A PROPÁN TERMIKUS BOMLÁSÁRA ÉS INHIBICIÓJÁRA VÉGZETT VIZSGÁLATOK.

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Irta

és a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Karához

benyujtja

ZALOTAI LAJOS

okl. vegyész

Készült

a József Attila Tudományegyetem Általános és Fizikai Kémia Intézetében

Szeged

1970

JATE KÖZPONTI KÖNYVTÁRA
Folyóiratok
Szeged

Diss. B 663

SZEGED

T A R T A L O M J E G Y Z É K

Oldal

Bevezetés 1

I. Irodalmi összefoglalás 2

Az inhibeálatlan reakció 2

Az inhibeált reakció 13

Kisérleti metodika 23

II. A propán termikus bomlására vonatkozó vizsgálataink . . . 28

Inhibeálatlan reakció 28

Inhibeált reakció 55

III. A kisérleti eredmények értékelése 75

IV. Összefoglalás 93

V. Irodalomjegyzék 94

BEVEZETÉS

A paraffin szénhidrogének termikus bomlásának problémája, már több évtizede felkeltette a kémikusok érdeklődését, de az első részletesebb kinetikai vizsgálatokat csak 1930 körül végezték. Ipari fontosságuk miatt a termikus bomlási reakciók tanulmányozása jelenleg az egész világon intenziv kutatás tárgyát képezi. A probléma elméleti szempontból is érdekes, mivel a bomlás kinetikájának, mechanizmusának számos kérdése még nem tisztázott, vagy csak részben megoldott. Az elméleti vitán kivül az irodalomban közölt adatok gyakorlati használhatósága is csekély, mivel különböző szerzők más-más analitikai módszereket, hőmérsékletet, reakcióedényt, reakcióidőt stb. alkalmaztak.

Munkánkban a propán inhibeálatlan és inhibeált pirolizisét, a reakciótermékek kvalitativ és kvantitativ megoszlását a reakcióidő és a konverzió függvényében vizsgáltuk. A bomlási reakciókat 560-590 C^{o} hőmérséklet, 10-400 torr kiindulási propán nyomástartományban viteleztük ki sztatikus vákuumkészülékben.

I. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÁS

Az inhibeálatlan reakció

A propánbomlásra vonatkozó legrégebbi [1, 2, 3] és legujabb [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10] tanulmányok megegyeznek abban, hogy a reakció teljesen szabadgyökös természetü. Ezentul azonban eltérőek a vélemények.

LAIDLER, SAGERT és WOJCIECHOWSKI [4] vizsgálatai főleg manometrikus kisérletekre alapozódtak, az egyetlen analitikai adat egy 14 %-os konverzióig véghezvitt reakcióra épül.

A termékek megoszlása 570 C°-on, 212 mmHg kiindulási nyomáson:

H_2	12,5 mmHg
CH_4	19,5 "
C_2H_6	2,7 "
C_3H_6	12,2 "
C_3H_8	-29,0 /felhasznált/

A bomlásra javasolt mechanizmus az alábbi lépésekből áll:

$$X + C_3H_8 \longrightarrow CH_3 + C_2H_5 + X \qquad /1./$$

$$C_2H_5 + C_3H_8 \longrightarrow C_2H_6 + C_3H_7 \qquad /2./$$

$$H + C_3H_8 \longrightarrow H_2 + C_3H_7 \qquad /3./$$

$$CH_3 + C_3H_8 \longrightarrow CH_4 + C_3H_7 \qquad /4./$$

$$C_3H_7 \longrightarrow CH_3 + C_2H_4 \qquad /5./$$

$$C_3H_7 \longrightarrow H + C_3H_6 \qquad /6./$$

$$X + CH_3 + C_3H_7 \longrightarrow CH_4 + C_3H_6 + X \qquad /7.a./$$

$$X + CH_3 + CH_3 \longrightarrow C_2H_6 + X \qquad /7.b./$$

Az elsőrendü tartományban a /7.a./, a 3/2 rendü tarto-

mányban a /7.b./ lépés a jelentősebb, azaz a rendváltást a $^2\beta\mu M_1$ láncletörési reakcióknak a $^2\beta\beta M_{3/2}$ lépéssel történő helyettesitésével értelmezik.

Amint látható a felvett RICE-HERZFELD tipusu reakciónál az egyszerü

$$C_3H_8 \longrightarrow CH_3 + C_2H_5$$

unimolekuláris reakcióra másodrendü, a metilgyök rekombinációra pedig harmadrendü kinetikát tételeznek fel.

SZTYEPUHOVICS, KOSZÜRJEVA és PETROSZJAN [11] gázkromatográfiás vizsgálatokat végeztek 590 és 620 C^o-on 20 és 180 torr kiindulási propánnyomásnál. Kromatográfiás eredményeiket az I. táblázat tartalmazza.

I. Táblázat

Höm. C°	590				620			
Idő/perc/	1		6		1		6	
Kiind.nyom.torr	20	180	20	180	20	180	20	180
% bomlás	13,1	20,3	38,5	46,8	28,9	38,8	62,4	76,0
összetétel								
H_2	3,1	5,3	8,55	9,5	7,2	8,7	10,7	10,5
CH_4	3,1	4,5	9,30	12,7	6,25	9,7	20,9	29,0
C_2H_4	3,1	4,5	9,80	12,6	6,25	9,7	18,25	20,0
C_2H_6	0,4	0,7	1,80	2,5	1,95	2,0	1,9	14,8
C_3H_6	3,1	5,3	8,55	19,5	7,20	8,7	10,7	11,0
C_3H_8	86,9	79,7	61,50	53,2	71,15	61,2	37,6	24,0
$\frac{CH_4 + H_2}{C_2H_4 + C_3H_6}$	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,09	1,3
lánchossz = $= \frac{H_2 + CH_4}{C_2H_6}$	15,5	14,0	10,2	8,9	7,0	9,2	16,6	8,2
$\frac{CH_4 + C_2H_4}{C_3H_6 + H_2}$	1,0	0,85	1,14	1,38	0,89	1,11	1,82	2,31

A termékösszetétel alapján megállapitják, hogy jelentősen öninhibeálják a reakciót a termékek. A konverzió és a nyomás emelésével a folyamat a demetanizáció irányába tolódik el. Ez szerintük az izopropilgyök izomerizációjával magyarázható.

$$2\text{-}C_3H_7 + C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_8 + 1\text{-}C_3H_7$$

$$1\text{-}C_3H_7 \longrightarrow CH_3 + C_2H_4$$

Méréseik nagy hiányossága, hogy igen kevés analitikai adatból próbálnak következtetést levonni a reakció valószinü mechanizmusára nézve.

A propánbomlást sokkal részletesebben tanulmányozták MARTIN, DZIERZYNSKI és NICLAUSE [6, 7, 8]. Munkájukban már sokkal több termékenalizis szerepel, de a sebességmeghatározás manometrikus módszerü. A reakciókat 546-600 C° között, 12-49 torr propán nyomásnál végezték. Pyrex és kvarc edényben, s megállapitották, hogy az S/V hányadosnak 0,7-16,5 cm^{-1}-re növelése nincs hatással a reakciósebességre, sőt a kezdeti sebesség független attól is, hogy a reakcióedény fala HF-al, KCl-al vagy PbO-val van kezelve. Igy mivel a falak nem változtatják meg a kezdeti sebességet a láncinicializálást és letörést homogén folyamatnak tekintik. Méréseik szerint a

$$C_3H_8 \longrightarrow CH_4 + C_2H_4$$

$$C_3H_8 \longrightarrow H_2 + C_3H_6$$

reakciók 50-50 %-os valószinüséggel mennek végbe.

Alacsonyabb, 500 C°-on végzett propán piroliziénél a felület gyenge inhibiciós hatását észlelték, amely hatást a

$$H \xrightarrow{fal} 1/2\ H_2$$

heterogén folyamattal értelmezik.

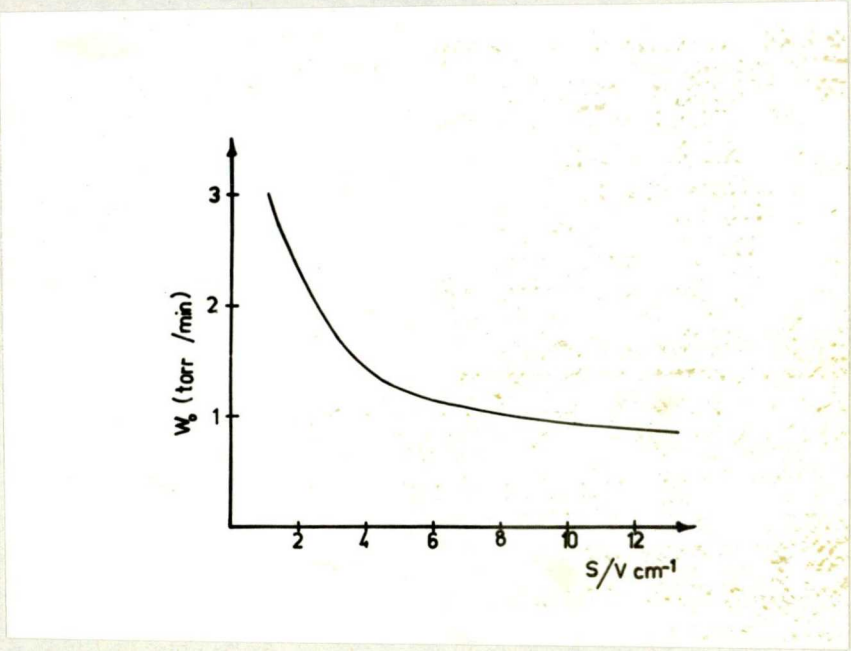
MARTIN és munkatársai, hogy elkerüljék a kezdeti sebesség mérést, extrapolációs módszert dolgoztak ki, s homogén körülmények mellett a reakció rendjére 1,25 ± 0,05, az aktiválási energiára 67 kcal/mól értéket találtak.

Az előbbiekkel ellentétben VOJEVODSZKIJ [5] a propán pirolizisénél /610 C°, 25 torr/ kvarcedényben igen jelentős felülethatást észlelt; S/V-nek 1,1-12 cm^{-1}-re növelése a reakció sebességét az eredetinek 75 %-ra csökkentette. A teljesen inhibeált tartományban végzett kisérleteknél a felületnövelés még további kettes faktorral csökkentette a reakció sebességét. Nagyobb kiindulási propánnyomásnál viszont a sebesség gyakorlatilag független az S/V aránytól. A láncindító és letörési lépéseket heterogénnek tekinti.

LAIDLER és munkatársai [4] is azt találták, hogy 50 torr kiindulási nyomásu propánnál, kvarc reakcióedényben 580 C°-on a reakciósebesség az S/V hányados 1-12-re növelésénél 35 %-al csökken.

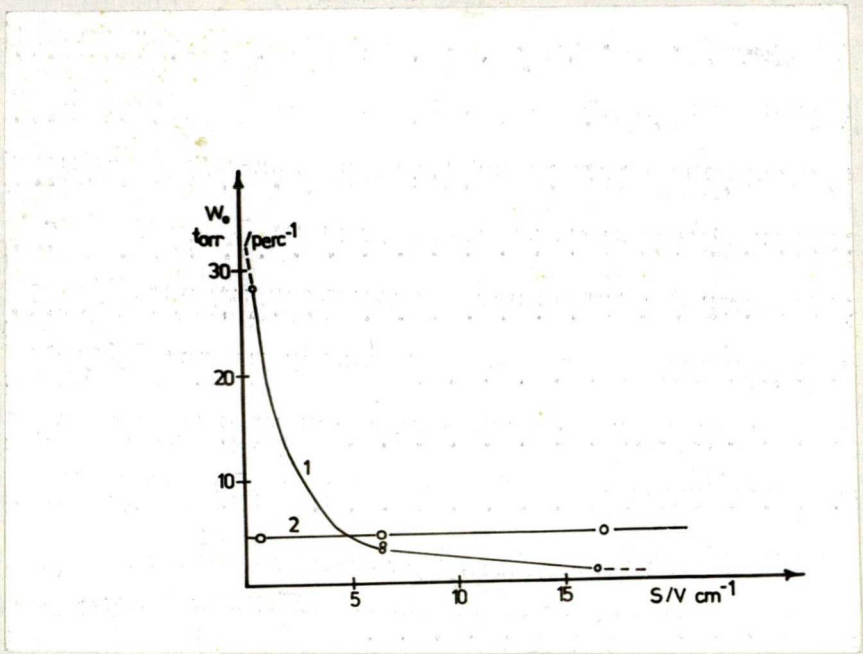
Az ellentmondás MARTIN, DZIERZYNSKI és NICLAUSE véleménye szerint nyomnyi oxigén jelenlétének tulajdonitható. Kimutatták, [7] hogy 0,2-2 % oxigén 500 C° körül a terméknegoszlásra nem gyakorol hatást, de a reakciósebesség jelentősen S/V függővé válik. Alacsony S/V-nál átmeneti gyorsulás mutatkozott az oxigén elfogyásáig, de nagyobb S/V-nél inhibició jelentkezett, s kis oxigén fogyasztása mellett ez a reakció végig megmaradt.

Valóban érdekes egymás mellé helyezni VOJEVODSZKIJ tiszta propánra /610 C°, 25 torr/ vonatkozó /1. ábra/, valamint a MARTIN és munkatársai által mért /546 C°, 25 torr propán + + 0,5 % O_2/ 2. ábra/ kezdeti sebesség S/V függését mutató görbéit.



1. ábra

T = 610 C°, p_0 = 25 torr propán



2. ábra

1. 546 C°, 25 mmHg propán + 0,5 % O_2
2. 546 C°, 25 mmHg propán

LAIDLER nem említi meg, hogy vizsgálták volna oxigénhatást. A MARTIN, DZIERZYNSKI és NICLAUSE által közöltek szerint /amint az ábrából is világosan látszik/ a nagy S/V hányadosnál mért sebesség a valódi, oxigénmentes körülményeknél levő sebességhez közelebb áll. Ha megnézzük MARTIN és munkatársai [8] 546 C°-on 200-508 torr propán kiindulási nyomásra vonatkozó eredményeit a reakciórend 1,2-1,3 változik és töltött reakcióedényben kivitelezett mérések során LAIDLER, SAGERT és

WOJCIECHOWSKI [4] ugyancsak 1,25 reakciórend értéket közölt.

Amint a mondottakból látható, a LAIDLER és munkatársai féle szabadgyökös mechanizmus csak a primer gyök és a kiindulási anyag közötti folyamattal számol. Bár ez a reakciósebességre egyszerü algebrai kifejezést ad, ez azonban független a termékkoncentrációtól, s igy alkalmatlan a reakció leirására. A reagáló anyag fogyását is mindig teljes termékanalizissel kell követni, mivel a manometrikus mérések megbizhatósága csekély.

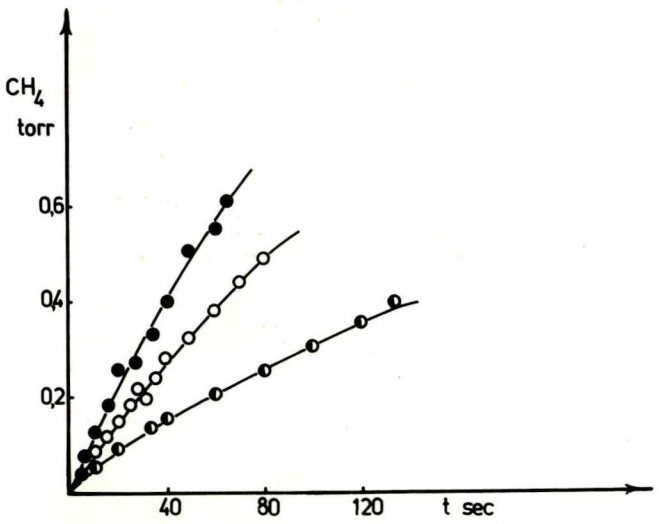
LEATHARD és PURNELL [9, 10] igen részletes analitikai vizsgálatokat végeztek 441-560 C^{o}-on, 26- 416 torr nyomástartományban, 0-2 % bomlásig, olyan feltételek mellett, amelyeknél az oxigénhatás elhanyagolható. A reakció korai szakaszában végzett méréseik célja az volt, hogy értelmezni tudják az "inhibeálatlan" reakció kinetikai viselkedését. Az 510-560 C^{o}-os kisérlati tartományban [10] a reakció stöchiometriáját a következő egyenlettel adták meg:

$$/1 + \alpha/\ C_3H_8 = H_2 + C_3H_6 + \alpha/CH_4 + C_2H_4/ \ .$$

amely egyenletben

$$\alpha = \frac{CH_4}{H_2} = \frac{C_2H_4}{C_3H_6} \ ;$$

értéke enyhén nő a hőmérséklet növelésével, de független a konverziótól, s a propán kiindulási nyomással nem változik. A termék-idő görbék sebesség csökkenése már a reakció kezdetén is jelentős, mint ahogy ezt metán esetében a 3. ábra mutatja.



3. ábra

T = 544 C°, p_0 = ◐ 33 torr, ○ 50 torr, ● 71 torr propán

Az S/V viszonynak 0,9- 6,3 cm^{-1}-re történő növelése a termék-idő görbéket nem változtatta meg. RICE-HERZFELD tipusu szabadgyökös láncmechanizmusuk láncpropagáló lépései, amelyek alapján az egyszerü termékmegoszlást értelmezik:

$$CH_3 + C_3H_8 \longrightarrow CH_4 + P$$
$$CH_3 + C_3H_8 \longrightarrow CH_4 + S$$
$$H + C_3H_8 \longrightarrow H_2 + P$$
$$H + C_3H_8 \longrightarrow H_2 + S$$
$$P \longrightarrow CH_3 + C_2H_4$$
$$P \longrightarrow H + C_3H_6$$
$$S \longrightarrow CH_3 + C_2H_4$$
$$S \longrightarrow H + C_3H_6$$

ahol S szekunder, P primer propil gyököt jelent.

Azt találták, hogy a reakció sebessége a kezdeti szakaszban is lényegesen inhibeált és öninhibiciótól mentes reakciót még 0,1 %-os bomlásnál is lehetetlen kisérletileg mérni.

Értelmezésük szerint az öninhibició oka nem egyszerüen a primer termékekből a keletkező szekunder termékek megjelenése; hanem lánchosszrövidülés következik be. Az öninhibiciós folyamatban relative kis reaktivitásu gyökök képződnek, melyek jelentős szerepet játszanak a letörési folyamatban is.

Az alkalmazott kisérleti feltételek mellett a reakció igen korai szakaszában a láncvégződést metil-metil rekombinációval, az öninhibiciót pedig a

$$H + C_3H_6 \longrightarrow CH_3CHCH_3$$

reakcióval értelmezik.

Az alacsonyabb hőmérsékleten /441-503 C°/ végzett kisérleteiknél a reakció stöchiometriáját ugyancsak a már felirt

egyenlettel adják meg, s azt találták, hogy bármely hőmérsékleten és nyomáson független a reakció előrehaladásától és azonos Pyrex, KCl-al boritott Pyrex vagy 0,9-6,3 cm^{-1} S/V hányadosu kvarc reakcióedényekben. 503 C^{o}-on a termékek képződésének egyedi sebességét a felület természete nem befolyásolja. Ezzel ellentétben 456 C^{o}-on a felület/térfogat arány növelése lényegesen csökkenti a sebességeket. Továbbá 460 C^{o} alatt nincs jól észrevehető öninhibició, ellentétben az 500 C^{o} fölötti hőmérsékleteken észleltekkel.

Alacsonyabb hőmérsékleteken a csökkent öninhibicióért, valamint a sebesség S/V függéséért a

$$H \longrightarrow fal$$

heterogén reakciót, valamint az

$$S \longrightarrow H + C_3H_6$$

reakciólépéssel versengő

$$S + C_3H_8 \longrightarrow P + C_3H_8$$

gyökizomerizációs lépést teszik felelőssé.

A rövid irodalmi összefoglalás is utal arra, hogy ilyen komplex reakciónál csak a reakciórendet meghatározó kisérleti munka nem jelent segitséget a láncmechanizmus megértéséhez.

Ilyen körülmények mellett a propán pirolizis mechanizmusának felirására csak a termékmegoszlás teljes ismerete jelent kielégitő alapot, s ehhez megbizható analitikai módszer használata elengedhetetlen feltétel.

Az inhibeált és inhibeálatlan reakciók gyökös láncokon keresztül futnak le, melyek fő vonásai nem sokkal különböznek attól, amit RICE és HERZFELD javasolt mintegy 40 évvel ezelőtt. A kutatók között az egyes lépések felvételét illetően van különbség, valamint az inhibició mechanizmusának értelmezésében.

Inhibeált reakció

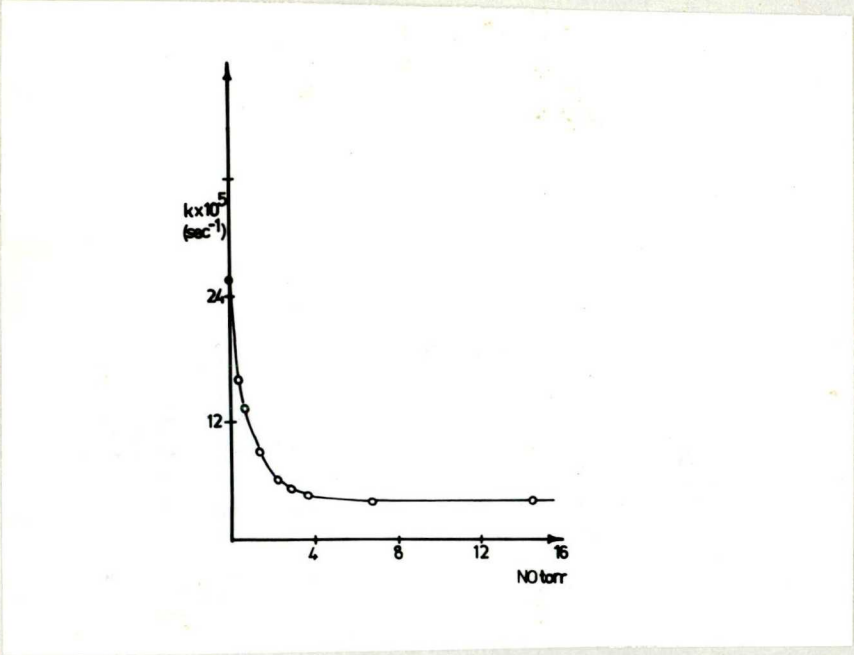
A propán bomlásával és inhibiciójával foglalkozó közlemények alapján megállapithatjuk, hogy e látszólag egyszerü vegyület különböző feltételek melletti bomlási mechanizmusa még nem tisztázott megnyugtató módon. A szénhidrogének piroliziséneк legvitatottabb részét az inhibeált bomlás képezi. A reakció egyik legfontosabb jellemvonása, hogy a bomlás sebessége az inhibitor koncentrációjának növelésével egy bizonyos értékig csökken, közel állandó marad egy inhibitorkoncentráció tartományban, majd további inhibitor hatására ujra nő. Leggyakrabban használt inhibitor a nitrogénmonoxid, amelynek inhibiciós hatását STAVELEY [12] észlelte először.

