

A PROPILÉN HATÁSA A PROPILALDEHID TERMÍKUS
BOMLÁSÁRA

Doktori értekezés

Irta
és a József Attila Tudományegyetem Természet-
tudományi Karához

benyújtja

Á c s G á b o r

Készült
a József Attila Tudományegyetem Szervetlen és
Analitikai Kémiai Intézetében

Szeged, 1965.

Diss. B 2.



Tartalomjegyzék

I.	Általános megjegyzések	1 oldal
II.	A propilaldehid termikus bomlására és a bomlás inhibíciójára vonatkozó irodalmi adatok	8 "
III.	Kísérleti metodika	11 "
	a felhasznált anyagok előállítása és tisztítása	
IV.	Kísérleti eredmények	16 "
	1. A propilaldehid termikus bomlása	16 "
	a) Külső paraméterek megválasztása	16 "
	b) A kezdeti nyomás változásának hatása a propilaldehid bomlására	17 "
	c) A hőmérséklet változásának hatása a propil- aldehid bomlására	22 "
	d) Gázkromatográfiás mérések	26 "
	2. Az etilén hatása a propilaldehid bomlására. .	34 "
	3. A propilén hatása a propilaldehid bomlására .	36 "
	a) A propilén bomlása	36 "
	b) A propilén hatásának függése a propil- aldehid kezdeti koncentrációjától.	38 "
	c) Az inhibíció hőmérséklet-függése	42 "
	d) A reakció rendje	44 "
	e) A reakció bruttó aktiválási energiája. . .	44a "
	f) Az inhibált reakciók termékének analízise	45 "
	g) A propilén fogyasztása	49 "
V.	A kísérleti eredmények értékelése.	51 "
	1. A nembefolyásolt reakció	51 "
	2. Az etilén hatásának értelmezése	57 "
	3. A propilén hatásának értelmezése.	61 "
	Összefoglalás	69 "
	Irodalom	71 "

I. ÁLTALÁNOS MEGJEGYZÉSEK

Szerves anyagok pirolizisének befolyásolása - inhibíciója és katalizise - különböző adalékanyagok segítségével a reakciókinetika egyik legérdekesebb és ezért igen sokat vizsgált területe. Az irodalomban megjelent és a kutatásokról beszámoló terjedelmes munkák ellenére ma még több nyitott kérdése van.

Az első rendszeres vizsgálatokat HINSHELWOOD és munkatársai végezték. Szénhidrogének, éterek, aldehidek és ketonok termikus bomlásának tanulmányozása alapján arra a következtetésre jutottak, hogy egy szerves anyag hőbomlás során végtermékké történő átalakulása molekuláris folyamat, vagyis a bomló anyag aktivált molekulájából közvetlenül a végtermék stabilis molekulái keletkeznek bizonyos kötések felszakadása és újabb kötések kialakulása révén. Ezen elmélet kialakulásának az volt a kísérleti alapja, hogy a vizsgált folyamatokat kinetikusan elsőrendűnek találták, és így feltételezték azok egyszerű molekuláris voltát is.

Később RICE és munkatársai [1] a módosított Paneth-technikával igen sok szerves vegyület bomlásában észlelték gyökök jelenlétét. Szerintük a bomlási reakciókban fontos szerepet játszanak a szabad gyökök; és átfogó mechanizmust dolgoztak ki e szemlélet alapján. A RICE-HERZFELD féle mechanizmus [2] új alapokat adott a pirolitikus folyamatok kinetikájának tanulmányozásához. Egyre több anyag bomlásáról derült ki, hogy ismétlődő elemi lépésekben gyökök részvételével zajlik le.

A HINSHELWOOD-iskola nitrogén-monoxidot használt a reakcióláncok kimutatására. Ha nitrogén-monoxidot adunk növekvő mennyiségben éterekhez és aldehidekhez a reakció sebessége egyre csökken /részben inhibált reakció/ majd a sebesség éles vagy lapos minimumot ér el /maximálisan inhibált reakció/, tovább növelve az NO parciális nyomását a bomlás sebessége nő /indukált reakció/. A nitrogén-monoxid hatásához hasonló jelenséget tapasztalt RICE és POLLY propilén [37] és általában telítetlen szerves vegyületek esetében számos kutató.

Az inhibitorok felismerésével az a kép alakult ki, hogy a bomlási folyamatok valamennyien hosszabb vagy rövidebb láncokon keresztül futnak le, és az inhibitor ezeket a láncokat töri le olyan módon, hogy a láncfolytatáshoz szükséges gyökökkel egyesül. Bár ez a magyarázat helytállónak látszik, mégis az inhibitor hatásának értelmezésével kapcsolatban több vitás kérdés merült fel. Így pl. egy inhibitor nem csökkenti zérusra a bomlás sebességét bármilyen nagy koncentrációban sem. A maximálisan gátolt reakció ha lassan is, de lefolyik. Ha az inhibitor a gyököket hatástalanítja a maradék reakciót molekuláris átalakulásnak is fel lehet fogni. Ezt az álláspontot HINSHELWOOD és munkatársai képviselik. Nézetüket azon kísérleti tényekre alapozzák, melyek szerint az inhibíviós reakciók egyes esetekben a

maximális inhibíció előérésekor, a befolyásoló anyag koncentrációjától független lesz a reakció sebessége, konstans határértéket kapnak. Továbbá különböző inhibitorok ugyan olyan határértékre csökkentik a bomlás sebességét. E megfigyelések kétségtelen kísérleti tények. Azonban van néhány adat, melyek cáfolják, hogy a teljesen inhibált reakció tisztán molekuláris lenne. Ezek a következők:

1) VOEVODSKY és POLTORAK [4] valamint RICE [5] kísérletei szerint deuterált és nem deuterált vegyületek keverékét pirolizálva NO nélkül és annyi NO jelenlétében, amely elegendő a maximális inhibícióhoz, az izotópkicserélődés mindkét esetben azonos arányban és a bomlás sebességéhez viszonyítva azonos sebességgel zajlik le.

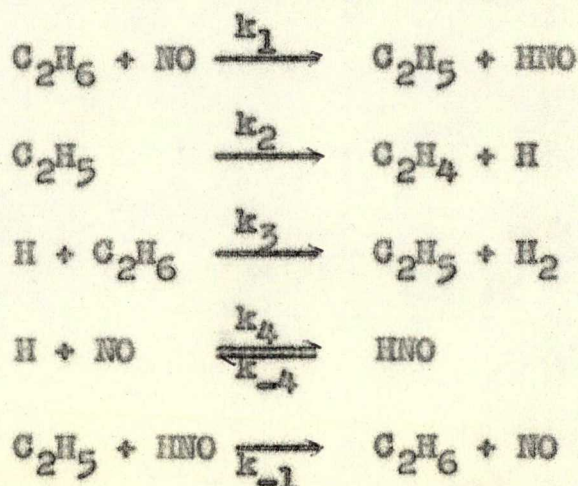
2) A maximálisan inhibált reakciók gyakran jól definiált indukciós periódussal bírnak - a nyomás - idő görbék S alakúak.

