A n-PENTÁN TERMIKUS BOMLÁSA

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Irta

és a József Attila Tudományegyetem Természettudományi

Karához benyujtja

KÓSZÓ FERENC

okl. vegyész

Készült a József Attila Tudományegyetem Általános és

Fizikai Kémiai Intézetében

SZEGED

1970.

JATE KÖZPONTI KÖNYVTÁRA
Folyóiratok
Szeged

Diss. B 698

SZEGED

I. A n-pentán termikus bomlására vonatkozó irodalmi adatok áttekintése

A paraffin szénhidrogének - köztük a n-pentán - termikus bomlásának tanulmányozása kb. négy évtizeddel ezelőtt került a kutatók érdeklődésének előterébe. A vizsgálatok nagyobb részét sztatikus rendszerben végezték, miközben a reakciót egy rá jellemző változás, a nyomásnövekedés megfigyelésével követték, ill. egyes esetekben a bomlástermékek analizisét is elvégezték. Néhány esetben a hőbomlást dinamikus rendszerben vizsgálták. A kisérleti tapasztalatok alapján tanulmányozták a reakció jellegét, molekularitását, meghatározták a bomlási folyamat aktiválási energiáját, rendüségét, valamint mechanizmusát.

A n-pentán termikus bomlását MORGAN és MUNDAY /1/ áramlásos rendszerben, 600-800 C° hőmérséklet tartományban vizsgálták ugy, hogy a pentán parciális nyomását a max. 1 atm-tól 1/6 atm-ig változtatták vizgőzzel való higitással. Az áramlási sebességet minden esetben 12 l/ó értékre állitották be, igy a 79 ml-es reakcióedényben a kontakt-idő 10 sec volt. Kisérleteikből a következőket állapitották meg:

1./ 600 C°-on a pentán bomlásának sebessége független a koncentrációtól a vizsgált parciális nyomás intervallumban, igy a primer bomlás egy elsőrendü reakció.

2./ 600 C°-on a képződött metán, propilén, propán és butén-1 arányait nem befolyásolja a pentán parciális nyomásának változása.

3./ 600 C°-on a vizgőzzel való higitás növelése csökkenti az etán mennyiségét és e csökkenésnek megfelelően növekszik az etilén és hidrogén mennyisége, melyet a Rice-féle szabadgyök-elmélettel magyaráznak.

4./ 600 C°-on a bomlási folyamat a következő reakcióegyenletekkel irható le:

$$C_5H_{12} \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_4 + CH_4 \qquad /1/$$

$$C_5H_{12} \longrightarrow C_3H_6 + C_2H_6 \text{ /vagy } C_2H_4 + H_2 \qquad /2/$$

$$C_5H_{12} \longrightarrow C_4H_8 + CH_4 \qquad /3/$$

$$C_5H_{12} \longrightarrow C_3H_8 + C_2H_4 \qquad /4/$$

5./ Magasabb hőmérsékleteken feltünő az etán csökkenése és az etilén megnövekedése vizgőzzel való higitás hatására.

6./ 700-800 C°-on már 1,3-butadién és acetilén is képződik a reakció során, s az acetilén képződésére a vizgőzzel való higitás kedvező hatással van.

7./ Bár fuxin-próbával aldehidnyomok mutathatók ki, mégis 800 C°-ig terjedő hőmérsékleteken, 10 sec tartózkodási idő esetén a pentán és vizgőz között a CO vagy CO_2 képződésére vezető reakciók jelentéktelenek.

Az 1930-as évek végétől a kutatások a reakció jellegének megállapitására irányultak, ugyanis a reakció észrevehető inhibiciója kis mennyiségü NO vagy más inhibitor hatására, ill. más anyagok /peroxidok, halogének/ sebességnövelő hatása semmi kétséget nem hagyott a láncok létezését illetően, de a reakciósebesség és az inhibitor koncentrációja között fennálló összefüggés azonban még nyitva hagyta a problémát a maradékreakció milyensége felől. A bomlási reakció sebessége az

inhibitor koncentrációjának növelésével hirtelen csökken /részlegesen inhibeált tartomány/, de csak egy meghatározott határértékig /teljesen inhibeált tartomány/, amikoris további inhibitor hozzáadására a reakció sebessége bizonyos koncentráció tartomány felett változatlan marad, majd tovább növelve az inhibitor koncentrációját a sebesség ismét nő. A maximális inhibicióhoz tartozó határsebességet illetően a különböző szerzők véleménye sokáig eltért.

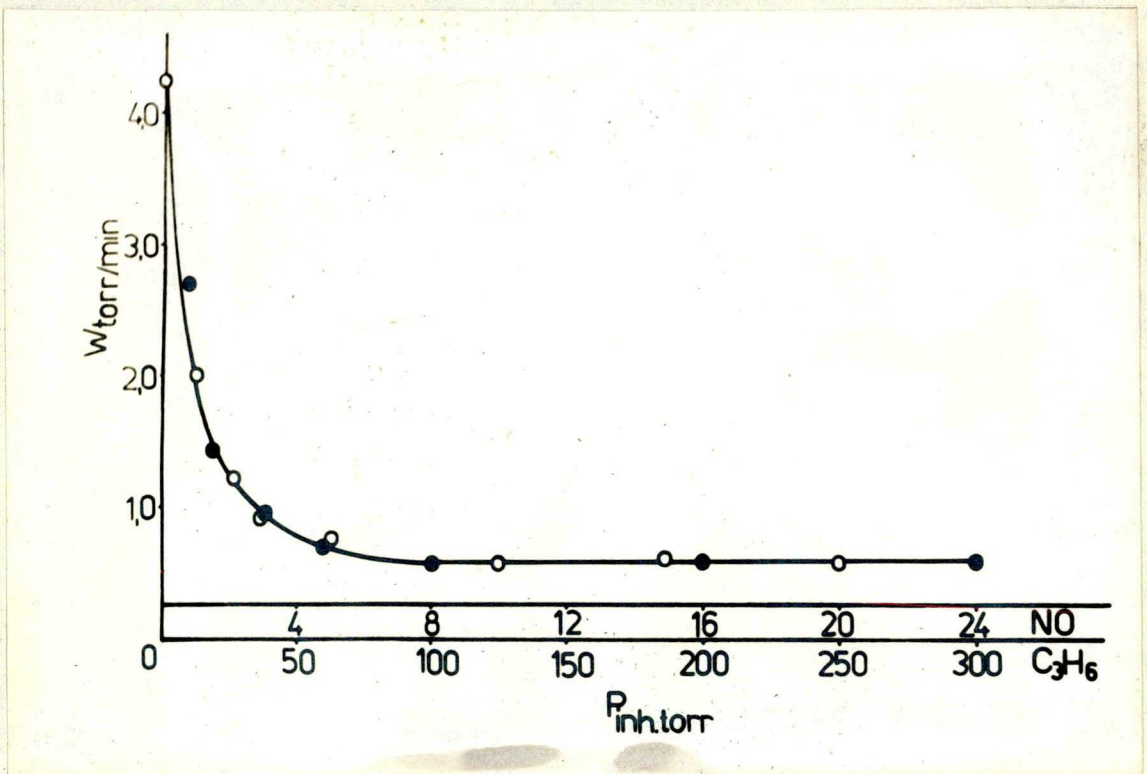
HINSHELWOOD és munkatársai szerint a reakció egyidejü lánc- ill. molekuláris folyamat. Elegendő mennyiségü inhibitor hozzáadása esetén a láncmechanizmusu komponens - az inhibitor gyökfogó jellege miatt - teljesen elfojtható, azonban az igy el nem fojtható, tisztán molekuláris maradék reakció egy konstans sebességgel tovább folyik. Feltételezésüket a következő két legfontosabb kisérleti eredmény támasztja alá:

1./ A teljesen inhibeált reakció sebessége széles inhibitorkoncentráció felett nem változik, mig különböző inhibitorok /NO, propilén/ ugyanazon határértékig redukálják a reakció sebességét /1.ábra/, habár ehhez a különböző inhibitoroknak különböző mennyiségei szükségesek. Továbbá ez a határérték a kisérleteknél alkalmazott valamennyi hőmérsékleten független a felület állapotától, a felület/térfogat viszonyától és a reagáló nyomástól. /2, 3/

2./ Semleges gázok /SF_3, CF_4, stb./ gyorsitó hatása azonosnak mutatkozik mind normál, mind pedig NO-dal teljesen inhibeált bomlás esetén.

STEACIE és FOLKINS /4/ a bután bomlásából ugyanolyan

terméköszszetételt találtak normál és NO-dal inhibeált reakció esetén. Valószinütlennek tartották, hogy a láncreakció és egy vele konkurráló molekuláris reakció ezt produkálni tudta volna. Szerintük a határsebesség a láncfolyamatot indító primer reakcióhoz tartozik. Elgondolásuk tehát az inhibeált bomlásra egészen rövid és nagyszámu láncokat feltételez.



1.ábra NO és propilén inhibíciójának összehasonlitása / 100 torr n-pentán, 530 C°/

STUBBS és HINSHELWOOD /2, 5/ szerint a két különböző mechanizmus /lánc és molekuláris/ eredményezhet azonos termékeket, sőt azonos termékmegoszlást, amint azt a következő, általuk javasolt szkéma illusztrálja:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_4 + CH_2=CH-CH_2-CH_3$ /1/

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow C_2H_6 + CH_2=CH-CH_3$ /2/

$CH_2=CH-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_2=CH_2 + CH_2=CH_2$ /3/

ahol /1/ és /2/ tipusu reakciók közvetlén molekuláris ujraelosztódásként képzelhetők el. Ugyanakkor pl. /1/ reakció termékei láncreakcióval igy alakulnának:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}H_2-CH_2-CH_2-CH_3$,

$\dot{C}H_2-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_2=CH-CH_2-CH_3 + \dot{H}$,

$\dot{H} + CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_4 + \dot{C}H_2-CH_2-CH_2-CH_3$

Kisérleteik alapján meghatározták az r_o/r_∞ -ként definiált látszólagos lánchosszuságot, ahol r_o a normál bomlás kezdeti sebessége, r_∞ pedig a teljesen inhibeált bomlásban a határsebességet jelenti.

I. táblázat Látszólagos lánchossz / T=530 C° /

Kezdeti nyomás /torr/	
50	6,7
75	6,0
100	5,0
150	4,8
200	4,7
250	4,6
300	4,3
350	4,2
400	4,1
450	4,0
500	3,9

Megállapitották, hogy a látszólagos lánchossz csökken a

kiindulási nyomással, és adott P_o mellett csökken a hőmérséklet emelkedésével. Steacie és Folkins nézetét tehát egyrészt a lánchosszuság teszi kétségessé, másrészt JACH és HINSHELWOOD /6/ semleges gázokkal végzett kisérletei, melyek szerint a semleges gázok gyorsitó hatása azonos mind normál, mind pedig inhibeált reakció esetén, jólehet a normál bomlásnál nagyobb mérvü változást várnánk.
Meg kell azonban jegyezni, hogy a lánchosszuság Stubbs-féle definiciója nem felel meg a ma általánosan elfogadott definiciónak.

ECHOLS és PEASE /7/ hipotézise a maximálisan inhibeált tartományra stacionárius gyökkoncentrációt tételez fel, amit az inhibitor kettős szerepe /inhibitor és egyben iniciátor/ biztosithat. RICE és POLLY /8/ szerint is a NO mind a lánc inditásában, mind annak letörésében résztvesz. Nehéz azonban elképzelni, hogy különböző inhibitorok ugyanazon inhibiciós ill. iniciáló hatást lennének képesek kifejteni, amint azt az azonos határsebességek megkivánnák.

VOJEVODSZKIJ /9/ ezt a problémát ugy hidalja át, hogy a szénhidrogének termikus bomlását olyan tisztán láncmechanizmus szerint lejátszódó folyamatnak tekinti, amely során a láncinditó és letörő lépések heterogén, a lánclépések viszont homogén természetüek. A láncinditó lépések a falon irreverzibilis és reverzibilis uton történhetnek. Az inhibitor leköti a fal szabad vegyértékeit, ezáltal elnyonja az irreverzibilis felületi iniciációt, és teljes inhibició esetén a reakciót már csak a reverzibilis uton keletkező gyökök tartják fent,

ami a gyököknek egy térbeli kvázi-stacionárius koncentrációjához vezet. Igy inhibició esetén tehát kisebb a reakció sebessége, de adott paraméterek mellett mindig ugyanazon határsebesség fog adódni az inhibitor minőségétől függetlenül. Vojevodszkij elmélete tehát alapvetően eltér az eddigi elméletektől, melyek a szénhidrogének termikus bomlását homogén gázreakcióknak tekintik. Az uj elmélet bár jól magyarázza az inhibeált reakciók azonos határsebességét, valójában a felület szerepét tulértékeli.

A maradékreakció jellegének kérdését ELTENTON /10/ tömegspektrométeres kisérletei, majd később különböző izotópkicserélődéses kisérletek végérvényesen tisztázták. RICE, VARNERING és DOOLING /11/ deutero-etánnal végzett vizsgálatai, valamint KUPPERMANN és LARSON /12/ normál és deutero-bután keveréken végzett bontási reakciói azt mutatták, hogy az izotópkicserélődési folyamat sebessége lineárisan változott a bomlási reakció brutto sebességével - függetlenül az NO mennyiségétől, és ez a viszony sokszoros S/V arány változás esetén sem változott. Ezek az eredmények végképp kétségessé tették a Hinshelwood-iskola dualisztikus elméletét és a tisztán láncmechanizmus szerint lejátszódó folyamat mellett szóltak. Az 1960-as évek elejéig azonban Hinshelwood és munkatársai minden munkájukat a dualisztikus elmélet alapján tervezték és eredményeiket e koncepció alapján igyekeztek magyarázni.

A n-pentán termikus bomlásával tulnyomórészt Hinshelwood és munkatársai foglalkoztak. A különböző kinetikai vizsgálatok eleinte főleg a reakció nyomásváltozással való követésére

szoritkoztak. A vizsgálataikat rendszerint több n-paraffinre elvégezték és a n-paraffinek egész sorozatára érvényes, általános következtetéseket igyekeztek a kisérleti tapasztalatok alapján levonni.

STUBBS és HINSHELWOOD /2/ 100 torr kezdeti nyomásu n-paraffinekhez /propántól a n-dekánig/ 530 C°-on mért Δp-idő összefüggések alapján megállapitották, hogy a görbék szigmoid jellegét a bomlás során keletkező termékek öninhibiciója és a nagyobb termékek konszekutiv bomlása eredményezi. A görbék kezdetéhez huzott érintők segitségével meghatározták a kezdeti sebességeket különböző hőmérséklet, kezdeti nyomás és NO koncentráció esetén /II. táblázat/.

II. táblázat Kezdeti sebességek n-pentán bomlásánál

NO nyomása /torr/	Kezdeti seb. 530 C°-on /torr/perc/		Kezdeti seb. 550 C°-on / torr/perc /	
	P_o=100torr	P_o=250torr	P_o=100torr	P_o=250torr
0	4,20	13,2	9,8	29,2
1,0	1,98	7,8	6,4	23,3
2,0	1,24	6,7	4,7	20,6
3,0	0,93	5,5	4,0	18,0
4,0	-	-	3,7	-
5,0	0,73	4,4	3,1	16,0
7,0	-	-	2,6	13,7
10,0	0,58	3,3	2,3	10,7
15,0	0,58	3,3	-	-
20,0	0,58	3,3	2,3	7,6

Ugyancsak STUBBS és HINSHELWOOD /5/ részletesen tanulmányozták a kezdeti sebesség változását n-pentán változó kiindulási nyomásaihoz. Az eredményeket a III. táblázat tartalmazza.

III.táblázat Kezdeti sebesség változása a kiindulási nyomással; T = 530°C

Normál bomlás		Teljesen inhibeált bomlás	
P_o /torr/	r_o / torr/perc /	P_o /torr/	r_∞ / torr/perc/
29	1,1	46	0,23
54	1,91	100	0,58
100	4,2	147	1,14
146	8,4	199	2,14
202	12,9	246	2,99
250	13,2	301	3,83
333	18,5	350	4,89
465	30,9	404	7,01
		460	8,20
		467	9,69

Megállapitották, hogy a normál bomlás esetén a kezdeti sebesség P_o-sal történő változása a vizsgált tartományban:

$$r_o = Ap_o + Bp_o^2$$

alaku empirikus egyenlettel irható le, ill. hasonlóképpen r_∞ -re a következő kifejezés adódott:

$$r_\infty = A'p_o + B'p_o^2 \quad ,$$

ahol a konstansok értékei:

$A.10^2$	$B.10^5$	$A'.10^2$	$B'.10^5$
3,63	7,33	0,50	2,75

Később INGOLD, STUBBS és HINSHELWOOD /3, 13/ szélesebb nyomástartományon / 0,1-től 1600 torr-ig / végzett kisérletek alapján az előző egyenletet a következőképpen módositották:

$$r_\infty = \frac{a\,p_o^2}{1 + a'p_o} + \frac{b\,p_o^2}{1 + b'p_o} \quad ,$$

amely összefüggés két unimolekuláris reakció szuperpozíciójának felelne meg - ütközéses aktivációval. Ez a kifejezés összhangban van a széles nyomástartományban tapasztalt reakciórend változásával.

A reakció rendjének nyomásfüggőségét először STUBBS és HINSHELWOOD /5/ 50-500 torr nyomástartomány felett végzett mérések alapján vizsgálták, s azt első és másod-rend között találták. /IV.táblázat/

IV.táblázat Látszólagos rend teljesen inhibeált bomlásnál

P_o /torr/	reakciórend
50	1,25
75	-
100	1,40
150	-
200	1,55
300	1,60
400	1,65
500	1,75

A reakciórend kisérletileg tapasztalt nyomásfüggősége azonban nem egyezett az ütközés által aktivált unimolekuláris reakciókra ismert elmélettel, mely szerint nagy nyomásokon a

folyamat elsőrendű, kis nyomásokon viszont a reakció másodrend szerint játszódik le. Ezért STUBBS és INGOLD /13/ 0,1-től 1600 torr-ig kiterjesztett kiindulási nyomástartomány felett megismételték az előző vizsgálatokat n-pentán NO-dal teljesen inhibeált bomlásánál. Az ujabb eredmények alapján megállapitották, hogy a reakciórend-nyomás összefüggés kettős változást mutat és ez a reláció nem tér el alapvetően különböző hőmérsékleteken. A nyomásváltozással járó kettős rendváltozást a reakció molekuláris komponensének további összetettségével magyarázzák.

A reakciórenddel kapcsolatos vizsgálatokkal párhuzamosan ugyancsak INGOLD és STUBBS /3/ 50-től 400 torr-ig terjedő kiindulási nyomástartományban meghatározták az aktiválási energia változását is /V.táblázat/. Megállapitották, hogy az aktiválási energia függvénye a nyomásnak. Az aktiválási energia-nyomás görbének zérus, ill. végtelen nyomáshoz való extrapolálásával nyert un. határaktiválási energiák kitünően egyeznek a sebesség-nyomás kapcsolatra nyert egyenlet A és B konstansainak hőmérsékleti koefficiensei alapján kapott értékekkel /lásd VI. táblázat/

V. táblázat Aktiválási energia nyomásfüggése

Kezdeti nyomás /torr/	Akt.energia / kcal/g.mól /
50	88,8
100	85,1
150	81,0
200	78,3
250	76,0
350	73,0
400	71,9

VI.táblázat Határaktiválási energiák / Kcal/g.mól /	
Extrapolációval zérus nyomáshoz	93
A hőmérsékleti koefficienséből	93
Extrapolációval végtelen nyomáshoz	63
B hőmérsékleti koefficienséből	63

Később a kiterjesztett nyomástartományban végzett méréseknél STUBBS és INGOLD /13/ 1000 torr-hoz 66 Kcal/g.mól, 10 torr-hoz pedig 90 Kcal/g.mól aktiválási energia értéket talált, amik jól megfelelnek a korábban extrapolációval kapott értékeknek.

PEARD /14/ szerint a szénhidrogéneknek két tipusa létezik, melyek közül az első tipusuaknál /i-bután, i-pentán, neo-pentán, neo-hexán/ normális unimolekuláris bomlás tapasztalható: a nyomás csökkenésével a reakciórend átmenetet mutat az elsőből a másodrend felé, és az aktiválási energiájuk független a kezdeti nyomástól. A másik csoportba tartozó szénhidrogének /n-bután, n-pentán, magasabb paraffinek/ bomlásánál a molekuláris reakció két unimolekuláris reakció szuperpoziciójának tünik különböző nyomásfüggőséggel, ill. különböző aktiválási energiával. Az utóbbi csoport tagjainál, igy a n-pentán esetében is, bizonyos gázok, mint pl. propilén, etán hozzáadása a reakcióhoz a látszólagos aktiválási energiát addig az értékig csökkenti, amit olyan n-pentán kiindulási nyomás esetén találnánk, amely egyenlő a n-pentán és propilén /ill. etán/ nyomások összegével. N_2, He, CO_2, H_2 hozzáadások

esetén viszont csak a n-pentán parciális nyomásának megfelelő aktiválási energia értéket találta.

Az Arrhenius-féle egyenletben levő A frekvenciafaktor értékét tulságosan magasnak találta az elmélethez képest. Megoldásként két lehetőséget vetett fel:

1./ elfogadni, hogy a maradékreakció lánc jellegü, vagy

2./ elvetni az aktiválási energia szigoru lokalizációjának feltevését egy kritikus kötésben.

A lehetőségek közül az utóbbit fogadta el.

SPALL és STUBBS /15/ mérései szerint a teljes inhibicióhoz korábban használt 10% mennyiségü NO nem elegendő a láncok teljes elfojtásához, igy az előbbi méréseket 20% NO használata mellett ismételten elvégezték. Az uj, valamint a régi mérések ujraszámolt eredményeit a VII. táblázat tükrözi.

VII. táblázat Aktiválási energiák inhibeált bomlásnál

Kezdeti nyomás /torr/	Látszólagos aktiválási energia / Kcal/g.mól /		
	Előző eredmények	Előző munka ujraszámitása	Jelenlegi eredmények
50	88,8	76,8	75,8
100	85,1	72,4	73,6
200	78,3	67,4	70,0
300	74,2	65,0	65,7
400	71,9	62,8	60,6
500	-	-	58,8

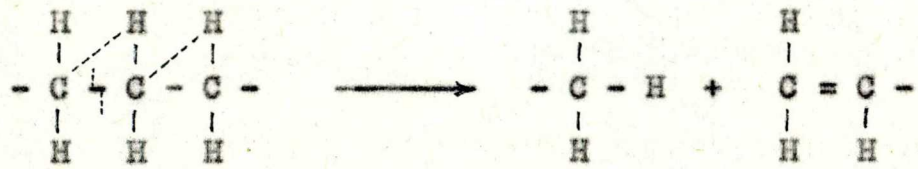
Az ujraszámolt látszólagos aktiválási energiák extrém ala-

csony ill. magas nyomáshoz tartozó határértékeit, valamint a $k = A.e^{-E/RT}$ Arrhenius-féle egyenlet A konstansainak nagyságát a VIII. táblázat mutatja.