A propán NO inhibeált bomlását 1938-ban HOBBS és HINSHELWOOD [13, 14] vizsgálta 550 C^{o}-on, 100 mmHg kiindulási nyomásnál. Amint a mérési eredményeiket is bemutató 4. ábrából is látható, a sebesség az eredetinek kb. 13 %-ra csökken 14,5 % NO tartalomnál. Ugy vélték, hogy az NO hatása abban rejlik, hogy

egyesül a szabad gyökökkel és így eltávolitja azokat a rendszerből. Az NO mint páratlan elektront tartalmazó molekula szabad gyökhöz hasonlóan reagál ugy, hogy szabad alkil gyökkel egyesül és nitrozó vegyületet szolgáltat:

$$R + NO \rightleftharpoons RNO$$

Ezen egyszerü elmélet szerint elegendő mennyiségü NO hozzáadása a rendszerhez a szabad gyök koncentrációt elenyészően kis értéke csökkenti és ha a reakció teljes egészében



4. ábra

$T = 550\ C^{o}$ $p_{o} = 100$ torr

gyökös láncokon keresztül futna le, a reakciósebesség zérusra csökkenne. Szerintük a teljesen inhibeált tartományban a reakciósebesség a következő egyenlettel adható meg:

$$W = k \ /C_3H_8/^{1,5}$$

Amint az ábrából is kitünik, vizsgálataik a maximális inhibició NO koncentrációtartományán nem terjedtek tovább. Később HINSHELWOOD és munkatársai [15, 16, 17] megismételték a propán és más szénhidrogének inhibeált pirolizisének vizsgálatát. Arra a következtetésre jutnak, hogy kétféle bomlási mechanizmus létezhet: a molekuláris, melynek aktiválási energiája kisebb, de a hidrogénatomok átrendeződésénél szerepet játszó energiafaktor kedvezőtlenebb a szabad gyökös láncfolyamatnál, ahol ugyan egyszerübbek a lépések, de magasabb az aktiválási energia. Szerintük csak kisérletileg dönthető el, melyik folyamat a jelentősebb, s a legtöbb eredménnyel feljogositó metodika a speciális inhibitorok reakciósebességre gyakorolt hatásának vizsgálata. Kisérleti eredményeikből - t.i. nitrogénoxid és egyéb inhibitorok a bomlássebességét ugyanarra az értékre redukálják; különféle semleges /?/ gázok /SF_6, CF_4, SO_2/ a nem inhibeált és inhibeált reakciók sebességét ugyanolyan mértékben gyorsitják; az elfogyott inhibitor mennyisége kicsiny; NO a kvantumhasznositás tényezőjét egységre csökkenti - levonják azt a következtetést, hogy a propán /s általában a paraffin szénhidrogének/ termikus bomlása részben molekuláris, részben szabadgyökös mechanizmusu, s teljesen inhibeált bomlásnál a

láncok teljesen elnyomhatók, az eredő reakció tisztán molekuláris. Az elmélet hosszu időn át elfogadott volt. Mások véleménye szerint a maradék reakció is gyökös folyamat.

POLTORAK, VOJEVODSZKIJ [18] illetve VOJEVODSZKIJ [5] propánt deutérium jelenlétében pirolizáltak, s a monodeuterált termék megjelenési sebessége független volt a jelenlevő NO nyomástól. A maximális inhibició tartományban előforduló izotópkeveredés sebessége azt mutatja, hogy csökkent a szabad gyök koncentráció, de ez a csökkenés csak olyan mérvü, amit a láncmechanizmus szerint lejátszódó maximálisan inhibeált reakciótól várható. Molekuláris mechanizmus nem is vezethet deuterált szénhidrogén termékhez. Méréseik szerint ugyanazon bomlási százaléknál mind NO nélkül és annak jelenlétében a képződött deuterált termékek mennyiségei azonosak voltak, s nem valószinü, hogy egy láncreakció és ezzel versengő molekuláris reakció ugyanolyan termékmegoszlást eredményezzen. VOJEVODSZKIJ igen jelentős falhatást tapasztalt; szerinte mind az iniciálás, mind a láncvégződés a reakcióedény felületén megy végbe.

Feltételezi, hogy az iniciálást fali reverzibilis és irreverzibilis folyamatok okozzák, s teljes inhibiciónak az az állapot felel meg, amikor az utóbbi teljesen el van nyomva, tehát a teljes inhibició a fal irreverzibilis aktiv centrumainak teljes fedettségét mutatja. Ilyenkor a reakció sebessége mindig azonos értékre csökken, s a falon csak a reverzibilis láncinditási és letörési lépések mehetnek ezután végbe.

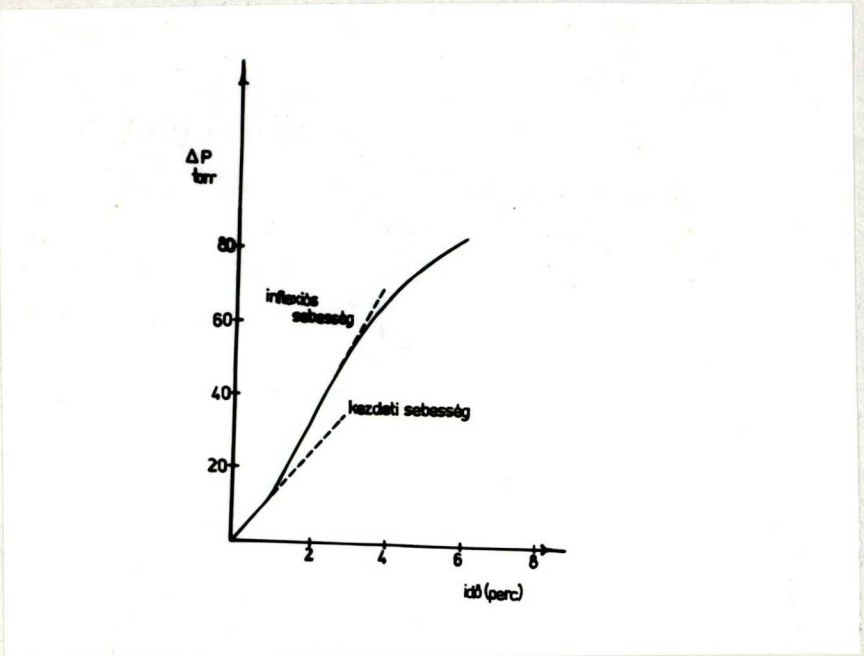
A VOJEVODSZKIJ-féle elképzelés számos kisérleti tényt nem értelmez; igy például az S alaku Δ p-t görbe létrejöttét, valamint a nagyobb NO koncentráció jelenlétében bekövetkező

katalizist. Értelmezésük szerint a teljes inhibicióhoz szükséges NO mennyiségnek függenie kellene az S/V aránytól, ami általánosan nem áll fenn.

WOJCIECHOWSKI és LAIDLER [19, 20, 21] szintén azt az álláspontot képviseli, hogy a maximálisan inhibeált reakció nem molekuláris, hanem egy speciális tipusu szabadgyök reakció. Az említett szerzők a propán inhibeált bomlását 560-640 C° között, 25-550 Hgmm kiindulási nyomásoknál vizsgálták. Kisérleteiket a maximális inhibició tartományban /15 % NO/ végezték. A Δ p-t görbe S alaku, indukciós periódist mutat, melynek hossza a propán kezdeti nyomás csökkenésével nő.

Itt emlitjük meg, hogy az inhibeált bomlásoknál az általában szokásos nyomás-idő görbéből történő kezdeti sebesség meghatározás a különböző szerzőknél más-más módon történik. Általánosan az előbbi görbe kezdeti hajlásából határozható meg: ez nem alkalmazható abban az esetben, ha kezdetben nincs vagy negativ egy bizonyos ideig a nyomásváltozás, vagy az inhibició nélküli reakcióhoz képest nagyobb kezdeti "inhibeált" sebesség fordul elő.

BLACKMORE és HINSHELWOOD [22] az inhibeált folyomat sebességét a 10-20 % nyomásváltozás közötti átlagsebességként határozza meg. LAIDLER és WOJCIECHOWSKI szerint [19] a "kezdeti sebesség" az inflexiós pontban mért sebesség, amint ezt az 5. ábra is mutatja.



5. ábra

$T = 600\ C^{o}$, $p_o = 282$ torr + 14,5 % NO

Az inhibeált bomlások mechanizmusát illetően LAIDLER és munkatársai szerint az inhibitor mind az iniciálásban, mind a letörésben résztvesz.

Iniciálásnál

$$C_3H_8 + NO \longrightarrow C_3H_7 + HNO$$

tipusu; láncvégződésre pedig a katalizis tartományban RNO + RNO, illetve HNO + HNO; alacsonyabb NO koncentrációnál

R + HNO, illetve R + RNO /R = H, CH_3, C_3H_7/

tipusu reakciókat vesznek fel.

15 % NO koncentrációnál a propán bomlására javasolt teljes mechanizmusuk:

$$C_3H_8 + NO \longrightarrow C_3H_7 + HNO \qquad /1./$$

$$C_3H_7 \longrightarrow CH_3 + C_2H_4 \qquad /2./$$

$$C_3H_7 \longrightarrow H + C_3H_6 \qquad /3./$$

$$H + C_3H_8 \longrightarrow CH_4 + C_3H_7 \qquad /4./$$

$$X + H + NO \longrightarrow HNO + X \qquad /5/$$

$$X + HNO \longrightarrow H + NO + X \qquad /6./$$

$$C_3H_7 + HNO \longrightarrow C_3H_8 + NO \qquad /7./$$

$$H + HNO \longrightarrow H_2 + NO \qquad /8./$$

$$CH_3 + HNO \longrightarrow CH_4 + NO \qquad /9./$$

Jellemző erre a mechanizmusra, hogy az iniciálás csak NO segitségével játszódik le, a H atom teljes mennyisége nem reagál el az NO-val, hanem szerepet játszik a láncfolytatásban, s a letörés R / vagy H /+ HNO = RR' + NO lépésben történik.

NORRISH és PRATT [23] rámutatott, hogy az előbbi mechanizmus igen leegyszerüsiti a problémát, mivel a nitrogénmonoxid szénhidrogén rendszerben számos más módon reagálhat és egy alternativ mechanizmust közöltek; ez az oximok reakcióira helyezi a fő sulyt. Nem H leszakitást tételeznek fel, hanem azt, hogy a szénhidrogén gyök közvetlenül reagál NO-val és oximmá rendeződik át:

$$C_2H_5 + NO \longrightarrow C_2H_5NO \longrightarrow CH_3CH = NOH$$

A képződött oxim bomlásakor cianidot [24] és vizet ad:

$$CH_3CH = NOH \longrightarrow CH_3CN + H_2O$$

A NORRISH és PRATT által javasolt mechanizmus általános sémája a következő:

M	⟶	$R_L + R_s$	/1./
$R_s + M$	⟶	$P_1 + R_L$	/2./
R_L	⟶	$P_2 + R_s$	/3./
R_L	⟶	termék /láncvégződés/	/4./
$R_L + NO$	⟶	R_LNO ⟶ oxim	/5./
oxim + NO	⟶	R_s + termék	/6./
oxim	⟶	termék,	/7./

mely mechanizmusban M a kiindulási anyag, P_1 és P_2 a termék molekulák, R_L a nagyobb /μ/ és R_s a kisebb /β/ gyök. A reakcióséma lényege, hogy a μ gyökök sokkal gyorsabban alakulnak át β gyökökké, mint NO jelenléte nélkül.

Ezt az általános mechanizmust a normál-pentán bomlására alkalmazták, ahol a számított és a kisérleti értékek egyezése valóban jó. LAIDLER viszont [20] az etán és a dimetiléter pirolizisére alkalmazva kimutatta, hogy a mechanizmus matematikai formája nem képes a maximálisan inhibeált reakció rendjét, aktiválási energiáját a kisérleti adatokkal összeegyeztetni.

A mechanizmus viszont felhivta a figyelmet az NO inhibiált

bomlások átmeneti termékeiként megjelenő nitrozoalkánok és oximok, valamint azok bomlásának fontos szerepére.

CHRISTIE [25] a metiljodid fotolizisénél észlelte, hogy a nitrozoalkánok gyorsan reagálnak alkilgyökökkel, s a következő folyamat játszódik le:

$$CH_3 + NO + M \longrightarrow CH_3NO + M$$
$$CH_3NO + 2NO \longrightarrow CH_3(NO)_3$$

Szerinte ez a reakció valószínűbb láncvégződés, mint a WOJCIECHOWSKI és LAIDLER által felvett:

$$R + RNO \longrightarrow RR + NO \text{ lépés}$$

PRATT és PURNELL [26] acetaldoximot NO jelenlétében pirolizált 330-440 C^o-on, a reakciót gázkromatográffal követték. Bebizonyították, hogy az oxim jóval a szénhidrogének bomlás-hőmérséklete alatt igen jól mérhető sebességgel bomlik, s a bomlást a következő folyamatokkal adták meg:

$$CH_3CHNOH + NO \longrightarrow CH_3CHN + HNO_2$$
$$CH_3CHN \longrightarrow CH_3 + HCN$$
$$HNO_2 \longrightarrow OH + NO$$

Ezzel a reakcióval, amely etilgyököket tartalmazó rendszerben láncelágazáshoz vezet, értelmezni lehet az NO inhibiciós görbe

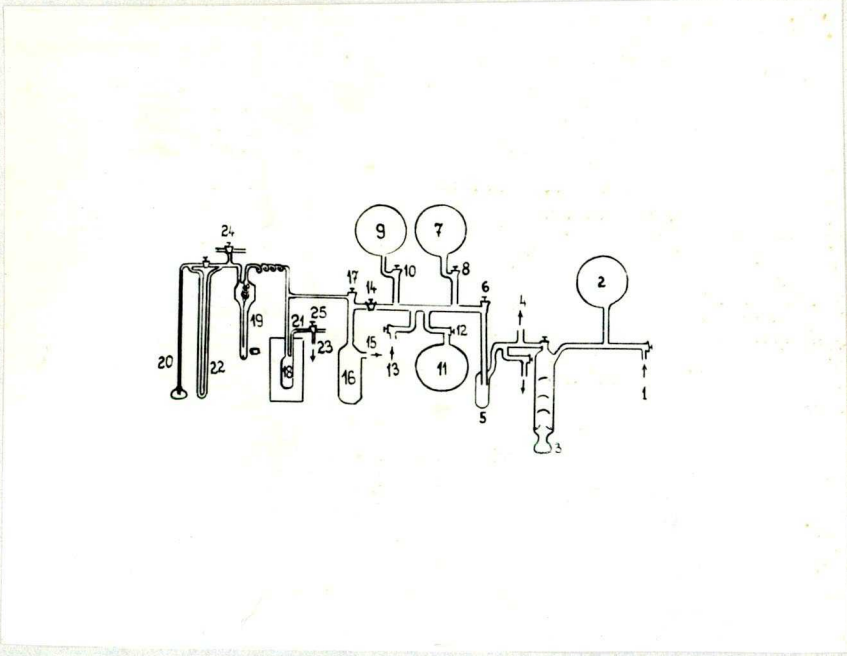
katalitikus szakaszát.

GOWENLOCK [29] a szabadgyök mechanizmusu reakciók gázfázisu inhibíciójáról irt összefoglaló cikkében támadja a WOJCIECHOWSKI-LAIDLER mechanizmust, mivel az nem ad számot a sok esetben kimutatható nitrogénmonoxid fogyásról, a javasolt láncvégződés nem valószinü, a mechanizmus gyengesége, hogy általános mechanizmust akar edni az inhibiált bomlásokról. Ellenvetésként hozható fel, hogy valószinü az NO fogyás, de a maximálisan inhibeált résznél, ahol a reakció NO-ra nézve 0 rendü, nem módositja lényegesen a reakció kinetikai képét. A felvetett reakciók különösen magasabb NO koncentrációknál számottevőek. A felvett láncvégződés elleni kémiai bizonyitékok alacsonyabb hőmérsékleten vannak, s igy a kritika érvényrssége fennállhat, de vitatható.

Munkánkban a propán inhibeált és inhibeálatlan pirolizisét vizsgáltuk 560-590 C^{o} között 10-400 torr kiindulási nyomástartományban. A manometrikus módszer alkalmazása mellett részletes termékanalizist végeztünk, az inhibeálatlan, valamint 3, 10, 25, 60, 120 torr nitrogénmonoxiddal inhibeált reakciónál, 200 torr kiindulási propán nyomás esetében. A reakció későbbi fázisáig végzett analitikai méréseinkkel, s azokból levont következtetésekkel reméljük, hogy az inhibeált és inhibeálatlan reakció kinetikai viselkedésének magyarázatához uj adatokkal sikerül hozzájárulni.

Kisérleti metodika

A vizsgálatok céljára konvencionális, sztatikus rendszerü vákuumkészülékot használtunk, vázlatos rajza a 6. ábrán látható. A rendszerhez 1 helyen rotációs olajpumpa csatlakozott amely 2 elővákuum lombik és 3 higanydiffuziós szivattyu segitségével a készülékben a kisérletek előtt 10^{-4} torr vákuumot biztositott. A vákuum mérésére 4 Mc Leod manométer szolgált. Az 5 cseppfolyós levegővel hütött



6. ábra

csapda a szennyezések /csapzsir, higanygőz/ kifagyasztására szolgált. A 8 illetve 10 csappal elzárt 7 és 9 lombikban a propánt; a 12 csappal elzárt 11 lombikban a nitrogénmonoxidot tároltuk. Az anyagbartókba a 13 vezetéken át történt a tiszta anyagok bevitele; 14 és 17 csapok a keverőedény lezárására szolgáltak. A Supremax üvegből készült 250 ml térfogatu 18 reakcióedény kivánt hőmérsékletét automatikus vezérlésü kályha biztositotta. A reakcióedény hőmérsékletét ± 0,3 C° pontossággal lehetett tartani, abszolut értékét ± 1 C° pontossággal tudtuk reprodukálni. Thermocontrol hőelemmel működő távhőmérő készülékkel ellenőriztük időnként a reakciótér hőmérsékletét. Kisérletek előtt a reakcióedényt cc HNO_3-al kezeltük, utána desztillált vizzel alaposan kiöblitettük, s száritottuk. Minden kisérlet előtt a reakcióedényt 10^{-4} torr vákuumra leszivattuk; ha érintkezett levegővel az első előtt reakció legalább egy bomlást /10 % konverzióig/ hajtottunk végre.

A reakciót nyomásméréssel és gázkromatográfiás analizissel követtük. Mindkét módszernél problémát okoz a reakcióedényhez csatlakozó vezetékek "holt tere". A készülék megfelelő konstrukciójával ezt 2 % alá lehetett csökkenteni. Kromatográfiás analizisnél az is hibát okozhat, hogy a rendszerből kivett minta tartalmazza a "holt térben" elhelyezkedő bomlatlan propánt is, tehát reális konverziót az analizis alapján nem lehetne számitani. Ennek kiküszöbölésére 30 sec-al a tervezett mintavétel előtt a reakcióelegyet, s elsősorban a "holt térfogatban" elhelyezkedő bomlatlan anyagot expandáltattuk a kb. 10^{-2} torr vákuumra leszivatott mintavevőbe, melyet mintavételig

ismételten leszivattunk kb. 20 sec. alatt. Kromatográfiás analizissel igazoltuk a módszer helyességét. A nulleszközként alkalmazott 19 Pyrex üvegmanométer a higanygőzök reakcióedénybe jutását akadályozta meg.

A 24 csap szárai a szabad levegőre illetve az elővákuumra nyiltak, igy a reakcióedényben uralkodó nyomásra tudtuk beállitani a nyomást az üvegmanométer külső köpenyében. A 21 távcsővel ellenőriztük a pontos nullhelyzetet. A nyomás értékét a 22 α-brómnaftalinnal illetve a 20 higannyal töltött manométerrel olvastuk le attól függően, hogy kicsiny, vagy nagy volt a nyomásváltozás értéke. A 15 üvegvezeték az előbbivel azonos felépitésü üvegmanométerhez csatlakozott; ez a keverőedényben tette lehetővé a nyomás pontos beállitását. Az analizishez a minták kivételét 21 vezetéken keresztül 25 csap megfelelő állitásával végeztük. A mintavevőrendszer leszivatását az tette lehetővé, hogy a 23 vezeték az 5 hütött csapda után a magasvákuumvezetékhez csatlakozott.

A rutin analiziseket Carlo Erba Fractovap Model C. tipusu wolframszálas detektorral ellátott gázkromatográffal végeztük. Mintavételre gondosan evakuált hatágu gázbemérőcsap szolgált, melynél a forgatható csaptest kenésmentes teflon anyaga igen jó tömitést biztositott. A bemérőspirál anyaga rozsdamentes acél, térfogata 3 ml. A szénhidrogéntermékek elválasztását 5 mm belső átmérőjü, 2,5 m hosszu 60-80 mesh méretü Al_2O_3 adszorbenssel töltött kolonnán hidrogén vivőgázzal, a bomlás egyik primér terméke, a hidrogén analizisét uj reakcióból levett mintából 5 mm belső átmérőjü, 1,6 m hosszu 13X jelzésü molekulaszürővel töltött kolonnában oxigénmentesitett nitrogén vivőgázáramban

határoztuk meg. Ezzel az elrendezéssel 50 C°-on az összes fő terméket 1200 sec-on belül tudtuk analizálni. Az NO-val inhibeált bomlás termékanalizisét az előbbivel megegyező módon végeztük. Al_2O_3 kolonnán az NO jelenléte problematikus, mivel retenciós ideje csaknem megegyezik a metánéval. A metán analizisét igy a 13X jelzésü kolonnán végeztük, melyen az NO nem jött ki a szokásos kromatográfiás körülmények és kisérleti feltételek mellett.

A termékek minőségi és mennyiségi analizise a retenciós idő és a csucs alatti terület mérése alapján történt, tiszta komponensek bevitelével azonositva a kromatogram csucsait.

Kalibrálásnál is a termék mintavételénél alkalmazott technikát használtuk. A pontos területmérést elektronikus integrátorral végeztük. A kalibrálásnál az integrátor által mért terület és az adott minta nyomása ismeretében meghatároztuk az 1 torr nyomással ekvivalens területet, s ezzel az értékkel számitottuk az elegyben a reakciótermék parciális nyomását. A kromatográf érzékenysége propánra $3,7 \times 10^{-8}$ mól/mm.

Előzetes kisérletek során egyetértésben az irodalmi adatokkal kimutattuk, hogy uj reakcióedényben a bomlás sebessége nagyobb, igy a rendszeres mérések előtt cc HNO_3-al kimosott s desztillált vizzel alaposan kiöblitett reakcióedényben 200 torr propánt pirolizáltunk 48 óráig át. Ily módon előkezelt reakcióedényben a bomlás sebessége már nem mutatott változást.

Jól reprodukálható és megbizható adatok csak tiszta körülmények között nyerhetők, ezért az anyagok tisztitására is nagy gondot forditottunk. A kiindulási anyagként használt propánt, valamint a kromatográfiás azonositáshoz használt szénhidrogéneket

/metán, etán, etilén, propilén/ palackból nyertük és többlépcsős mélyhőmérsékletü desztillálásnak vetettük alá. Az elő és utópárlatokat minden lépésnél eldobtuk. Az anyagtárolóba vitt propán tisztaságát minden esetben ellenőriztük gázkromatográffal.

A minőségi és mennyiségi elemzés céljára szolgáló hidrogént palackból vettük, és cseppfolyós levegő hőmérsékletére hütött, szilikagéllel töltött kolonnán át vezetve száritottuk.

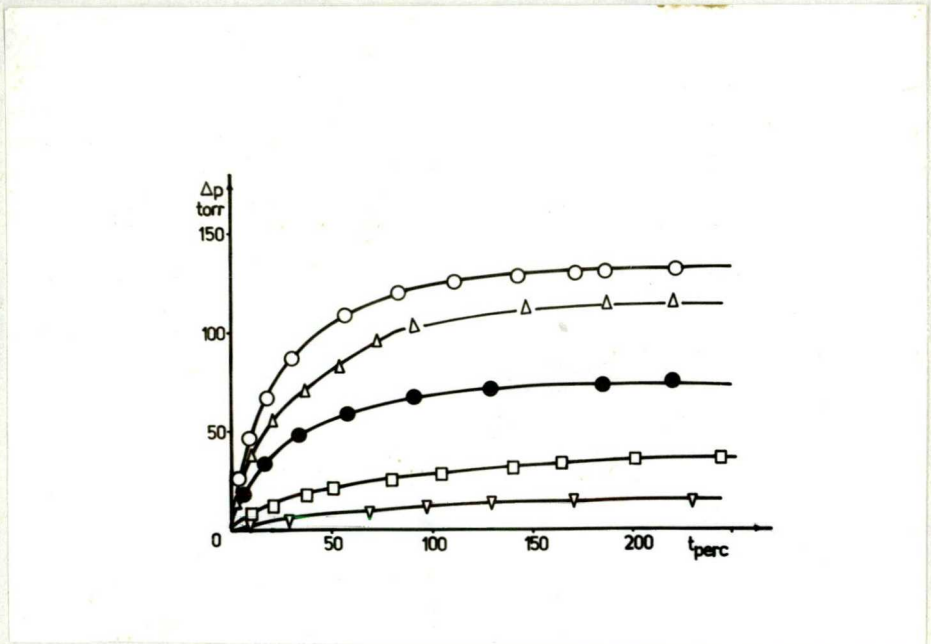
Az NO előállitását L.W. WINKLER [28] szerint végeztük. A készülékbevitel előtt mélyhőmérsékletü desztillációval tisztitottuk; minden esetben jelentős utópárlatot dobtunk el.