3) A maximálisan inhibált reakciók sebessége néha csökken a felület/térfogat viszony növekedésével [6].

Teljesen lehetetlen lenne e tényeket azzal a feltevessel értelmezni, hogy a maradék reakció egyszerű molekuláris folyamat. Az említett három jelenség láncreakciókra jellemző.

E kérdést próbálta megoldani WOJCIECHOWSKI és LAIDLER amikor felvetették annak a lehetőségét, - amit már korábban RICE és POLLY javasolt [3] - hogy az inhibitor nemcsak a

gyököket fogja el, hanem a láncokat is iniciálhatja [7]. Pl. etánból és nitrogén-monoxidból álló rendszer esetén, amikor az NO koncentrációja elegendő a maximális inhibícióhoz, a következő mechanizmust javasolják:



Ez elemi lépéseket figyelembevéve, a maradék reakció sebessége felírható, mint

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = \left(\frac{k_1 k_2 k_3 k_{-4}}{k_{-1} k_4} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]$$

Az inhibitor az 1, -1, 4 és -4 lépésekben vesz részt és az ezeknek megfelelő sebességi állandók hányadosa

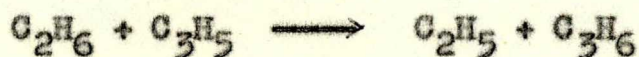
$$\frac{k_1 k_{-4}}{k_{-1} k_4} = K$$

az $\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$ folyamat egyensúlyi állandója. Mivel e reakcióban a nitrogén-monoxid nem vesz részt, végső soron a maximálisan inhibált bomlás sebessége minden inhibitor esetében azonos lesz.

A fenti mechanizmushoz hasonlóan írták le a szerzők

a propán [8], a bután [9], a dimetiléter [10], a dietiléter [11], az acetaldehid [12] és a propilaldehid [13] bomlását is. Minden esetben alkalmazhatónak, a kísérleti eredményekkel összeegyeztethetőnek bizonyult a mechanizmus.

LAIDLER és munkatársai szerint a propilén, mint inhibitor a nitrogén-monoxidhoz hasonlóan iniciálhatja és letörheti a láncokat. A start lépésben a propilén bomlásából származó allyl gyök vesz részt



a letörésben pedig a HNO-nak megfelelően maga a propilén



A propilén esetében az indukciós periódus magyarázható azzal, hogy egy bizonyos idő szükséges a bomlásból származó allyl-gyök olyan mérvű felhalmozódásához, amely már elegendő stacionárius folyamat fenntartásához.

BRYCE és RUZICKA [14] alapos kísérleti munkái azt bizonyítják, hogy a propilénnel maximálisan inhibált termikus bomlások lánc-folyamatok. A szerzők a diallyl bomlásából származó allyl-gyökök és néhány szénhidrogén /etilén, propilén, 1-butén és n-bután/ közötti reakciót tanulmányozták 500 C° körüli hőmérsékleten és teljes termékanalizist végeztek. Eredményeik kétséget kizáróan emellett szólnak, hogy

az allyl-gyök könnyen képződik, mert viszonylag stabilis,

kellő aktivitással bír ahhoz, hogy lánc-reakciót tartson fenn,

fő reakciója a hidrogén elvonás, de addicionálódni is képes.

E tények erősen cáfolják azt a felfogást, mely szerint az ún. maradék reakció tisztán molekuláris folyamat.

PURNELL és QUINN [15] tanulmányozva a n-bután termikus bomlását propilén jelenlétében, kísérleti eredményeiket szintén összeegyeztethetetlennek tartják a maximálisan inhibiált reakció molekuláris jellegével.

Az irodalomban találkozunk olyan törekvésekkel, amelyek a termikus bomlások inhibícióját, az inhibíció mechanizmusát egységes alapon általánosító elvvel próbálják magyarázni. A sikeresebbek jól vissza tudják adni a kísérleti eredményeket; a minimummal bíró inhibíciós görbét, a maximálisan inhibiált reakcióban tapasztalható kis és az indukált reakcióban megfigyelt nagy inhibitor-fogyást. Ezek közül említésre méltó NORRISH és PRATT [16] valamint EYRING [17] munkái. Lényegében az előzőekben már vázlatosan ismertett LAIDLER és munkatársai elmélete is nagyon sok modellre alkalmazható.

Intézetünkben MÁRTA FERENC vizsgálta a propilaldehid termikus bomlását és a nitrogén-monoxidnak a bomlásra kifejtett inhibíciós és katalitikus hatását [18]. SZABÓ és MÁRTA [19] a gyökstabilizáció elvével kitűnően tudta magyarázni a két ellentétes hatást, valamint a maradék reakció természetét.

Jelen esetben a gyökstabilizációs elv lényege az, hogy a láncvivő szabad gyök többé-kevésbé stabilis komplexet képez a nitrogén-monoxiddal. A stabilizált és a nem stabilizált gyök reagálhat a bomló anyaggal és egymással, azaz nitrogén-monoxid jelenlétében új lánc és letörési lépés jelentkezik, melyek sebessége lényegesen különbözhet a nem stabilizált gyök hasonló reakciójának sebességétől. Így egy anyag két ellentétes hatást mutathat attól függően, hogy a stabilizált vagy nem stabilizált gyök reakciólépései vannak-e tulajdonképpen.

Jelen munka egy részét képezi annak a törekvésnek, mely a gyökstabilizáció elvét más szubsztrátumokra és más inhibitorokra is igyekszik általánosítani. Jelen esetben a más inhibitor a szempont. A propilén gátló hatását már többben vizsgálták - bár a nitrogén-monoxidhoz viszonyítva kevés alkalommal - hatásmechanizmusának tisztázása azonban még több probléma tanulmányozását igényli.

Az említett okok vezettek bennünket, amikor a propilénnek a propilaldehid termikus bomlására kifejtett inhibícióját tanulmányozni kezdtük.

II.

A PROPILALDEHID TERMIKUS BOMLÁSÁRA ÉS A BOMLÁS INHIBICIÓJÁRA VONATKOZÓ IRODALMI ADATOK

HINSHELWOOD és THOMPSON [20] 450-600 C° hőmérséklet tartományban tanulmányozta a propilaldehid termikus bomlását és közlésük szerint a reakció teljesen homogén, közelítőleg elsőrendű és monomolekulás. WINKLER, FLETCHER és HINSHELWOOD [21] szintén elsőrendűnek találta a reakciót. Analizálták a bomlástermékeket és kimutatták, hogy a főtermék szén-monoxid és etán, de jelentősebb mennyiségben etilén, hidrogén és metán is képződik.

SWORSKI és BURTON [22] 850-950 C° tartományban vizsgálta a propilaldehid pirolizisét és mérték a metil/etil gyökök arányát. Megállapították, hogy ez az arány nő a hőmérséklettel, de a fő láncvivő az etil gyök.