VIII.táblázat Frekvenciafaktorok

Alacsony nyomás		Magas nyomás	
E / Kcal/g.mól /	lg A	E / Kcal/g.mól /	lg A
82	18,2	47	10,1

Spall - hasonlóan Peardhoz - szintén a gyöklánc-folyamathoz járuló unimolekuláris reakcióknak két módját tartja lehetségesnek. Feltételezi, hogy a kétféle reakció során a reakcióterméketeknek ugyanazon elrendeződése képződhet, és az egyik mód alacsony nyomásokon dominál, míg a másik a magasabb nyomásokon lesz tulsulyban. Az utóbbiban az aktiválási energia egy kritikus kötésben /C-C kötés/ lokalizálódik - hasonlóan a klasszikus elmélet követelményeihez, amikoris a következő tipusu átalakulás történik:



Alacsony nyomásokon viszont a másik mód kerül előtérbe, aminek látszólagos aktiválási energiája magasabb az elméletinél, és a nem-exponenciális faktor is tul nagy egy molekuláris vibrációs frekvenciához képest. Ugy véli, hogy ennél a módnál a molekula által felvett totális energia különbözőképp oszlik szét a szabadsági fokok között, s ezt a H-atomok állapotával

ill. mobilitásával hozza kapcsolatba. Elveti ő is az aktiválási energia egy kötésben való lokalizációját, és az aktivált állapotok /átmeneti állapotok/ nagy számát tartja lehetségesnek.

Az aktiválási energia nyomásfüggőségét megismerve felvetődött a kérdés, hogy vajon a különböző nyomásokhoz tartozó érezhető különbségü aktivációs energiák megfelelnek-e a C-lánc más-más helyen történő szakadásának. A kérdés eldöntésére INGOLD és STUBBS /16/ elvégezték változó kezdeti nyomáson és hőmérsékleten a reakciótermékek analizisét, különös tekintettel a metán/etán/propán arányra, mivel szerintük ezen telitett termékek megoszlása jellemző a szénlánc különböző helyein történő szakadás relativ valószinüségére /IX. táblázat/. Szerintük a képződött H_2 mennyisége egyenlő lenne a pentén-1 mennyiségével, ami az alkalmazott hőmérsékleteken igen gyorsan bomolhat. A butén-1 sokkal inkább stabilabb, bomlása elhanyagolható. Ilyen alapon való számitás szerint 1 mól n-pentán 2,1 mól terméket ad, mely közel van a $\Delta p_\infty / p_o$ mérés által talált 2,2-es értékhez, ahol Δp_∞= maximális nyomásnövekedés, p_o= kiindulási nyomás. Az analitikai adatok alapján kimondják, hogy a C-lánc különböző helyeken történő szakadásának relativ valószinüsége csökken a C-lánc végétől vett távolsággal, és mivel tizszeres nyomásváltozás mellett /50-500 torr/ sincs semmi jelentős változás a főbb termékekben /lásd IX. táblázat/ azaz a C_{1-2} és C_{2-3} helyeken történő szakadás nincs kapcsolatban az aktiválási energia nyomásfüggőségével, ezért a metán és etán dominálló mennyiségben való keletkezését ezen

termékeknek a többi, hosszabb C-láncu termékekhez képest meglevő magasabb elektron-szimmetriájával próbálják magyarázni.

IX. táblázat Gázalaku bomlástermékek n-pentánból
P_o = 200 torr , T = 550 C°

Mintavétel: Δp/torr/-nál	CH_4	H_2	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	
5	25,0	8,0	22,5	23,0	3,5	18,0	Teljesen
10	26,0	5,0	21,5	24,0	2,5	21,0	inhibeált
20	27,5	4,5	21,5	22,0	2,5	22,0	bomlás
40	29,5	2,0	21,5	19,0	2,0	26,5	
70	30,0	1,0	21,5	20,0	2,0	25,5	
20	27,5	2,0	23,0	21,0	2,0	25,5	Normál bomlás
P_o = 200 torr, mintavétel Δp= 20 torr-nál							
Hőmérséklet /C°/							
520	27,0	4,5	23,5	13,5	1,5	24,0	Teljesen
550	27,5	4,5	21,5	22,0	2,5	22,0	inhibeált
580	27,0	5,5	22,0	21,5	1,5	22,5	bomlás
T = 550 C°, mintavétel $\Delta p/\Delta p_o.100$ = 10-nél							
Kezdeti nyomás /torr/							
50	28,0	5,5	18,0	23,0	2,5	23,0	Teljesen
200	27,5	4,5	21,5	22,0	2,5	22,0	inhibeált
500	27,0	4,0	22,5	21,0	1,5	24,0	bomlás

Az analitikai eredmények megerősitik FREY és HEPP korábbi megfigyeléseit, miszerint a termékek majdnem ugyanabban az arányokban képződhetnek NO-dal inhibeált vagy NO nélküli reakciókban. /17/

Kisérleteik alapján a molekuláris folyamatra a következő - a magasabb n-paraffinekre általánosan érvényes - mechanizmust javasolják:

$$\text{I} \quad CH_3\text{-}/CH_2/_{\overline{3}}R \longrightarrow CH_4 + CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}R \qquad /E_I/$$

$$\text{I'} \quad CH_3\text{-}/CH_2/_3\text{-}R \longrightarrow C_2H_6 + CH_2{=}CH\text{-}R \qquad /E'_I/$$

ahol E_I és E'_I az aktiválási energiák. Ugyanakkor a láncreakcióban metánt és etánt termelő reakciók a következők lennének:

$$/1/ \quad CH_3\text{-}/CH_2/_3\text{-}R \longrightarrow \dot{R_1} + \dot{R_2} \qquad /e_1/$$

$$/2/ \quad \dot{R_1} + CH_3\text{-}/CH_2/_3\text{-}R \longrightarrow R_1H + \dot{C}H_2\text{-}/CH_2/_3\text{-}R \qquad /e_2/$$

$$/3/ \quad \dot{C}H_2\text{-}/CH_2/_3\text{-}R \longrightarrow \dot{CH_3} + CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}R \qquad /e_3/$$

$$/3'/ \quad \dot{C}H_2\text{-}/CH_2/_3\text{-}R \longrightarrow \dot{C_2H_5} + CH_2{=}CH\text{-}R \qquad /e'_3$$

$$/4/ \quad \dot{CH_3} + CH_3\text{-}/CH_2/_3\text{-}R \longrightarrow CH_4 + \dot{C}H_2\text{-}/CH_2/_3\text{-}R \qquad /e_4/$$

$$/4'/ \quad \dot{C_2H_5} + CH_3\text{-}/CH_2/_3\text{-}R \longrightarrow C_2H_6 + \dot{C}H_2\text{-}/CH_2/_3\text{-}R \qquad /e'_4/$$

ahol e_1 és e_2 ...stb. jelentik az aktiválási energiákat a megfelelő lépésekhez. Ahhoz, hogy a kétféle mechanizmus ugyanazon termékarányokhoz vezessen, csak arra van szükség, hogy $/E_I\text{-}E'_I/$ egyenlő legyen $/e_3\text{-}e'_3/$-mal, ami szerintük nagyon valószinü.

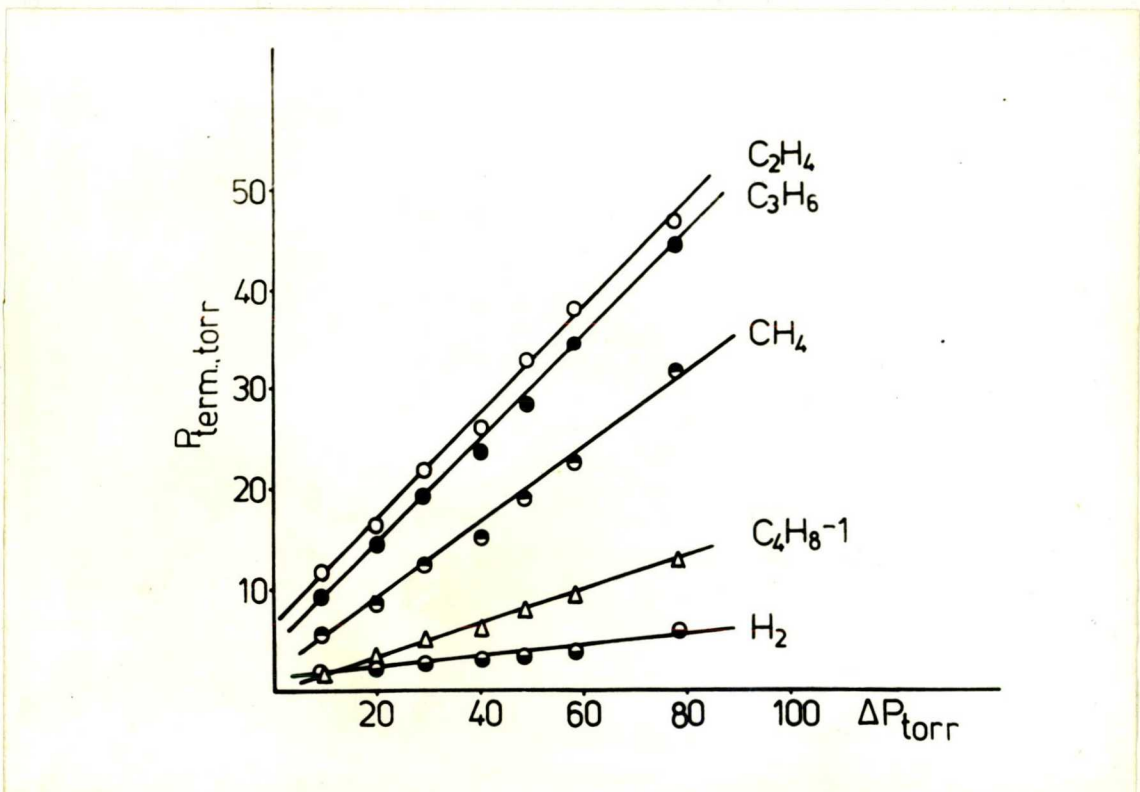
DANBY és SPALL /18/ n-pentán NO-dal inhibeált bomlásából tömegspektrométeres analiziseket végeztek széles hőmérséklet, nyomás és konverziótartományban /X. táblázat/ annak eldöntésére, hogy a bomlási reakció előrehaladása /Δx/ valóban egyértelmüen jellemezhető-e a nyomásváltozás /Δp/ mérésével. A Δx és Δp relációját a különböző termékekre a 2. ábra illusztrálja.

X. táblázat Bomlástermékek n-pentánból

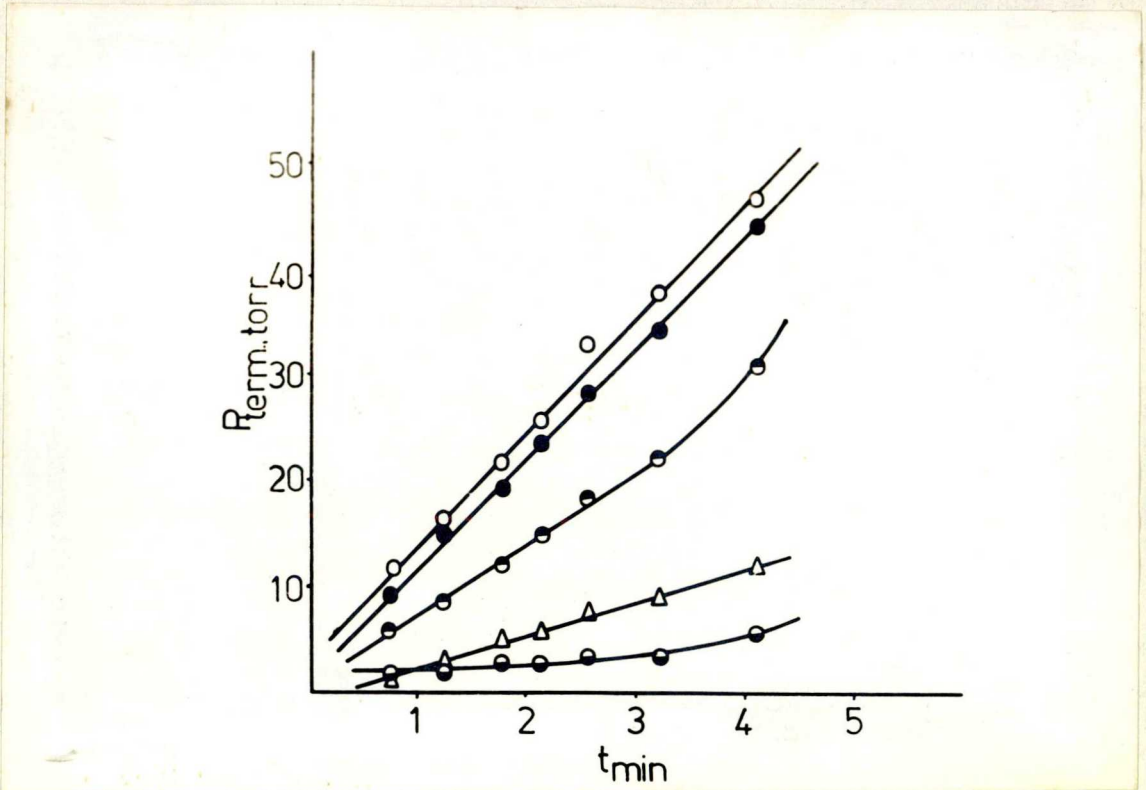
Kezdeti nyomás = 20 torr

Hőmérséklet /C°/	Bomlástermékek megoszlása /%/. Mindegyik érték hét különböző Δp-höz tartozó átlagérték /							
	CH_4	C_2H_4	C_3H_6	C_3H_8	butén-1	pentének	H_2	C_2H_6
530	15,1	36,1	25,6	1,5	8,1	0,4	6,8	3,6
540	19,0	32,6	27,6	1,6	7,4	0,2	7,3	4,6
550	18,9	31,8	25,3	0,1	8,1	0,4	8,8	6,7
560	19,0	32,8	26,4	0,5	7,8	0,1	8,6	4,6
570	17,4	32,6	26,2	0,8	7,1	0,1	10,0	5,7
580	18,2	32,2	24,8	0,1	7,2	0,4	10,3	6,5
Kezdeti nyomás = 200 torr								
530	18,6	30,4	27,8	2,9	7,8	0,4	4,5	7,5
540	18,8	29,4	27,9	0,8	8,3	1,0	4,4	9,2
550	18,5	30,1	29,7	3,1	6,8	0,5	5,0	6,2
560	18,0	30,4	27,5	2,3	9,5	0,	1,8	10,5
570	19,0	35,0	27,3	1,5	8,8	0,2	2,2	6,1
580	18,0	29,7	25,8	2,0	8,3	0,2	6,3	9,5
Kezdeti nyomás = 500 torr								
500	18,2	32,9	30,4	5,7	8,8	1,0	1,6	1,3
510	19,2	29,6	28,8	1,1	9,0	1,5	1,7	9,0
520	20,2	30,6	30,1	1,1	8,6	1,5	1,8	6,3
530	19,4	33,9	27,1	3,1	9,7	0,9	2,8	2,9
540	17,8	27,5	26,9	3,1	10,1	0,1	2,3	12,2
550	18,9	30,8	27,4	2,3	9,5	1,1	3,7	6,2
Hőmérséklet = 550 C°								
Kezdeti nyomás/torr/								
5	17,3	29,4	27,4	0,6	7,5	0,7	11,1	6,0
20	18,9	31,8	25,3	0,1	8,1	0,4	8,8	6,7
50	19,4	33,8	25,5	0,4	8,5	0,1	6,6	5,7
100	19,1	32,8	26,2	0,4	8,8	0,1	5,0	7,7
200	18,5	30,1	29,7	3,1	6,8	0,5	5,0	6,2
300	17,5	31,5	29,3	2,5	6,8	0,6	4,7	7,0
400	18,1	32,0	28,5	2,2	6,9	0,6	4,1	7,5
500	18,9	30,8	27,4	2,3	9,5	1,1	3,7	6,2

A 3. ábráról leolvasható, hogy a termékek képződésének sebessége konstans egy bizonyos idő után. A kisérleti hiba határain belül, mely náluk épp a $-\Delta[\text{pentán}]/\Delta p$ -re a legnagyobb, a $\Delta x/\Delta p$ arányok különböző fő termékekhez - a H_2 kivételével - semmiféle szisztematikus menetet nem mutatnak a hőmérséklet vagy nyomás változásával. A képződött termékek mennyiségei lineáris függvényei a megfigyelt nyomásváltozásnak. Megállapitották tehát, hogy a reakció kinetikai különlegességei nem magyarázhatók a nyomásváltozásnak - mint a reakció igazi sebesség követési módszerének tévedésével.



2.ábra Termékek parciális nyomása a nyomásnövekedés függvényében. P_o= 400 torr, T = 550 C°



3.ábra Termékek parciális nyomása az idő függvényében
P_o= 400 torr, T = 550 C°

A képződött H_2 mennyisége adott nyomásnövekedés mellett nőtt a kezdeti nyomás csökkenésével, valamint a hőmérséklet növekedésével. A NO mennyiségére $\Delta p/p_o$= 0,2 -nél minden esetben kisebb értéket kaptak, mint a kezdetben jelenlevő NO 10 %-a, sőt sok esetben ez zérusnak adódott.

SPALL és STUBBS /19/ az előző munkát folytatva a NO-hoz képest 10-szeres mennyiségü propilént használtak a maximális inhibició eléréséhez. /Minden kisérletben a propilén koncentrációja egyenlő volt a n-pentán kezdeti koncentrációjával./ Vizsgálataik alapján a $-\Delta$[pentán]/Δp arány értéke közel függetlennek mutatkozott a hőmérséklettől és kezdeti nyomástól, és meglehetősen jól egyezett a NO-dal inhibeált reakcióban

talált eredményekkel /lásd XI. táblázat/.

XI. táblázat $-\Delta[\text{pentán}]/\Delta p$ értékek

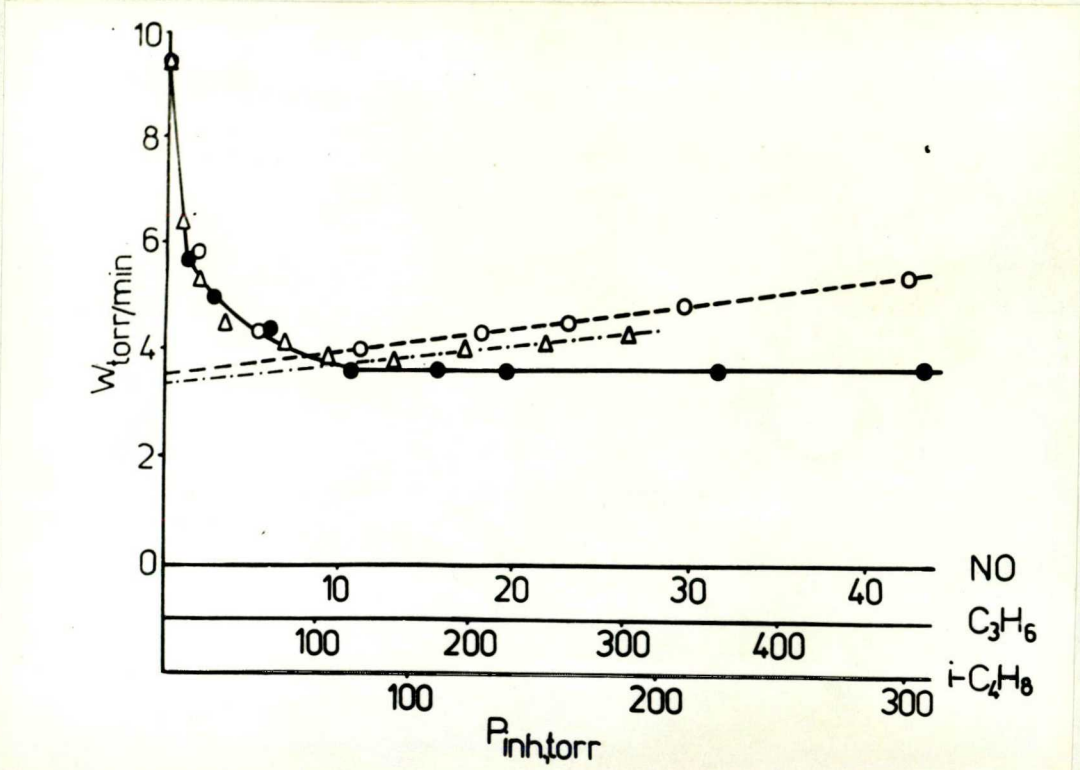
530-580 C° tartományban		20-200 torr tartományban /550°C/	
propilén	NO	propilén	NO
0,86	0,82	0,81	0,80

A metán képződése propilénnel történő inhibició során magasabbnak mutatkozott ugyan, mint NO-dal, de a $\Delta[CH_4]/\Delta p$ ilyen körülmények között sem követett semmiféle szisztematikus menetet a hőmérséklet vagy nyomás függvényében. A szerzők ezek alapján megerősitve látják azt, hogy az inhibeált reakcióban is lehet a reális reakciósebességet nyomásnövekedés megfigyelésével követni.

Különösen a propilénnel inhibeált bomlások során adott mennyiségü pentánból képződött etán mennyisége csökken a nyomás csökkenésével, ugyanakkor egy ennek megfelelő növekedést tapasztaltak az etilén és H_2 mennyiségében. A 100 % propilénnel inhibeált reakcióhoz etánt hozzáadva tanulmányozták annak a termékekre gyakorolt hatását. Megállapitották, hogy az etán hozzáadása nem befolyásolja a pentán elbomlásának sebességét, valamint más termékek képződésére is csak alig vagy egyáltalán nincs befolyással. Mivel alacsonyabb nyomásokon korábban kimutatták, hogy a hozzáadott etán nem szenved indukált bomlást, az etilén és H_2 mennyiségének megnövekedését először egy, az alacsonyabb nyomásokon előtérbe kerülő speciális aktiválási folyamattal próbálták magyarázni, miszerint a

molekula által felvett aktiválási energia a H-atomok egész rendszerén fog eloszolni, s e rendszer könnyen termelne molekuláris hidrogént. A jelen vizsgálatoknál viszont határozott jelzések voltak az etán látszólagos másodlagos bomlására az inhibeált reakcióban, igy végülis megállapitják, hogy az effektus okát mégiscsak magában az etánban kell keresni, vagy az etilgyökben, amelyből az etán képződött a reakció lánc komponensében.

JACH és STUBBS /20/ különböző inhibitorok /NO, propilén, i-butén/ hatását tanulmányozták n-pentán, i-pentán és i-bután termikus bomlására. A n-pentánhoz nyert inhibiciós görbéket a 4. ábra illusztrálja.



4.ábra Inhibiciós görbék n-pentánhoz; P_0/pentán/=100 torr
T = 560 C°; NO •; propilén Δ; i-butén o .

