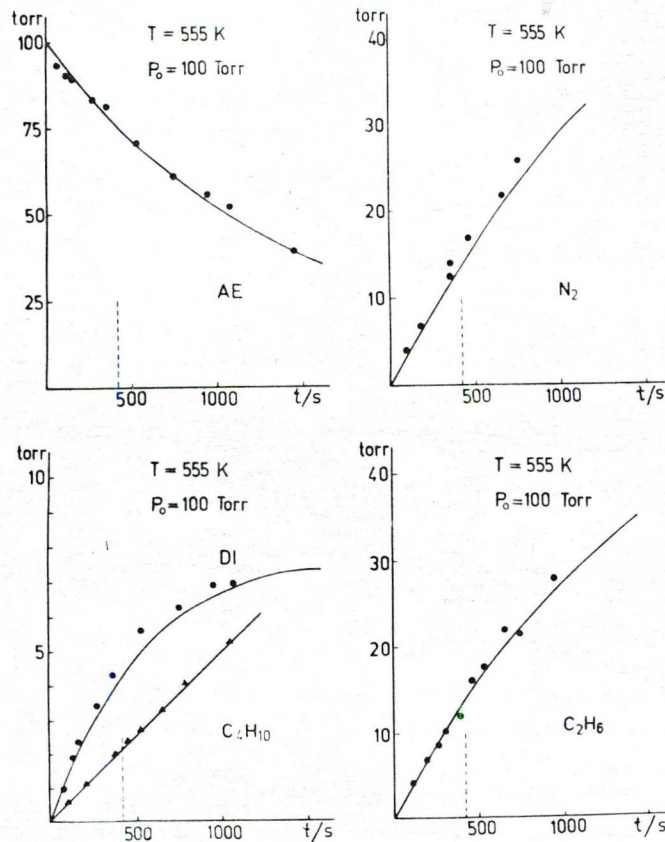
16. ábra

A propán számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, három hőmérsékleten, $p_0 = 50\text{ Torr AE}$



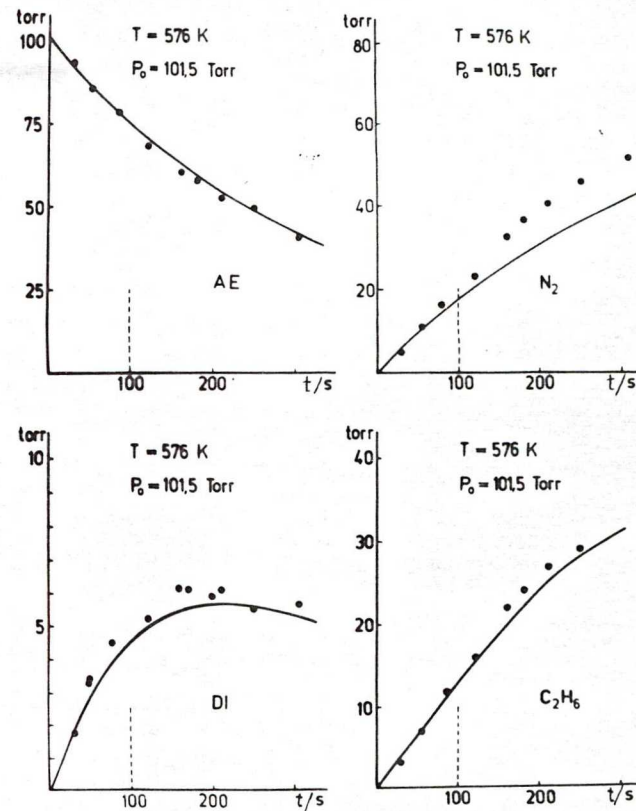
17. ábra

Az azo-etán, a nitrogén, az etil-2-butil-diimid és az etán számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, $T = 530\text{ K}$
 $p_0 = 101,6\text{ Torr}$



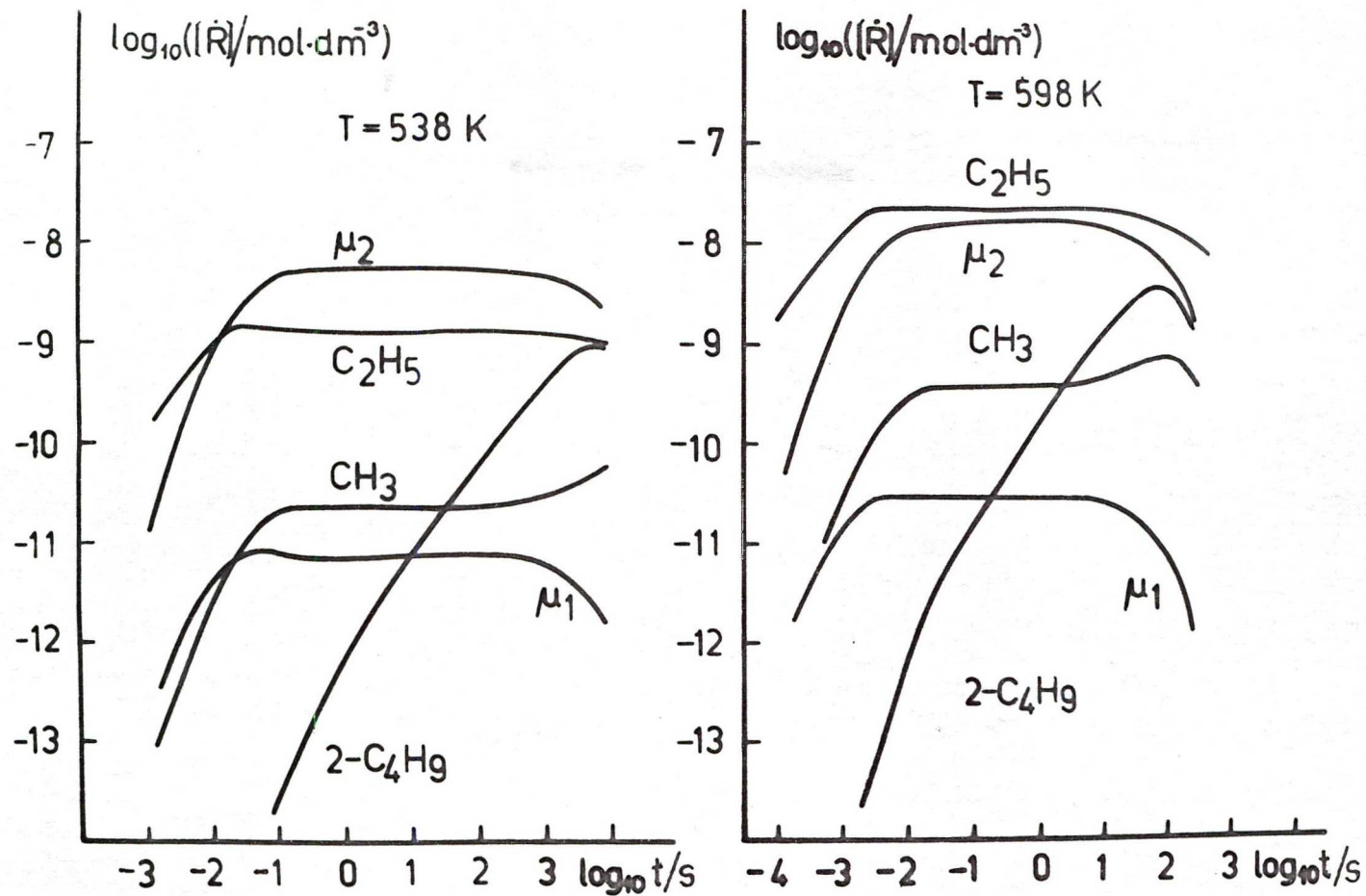
18. ábra

Az azo-etán, a nitrogén, az etil-2-butildiid, a bután és az etán számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, $T = 555 \text{ K}$, $p_0 = 100 \text{ Torr}$ AE



19. ábra

Az azo-etán, a nitrogén, az etil-2-butildiid és az etán számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, $T = 576 \text{ K}$, $p_0 = 101,5 \text{ Torr}$ AE



20. ábra

A gyökkoncentrációk logaritmusának változása a reakcióidő logaritmusának függvényében, két hőmérsékleten, p_0 50 Torr AE



IV. A PROPIONALDEHID AZO-ETÁNNAL INICIÁLT BOMLÁSA

4.1. Kísérleti eredmények

A propionaldehid termikus bomlási mechanizmusának tanulmányozása során HUNN és munkatársai [21] - [24] megállapították, hogy az etilgyök a propionaldehid formil-csoportjának hidrogénje mellett a metil- és metilén-csoport hidrogénjeit is képes leszakítani. Az előbbi absztrakció sebességi állandója ismeretes [14], [15], az utóbbiaké azonban nem.

A propionaldehid magasabb hőmérsékletet igénylő tiszta bomlásban az etilgyök egyéb reakciói miatt a mechanizmus rendkívül összetetté válik, úgyhogy nincs lehetőség a hidrogénelvonási reakciók arányainak tisztázására. Ezért alacsonyabb hőmérsékleteken, 538 és 598 között azo-etán-iniciálással végeztünk kísérleteket. Ebben a hőmérséklettartományban nem kell számolni az etilgyök mellékreakcióival, így a hidrogén-absztrakciós reakciók elkülönítve tanulmányozhatók. Az azo-etán saját bomlásának figyelembe vétele a III. fejezetben ismertetett mechanizmus alapján nem jelent nehézséget.

Méréseinket konvencionális sztatikus nagyvákuum rendszerben végeztük 10 % és 5 % azo-etán jelenlétében 100 Torr kezdeti össznyomáson. A reakciót gázkromatográfiás termékanalízissel követtük. Mértük a nitrogén, szén-monoxid, etán, bután, etilén és metán, magasabb hőmérsékleteken a propán és hidrogén koncentrációját. A reakciót általában nagy átalakulásokig követtük. Minden hőmérsékleten meg-

határoztuk a termékek képződésének kezdeti sebességét. Ezeket az értékeket a VIII. és IX. táblázat mutatja be.