Majd BOYER és NICLAUSE [23] tanulmányozta ezt a bomlást viszonylag alacsony hőmérsékleten /427-486 C°/. Az aldehidre vonatkozó részrendet tisztán 3/2-nek találták.

MÁRTA [18] vizsgálatai szerint szintén 3/2 a bomlás rendje 515-565 C° hőmérséklet és 100-250 torr nyomás tartományban. A pirolizist tipikus Rice-Herzfeld mechanizmussal írta le.

Az utóbbi időben HO [24] hasonlította össze az acetaldehid, a propilaldehid, a n-butiraldehid és az izo-butiraldehid termikus bomlását. Eredményei azt mutatják, hogy a

propilaldehid bomlásának rendje kisebb, mint 1,5.

1965-ben jelent meg LAIDLER és EUSUF [13] közleménye, akik ugyancsak vizsgálat alá vették a propilaldehid termikus bomlását. Fő céljuk volt a reakció rendjének megállapítása, az etil gyök stabilitásának eldöntése és az idegen gáz hatásának tanulmányozása 520-560 °C hőmérséklet és 20-360 torr nyomás tartományban. A brutto rendet 1,25-1,30-nak találták. Az etil gyök viszont rendelkezik bizonyos μ -karakterrel, amit a jelentős mennyiségű etilén képződése is igazol. Az idegen gázoknak nincs befolyásoló hatásuk. BOYER és NICLAUSE, valamint MÁRTA által megadott mechanizmust kiegészítik egy lépéssel - az etil gyök bomlásával - és így a brutto sebességet megadó kifejezés két tagból áll:

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]}{dt} = k'[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]^{3/2} + k''[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]^{1/2}$$

Az említett szerzők közül többen vizsgálták a különböző inhibitorok hatását is a propilaldehid termikus bomlására. Az inhibíció magyarázatára - a tudományág történelmi fejlődésének megfelelően - jellemző, hogy míg kezdetben molekuláris reakciónak vélték a kölcsönhatást /HINSHELWOOD 1936/, majd csak a maradék reakciót, addig ma egyre inkább a tapasztalattal jobban összeegyeztethető gyökmechanizmust fogadják el.

A propilaldehid inhibíciójával foglalkozó munkák közül kettő tanulmányozta a nitrogén-monoxiden kívül más

inhibitor hatását is. SMITH és HINSHELWOOD [25] azt figyelte meg, hogy az NO és a propilén azonos határértékre csökkenti a bomlás sebességét. A két inhibíciós görbe fedésbe hozható, csak a propilénből százszor annyi szükséges ugyan olyan hatás kifejtéséhez. Szerintük a maradék reakció molekuláris átalakulás, mert mindkét inhibitor a bomlásnak ugyan olyan hányadára volt hatástelen.

HO [24] a nitrogén-monoxidon és propilénen kívül még az izo-butén hatását is tanulmányozta és a maximálisan inhibált reakciók sebességét - szemben az előző szerzőkkel - nem találta egymással azonosnak. Felfogása szerint a maradék reakció nagyobb valószínűséggel lánc reakció, mint molekuláris folyamat.

III.

KISÉRLETI METODIKA

A propilaldehid termikus bomlásának mérésére használt berendezés vázlatos rajzát az 1. ábra tünteti fel. A készülék azon részeit, melyek a vizsgált anyaggal érintkeztek Bodenstein-szelepek zárták le.

A készüléket az 1 helyen szivattyúhoz csatlakoztattuk. A szennyezések kifagyasztása érdekében a 2 "fallét" cseppfolyós levegővel hűtöttük. Az aldehidet a 3, a propilént a 4 tárolókban helyeztük el. Reakció előtt az anyagot ill. az anyagokat a 6 keverő edénybe mértük be ill. hagytuk keveredni, melyek nyomását a 7 null-eszközként használt kvarc manométeren keresztül a 8 higanyos manométeren olvastuk le. A keverő-edény használata feltétlenül előnyösnek bizonyult a következők miatt:

1) lehetővé vált a propilaldehid szobahőmérsékleten mért tenziójánál nagyobb össznyomású keverékkel reakciót kezdeni;

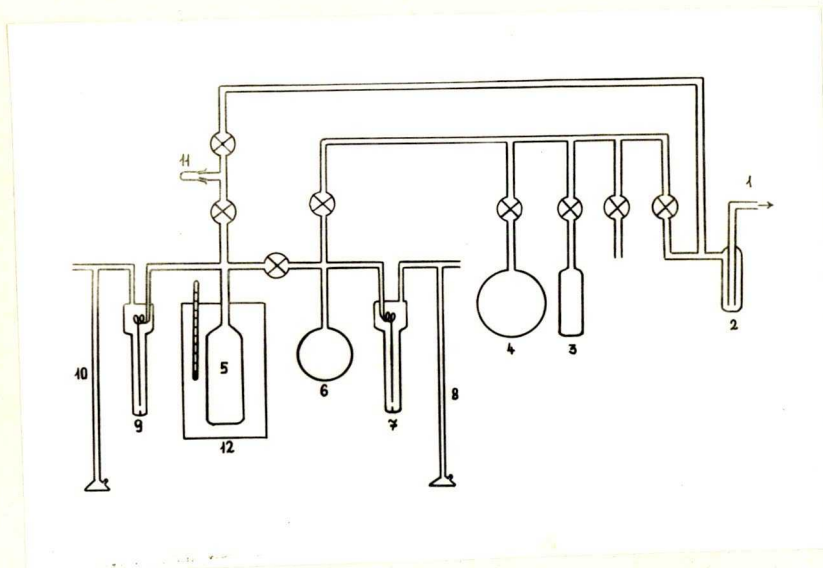
2) néhány másodperc alatt lehetett az anyagot az 5 reakcióedénybe expandáltatni, ami lényeges szempont, mivel a bomlás maximális sebességgel indul;

3) a reakció kezdeti nyomását a keverőlombikban meredt anyag nyomásából is ellenőrizhettük.

Használatához azonban kalibrációt kellett végeznünk, hogy mekkora nyomást szükséges a keverő edényben előállítani, hogy expandáláskor a reakcióedényben a kívánt nyomás legyen.