II. A PROPÁN TERMIKUS BOMLÁSÁRA VONATKOZÓ VIZSGÁLATAINK

Inhibeálatlan reakció

Megkerestük azt a megfelelő hőmérséklet és nyomásintervallumot, ahol a propán jól mérhető sebességgel bomlik. Előzetes méréseink eredményei alapján kísérleteinket 560, 570, 580 és 590 C°-on végeztük 10-400 torr nyomástartományban.

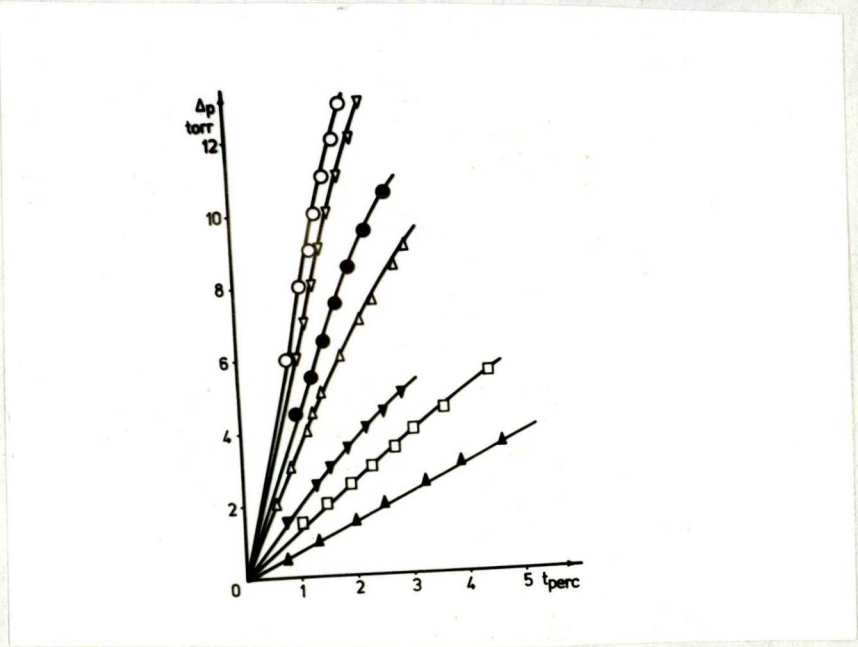
A kezdeti nyomás hatását a propán bomlására a 7. ábra mutatja:



7. ábra

T = 580 C°, p_o = 25 ▽, 50 □, 100 ●, 150 △, 200 ○ torr propán

A reakció jól reprodukálható, ha a felhasznált propánt a szennyezésektől elsősorban az oxigéntől alaposan megtisztítottuk. A nyomás-idő görbék a reakció kezdeti szakaszán látszólag lineárisak s ahogy ez a 8. ábrából is látható, indukciós periódus nem figyelhető meg.



8. ábra

s/v = 1,2 cm^{-1}; T = 570 C^{o}; p_o = 58,9▲, 81,5□, 106,5▼, 150,0△, 214,5●, 260,0▽, 302,0○ torr propán

A kezdeti reakciósebesség nyomásfüggéséből számolható a bomlás bruttó kinetikus rendje. A II. táblázat mutatja a kezdeti reakciósebességeket a hőmérséklet függvényében.

Irodalmi adatok szerint a bomlás rendjét a III. táblázat mutatja.

A II. táblázat adatai alapján a van't Hoff-féle differenciális módszer segitségével a legkisebb négyzetek módszerével számolva a reakció rendje és a sebességi állandó az egyes hőmérsékleten a IV. táblázat adatainak megfelelően adódott.

Amint látható a reakció törtrendü, s a hőmérséklet növekedésével a rend kismértékü csökkenést mutat.

Megpróbáltunk a határozottan integrált sebességi egyenletekbe történő behelyettesitéssel is különböző rendekkel számolni, de amint azt az V. táblázat is mutatja a sebességi állandónak egyirányu menete volt, ami a reakció igen összetett voltára engedett következtetni, valamint arra, hogy csupán nyomásméréssel a reakció lefutását lehetetlen leirni.

II. táblázat

560 c°		570 c°		580 c°		590 c°	
p_o torr	w_o torr sec^{-1}	p_o torr	w_o torr sec^{-1}	p_o torr	w_o torr sec^{-1}	p_o torr	w_o torr sec^{-1}
26,5	0,005333	58,5	0,133333	78,0	0,041958	10,0	0,0064516
59,5	0,01176	81,5	0,021892	107,0	0,045454	35,0	0,017391
66,0	0,009074	103,5	0,032520	119,0	0,063694	81,0	0,060606
70,5	0,01250	123,0	0,040983	166,0	0,080000	120,5	0,081967
73,5	0,009615	106,5	0,033333	151,0	0,081633	100,0	0,078014
80,0	0,01250	126,2	0,035000	191,5	0,10444	150,0	0,128200
98,0	0,01600	150,0	0,057142	201,0	0,11403	154,0	0,088495
119,0	0,02923	202,0	0,063291	250,5	0,13978	165,0	0,090909
145,0	0,03333	214,5	0,068333	273,0	0,14666	170,0	0,10309
200,0	0,05211	236,0	0,080833	288,0	0,13777	240,0	0,16949
215,0	0,05250	260,0	0,093457	301,0	0,15293	250,0	0,14285
245,0	0,06166	302,0	0,10833			251,0	0,18181
252,0	0,6428	303,0	0,09000			299,0	0,22222
303,0	0,06579	455,5	0,13333			330,0	0,24691
310,0	0,06924						
321,0	0,07482						
370,0	0,08088						
390,5	0,08270						

III. táblázat

C°	bruttó rend	megjegyzés	irodalom
625	1	áramlásos rendszer	27
550-650	1	"	3
550-650	1	"	2
530-670	1	alacsonyabb hőm.nagyobb kiind.nyomás	4
	3/2	magasabb hőm. alacsonyabb kiind.nyomás	4
	1,25	töltött reakcióedény	4
546	1,23		8
550-600	$1 < n < 3/2$		46

IV. táblázat

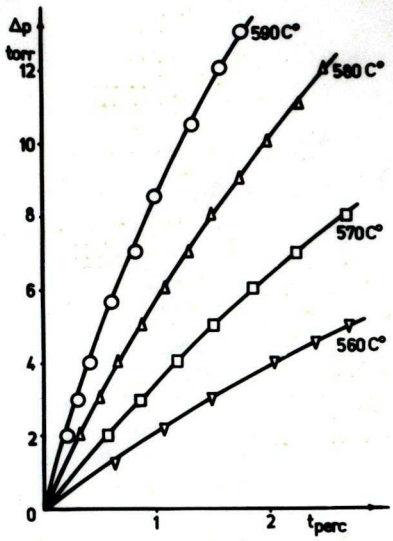
C°	n	k
560	1,14	$8,81 \times 10^{-5}$
570	1,11	$1,68 \times 10^{-4}$
580	1,09	$4,56 \times 10^{-4}$
590	1,04	$9,36 \times 10^{-4}$

V. táblázat

t_{sec}	Δ p torr	$k_1 \cdot 10^4$	$k_{1,5} \cdot 10^5$	$k_{1,7} \cdot 10^6$	$k_{1,9} \cdot 10^6$	$k_2 \cdot 10^6$
15	1,0	3,33	2,69	8,28	2,87	1,69
45	2,5	2,80	2,04	6,95	2,42	1,73
100	6,5	3,31	2,35	7,35	2,89	1,69
120	7,0	2,98	2,13	7,42	2,58	1,52
147	7,5	2,61	1,88	6,52	2,26	1,33
162	8,0	2,53	1,83	6,96	2,20	1,29
175	8,5	2,49	1,81	6,22	2,17	1,28
210	10,0	2,45	1,76	6,14	2,14	1,26
245	11,0	2,32	1,68	5,82	2,03	1,20
275	12,0	2,26	1,59	5,64	1,98	1,17

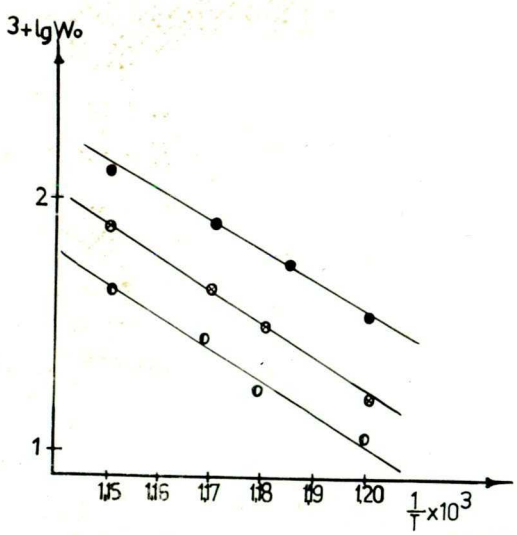
A hőmérséklet hatását a propán bomlására a 9. ábrán mutatjuk be.

A VI. táblázat foglalja össze a propán bomlására az irodalomban található bruttó aktiválási energia és preexponenciális faktor értékeket. A hőmérsékletnek a reakció sebességére gyakorolt hatását az említett négy hőmérsékleten több kezdeti nyomásértéknél megvizsgáltuk. A 10. és a 11. ábra tünteti fel a II. táblázat adatai alapján a kezdeti sebességek, illetve a sebességi konstansok hőmérséklet-függését.



9. ábra

p_o = 150 torr propán, T = 560 ▽, 570 □, 580 △, 590 ○ C°



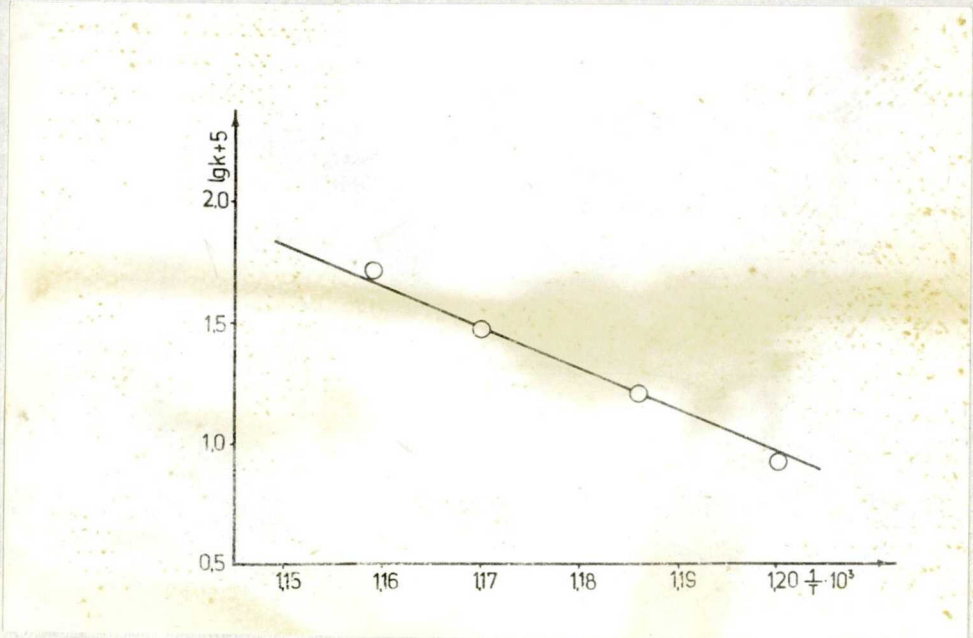
10. ábra

p_o = ◐ 50 torr, ⊗ 100 torr, ● 150 torr

VI. táblázat

$E_{kcal/mól}$	$A_{sec^{-1}}$	C°	megjegyzés	irodalom
65,0		625	áramlásos rendszer	27
59	10^{13}	550-650	"	3
74,0-78,0	10^{16}	550-650	"	2
63,3		550-650		47
73,0-71,5		530-580	p_o=500-1500 torr	17
71,0		500-590		48
67,1	$2,8.10^{14}$	530-670	alacsonyabb hőm. magasabb kiind. nyomás	4
54,5	$8,50.10^{13}$	530-670	magasabb hőm. alacsonyabb nyomás	4
67,0		545-600	p_o=300 torr	8
65,5		510-580	3%-os átalakulás	33
72,5		510-580	17%-os "	34

Az ábrák alapján a legkisebb négyzetek módszerével meghatározott aktiválási energia és preexponenciális faktor értékeket a VII. táblázat mutatja.



11. ábra

p_o = 200 torr · propán

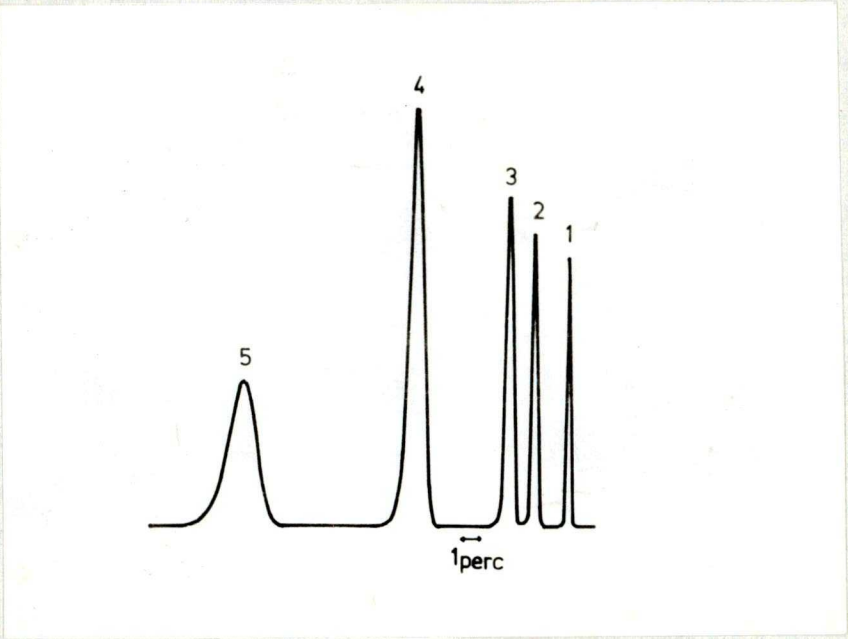
VII. táblázat

$E_{kcal/mól}$	$A_{sec^{-1}}$	megjegyzés
62,40		grafikusan p_o = 50 torr
62,40		" p_o = 100 torr
62,40		" p_o = 150 torr
67,68		" p_o = 200 torr
63,56		legkisebb négyzetekkel számolt
64,96	$1,16 \cdot 10^{15}$	" p_o = 50 torr
62,64	$4,89 \cdot 10^{14}$	" p_o = 100 torr
62,40	$8,15 \cdot 10^{14}$	" p_o = 150 torr

Látható, hogy a különböző módon származtatott aktiválási energiaértékek jól egyeznek, az irodalmi adatokkal is összeegyeztethetőek; a további tárgyalásokhoz - mint a legmegbízhatóbb adatot - 63,57 ± 4,00 kcal $mól^{-1}$ aktiválási energia, preexponenciális tényezőként 6,52. 10^{14} sec^{-1} értéket használjuk.A fentiek szerint a bruttó folyamat sebességi konstansának teljes alakja

$$k = 6{,}52 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{63570 \pm 4000}{1{,}98\,T}\right)$$

A reakciótermékek elválasztására és meghatározására szolgáló gázkromatográfiás módszert már előzőleg ismertettük. A reakciótermékek, melyek azonositása az alkalmazott gázkromatográfiás módszerrel lehetséges, hidrogén, metán, etán, etilén és propilén voltak.Meghatároztuk a reakcióelegy összetételét a reakció különböző fázisaiban. Hidrogén vivőgázt használva metánt, etánt, etilént, propánt és propilént lehetett meghatározni, amint ezt a 12. ábra mutatja.



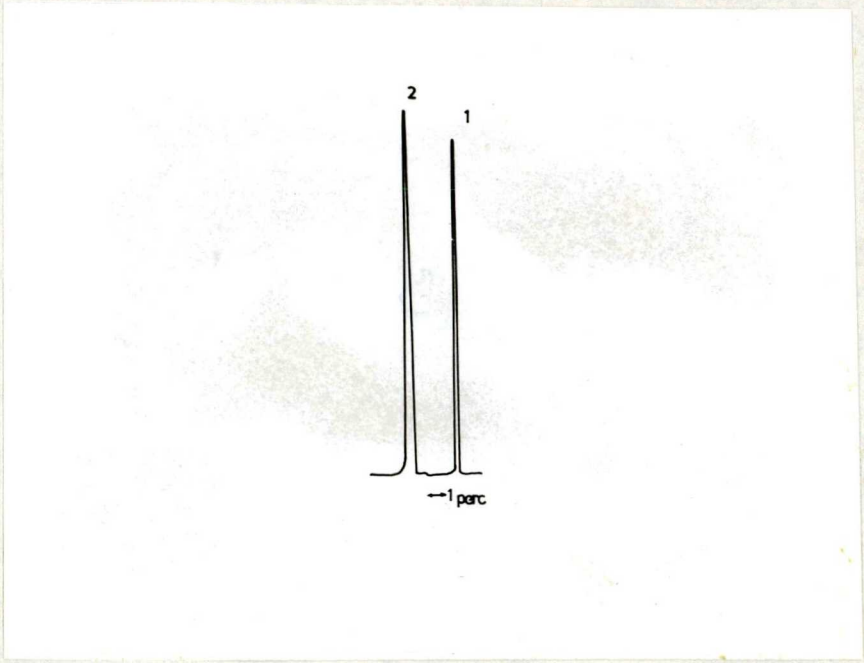
12. ábra

p_o = 200 torr propán, T = 580 C°

Érzékenységek: metán 1mV, etán 1 mV, etilén 1 mV,
propán 4 mV, propilén 1 mV

A hidrogén és a metán analizisét molekuláris szűrő 13X adszorbenssel töltött kolonnán nitrogén vivőgáz alkalmazásával végeztük.

Jellemző kromatogrammot mutat a 13. ábra.

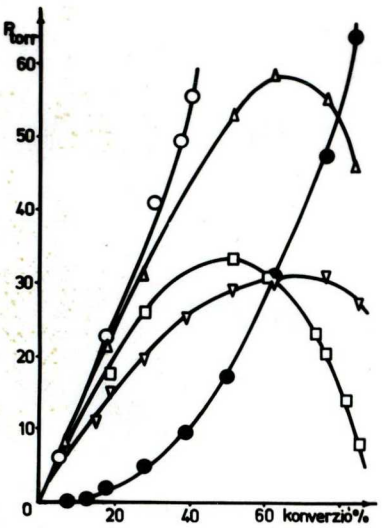


13. ábra

p_o = 200 torr propán, T = 580 C°

Érzékenységek: H_2 : 8 mV, CH_4 : 2 mV

A kromatogrammon kisebb csucsot adó anyagok meghatározási pontossága elmarad a hidrogén és az aluminával töltött kolonnán a metán, etán és az etilén mérésének pontosságától. Igy az utóbbiak meghatározási hibája kb. ± 2, a propán, propilén és molekuláris szürő 13 X-n a metán kb. ± 4 %. A folyamatot 2-10 % bomlástartományban végzett részletes termékanalizissel követtük, de végeztünk kísérleteket 80 konverzió százalék bomlásig is; ezeknél a folyamatoknál a reakciótermékek változását az idő függvényében a 14. ábra mutatja.

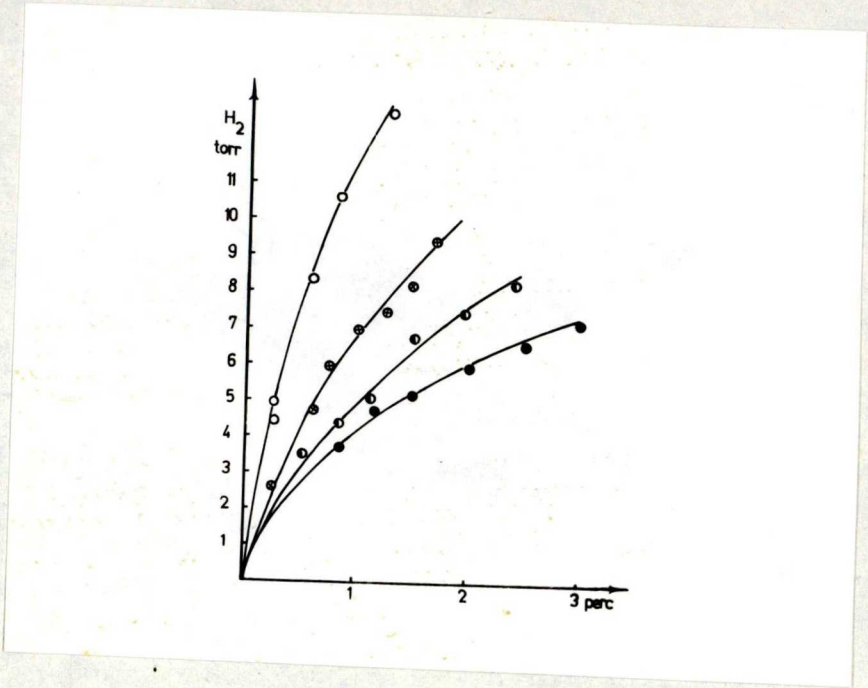


14. ábra

T = 590 C°, p_o = 200 torr propán

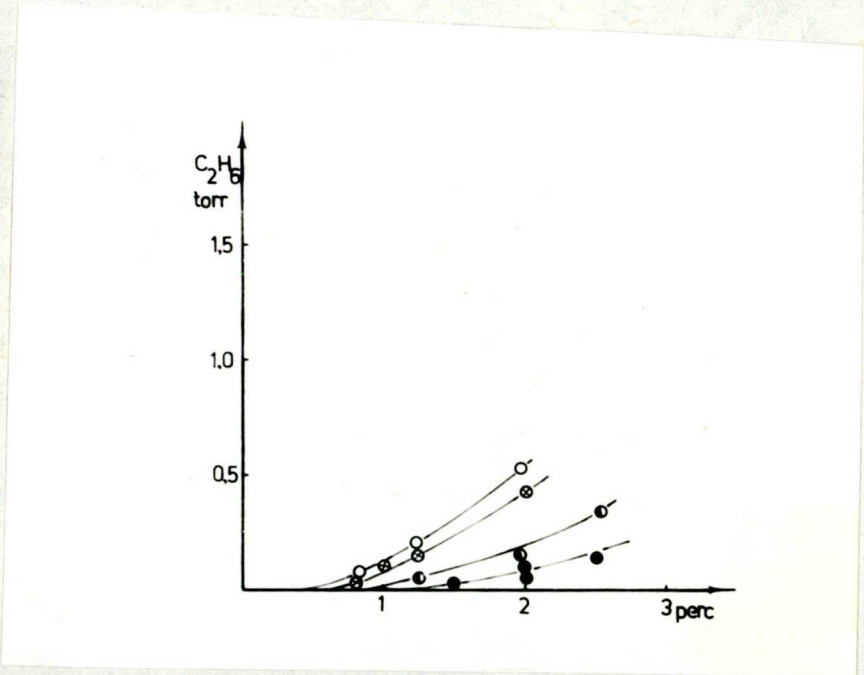
Termékek: hidrogén ▽ , metán ○ , etán ● , etilén △ ,
propilén □ .

A hőmérséklet növekedésével minden termék képződési sebessége megnő, a hatás természetét jól szemlélteti H_2 esetén a 15., etán esetén a 16., propilén esetén a 17. ábra.