VIII. táblázat

A termékek képződésének kezdeti sebessége
 $p_0 = 5$ Torr azo-etán + 95 Torr propionaldehid

Termékek	$10^4 \quad r_0 \quad / \text{Torr s}^{-1}$			
	538 K	558 K	573 K	593 K
N_2	3,62	21,4	68,0	273,3
CO	28,60	133,0	314,0	890,0
C_2H_6	38,30	174,0	418,0	1210,0
C_2H_4	0,21	1,34	4,0	16,9
C_4H_{10}	0,16	2,3	9,3	56,7
CH_4	0,15	0,6	1,9	6,9
C_3H_8	-	-	0,3	2,0

IX. táblázat

A termékek képződésének kezdeti sebessége
 $P_0 = 10$ Torr azo-etán + 90 Torr propionaldehid

Termékek	$10^4 \quad r_0 \quad / \text{Torr s}^{-1}$					
	538 K	558 K	573 K	576 K	593 K	598 K
N_2	7,76	42,9	137,5	160,0	522,2	790,0
CO	54,20	204,0	483,0	500,0	1400,0	1720,0
C_2H_6	71,60	276,0	668,0	691,0	1930,0	2410,0
C_2H_4	0,43	2,3	7,9	9,8	36,1	42,0
C_4H_{10}	0,63	6,0	27,5	28,5	155,0	220,0
CH_4	0,33	1,5	3,9	-	13,0	-
C_3H_8	-	-	1,1	-	5,2	-

4.2. A mechanizmus és a hidrogénelvonási lépések sebességi állandóinak meghatározása

Irodalmi tapasztalatok [14], [15], [19], [24] és a jelenlegi mérések alapján a propionaldehid azo-etánnal iniciált termikus bomlására a VII. és X. táblázatban feltüntetett mechanizmus adható meg. A mechanizmus első 22 lépését tartalmazó VII. táblázat az azo-etán tiszta bomlását írja le, a X. táblázat tartalmazza a propion-aldehid iniciált bomlásának leírására szolgáló további reakciókat.

A felvett mechanizmus szerint az etilgyök az aldehid molekuláról három különböző kötésben levő hidrogénatomot szakíthat le. Ezek közül a leggyengébb a formilcsoportban levő, mintegy 360 kJ mol^{-1} erősségű [25], ezért a (23) reakció jogosultságát nem kell különösebben indokolnunk. Ha csak a (23) absztrakció játszódna le, akkor az etil- és propionilgyök lenne a láncvivő gyök, és a letörési reakcióban dominálónak csak az etilgyök venne részt. Ekkor a rekombinációból származó bután (a $k_2:k_3$ korrekcióval) és az iniciálásból származó nitrogén képződési sebessége egymással megegyeznék. Ezzel ellentétes kísérleti tapasztalataink valószínűsítik a (24) és (25) reakciók lejátszódását, mivel ezekben olyan gyökök képződnek, amelyek az etilgyök mellett részt vehetnek további letörési reakciókban. A (24) lépés felvételét alátámasztja az a tény, is, hogy az etilén:bután arány minden hőmérsékleten nagyobb a $k_2:k_3$ aránynál.

A metán keletkezését értelmezi a (26) és a hidrogénét a (27) reakció. (Tulajdonképpen mind-

X. táblázat

Mechanizmus és Arrhenius-paraméterek

Elemi reakciók				Indulás		Elfogadott		Hivatkozás
				$\log_{10} A$ $s^{-1}, M^{-1}s^{-1}$	E $kJmol^{-1}$	$\log_{10} A$ $s^{-1}, M^{-1}s^{-1}$	E $kJmol^{-1}$	
(23)	$C_2H_5 + C_2H_5CHO \longrightarrow$	$C_2H_6 + C_2H_5CO$		7,7	26,3	7,7	26,3	[a]
(24)	$C_2H_5 + C_2H_5CHO \longrightarrow$	$C_2H_6 + CH_2-CH_2-CHO$		8,1	53,3	8,1	53,3	[a]
(25)	$C_2H_5 + C_2H_5CHO \longrightarrow$	$C_2H_6 + CH_3-CH-CHO$		8,0	34,8	7,9	35,6	[a]
(26)	$CH_3 + C_2H_5CHO \longrightarrow$	$CH_4 + C_2H_5CO$		8,0	26,3	8,0	26,3	[b]
(27)	$H + C_2H_5CHO \longrightarrow$	$H_2 + C_2H_5CO$		8,4	20,0	8,4	20,9	[b]
(28)	$C_2H_5CO \longrightarrow$	$C_2H_5 + CO$		13,3	61,5	13,3	61,5	[20]
(29)	$C_2H_5CO \longrightarrow$	$CH_3 + CH_2CO$		15,5	125,6	15,5	125,5	[24]
(30)	$CH_2-CH_2-CHO \longrightarrow$	$C_2H_4 + CO + H$		14,0	117,2	14,0	117,2	[b]
(31)	$C_2H_5 + CH_3-CH-CHO \longrightarrow$	termék		10,0	0,0	9,8	0,0	[b]
(32)	$2 CH_3-CH-CHO \longrightarrow$	termék		9,4	0,0	9,7	0,0	[b]

[a] saját mérés alapján

[b] analógiák alapján és optimalizálva

kettő összevont, három különböző helyzetű hidrogén elvonására vonatkozik, de ezekben a kicsiny hányadot jelentő reakciókban már nem fontos a további megkülönböztetés.)

A mechanizmus további része tartalmazza a láncfolytatási és láncvégződési lépéseket. A propionilgyök igen nagy sebességgel etilgyökre és szén-monoxidra való (28) szétesése mellett figyelembe kell venni a metilgyökre és keténre való (29) szétesését is. HUIH és munkatársai [24] mutatták meg az utóbbi út lehetőségét, és meghatározták annak sebességi állandóját is. A (24) reakcióban képződő gyök hasadását a (30) reakció írja le.

A metilén-csoportról való hidrogénelvonás az etán mellett a $\text{CH}_3\text{-CH-CHO}$ gyököt adja (25). Ez a gyök renyhe reakcióképeségű, a láncfolytatás szempontjából ún. "rossz gyök". Minden bizonyítással rezonancia-stabilizált, többnyire letörési reakciókban (31) és (32) vesz részt. Ezeket a letörési termékeket nem mértük, így nincs lehetőségünk az egyes utak hozzájárulásának szétválasztására.

A (23) reakció sebességi állandójának meghatározásához a szén-monoxidot termelő (28) és (30) reakciókat kell számba venni. A (29) reakció a (28) mellett nem számottevő a k_{28}/k_{29} arány 573 K-en $4,5 \cdot 10^3$ [24]. Ugyancsak elhanyagolható a (26) és (27) reakcióból származó propionilgyök-képződés, mivel metán és hidrogén a szén-monoxid mennyiségének egy százalékánál is kevesebb keletkezik. A (24) reakcióban keletkező gyök a (30) reakcióban szolgáltat szén-monoxidot és vele ekvivalens mennyiségű etilént. Így a szén-monoxid képződésének sebes-

sége a következő módon írható le:

$$r_{CO} = r_{23} + r_{24}$$

Etilén keletkezik még r_2 sebességgel a (2) diszproporcionálódási reakcióban és r_4 sebességgel az azo-etán bomlás (4) - (7) láncleépéseiben; a (14) és (18) letörési lépéseknek a sebességhez való hozzájárulása biztosan elhanyagolható. Tehát az etilén képződési sebessége:

$$r_{C_2H_4} = r_2 + r_4 + r_{24}$$

Ezen két formula összevetéséből adódik

$$r_{CO} = k_{23} [A] [C_2H_5] + r_{C_2H_4} - k_2/k_3 r_{C_4H_{10}} - k_4 [AE] [C_2H_5]$$

ahol A = propionaldehid, AE = azo-etán. Az etilgyök koncentrációját a butánképződés $r_{C_4H_{10}} = k_3 [C_2H_5]^2$ sebességéből kifejezve a k_{23} sebességi állandó előállítására

$$k_{23} = \frac{r_{CO} - r_{C_2H_4} + k_2/k_3 r_{C_4H_{10}}}{r_{C_4H_{10}}^{1/2}} \cdot \frac{k_3^{1/2}}{[A]} - \frac{k_4 [AE]}{[A]}$$

formula kapható. A számolást az etilgyök rekombinációs sebességi együtthatójának $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értékével [32] végezve a 21. ábrán bemutatott eredményeket kaptuk. Ezekből a (23) absztrakciós reakció sebességi állandójára a

$$\log_{10} k_{23} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}) = (7,69 \pm 0,07) - (26,29 \pm 0,74) \text{ kJ mol}^{-1} / 2,3 \cdot RT$$

összefüggés adódott (a korrelációs koeficiens $R = 0,9968$).

A metil-csoportról való hidrogénelvonási reakció k_{24} sebességi állandójának kifejezéséhez az

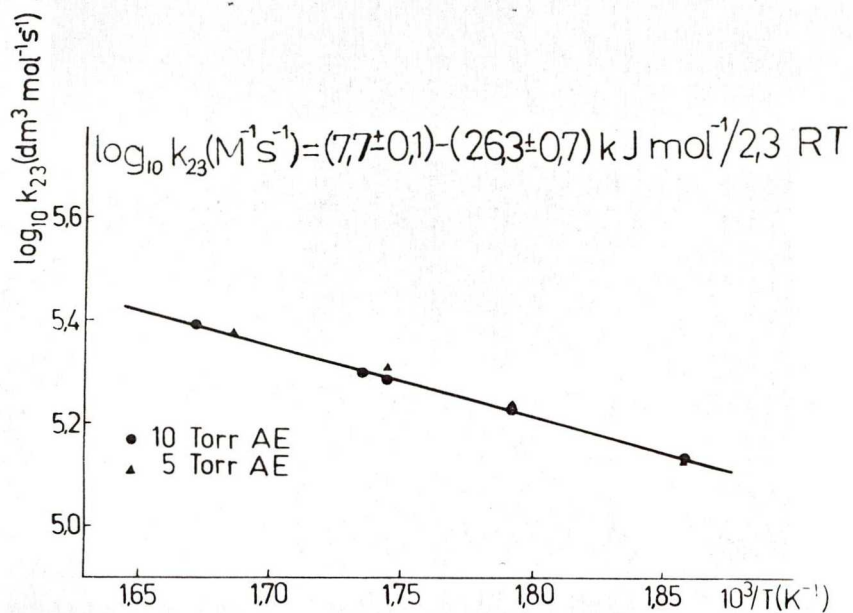
$$r_{\text{C}_2\text{H}_4} = k_2/k_3 \cdot r_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + k_4 [\text{AE}] [\text{C}_2\text{H}_5] + k_{24} [\text{A}] [\text{C}_2\text{H}_5]$$

etilén mérleget kell figyelembe venni. Innen

$$k_{24} = \frac{r_{\text{C}_2\text{H}_4} - k_2/k_3 \cdot r_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{\frac{1}{2} r_{\text{C}_4\text{H}_{10}}} \cdot \frac{k_3^{1/2}}{[\text{A}]} - \frac{k_4 [\text{AE}]}{[\text{A}]}$$