A kisérletek szerint a nitrogénmonoxid a bomlássebességet egy jól definiálható határig csökkenti, de nagyobb mennyiségü propilén és i-butén itt már bizonyos katalitikus hatással rendelkezik - feltehetően részben az ütközéses aktiváláshoz való hozzájárulás miatt. Igy a szerzők szerint a valódi határsebesség a propilénhez és i-buténhez nem egyezik az észlelt sebesség-minimummal, hanem az a zérus koncentrációhoz való extrapolációval nyerhető, amint az az ábrán látható. Az aktuális, ill. az extrapolált határsebességek /XII. táblázat/ bár nem egyeznek szigoruan a három esetben, azonban a részlegesen inhibeált tartományra jellemző görbeszakaszok jól fedik egymást,

XII.táblázat Határsebességek / torr/perc / n-pentán inhibeált bomlásánál; P_o= 100 torr, T = 560 C°

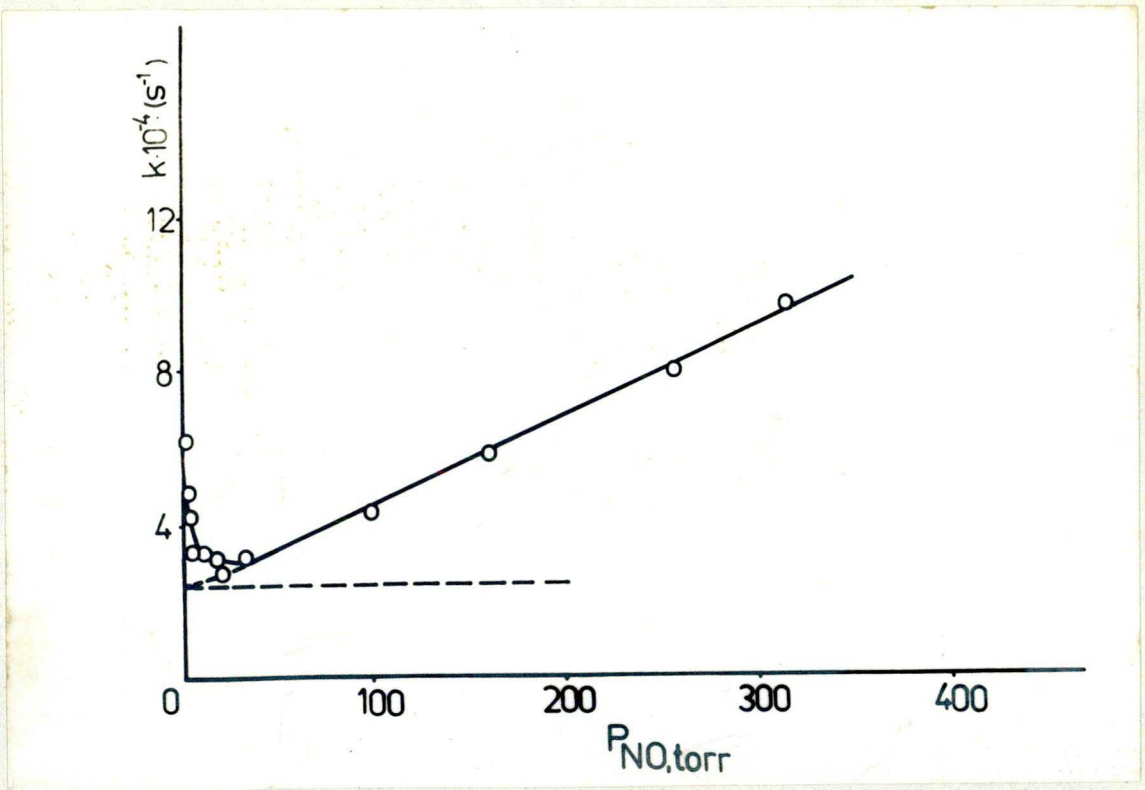
	Mért érték	Extrapolált érték
NO-dal	3,7	3,7
propilénnel	3,9	3,5
i-buténnel	4,0	3,6

igy végülis arra a következtetésre jutnak, hogy a sebességcsökkenést illetően a háromféle inhibitor azonos hatást gyakorol a bomlási reakcióra.

BLACKMORE és HINSHELWOOD /21/ a nitrogénmonoxiddal inhibeált reakcióknál egyes esetekben kezdeti zavart észleltek a nyomásnövekedésben. Tömegspektrométeres analitikai adatok alapján megállapitották, hogy e kezdeti zavar, ami többnyire indukciós periódusként jelentkezett, szekunder jellegü, és valószinüleg az olefin termékek polimerizációjának

eredményeképp jön létre, ugyanis a n-pentán fogyása a reakció kezdeti időpillanatától megindul. Igy a kezdeti szakaszt is homogén folyamatnak tekintik.

Növekvő mennyiségü NO-t alkalmazva a bomlási sebesség először csökken, de magas NO koncentrációknál - hasonlóan Jach propilénnel és i-buténnel inhibeált reakcióinál tapasztaltakkal - a sebesség ismét nő /indukált reakció/, amint az az 5. ábrán látható. Mivel azt tapasztalták, hogy a neo-pentán esetében, amely csak primer H-atomokat tartalmaz, az NO gyorsitó hatása kisebb, mint a normál- és i-pentán esetében, melyek szekunder és tercier H-atomokkal is rendelkeznek, arra a következtetésre jutottak, hogy az indukált reakcióban H-elvonás a meghatározó folyamat. A pentánból történő H-elvonás C_5H_{11} gyököket



5.ábra Inhibiciós görbe; 100 torr n-pentán, T = 540 C°

termelne, amelyek kétféle módon reagálhatnak a továbbiakban:

$$C_5H_{11}^{\cdot} + NO \longrightarrow \text{termékek} ,$$

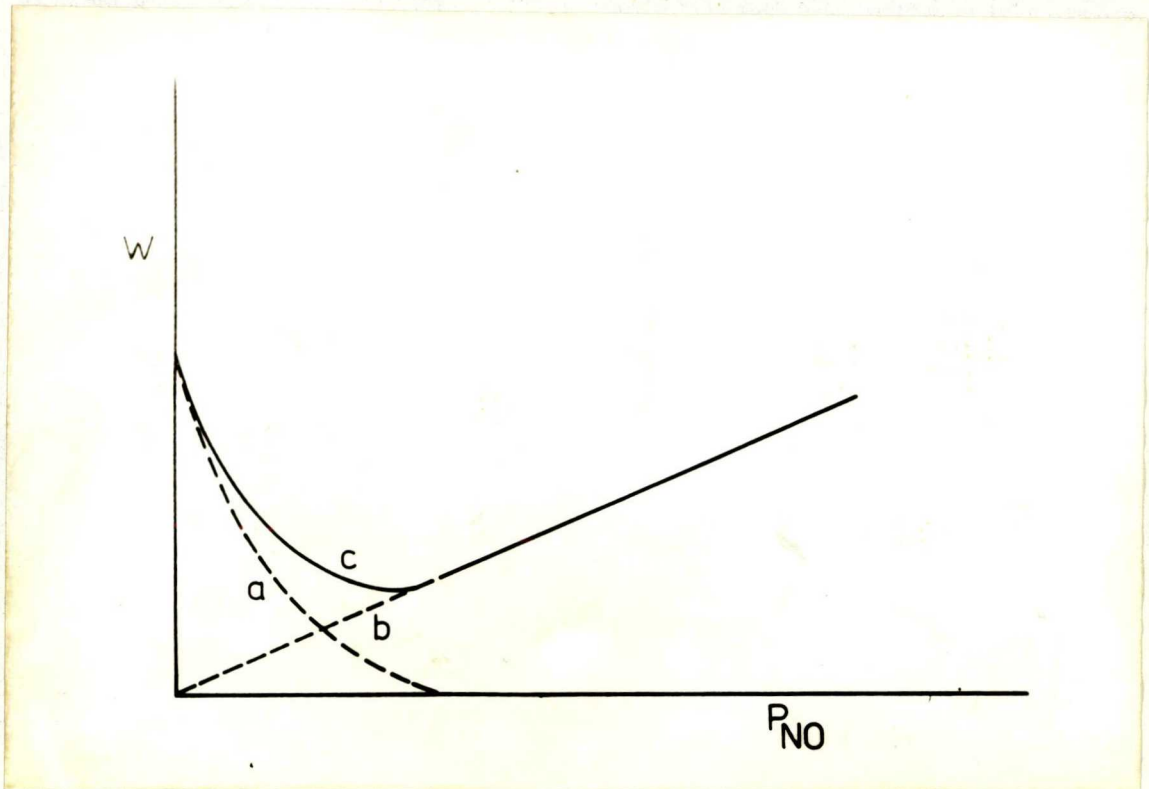
$$C_5H_{11}^{\cdot} \longrightarrow CH_3^{\cdot} + \text{olefin} .$$

Ha a második eset történik, egy Rice-Herzfeld lánc lépne fel, és a termékek kölönböznének kissé az inhibeálatlan reakció termékeitől. A tapasztalat viszont azt mutatja, hogy a C_5H_{11} gyök reakciója nitrogénmonoxiddal sokkal gyorsabban bekövetkezhet, mint annak letörése, továbbá a CH_3 gyök reakciója nitrogénmonoxiddal sokkal gyorsabban folyik le, mint a pentánnal való reakciója. Ebből arra következtetnek, hogy az indukált reakció H-elvonással indul:

$$RH + NO \longrightarrow R + HNO ,$$ amit gyorsan követ az

$$R + NO \longrightarrow RNO$$ reakció.

A HNO képes nitrogénmonoxidot regenerálni, a másik termék, az RNO viszont instabil, és különféle utakon történhet a letörése, viszont ez nitrogénmonoxidot nem regenerál. Igy az $\Delta[NO]/\Delta[\text{pentán}]$ arány nagyobb NO koncentráció esetén egységnyi lenne - a kisérleti tapasztalatokkal egyetértésben, azaz az indukált reakció sebessége arányos az $[RH][NO]$-val, s a NO elhasználódása a nitrogénmonoxid koncentrációjának növekedésével nő, és közelitőleg 1 lesz minden elbomlott paraffin molekulához.
A szerzők szerint amennyiben a reakció molekuláris mechanizmusu komponenst nem tartalmazna, akkor az inhibiciós görbe visszafelé történő extrapolálása az origón átmenő görbét adna /lásd 6.ábra/. A valóságban azonban ez nincs igy, és - annak ellenére, hogy kijelentik, az egész inhibiciós görbét egységében kell vizsgálni - ebből ők a molekuláris reakció mellett szóló ujabb bizonyitékot vélnek felfedezni.



6.ábra A sebesség alakulása molekuláris reakció feltételezése nélkül; láncreakció gátlása a
indukált reakció b
a mért reakció c

NORRISH és munkatársai /22/ a n-pentán bomlására is jól alkalmazható általános inhibiciós mechanizmust adnak meg, mely igen fontos szerepet tulajdonit az inhibició során keletkező oximok bomlásának. TAYLOR és BENDER /23/ tapasztalatait felhasználva feltételezik, hogy a reagáló rendszerben levő etilgyök és nitrogénmonoxidból képződő acetaldoxim elfajult láncelágazást okozhat a következő reakciók szerint:

$$NO + CH_3CHNOH \longrightarrow CH_3CHN + HNO_2$$

$$CH_3CHN \longrightarrow CH_3 + HCN$$

$$HNO_2 \longrightarrow OH + NO$$

Ezek a reakciók megmagyarázhatják a nitrogénmonoxiddal inhi-

beált bomlás ön-akceleráló természetét; a maximális inhibicióhoz tartozó sebesség pedig igy egy olyan esetnek felelne meg, ahol az elágazás nem vált jelentőssé. Az általános mechanizmusban P=paraffin, R_L=nagy gyök /pl.: C_3H_7/, R_S=kis gyök /pl.: CH_3, H/, M=inaktiv termék, Ol=olefin termék, Ox= oxim.

$$P \longrightarrow R_L + R_S$$

$$R_S + P \longrightarrow M + R_L$$

$$R_L \longrightarrow Ol + R_S$$

$$R_L \longrightarrow \text{végtermékek}$$

$$R_L + NO \longrightarrow RNO \longrightarrow Ox$$

$$Ox + NO \longrightarrow R_S + \text{termékek}$$

$$Ox \longrightarrow \text{termékek}$$

A fenti mechanizmus szerint számitott inhibiciós görbe kitünő egyezést mutat Blackmore és Hinshelwood n-pentán bomlására nyert kisérleti adataival. A javasolt mechanizmus alapján az is megjósolható, hogy kis NO koncentrációknál csak nagyon kis inhibitorfogyás van, mig nagy koncentrációknál a nitrogénmonoxid és szénhidrogén fogyásának sebessége közelitőleg egyenlő.

HIROO TOMINAGA és munkatársai /24/ áramló rendszerben tanulmányozták a propán, a n-pentán és n-heptán termikus bomlását különböző hőmérsékleteken /700-900 C°/ és tartózkodási időknél /0,1-1,1 sec/. Kisérleteik alapján a következő, mindhárom vegyület bomlására érvényes egyenleteket vették fel:

$$C_3H_8 \quad /C_5H_{12},\ C_7H_{16}/ \longrightarrow \alpha_1H_2 + \alpha_2CH_4 + \alpha_3C_2H_6 + \alpha_4C_2H_4 + \alpha_5C_3H_6 + \alpha_6C_4H_8 + \alpha_7C_4H_6 \qquad /1/$$

$C_2H_6 \longrightarrow H_2 + C_2H_4$ /2/

$C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_2H_6$ /3/

$C_3H_6 + H_2 \longrightarrow CH_4 + C_2H_4$ /4/

$C_4H_8 + H_2 \longrightarrow \alpha_8/C_2H_6 + C_2H_4/ + \alpha_9/CH_4 + C_3H_6/$ /5/

$C_4H_8 \longrightarrow H_2 + C_4H_6$ /6/

$2\ C_2H_4 \longrightarrow C_4H_8$ /7/

$C_2H_4 + C_4H_6 \longrightarrow$ folyékony termék /beleértve aromásakat is/ /8/

$C_3H_6 + C_4H_6 \longrightarrow$ folyékony termék /beleértve aromásakat is/ /9/

$C_4H_8 + C_4H_6 \longrightarrow$ folyékony termék /beleértve aromásakat is/ /10/

$2\ C_4H_6 \longrightarrow$ folyékony termék /beleértve aromásakat is/ /11/

Megadták az egyes lépésekhez tartozó sebességi egyenleteket, ill. sebességi állandókat, továbbá megállapitották a reakció sztöchiometriáját /XIII. táblázat/.

XIII.táblázat Sztöchiometriai együtthatók a n-pentánnál

	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	α_7	α_8	α_9
a/	0,15	0,51	0,34	0,67	0,57	0,19	0,0	0,27	0,73
b/	0,315	0,387	0,298	0,599	0,613	0,245	0,0	-	-

a/ = kisérleti értékek, b/ = számolt értékek.

MAGARIL /25/ - felhasználva MORGAN /1/, FREY /17/ és DINCESZ /26/ kisérleti eredményeit - a n-pentán bomlására a következő mechanizmust állitotta fel, melyben az egyes lépésekhez tartozó reakcióhőket is feltüntette:

$C_5H_{12} \longrightarrow \dot{C}_3H_7 + \dot{C}_2H_5$ -78 Kcal/mól /1/

$\dot{C}_3H_7 \longrightarrow C_2H_4 + \dot{C}H_3$ -27,5 Kcal/mól /2/

$\dot{C}H_3 + C_5H_{12} \longrightarrow CH_4 + \dot{C}_5H_{11}$ + 12 Kcal/mól /3/

$\dot{C}_5H_{11} \longrightarrow C_2H_4 + \dot{C}_3H_7$ -24 Kcal/mól /4a/

$\dot{C}_5H_{11} \longrightarrow C_4H_8 + \dot{C}H_3$ -24 Kcal/mól /4b/

$\dot{C}_5H_{11} \longrightarrow C_3H_6 + \dot{C}_2H_5$ -24 Kcal/mól /4c/

$\dot{C}_2H_5 \longrightarrow C_2H_4 + \dot{H}$ -39,5 Kcal/mól /5/

$\dot{C}_2H_5 + C_5H_{12} \longrightarrow \dot{C}_5H_{11} + C_2H_6$ + 7 Kcal/mól /6/

$\dot{H} + C_5H_{12} \longrightarrow H_2 + \dot{C}_5H_{11}$ + 13 Kcal/mól /7/

A különböző gyökök egyrészt rekombinációs lépésekben, másrészt a reakcióedény falán törhetnek le:

$2\ \dot{C}H_3 \longrightarrow C_2H_6$ /8/

$\dot{C}H_3 + \dot{C}_2H_5 \longrightarrow C_3H_8$ /9/

$\dot{H} + \dot{C}_2H_5 \longrightarrow C_2H_6$ /10/

$2\ \dot{C}_2H_5 \longrightarrow C_4H_{10}$ /11/

$\dot{C}H_3 + \dot{H} + M \longrightarrow CH_4 + M$ /12/

$2\ \dot{H} + M \longrightarrow H_2 + M$ /13/

A mechanizmusban szereplő pentil-, propil- és etilgyökökre a legvalószinűbb reakciókat a különböző elvileg lehetséges reakciókra kiszámolt sebességi állandók összehasonlitása alapján állapitotta meg. A felvett mechanizmus a reakciónak csak a kezdeti szakaszára érvényes.

Összefoglalva megállapitható, hogy a n-pentán termikus

bomlásával kapcsolatban elvégzett kisérletek nagy többsége a részlegesen vagy teljesen inhibeál reakcióra vonatkozott, ugyanis a reakció egyik alapkérdésére, nevezetesen a reakció lánc és molekuláris, vagy tisztán láncmechanizmus szerint való lejátszódására a kutatók főleg a különböző inhibitorok hatásának tanulmányozásából próbáltak feleletet kapni. Bár voltak próbálkozások a reakció különböző más kinetikai sajátságainak felderitésére, azonban ezek jobbára csak formálkinetikai természetü kérdésekre irányultak; a reakció mechanizmusának megállapitásával csak keveset foglalkoztak.

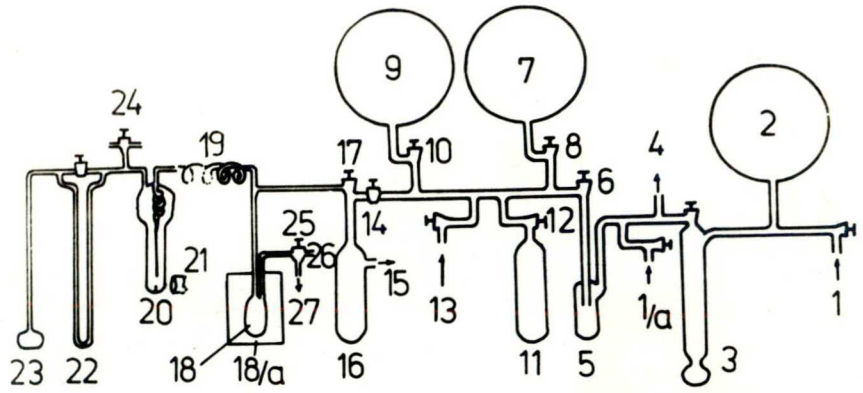
II. A kisérleti metodika ismertetése

A n-pentán termikus bontását sztatikusan müködő rendszerben végeztük. A kisérletek reprodukálhatósága érdekében a különböző paraméterek pontos beállitására, ill. azok állandó értéken való tartására, valamint a felhasznált anyagok tisztaságára gondosan ügyeltünk. A készülék megfelelő részeit anyagbevitel, ill. minden egyes reakció előtt 10^{-5} torr vákuumra szivattuk le. A reakció során keletkező nyomásváltozást Hg-manométerrel mértük, mely egy nullmüszerként alkalmazott üvegmanométer közbeiktatásával kapcsolódott a reakciótérhez, igy a manométerből Hg-gőzök nem juthattak a rendszerbe. A Hg-diffuziós szivattyuból származó gőzöket pedig cseppfolyós levegővel hütött csapda segitségével fagyasztottuk ki. A vákuumkészülék csiszolatos üveg csapjait alacsony tenzióju szilikonzsirral kentük.

A készülék leirása

A berendezés a következő térbelileg is elkülönülő fő részekből áll: üvegkészülék, melynek egyszerüsitett rajza a 7. ábrán látható; reakcióedény fütésére szolgáló kályha és annak müködését szabályzó ill. ellenörző müszerek; rotációs szivatytyu.

Az üvegkészüléket az egyes kisérletek előtt 10^{-5} torr vákuumra szivattuk le az 1-hez kapcsolódó rotációs szivattyu, 2 elővákuumlombik és a 3 Hg-diffuziós szivattyu segitségével. A Hg-gőzöknek a reakciótérbe jutását az 5 cseppfolyós levegő-



7.ábra A készülék egyszerüsitett rajza

vel hütött csapda akadályozta meg. 1a vezeték a termék elszivását teszi lehetővé a Hg-diffuziós szivattyu kiiktatásával. A nyomást a 4-hez csatlakozó Mc Leod-manométeren mértük. 7 és 9 lombik a termékhatás vizsgálatára szolgáló anyagok, 11 pedig a bontandó n-pentán tárolására szolgál. Az anyagokat a 13 vezetéken keresztül lehet bevinni a rendszerbe. A 16 keverőedény a 18 pyrex üvegből készült reakcióedénnyel összekalibrálva lehetővé teszi a reakcióedényben megkivánt nyomásnak a keverőben való előzetes beállitását. Mind a keverő, mind pedig a reakcióedényben levő anyag nyomását a nullműszerként használt 20, ill. a 15 üveg vezetékhez csatlakozó - 20-hoz teljesen hasonló - üvegmanométerekkel állitottuk be, ti. azok

csapjai /24/ a szabad levegőre, ill. az elővákuumra nyiltak. Az üvegmanométer külső köpenyében a nyomást a reakciótérben levő nyomásra lehet beállitani. Az üvegmanométer pontos leolvasását a 21 távcső teszi lehetővé. A nyomásváltozás a 23 Hg-manométeren olvasható le. A 25 csap elforditásával gázkromatográfiás célokra minták kivétele lehetséges. A mintavevő előzetesen a magas vákuumra csatlakozó 26 vezetéken keresztül evakuálható.

A kisérleteinket a következőképpen végeztük. A reakcióedényt, a keverőedényt, valamint a csatlakozó vezetékeket nagy vákuumra szivattuk le. Ezután a keverőedényhez csatlakozó Hg-manométeren beállitottuk a kivánt reagens-nyomás kalibrációnak megfelelő értékét, majd a keverőhöz tartozó üvegmanométert figyelve a tároló lombik/ok/ból a n-pentánt, ill. esetenként a termékhatás vizsgálatnál az illető termékgázt is beengedtük a keverő edénybe. Innen expandáltattuk a gázt, ill. gáz keveréket a reakcióedénybe. Az expandáltatás mindig azonos ideig /4 sec/ történt. A reagens reakcióedénybe való bevitele pillanatában meginditottunk egy stopperórát, amivel mértük a reakció előrehaladásának idejét. Adott időközökben vagy adott nyomásváltozások esetén a reakcióedényhez csatlakozó Hg-manométer és nullmüszer segitségével megmértük a reakciótérben levő gázelegy nyomását, ill. a reakciónak bizonyos mértékig való lejátszatásakor gázkromatográfiás analizis céljára mintát vettünk. A tulajdonképpeni mintavétel előtt minden esetben azonos körülmények között egy előexpandáltatást végeztünt, azaz az előzetesen nagy vákuumre leszivott

mintavevőbe vett mintát először meghatározott idő alatt kiszivattuk, s a második mintavételből végeztünk analizist. A mintavétel ideje 5 sec volt. A leirt eljárással kiküszöböltük a reakcióedény és mintavevő csonk közötti csőszakasz "holt terében" levő bomlatlan anyag által okozott hibát. /A holt tér térfogata a reakcióedény térfogatának kb. 1,5 %-a volt/ A reakciótérből ezután a maradék gázelegyet kiszivattuk.
A kisérletsorozat előtt a reakcióedényt háromszori 10%-os salétromsavval, utána háromszori deszt.vizzel történő mosással tisztitottuk, majd eztkövetően az edény falát un. karbon előkezeltük: n-pentánt pirolizáltunk benne 560 C^{o}-on, 72 órán át. Az ezt követő kisérletek már jól reprodukálhatóknak bizonyultak.

A reakcióedény fütését nagy hőtehetetlenségü kályha biztositotta, amelynek alapfütését hálózati áram szolgáltatta, a reguláló fütés szabályzását pedig egy elektronikus berendezés végezte. A kivánt hőmérsékletet a kályhán $\pm 0,3$ C^{o}-os pontossággal lehetett beállitani, amelyet azután ilyen pontossággal állandó értéken tartott. A hőmérsékletet termoelemmel ellenőriztük.