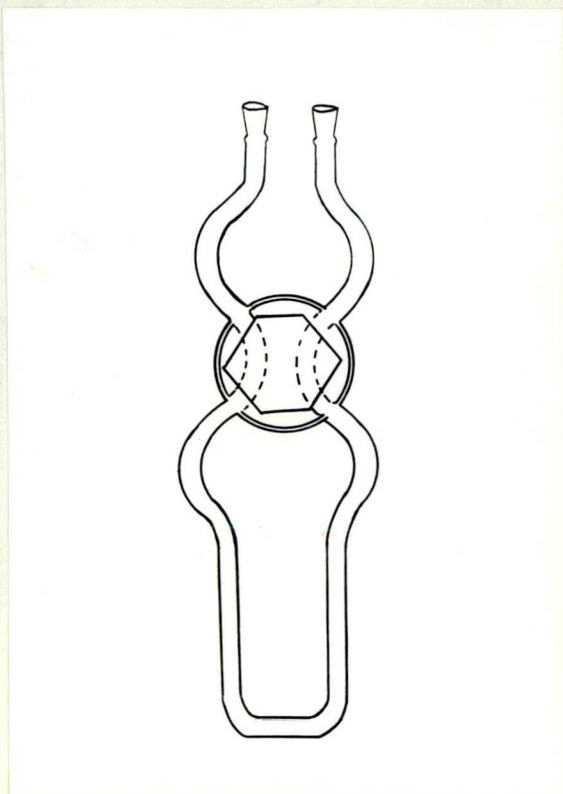
A reakció alatt bekövetkező nyomásváltozást a 9 kvare manométeren keresztül a 10 higanyos manométeren követtük. A 12 kályha hőmérsékletét $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on belül állandónak tartottuk, melyet higanyos hőmérővel ellenőriztünk.

Gázkromatográfiás analízis céljából a 11 helyen vettünk mintát. A mintavevő /2. ábra/ lényegében egy két-furatu és négyszáru üvegcsap, melynek két szomszédos szára rövidre lett zárva. Térfogata $12,3\text{ ml}$ volt.



1. ábra

A készülék vázlatos rajza.



2. ábra

Mintavevő

Gázkromatográf. Az analízisek elvégzéséhez házi összeállítású gázkromatográfot használtunk.

A készülék főbb részei:

légtermosztát: ebben helyeztük el a kolonnákat, valamint a hővezetőképességi detektort. A termosztát hőmérséklet-ingadozása $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ volt.

katharométer és hidegység /bridge unit/: mindkettő PYE gyártmányu volt.

potenciométer rekorder: angol gyártmányu /Associated Electrical Industries Ltd. 10 S típus/,

pontossága: $\pm 0,5\%$ teljes skála kitérés, alapérzékenység: 1 mV. Építettünk hozzá egy érzékenység-leosztót, hogy a méréstartományt a nagyobb mV-ok felé növeljük. Így a teljes kitérés állítható volt 1,2,4,8,16,32 stb. mV-ra

A vivógáz acél palackból vett hidrogén volt, az áramlási sebességet szappanbuborékos bürettával mértük.

A kolonnák 4 mm belső átmérőjű részből készültek, amelyek hosszát méterenként tudtuk változtatni. A propilaldehid analízisére Chromosorb R hordozóra felvitt 20 % β,β' -oxidipropionitril, míg a termékek analízisére 3 óra hosszát vákuumban 150 C°-on aktivált 0,15-0,30 mm méretű szilikagél töltet szolgált.

A kísérletekhez használt anyagok előállítása és tisztítása:

Propilaldehid. n-Propilalkoholból állítottuk elő krómsevas oxidációval. Az oxidáció lefutása előtt a 70-75 C° között desztilláló párlatot szedtük, majd vízmentes nátrium-szulfáton szárítottuk. Az így kapott nyerste termék acetaldehidet is tartalmaz, ami szintén a propanolból képződik. A propilaldehid tisztán való kinyerése nagy elméleti tányér-számu frakcionáló berendezést kíván, mert különben az acetaldehid visszamarad szennyezősként. Az aldehid tisztaságát gázkromatográffal ellenőriztük. Az így kapott propilaldehidet azután egy kifagyasztó sorozatba vittük be és négyszer desztilláltuk vákuumban -20 C°-ról -80 C°-ra, majd végül a tároló edénybe fagyasztottuk.

Propilén. Előállítása i-propilalkohol gőzeinek 400 C°-ra fűtött és alumínium-oxiddal töltött reaktorcsövön való átvezetésével történt. A reaktorcső után -45 C°-os kifagyasztó edényt helyeztünk az egyidejűleg keletkező víz és polimerek kondenzálására. A propilént pedig 50 %-os KOH-ot tartalmazó

mosókon és CaCl_2 -ot valamint P_2O_5 -ot tartalmazó szárító csöveken átvezetve kifagyasztottuk és lezártuk. Vákuumban szén-sav-aceton hőmérsékletére hűtött edényből cseppfolyós levegővel hűtött edénybe desztilláltuk, négyszer megismételve és állandóan szivatra. Minden desztillációnál előpárlatot szedtünk és utópárlatot hagytunk. A gáz tisztaságát kromatográffal ellenőriztük.

Etilén. Előállítását etilalkoholból és tisztítása mindenben a propilénhez hasonlóan történt.

Etán. Előállítására a nátriumacetát 40 %-os oldatát sima platina elektródok között 4 V feszültséggel és kb. $0,3 \text{ A/cm}^2$ áramsűrűséggel elektrolizáltuk, amikor etán, széndioxid, kevés metilalkohol és etilén is képződik. A gázt sorrendben az alábbi anyagokat tartalmazó mosókon vezettük át: 30 %-os KOH, füstölő kén-sav, koncentrált kén-sav, 30 %-os KOH, szilárd KOH és végül foszforpentoxid. Az így kikerülő gázt azután az előbbiekhöz hasonló módon vákuumban frakcionált desztilláció után vezettük be a tároló lombikba.

Szén-monoxid. Legkényelmesebben nátriumformiátból állítható elő, mert itt egyrészt nem keletkezik semmiféle szennyező anyag a szén-monoxid mellett, másrészt a fejlesztést és az igénybevételt egy lépésben meg lehet oldani. A gázfejlesztő lombikba nátriumformiátot helyeztünk, az egész rendszert nagy vákuumra leszivattuk és kén-sav becsépegtetésével megindítottuk a gázfejlődést. A gáz cseppfolyós levegővel hűtött kifagyasztó edényeken keresztül haladva jutott be a tároló lombikba.

IV.

KISÉRLETI EREDMÉNYEK

A propilaldehid termikus bomlása

a) Külső paraméterek megválasztása:

A külső paraméterek helyes megválasztása alatt a kísérletekhez legmegfelelőbb nyomás és hőmérséklet értékek megállapítását értjük.

Kísérleti technikánkkal megfelelő pontossággal mérhető a propil-aldehid bomlása 500-580 C° hőmérséklet tartományon belül. Ennek megfelelően méréseinket 520, 535, 550 és 560 C°-on végeztük. A választott kezdeti nyomásértékek: 30, 50, 75, 100, 150, 200 és 250 torr.

Következő feladat volt annak a megállapítása, hogy a reakció lejátszódását kísérő nyomásváltozást fel lehet-e használni a reakció követésére. Az irodalomban található idevágó tapasztalatok ebben a kérdésben nem egybehangzóak. Így pl. WINKLER, FLETCHER, és HINSHELWOOD [21] a reakció végpontját nem tudta mindig pontosan megállapítani, csak korrekció figyelembevételével. BOYER és NICLAUSE [23] ill. MÁRTA F. [18] a nyomásnövekedést mindig pontosan a kiindulási nyomás kétszeresének találta.