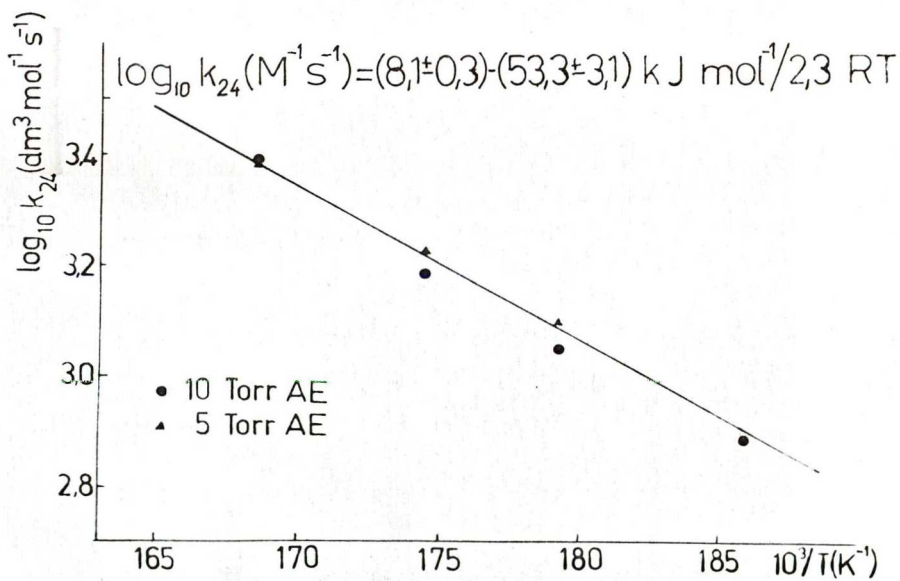
A számolás k_{24} -re vonatkozó eredményeit Arrhenius-ábrázolásban a 22. ábra mutatja, illetve a

$$\log_{10} k_{24} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}) = (8,07 \pm 0,29) - (53,25 \pm 3,09) \text{ kJ mol}^{-1} / 2,3 \cdot RT$$



21. ábra

A k_{23} sebességi állandó hőmérsékletfüggése



22. ábra

A k_{24} sebességi állandó hőmérsékletfüggése

előállítás fejezi ki ($R = 0,9900$).

k_{25} meghatározásához az etáncépződés sebességéből indulunk ki (ebben eltekintünk a (16) és (17) letörési reakciókban keletkező mennyiségektől).

$$r_{C_2H_6} = r_{23} + r_{24} + r_{25} + r_2 + r_4 + r_5$$

Innen a már ismert helyettesítésekkel

$$k_{25} = \frac{r_{C_2H_6} - r_{CO} - k_2/k_3 \cdot r_{C_4H_{10}}}{r_{C_4H_{10}}^{1/2}} \cdot \frac{k_3^{1/2}}{[A]}$$

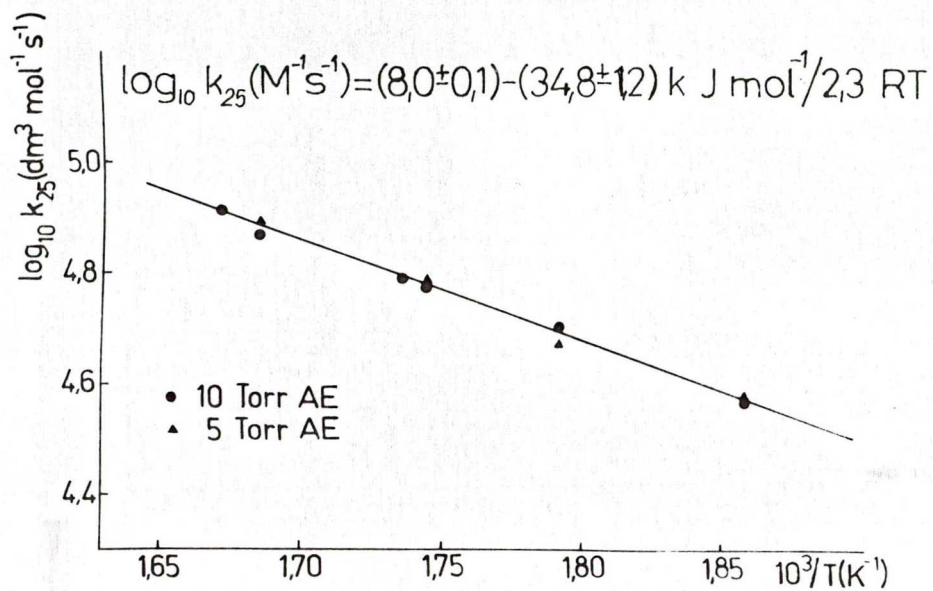
$$\frac{(k_4 + k_5) [AE]}{[A]}$$

vezethető le. Méréseink alapján a 23. ábrán bemutatott és

$$\log_{10} k_{25} (M^{-1} s^{-1}) = (7,95 \pm 0,11) - (34,76 \pm 1,16) \cdot \frac{E}{RT}$$

szerint kifejezhető eredményeket kaptuk ($R = 0,9956$).

A k_{23} , k_{24} és k_{25} állandók meghatározásában a (4) és (5) reakciók (azaz az azo-etán láncbomlásából való etilén- és etáncépződés) elhanyagolása az eredményekben a kísérleti hibánál kisebb különbséghez vezetett volna. Ez is arra mutat, hogy az azo-etán saját láncbomlása viszonyaink között alárendelt mértékű.



23. ábra

A k_{25} sebességi állandó hőmérsékletfüggése

Eredményeinket VOLMAN és BRINTON [14], KERR és TROTMAN-DICKENSON [15], valamint MÁRTA és munkatársai [25] eredményeivel a XI. táblázatban hasonlítjuk össze.

Eredményeink a (23) reakcióra vonatkozóan a korábbi tapasztalatokkal jól egyeznek, de azokat a metil- és metilén-csoporttól való hidrogén- elvonási reakciók kinetikai adatainak meghatározásával jelentősen bővítik. Ez a bővítés annál is inkább említést érdemel, mert a szerzők alárendeltségükre való hivatkozással nem is törekedtek azok meghatározására. A mi méréseink megerősítik ezt az alárendeltséget, de rámutatnak a mérhetőségükre is.

A propionaldehid és az azo-etán fogyását nem követtük, így a lánc hosszúságot csak közvetve tudjuk kiszámítani. Ebben az azo-etán fogyásának sebességét a nitrogén képződésének sebességével helyettesíthetjük, a propionaldehid fogyásának sebességét pedig a belőle hidrogénleszakítás útján való etán-, metán- és hidrogénképződés sebességének összegével adhatjuk meg. Ennek az utóbbinak meghatározásához ezen anyagok képződésének sebességéből az egyéb utakon való keletkezés sebességét kell levonnunk. Ez a korrekció egyedül az etán esetében jelentős (5 % körüli érték), a csak nyomnyi hidrogén nyugodtan elhagyható. Így az aldehid fogyás keresett sebessége

$$r_{CH_4} + r_{C_2H_6} = (r_2 + r_4 + r_5),$$

ezzel a lánc hosszúság



XI. táblázat

A propionaldehid és a n-butiraldehid hidrogénelvonási reakcióinak Arrhenius paraméterei

Hőmérséklet- tartomány/K	R e a k c i ó	$\log_{10} A$ $M^{-1}s^{-1}$	E $kJmol^{-1}$	$\log_{10} k_{573}$ $M^{-1}s^{-1}$	Hivatkozás
395 - 429	$C_2H_5 + C_2H_5CHO \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_5CO$	8,3	31,4	5,44	[14]
395 - 429	$CH_3 + C_2H_5CHO \longrightarrow CH_4 + C_2H_5CO$	9,0	31,4	6,14	[14]
323 - 778	$C_2H_5 + C_2H_5CHO \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_5CO$	8,1	24,7	5,85	[15]
253 - 529	$C_3H_7 + C_3H_7CHO \longrightarrow C_3H_8 + C_3H_7CO$	7,8	26,4	5,40	[25]
253 - 529	$C_3H_7 + C_3H_7CHO \longrightarrow C_3H_8 + C_3H_7CO$	7,6	25,5	5,28	[25] számított
253 - 529	$C_3H_7 + C_3H_7CHO \longrightarrow C_3H_8 + CH_3CH_2CHCHO$	7,1	33,9	4,01	[25]
253 - 529	$C_3H_7 + C_3H_7CHO \longrightarrow C_3H_8 + CH_3CH_2CHCHO$	7,9	46,1	3,70	[25] számított
253 - 529	$C_3H_7 + C_3H_7CHO \longrightarrow C_3H_8 + CH_3CHCH_2CHO$	7,1	37,7	3,66	[25]
253 - 529	$C_3H_7 + C_3H_7CHO \longrightarrow C_3H_8 + CH_3CHCH_2CHO$	7,9	44,8	3,82	[25] számított
538 - 598	$C_2H_5 + C_2H_5CHO \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_5CO$	7,7	26,3	5,30	jelen munka
538 - 598	$C_2H_5 + C_2H_5CHO \longrightarrow C_2H_6 + CH_2CH_2CHO$	8,1	53,3	3,24	jelen munka
538 - 598	$C_2H_5 + C_2H_5CHO \longrightarrow C_2H_6 + CH_3CHCHO$	7,9	34,8	4,73	jelen munka

$$\lambda = \frac{r_{CH_4} + r_{C_2H_6} - k_2/k_3 r_{C_4H_{10}}}{2 r_{N_2}} - \frac{(k_4 + k_5)k_3^{-1/2} r_{C_4H_{10}}^{1/2} [AE]}{2 r_{N_2}}$$

alakban adható meg.

A láncösszúság különböző kísérletekben való változását a XII. táblázat mutatja be, ahonnan látható, hogy a propionaldehid azo-etánnal iniciált termikus bomlása rövid láncú folyamat és a láncössz a hőmérséklet emelkedésével csökken.