A termékek analizisét Carlo Erba Fractovap Mod. C tipusu termisztoros detektorral ellátott gázkromatográffal végeztük. A mintavevők forgatható teflon csapteste kenésmentes, mely jó zárást biztositott. A mintavevő csaphoz 1,5 ml térfogatu fém bemenőspirál csatlakozott.
A nagyobb mólsulyu szénhidrogén-termékek /C_3-tól C_5-ig/ elválasztását 5 m hosszu, 5 mm belső átmérőjü, 20 % didecilftalát-

tal nedvesitett 70-100 mesh szemcseméretü hordozóval töltött kolonnán végeztük. A kisebb mólsulyu szénhidrogéneket 100-200 mesh méretü Al_2O_3-dal töltött, 2,6 m hosszu kolonnán választottuk szét ugy, hogy a nagyobb mólsulyu termékeket egy 0 C°-on tartott, 1,7 m hosszu, 30 % didecilftalátos /70-100 mesh/ előtét-kolonnán felfogtuk. A H_2 és CH_4 analizisét molekuláris szürőn végeztük /5 mm belső átmérőjü, 1,7 m hosszu fém kolonna, 40-80 mesh méretü molecular sieve 5 A/.
A molekuláris szürő alkalmazása esetén argont, a többi esetben hélium vivőgázt használtunk. A vivőgáz sebességét szappanhártyás sebességmérővel állitottuk be: He esetén 1,5 lit./óra, Ar esetén 1,8 lit./óra értékre.
A kolonnák hőmérséklete minden esetben 45 C° volt, melyet a készülék légtermosztátja ±0,1 C° pontossággal tartott. A detektoráram intenzitása He vivőgáz esetén 8 mA, Ar esetén 15 mA volt.

A termékek minőségi analizisét a retenciós térfogat összehasonlitása alapján végeztük. Mivel ez nagymértékben változik mind a kolonna méreteivel, mind pedig a különböző paraméterekkel, ezért egy-egy sorozaton belül ugyanazon kolonnával és azonos kromatográfiás körülmények között dolgoztunk.

A komponensek mennyiségi értékelését a kromatográf által rajzolt csucsok területmérése alapján végeztük. A görbe alatti terület pontos megállapitását egy elektromechanikus integrátor tette lehetővé. A kiértékelés kalibrávió segitségével történt, amikoris a reakcióedénybe tiszta komponenseket vittünk be kb. olyan nyomásokon, mint a reakcióban kifejtett

parciális nyomásuk. A kalibrációt az egyes termékekre több mintából végeztük el - a reakciókból vett mintákhoz alkalmazott kromatografálásokhoz hasonlóan.

A felhasznált anyagok előállitása, tisztitása

n-Pentán

A kereskedelemből vett n-pentán 99,5 % tisztaságu volt, amely 0,5 % desztillációs maradékot tartalmazott szennyezésként. A készülék tároló edényébe való bevitel előtt a n-pentánt alacsony hőmérsékleten való többszöri átdesztillálással tovább tisztitottuk ugy, hogy egy egymáshoz csiszolatos csapokkal kapcsolódó 4 részes csapdasorozatot csatlakoztattunk az üvegkészülék mintavevő csonkjára. A n-pentán az utolsó csapdában cseppfolyós levegővel volt hütve. Ebből a harmadikba, a harmadikból a másodikba, és igy tovább, s végül a negyedik csapdából a készülék tároló edényébe desztilláltuk át az anyagot ugy, hogy az előpárlatot állandó szivatással távolitottuk el, az utópárlatot pedig cseppfolyós levegővel való hütéssel tartottuk vissza. Az igy tisztitott n-pentán kromatográffal kimutatható szennyezést nem tartalmazott.

Metán, etán, etilén, propán, propilén

Ezen anyagokat egyrészt a kromatografálásnál azonositáshoz és kalibráláshoz, másrészt a termékhatás vizsgálatokhoz használtuk. Beszerzésük a Magyar Ásványolaj és Földgáz Kisérleti Intézetből történt. Tisztitásukat ugyancsak alacsony hőmérsékleten végzett többszöri átdesztillálással végeztük.

Butén-1

A butént kromatografálásnál azonositáshoz és kalibrációhoz, valamint termékhatás vizsgálathoz használtuk. Előállitását saját készitésü készüléken végeztük.

A készülék leirása

A kiindulási anyagként felhasznált butanol tárolására egy 250 ml-es kétnyaku lombik szolgált, amelynek egyik nyaka folytatólagosan - a vizszintestől kis lejtési szöggel - egy kb. 120 cm hosszu csőreaktorként folytatódott. A 3 cm átmérőjü csőreaktor kb. 80 cm-es szakaszon darabos Al_2O_3-dal volt töltve. A reaktor hossztengelyében egy Hg-os hőmérő huzódott, amelynek kb. 350-től 500 C^o-ig terjedő skálarésze már a töltetlen reaktorrészbe nyulott, igy az kivülről látható volt. A csőreaktort hálózati áram segitségével - egy változtatható ellenállás közbeiktatásával - a kivánt hőmérsékletre füthettük fel /kb. 400 C^o/. A csőreaktor csiszolattal egy kivülről hütött csapdához csatlakozott, amely után 3 darab intenziv mosópalack következett. Ezek szintén csiszolattal kapcsolódtak egy foszforpentoxidos "U"-csőhöz, ami után egy kifagyasztó csapda következett, amihez végül egy $CaCl_2$-os cső csatlakozott.

A gázfejlesztés elve: a butanol gőzeit kb. 400 C^o-ra fütött csőreaktorban aktivált Al_2O_3 katalizátoron vezettük keresztül. A dehidratációval keletkezett olefin és vizgőz elegyből a vizet egy csapdában kifagyasztottuk, az olefint KOH-os mosókban CO_2-mentesitettük. A viznyomoktól foszforpentoxiddal szabaditottuk meg, majd az igy nyert gázt cseppfolyós levegővel hütött csapdában kifagyasztottuk. A terméket alacsony

hőmérsékleten végzett desztillációval tisztitottuk.

Aluminium-oxid

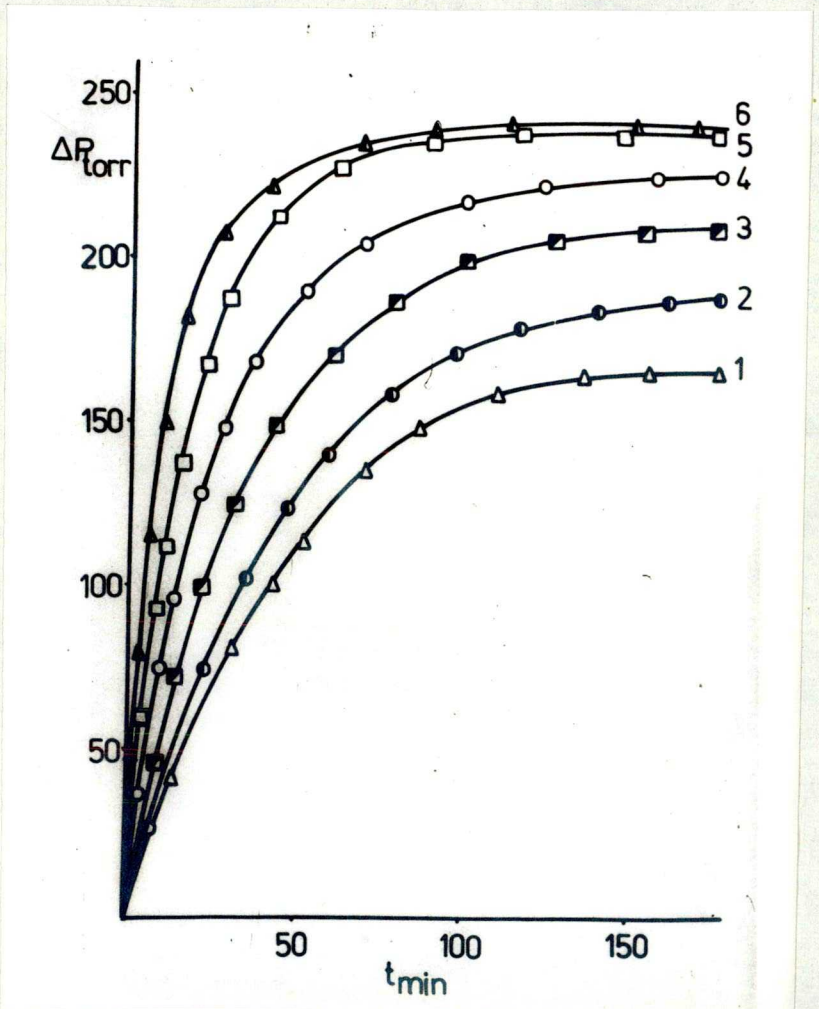
A bután előállitásához használtuk katalizátorként. Előállitását a következőképpen végeztük. 1450 g $Al/NO_3/_3.8H_2O$-t annyi deszt.vizben oldottuk fel, amennyi oldásához épp elegendő volt /kb. 4 liter/, majd szürtük, utána állandó keverés mellett NH_4OH nagy feleslegébe csepegtettük. Felforraltuk, majd a kocsonyás csapadékot ülepedni hagytuk. Kb. nyolcszori dekantálással tisztitottuk. A tiszta $Al/OH/_3$ csapadék egyre lasabban ülepedett; peptizálódott. Redős szürőn szürtük, majd szárítószekrényben való szárítás után rögökre törve kb. 550 C^o-on, 2 órán át izzitottuk. Az igy nyert erősen hidroszkópos, aktivált Al_2O_3 katalizátort a csőreaktorba töltöttük.

III. A n-pentán bomlásával kapcsolatos vizsgálatok

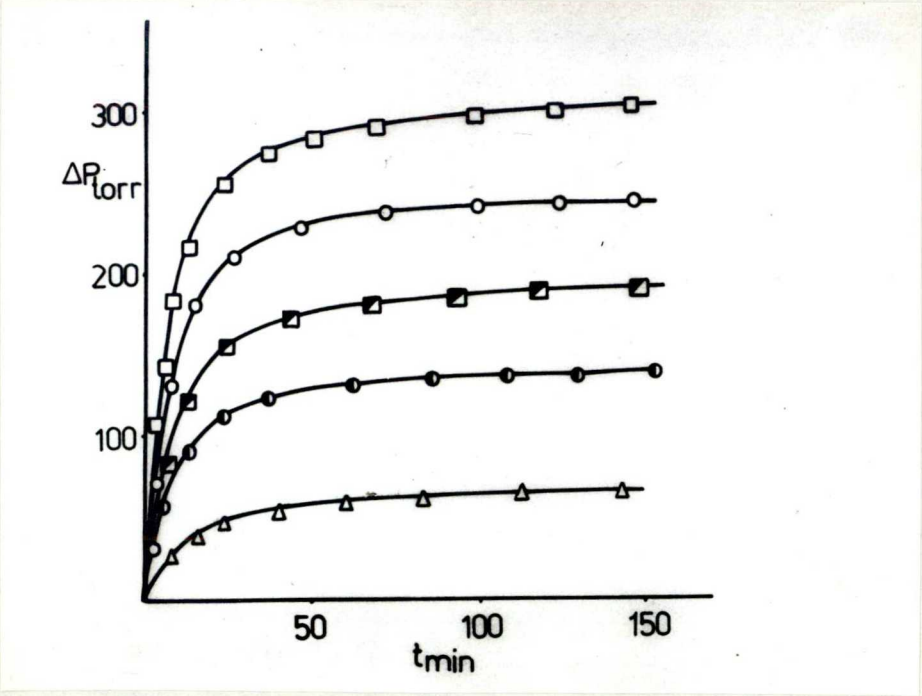
1./ Kezdeti nyomás és hőmérséklet hatása

Látszólagos reakciórend és aktiválási energia meghatározása

A kezdeti nyomás és hőmérséklet hatásának meghatározására kisérleteinket 510-560 C° hőmérséklet-, ill. 50-300 torr nyomástartományban végeztük. A nyomásnövekedés- idő összefüggéseket a 8. és 9. ábra mutatja.



8.ábra Nyomásváltozás-idő görbék 560 C°-on; P_o=50 △, 100 ◐, 150 ◪, 200 ○, 250 □, 300 torr ▲ nyomásokon



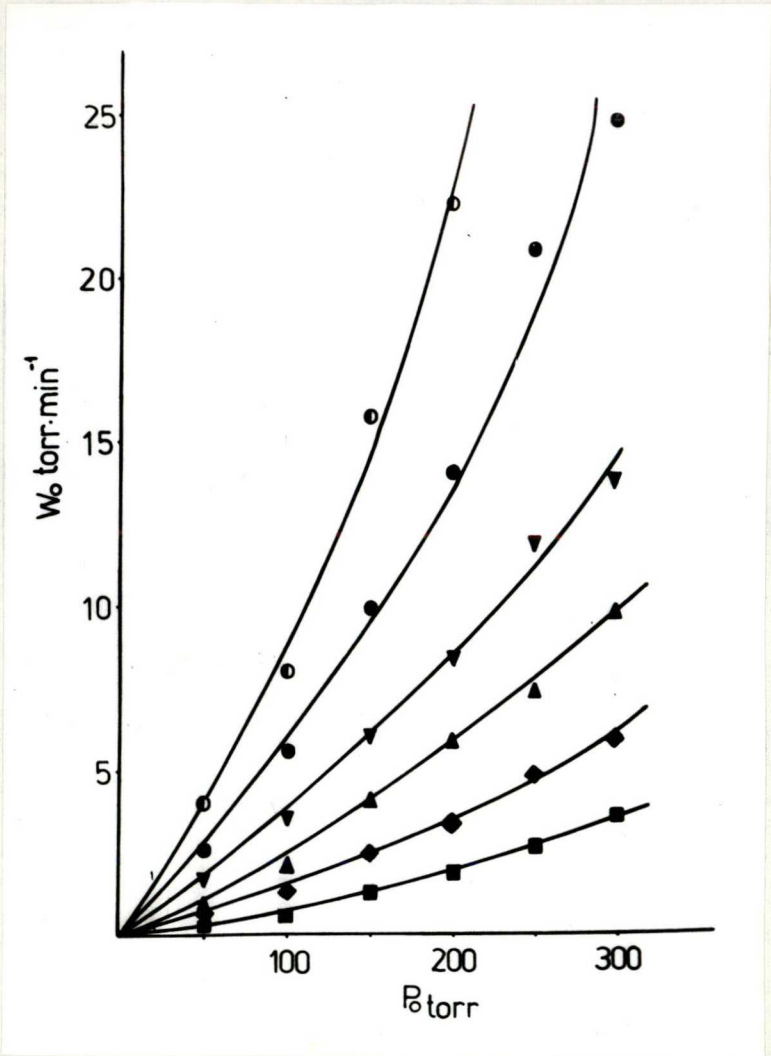
9.ábra Nyomásváltozás-idő görbék P_o = 200 torr kezdeti nyomáson; T= 520 △ ,530 ◐ ,540°◪ ,550 ○ ,560 C°-on □

A nyomásváltozás-idő görbékből grafikus módszerrel meghatároztuk a kezdeti sebességeket, melyeket a XIV. táblázatban, ill. a 10. ábrán mutatjuk be.

XIV. táblázat

Kezdeti sebességek /torr.min^{-1}/ különböző kezdeti nyomások és különböző hőmérsékletek esetén

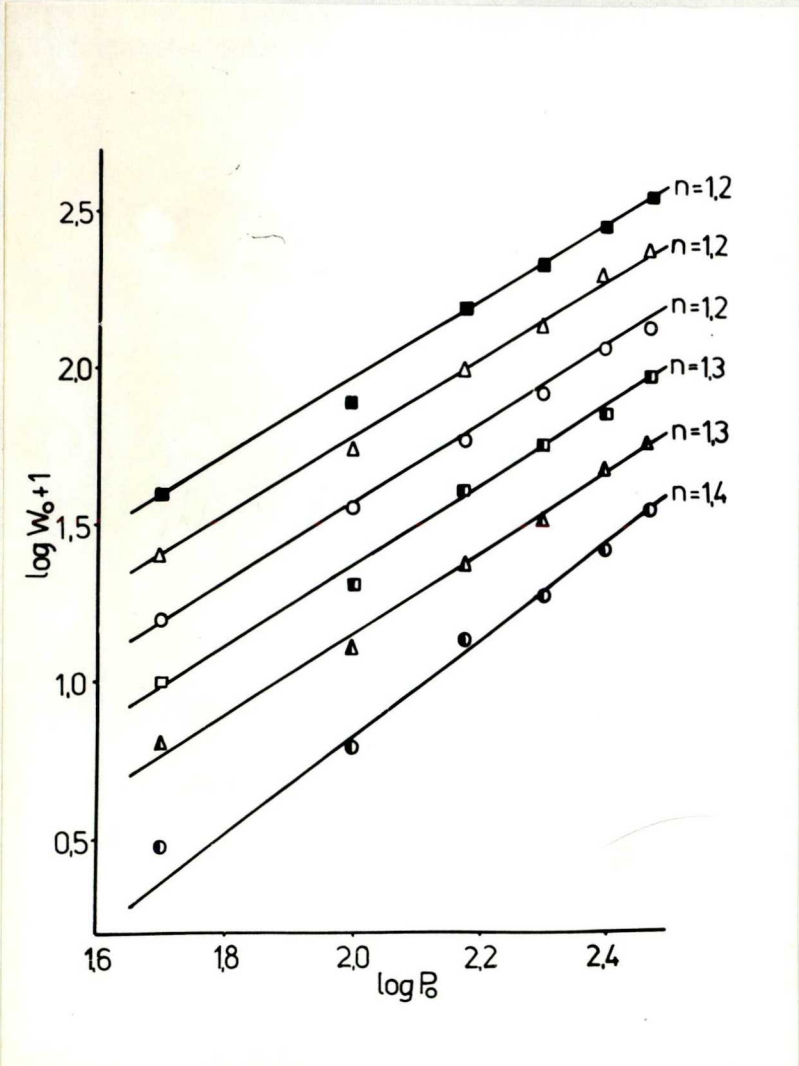
P_o torr \ T C°	510	520	530	540	550	560
50	0,3	0,6	1,0	1,6	2,6	4,0
100	0,6	1,3	2,1	3,6	5,6	7,9
150	1,3	2,4	4,1	6,1	10,0	15,8
200	1,9	3,4	5,9	8,5	14,1	22,4
250	2,7	4,9	7,4	12,0	21,0	29,5
300	3,6	6,0	9,9	14,0	25,1	37,0



10.ábra Kezdeti sebességek változása a kezdeti nyomással 510 C° ■ ,520 ◆ ,530 ▲ ,540 ▼ ,550 ● ,560 C°-on ◐

A kezdeti sebességek alapján meghatároztuk a reakció brutto rendjét /11.ábra/ és az aktiválási energiáját. A kezdeti sebességek hőmérsékletfüggéséből nyert eredményeket az 12. ábra és a XV. táblázat tartalmazza. Az igy kapott aktiválási energia értékek jól egyeznek Peard /14/ eredményeivel.

A kisérleti adatokból látható, hogy a bomlási reakció nem jellemezhető egy egyszerü brutto renddel a reakció komplexitása miatt.

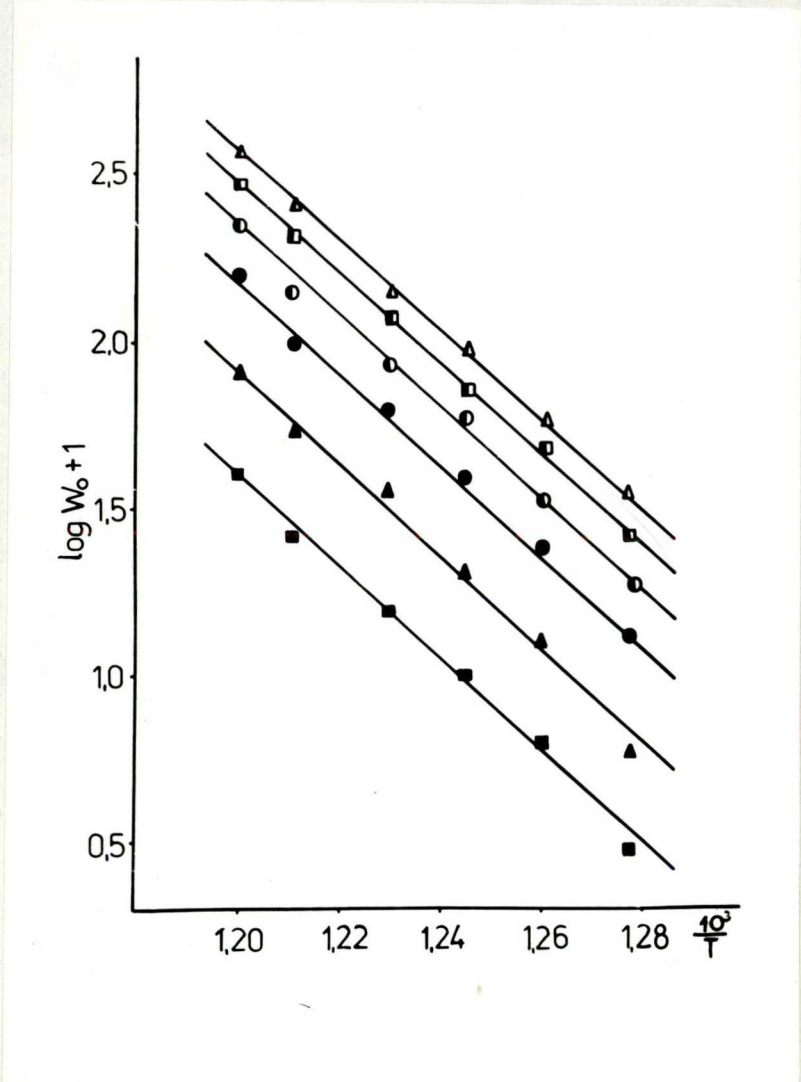


11.ábra Kezdeti sebesség függése a kezdeti nyomástól
T = 510 ◐ ,520 ◭ ,530 ◧ ,540 ● ,550 ▲ ,560 C° ■

XV. táblázat

Aktiválási energiák és Arrhenius-paraméterek különböző kezdeti nyomásoknál

P_o torr	50	100	150	200	250	300
H Kcal.mól^{-1}	62,8	62,8	61,7	62,2	61,7	61,2
log A	17,10	17,40	17,38	17,66	17,70	17,70

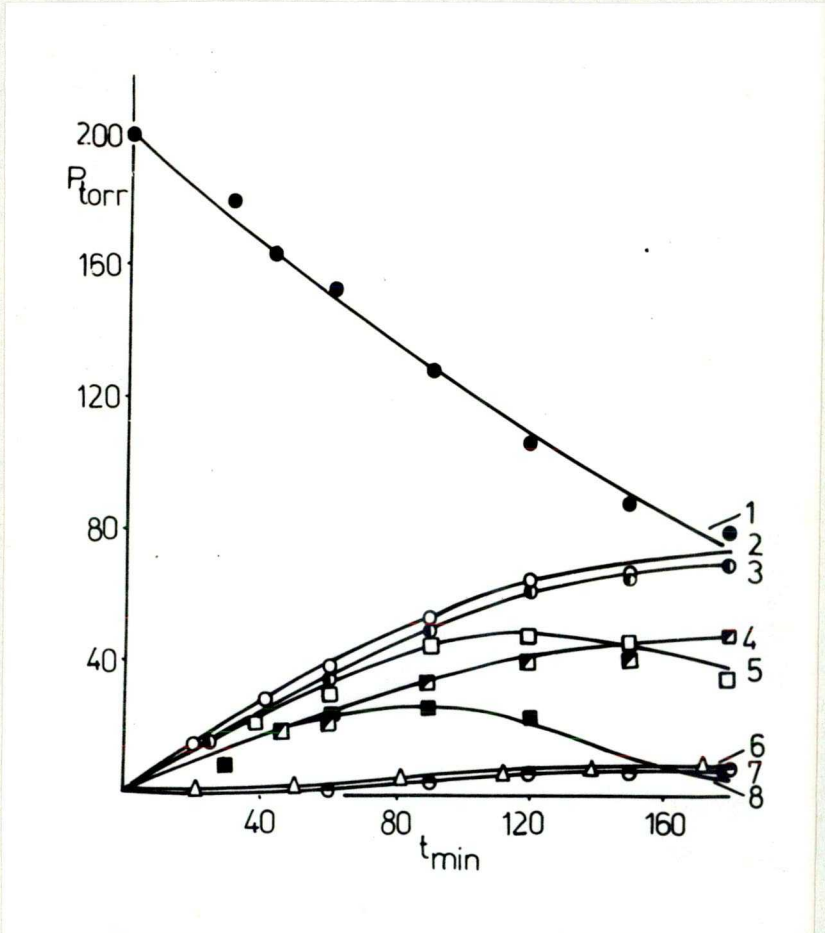


12.ábra log/kezdeti sebesség/ szemben a reciprok hőmérséklettel; P_o= 50 ■ ,100 ▲ ,150 ● ,200 ◐ ,250 ◧, 300 torr ◭

Megmértük a maximális nyomásnövekedést 540 C^o-on egy 72 óráig tartó reakcióban. A nyomásnövekedés mértékét 1,36-szor nagyobbnak találtuk, mint a kiindulási nyomás volt, és ez a faktor semmi szisztematikus változást nem mutatott a kezdeti nyomás vagy a hőmérséklet változásával, ami azt sugallja, hogy a reakció fő iránya valószínüleg változatlan az adott kisérleti körülményeinknél.