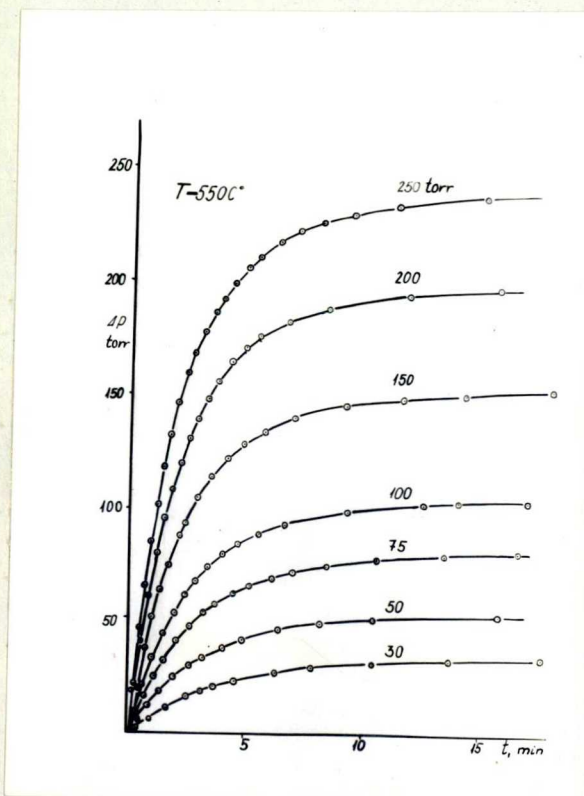
Kísérleteink szerint a maximális nyomásnövekedést nem lehet pontosan megállapítani, de minden esetben nagyobb, mint 100 %. Tapasztalataink alapján azt a kvalitatív képet lehet adni, hogy minél kisebb a kezdeti nyomás és minél magasabb a hőmérséklet, relative annál nagyobb a nyomásnövekedés és

viszont. Így pl. 550 C°-on és 50 torr kezdeti nyomásnál a maximális nyomásnövekedés a kezdeti nyomásnak kb. 125 %-a, míg 520 C°-on és 250 torr-nál kb. 100 %-a.

E tény alapján a reakciók pusztán manometrikus követése nem elegendő a propilaldehid termikus bomlása mechanizmusának finomabb tisztázására. Szükségessnek tartottuk a reakciótermékek gázkromatográfiás analizisének elvégzését is.

b) A kezdeti nyomás változásának hatása a propilaldehid bomlására:

A kezdeti nyomás hatásának tanulmányozására mind a négy említett hőmérsékleten végeztünk kísérleteket. A felvett jellegzetes kinetikai görbéket a 3. ábra mutatja be. A reakciók igen jól reprodukálhatónak bizonyultak.



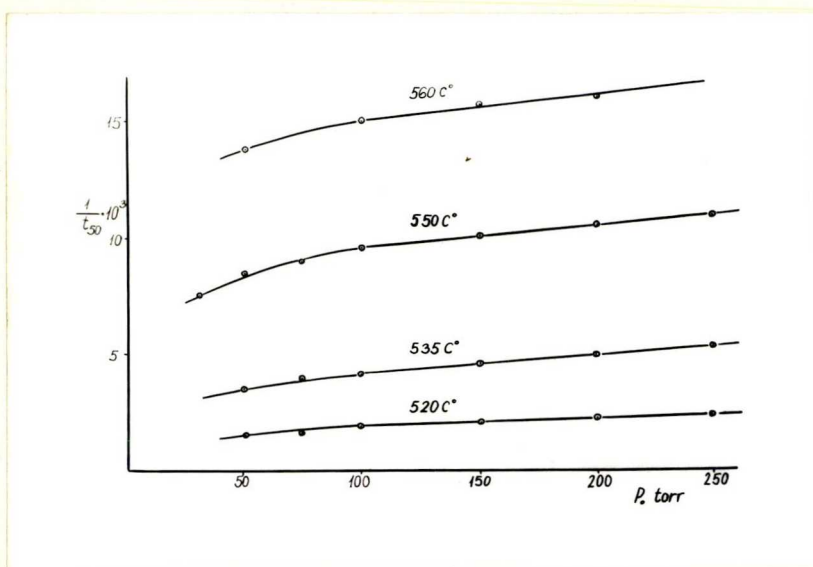
3. ábra

A kezdeti nyomás változásának hatása a bomlás sebességére.

A propilaldehid termikus bomlásának brutto rendjét több adatból kívántuk megállapítani. Ezt mutatják be a következő ábrák és táblázatok. A 4. ábra az 50 %-os nyomásnövekedéshez szükséges idők reciprokát ábrázolja a kezdeti nyomás függvényében. A görbék menete nem párhuzamos az abszcisszával, amint az első rend esetén lenne. A t_{75}/t_{50} viszony /az 50 ill. 75 %-os nyomásnövekedéshez szükséges idők viszonya/ az első rend esetén 2, három-ketted rend esetén 2,4 lenne. Adataink - I. táblázat - menetet mutatnak a kezdeti nyomással. Megjegyezni kívánjuk, hogy ezek az értékek nem lehetnek reálisak, mivel mi nem tudjuk megállapítani a maximális nyomásnövekedést, azaz nem a nyomásnövekedés 50 és 75 %-ának eléréséhez szükséges időket vettük, hanem mindig a kiindulási nyomásra vonatkoztattunk.

I. táblázat

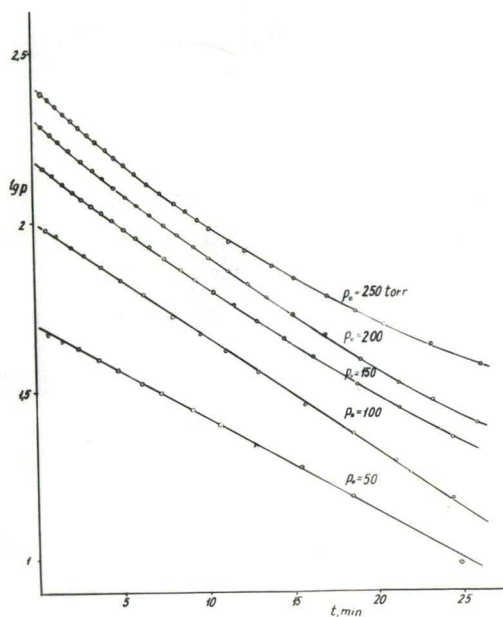
P_0 torr	t_{75}/t_{50}			
	520 C°	535 C°	550 C°	560 C°
30	1,86	1,91	1,91	-
50	2,01	1,93	1,83	2,00
75	2,07	1,97	1,91	-
100	2,05	2,02	1,99	2,00
150	2,06	2,07	2,09	2,05
200	2,17	2,14	2,17	2,12
250	2,30	2,18	2,33	-