XII. táblázat

A láncösszúság változása a kísérleti feltételekkel

T/K	$p_0 = 10$ Torr azo-etán + 90 Torr aldehid	$p_0 = 5$ Torr azo-etán + 95 Torr aldehid
538	4,4	5,0
558	3,1	4,0
573	2,3	3,0
593	1,8	2,2

4.3. Számítógépi szimuláció

A mechanizmus kinetikai differenciálegyenletrendszerét most is GEAR [2] módszerével integráltuk. Az integráláshoz az (1) - (22) lépések sebességi állandóit az azo-etán bomlási mechanizmusánál hitelesítettük, a (23), (24) és (25) absztrakciós lépések adatai pedig (mint előbb ismertettük), saját méréseinkből származnak. Ezeket, valamint k_{28} -ra KERR és LLOYD [20], k_{29} -re HUIH és munkatársai [24] adatát tekintettük a további számolások bázisának. Az illesztéshez (26), (27), (30), (31) és (32) reakciók Arrhenius paramétereinek kezdő értékeit irodalmi tapasztalatok alapján választottuk meg (X. táblázat, első paraméter-oszlop), és szisztematikus változtatásuk mellett végeztük a rájuk vonatkozó paraméterbecslést. Ebben a mérési adatok és a számított koncentrációk eltérését igyekeztünk minimalizálni.

A X. táblázat második paraméter-oszlopa tartalmazza az Arrhenius paraméterek azon értékeit, amelyekkel a legjobb illesztést értük el. Ennek során némileg módosítanunk kellett a bázisba sorolt k_{25} értékét is, de a változás az állandó meghatározásának hibahatárán belül volt. Az illesztés hibája a fő termékekre (szén-monoxid, etán, nitrogén, bután és etilén) kisebb a mérési módszer hibájánál. A másodlagos termékekre (metán, propán és hidrogén) az egyezés szintén elfogadható, mivel azonban hidrogénre kevés mérés állt rendelkezésünkre, k_{27} értékét nem tudtuk hitelesíteni.

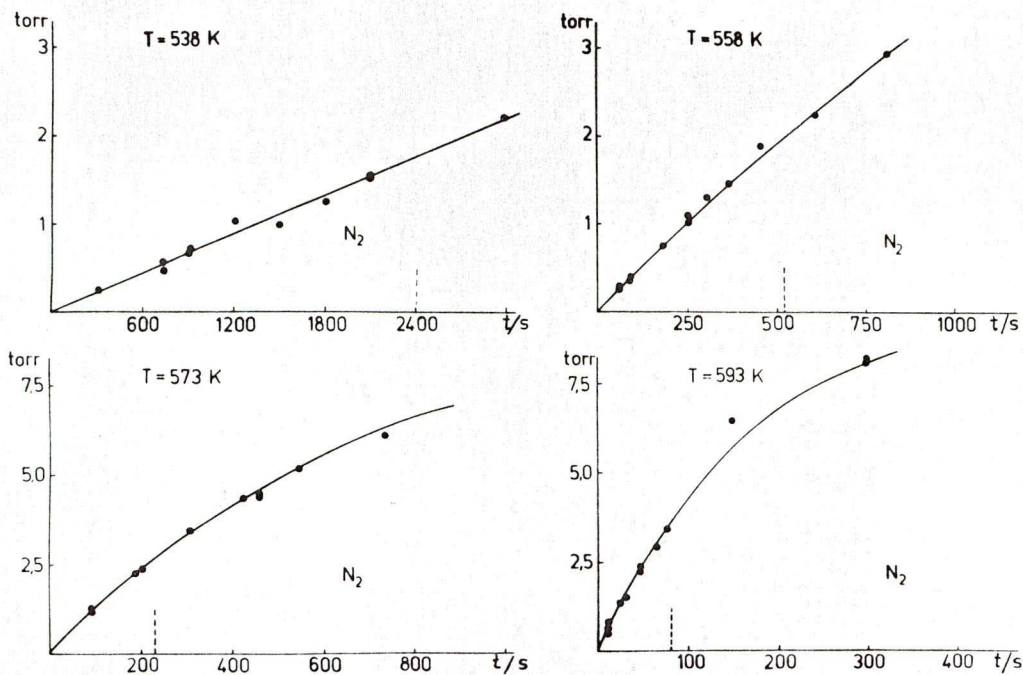
A mechanizmus az iniciált bomlás kezdeti szakaszára vonatkozik. Megállapíthatjuk, hogy ennek ellenére a mérés és a számolás közötti egyezés nagy átalakulásokig is jó, mindössze magasabb hőmérsékletoken találkoztunk az etilénben hiánnyal, a metánban többlettel. Az előbbi onnan ered, hogy az etilén oligomerizációs reakciókban fog, amit a mechanizmus nem vesz figyelembe. A metán esetében pedig magasabb hőmérsékleten vagy további metilgyökforrással, vagy azzal kell számolni, hogy a metilgyököt eredményező, (29) reakció sebességi állandója kevésbé megbízható. (Ennek oka az lehet, hogy HUHNESS és munkatársai [24] ezt az adatot KERR és LLOYD [20] által a (28) reakcióra megadott sebességi állandóra vonatkoztatták. Az utóbbi adat alacsony hőmérsékleten végzett fotolitikus reakcióból származik, úgyhogy annak több száz K-nel magasabb hőmérsékletre való átvitele jelentős hibával jár.)

A számolások eredményét négy hőmérsékleten a 24. és 35. ábrákon mutatjuk be. Az ábrákon a pontok mérési adatokat, a folytonos vonalak a számolás eredményét mutatják. Szaggatott függőleges vonallal jeleltük a 15 %-os konverzióhoz tartozó reakcióidőt.

Rendkívül tanulságos az azo-etán tiszta bomlási mechanizmus és az iniciált bomlási mechanizmus gyökkoncentrációjának összehasonlítása. A 36., valamint a 37. ábra mutatja be az azo-etán bomlás gyökkoncentrációját a két rendszerben $\log c - \log t$ ábrázolásban. Az azonos hőmérsékletre tartozó ábrákról jól leolvasható, hogy az iniciált bomlás gyök-eloszlása lényegesen nem tér el a tiszta bomlás körülményei között tapasztalt eloszlástól. Az

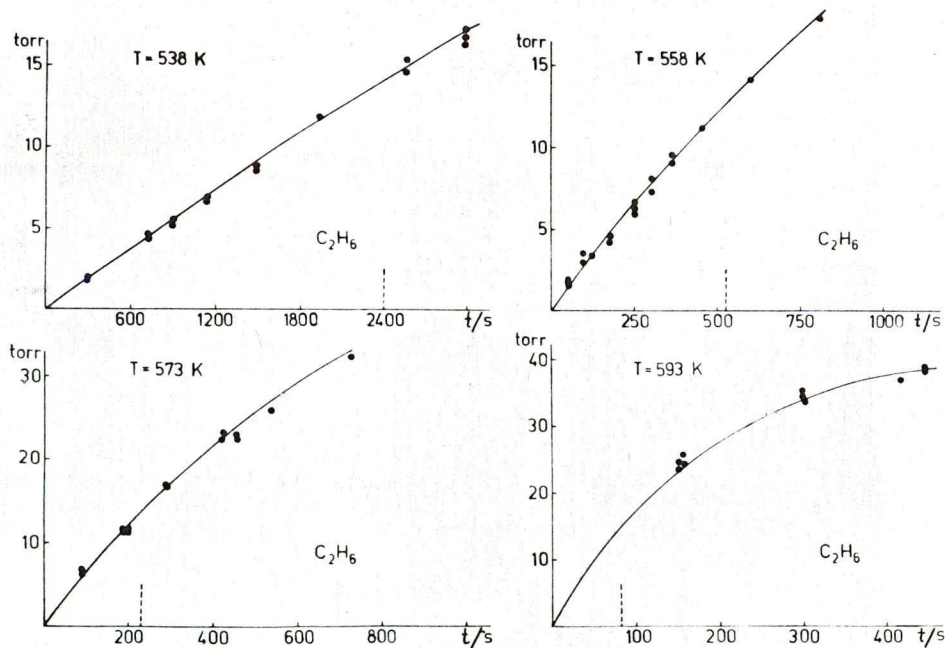
iniciált bomlás esetében valamivel kisebb az etilgyök és az azo-etánból hidrogénelvonás révén keletkező μ_1 - és μ_2 -gyök koncentrációja. A kisebb etilgyök koncentrációt az μ -gyökhöz vezető (25) lépés értelmezi, ez ugyanis az etilgyökök egy részét a láncfolytatás szempontjából inaktív gyökké alakítja, amelyek a (31) letörési lépésben újabb etilgyököket is elvisznek. A μ_1 - és μ_2 -gyökök kisebb koncentrációja az azo-etán bomlási lánc visszaszorulásának következménye, mert az absztrakciós reakciók közül energetikailag legkedvezőbb a propionaldehid molekula formil-csoportjáról való hidrogénelvonás.

A propionaldehid-bomlás gyökökoncentrációinak ábrázolását a 38. ábra mutatja be. Jól látható, hogy az etilgyök mellett alacsonyabb és magasabb hőmérsékleten is a metilén-csoportról való absztrakció során keletkezett $\text{CH}_3\text{-CH-CHO}$ gyök dominál. A többi gyök koncentrációja legalább három nagyságrenddel kisebb. Ennek az az oka, hogy gyors szétesésükkel regenerálják a láncvivő etilgyököt és hidrogénatomot, a hidrogénatom pedig absztrakciós reakcióban gyorsan elreagál.



24. ábra

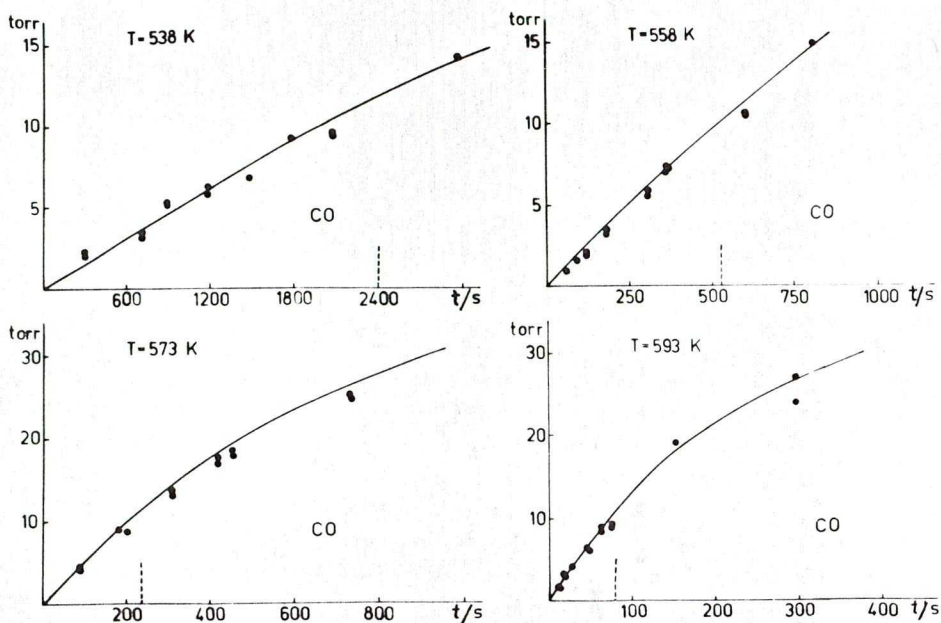
A nitrogén számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, négy hőmérsékleten, $p_0 = 10\text{ Torr AE} + 90\text{ Torr A}$