2./ A bomlási reakció termékei

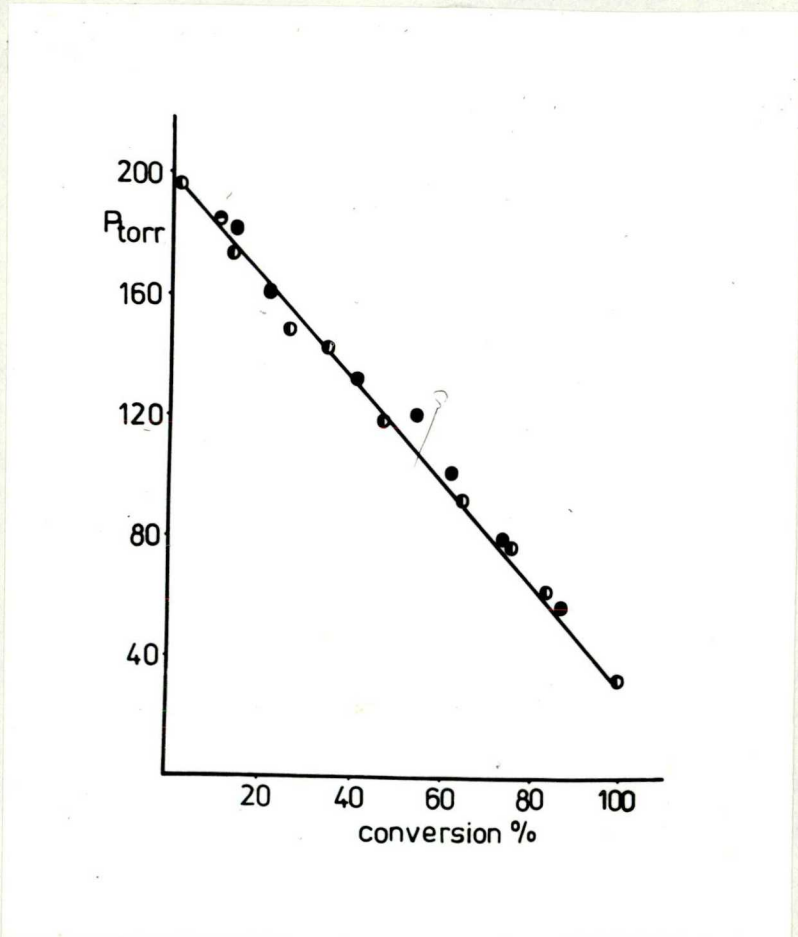
A n-pentán bomlásából gázkromatográfiás analizissel - az irodalomnak megfelelően - a következő termékeket találtuk: hidrogén, metán, etán, etilén, propán, propilén és butén-1. A termékek közül a hidrogén és propán lényegesen kisebb mennyiségben képződött a többi termékhez képest. A különböző bomlástermékek, ill. a n-pentán koncentrációjának változását az idővel a 13. ábrán ábrázoltuk.



13.ábra Termékek parciális nyomása az idő függvényében. Kezdeti n-pentán nyomás: 200 torr , T = 520 C°. n-Pentán: ● ,metán: ○ ,etán: ◐ ,propilén: □ , etilén: ◪ ,butén-1: ■ ,propán: ◓ ,hidrogén: △ .

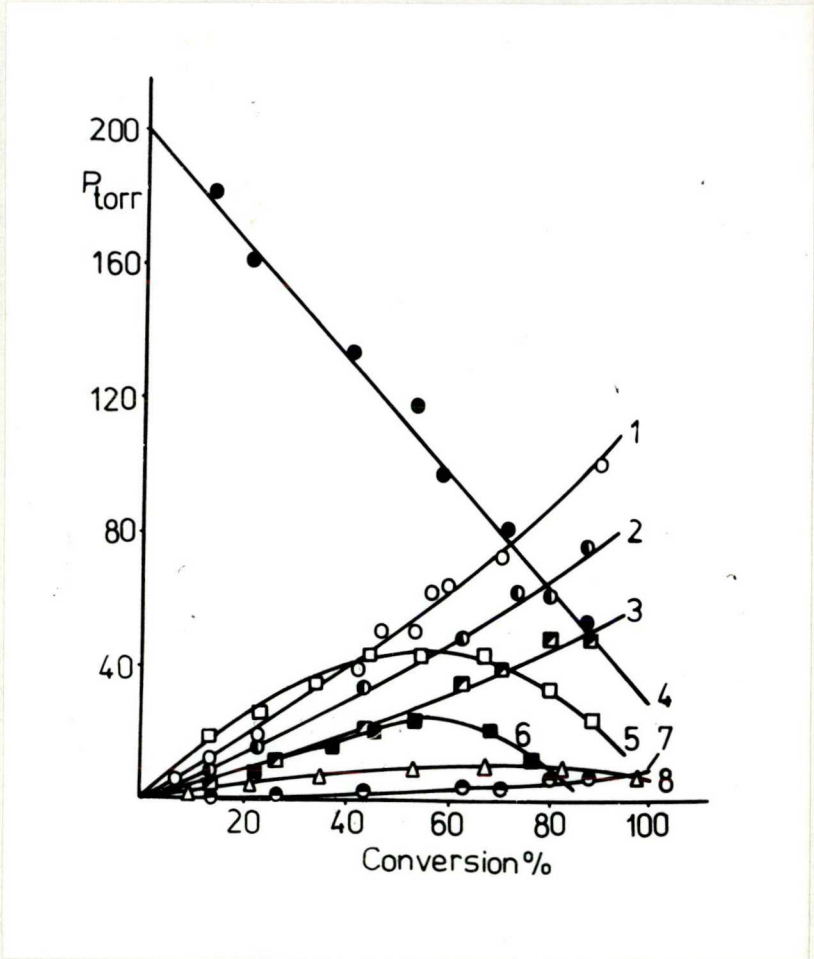
Az ábrából látható, hogy a propilén és butén-1 koncentrációja maximum-görbének megfelelően változik az idővel, a propán képződése pedig csak egy indukciós periódus után, a reakció későbbi állapotaiban történik.

Megvizsgáltuk a n-pentán parciális nyomása és a nyomásnövekedés alapján számolt konverzió-% közötti összefüggést különböző hőmérsékleteken, s hasonlóan Danby /18/ eredményeihez, lineáris összefüggést kaptunk, mely a 14. ábrán látható.



14.ábra Összefüggés a n-pentán parciális nyomása és a nyomásváltozásból számolt konverzió-% között. Kezdeti n-pentán nyomás= 200 torr; hőmérséklet = 520 ● , 540 ◒ , 560 C° ◐ .

Hasonlóképpen meghatároztuk a különböző termékek alakulását a reakció különböző állapotaiban, és a n-pentán fogyásával együtt a 15. ábrán ábrázoltuk.

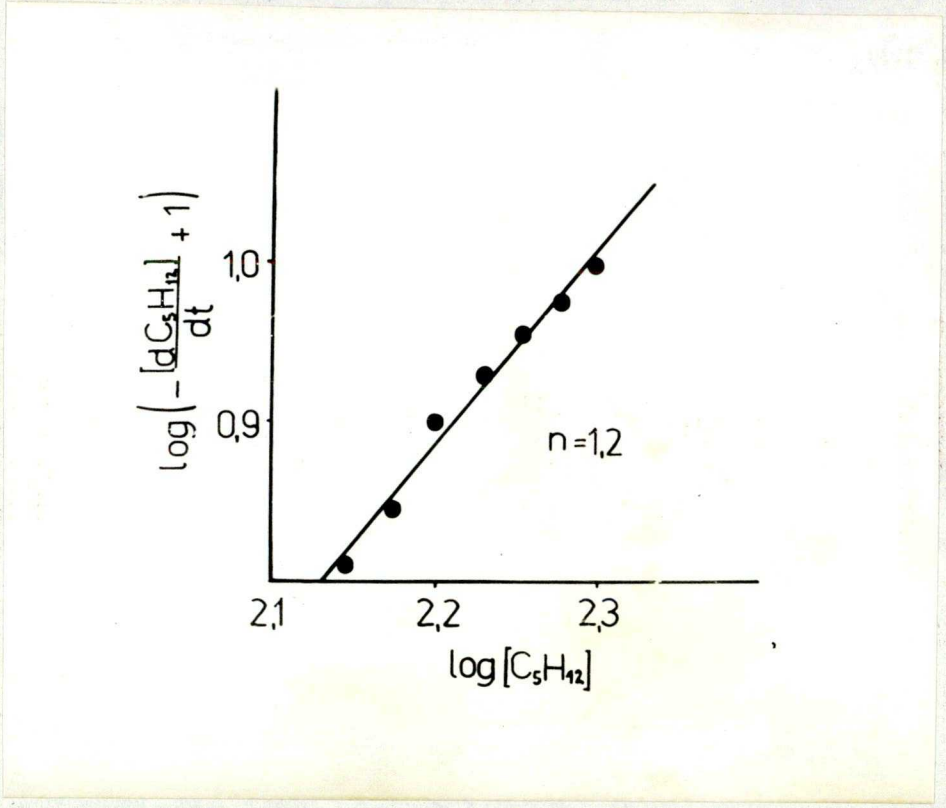


15.ábra Termékek parciális nyomása a konverzió-% függvényében. /A jelek hasonlók a 13. ábrán szereplőkhöz/

A propilén és butén-1 -en kivül - bár kevésbé kifejezően - a hidrogén is maximum-görbe szerint változik. Figyelemre méltó továbbá az a tény, hogy a n-pentán 15 %-a változatlan maradt 100 %-os konverziónál is, amikor a reakciósebesség már zérussá csökkent.

Reakciórend meghatározása

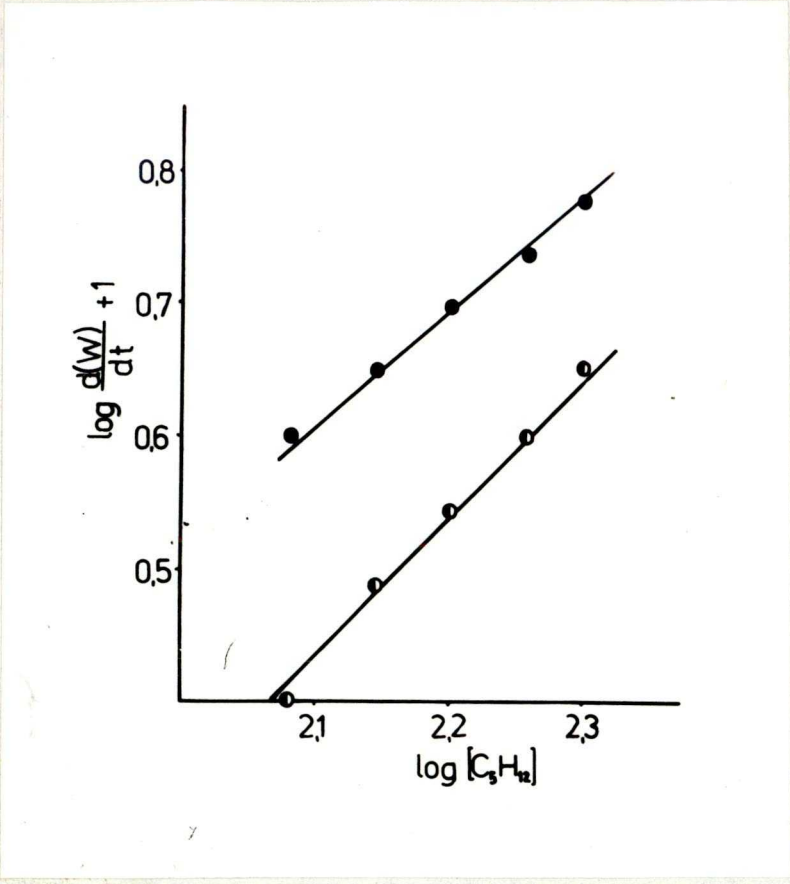
A gázkromatográfiás analizis adatok alapján meghatároztuk a n-pentán bomlására, valamint az etán és etilén képződésére a reakciórendet, ami a 16. és 17. ábrán látható.



16.ábra A pentánfogyás sebességének ábrázolása a pentán koncentrációjával szemben

Kisérleteink alapján a reakciórend a n-pentán fogyására 1,2-nek bizonyult, mig az etán és etilén képződésére 1,0-es rend adódott.

Az elsőrendü reakciókra érvényes sebességi egyenlet integrált alakjának megfelelő sebességi állandókat kiszámoltuk a n-pentán elbomlására. A sebességi állandók észrevehető csökkenő tendenciát mutatnak a reakció előrehaladtával, amint az a XVI. táblázatban látható.



17.ábra Az etán és etilén képződési sebessége a pentán koncentrációjának függvényében /etán , etilén /

XVI. táblázat

Elsőrendű sebességi állandók n-pentán termikus bomlására
P_o= 200 torr, T = 520 C°

t /min/	P_o- x	k.10^5 min^{-1}
1	199	6,9
2	198	5,7
3	197	5,4
4	196	5,2
5	194	6,4
6	193	6,5
10	190	5,0
20	181	5,0
30	173	4,9
40	165	4,9
50	157	4,9
80	135	4,9

P_o= n-pentán kiindulási nyomása /torr/
x^o= "t" idő alatt elbomlott n-pentán mennyisége /torr/

Aktiválási energia a különböző termékek képződésénél

Az egyes termékek parciális nyomás-idő görbéi alapján kiszámoltuk 520, 540 és 560 C°-on a kezdeti képződési sebességüket, melyekből lehetőség nyílt az egyes termékek képződéséhez tartozó aktiválási energiák meghatározására. Az eredményeket a XVII. táblázatban mutatjuk be.

XVII. táblázat

A termékek képződésének kezdeti sebessége, a reaktáns fogyásának kezdeti sebessége, valamint az aktiválási energiák

Hőmérséklet C° / Vegyület	520	540	560	Akt. energia /Kcal.mól^{-1}/
CH_4	0,7	1,7	4,4	58,5
C_2H_6	0,6	1,5	3,5	55,6
C_3H_8	0,05	0,07	0,1	22,8
C_5H_{12}	1,0	2,4	6,4	62,0
C_2H_4	0,4	1,2	3,4	66,8
C_3H_6	0,6	1,6	4,3	65,2
C_4H_8	0,4	1,6	5,1	82,5
H_2	0,1	0,2	0,3	38,0

A termékekhez nyert aktiválási energia értékek meglehetősen különböző értékeket mutatnak. Feltűnő, hogy az indukciós periódus után keletkező propánnál sokkal kisebb értékeket találtunk, mint a többiekhez.

A gázkromatográfiás analizisből számolt aktiválási energia értékek a n-pentánhoz - a kisérleti hibán belül - hasonló eredményt adnak a nyomásnövekedésből számolt értékekhez.

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED

3./ A reakció termékeinek hatása a bomlásra

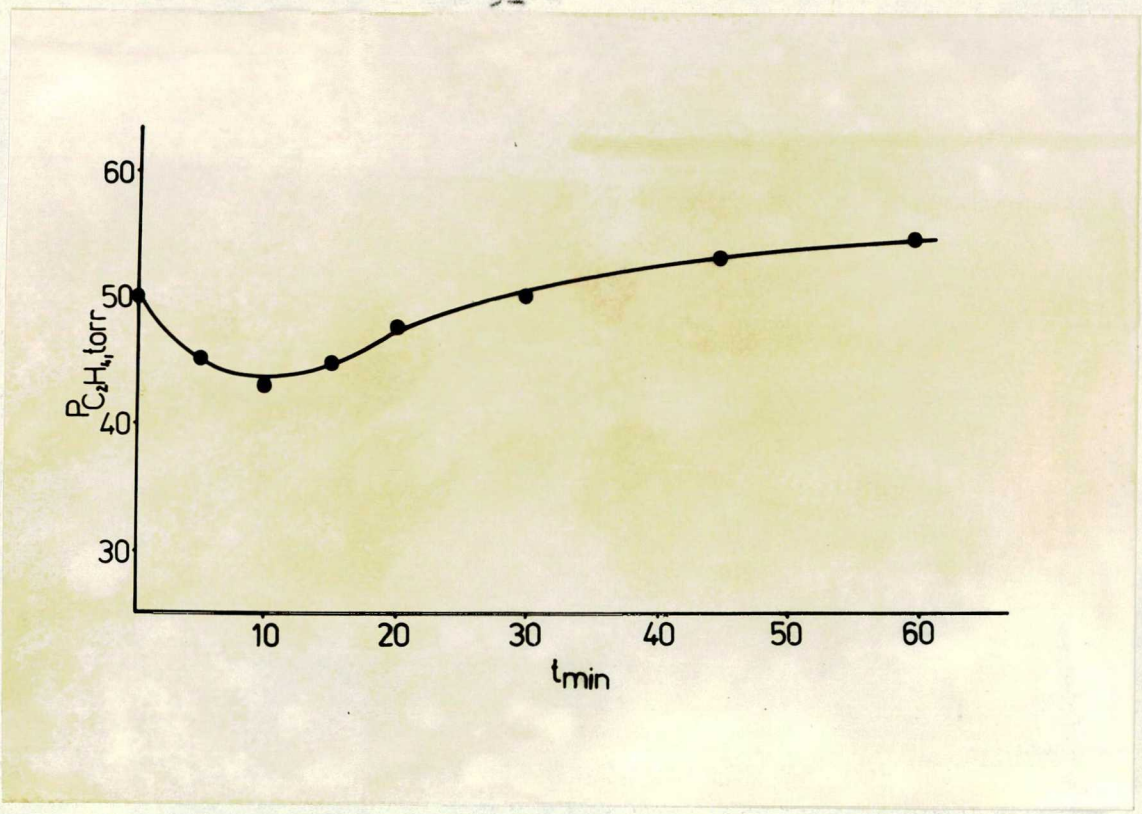
A n-pentán termikus bomlása során keletkező termékek közül a telitettlen vegyületek /etilén, propilén és butén-1/ - csakugy, mint általában más szénhidrogéneknél is - a bomlási folyamatra jelentős befolyást gyakorolnak. A termékhatás vizsgálata céljából kisérleteket végeztünk azonos, 520 C° hőmérsékleten, 200 torr kiindulási pentán nyomások esetén egy-egy termék változó /max. 100 %/ mennyiségeinek a reaktánshoz való hozzáadásával. Mindegyik termék esetén megfigyeltük a reakció nyomásmérés alapján meghatározott kezdeti sebességének változását a hozzátett anyag mennyiségének függvényében, valamint gázkromatográfiás analizisek alapján megnéztük a termék hatását a n-pentán bomlássebességére és az egyes termékek képződési sebességére.

Etilén hatása

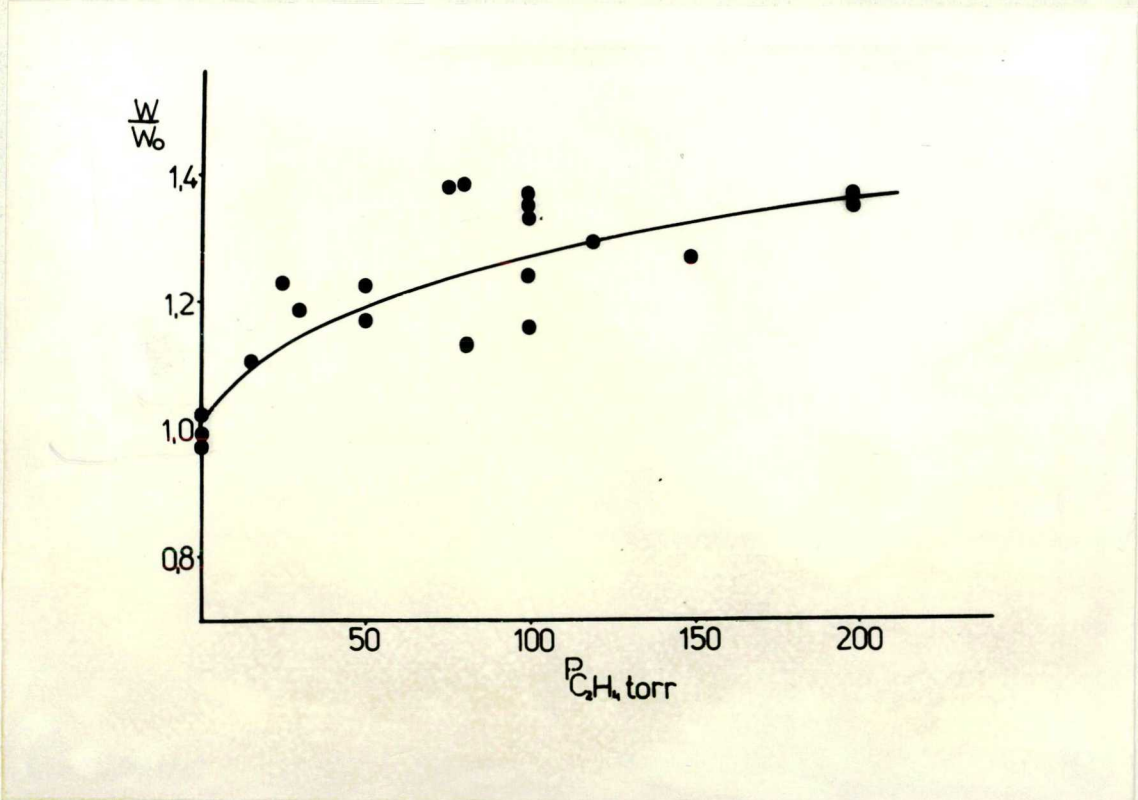
1/ Etilént adva a rendszerhez az etilén koncentrációja az idő függvényében egy minimum-görbe szerint változik /18.ábra/ ami azt mutatja, hogy valamilyen folyamat etilént fogyaszt.