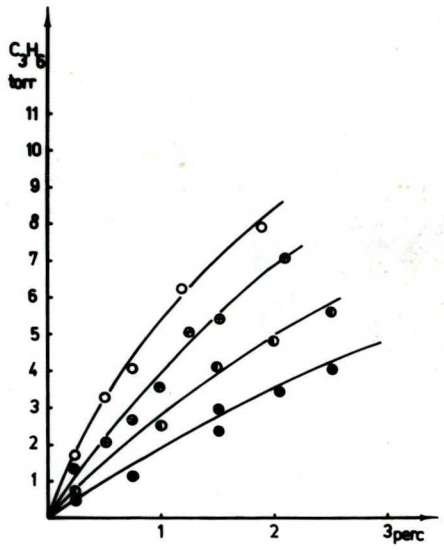
15. ábra

p_o = 200 torr propán, T = 560 ● , 570 ◐ , 580 ⊗ , 590 ○ C°



16. ábra

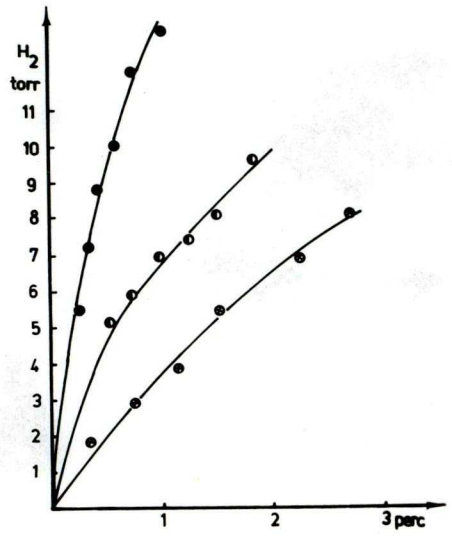
p_o = 200 torr propán, T = 560 ● , 570 ◐ , 580 ⊗ , 590 ○ C°



17. ábra

p_o = 200 torr propán, T = 560 ● , 570 ◐ , 580 ⊗ , 590 ○ C°

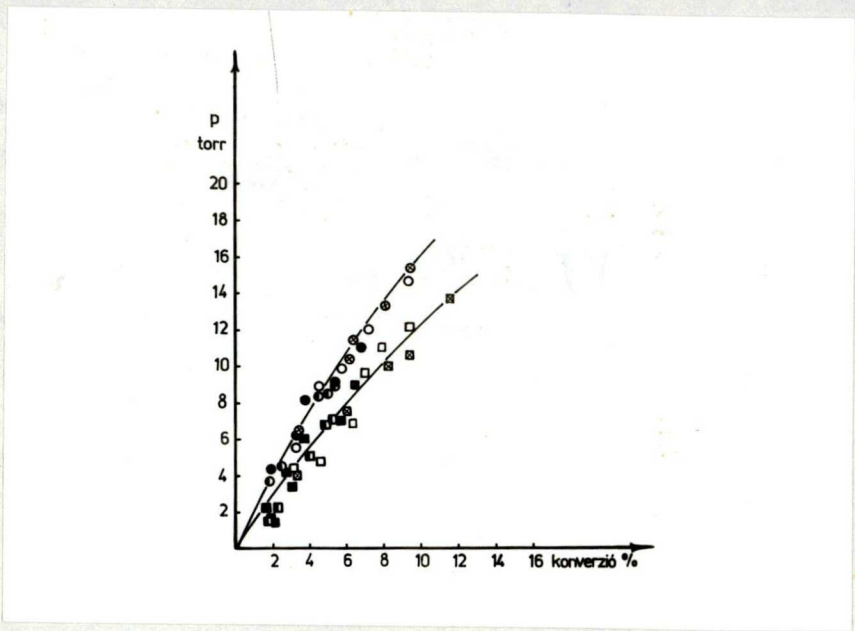
A kiindulási nyomás növelésével minden termék parciális nyomása megnő, ezt a tipikus viselkedést mutatja a hidrogén esetében a 18. ábra.



18. ábra

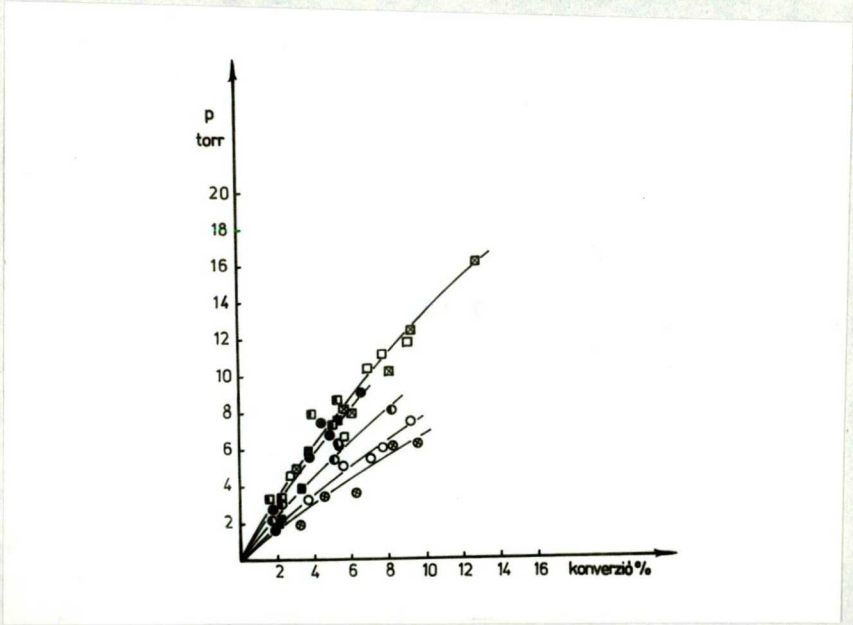
T = 580 C°, p_0 = 300 ● , 200 ◐ , 100 ⊗ mmHg propán

Érdekes megfigyelni viszont, hogy egy-egy adott propán kiindulási nyomásnál a termékösszetétel-konverzió görbék a hőmérséklet függvényében - a propilént kivéve - nem válnak szét. Ez azt jelenti, hogy a termékmegoszlás változatlan marad, illetőleg ebben a viszonyban szük hőmérséklettartományban annak változása a hőmérséklettel a kísérleti hibák határain belül marad az instabil terméket, a propilént kivéve. Jellemző lefutásukat a 19. és 20 ábrák mutatják.



19. ábra

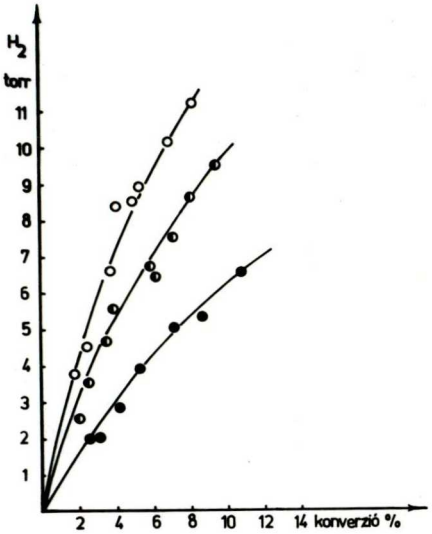
p_o = 300 torr propán, H_2 : ● 560, ◐ 570, ○ 580, ⊗ 590;
CH_4 : ■ 560, ◧ 570, □ 580, ⊠ 590



20. ábra

p_o = 300 torr propán, C_2H_4 : ■ 560, ◧ 570, □ 580, ⊠ 590;
C_3H_6 : ● 560, ◐ 570, ○ 580, ⊗ 590

Ugyanakkor a termékösszetétel-konverzió görbék minden termék esetén a parciális nyomás megnövekedését mutatják a kiindulási nyomás megnövelésével. Hidrogén esetén ezt a 21. ábra mutatja.



21. ábra

T = 570 C°, p_o = 300 ○ , 200 ◐ , 100 ● , torr propán

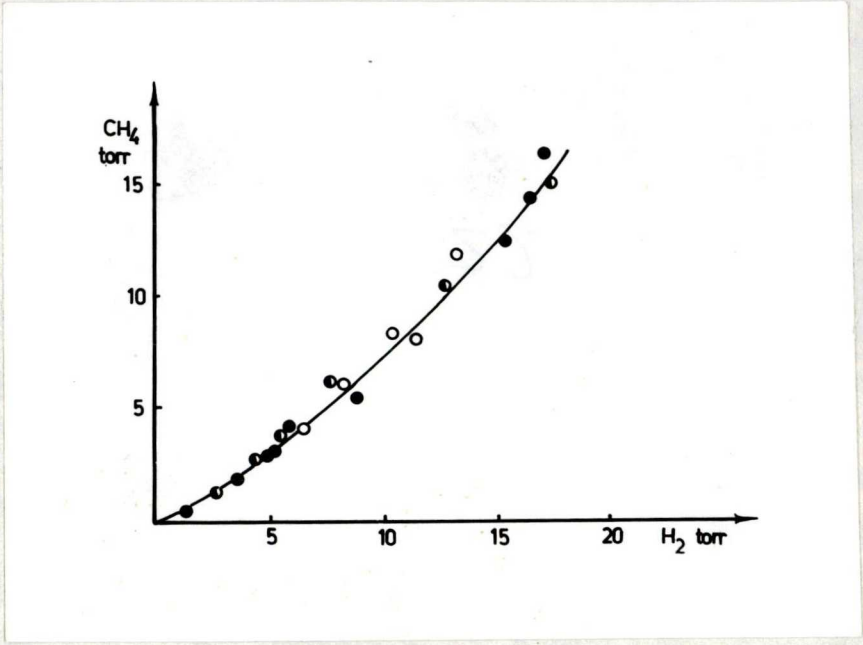
A parciális nyomás - idő görbék alapján kiszámíthatók az egyes termékek " kezdeti " képződéssebességei, melyeket a VIII. táblázat foglal össze.

VIII. táblázat

Az egyes termékek képződéssebességei a hőmérséklet és nyomás függvényében

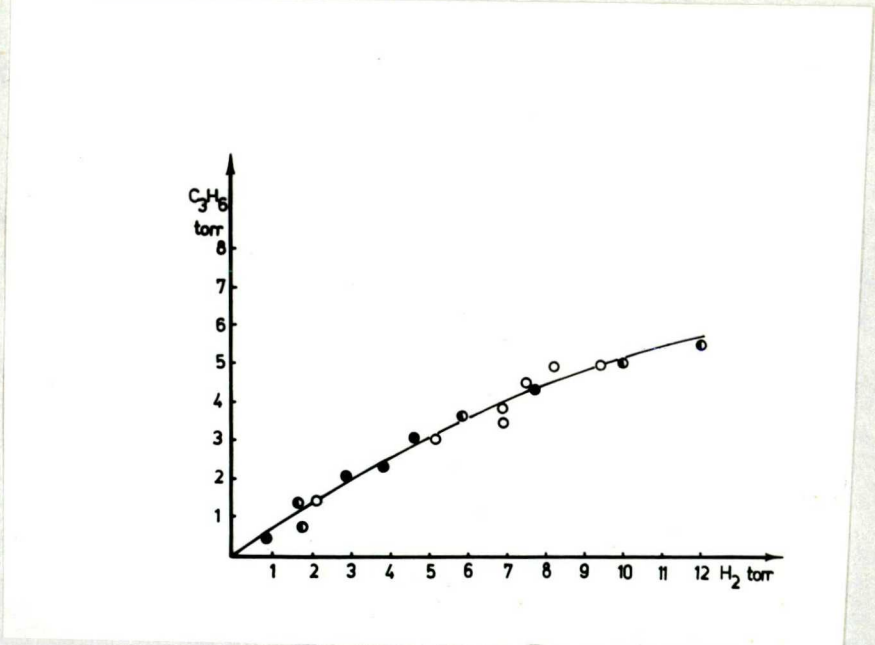
		W_o torr/sec			
Termék	p_o torr	560 C°	570 C°	580 C°	590 C°
H_2	100	$1,61.10^{-2}$	$1,70.10^{-2}$	$3,02.10^{-2}$	$4,05.10^{-2}$
	200	$2,40.10^{-2}$	$5,47.10^{-2}$	$8,75.10^{-2}$	$1,69.10^{-1}$
	300	$4,25.10^{-2}$	$8,36.10^{-2}$	$1,52.10^{-1}$	$2,31.10^{-1}$
CH_4	100	$1,47.10^{-2}$	$1,66.10^{-2}$	$4,05.10^{-2}$	$5,78.10^{-2}$
	200	$2,42.10^{-2}$	$4,46.10^{-2}$	$7,20.10^{-2}$	$9,11.10^{-2}$
	300	$6,00.10^{-2}$	$8,03.10^{-2}$	$1,06.10^{-1}$	$1,46.10^{-1}$
C_2H_4	100	$1,25.10^{-2}$	$1,66.10^{-2}$	$3,12.10^{-2}$	$4,21.10^{-2}$
	200	$2,44.10^{-2}$	$4,94.10^{-2}$	$8,20.10^{-2}$	$9,11.10^{-2}$
	300	$6,00.10^{-2}$	$8,77.10^{-2}$	$1,22.10^{-1}$	$1,46.10^{-1}$
C_3H_6	100	$9,16.10^{-3}$	$1,34.10^{-2}$	$2,47.10^{-2}$	$3,23.10^{-2}$
	200	$2,34.10^{-2}$	$3,26.10^{-2}$	$4,50.10^{-2}$	$6,66.10^{-2}$
	300	$4,27.10^{-2}$	$4,91.10^{-2}$	$6,90.10^{-2}$	$9,00.10^{-2}$

A parciális nyomások közötti összefüggést a kiindulási propán nyomás függvényében mutatják a következő ábrák.



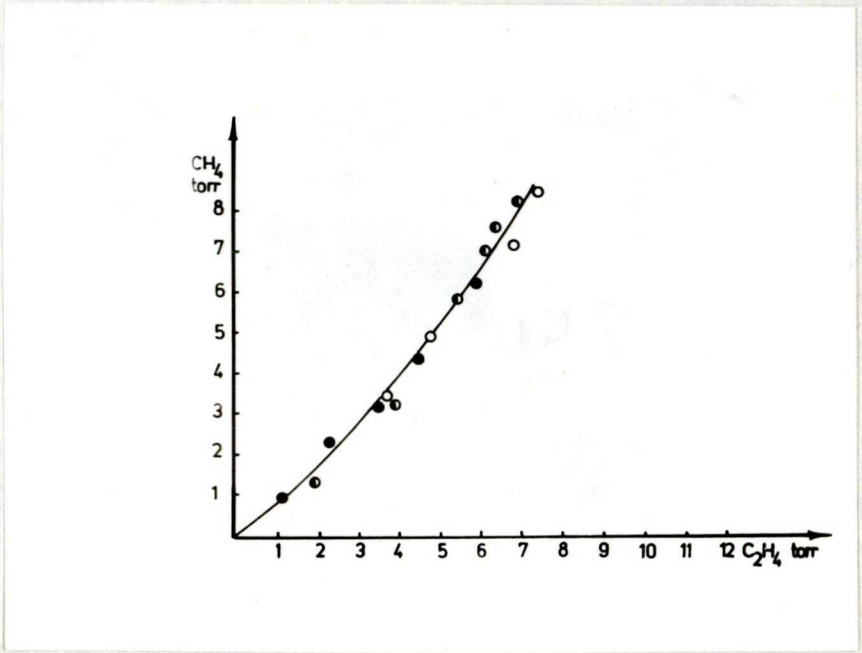
22. ábra

T = 590 C°, p_0 = 100 ● , 200 ◐ , 300 ○ torr propán



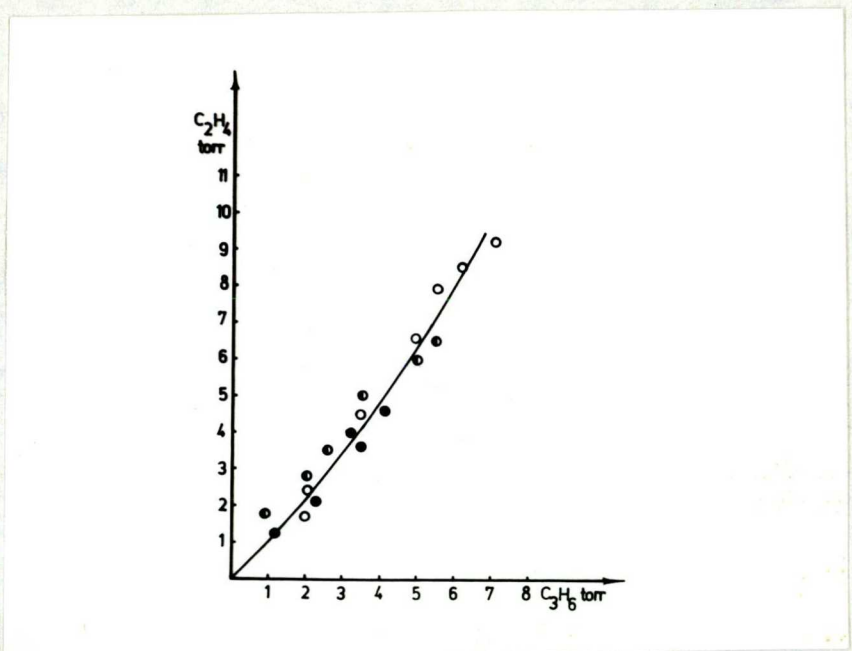
23. ábra

T = 580 C°, p_0 = 100 ● , 200 ◐ , 300 ○ torr propán



24. ábra

T = 580 C°, p_o = 100 ● , 200 ◐ , 300 ○ torr propán

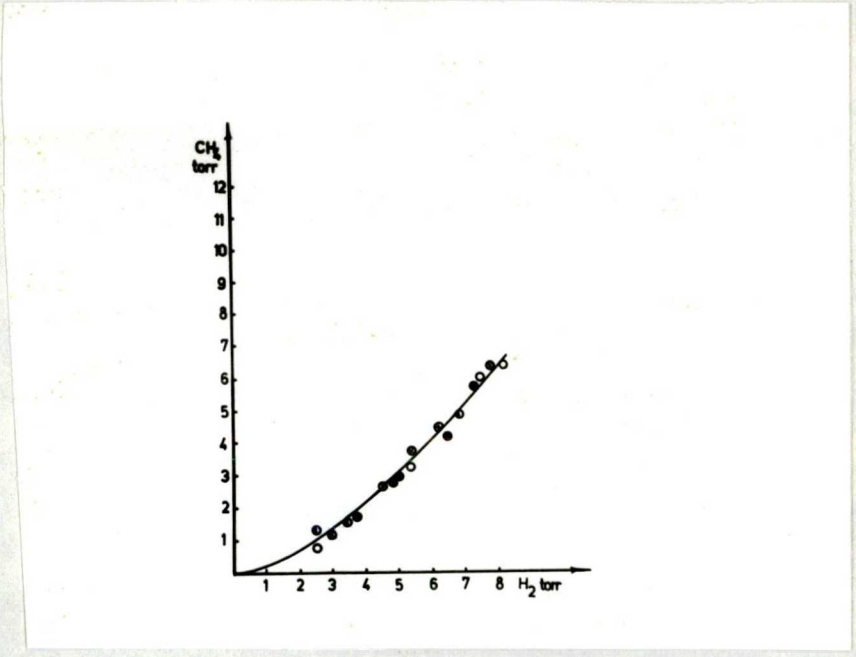


25. ábra

T = 580 C°, p_o = 100 ● , 200 ◐ , 300 ○ torr propán

A termékek relatív mennyisége 10 %-os bomlásig a kiindulási nyomás függvényében az előbbi ábrákból láthatóan nem mutat változást. Ez a megállapítás ellentétben áll LEATHARD és PURNELL véleményével [34], akik a bomlás igen korai, 0-2 % közötti szakaszában a CH_4-H_2 görbék a kiindulási nyomásváltoztatásával történő szétválását közölte.

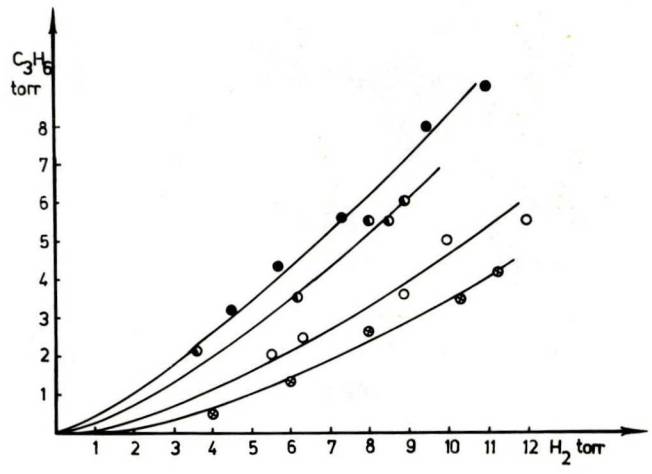
Ugyanezen mennyiségeket azonos kiindulási nyomáson a hőmérséklet függvényében ábrázolva más jellegü görbéket nyerünk /26-29. ábrák/.



26. ábra

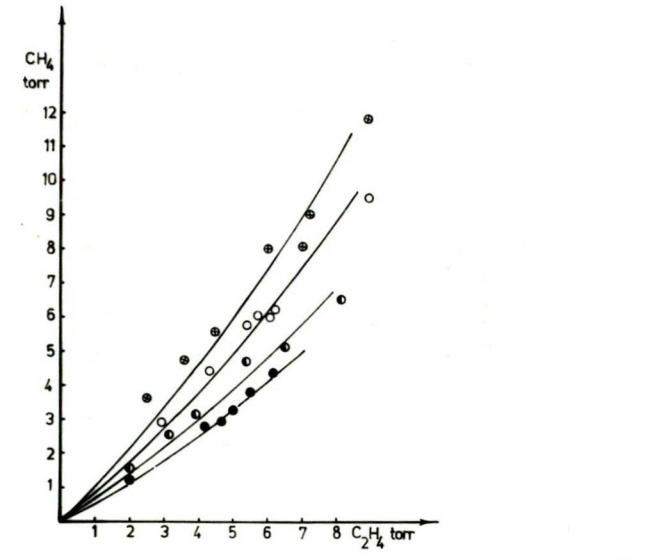
p_o = 200 torr propán, T = 560 ●, 570 ◐, 580 ○, 590 ⊙ C°

SEKOND



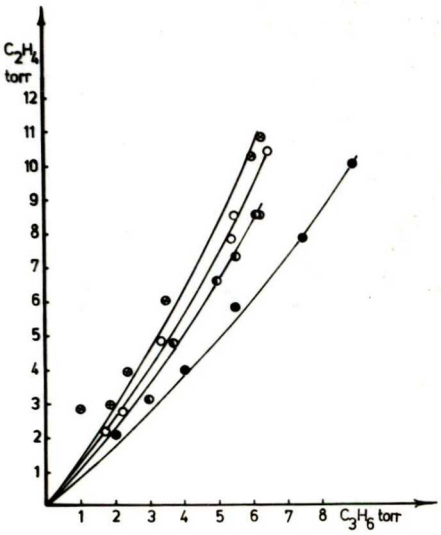
27. ábra

p_o = 300 torr propán, T = 560 ● , 570 ◐ , 580 ○ , 590 ⊗ C°



28. ábra

p_o = 200 torr propán, T = 560 ● , 570 ◐ , 580 ○ , 590 ⊙ C°



29. ábra

p_o = 300 torr propán, T = 560 ● , 570 ◐ , 580 ○ , 590 ⊗ C°

Amig a CH_4-H_2 görbe a hőmérséklet függvényében nem mutat szétválást, a kísérleti hibák határain belül, addig a többi ábrán enyhe széttartás figyelhető meg. Ez könnyen értelmezhető, mivel a reakció előrehaladásával a telítetlen termékek, az etilén és propilén szekunder reakciói előtérbe kerülnek.

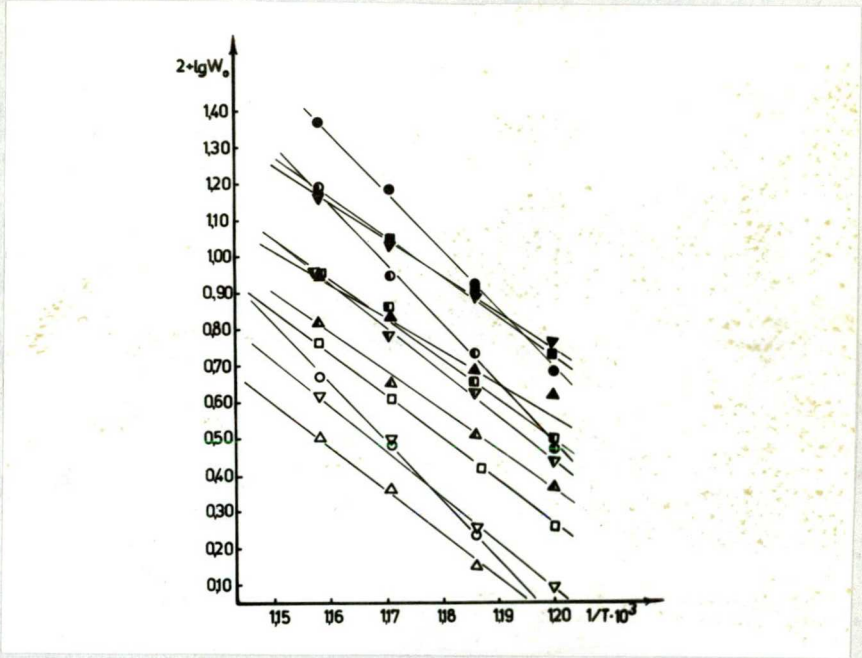
A termékképződési sebességekből a legkisebb négyzetek módszerével számolt részrendeket a IX. táblázat mutatja.