25. ábra

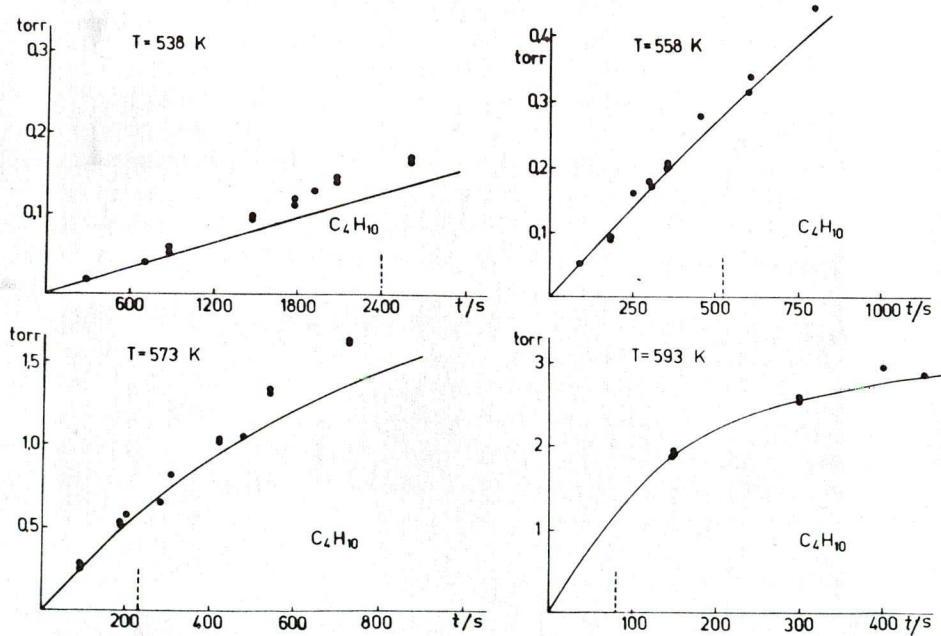
Az etán számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, négy hőmérsékleten, $p_0 = 10\text{ Torr AE} + 90\text{ Torr A}$





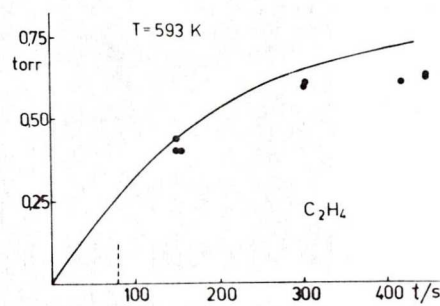
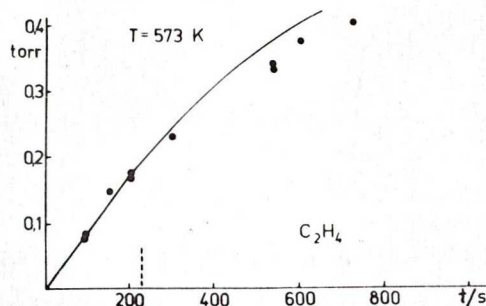
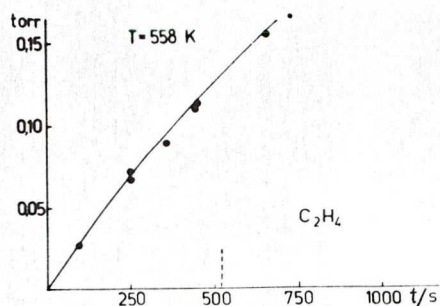
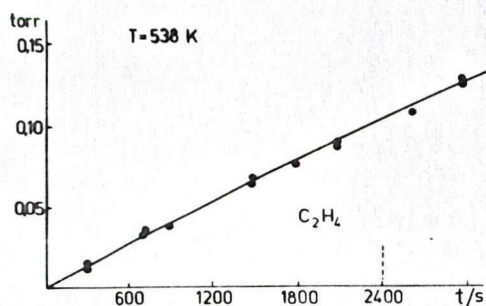
26. ábra

A szén-monoxid számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, négy hőmérsékleten, $p_0 = 10 \text{ Torr AE} + 90 \text{ Torr A}$



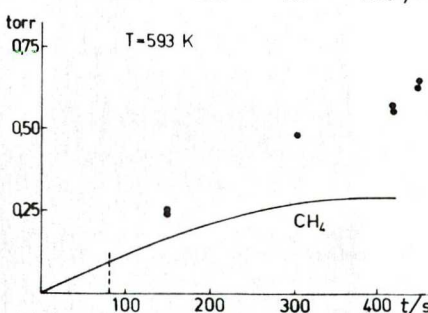
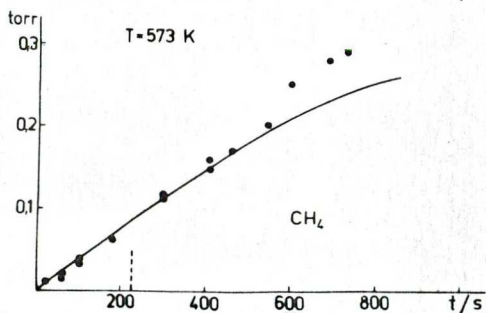
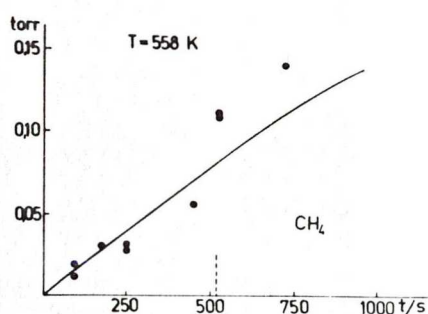
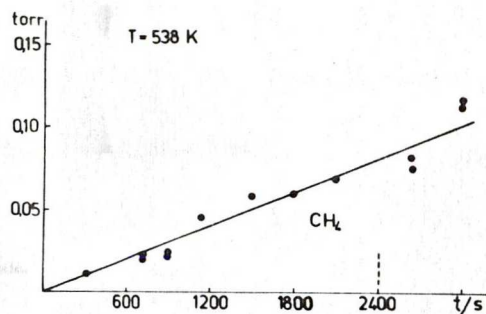
27. ábra

A bután számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, négy hőmérsékleten, $p_0 = 10 \text{ Torr AE} + 90 \text{ Torr A}$



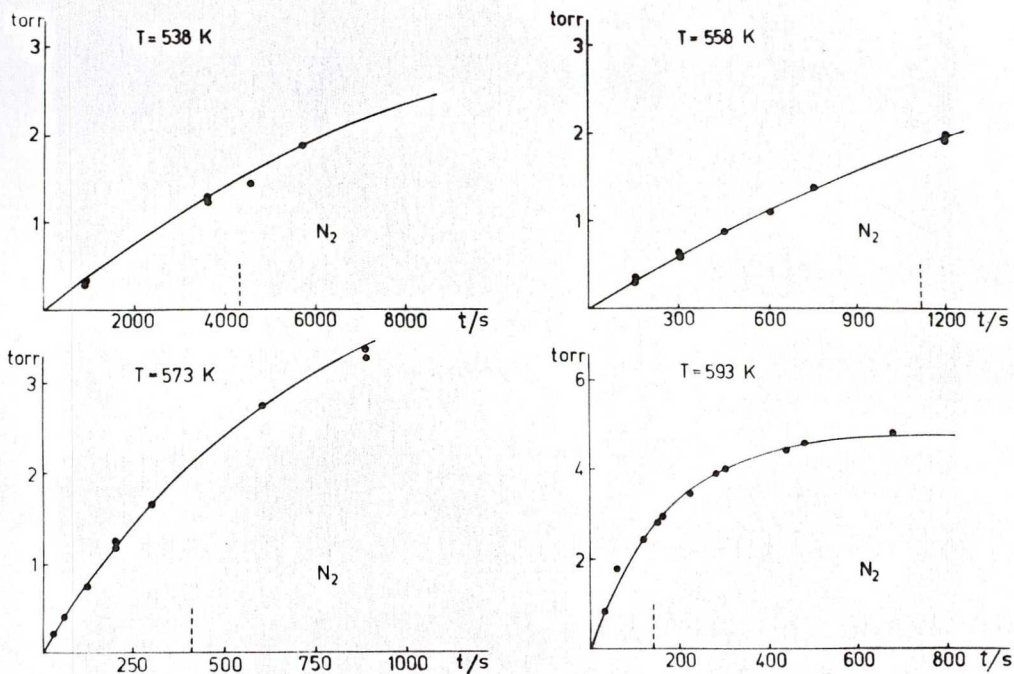
28. ábra

Az etilén számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, négy hőmérsékleten, $p_0 = 10$ Torr AE + 90 Torr A



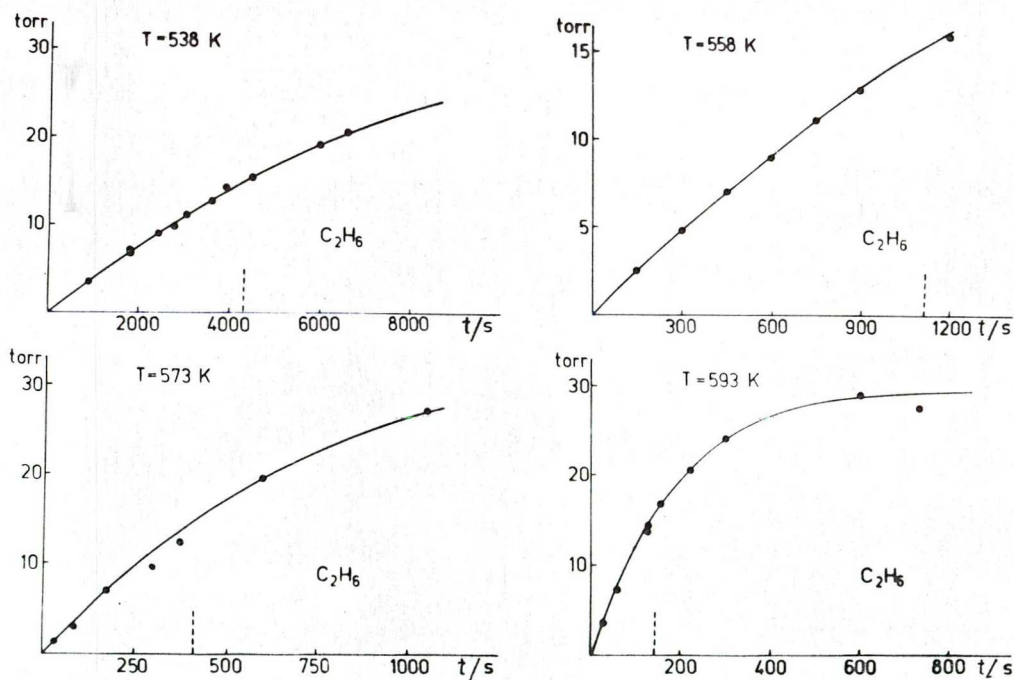
29. ábra

A metán számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, négy hőmérsékleten, $p_0 = 10$ Torr AE + 90 Torr A