2/ Nyomásmérés alapján követve a reakciót - növekvő etilén hozzáadás esetén a reakció kezdeti sebessége nő /19.ábra/, tehát vagy a pentán bomlásának sebessége gyorsul, vagy a kisebb termékek száma nő.

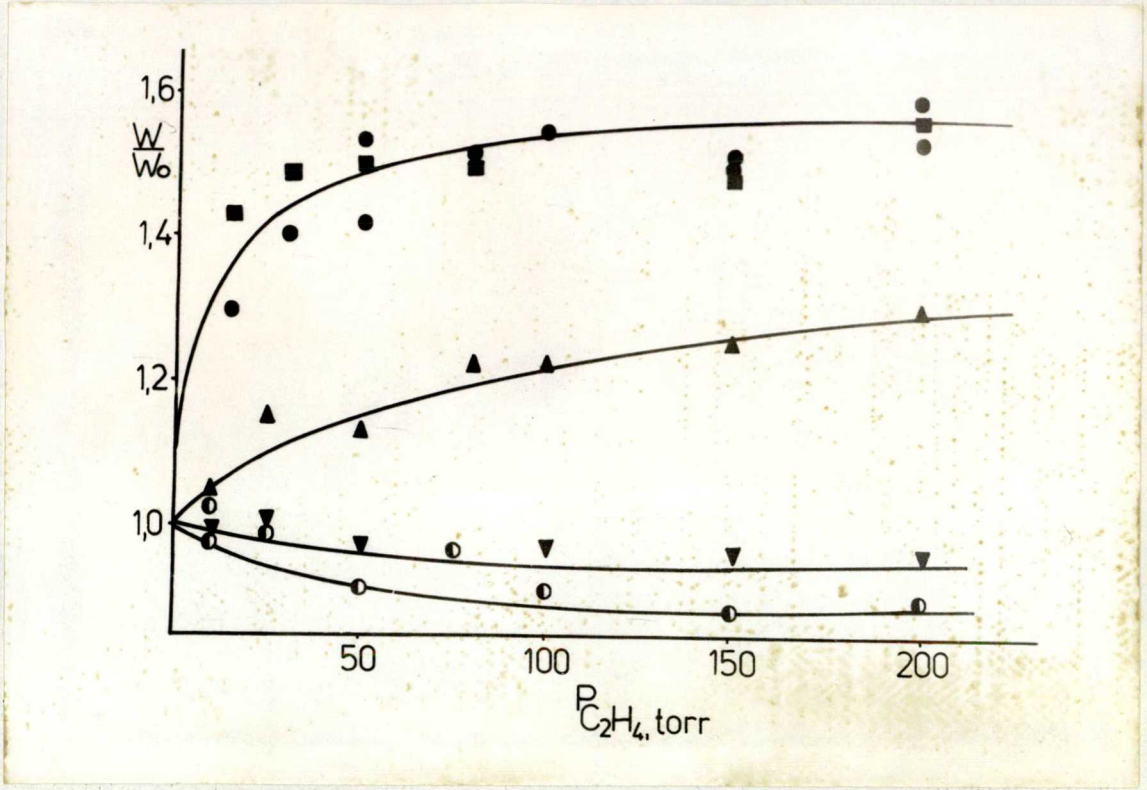
3/ A bomlástermékek képződése az idő függbényében jelentősen megváltozik a hozzáadás nélküli reakcióhoz képest. A termékek képződési sebessége növekvő etilén hozzáadásra nőtt, s csak a H_2 mennyisége csökkent, ill. kismértékben az etán /lásd 20. ábra/.



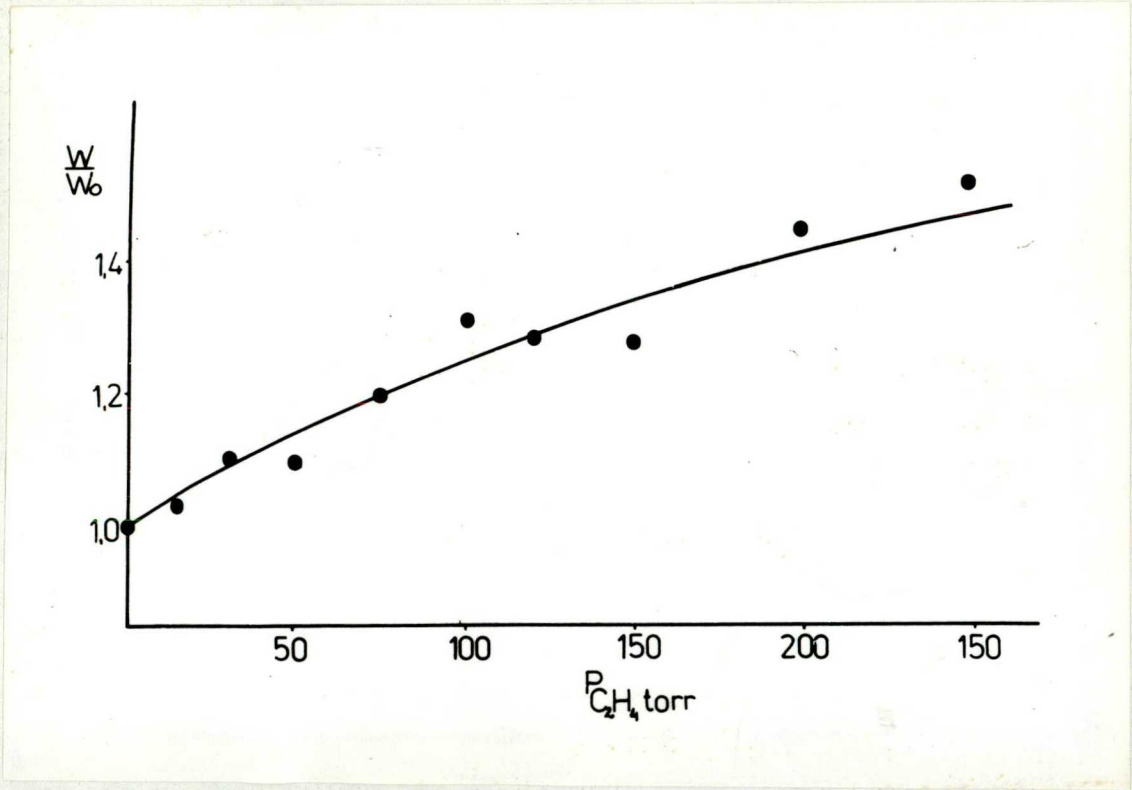
18.ábra Etilén nyomásának időbeni változása etilénnel befolyásolt bomlásnál; P_o=200torr pentán+50torr etilén



19.ábra Etilén hatása a bomlási reakció kezdeti sebességére



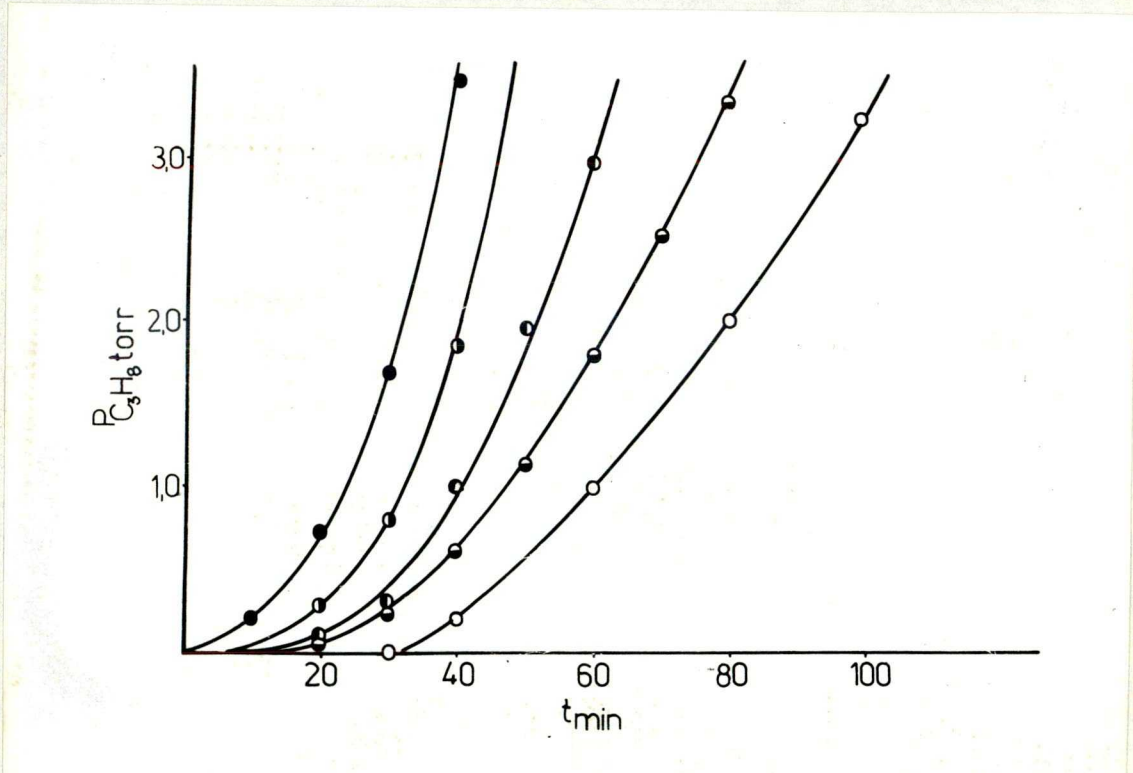
20.ábra Etilén hatása a termékek keletkezésének kezdeti sebességére



21.ábra Etilén hatása a n-pentán elbomlásának kezdeti sebességére

4/ Növekvő etilénhozzáadás növeli a pentánbomlás kezdeti sebességét /21. ábra/.

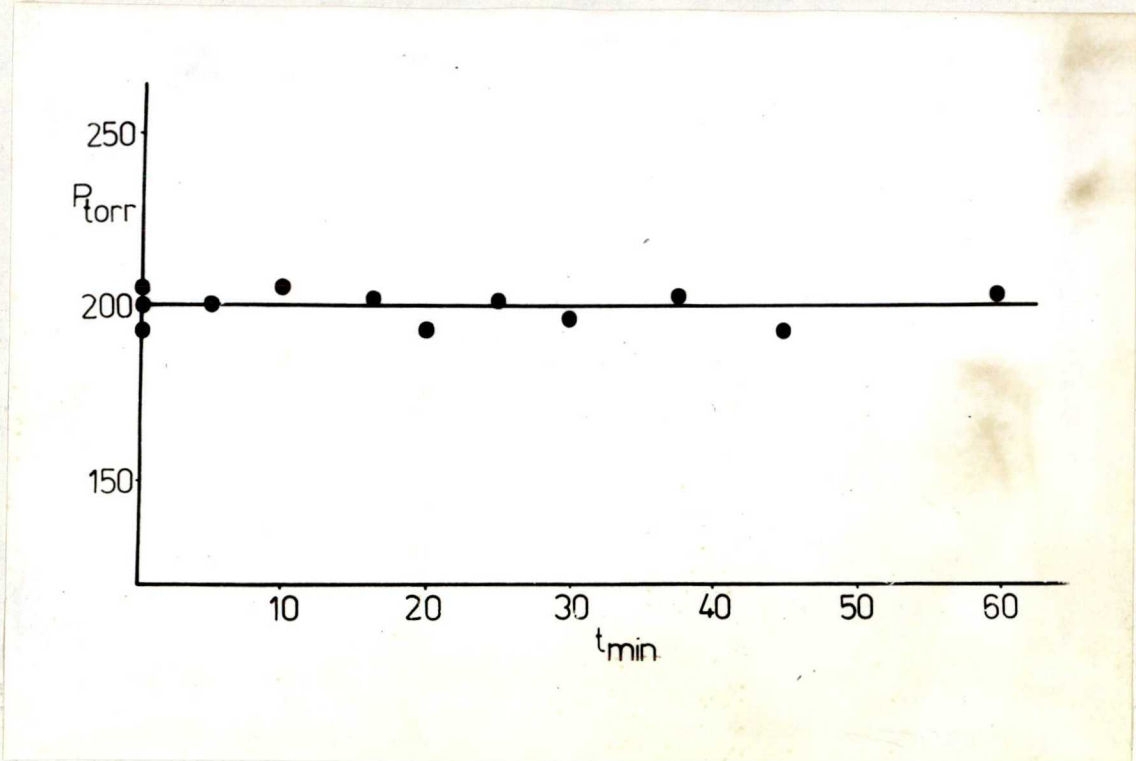
5/ Az etilén résztvesz a propán képződésében. A propán képződése indukciós periódus nélkül történik /22. ábra/, szemben a hozzátét nélküli reakcióval, ahol kifejezett indukciós periódus figyelhető meg.



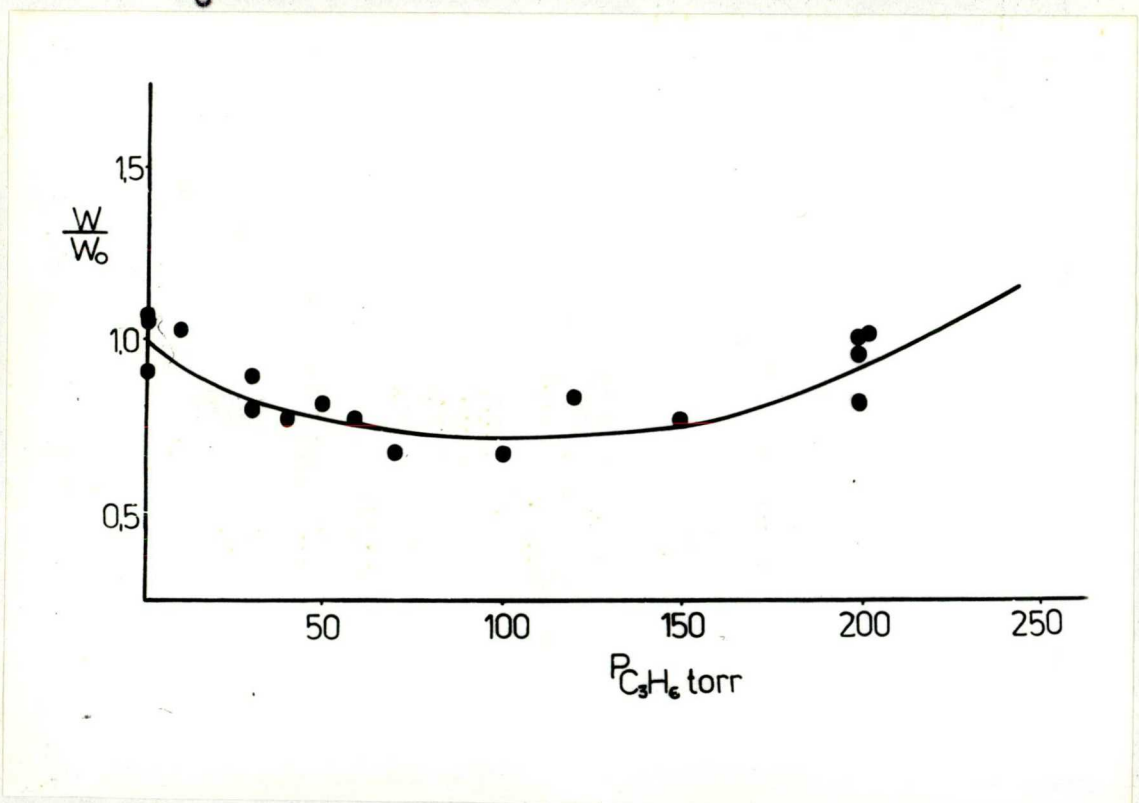
22.ábra Etilén hatása a propán képződésének kezdeti sebességére; hozzáadott etilén = 0 torr ○ , 25 torr ◒ , 50 torr ◐ , 100 torr ◑ , 200 torr ● .

Propilén hatása

1/ Propilént adva a rendszerhez a propilén koncentrációja az idő függvényében nem növekszik, hanem változatlan marad, ami arra utal, hogy bizonyos folyamatokban a propilén helyett más termék képződik.



23.ábra Propilén nyomásának időbeni változása propilénnel befolyásolt bomlásnál; T = 520 C°
P_o = 200 torr pentán + 200 torr propilén

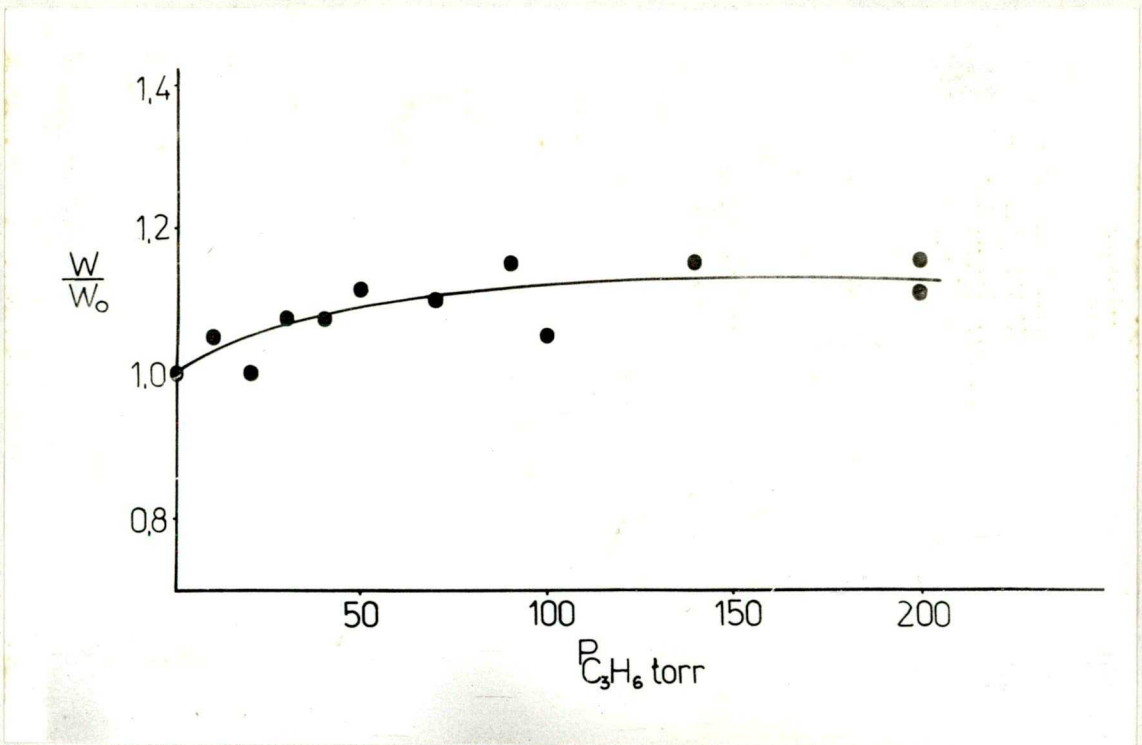


24.ábra A reakció kezdeti sebességének változása a hozzáadott propilén koncentrációjának függvényében

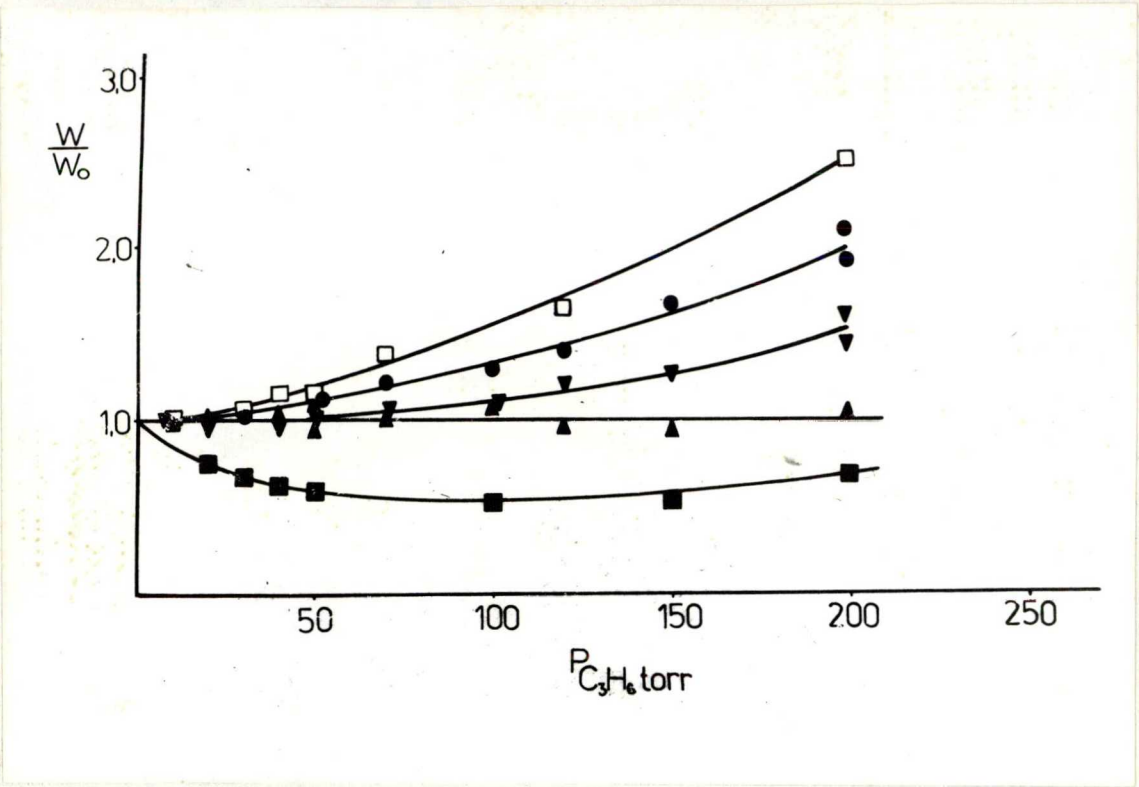
2/ Nyomásmérés alapján követve a reakciót - a reakció kezdeti sebessége a hozzáadott propilén mennyiségének függvényében egy minimum-görbét ad /24. ábra/.

A propilén hozzáadására a nyomásnövekedés csökken a hozzátét nélküli reakcióhoz képest, ugyanakkor a pentánbomlás kezdeti sebességére - gázkromatográfiás mérések szerint - propilén hozzáadása növelő hatással van /25. ábra/. Ez csak ugy lehetséges, ha a nagyobb mólsulyu termékek képződése megnő az alacsonyabb mólsulyu termékek képződésének rovására. Az egyes termékek keletkezését a propilén koncentrációjának függvényében a 26. ábra mutatja.