IX. táblázat

C^o	n			
	H_2	CH_4	C_2H_4	C_3H_6
560	0,372	0,387	0,384	0,358
570	0,438	0,428	0,436	0,387
580	0,499	0,480	0,487	0,430
590	0,552	0,513	0,506	0,464

Jelenlegi ismereteink alapján a részrendek hőmérséklet-függését nem tudjuk értelmezni.

A termékek kezdeti képződéssebességeiből /VIII.táblázat/ a $\log v_o - \frac{1}{T}$ összefüggés alapján /3o.ábra/ meghatározott aktiválási energiákat a X.táblázatban foglaljuk össze.



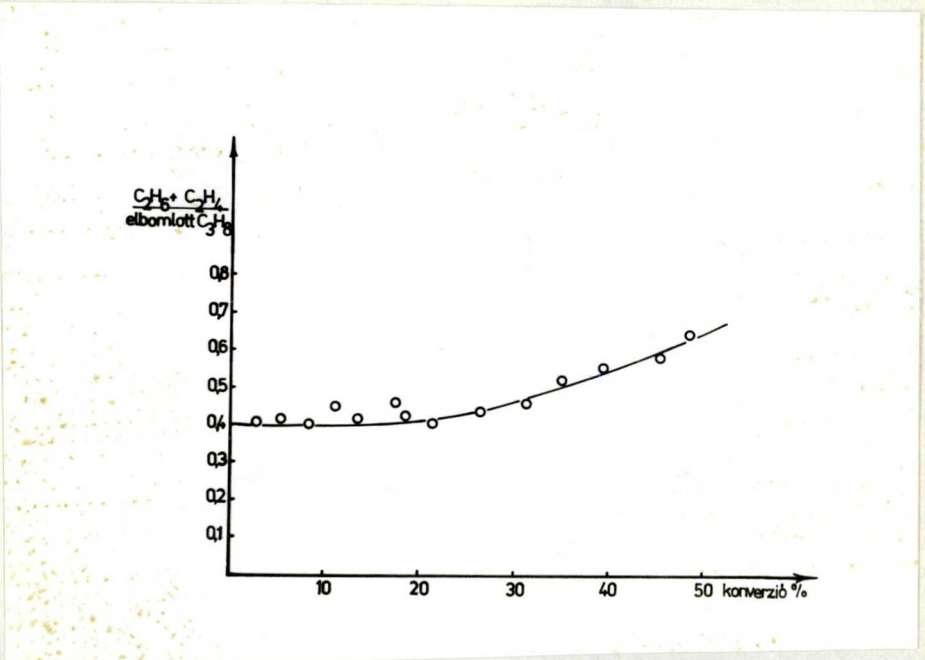
3o.ábra

p_o = 1oo, 2oo, 3oo torr propán; H_2: ● 3oo, ◐ 2oo, ○ 1oo; CH_4: ■ 3oo, ◧ 2oo, □ 1oo; C_2H_4: ▼ 3oo, ▽ 2oo, ▽ 1oo; C_3H_6: ▲ 3oo, ◭ 2oo, △ 1oo.

X. táblázat

p_o torr	E kcal/mól			
	H_2	CH_4	C_3H_4	C_3H_6
100	80,87	63,76	56,56	50,85
200	84,60	61,27	54,73	56,14
300	78,19	60,16	59,14	49,81
átlag	81,22±3,0	61,73±2,0	56,81±3,0	52,26±3,0

A 31. ábra az $\frac{\text{etilén + etán}}{\text{elbomlott propán}}$ arányt mutatja a konverzió függvényében.



31. ábra

T = 580 C°, p_o = 200 torr propán

Az ábrából látható, hogy 2o-25 konverzió %-ig a kisérleti hibák határain belül az arány nem mutat csak kis mértékben emelkedést. Véleményünk szerint ez azt jelenti, hogy az általunk részletesen vizsgált 1o konverzió % alatti bomlásoknál a

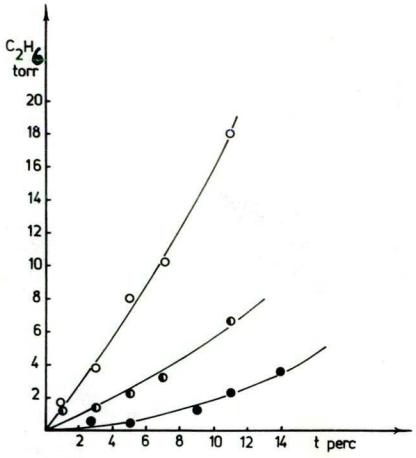
$$2\text{-}C_3H_7 + C_3H_8 \longrightarrow C_3H_8 + 1\text{-}C_3H_7$$

gyökizomerizációs reakció nem játszik lényeges szerepet.

Annak bizonyitására, hogy magasabb konverziónál jelentkező etán szekunder reakcióban képződik a

$$H + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_5$$
$$C_2H_5 + C_3H_8 \longrightarrow C_2H_6 + C_3H_7$$

reakciók révén, kiindulási rendszerünkhöz 2,5 illetve 25 % etilént kevertünk. A 32. ábrából láthatóan az etánképződés ilyen feltételek mellett nem mutat indukciós periódust.



32. ábra

T= 56o C°, p_o= 2oo torr propán, ● +5 ◐ , 5o ○ torr etilén

Inhibeált reakció

A nitrogénmonoxiddal inhibeált kísérleteknél a tárolóedényekből a megfelelő NO és propán mennyiséget a reakcióedény elé helyezett keverőedényben kevertük össze, s legalább 15-20 percig vártunk, mielőtt a reakcióedénybe engedtük. A szisztematikus méréseket 100, 200 és 300 torr kiindulási propán és változó mennyiségü NO mellett 560-590 C^{o}-on végeztük. Egy-egy adott kiindulási nyomásnál az NO mennyiséget sohasem egyirányban változtattuk, hanem váltakozva kevertünk a propánhoz kisebb, nagyobb mennyiségü nitrogénmonoxidot. A mérések jól ^{tc}produkálhatók. A nitrogénmonoxiddal végzett kísérleteknél a reakcióedény falán erős elszineződés volt megfigyelhető. Amennyiben a készülék tisztitása közben levegő került a reakcióedénybe a mérések megkezdése előtt egy kb. 10 %-os konverzióig lejátszatott bomlást végeztünk a reakcióedény falának kondicionálása végett. Az S alaku Δp-t görbén az indukciós periódus hossza a hőmérséklet emelésével csökken, a kezdeti sebességet a Δ p-t görbe kezdeti hajlásából határoztuk meg. Részletes mérési eredményeinket különböző hőmérsékleteken és kiindulási nyomásnál a XI. táblázat tartalmazza.

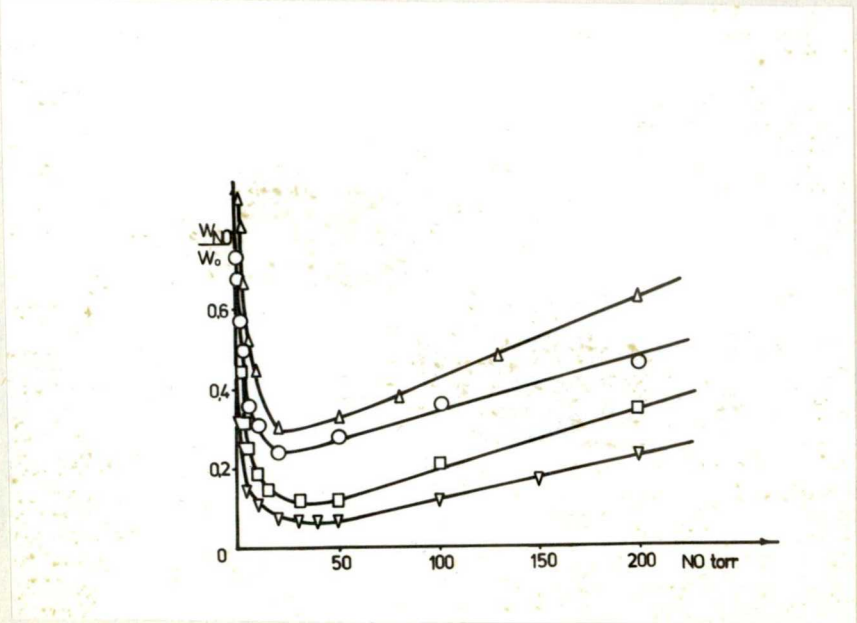
A NO inhibeáló hatás hőmérséklettől való függését szemléletesen a 33. ábra mutatja, amelyben a relativ sebességeket ábrázoltuk az NO nyomás függvényében. Az ábrából kitünik, hogy az inhibiciós hatás csökken a hőmérséklet növelésével.

Inhibiciós görbéink alakja hasonló a GOWENLOCK [29] által felvettekhez. 10-15 % nitrogénmonoxid koncentrációnál van a maximálisan inhibeált tartomány, egyezésben LAIDLER és munkatársai [19] méréseivel.

XI. táblázat

$10^3 \cdot W_o$ torr sec^{-1}

c^o	560			570	580	590
NO_{torr}	p_o					
	100	200	300	200	200	200
1	5,55	16,66		48,54	77,92	126,3
2			18,65	27,77	63,15	115,3
3	2,77	13,33		19,86	57,69	94,59
5	2,38	7,81	14,38	15,74	41,95	74,46
10	2,08	6,09	10,71	11,83	35,92	64,81
15	2,08	3,70	10,50	9,09	34,28	44,87
20		3,67	10,30	5,00	28,08	42,42
30	2,11	4,52	8,62			
40	2,54	3,54	8,92			46,51
50	3,03	3,58	9,93	7,51	32,05	47,24
80			12,50			48,48
100	6,94	8,63	18,75	13,33	41,95	54,54
150		10,92	23,52			68,18
200		11,76	24,65	21,73	52,63	89,28

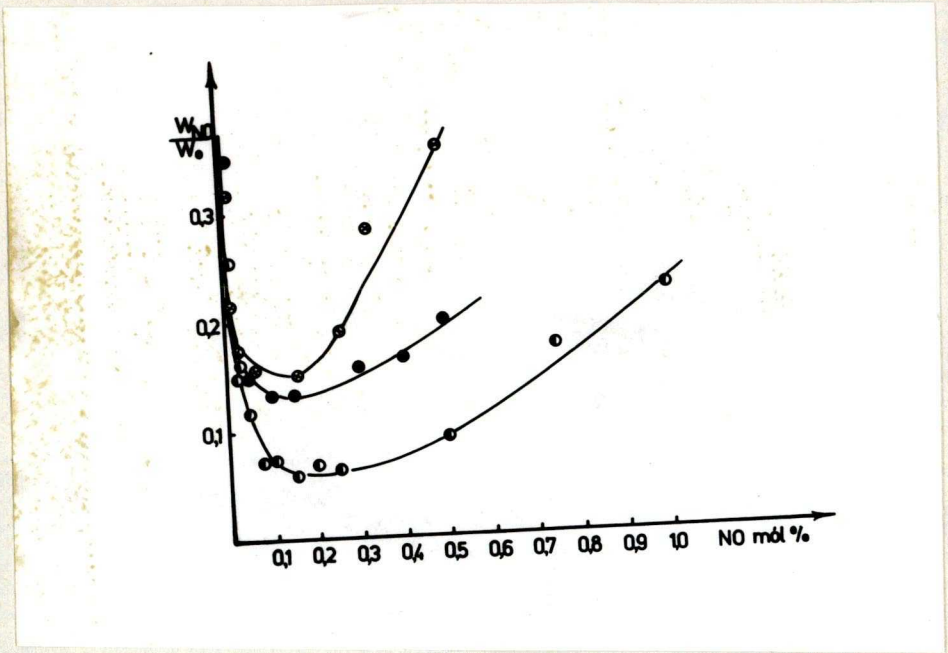


33. ábra

p_o = 200 torr propán, 560 C°▽ , 570 C° □ , 580 C° ○ , 590 C° △

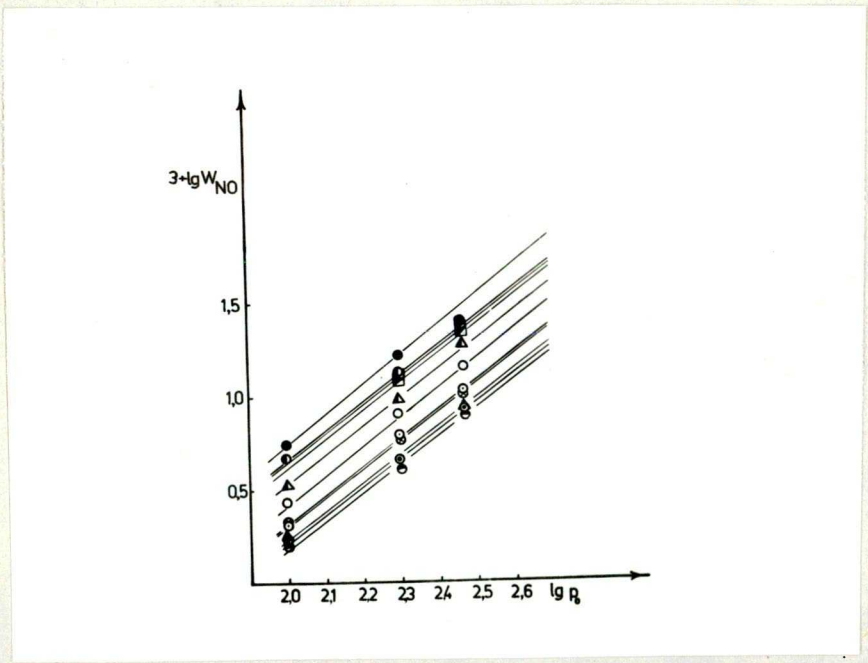
Az inhibeáló hatás egy adott hőmérsékleten a propán kiindulási nyomástól is függést mutat, ez arra enged következtetni, hogy a propán közvetlenül is reagál az NO molekulával /34. ábra/.

A XI. táblázatban foglalt kezdeti sebességekből grafikus módszerrel meghatároztuk az inhibeált reakció rendjét 560 C°-on és 200 torr kiindulási nyomásnál a reakció aktiválási energiaszükségletét. Eredményeinket a 35. és 36. ábrák és XII., XIII. táblázatok tartalmazzák.



34. ábra

T = 560 C°, p_o = 100 ◐ , 200 ● , 300 ⊗ mmHg propán



35. ábra

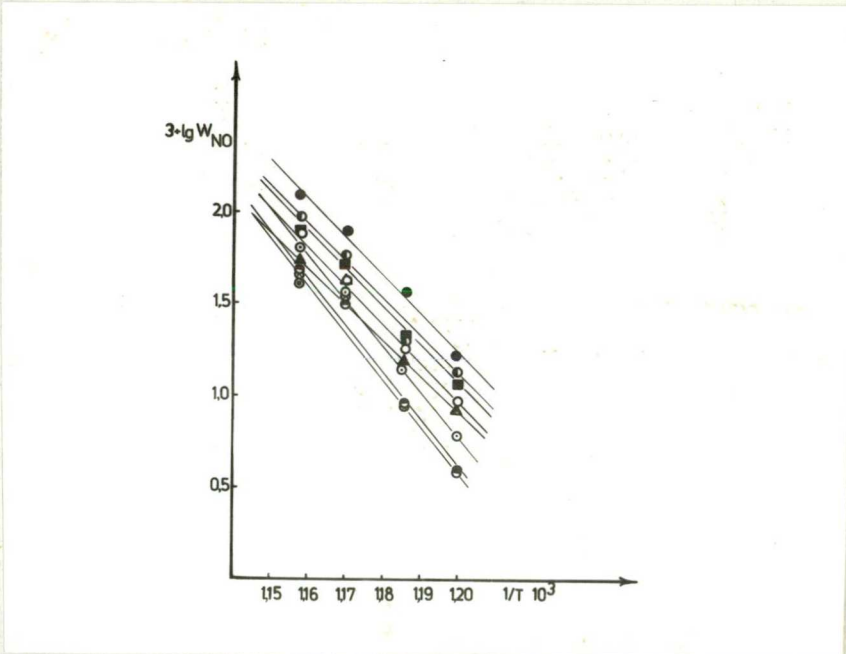
T = 560 C°, p_o = 1●, 3◐, 5○, 10⊙, 15⊗, 20◉, 30◒, 40▲, 100◭, 150◧, 200◪ torr NO

XII. táblázat

Az inhibeált reakció rendje 560 C°-on p_o = 100, 200, 300 torr propán

NO torr	1	3	5	10	15	20	30	40	100	150	200
n	1,58	1,51	1,55	1,53	1,53	1,50	1,50	1,50	1,51	1,53	1,51

Amint a XII. táblázat adataiból látható, a kisérleti hibák határain belül nem mutat igadozást az inhibeált reakció rendje az NO koncentráció függvényében. A maximális inhibició tartományban talált 1,50 rend megegyezik a LAIDLER és munkatársai [19] által mért értékkel.



36. ábra

p_o = 200 torr propán + 1●, 3◑, 5○, 10⊙, 15⊗, 50◒, 100△, 200 □ torr NO

XIII. táblázat

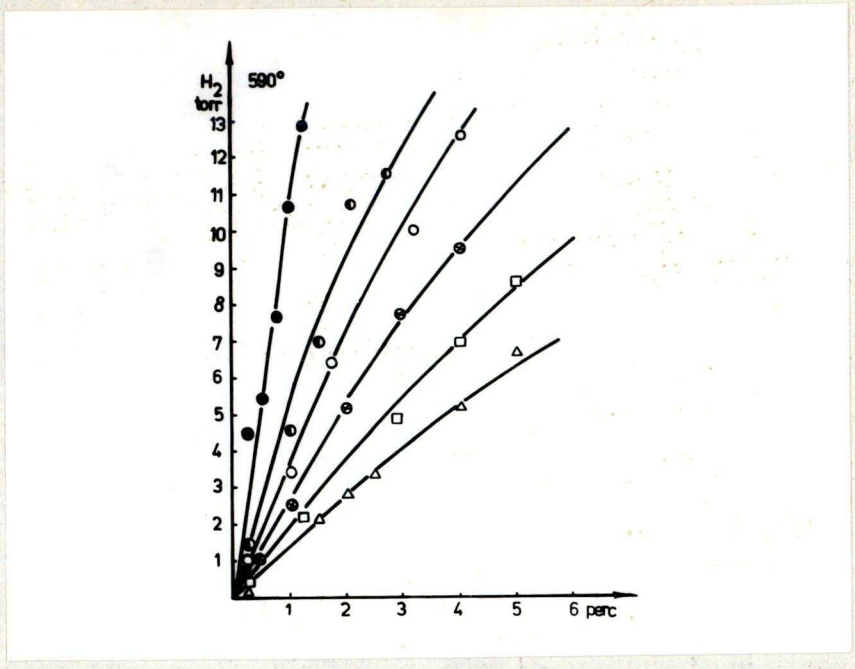
Az inhibeált reakció aktiválási energiaszükséglete

p_o = 200 torr propán, T = 560, 570, 580, 590 C°

NO torr	1	3	5	10	15	50	100	200
E kcal mól^{-1}	95,0	91,9	96,0	116,0	118,0	112,0	96,8	94,6

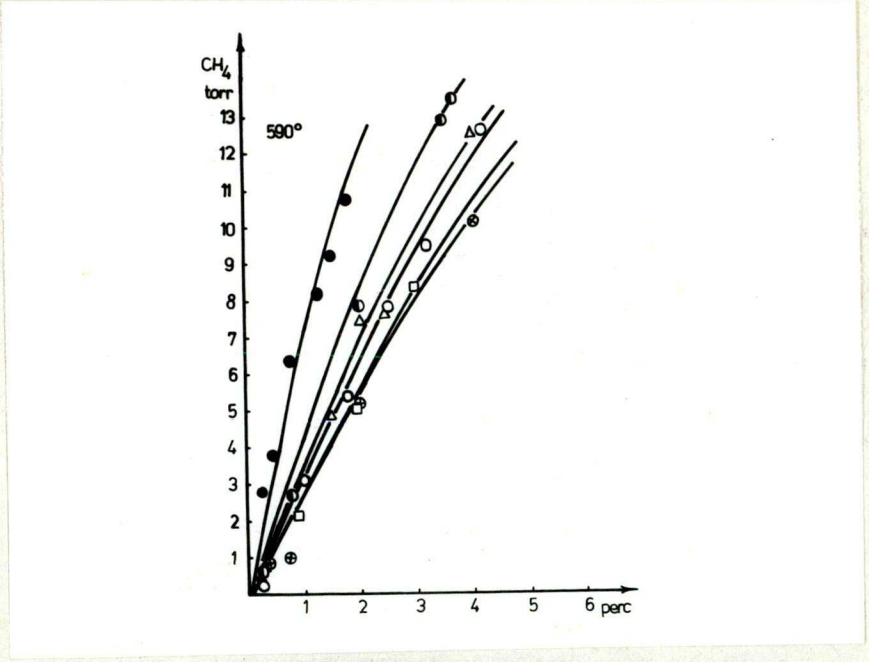
Méréseink szerint az aktiválási energia változása az inhibiciós görbe menetének megfelelő. A kezdeti sebességek hőmérséklet függéséből meghatározott magas aktiválási energia értékek kísérleti módszerünkből adódnak, mely szerint az irodalmi összefoglalóban leirtak alapján kezdeti sebességeket az S alaku görbe kezdeti hajlásából határozzuk meg a formálkinetikai mérések során.

A nitrogénmonoxid jelenlétében végzett bomlásoknál főleg a termékmegoszlásnak az inhibiálatlan folyamathoz viszonyitott változása mint az idő függvénye érdekelt bennünket. Mivel az ábrán /33./ mutatott inhibiciós görbének 3 jellemző része van, az analiziseket 3, 10 torr NO jelenlétében a csökkenő, 25 torr NO jelenlétében a változatlan sebességü tartományban és 60, 120 torr nitrogénmonoxid koncentrációnál a katalizis tartományban végeztük. A termékmegoszlás NO hozzáadásra az inhibeálatlan reakcióhoz képest lényegesen megváltozik. 200 mmHg kiindulási propánnyomás és különböző NO koncentrációk esetében nyert termékanalizis adatainkat 590 C°-on az idő függvényében a következő ábrák mutatják.