4. ábra

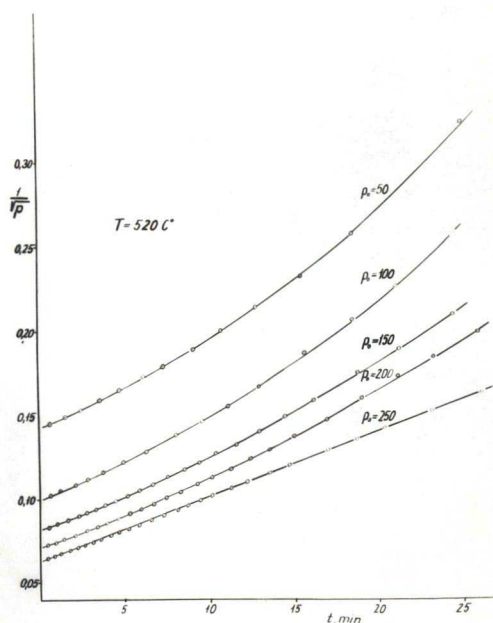
Példák reciprokának függése a kezdeti nyomástól

Az 5. és 6. ábra a $\log p - t$ és az $1/\sqrt{p} - t$ összefüggést szemlélteti. A görbék menete azt mutatja, hogy a reakció elfogadhatóan elsőrendű az 50-100 nyomásoknál, míg 250 torr-nál kifejezetten $3/2$ rendű. A van't Hoff-féle ábrázolásból kapott rend 1 és 1,5 közé esik - némi hőmérséklet-függést mutat /7.ábra/. Az általunk talált érték jól egyezik a LAIDLER által közölt adattal. Érvényes tehát az a megállapítás, hogy a rend függ a kezdeti nyomástól és a hőmérséklettől. A rend állandónak bizonyult egy adott reakció alatt, ami egy példában a 8. ábrán látható.



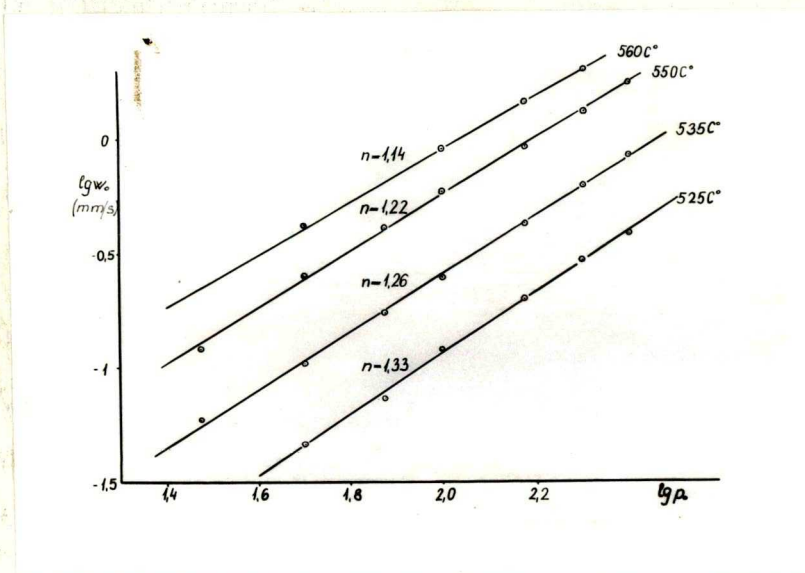
5. ábra

A $\lg p_0$ változása a reakció alatt különböző kezdeti koncentrációknál



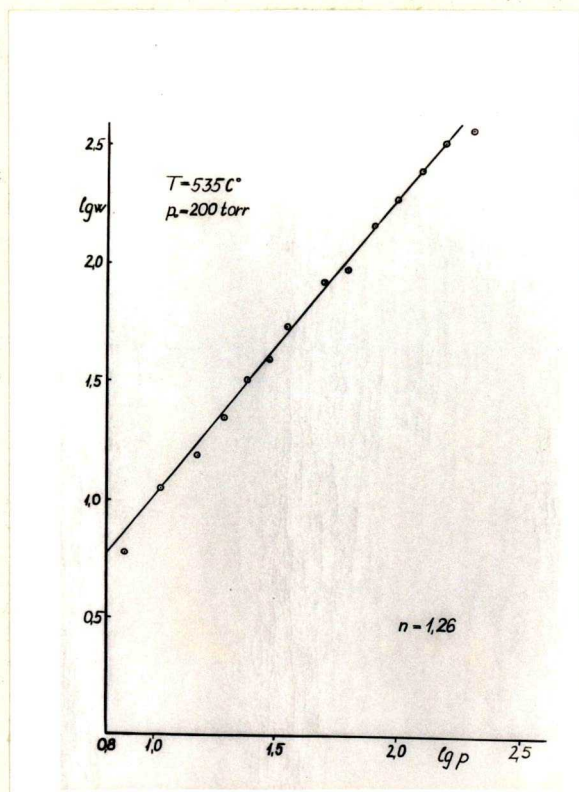
6. ábra

Az $1/p_0$ változása a reakció alatt különböző kezdeti koncentrációknál.