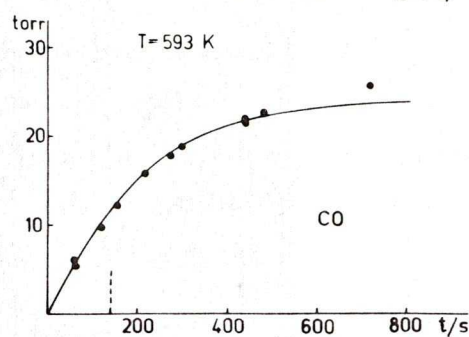
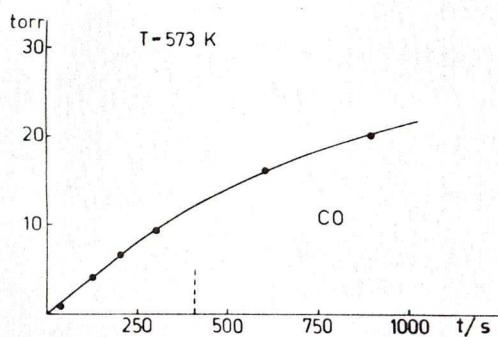
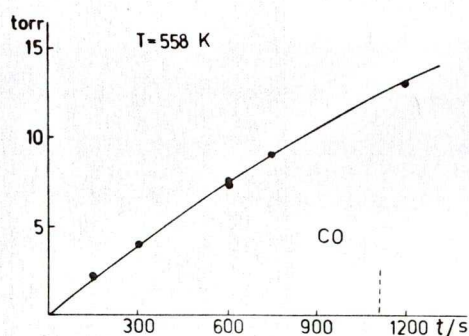
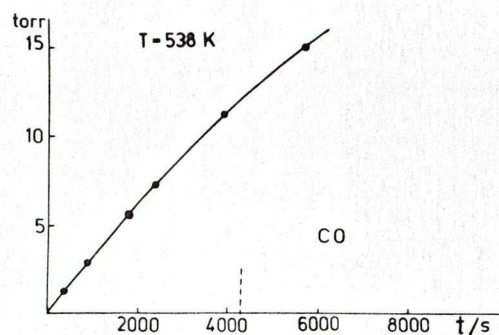
30. ábra

A nitrogén számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, négy hőmérsékleten, $p_0 = 5\text{ Torr AE} + 95\text{ Torr A}$



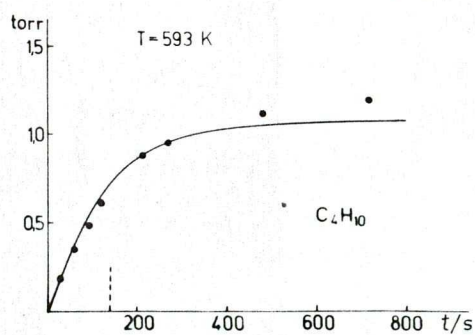
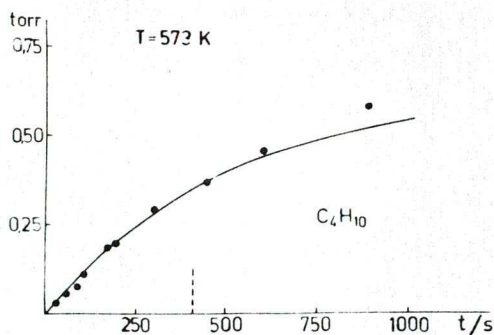
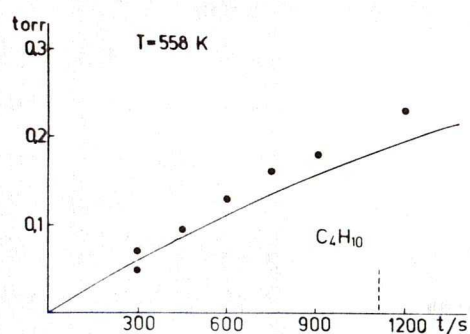
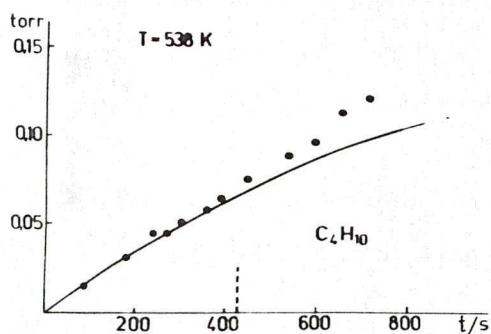
31. ábra

Az etán számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, négy hőmérsékleten, $p_0 = 5\text{ Torr AE} + 95\text{ Torr A}$



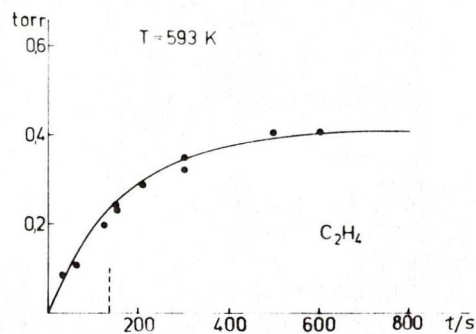
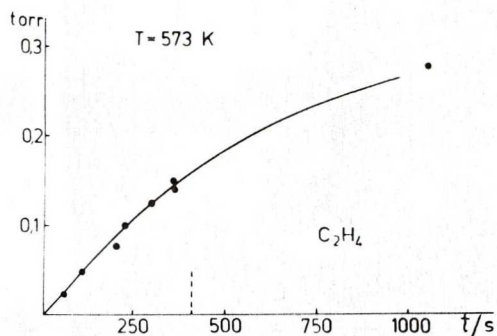
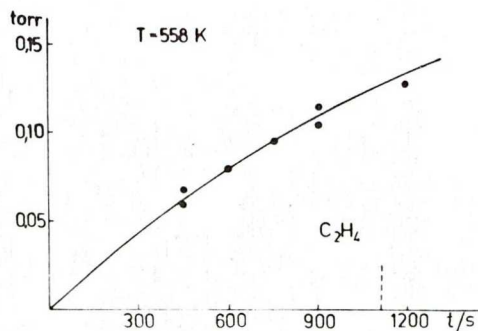
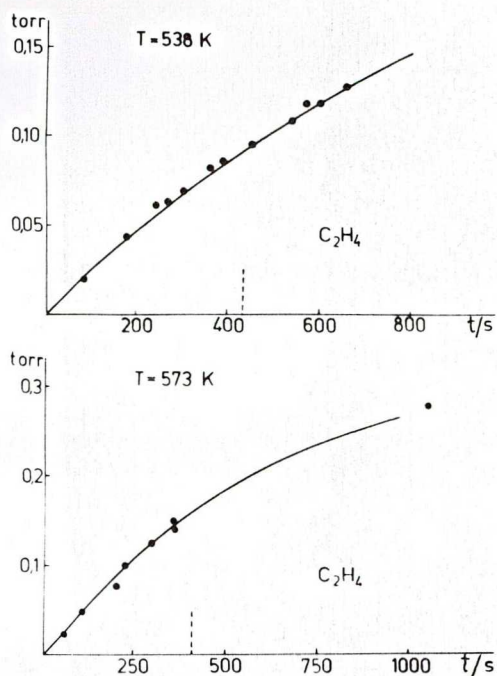
32. ábra

A szén-monoxid számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, négy hőmérsékleten, $p_0 = 5 \text{ Torr AE} + 95 \text{ Torr A}$



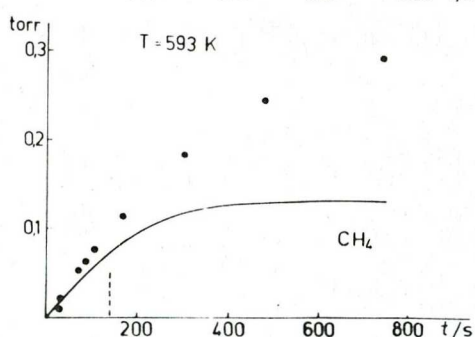
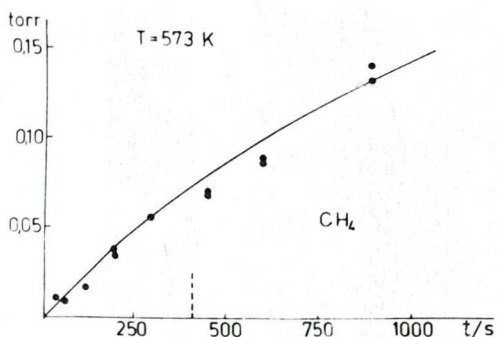
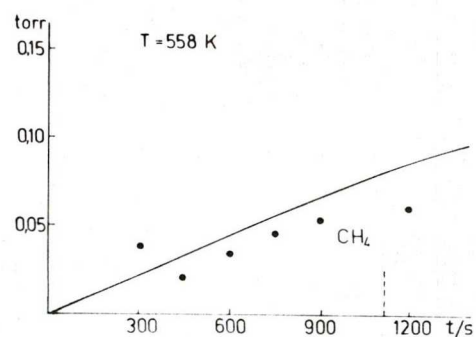
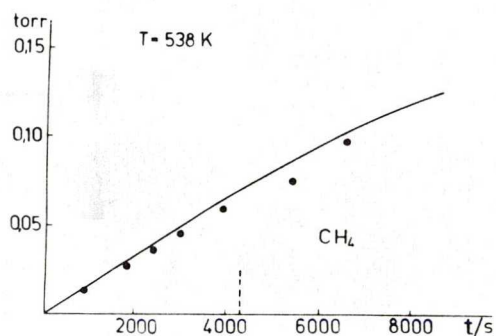
33. ábra