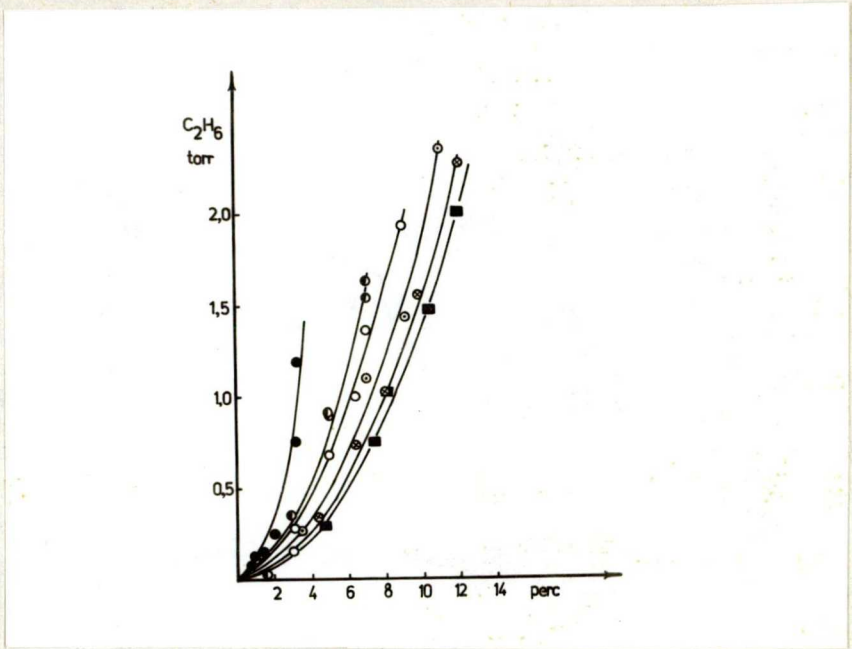
37. ábra

T = 590 C°, p_o = 200 torr propán + 0 ●, 3 ◐, 10 ○, 25 ⊗, 60 □, 120 △, torr NO



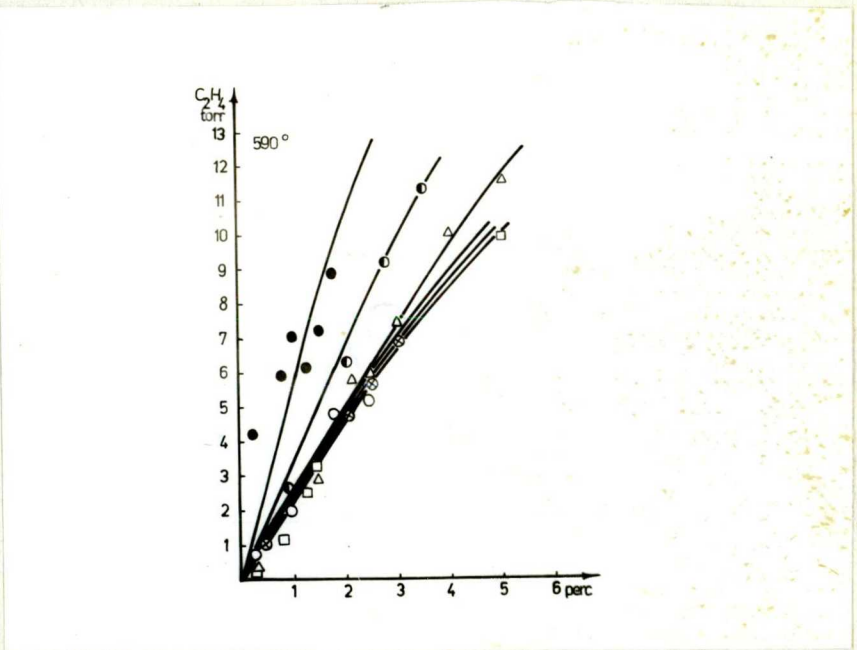
38. ábra

T = 590 C°, p_o = 200 torr propán + 0 ●, 3 ◐, 10 ○, 25 ⊗, 60 □, 120 △ torr NO



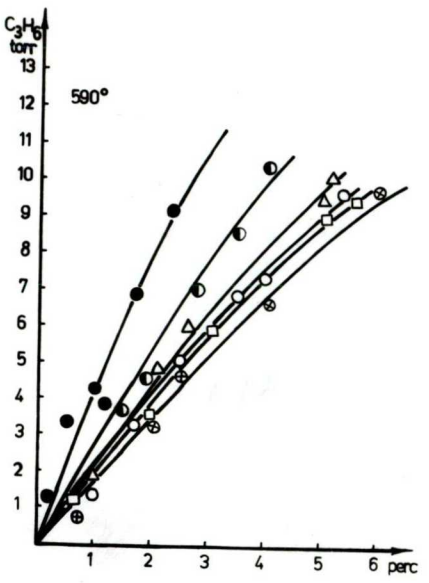
39. ábra

T = 580 C°, p_o 200 torr propán + 0 ●, 3 ◐, 10 ○, 25 ⊙, 60 ⊗, 120 ■ torr NO



40. ábra

T = 590 C°, p_o = 200 torr propán + 0 ●, 3 ◐, 10 ○, 25 ⊗, 60 □, 120 △ torr NO



41. ábra

T = 590 C°, p_o = 200 torr propán + 0 ●, 3 ◐, 10 ○, 25 ⊗, 60 □, 120 △ torr NO

Az ábrából látható, hogy a hidrogén és etán képződés sebessége folyamatosan csökken az NO koncentrációval, a többi terméknél a változás az inhibiciós görbe tagozódásának felel meg. Mind a két hőmérsékleten a termék változása az inhibició következtében a fenti ábráknak megfelelően adódott.

590 és 580 C° hőmérsékleten, p_o = 200 torr propán kiindulási nyomásnál az egyes termékek "kezdeti" képződéssebességeit tünteti fel a XIV. táblázat.

XIV. táblázat

A termékek kezdeti képződéssebességei az NO inhibeált reakcióknál

W_o torr sec^{-1} p_o = 200 torr propán

termék	NO torr	C°			
		560	570	580	590
H_2	0	$2,40x10^{-2}$	$5,47x10^{-2}$	$8,75x10^{-2}$	$1,69x10^{-1}$
	3			$5,07x10^{-2}$	$8,92x10^{-2}$
	10			$3,12x10^{-2}$	$6,06x10^{-2}$
	25			$2,72x10^{-2}$	$4,38x10^{-2}$
	60			$1,58x10^{-2}$	$3,16x10^{-2}$
	120			$1,18x10^{-2}$	$2,30x10^{-2}$
CH_4	0	$2,42x10^{-2}$	$4,46x10^{-2}$	$7,20x10^{-2}$	$9,11x10^{-2}$
	3			$5,50x10^{-2}$	$7,00x10^{-2}$
	10			$3,86x10^{-2}$	$5,28x10^{-2}$
	25			$3,32x10^{-2}$	$4,48x10^{-2}$
	60			$3,02x10^{-2}$	$4,66x10^{-2}$
	120			$4,47x10^{-2}$	$5,74x10^{-2}$
C_2H_4	0	$2,44x10^{-2}$	$4,94x10^{-2}$	$8,20x10^{-2}$	$9,11x10^{-2}$
	3			$3,58x10^{-2}$	$5,72x10^{-2}$
	10			$2,68x10^{-2}$	$4,07x10^{-2}$
	25			$2,17x10^{-2}$	$3,76x10^{-2}$
	60			$2,34x10^{-2}$	$3,86x10^{-2}$
	120			$2,89x10^{-2}$	$4,21x10^{-2}$
C_3H_6	0	$2,34x10^{-2}$	$3,26x10^{-2}$	$4,50x10^{-2}$	$6,66x10^{-2}$
	3			$4,37x10^{-2}$	$4,45x10^{-2}$
	10			$3,31x10^{-2}$	$3,38x10^{-2}$
	25			$2,30x10^{-2}$	$2,87x10^{-2}$
	60			$2,70x10^{-2}$	$3,20x10^{-2}$
	120			$2,99x10^{-2}$	$3,54x10^{-2}$

A termékek képződésének kezdeti sebességeiből grafikus uton meghatároztuk az inhibeált folyamatoknál a termékképződés aktiválási energiáit; ezeket táblázatosan foglaltuk össze.

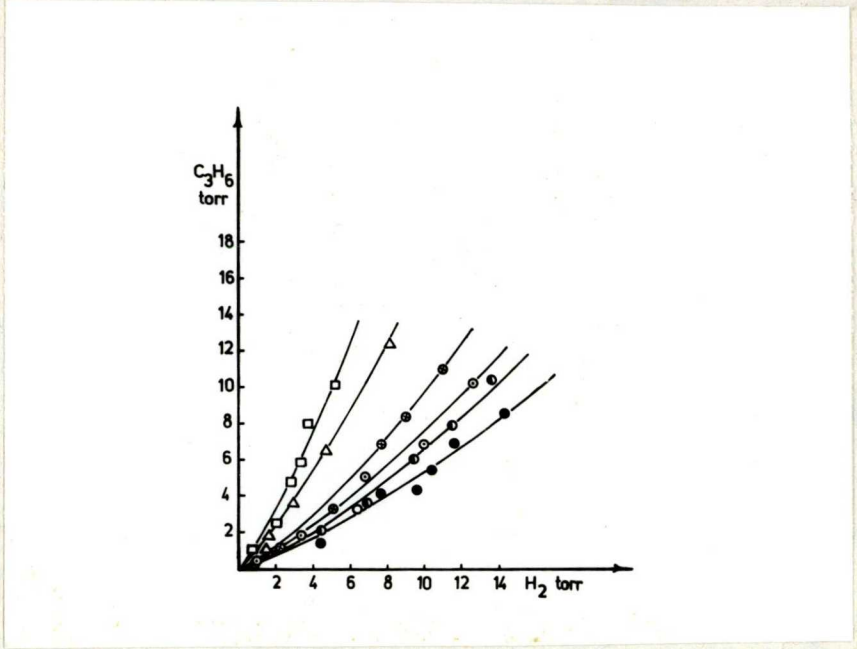
XV. táblázat

p_o = 200 torr propán

E kcal mól^{-1}

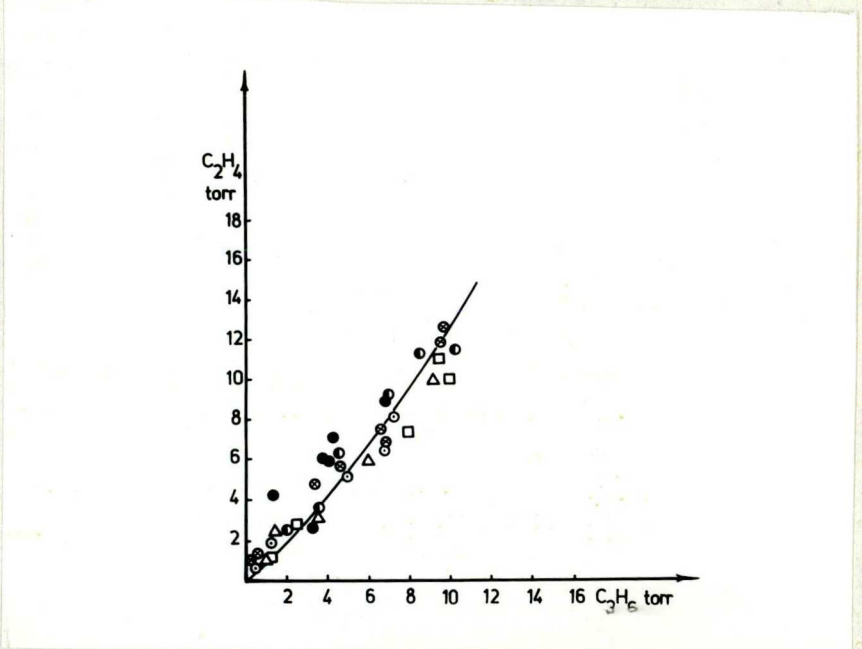
NO torr	termék			
	H_2	CH_4	C_2H_4	C_3H_6
0	81,22	61,73	56,81	52,26
3	96,09	37,06	68,64	10,06
10	103,41	45,30	88,31	20,12
25	109,82	68,64	106,62	33,86
60	115,77	54,45	97,46	28,37
120	118,97	39,81	74,58	25,62

A "páros" termékek nyomásai közötti összefüggést vizsgálva /42. ábra/ kitünik, hogy a legjelentősebb változás a hidrogén mennyiségében történik. Nem változik a dehidrogénezés és demetanizáció viszonya sem /43. ábra/, ezzel szemben a H_2 és CH_4 nyomások összefüggése /44. ábra/ azt mutatja, hogy NO hatására a H atom jelentős része eltünik a rendszerből.



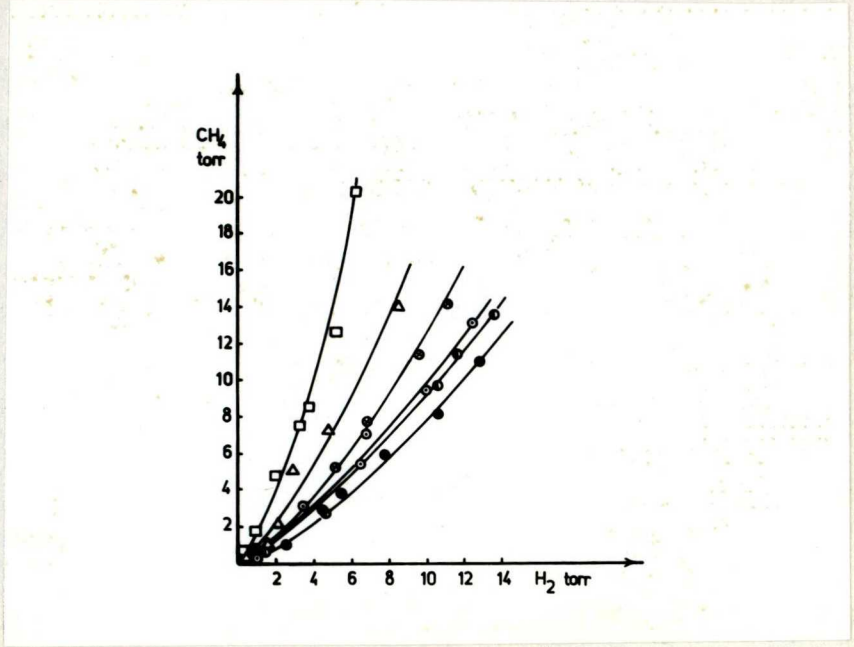
42. ábra

T = 590 C°, p_o = 200 torr propán ● + 3 ◐ , 10 ⊙ , 25 ⊗ , 60 △, 120 □ torr NO



43. ábra

T = 590 C°, p_o = 200 torr propán ● , + 3 ◐ , 10 ⊙ , 25 ⊗ , 60 △ , 120 □ torr NO

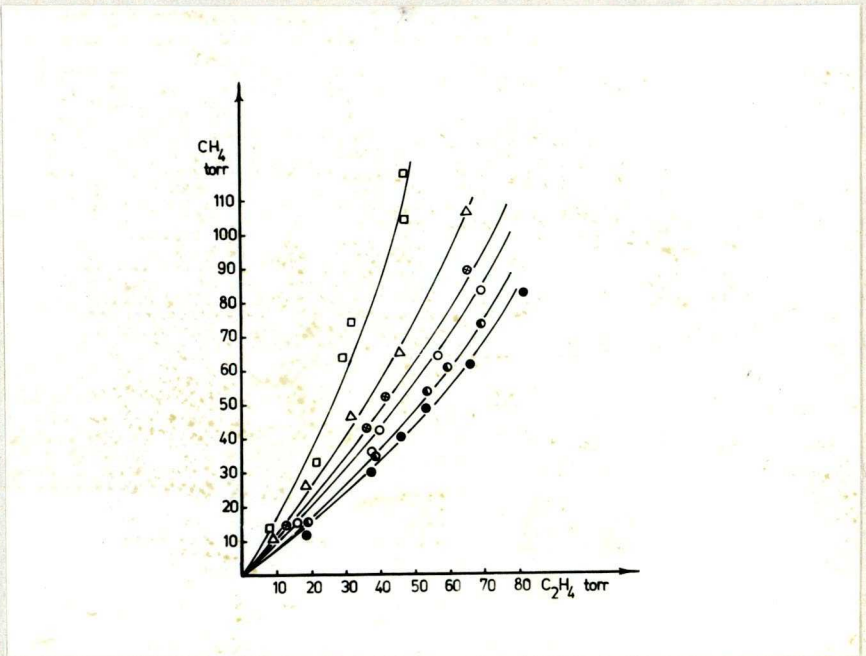


44. ábra

T = 590 C°, p_o = 200 torr propán ● , + 3 ◐ , 10 ⊙ , 25 ⊗ , 60 △ , 120 □ torr NO

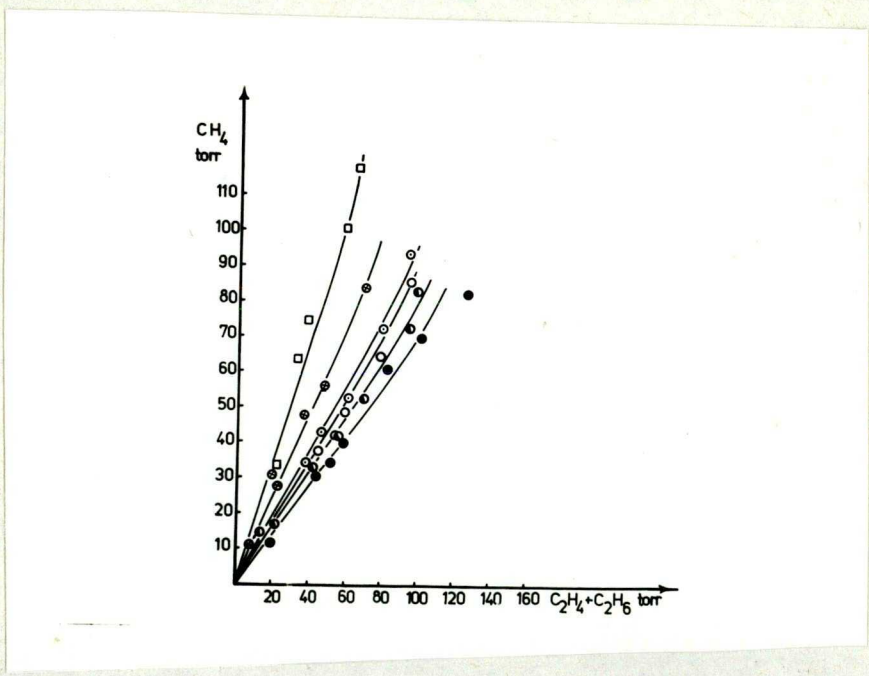
A CH_4 - C_2H_4 görbék /45. ábra/ szétválása azt mutatja, hogy az etilén a lánclépésének során vagy kevésbé képződik, vagy valamilyen reakció folytán elfogy.

A metán mennyiségét a C_2 termékek összege függvényeként felvéve /46. ábra/ látható, hogy a görbék szétválása még mindig megmarad, azaz ebből arra következtethetünk, hogy az etilén nem etánná alakul, hanem a C_2H_4-et eredményező normál-propil-gyök más módon reagál el.



45. ábra

T = 560 C°, p_o = 200 torr propán ●, + 3 ◐, 10 ○, 25 ⊗, 60 △, 120 □ torr NO

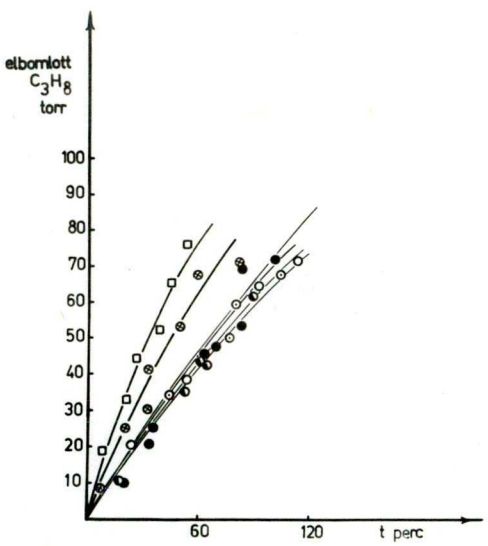


46. ábra

T = 560 C°, p_o = 200 torr propán ●, + 3 ◐, 10 ○, 25 ⊙, 60 ⊗, 120 □ torr NO

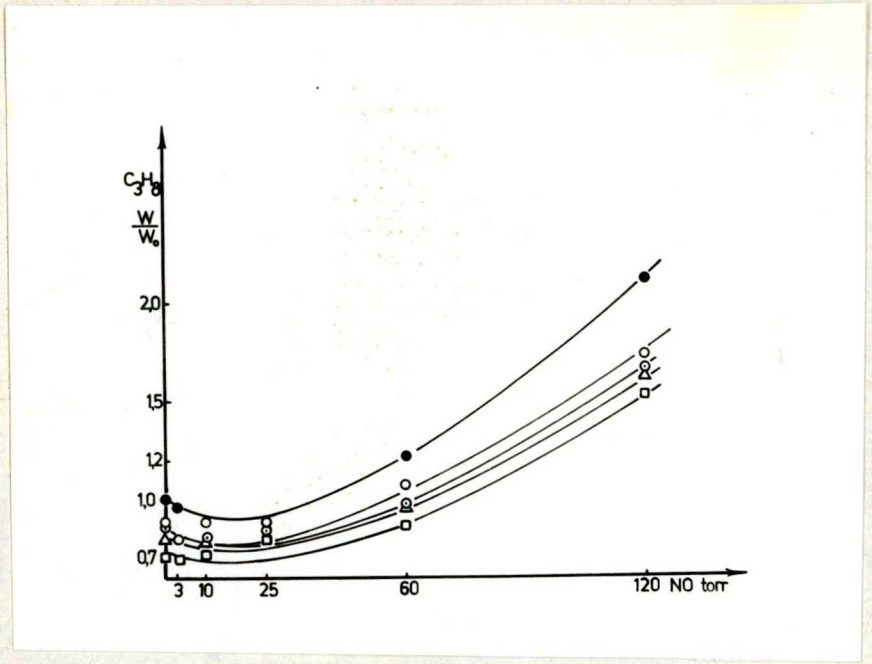
560 C°-on, 200 torr kezdeti propán és változó mennyiségü NO kiindulási elegyeknél megnéztük, hogyan változik a propánbomlás illetve a termékképződés sebessége. Kisérleteinknél manometrikusan mért adatokból számitottuk a konverziót. A 47. ábra az elbomlott propán mennyiségeit mutatja az idő függvényében.

A 47. ábrából az látható, hogy nitrogénmonoxid hozzáadására a propánbomlás sebessége az "inhibiciós" szakaszban nagyon kevéssé csökken, a 0; 3; 10; 25 torr NO mennyiségnek megfelelő görbéket a kisérleti hibák miatt alig lehet megkülönböztetni, nagyobb NO koncentrációnál pedig katalitikus hatás figyelhető meg. A viszonyokat élesebben mutatja a 48. ábra.



47. ábra

T = 560 C°, p_o = 200 torr propán ●, + 3 ◐, 10 ○, 25 ⊙, 60 ⊗, 120 □ torr NO



48. ábra

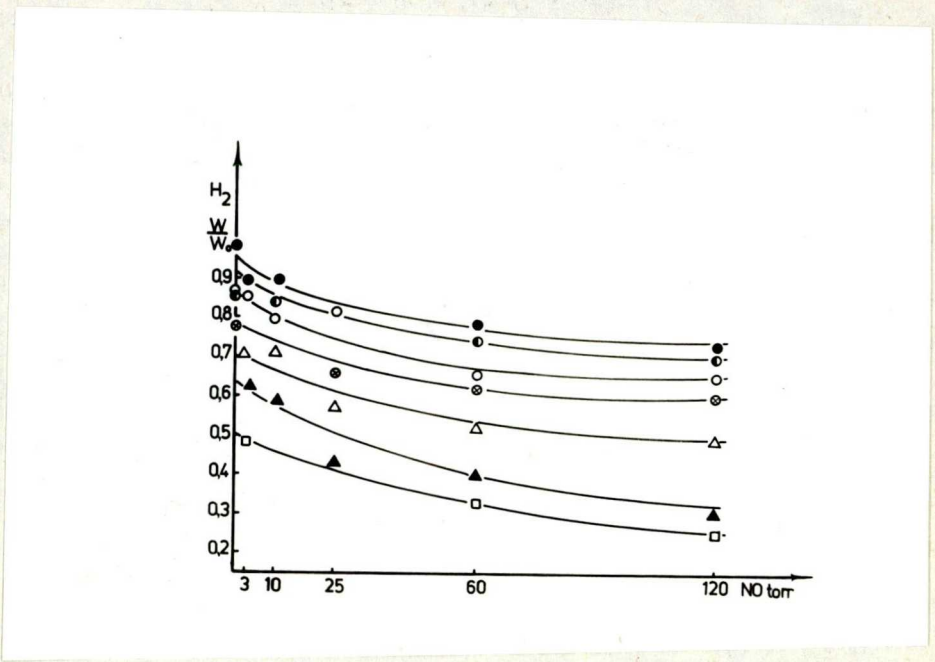
$T = 560\ C^o$, $p_o = 200$ torr propán, 5 % ● , 15 % ○ , 20 % ⊙ , 25 % △ , 35 % □ konverzió

A propán bomlását a NO csak kevéssé inhibeálja, nagyobb NO koncentrációknál pedig még magasabb konverziónál is a nitrogénmonoxid bomlássebességet gyorsitó hatása jelentkezik erősebben.

A 33. és a 48. ábrát összevetve látható, hogy a nyomásmérésen alapuló sebességmeghatározás nem alkalmas a propánbomlás leirására, hiszen 560 C^o-on nyomásmérési adatokból meghatározott $\frac{W}{W_o}$ görbe mélypontja 0,1körül van, mig a kromatográfiásan meghatározott propánfogyásból számolva még 35 %-os konverziónál is ugyanezen érték 0,7.