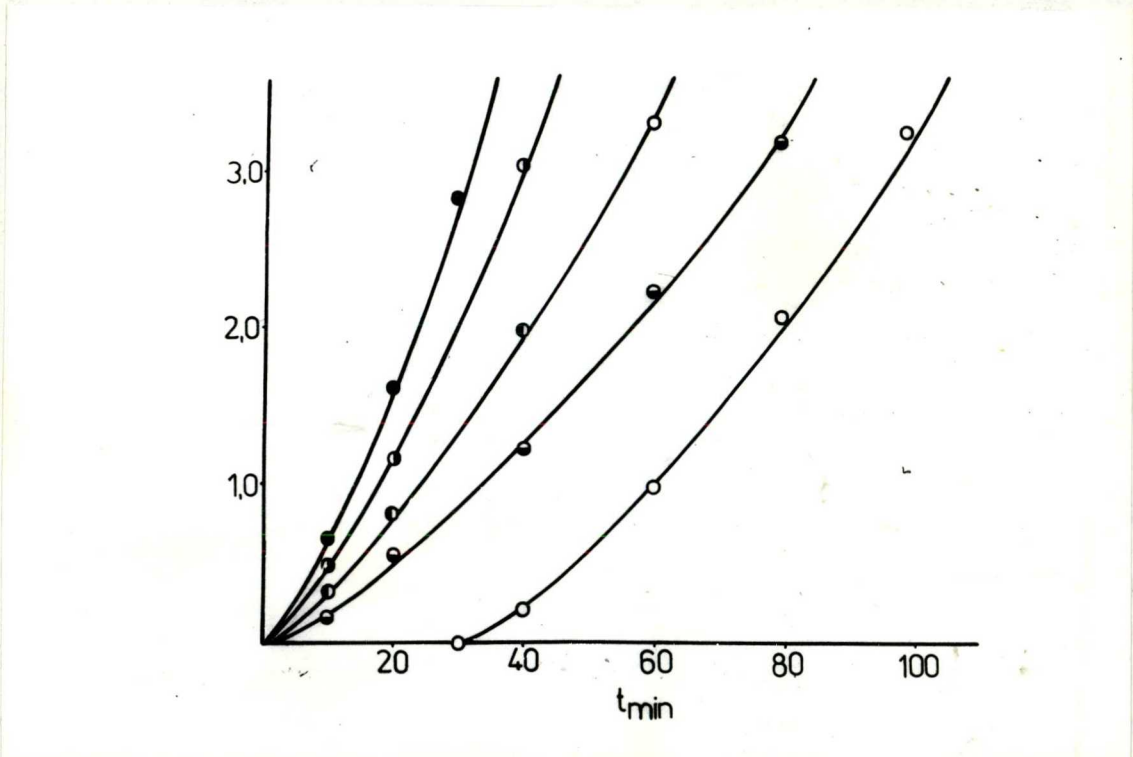
3/ A propán képződése a reakció kezdetétől megindul,



25.ábra Propilén hatása a n-pentán bomlásának kezdeti sebességére



26.ábra Propilén hatása a termékek keletkezésének kezdeti sebességére; H_2 ■ , CH_4 ● , C_2H_4 ▼, C_2H_6 ▲, C_4H_8 □ .



27.ábra Propilén hatása a propán képződésének kezdeti sebességére; hozzáadott propilén = 0 torr ○ , 25 torr ◒ , 50 torr ◐ , 100 torr ◑ , 200 torr ● .

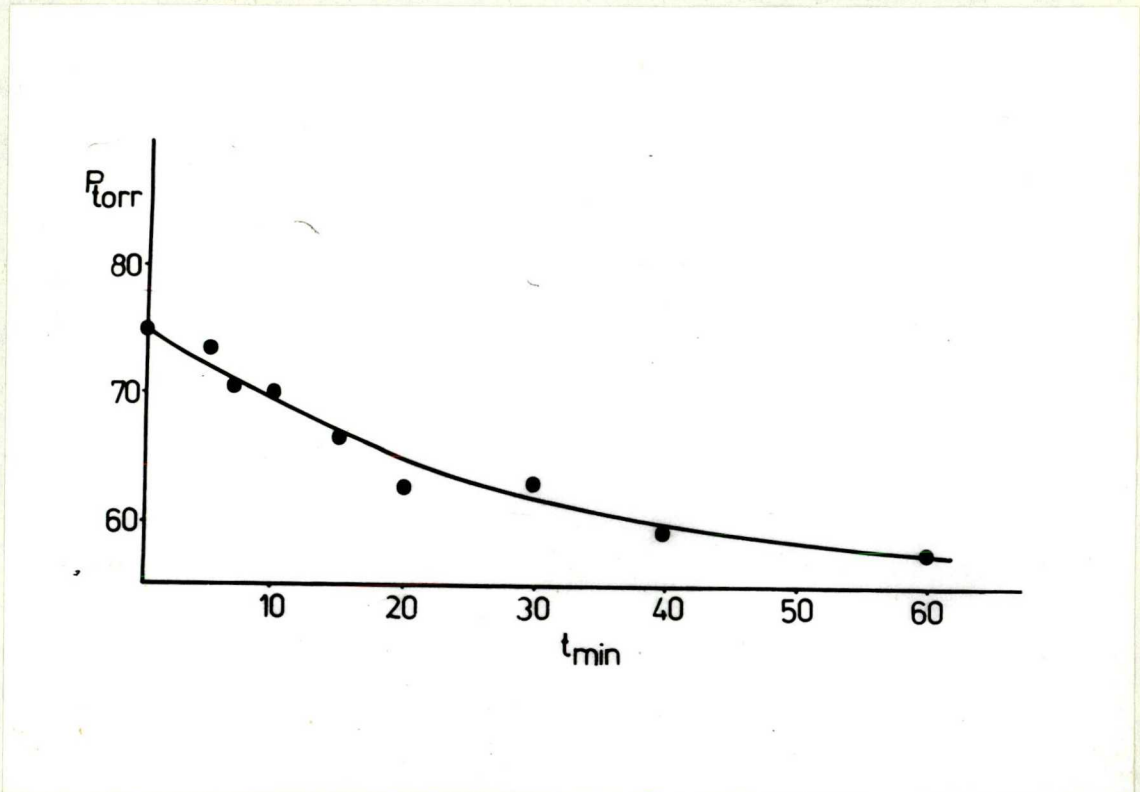
indukciós periódus nem tapasztalható, tehát a propánképződés feltétele bizonyos propilén koncentráció /27. ábra/.

Butén-1 hatása

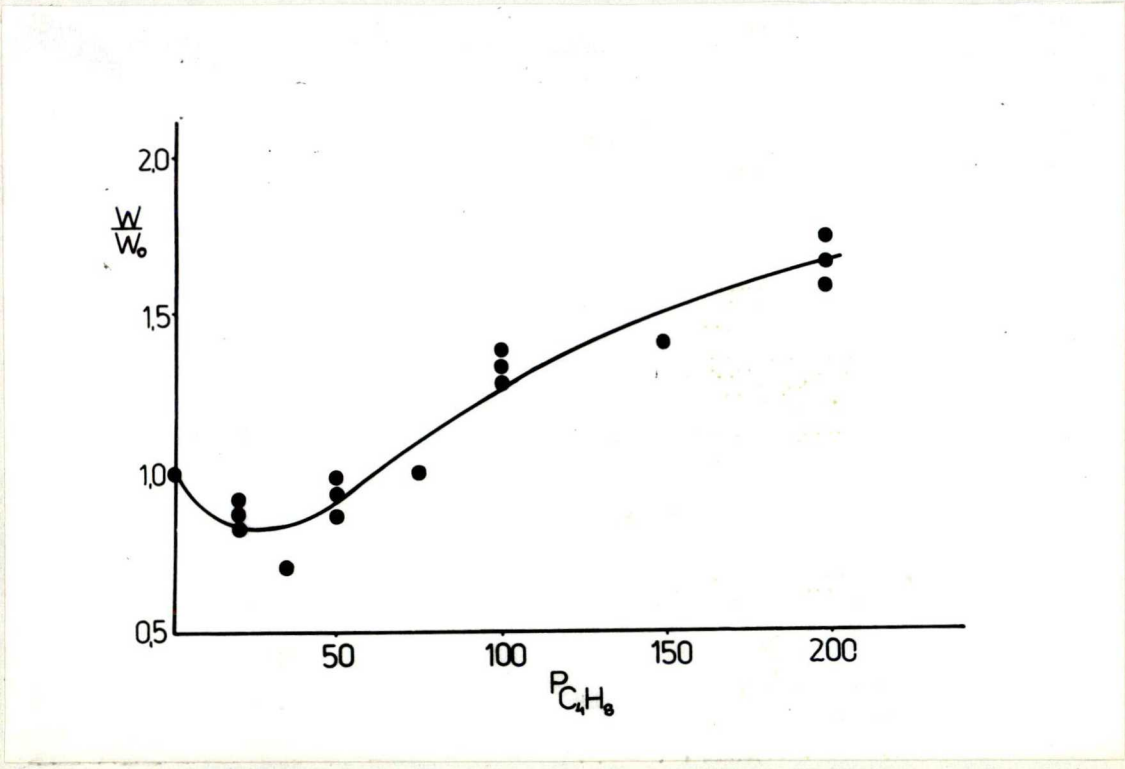
A buténhozzáadás hatásának tanulmányozásával kapcsolatos vizsgálatok eredményeit a 28., 29., 30., 31., 32. ábrákon mutatjuk be. A vizsgálatokból megállapitható, hogy:

1/ A butén koncentrációja valamilyen folyamat következtében csökken, s eközben olyan gyökkel reagál, amely a pentánbomlásban szerepel.

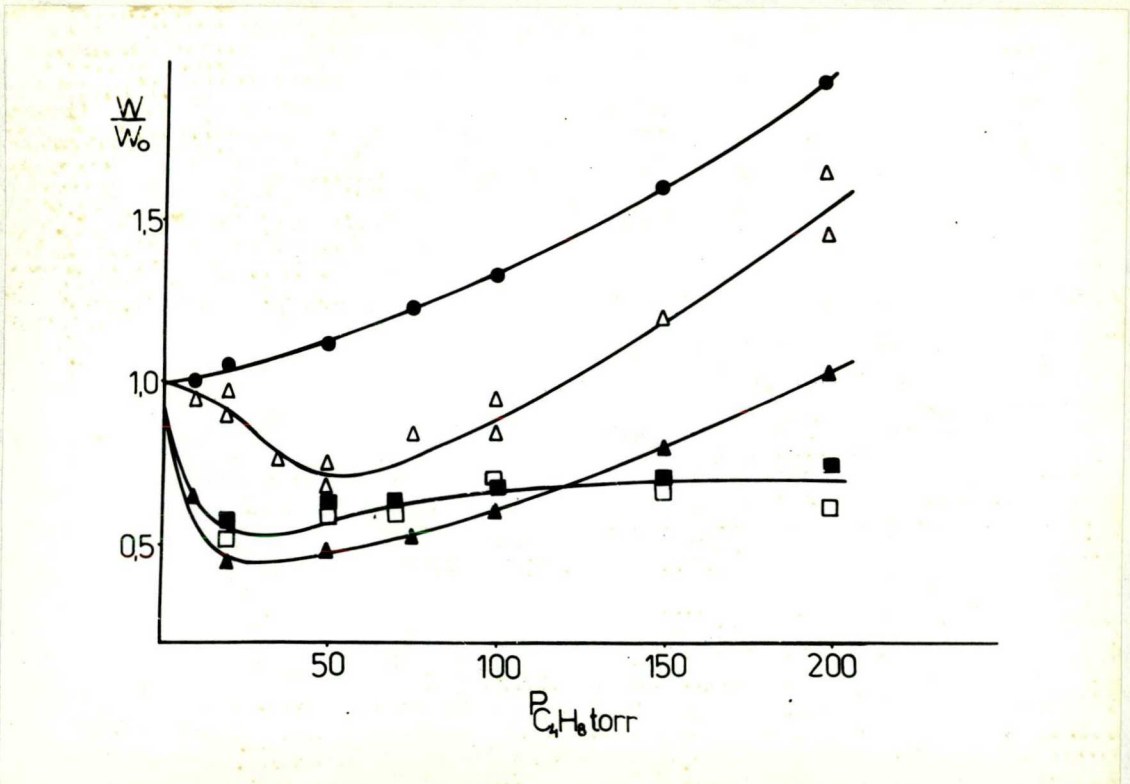
2/ A metán koncentrációja butén hozzáadására is csak nő, mig a többi terméké a butén-koncentráció függvényében minimum-görbe szerint változik.



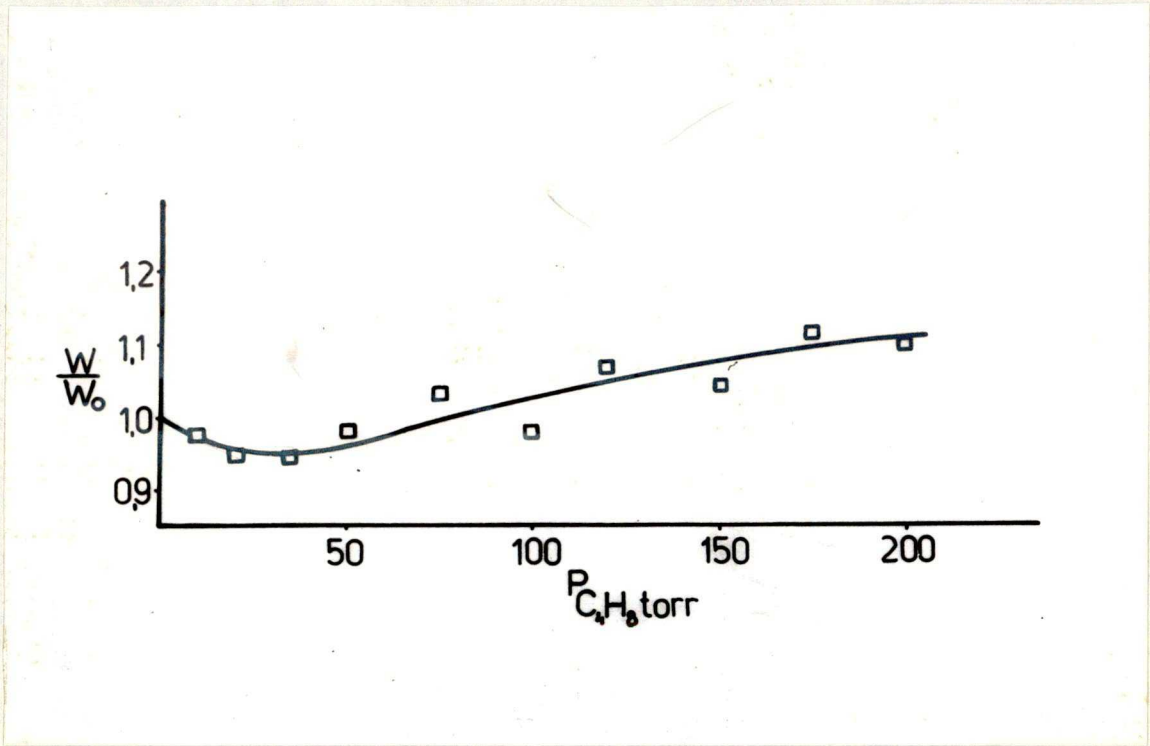
28.ábra A butén nyomásának időbeni változása buténnel befolyásolt bomlásnál; $T = 520\ C^{\circ}$
P_o= 200 torr pentán + 75 torr butén



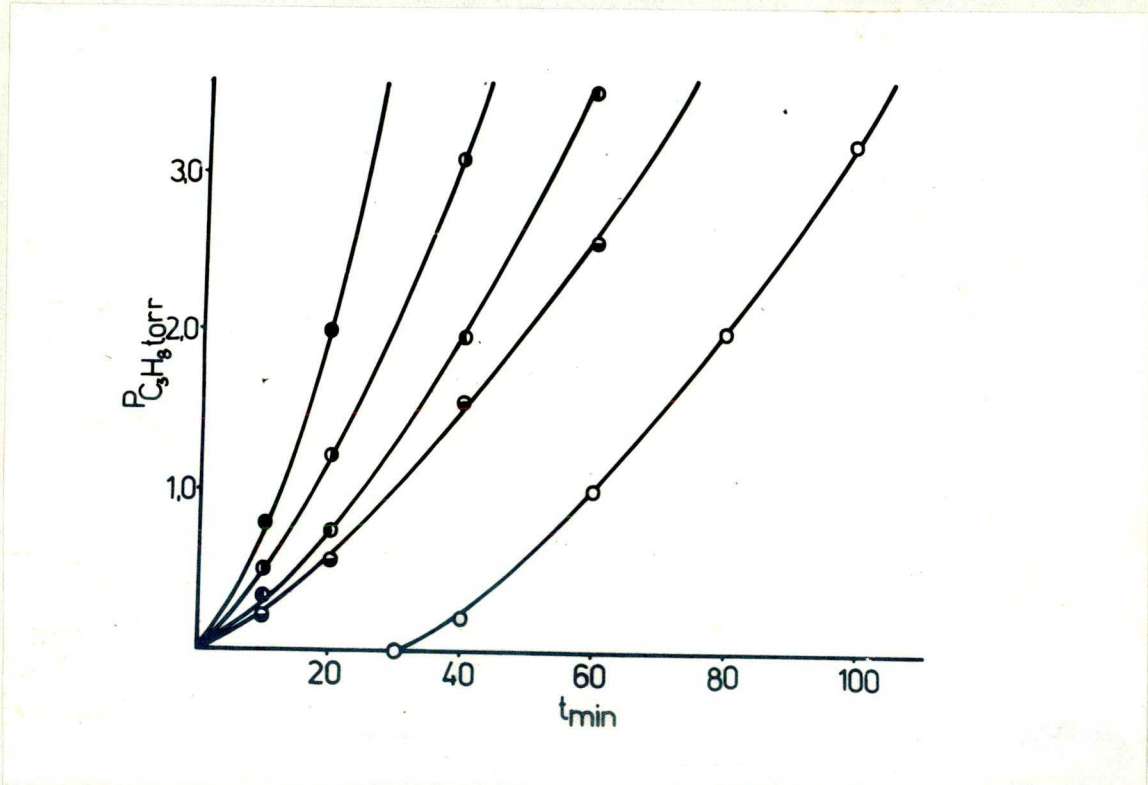
29.ábra Butén-1 hatása a bomlási reakció kezdeti sebességére



30.ábra Butén-1 hatása a termékek keletkezésének kezdeti sebességére; H_2 ▲ , CH_4 ● , C_2H_4 □ , C_2H_6 ■ , C_3H_6 △ .



31.ábra Butén-1 hatása a n-pentán elbomlásának kezdeti sebességére

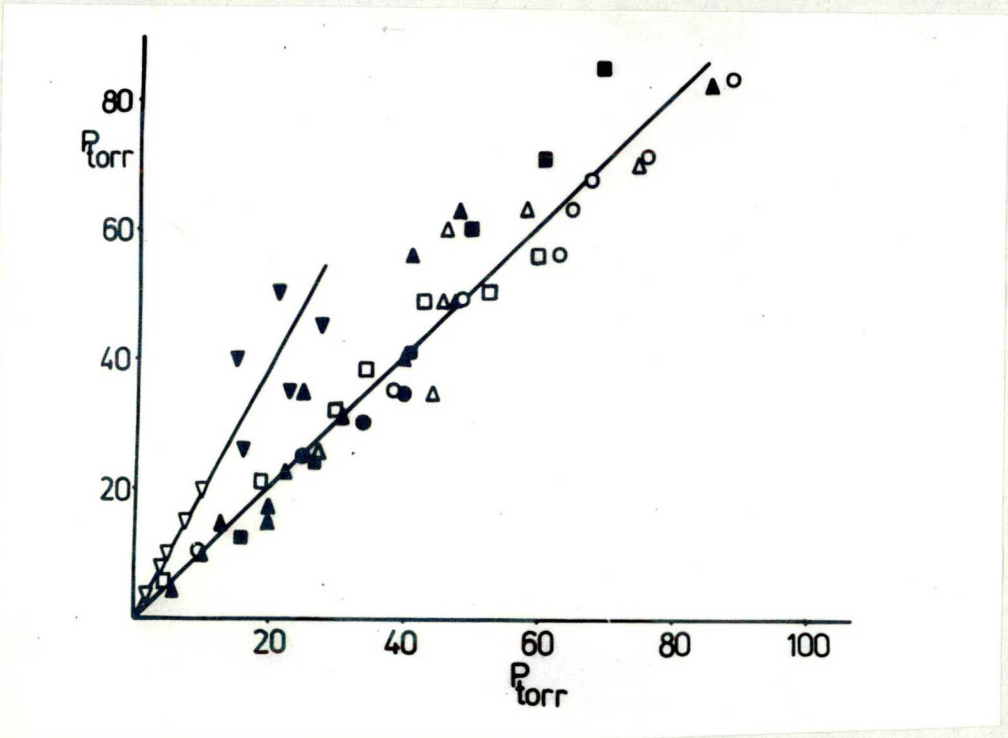


32.ábra Butén-1 hatása a propán képződésére
Buténhozzáadás = 0 torr ○ ,25 torr ◒ ,50 torr ◐ ,
100 torr ◑ , 200 torr ● .

IV. A kisérleti eredmények értékelése

1./ A reakció sztöchiometriája; a reakcióhő meghatározása

A reakció sztöchiometriai együtthatóit a különböző bomlástermékek egymáshoz viszonyitott mennyiségeiből számoltuk. A fő termékek arányait a 33. ábrán mutatjuk be.



33.ábra Termékarányok a n-pentán bomlásánál
CH_4/C_2H_6 ○ ● , $CH_4/(C_4H_8+1/2C_2H_4)$ □ ■
C_2H_6/C_3H_6 △ ▲ , $C_4H_8/1/2C_2H_4$ ▽ ▼
/Az első jelek 520, a második jelek 560 C°-ra vonatkoznak/

Az ábrából leolvasható, hogy:

$$\frac{C_2H_6}{C_3H_6} = 1 \quad , \qquad \frac{CH_4}{C_2H_6} = 1 \quad ,$$

$$\frac{CH_4}{C_4H_8+1/2C_2H_4} = 1 \quad \text{és} \quad \frac{C_4H_8}{1/2\ C_2H_4} = 2 \quad .$$

Mivel a $CH_4/(C_4H_8+\frac{1}{2}C_2H_4)$ és a C_2H_6/C_3H_6 arány 1-gyel egyenlő, a n-pentán bomlására a következő reakcióutakat lehet felvenni:

$$C_5H_{12} = CH_4 + C_4H_8 \qquad 2$$

$$C_5H_{12} = C_2H_6 + C_3H_6 \qquad 3$$

$$C_5H_{12} = CH_4 + 2\,C_2H_4 \qquad 1$$

ahol az egyenletek után szereplő számok az egyes folyamatok relativ fontosságát jelölik, mely adatokat azokból a kísérleti tényekből vettük, hogy $C_4H_8/\frac{1}{2}C_2H_4 = 2$ és $CH_4/C_2H_6 = 1$. Az egyes reakcióirányok relativ fontosságának tudatában a n-pentán termikus bomlása a következő brutto reakcióegyenlettel irható le:

$$C_5H_{12} = \frac{1}{2}\,CH_4 + \frac{1}{3}\,C_2H_4 + \frac{1}{3}\,C_4H_8 + \frac{1}{2}\,C_2H_6 + \frac{1}{2}\,C_3H_6 \ .$$

A reakció sztöchiometriájával kapcsolatos eredmények igazolására kiszámoltuk a reakció különböző konverzió-%-aihoz tartozó anyagmérleget a szénre és a hidrogénre vonatkozóan. A számitások - a kisérleti hiba határain belül - alátámasztják a mérési eredményeket, s csupán csak kb. 50 %-os konverziótól mutatkozik jelentősebb mérleghiány, ami a reakció késői szakaszán olyan nagyobb mólsulyu termékek keletkezésére utal, amiknek szerepe a reakció kezdeti szakaszán még jelentéktelen volt. A reakció sztöchiometriájával kapcsolatos megállapitásaink tehát kb. 50 %-os konverzióig érvényesek.

Az átfogó sztöchiometriai egyenlet ismerete lehetővé tette, hogy a reakcióban bekövetkező entalpiaváltozásokat

kiszámolhassuk. Az egyes anyagok entalpiáját a reakció hőmérsékletén /800 K°/ a normál képződéshőkből /$\Delta H^{\circ}_{f_{298}}$ / és állandó nyomáson mért fajhőkből a következő összefüggés alapján számoltuk:

$$\Delta H^{\circ}_{T} = \Delta H^{\circ}_{T_o} + \Delta C^{\circ}_{p} / T-T_o /$$

A felhasznált adatokat a XVIII. táblázatban gyüjtöttük össze.