A bután számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, négy hőmérsékleten, $p_0 = 5 \text{ Torr AE} + 95 \text{ Torr A}$



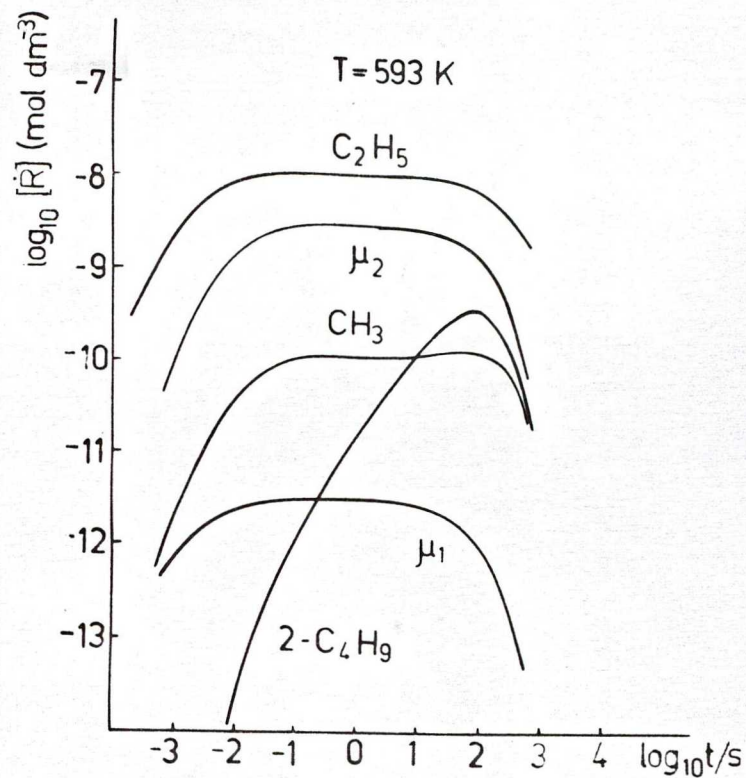
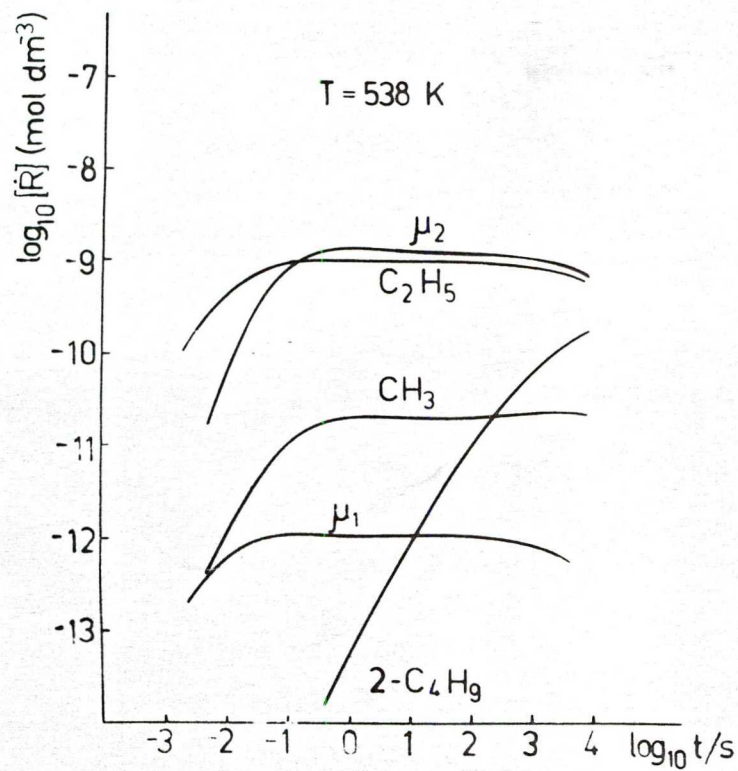
34. ábra

Az etilén számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, négy hőmérsékleten, $p_0 = 5 \text{ Torr AE} + 95 \text{ Torr A}$



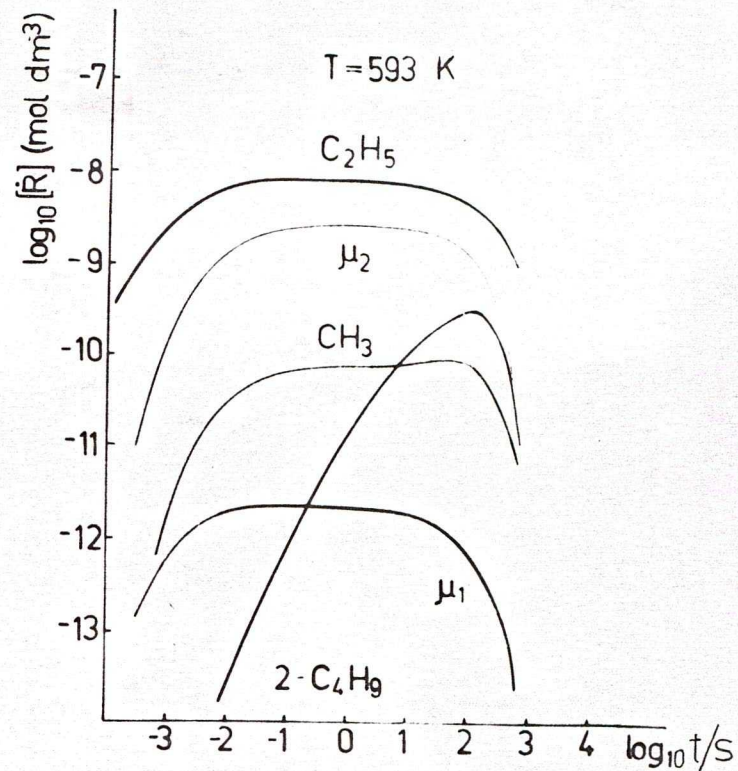
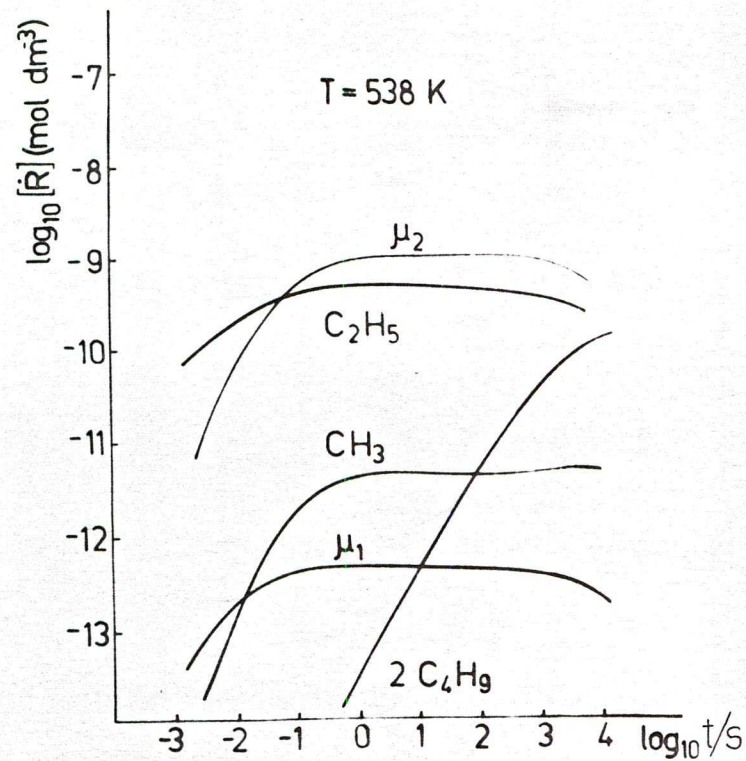
35. ábra

A metán számított és mért mennyiségének változása a reakcióidő függvényében, négy hőmérsékleten, $p_0 = 5 \text{ Torr AE} + 95 \text{ Torr A}$



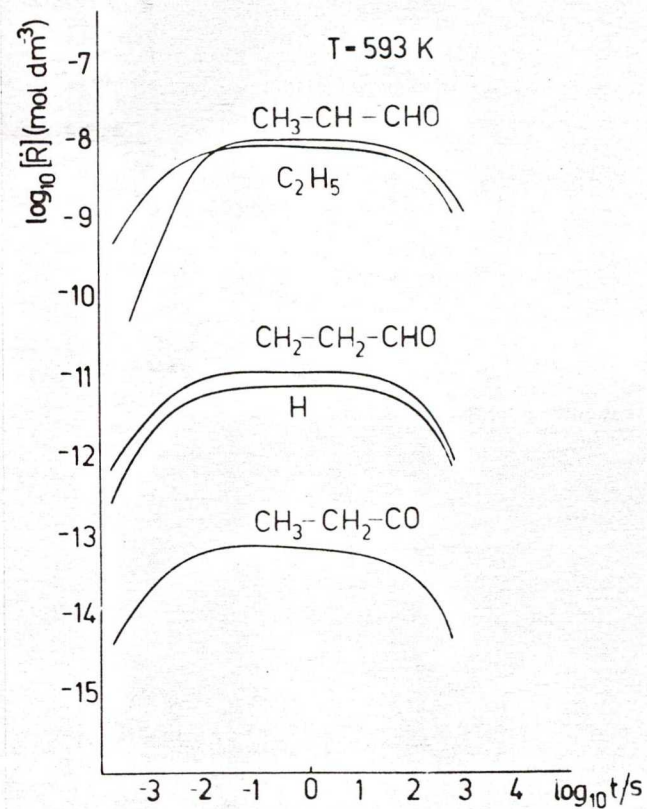
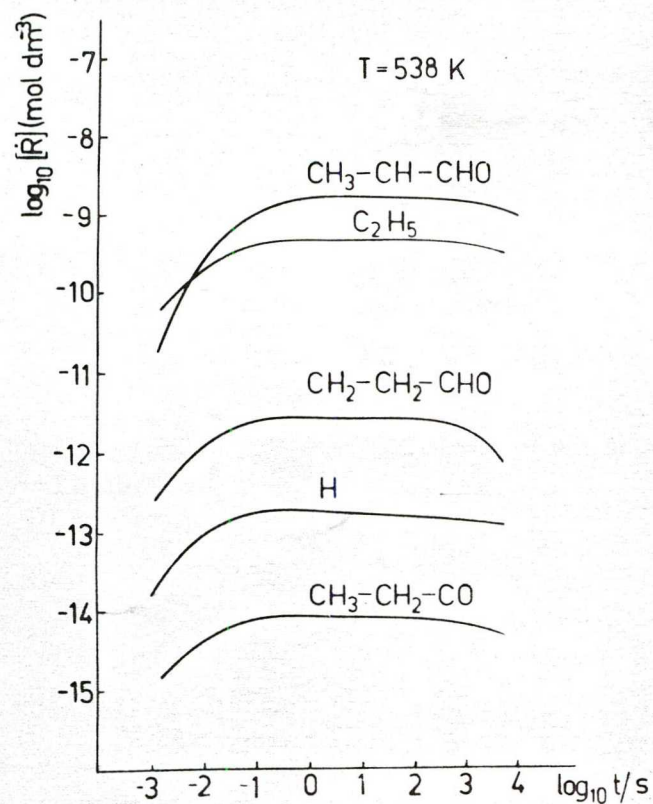
36. ábra