7. ábra

$\log w_0 - \log p$ viszony különböző hőmérsékleten

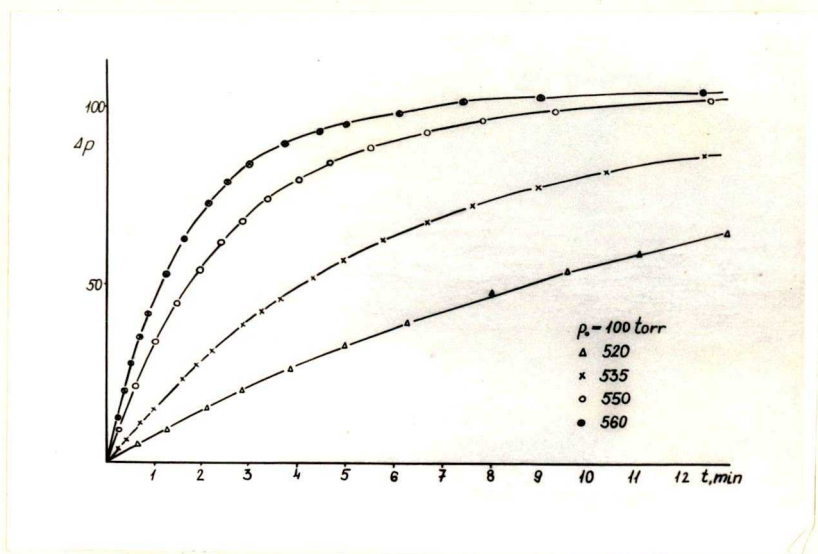


8. ábra

$\log w - \log p$ viszony
egy reakció alatt

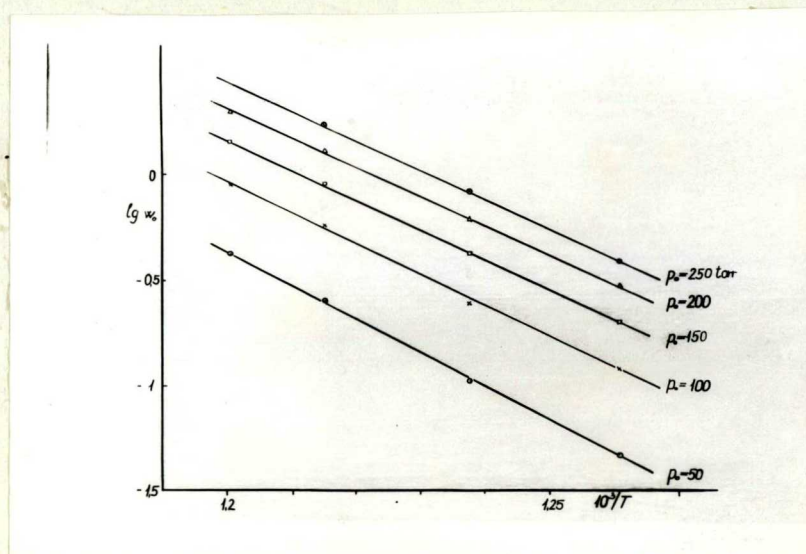
c) A hőmérséklet változásának hatása a propilaldehyd bomlására:

A 9. ábra a 100 torr nyomásnál felvett kinetikus görbék hőmérséklettel való változását tünteti fel, míg a 10. ábra a kezdeti sebességek logaritmusának Arrhenius-féle ábrázolását jelenti. Az utóbbi ábra alapján számolt aktiválási energiák /II. táblázat/ a kezdeti nyomás csökkenésével nőnek, ennyiben megegyeznek HINSHELWOOD korai méréseivel, de eltérnek minden előző kutató által a propilaldehyd termikus bomlására megadott aktiválási energia értékétől, azokénál jóval nagyobb. Így pl. BOYER és NICLAUSE, valamint MÁRTA F. 52 Kcal/mol körüli értéket kapott.



9. ábra

A hőmérséklet változásának hatása a bomlás
sebességére



10. ábra

A kezdeti sebesség hőmérséklet-függése

II. táblázat

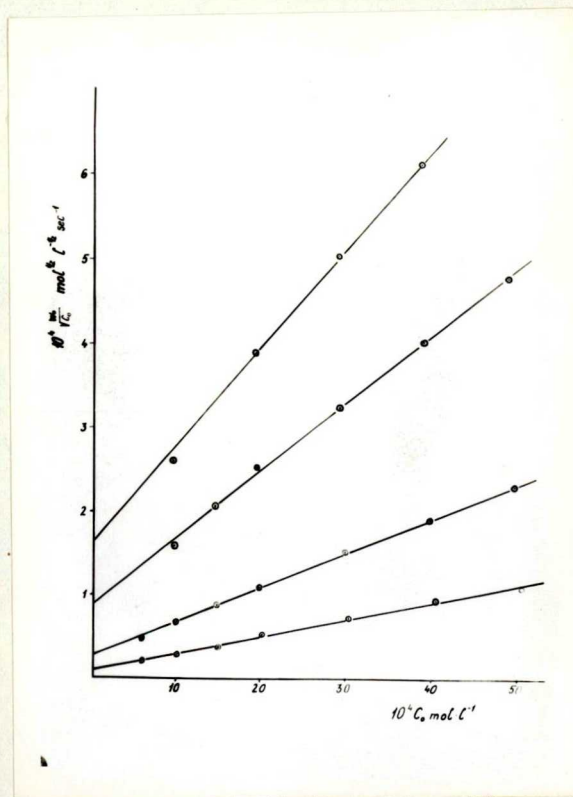
P_0 torr	E Kcal/mol
50	$72,0 \pm 3$
100	$66,8 \pm 2$
150	$64,5 \pm 1$
200	$63,5 \pm 2$
250	$63,5 \pm 2$

Ha a $w_0/\sqrt{C_0}$ értékeket a C_0 -lal szemben ábrázoljuk w_0 kezdeti sebesség, $\text{mol lit}^{-1}\text{sec}^{-1}$, C_0 kezdeti koncentráció, mol lit^{-1} a 11. ábrán látható összefüggést kapjuk. A mérési eredmények elfogadhatóan egyenesre esnek mind a négy hőmérsékleten. A 11. ábra azt igazolja, hogy a propilaldehid termikus bomlását kifejező brutto sebességi egyenlet

két tagra bontható és jó közelítéssel megadható, mint

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]}{dt} = k'[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]^{3/2} + k''[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]^{1/2}$$

Mivel az egyenesek nem az origon haladnak át, a reakció nem lehet tisztán $3/2$ rendű. Az említett ábrázolásból meghatározható a k' és k'' értéke, mint az egyenesek iránytangense ill. tengelymetszete /III. táblázat/.



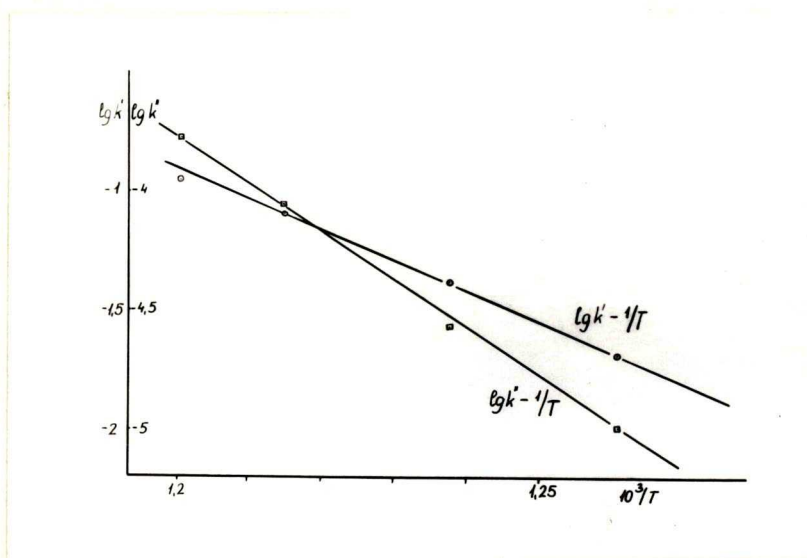
11. Ábra

A $W_0/\sqrt{C_0}$ értékek C_0 -lal szemben, különböző hőmérsékleten

III. táblázat.

T C°	k' $\text{mol}^{-1/2}\text{lit}^{1/2}\text{sec}^{-1}$	k'' $\text{mol}^{1/2}\text{lit}^{-1/2}\text{sec}^{-1}$
560	$11,16 \cdot 10^{-2}$	$16,74 \cdot 10^{-3}$
550	$8,07 \cdot 10^{-2}$	$8,78 \cdot 10^{-3}$
535	$4,13 \cdot 10^{-2}$	$2,69 \cdot 10^{-3}$
520	$2,01 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$

A k' és k'' sebességi állandók hőmérséklet-függését a 12. ábrán láthatjuk.