XVIII. táblázat

	$\Delta H^{\circ}_{f_{298}}$	$C^{\circ}_{p_{300}}$	$C^{\circ}_{p_{800}}$	C_{p_m}	ΔH°_{800}
	Kcal/mól		gibbs / mól		Kcal/mól
C_5H_{12}	-35,01	28,88	59,25	44,06	-12,11
CH_4	-17,9	8,5	15,0	11,75	-9,8
C_2H_4	12,5	10,3	20,0	15,15	20,3
C_2H_6	-20,2	12,7	25,8	19,25	-10,2
C_3H_6	4,9	15,3	30,7	23	16,9
C_4H_8-1	0,0	20,57	41,96	31,26	15,6

A brutto reakcióegyenlet sztöchiometriai együtthatóit figyelembe véve a megfelelő értékeket behelyettesitettük a

$$\Delta H^{\circ}_{800} = \Delta H^{\circ}_{800}/\text{termék}/ - \Delta H^{\circ}_{800}/\text{kiindulás}/$$

egyenletbe, amelynek megoldásából

$\Delta H^{\circ}_{800} = 22,52$ Kcal/mól reakcióhő adódott.

2./ A bomlási reakció mechanizmusa

A reakciórenddel és az aktiválási energiával kapcsolatos vizsgálatokból, valamint a reakció bomlástermékeire végzett analizisek eredményeiből világosan látszik, hogy a bomlási folyamat összetett. A kisérleti eredmények alapján megkisérelj̈ük a reakció mechanizmusát megállapitani.

A gyöklánc tipusu folyamat iniciálási lépése elvileg többféleképpen mehet végbe:

1. A n-pentán molekulából H-leszakadás történhet a C-lánc
   első vagy
   második vagy
   harmadik C-atomján, vagy
2. a C-lánc szakadása fog bekövetkezni
   C_{1-2} helyen, illetve
   C_{2-3} helyen.

A felsorolt lehetőségek valószinüségi sorrendjének megállapitására BÉRCES, SERES, MÁRTA /27/ az egyes folyamatokra kiszámolt sebességi állandók értékeit hasonlitották össze. A sebességi állandók nagyságát is feltüntetve tehát az iniciálás elvileg lehetséges változatai a következők:

$n\text{-}C_5H_{12} \longrightarrow H + \dot{C}H_2\text{-}/CH_2/_3\text{-}CH_3$ $\quad lg\ k\ /sec^{-1}/ = -11,1$

$\longrightarrow H + CH_3\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ $\quad -10,6$

$\longrightarrow H + CH_3\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ $\quad -10,6$

$\longrightarrow \dot{CH_3} + \dot{C_4H_9}$ $\quad -5,6$

$\longrightarrow \dot{C_2H_5} + \dot{n\text{-}C_3H_7}$ $\quad -4,6$

Látszik, hogy a C-lánc szakadása kb. 6 nagyságrenddel nagyobb sebességgel megy végbe, mint a hasonló körülmények közötti H-leszakadás, tehát a pentánmolekula bomlásának megindulásánál csak e két utóbbi lépéssel kell számolnunk. Ugyancsak a sebességi állandók egymáshoz viszonyitott nagyságából következik, hogy e két reakció részesedése mintegy 1:9 arányu. A fent emlitett szerzők ugyanakkor azt is kimutatták, hogy az unimolekuláris iniciálási folyamatban nem kell számitásba venni a keletkezett telitettlen vegyületek önbomlását, amint az a következő, az előzőhöz hasonló meggondolásból látszik:

$C_3H_6 \longrightarrow H + \dot{C}H=CH-CH_3$ $\quad lg\ k\ /sec^{-1}/ = -14,5$

/vagy $CH_2=\dot{C}-CH_3$/

$\longrightarrow H + CH_2=CH-\dot{C}H_2$ $\quad -9,3$

$\longrightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}_2H_3$ $\quad -9,2$

illetve a butén esetében:

$1\text{-}C_4H_8 \longrightarrow H + \dot{C}H=CH-CH_2-CH_3$ $\quad -14,5$

/vagy $CH_2=\dot{C}-CH_2-CH_3$/

$\longrightarrow H + CH_2=CH-\dot{C}H-CH_3$ $\quad -8,5$

$\longrightarrow H + CH_2=CH-CH_2-\dot{C}H_2$ $\quad -11,4$

$\longrightarrow \dot{C}_2H_5 + \dot{C}_2H_3$ $\quad -8,1$

$\longrightarrow \dot{C}H_3 + CH_2-\dot{C}H-CH_2$ $\quad -5,3$

Meg kell jegyezni, hogy azt nem lehet azonban kizárni, hogy ezek az olefinek bimolekuláris iniciálásban résztvesznek /SERES, BÉRCES, MÁTA /28/, de a reakció kezdetén ezektől el-

tekinthatünk. 50 %-os konverzió alatt a metán, etán és etilén bomlását szintén figyelmen kivül hagyhatjuk.

A bomlási reakcióból a termékek megoszlása 10 %-os konverziónál a következőnek adódott: 26 % CH_4, 14 % C_2H_4, 23 % C_2H_6, 23 % C_3H_6, 14 % 1-C_4H_8 és 0,5 % H_2. Tekintve a metán és etán nagy mennyiségét, valamint azt, hogy propánt és butánt a reakció korai állapotaiban nem találtunk, kézenfekvő, hogy láncvivőknek a CH_3 és C_2H_5 gyököket tekintsük. Az előző megfontolást is figyelembe véve a reakció első lépése valószinüleg a n-pentánmolekula szétesése a következő folyamatok szerint:

$$C_5H_{12} \longrightarrow CH_3^{\cdot} + n\text{-}C_4H_9^{\cdot} \qquad /1/$$

$$C_5H_{12} \longrightarrow C_2H_5^{\cdot} + n\text{-}C_3H_7^{\cdot} \qquad /2/$$

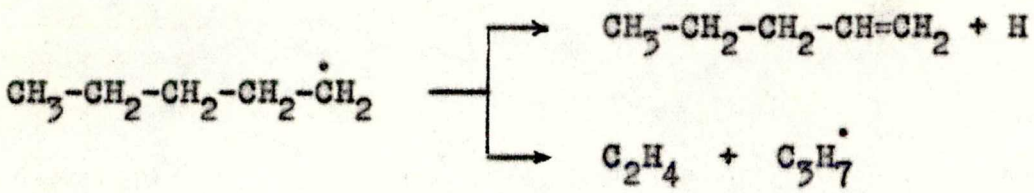
amely reakciókat a metil- és etilgyököknek ujabb pentánmolekulákkal való reakciója követ:

$$CH_3^{\cdot} + C_5H_{12} \longrightarrow CH_4 + C_5H_{11}^{\cdot} \qquad /3/$$

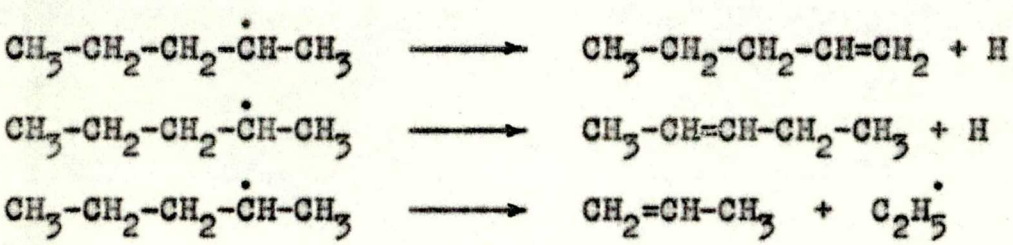
és $$C_2H_5^{\cdot} + C_5H_{12} \longrightarrow C_2H_6 + C_5H_{11}^{\cdot} \qquad /4/$$

A pentánból a /3/ és /4/ lánclépésekben H-elvonással keletkezett - elvileg háromféle lehetséges pentilgyök elbomlására a következő reakcióutak képzelhetők el.

Ha primer n-pentilgyök keletkezett, akkor ez az ismert -szabály értelmében vagy H-leadással penten-1 -et eredményezne - amit azonban a bomlástermékek analizisénél a termékek közt nem találtunk -, vagy pedig a C_{2-3} kötés fog elszakadni, miközben etilén és propilgyök keletkezik:

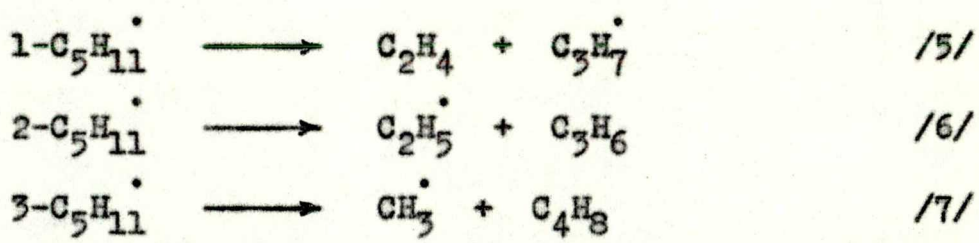


Ha másodrendű pentilgyök keletkezett, akkor ez - ugyancsak a -szabály értelmében - vagy 1-penténtét /vagy 2-penténtét/ szolgáltat, amiről azonban már láttuk, hogy kimutatható mennyiségben a termékek között nem szerepel, vagy a C_{2-3} kötés felszakadásával etilgyök és propilén képződik:



Amennyiben a H-leszakitás a C-lánc középső C-atomjáról történne, akkor a pentilgyök elbomlására - az előzőket is figyelembe véve - egyedül a következő reakcióut lehetséges:

A fentiek alapján - az analizis adatokkal összhangban - a /3/ és /4/ reakciólépések mellé a következő további lánclépéseket vehetjük fel:



Az /5/ lépésben keletkező propilgyök hidrogént tud absztrahálni a /8/ lépés szerint, amikoris a propán mellett ismét

C_5H_{11} gyök képződik:

$$C_3H_7^{\cdot} + C_5H_{12} \longrightarrow C_3H_8 + C_5H_{11}^{\cdot} \qquad /8/$$

Ugyanakkor lejátszódik egy

$$R^{\cdot} \longrightarrow \text{Olefin} + H \qquad /9/$$

tipusu reakció, melyben $R^{\cdot}$ elsősorban C_2H_5 gyök lehet, mivel a rajta kivül esetleg számitásba vehető C_3H_7 gyök a /10/ reakciónak megfelelően nagyrészt metilgyökké és etilénné fog bomlani, amint azt MAGARIL /25/ számitásai is alátámasztják.

$$C_3H_7^{\cdot} \longrightarrow CH_3^{\cdot} + C_2H_4 \qquad /10/$$

Másrészt ha $R^{\cdot}$ C_5H_{11} gyök lenne, az analizisek során pentént kellett volna találnunk, azonban azt még a reakció korai állapotaiban sem sikerült kimutatnunk.

A viszonylag kis mennyiségü H_2 keletkezését főleg a

$$H + C_5H_{12} \longrightarrow C_5H_{11} + H_2 \qquad /11/$$

reakciónak tulajdonitjuk. A kis mennyiséget az indokolja, hogy a /9/ lépés kb. 1/10 része a /4/ folyamatnak /25/.

A termékhatás vizsgálatoknál láttuk, hogy a reakcióhoz adott etilén a H_2 kivételével valamennyi más termék mennyiségét megnövelte. Ezt a kisérleti tapasztalatot - az etilénbomlásra QUINN /29/ által felállitott mechanizmust is figyelembe véve - a következő lépésekkel magyarázzuk:

$$CH_3^{\cdot} + C_2H_4 \longrightarrow C_3H_7^{\cdot} \qquad -/10/$$

$$C_2H_5^{\cdot} + C_2H_4 \longrightarrow C_4H_9^{\cdot} \qquad /12/$$

$$C_4H_9 + C_2H_4 \rightleftharpoons CH_3\text{-}/CH_2/_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2^{\cdot} \qquad /13/$$

$$CH_3\text{-}/CH_2/_3\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H_2 \rightleftharpoons CH_3\text{-}\dot{C}H\text{-}/CH_2/_3\text{-}CH_3 \qquad /14/$$

$$CH_3\text{-}\dot{C}H\text{-}/CH_2/_3\text{-}CH_3 \longrightarrow C_3H_6 + \dot{C_3H_7} \qquad /15/$$

A C_3H_7 és C_4H_9 gyökök további lehetséges reakciói közül a H-lehasadást nem tartjuk valószínűnek, hiszen az a /11/ reakción keresztül a H_2 hozam növekedését eredményezné, holott valójában csökkenést tapasztaltunk. Ezzel szemben kézenfekvő a propilgyöknek a /10/ reakcióban való részvétele, mely növeli az etilén koncentrációját. Az etilén hatására bekövetkező propánképződés megnövekedéséért a propilgyök felelős, amely a /8/ lépésben a pentánból való H-elvonás segítségével propánt és pentilgyököt ad. A /10/ reakcióban keletkező metilgyök nagyobb telített molekulából /elsősorban pentánból/ H-elvonással metánt szolgáltat - növelve a metánhozamot a kísérleti tényeknek megfelelően. A /13/ reakció során keletkező primer gyök számára - szintén egyensulyi reakcióban - további etilénnel történő reakció lehetséges. Az igy létrejött "nagy" gyök a kisérleti körülményeink mellett valószinüleg könnyen esik szét a C-lánc szakadásával, miközben butilgyököt és butént termel a következő módon:

$$CH_3\text{-}/CH_2/_3\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H_2 + C_2H_4 \rightleftharpoons CH_3\text{-}/CH_2/_6\text{-}\dot{C}H_2 \qquad /16/$$

$$CH_3\text{-}/CH_2/_6\text{-}\dot{C}H_2 \rightleftharpoons CH_3\text{-}/CH_2/_4\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \qquad /17/$$

$$CH_3\text{-}/CH_2/_4\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow C_4H_8 + \dot{C_4H_9} \qquad /18/$$

A H_2 képződés csökkenése feltehetően a következő addiciós reakció miatt következik be:

$$C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_2H_6 \qquad /19/$$

amely folyamat egyben a nagyobb mérvü etáncsökkenést kompenzálja.

A bomlási reakciót a propilén hozzáadása ugy befolyásolta, hogy a propilén koncentrációja nem nőtt, viszont nem is csökkent a reakció előrehaladtával. A reakció tehát a propilén hatására olyan irányba ment, amelyben a propilénképződést kompenzálta a propilén fogyása. A hozzáadás esetén a propánképződés indukciós periódus nélkül, a reakció kezdetétől megindult. Az etilénhatás tanulmányozásánál kimutattuk, hogy a propánképződés feltétele bizonyos mennyiségü propilgyök koncentráció. A propilén a propánképzést a következő lépésekben befolyásolja:

$$C_2H_5^{\bullet} + C_3H_6 \longrightarrow C_5H_{11}^{\bullet} \qquad /20/$$

ahol a pentilgyök további reagálására az /5/, /6/ és a /7/ reakciók szerint kerül sor, melyeket a /8/ és /10/ követ, és a propán, valamint a metán növekedését eredményezi.
Az etilgyök a propilén molekulánál két helyre kötődhet föl, s igy normál- ill. i-pentilgyök keletkezhet, tehát az előző lépés mellett párhuzamosan az i-pentilgyök képződését és elbomlását is figyelembe kell venni:

$$C_2H_5^{\bullet} + C_3H_6 \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 - CH - \dot{C}H_2 \end{array} \qquad /21/$$

$$i\text{-}C_5H_{11}^{\bullet} \longrightarrow CH_3^{\bullet} + C_4H_8 \qquad /22/$$

A /20/ lépésben keletkező pentilgyök egy további lehetséges reakciója:

$$C_5H_{11}^{\cdot} + C_3H_6 \longrightarrow C_8H_{17}^{\cdot} \qquad /23/$$

amely gyök a /18/ lépésnek megfelelő elbomlás után ugyancsak a butén mennyiségét növeli. Mivel a metán növekménye kisebb a butén-1 növekedésénél, fel kell tételezni a metilgyök pusztulását a következő módon:

$$CH_3^{\cdot} + C_3H_6 \longrightarrow C_4H_9^{\cdot} \qquad /24/$$

A fenti reakciók alapján érthető a termékek közül a buténre eső legnagyobb relativ hozamnövekedés.

A buténhatás vizsgálatánál megállapitottuk, hogy a butén-1 hozzáadása a reakcióhoz csökkentette a butén koncentrációját, és feltehetően olyan gyökkel reagált, ami a pentánbomlás lánclépéseiben szerepet játszik. Miután a metán koncentrációja butén hozzáadására is nőtt, igy feltételezzük, hogy a butén az etilgyökkel reagál a

$$C_4H_8 + C_2H_5^{\cdot} \longrightarrow CH_3\text{-}/CH_2/_4\text{-}\dot{C}H_2 \qquad /25/$$

reakció szerint, amit a keletkezett gyök izomerizációja, ill. elbomlása követ a /14/ és /15/ reakciók szerint, miközben propilént és nagy mennyiségü propilgyököt termel. A propilgyök koncentrációjának megnövekedése a /10/ egyensulyi reakciót a bomlás irányába tolja el. A keletkező etilén a hidrogénnel addiciós lépésben etánt szolgáltat a /19/ reakciónak megfelelően.

A buténhatás vizsgálatokból kitünik, hogy a butén koncentrációjának emelkedése együttjár a propilgyök szerepének megnövekedésével, amelyet alátámaszt az a kisérleti megfigyelés, hogy a propán képződése rögtön a reakció kezdeti szakaszán

megfigyelhető.

Az egyes lépésekben keletkező gyökök letörésére a

$$2\ C_2H_5^{\bullet} \longrightarrow C_4H_{10}$$

$$2\ C_3H_7^{\bullet} \longrightarrow C_6H_{14}$$

$$2\ C_5H_{11}^{\bullet} \longrightarrow C_{10}H_{22}$$

rekombinációs folyamatok kizárhatók, hiszen az analizisek szerint a bomlástermékek között sem bután, sem hexán, sem dekán kimutatható mennyiségben nem szerepelt.

Valójában a következő letörési lépésekkel kell számolnunk:

$$2\ CH_3^{\bullet} \longrightarrow C_2H_6 \qquad /26/$$

$$CH_3^{\bullet} + C_2H_5^{\bullet} \longrightarrow C_3H_8 \qquad /27/$$

$$C_2H_5^{\bullet} + C_3H_7^{\bullet} \longrightarrow C_5H_{12} \qquad /28/$$

Összefoglalás

A n-pentán termikus bomlását megvizsgáltuk 50-300 torr kiindulási nyomás és 510-560 C° hőmérséklet intervallumban. Megállapitottuk, hogy a bomlási reakció összetett; egységes renddel nem jellemezhető.

Meghatároztuk a reakció sebességét különböző hőmérsékleteken és kiszámoltuk a n-pentán elbomlásának, valamint a termékek keletkezésének reakciórendjét és aktiválási energiáját.

Gázkromatográfiás módszerrel analiziseket végeztünk a reakcióból különböző időkben kivett mintákból. Meghatároztuk az egyes termékek koncentrációinak változását a hőmérséklet és az idő függvényében.

Tanulmányoztuk a telitettlen szénhidrogén-termékek /etilén, propilén és butén-1/ hatását a bomlási folyamatra.

Az analizis eredmények alapján megállapitottuk a reakció sztöchiometriáját.

Kidolgoztunk az irodalmi adatokkal és kisérleti eredményeinkkel összhangban álló bomlási mechanizmust.

Ezuton mondok köszönetet Dr. Márta Ferenc tanszékvezető egyetemi tanárnak, aki e téma kidolgozását intézetében számomra lehetővé tette.

Köszönetemet fejezem ki dr. Szirovicza Lajos adjunktusnak a kisérleti munka, valamint az értékelés során nyujtott önzetlen segitségéért.

Köszönetet mondok továbbá Takács Lászlóné vegyésztechnikusnak a kisérletek végrehajtásánál és az ábrák rajzolásánál végzett megbizható, pontos munkájáért.

Irodalomjegyzék

/1/ J.J.MORGAN, J.C.MUNDAY: Ind.Eng.Chem. 27, 1082 /1935/

/2/ F.J.STUBBS, C.N.HINSHELWOOD: Proc.Roy.Soc. A 200, 458-473 /1950/

/3/ K.U.INGOLD, F.J.STUBBS, C.N.HINSHELWOOD: Proc.Roy.Soc. A 203, 486-501 /1950/

/4/ E.W.R.STEACIE, H.O.FOLKINS: Canad.J.Res.B 18, 1 /1940/

/5/ F.J.STUBBS, C.N.HINSHELWOOD: Proc.Roy.Soc. A 201, 18-26 /1950/

/6/ J.JACH, C.N.HINSHELWOOD: Proc.Roy.Soc. A 231, 145 /1955/

/7/ L.S.ECHOLS, R.N.PEASE: J.Amer.Chem.Soc. 61, 1024 /1939/

/8/ F.O.RICE, O.L.POLLY: J.Chem.Phys. 6, 273 /1938/

/9/ V.V.VOJEVODSZKIJ: Trans.Faraday Soc. 55, 65 /1959/

/10/ G.C.ELTENTON: J.Chem.Phys. 15, 455 /1947/

/11/ F.O.RICE, R.E.VARNERING: J.Am.Chem.Soc. 76, 324 /1954/

/12/ A.KUPPERMANN, J.G.LARSON: J.Chem.Phys. 33, 1264 /1960/

/13/ F.J.STUBBS, K.U.INGOLD, B,C.SPALL: Proc.Roy.Soc. A 214, 20 /1952/

/14/ M.G.PEARD, F.J.STUBBS, C.N.HINSHELWOOD: Proc.Roy.Soc. A 214, 471-481 /1952/

/15/ B.C.SPALL, F.J.STUBBS, C.N.HINSHELWOOD: Proc.Roy.Soc. A 223, 429-457 /1954/

/16/ K.U.INGOLD, F.J.STUBBS, C.N.HINSHELWOOD: Proc.Roy.Soc. A 208, 285-291 /1951/

/17/ F.E.FREY, H.J.HEPP: Ind.Eng.Chem. 25, 441 /1933/

/18/ C.J.DANBY, B.C.SPALL, F.J.STUBBS, C.N.HINSHELWOOD: Proc.Roy.Soc. A 223, 421 /1954/

/19/ B.C.SPALL, F.J.STUBBS, C.J.DANBY, C.N.HINSHELWOOD: Proc.Roy.Soc. A 225, 64 /1954/

/20/ J.JACH, F.J.STUBBS, C.N.HINSHELWOOD: Proc.Roy.Soc. A 224, 283 /1954/

/21/ D.R.BLACKMORE, C.N.HINSHELWOOD: Proc.Roy.Soc. A 268, 21 /1962/

/22/ R.G.W.NORRISH, G.L.PRATT: Nature 197, 143 /1963/

/23/ H.A.TAYLOR, H.BENDER: J.Chem.Phys. 9, 761 /1941/

/24/ H.TOMINAGA, E.O'SHIMA, K.UEHARA, T.KUNUGI: Kagaku Kogaku 33, No 4. 393 /1969/

/25/ R.Z.MAGARIL: Mechanizm i kinetika gomogennih termicseszkih prevrascsenyij uglevodorodov - Izd. Himijá 1970

/26/ A.J.DINCESZ, A.V.FROSZT: Zs.Obscs.Himii 3, 747 /1933/

/27/ BÉRCES T., SERES L., MÁRTA F.: közlés alatt

/28/ SERES L., BÉRCES T., MÁRTA F.: közlés alatt

/29/ C.P.QUINN, M.P.HALSTEAD: Trans.Far.Soc. No. 541, 64 103 /1968/