Az azo-etán tiszta bomlásában a gyökkoncentrációk logaritmusának változása a reakcióidő logaritmusának függvényében, két hőmérsékleten, $p_0 = 10 \text{ Torr AE}$



37. ábra

A propionaldehid azo-etánnal iniciált bomlásában gyökkoncentrációk logaritmusának változása a reakcióidő logaritmusának függvényében, két hőmérsékleten, $p_0 = 10 \text{ Torr AE} + 90 \text{ Torr A}$



38. ábra

A propionaldehid azo-etánnal iniciált bomlásában a gyökkoncentrációk logaritmusának változása a reakcióidő logaritmusának függvényében, két hőmérsékleten, $p_0 = 10$ Torr AE + 90 Torr A

V. ÖSSZEFOGLALÁS

Összetett kémiai reakciók mechanizmusának számítógépi szimulációs valószínűsítését tűztük ki célul. A propionaldehid és az etilgyök között lejátszódó hidrogénelvonási reakciók sebességi állandóinak meghatározása érdekében foglalkoztunk a propionaldehid azo-etánnal iniciált bomlásával. Ehhez előbb tisztázni igyekeztünk az azo-etán termikus bomlásának mechanizmusát.

Az azo-etán és a propionaldehid termikus bomlására vonatkozó irodalmi áttekintés alapján rámutattunk arra, hogy egyik bomlási folyamat sem jellemezhető egyszerű Rice-Herzfeld sémával, annál mindkettő jóval bonyolultabb. A kinetikai differenciálegyenlet-rendszerek megoldására irányuló numerikus módszerek irodalmának tanulmányozásával alkalmas integrálási módszert adaptáltunk az ilyen bonyolult mechanizmusok számítógépi szimulációjára.

A rendelkezésre álló mérési eredmények és irodalmi tapasztalatok alapján mechanizmust javasoltunk az azo-etán és a propionaldehid azo-etánnal iniciált bomlásának leírására. Ezen mechanizmusok alapján kísérleti adatainkból meghatároztuk az azo-etán-bomlás láncindító reakciójának és az etilgyökök lehetséges hidrogénelvonási reakcióinak a, XIII. táblázatban bemutatott sebességi állandóit. Adataink korrektségét a mechanizmusok matematikai modelljének valósággal való összevetésével támasztottuk alá. A mért és számított koncentráció-értékek nagy átalakulásokig jól egyeznek. A modellezési eljárás során meghatároztuk számos eddig nem vizsgált reakció lehetséges Arrhenius paramétereit.

Az azo-etán bomlásában fontos szerepet kell tulajdonítanunk a rezonancia-stabilizált gyökök megjelenésének, ezek nem regenerálják a láncvívó etilgyököket, azokkal főleg letörési reakciókban vesznek részt. A letörési termékek jelentősen felhalmozódhatnak, bomlásuk szekunder inicáláshoz, ennek révén széles termék-spektrumhoz vezet. A gyök-eloszlásra vonatkozó számolásaink igazolták, hogy a renyhe reakció-képességű rezonancia-stabilizált gyökök koncentrációja a láncvívó etilgyök koncentrációjával összemérhető, tehát az azo-etán nem kizárólag etilgyök-forrás.

A propionaldehid azo-etánnal iniciált bomlása során a domináns absztrakciós reakciók arányainak tisztázása mellett jelentős eredmény az azo-etán gyök-forrás tulajdonságának feltárása. Az iniciált bomlásban az etilgyök azo-etánról való absztrakciós reakciójával eredményesen versenyez az etilgyöknek a nagy feleslegben levő propionaldehidről való (energetikailag kedvezőbb) hidrogénelvonási reakciója. Ezért az azo-etán saját láncbomlása háttérbe szorul, ennél fogva az azo-etán csak a primer reakcióban fogy.

XIII. táblázat

Méréseink alapján meghatározott reakciósebességi állandók

Reakció	$\log_{10} A$ $s^{-1}, M^{-1}s^{-1}$	E $kJmol^{-1}$
$C_2H_5N_2C_2H_5 \longrightarrow N_2 + 2 C_2H_5$	15,8	205,1
$C_2H_5 + C_2H_5N_2C_2H_5 \longrightarrow C_2H_6 + CH_2CH_2N_2C_2H_5$	8,3	53,7
$C_2H_5 + C_2H_5N_2C_2H_5 \longrightarrow C_2H_6 + CH_3CHN_2C_2H_5$	8,1	34,3
$C_2H_5 + C_2H_5CHO \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_5CO$	7,7	26,3
$C_2H_5 + C_2H_6CHO \longrightarrow C_2H_6 + CH_2CH_2CHO$	8,1	53,3
$C_2H_5 + C_2H_5CHO \longrightarrow C_2H_6 + CH_3CHCHO$	8,0	34,8

VI. IRODALOM

- [1] Ács G.: Az etilén oligomerizációjának szerepe
homogén gázfázisú termikus bomlási re-
akciók másodlagos folyamataiban;
Kandidátusi értekezés, Szeged, 1973.
- [2] G.W. Gear: Numerical Initial Value Problems
in Ordinary Differential Equations;
Prentice-Hall, Inc.
Englewood Cliffs, New Jersey, 1971.
- [3] F.O. Rice, K.F. Herzfeld: J. Amer. Chem. Soc.
56, 284, 1934.
- [4] H. Cerfontain, K.O. Kutschke: Can. J. Chem.
36, 344, 1958.
- [5] H.S. Sandhu: J. Phys. Chem. 72, 1857, 1968.
- [6] O.P. Strausz, R.E. Berkley, H.E. Gunning: Can.
J. Chem. 47, 3470, 1969.
- [7] G. Martin, A. Maccoll: J. Chem. Soc. Perkin
Transactions II. 1887, 1977.
- [8] C.N. Hinshelwood, H.W. Thompson: Proc. Roy. Soc.
A 113, 221, 1926.
- [9] C.A. Winkler, C.J. Fletcher, C.N. Hinshelwood:
Proc. Roy. Soc. A 146, 345, 1934.
- [10] L.A.K. Staveley, C.N. Hinshelwood: J. Chem.
Soc. 812, 1936.
- [11] J.R.E. Smith, C.N. Hinshelwood: Proc. Roy.
Soc. A180, 237, 1942.

- [12] T.J. Sworski, M. Burton: J. Amer. Chem. Soc. 73. 3194, 1951.
- [13] A. Boyer, M. Niclause: J. Chem. Phys. 49. 354, 1952.
- [14] D.H. Volman, R.K. Brinton: J. Chem. Phys. 22. 929, 1954.
- [15] J.A. Kerr, A.F. Trotman-Dickenson: J. Chem. Soc. 1611. 1960.
- [16] Márta F.: Magy. Kém. Folyóirat 67. 216, 1961.
- [17] S.K. Ho: Proc. Roy. Soc. A 276. 278, 1963.
- [18] K.J. Laidler, M. Busuf: Can. J. Chem. 43. 268, 1965.
- [19] F. Márta, G. Ács, Z.G. Szabó: Acta Chim. Hung. 50. 263, 1966.
- [20] J.A. Kerr, A.C. Lloyd: Trans. Faraday Soc. 63. 2480, 1967.
- [21] Ács G., Tóth G., Huhn P.: Magy. Kém. Folyóirat 79. 385, 1973.
- [22] Tóth G., Ács G., Huhn P.: Magy. Kém. Folyóirat 79. 492, 1973.
- [23] Ács G., Tóth G., Huhn P.: Magy. Kém. Folyóirat 79. 496, 1973.
- [24] Ács G., Tóth G., Huhn P.: Magy. Kém. Folyóirat 79. 514, 1973.
- [25] Fürgeteg S., Bérces T., Márta F. és Dóhé S.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 100. 111, 1979.
- [26] A. Ralston: Bevezetés a numerikus analízisbe; Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1969.

- [27] D.A. Pope: Com. ACM 6, 491, 1963.
- [28] R.H. Merson: On some developments in the study of process for solving ordinary differential equations (private communications in the book G.N. Lance: Numerical methods for High Speed Computers. Iliffe and Sons LTD London 1960.)
- [29] Zalotai L.: A propán és n-bután termikus bomlás reakció-mechanizmus szimulációja; MTA Reakciókinetika és Katalízis Munkabizottsági beszámoló, Szeged 1977. október.
- [30] W.P.L. Carter, A.C. Lloyd, J.L. Sprung, J.N. Pitts jr.: Int. J. Chem. Kin. 11, 45, 1979.
- [31] Radical-Radical Reactions. Dispr. vs. Combination, Chemical Reviews 73, 441, 1973.
- [32] D.M. Golden, K.Y. Choo, M.J. Perona, L.W. Piszkievich: Int. J. Chem. Kinet. 8, 381, 1976.
- [33] R.W. Walker: Gas.Kinet. Energy Transfer 2, 296, 1977.
- [34] S.W. Benson, H.E. O'Neal: Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions, NTIS U.S. Department of Commerce, Springfield 1970.

E hely en mondok köszönetet Dr. H U H N
PÉTER tanszékvezető egyetemi tanárnak, a kémiai tu-
dományok doktorának, hogy figyelmem a témára fel-
hívta, kidolgozását lehetővé tette; munkámat irá-
nyította és hasznos tanácsaival a kidolgozást nagy-
mértékben elősegítette.

Hálás köszönetemet fejezem ki Dr. Á C S
GÁBOR egyetemi docensnek, a kémiai tudományok kan-
didátusának, és Dr. P É T E R ANTAL tudományos
munkatársnak, akik kísérleti eredményeiket rendelke-
zésemre bocsátották és a kiértékelés során sokirá-
nyú segítséget nyújtottak.