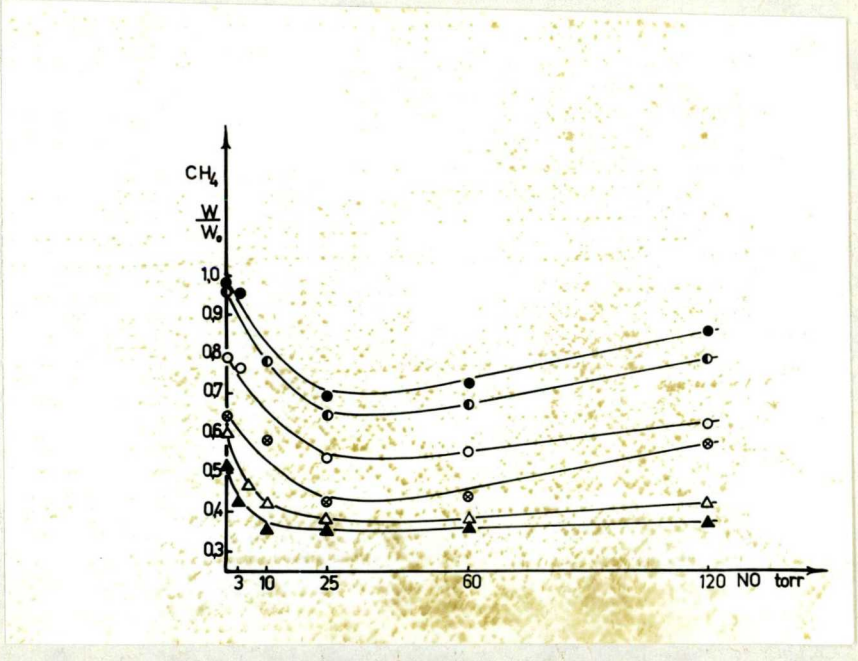
A 49-52. ábrák a termékképződés $\frac{W}{W_o}$ értékeit mutatják az NO nyomás függvényében. A nevezőben szereplő W_o értékek minden esetben az inhibeálatlan folyamat termék nyomás-idő görbéiből

meghatározott kezdeti termékképződési sebességeit jelentik.



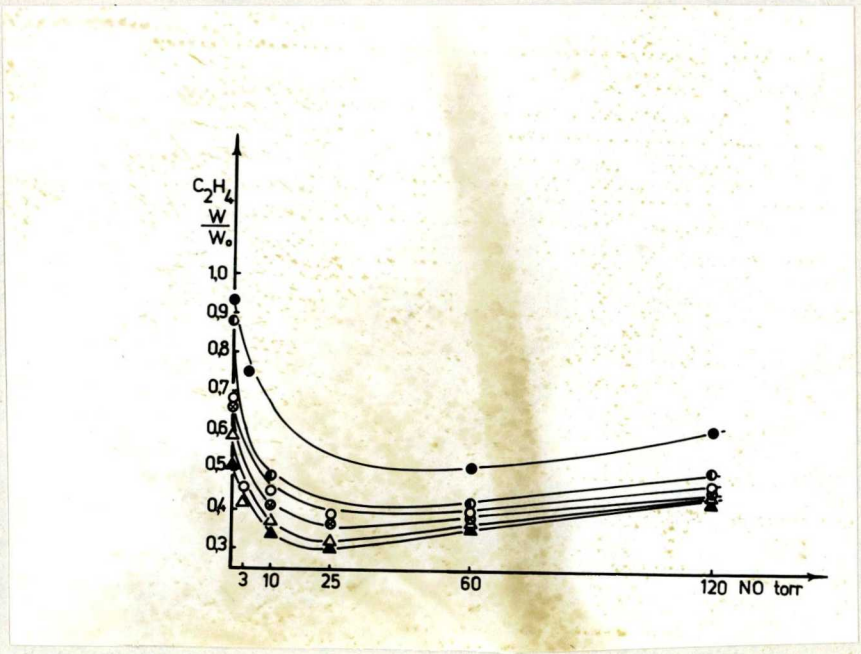
49. ábra

T = 560 C°, p_o=200 torr propán; 5 % ●, 10 % ◐, 15 % ○, 20 % ⊗, 25 % △, 30 % ▲, 35 % □ konverzió



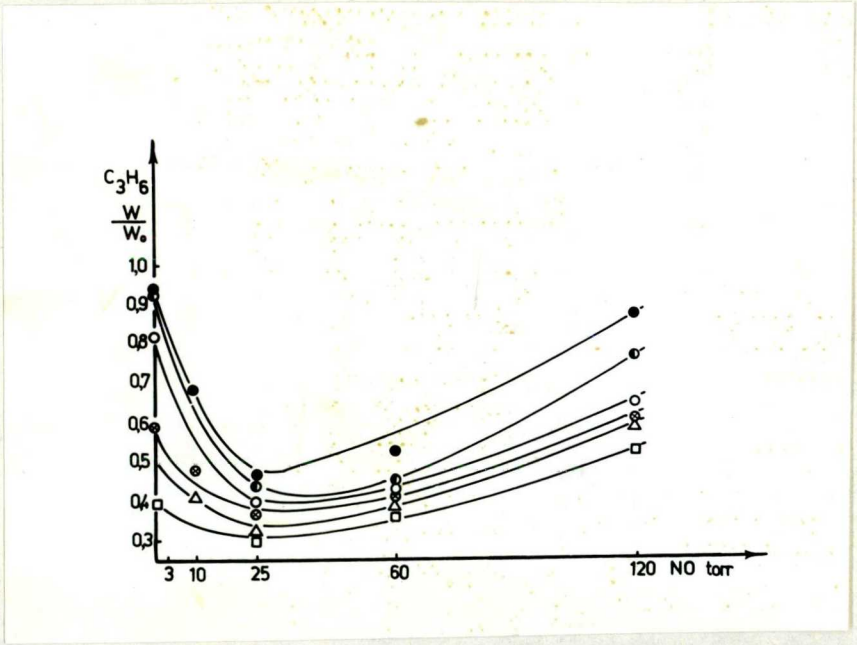
50. ábra

T = 560 C°, p_o = 200 torr propán, 5 % ●, 10 % ◐, 15 % ○, 20 % ⊗, 25 % △, 30 % ▲ konverzió



51. ábra

T = 560 C°, p_o = 200 torr propán, 5 % ●, 10 % ◐, 15 % ○, 20 % ⊗, 25 % △, 30 % ▲ konverzió



52. ábra

T = 560 C°, p_o = 200 torr propán, 5 % ●, 10 % ◐, 15 % ○, 20 % ⊗, 25 % △, 35 % □ konverzió

A hidrogén képződési sebességét a nitrogénmonoxid mennyiség növelése fokozatosan csökkenti /49. ábra/. A metán, etilén és propilén befolyásolási görbéken /50-52. ábrák/ a jellegzetes hármas tagozódás figyelhető meg. A görbéken a maximális inhibició szakasza 25 torr /kb. 12 %/ NO körül van. Érdekes megfigyelni, hogy a legnagyobb mérvü sebességcsökkentés az etilén és a propilén esetében jelentkezik, amelyeknél a maximális inhibicióhoz tartozó $\frac{W}{W_o}$ értékek 0,5 és 0,3 5 illetve 30 %-os konverziónál. Ennek magyarázatául a propilgyökök és a nitrogénmonoxid közötti reakció szolgálhat, mivel

$$1 - C_3H_7 + NO \longrightarrow 1 - C_3H_7NO \qquad \text{és}$$

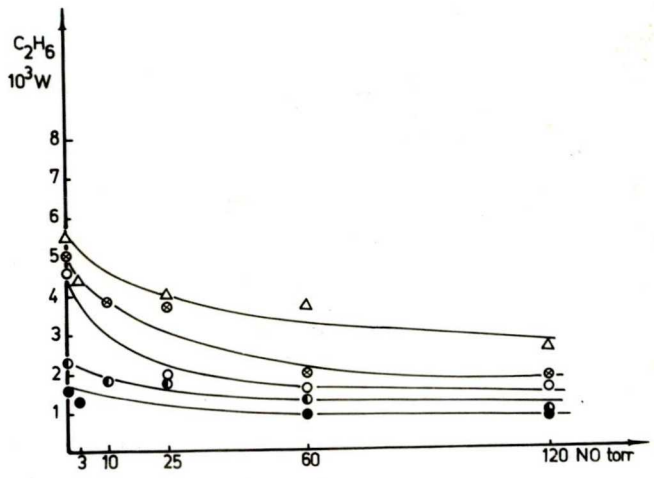
$$2 - C_3H_7 + NO \longrightarrow 2 - C_3H_7NO$$

reakciók esetén a megfelelő propilgyökök nem hasadnak szét etilénre illetve propilénre. A termékképződésben mutatkozó katalitikus hatást pedig azzal értelmezzük, hogy a

$$C_3H_8 + NO \longrightarrow C_3H_7 + HNO$$

reakcióban jelentős mennyiségben képződő propilgyökök unimolekulás bomlása versenyképessé válik az NO propilgyököt elfogó hatásával.

Az 53. ábra az etilénképződés sebességét mutatja az NO nyomás függvényében. Itt nem számitottuk ki a $\frac{W}{W_o}$ értékekot, mivel az indukciós periódussal jelentkező után "kezdeti" sebességmeghatározása önkényes.



53. ábra

T = 560 C°, p_o = 200 torr propán, 5 % ●, 10 % ◐, 15 % ○, 20 % ⊗, 25 % △ konverzió

Az etán képződési sebességét, hasonlóan a hidrogénhez az NO nyomás növelése csökkenti, azaz a

$$H + NO \longrightarrow HNO$$

reakció megjelenésével a

$$C_2H_4 + H \longrightarrow C_2H_5 \quad \text{és a}$$

$$C_2H_5 + C_3H_8 \longrightarrow C_2H_6 + C_3H_7$$

folyamatok gátolttá válnak.

III. A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

Az előző kisérleti és irodalmi adatok birtokában megállapithatjuk a reakció valószinü mechanizmusát. Látható, hogy a propán termikus bomlása komplex, s ahogyan fentebb rámutattunk, homogén iniciálásu, gyökös folyamat, amelynél a képződött telitetlen termékek inhibeáló hatást fejtenek ki, s ez módositja a termékmegoszlást.

A lehetséges iniciálási lépések:

$$C_3H_8 \longrightarrow CH_3 + C_2H_5 \qquad /1/$$

$$C_3H_8 \longrightarrow H + 2\text{-}C_3H_7 \qquad /1s/$$

$$C_3H_8 \longrightarrow H + 1\text{-}C_3H_7 \qquad /1p/$$

PURNELL és QUINN [30] mérései szerint a metilgyök standard képződéshője 34,0 kcal/mól, az etilgyöké 26,0 kcal/mól. A propán ismert standard képződéshőjének /-25 kcal/mól/ figyelembevételével az /1/ lépés standard reakcióhője 85 kcal/mól. A propánból történő hidrogén és propilgyök képződési reakcióra NANGIA és BENSON [31] 94,5 kcal/mól az /1p/ reakcióra BENSON [32] 98,0 kcal/mól standard reakcióhő értéket határoznak meg. Fentiekből azt következtethetjük, hogy a láncinicializálás főleg a /1/ reakció következménye.

A tárgyalt irodalmi vonatkozások alapján [6, 7, 8] a reakció S/V-től független, igy a kisérleteinknél alkalmazott feltételek mellett heterogén folyamat részesedése elhanyagol-

ható. Véleményünk ellentétben áll LAIDLER és munaktársai [4] véleményével,akik heterogén láncinditást tételeznek fel.

Az /1/ lépésben képződött etilléngyök a következő folyamatokban reagálnak el:

$$C_2H_5 \longrightarrow C_2H_4 + H \qquad /2/$$

$$C_2H_5 + C_3H_8 \longrightarrow C_2H_6 + 2\text{-}C_3H_7 \qquad /3s/$$

$$C_2H_5 + C_3H_8 \longrightarrow C_2H_6 + 1\text{-}C_3H_7 \qquad /3p/$$

Az a tény, hogy 2 % alatti bomlásnál nem észlelhető etánképződés, mutatja, hogy ott etilgyökök nem játszanak lényeges szerepet a mechanizmusban, viszont már 5 %-os bomlásnál is jól mérhető mennyiségben van jelen etán, igy fel kell venni a

$$H + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_5 \qquad /-2/$$

folyamatot is.

NYEJMAN és MEDVEGYEVA [33,34] véleménye szerint is a képződött etilén és propilén másodlagos reakcióba lép a rendszerben levő H atomokkal. A képződött etilgyökök a továbbiakban a /3s, 3p/ reakciók szerint reagálnak el. Ilyen tipusu reakciók fellépésére már DINCESZ és FROSZT [35] majd SZTEPUHOVICS [36,37] is rámutatott a telitetlen szénhidrogének inhibiciós hatásának tanulmányozásánál.

A 14. ábrán megfigyelhető, hogy az etán képződése indukciós periódust mutat, az etilén, propilén és hidrogén nyomása pedig maximum görbe szerint változik, összhangban LAIDLER, SAGERT és WOJCIECHOWSKI [19] méréseivel. Az induk-

ciós periódus után fellépő hirtelen növekedés az etán mennyiségében arra enged következtetni, hogy az etán képződéshez valamilyen terméknek fel kell halmozódni, s ez itt az etilén /32. ábra/.

833 K^{o}-on a XVI. táblázat kinetikai adatai alapján a /2-2/ reakció egyensulyi állandója $8,71.10^{-3}$ mól/ml, BENSON [38] számitásai szerint $K = 4,6.10^{-5}$ mól/ml 900 K^{o}-on, mely értékek mutatják, hogy a reakció erősen balra van eltolódva, az etilgyökképződés irányába.

A 23. és 24. ábrák alapján a reakció korai szakaszában a hidrogén-propilén illetve metán-etilén mennyiségek közel egyenlők; igy a lánc kialakulásához a következő folyamatokat kell felvenni:

$$CH_3 + C_3H_8 \longrightarrow CH_4 + 1\text{-}C_3H_7 \qquad /4p/$$

$$CH_3 + C_3H_8 \longrightarrow CH_4 + 2\text{-}C_3H_7 \qquad /4s/$$

$$H + C_3H_8 \longrightarrow H_2 + 1\text{-}C_3H_7 \qquad /5p/$$

$$H + C_3H_8 \longrightarrow H_2 + 2\text{-}C_3H_7 \qquad /5s/$$

A normál és izopropil gyökök bomlása következtében az alábbi folyamatokkal számolhatunk:

$$1\text{-}C_3H_7 \longrightarrow CH_3 + C_2H_4 \qquad /6p/$$

$$2\text{-}C_3H_7 \longrightarrow CH_3 + C_2H_4 \qquad /6s/$$

$$1\text{-}C_3H_7 \longrightarrow H + C_3H_6 \qquad /7p/$$

$$2\text{-}C_3H_7 \longrightarrow H + C_3H_6 \qquad /7s/$$

JACKSON és McNESBY [39] tömegspektrométerrel vizsgálta a normálpropilgyök kétféle irányu bomlását; megállapitásaik

szerint 569-693 K° között k_{7p}/k_{6p} = 0,03, melyhez hasonló eredményre jutott LOSSING és DE SOUSA [40] is, akik szerint k_{7p}/k_{6p} = = 0,05. Hozzátéve még azt is, hogy JACKSON és McNESBY [39] mérései szerint a /7p/ reakció aktiválási energiája a fenti hőmérséklettartományban 37,0 kcal/mól, LIN és LAIDLER [41] pedig a /6p/ reakcióra 533-573 K° tartományban 31,4 kcal/mól aktiválási energiát talált, feltételezhető, hogy /6p/ mellett /7p/ elhanyagolható. Ugyancsak nem vesszük figyelembe /7s/ mellett /6s/ lépést; ezt JACKSON, Mc NESBY és DARWENT [42] tömegspektrometriás mérései indokolják.

Propán és CD_3 gyök reakcióját vizsgálták 775 K°-on, s eredményeik szerint k_{6s}/k_{7s} = 0,07.

A telitetlen vegyületek által okozott inhibiciót a reakció korai szakaszában LEATHARD és PURNELL [10] a

$$H + C_3H_6 \longrightarrow 2\text{-}C_3H_7 \qquad /-7s/$$

reakció feltételével értelmezik, amely a termékmegoszlást változatlanul hagyja. A /7s-7s/ reakciókra számolt egyensulyi állandó 863 K°-on $3{,}98.10^{-9}$ mól ml^{-1}; LEATHARD és PURNELL adatai szerint $K_{7s} = 10^{0,39}$ exp /-3880o/RT/ mól ml^{-1}; melyekből megállapitható, hogy a /-7s/ reakció igen jelentős a folyamatban.

Az etánképződést a /-2/ reakció megjelenésével értelmezzük. A 14. ábra alapján az etilén mennyisége igen meredeken emelkedik, ami arra enged következtetni, hogy megnő a rendszerben a normálpropilgyök koncentrációja, ezt véleményünk szerint a /-7p/ reakció okozza

$$H + C_3H_6 \longrightarrow 1\text{-}C_3H_7 \qquad /-7p/$$

XVI. táblázat

A propánbomlásnál előforduló reakciók kinetikai jellemzői

Reakció	lg A sec^{-1} és $mól^{-1}ml\ sec^{-1}$	E kcal/mól	$k_k o$ sec^{-1} és $mól^{-1}ml\ sec^{-1}$	K°	Irodalom
1. $C_3H_8 \longrightarrow Me+Et$	17,602	82,0	$1,2.10^{-3}$	873	4
2. $Et \longrightarrow H+C_2H_4$	13,380	40,6	$3,3.10^{3}$	900	38
	14,40	40,9	$^{+}1,68.10^{3}$	833	54
			$^{+}1,10.10^{4}$	863	
-2. $H+C_2H_4 \longrightarrow Et$	13,6	3,0	$^{+}5,37.10^{5}$	833	55
			$^{+}1,0.10^{6}$	863	
3. /3p+3s/					
$Et+C_3H_8 \longrightarrow$	12,0	10,0	$3,2.10^{9}$	873	4
$\longrightarrow C_2H_6+C_3H_7$					
4. /4p+4s/					
$Me+C_2H_8 \longrightarrow$	13,0	8,5	$7,45.10^{10}$	873	4
$\longrightarrow CH_4+C_3H_7$			$1,0.10^{9}$	800	10
5. /5p+5s/					
$H+C_3H_8 \longrightarrow$	12,0	8,2	$8,85.10^{9}$	873	4
$\longrightarrow H_2+C_3H_7$					
6p. $P \longrightarrow Me+C_2H_4$	13,5	31,4	$^{+}1,85.10^{5}$	833	41
			$^{+}3,55.10^{5}$	863	

-6p. $Me+C_2H_4 \longrightarrow P$	11,9	7,9	$^{+}6,76.10^{9}$	833	54
			$^{+}7,94.10^{9}$	863	
7p. $P \longrightarrow H+C_3H_6$	14,1	37,0	$^{+}2,46.10^{4}$	833	39
			$^{+}5,37.10^{4}$	863	
-7p. $H+C_3H_6 \longrightarrow P$	13,6	3,0	$^{+}6,61.10^{12}$	833	56
			$^{+}6,92.10^{12}$	863	
7s. $S \longrightarrow H+C_3H_6$	13,8	36,9	$^{+}1,32.10^{4}$	833	57
			$^{+}2,82.10^{4}$	863	
-7s. $H+C_3H_6 \longrightarrow S$	13,5	2,6	$^{+}6,61.10^{12}$	833	55
			$^{+}7,08.10^{12}$	863	
9. $Me+Me \longrightarrow C_2H_6$	10,477	0	3.10^{10}	900	38
13. $Et+Et \longrightarrow$					
$\longrightarrow C_2H_4+C_2H_6$	10,203	0,8	$1,10^{10}$	900	38
$Et+Et \longrightarrow C_4H_{10}$	10,204	0	$1,6.10^{10}$	900	

$^{+}$ a táblázatban található kinetikai paraméterekből számolva.

A XVI. táblázat adatai szerint $K_{7p} = 7,76.10^{-9}$ mól ml^{-1} 863 K°-on. BENSON [43] adatai alapján számolt $k_{-7s}/k_{-7p} = 0,74$ 853 K°-on. A /-7p/ reakció megjelenésével megnő a rendszerben a normál-propilgyökkoncentráció, így a P bomlásából eredő etilén növeli a C_2 frakció mennyiségét.

A 34.ábrán az $\frac{\text{etán+etilén}}{\text{elbomlott propán}}$ arány kezdeti lassú emelkedését a /-7p/ reakcióval értelmezzük.

Az öninhibíció értelmezésére felvett /-7p, - 7s/ folyamatok

mellett lejátszódik a

$$H + C_3H_6 \longrightarrow H_2 + CH_2{=}CH{-}CH_2$$

reakció is, azonban ennek sebessége az addiciós reakciónak mintegy 4%-a szobahőmérsékleten és várhatóan nem közeliti meg magasabb hőmérsékleten sem az addiciós reakció sebességét [44].

Felvehető lenne a szekunder propilgyökök re

$$2\text{-}C_3H_7 + C_3H_8 \longrightarrow C_3H_8 + 1\text{-}C_3H_7 \qquad /8/$$

gyökizomerizációs reakciója is, amely a /-7p/ reakcióval együtt növelné a P koncentrációt, igy az $\frac{\text{etán + etilén}}{\text{elbomlott propán}}$ - konverzió % aránynak jelentősen emelkedni kellene. Ez a 31. ábrából láthatóan csak magasabb konverziónál következik be, igy /8/ reakciót elhanyagoljuk. Hasonló következtetésre jutott LEATHARD és PURNELL is akik 540 C^o-on a /8/ ill. /-8/ reakciót elhanyagolják /6p/ és /7s/ mellett; a propilgyök izomerizációs reakció 500 C^o alatt válik összemérhetővé /6p/ és /7s/ folyamattal.

A tárgyalt reakció S/V függetlensége miatt csak homogén láncletörést tételezünk fel. Elvileg a rendszerben jelenlevő bármely gyök részt vehet az

$$R_1 + R_2 \longrightarrow \text{termék}$$

sémával felirható bimolekulás, homogén gyökkombinációs vagy diszproporcionálódási láncvégződésben, ahol

R_1, R_2= H, CH_3, C_2H_5, 1-C_3H_7, 2-C_3H_7. A láncvégződésben a H atom nem játszik lényeges szerepet, mivel rekombinációjához általában harmadik test jelenléte szükséges, másrészt pedig koncentrációja nagyságrendekkel kisebb a többi gyökéhez viszonyítva. LEATHARD és PURNELL [10] becslése szerint 800 K°-on $\frac{[H]}{[Me]}$ = 0,006 - 0,008. A /-2/ reakcióban keletkező etilgyökök a /3p, 3s/ reakcióban igen gyorsan elreagálnak, így nem vehetnek részt a láncvégződésben. A továbbiakban az egyszerűbb írásmód kedvéért Me, Et, P és S-el jelöljük a metil, etil, normál- és izopropilgyököket.

Az S és a P koncentrációt a /-7s/ és a /-7p/ reakció növeli; gyors folyamatban /XVI. táblázat/ relative alacsony reaktivitású gyökök képződnek, melyek résztvehetnek a láncletörési folyamatban is. A /7s, -7s/ és a /7p, -7p/ reakciók egyensúlyi állandója erősen balra tolódik a nagyobb gyök irányába így az etilén és a propilén koncentrációinak növekedésével az Me, P és S gyökök koncentrációja azonos nagyságrendűvé válik; az egyszerű láncvégződési reakció alkalmatlan a folyamat értelmezésére, ezért láncvégződésként felvesszük a 9-14 lépéseket.

Me + Me	⟶	termék	/9/
Me + P	⟶	"	/10/
Me + S	⟶	"	/11/
P + P	⟶	"	/12/
P + S	⟶	"	/13/
S + S	⟶	"	/14/

Mivel a propagálási és öninhibiciós lépések egy gyököt egy másik-

kal helyettesitenek, de a teljes gyökkoncentrációra nincsennek hatással, az összes gyök kvázistacionárius koncentrációjára felirhatjuk, hogy az iniciálási lépések összege egyenlő a láncvégződési reakciók összegével. Igy a feltételezett iniciálási és láncvégződési reakciókból /1, 9-14/:

$$k_1[C_3H_8] = k_9[Me]^2 + k_{10}[Me][P] + k_{11}[Me][S] + k_{12}[P]^2 + k_{13}[P][S] + k_{14}[S]^2 \qquad /15/$$

Feltételezhető, hogy az interradikális rekombinációs konstansok az egyes szabadgyökök rekombinációs sebességi konstansai mértani közepének kétszeresével adhatók meg [45] , igy az egyenletet explicit formában meg lehet oldani. A fentiek alapján:

$$k_{10} = 2/k_9k_{12}/^{1/2}$$
$$k_{11} = 2/k_9k_{14}/^{1/2}$$
$$k_{13} = 2/k_{12}k_{14}/^{1/2}$$

A /15/ egyenletből kifejezhető a metilgyökkoncentráció, s mivel a metánt csak a 4/4p + 4s/ reakció termeli, a metánképződés sebessége:

$$\frac{dp_m}{dt} = \frac{k_4/k_1/k_9/^{1/2}[C_3H_8]^{3/2}}{1 + p\alpha + q\beta} \qquad /16/$$

amely egyenletben $k_{12} = p^2k_9$, $k_{14} = q^2k_9$, $\alpha = \frac{[P]}{[Me]}$ és $\beta = \frac{[S]}{[Me]}$.
A /-2, 3p, 3s, 4p, 4s, 5p, 5s, 6p, 7s, -7s és -7p/ reakciók kvázistacionárius kezeléséből

$$\alpha = \frac{k_4}{k_{6p}}[C_3H_8].$$

$$= \frac{k_{4s}[C_3H_8]\left\{k_5[C_3H_8] + k_{-2}[C_2H_4] + k_{-7}[C_3H_6]\right\}}{k_{7s}\left\{k_{5p}[C_3H_8] + \frac{k_{-2}}{1+k_{3s}/k_{3p}}[C_2H_4] + k_{-7p}[C_3H_6]\right\}}$$

amelyeket a /16/ egyenletbe helyettesitve látható, hogy a metánképződés sebessége az öninhibició megjelenésével erősen csökken. Az egyenletben $k_5 = k_{5s} + k_{5p}$; $k_{-7} = k_{-7s} + k_{-7p}$. A termékmegoszlás könnyen értelmezhető a /-2, 3p, 3s, 4p, 4s, 5p, 5s, 6p, 7s, -7s, -7p/ láncpropagálási lépésekkel is.

A metán és hidrogén képződési sebességei a /17/ és /18/ differenciálegyenletekkel adhatók meg.

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_4[Me][C_3H_8] \qquad /17/$$

A metánképződés sebessége a reakció kezdetén meredeken nő, majd a propán fogyásával illetve a rendszerben a szekunder folyamatok fellépte után lelassul /19.ábra/.

$$\frac{d[H_2]}{dt} = k_5[C_3H_8]\,\frac{k_{4s}[Me][C_3H_8]}{k_{5p}[C_3H_8] + k_{-7p}[C_3H_6] + \frac{k_{-2}}{1+k_{3s}/k_{3p}}[C_2H_4]} \qquad /18/$$

A hidrogénképződés sebessége a nevezőben szereplő telitetlenek mennyiségei növekedésének következtében maximumgörbe szerint változik /14.ábra/.

A /17/ és /18/ egyenleteket integrálva

$$\frac{[CH_4]}{[H_2]} = \frac{1 + k_{4p}/k_{4s}}{k_5[C_3H_8]} \left\{ k_{5p}[C_3H_8] + \frac{k_{-2}}{1+k_{3s}/k_{3p}}[C_2H_4] + k_{-7p}[C_3H_6] \right\} \quad /19/$$

amely kifejezés mutatja, hogy a reakció előrehaladásával $\frac{[CH_4]}{[H_2]}$ hányados értéke nő, valamint a kezdeti $[CH_4] / [H_2]$ arány független kiindulási propánnyomástól, amit a 22. és 26. ábrák is bizonyitanak.

Az etilén képződési sebessége a

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = \left\{ k_4 - \frac{k_{-2}\, k_{4s}[C_2H_4]}{k_{5p}[C_3H_8] + \frac{k_{-2}}{1+k_{3s}/k_{3p}}[C_2H_4] + k_{-7p}[C_3H_6]} \right\} [Me][C_3H_8]$$

/20/

kifejezéssel adható meg, amely szerint az etiléntermelés maximumgörbe szerint változik /14.ábra/.

$$\frac{[CH_4]}{[C_2H_4]} = \frac{k_4k_{5p}[C_3H_8] + \frac{k_{-2}k_4}{1+k_{3s}/k_{3p}}[C_2H_4] + k_4k_{-7p}[C_3H_6]}{k_4k_{5p}[C_3H_8] + k_{-2}k_{4s}\left\{ \frac{k_{4p}/k_{4s}+1}{1 + k_{3s}/k_{3p}} - 1 \right\}[C_2H_4] + k_4k_{-7p}[C_3H_6]}$$

/21/

A VIII. táblázat alapján a kezdeti metán és ~~etán~~ etilén képződéssebességek minimális eltéréssel azonosak; a /21/ egyenletből is látható, amig a telitetlen szénhidrogén kis koncentrációban van jelen a rendszerben

$$\frac{[CH_4]}{[C_2H_4]} \approx 1 \text{ , utána}$$

nagyobb lesz az egységnél /24.ábra/. Az etán és a propilén képződés-sebességei a /22/ és /23/ egyenletekkel adhatók meg.

$$\frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_{-2}[C_2H_4] \frac{k_{4s}[Me][C_3H_8]}{k_{5p}[C_3H_8] + \frac{k_{-2}}{1+k_{3s}/k_{3p}}[C_2H_4] + k_{-7p}[C_3H_6]} \qquad /22/$$

A reakció kezdetén az egyenletből láthatóan az etán képződés-sebessége zérus, majd az etilén mennyiségének növekedésével emelkedik /32.ábra/.

$$\frac{d[C_3H_6]}{dt} = \frac{\left\{k_5[C_3H_8] + k_{-2}[C_2H_4]\right\} k_{4s}[Me][C_3H_8]}{k_{5p}[C_3H_8] + \frac{k_{-2}}{1+k_{3s}/k_{3p}}[C_2H_4] + k_{-7p}[C_3H_6]} \qquad /23/$$

Integrálva a /23/ egyenletet, s képezve az $\frac{\text{etilén}}{\text{propilén}}$ hányadost a kapott /24/ kifejezésből

$$\frac{[C_2H_4]}{[C_3H_6]} = \frac{k_4k_{5p}[C_3H_8] + \frac{k_{-2}k_4}{1+k_{3s}/k_{3p}}[C_2H_4] + k_4k_{-7p}[C_3H_6]}{k_{4s}k_5[C_3H_8] + k_{-2}k_{4s}[C_2H_4]} - \frac{1}{1+\frac{k_5[C_3H_8]}{k_{-2}[C_2H_4]}} \qquad /24/$$

kvalitative annyit tudunk megállapitani, hogy a második tag elhanyagolásával $[C_2H_4] > [C_3H_6]$ a reakció bármely fázisában /25. ábra/.

Látható, hogy a rakció nagymértékü bonyolultsága miatt egyszerü kinetikai összefüggés nem található, s a bomlásra felirt sémát explicit formában nem lehet megoldani a teljes reakciósebességre még a kvázistacionárius hipotézis alkalmazásával sem. Nitrogénmonoxidot tartalmazó rendszerben a viszonyok még bonyolultabbá válnak.

A 37. és 38. ábrák alapján a hidrogén mennyisége az inhibitor koncentráció növelésével csökken, ezt az inhibeálatlan reakcióhoz képest feltehetőleg az 5/5p+5s/ reakció erős gátlása okozza. A hidrogén láncvivőkkel reagál az NO molekula

$$H + NO \longrightarrow HNO \qquad /5i/$$

képződése közben. A HNO intermedier létezését először HARTECK [46] mutatta ki 1933-ban. Fotolitikus reakcióban CLYNE és THRUSH [47] mérték meg a

$$H + NO + M \longrightarrow HNO + M$$

reakció sebességi állandóját 21 C^{o}-on; ez méréseik szerint $k = 1{,}48 \cdot 10^{10}$ $mól^{-2}sec^{-1}$. /M = H_2/. A képződött HNO többféle módon elreagálhat.

$$H + HNO \longrightarrow H_2 + NO$$

BULEWICZ és SUGDEN [48] mérései szerint a reakció sebességiállandója 1600-2000 K^{o}-on: $k = /6{,}0 \pm 3{,}0/.10^{9}$ $mól^{-1}sec^{-1}$. Tömegspektrométeres vizsgálatoknál észlelte KOHOUT és LAMPE [49] nagy H atom koncentrációnál a

$$HNO + H \longrightarrow HNOH$$

$$HNOH + H \longrightarrow NH_2OH \text{ , illetve a}$$

$$2HNO \longrightarrow N_2O + H_2O$$

reakciók termékeinek jelentkezését. Megállapitásaik szerint az utóbbi reakciónál az S/V-nek 50-ig történő változtatása nincs hatással a folyamat sebességére.

Ha a H atom elreagál az NO-val, akkor nyilvánvalóan a -2 és az ezt követő 3/3p+3s/ reakciók eredményeként keletkező etánmennyisége is csökkenést kell, hogy mutasson az NO koncentráció növekedésével, ami valóban megfigyelhető a 39. ábrán.

BRYCE és INGOLD [50] $Hg/CH_3/_2$-t pirolizáltak NO jelenlétében, s kimutatták, hogy a metilgyökért versengő

$$CH_3 + NO + /M/ \longrightarrow CH_3NO + /M/ \qquad /a/$$

$$CH_3 + RH \longrightarrow CH_4 + R \qquad /b/$$

reakciók sebességi állandóinak viszonya $\frac{k_a}{k_b} = 1,0.10^{12}$ és $6,0.10^{11}$ 900 illetve 480 C^o-on. Ennek alapján az inhibeált reakciónál nem zárható ki a 4/4p+4s/ reakcióval versengő /4i/ lépés sem.

$$CH_3 + NO \longrightarrow CH_3NO \qquad /4i/$$

NO hatására a metán képződési sebessége a maximális inhibició tartományáig csökkenést mutat /50.ábra/. A keletkezett CH_3NO 350 C^o felett könnyen dimerizálódhat, a keletkezett dimer termék szilárd halmazállapotú [51]. CHRISTIE [25] mérései szerint a /4i/ reakció sebességi állandója szobahőmérsékleten $k = 7.10^{11} mól^{-1} mlsec^{-1}$, a dimerizációs

$$2CH_3NO \longrightarrow /CH_3NO/_2$$

folyamaté pedig $k = 1{,}2.10^{4}$ mól^{-1}mlsec^{-1}. Szerinte a nitrozometán elreagálhat a nitrogénmonoxiddal is.

$$CH_3NO + 2NO \longrightarrow CH_3/NO/_3.$$

amely folyamat fotokémiai reakcióban mért sebességi állandója $k = 1{,}3.10^{5}$ mól^{-2}ml^{2}sec^{-1}. Magasabb hőmérsékleten a nitrozometán oximmá rendeződése és bomlása is lejátszódhat [52] .

$$CH_3NO \longrightarrow CH_2{=}NOH \longrightarrow HCN + H_2O$$

A propánbomlásnál 5 % konverzio felett, NO tartalmú rendszerben is jelentkezik az etánképződéshez vezető -2 reakció. Etilgyököt tartalmazó rendszerben viszont a PRATT és PURNELL [26] által felvett

$$C_2H_5 + NO \longrightarrow C_2H_5NO \longrightarrow CH_3CHNOH$$
$$CH_3CHNOH + NO \longrightarrow CH_3CHN + HNO_2$$
$$CH_3CHN \longrightarrow CH_3 + HCN$$
$$HNO_2 \longrightarrow OH + NO$$

láncelágazáshoz vezető reakciók is lejátszódnak. A fenti folyamatokkal konkurráló

$$CH_3CHNOH + NO \longrightarrow C_2H_4 + 2NO + H$$
$$2CH_3CHN \longrightarrow 2C_2H_4 + N_2$$
$$OH + C_3H_6 \longrightarrow H_2O + C_3H_7$$
$$CH_3CHN + NO \longrightarrow C_2H_4 + N_2O$$

más termékekhez vezető folyamatok is felvehetők azon a viszonylag

magas reakcióhőmérsékleten, ahol vizsgálatainkat végeztük.

A C_1-es termék eltolódása a C_2-hez képest / 45, 46. ábrák / arra enged következtetni, hogy a 4/4p+4s/ reakcióhoz viszonyitva a 6p gátolva van, azaz a normál propilgyök bimolekulás reakcióban elreagál a nitrogénmonoxiddal.

$$CH_3CH_2CH_2 + NO \longrightarrow CH_3CH_2CH_2NO \qquad /6pi/$$

A 6pi reakció fellépését bizonyitja az is, hogy NO hatására az etilén képződési sebessége erősen lecsökken /51.ábra/. Alacsony konverziónál az etilén-propilén görbék nem válnak szét az NO mennyiségének növelésével /43.ábra/, tehát az etilént és a propilént eredményező folyamatok hasonló mértékben inhibeálódnak. A jelenséget a 7si reakcióval értelmezhetjük. Ez megfigyelhető az 51. és 52. ábrákon is.

$$CH_3CHCH_3 + NO \longrightarrow CH_3CHNOCH_3 \qquad /7si/$$

RNO vegyületek helyzetü hidrogénnel R'=NOH oximmá izomerizálódnak. Ennek a reakciónak kis gyökre nagy az aktiválási energiája, igy csak magasabb hőmérsékleten jelentős. A P illetve S gyökből NO hatására képződő nitrozóvegyületek oximmá rendeződhetnek és a kisérleteinknél alkalmazott hőmérsékleten igen jelentős sebességgel el is bomlanak.

CHILTON és GOWENLOCK [53] áramlásos rendszerben NO és N_2 vivőgáz jelenlétében 230-280 C°-on $/2\text{-}C_3H_7/_2Hg$-t pirolizáltak. Fő termékként $/CH_3/_2CHNO$-t és $/CH_3/_2$=CNOH-t találtak, melyek közül az oxim az előbbi izomerizációjával keletkezik. Az izomerizációra becsült aktiválási energia 30-40 kcalmól^{-1}.

Az inhibeált reakció nyomásfüggése /34.ábra/, a propánbomlás se-

bességének megnövekedése magasabb NO koncentrációnál /47, 48.ábra/, valamint a termékképződésben is jelentkező katalitikus hatás /38, 40, 41, 50, 51, 52. ábrák/ értelmezésére felvettük a

$$C_3H_8 + NO \longrightarrow 1\text{-}C_3H_7 + HNO \qquad /1pi/$$
$$C_3H_8 + NO \longrightarrow 2\text{-}C_3H_7 + HNO \qquad /1si/$$

folyamatokat is, melyek növelik a rendszerben a propilgyökök koncentrációit, s igy elősegitik a 6p, 7s illetve a 4/4s+4p/ folyamatokat.

Arra, hogy az

$$RNO + 2NO \longrightarrow R + N_2 + NO_3$$
$$HNO + 2NO \longrightarrow HNO_3 + N_2$$
$$HNO + 2NO \longrightarrow H + N_2 + NO_3 \xrightarrow{+NO} 2NO_2$$
$$RNO + NO \longrightarrow RO + N_2O$$
$$2RNO \longrightarrow /RNO/_2$$

reakciók lejátszódnak-e a rendszerünkben vagy sem, megbizható kisérleti bizonyitékaink nincsennek.

A fenti reakciók azonban lehetnek túl egyszerüek is, mivel NO-- szénhidrogén rendszerben számos más reakció is felvehető. Szobahőmérsékleten az RNO adduktum stabilis, közepes /200-300C°/ hőmérsékleten már ezek a vegyületek gyorsan bomlanak, s a bomlásból eredő gyökök új láncelágazási lehetőségeket nyithatnak meg. Kisérleti eredményeink alapján nem dönthető el, hogy a nitrozó termékek képződése, azok oximmá alakulása és elbomlása milyen mértékben megy végbe az adott kisérleti feltételek mellett, mivel analitikai módszerünk nem tette lehetővé ezen átalakulások végtermékeinek meghatározását. A különböző befolyásolási görbék lefutása alapján mégis arra a követ-

keztetésre kell jutnunk, hogy ezen folyamatok szerepe igen jelentős és a termékösszetétel mélyreható megváltozása /a főtermékek vonatkozásában is/ a felvett köztitermékeken keresztül értelmezhető.

A propán NO jelenlétében történt bomlására végzett munkánk még nem tekinthető teljesnek. Eddigi eredményeink alapján további vizsgálatok végzése látszik szükségesnek, elsősorban a nitrogéntartalmú termékek meghatározására.

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

Megvizsgáltuk a propán termikus bomlását NO jelenlétében és távollétében. Nyomásméréses módszerrel, valamint 0-10 % konverzió tartományban végzett részletes gázkromatográfiás termékanalizissel követtük a reakciót. Meghatároztuk a reakció bruttó rendjét és aktiválási energiáját, valamint a termékképződés részrendjeit és aktiválási energiáit. Megvizsgáltuk az etilén, mint a reakció egyik főterméke hatását, s kimutattuk, hogy az etán szekunder reakcióban keletkezik. A propán termikus bomlása homogén láncreakció, melynek elemi lépései a RICE-HERZFELD mechanizmus alapján felirhatók, azonban a teljes bomlásra nem adható explicit formában kifejezett egyenlet.

Kimutattuk, hogy a reakció rendje nitrogénmonoxid jelenlétében 3/2-nek adódik. Megállapitottuk, hogy az NO befolyásoló hatása jelentős mértékben függ a hőmérséklettől és a propán kiindulási nyomástól. Kromatográfiás méréseink során kimutattuk, hogy a nitrogénmonoxid a propán bomlási sebességét kisebb mértékben csökkenti mint ahogy az a nyomásméréses adatokból várható, az inhibeáló hatás inkább a rendszerben előforduló gyökök és a nitrogénmonoxid közötti reakciók eredménye, a propánbomlás sebességét az NO a maximális inhibició tartományán túl jelentős mértékben katalizálja.

V. IRODALOMJEGYZÉK

1. L.F.Marek, W.B.McCluer: Ind.Eng.Chem. 23,878 /1933/.
2. R.E.Paul, L.F.Marek: Ind.Eng.Chem. 26,454 /1934/.
3. E.E.Frey,H.J.Hepp: Ind.Eng.Chem. 25,441 /1933/.
4. K.J.Laidler, N.H.Sagert, B.W.Wojciechowski: Proc.Roy.Soc. A 27o,242 /1962/.
5. V.V.Vojevodszkij: Trans.Farad.Soc. 55,65 /1959/.
6. R.Martin, M.Niclause: J.Chim.Phys. 61,8o2 /1964/.
7. R.Martin, M.Dzierzynski, M.Niclause: J.Chim.Phys. 61,79o /1964/.
8. R.Martin, M.Dzierzynski, M.Niclause: J.Chim.Phys. 61,286 /1964/.
9. D.A.Leathard, J.H.Purnell: Proc.Roy.Soc. A 3o6,553 /1968/.
1o. D.A.Leathard, J.H.Purnell: Proc.Roy.Soc. A 3o5,517 /1968/.
11. A.D.Sztyepuhovics, R.V.Koszürjeva, V.J.Petroszjan: Zsurn.Fiz.Him. XXXV,6oo /1961/.
12. L.A.K.Staveley: Proc.Roy.Soc. A 162,558 /1937/.
13. J.E.Hobbs, C.N.Hinshelwood: Proc.Roy.Soc. A 167,447 /1938/.
14. J.E.Hobbs, C.N.Hinshelwood: Proc.Roy.Soc. A 167,439 /1938/.
15. F.J.Stubbs, C.N.Hinshelwood: Proc.Roy.Soc. A 2oo,458 /195o/.
16. K.U.Ingold, F.J.Stubbs, C.N.Hinshelwood: Proc.Roy.Soc. A 2o3,486 /195o/.
17. F.J.Stubbs, K.U.Ingold, B.C.Spall, C.J.Danby, C.N.Hinshelwood: Proc.Roy.Soc. A 214,2o /1952/.
18. V.A.Poltorak, V.V.Vojevodszkij: Dokl.A.N.SzSzSzR 91,584/1953/.
19. K.J.Laidler, N.H.Sagert, B.W.Wojciechowski: Proc.Roy.Soc. A 27o,254 /1962/.
2o. M.H.Back, K.J.Laidler: Canad.J.Chem. 44,215 /1966/.
21. B.W.Wojciechowski, K.J.Laidler: Trans.Farad.Soc. 59,369 /1963/.
22. D.R.Blackmore, C.N.Hinshelwood: Proc.Roy.Soc. A 268,21 /1962/.

23. R.G.W.Norrish, G.L.Pratt: Nature, London 197,143 /1963/.

24. G.L.Pratt, J.H.Purnell: Trans.Farad.Soc. 60,371 /1964/.

25. M.J.Christie: Proc.Roy.Soc. A 249,258 /1958/.

26. G.L.Pratt, J.H.Purnell: Trans.Farad.Soc. 58,692 /1962/.

27. R.N.Pease, E.S.Durgan: J.Amer.Chem.Soc. 52,1262 /1930/.

28. L.W.Winkler: Ber.Dtsch.Chem.Ges. 34,1408 /1901/.

29. B.G.Gowenlock: Progress in reaction kinetics /G.Porter/ Vol.3. /1965/.

30. J.H.Purnell, C.P.Quinn: J.Chem.Soc. 4049, 1964.

31. P.S.Nangia, S.W.Benson: J.Amer.Chem.Soc. 86,2773 /1964/.

32. S.W.Benson: J.Chem.Educ. 42,502 /1965/.

33. N.J.Medvegyeva, M.B.Nyejman, E.Sz.Torszüjeva: Zsurn.Fiz.Him. 34,2780 /1960/.

34. M.B.Nyejman, N.J.Medvegyeva, E.Sz.Torszüjeva: Dokl.A.N.Sz.Sz.Sz.R. 115,347 /1957/.

35. A.J.Dincesz, A.V.Froszt: Dokl. A.N.SzSzSzR 3,510 /1934/.

36. A.D.Sztyepuhovics: Zsurn.Fiz.Him. 24,513 /1950/.

37. A.D.Sztyepuhovics: Dokl.A.N.SzSzSzR 90,213 /1953/.

38. S.W.Benson : The Foundation of Chem.Kin. McGraw Hill /1960/.

39. W.M.Jackson,J.R.McNesby: J.Amer.Chem.Soc. 83,4891 /1961/.

40. F.P.Lossing, J.B.DeSousa: J.Amer.Chem.Soc. 81,281 /1959/.

41. M.C.Lin, K.J.Laidler: Canad.J.Chem. 44,2927 /1966/.

42. W.M.Jackson, J.R.McNesby, B.Deb Darwent: J.Chem.Phys. 37,1610 /1962/.

43. S.W.Benson: Thermochemical Kinetics /John Wiley and Sons, Inc., New York,1968/.

44. K.R.Jennings,R.J.Cvetanovic: J.Chem.Phys. 35,1233/1961/.

45. C.A.Heller: J.Chem.Phys. 28,1255 /1958/.

46. P.Harteck: Ber. 66,423 /1933/.

47. M.A.A.Clyne, B.A.Thrush: Discuss.Farad.Soc. 33,139 /1962/.

48. W.A.Noyes, G.S.Hammond, J.N.Pitts/Editors/: Advances in Photochemistry Vol.5.,Interscience Publishers /1968/.

49. F.C.Kohout, F.W.Lampe: J.Ann.Chem.Soc. 87,5795 /1965/.

50. W.A.Bryce, K.U.Ingold: J.Chem.Phys. 23,1968 /1955/.

51. B.G.Gowenlock, J.Trotman: J.Chem.Soc. 1955, 4190.

52. K.J.Laidler: Symposium on Gas Kinetics, Szeged,Hungary /1969/.

53. H.T.J.Chilton, B.G.Gowenlock: Trans.Farad.Soc. 49,1451 /1953/. J.Chem.Soc. 1953, 3232.

54. L.F.Loucks, K.J.Laidler: Canad.J.Chem. 45,2795 /1967/.

55. J.A.Kerr, A.C.Lloyd: Quart.Rev. XXII.566 /1968/.

56. K.Yang: J.Amer.Chem.Soc. 84,3795 /1962/.

57. J.A.Kerr, A.F.Trotman-Dickenson: Trans.Farad.Soc. 55,921 /1959/.

Ezúton mondok köszönetet

Dr. M Á R T A F E R E N C t a n s z é k v e z e t ő e g y e t e m i t a n á r n a k, az MTA levelező tagjának munkám irányitásáért, a kisérletek és értékelésük során adott segitségéért.

Továbbá köszönetet mondok ALBERT VERA vegyésztechnikusnak a mérések kivitelezése, a számitások és az ábrák elkészitésében végzett munkájáért.