12. ábra

A k' és k'' sebességi állandók hőmérséklet-függése

Az előbb említett sebességi egyenletet találta érvényesnek LAIDLER és EUSUF is. A 12. ábráról meghatározott $E_{1/2}$ és $E_{3/2}$ értékeink 91,4 és 59,0 Kcal/mol. Az említett

szerzők megfelelő adatai: $E_{1/2} = 70,8$ ill. $E_{3/2} = 57,1$ Kcal/mol. Az egyezés az $E_{3/2}$ -re elfogadható, de az $E_{1/2}$ nálunk valószínűtlenül nagy.

A $w = k^{\circ}c^{3/2} + k''c^{1/2}$ egyenletet megpróbáltuk alkalmazni egy adott reakcióra is. Az összetartozó nyomás és idő értékekből kiszámoltuk a megfelelő w és g értékeket és a 11. ábrához hasonló függésben vettük fel. A számolást végrehajtva több különböző körülmények között végzett reakció esetében, a k° és k'' -re a kísérleti hibahatárokon belül azonos eredményeket nyertünk. Természetesen, csak 20-30 %-os átalakulásokig vehettük figyelembe az adatokat, mivel azt már korábban közöltük, hogy a nyomásváltozás nem sztöchiometriai függvénye az aldehid fogyásának, jelenleg viszont ettől el kellett tekintenünk.

d) Gázkromatográfiás mérések.

Az eddig említett manometrikus mérések kiegészítése céljából a további kísérletek során gázkromatográfiás analíziseket végeztünk.

A gázkromatográfiás mérések során a következő szempontokat fogadtuk el ill. vettük alapul:

1) A reakcióedény és a hozzá csatlakozó mintavevő térfogata mindig állandó volt.

2) A mintavétel pillanatában nyomáskiegyenlítődés történik.

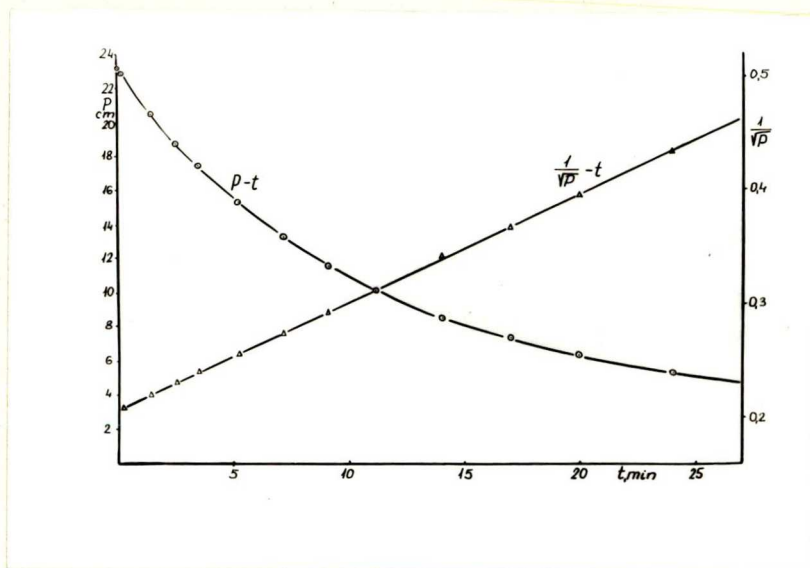
3) Az előzőek alapján, a reakcióedényben lévő anyagnak mindig ugyanolyan hányada kerül a mintavevőbe.

4) Gázkeverékek esetén minden komponens azonos arányban oszlik meg a reakcióedény és a mintavevő között.

5) Az analízisek eredményeit mindig úgy adtuk meg, hogy azok a mintavevőben talált anyagmennyiségek.

Először is célunk volt a propilaldehid fogyásának követése a reakció alatt. A vizsgált kísérleti körülmények között az aldehid mennyisége és kromatogram csucsmagassága között lineáris az összefüggés. Ezek alapján a kromatogram csucsmagasságokkal, mint fiktív aldehid nyomás vagy koncentráció értékekkel számolhattunk. A gyakorlatban így is jártunk el, mivel jelenleg abszolút mennyiségek ismeretére nem volt szükségünk.

A 13. ábra egy 520 °C-on és 200 torr kezdeti nyomáson végzett mérés sorozat eredményét mutatja. Először is feltűntettük az aldehid tapasztalt időbeli fogyását, továbbá az $1/\sqrt{p}$ - idő viszonyt. A IV. táblázat harmadik oszlopa az analízis-, a negyedik oszlopa a manometrikus mérés alapján $3/2$ rend szerint számolt sebességi állandókat foglalja magában. Mint kitűnik, a manometrikus mérés ezt bizonyítja, - mivel az "állandóknak" határozott növekedése figyelhető meg - hogy a reakció kisebb, mint $3/2$ rendű, viszont az analízis minden kétséget kizáróan a $3/2$ rend mellett szól.



13. ábra

Az aldehid koncentrációjának és az $1/\sqrt{p}$ értékének a változása az idő függvényében; analízis alapján.

$T = 520^\circ\text{C}$, $P_0 = 200$ torr.

IV. táblázat.

Gázkromatográfiás analíziseink jelentősebb része a termékek meghatározására terjed ki. Tájékoztató vizsgálataink alapján megállapítottuk, hogy hidrogén vivőgáz és szilikagél adszorpciós kolonna alkalmazása esetén szén-monoxid, etán, etilén és bután analízise megvalósítható. Az említett termékek kvantitatív mérését úgy végeztük, hogy gázkeverékeket állítottunk elő a vizsgált mintákhoz hasonló, de pontosan ismert összetételben, és a standardok kromatogramját minden reakció minta előtt vagy után felvettük. Csak így remélhettük

IV. táblázat

$$T = 520\text{ C}^{\circ}, \quad p_0 = 200 \text{ torr}$$

min	cm	$k \cdot 10^4$ 3/2 anal.	$k \cdot 10^4$ 3/2 manometr.
0	23,2	-	-
6,8"	22,9	3,09	1,05
1° 27"	20,6	3,16	1,15
2° 33"	18,7	2,99	1,24
3° 25"	17,5	3,06	1,29
5° 11"	15,3	3,00	1,33
7° 6"	13,3	3,10	1,33
9° 4"	11,6	3,19	1,36
11°	10,2	3,18	1,37
14°	8,5	3,22	1,38
17°	7,3	3,15	1,41
20°	6,3	3,15	1,43
24°	5,3	3,14	1,45
28°	4,5	3,13	1,48
30°	4,2	3,11	1,52

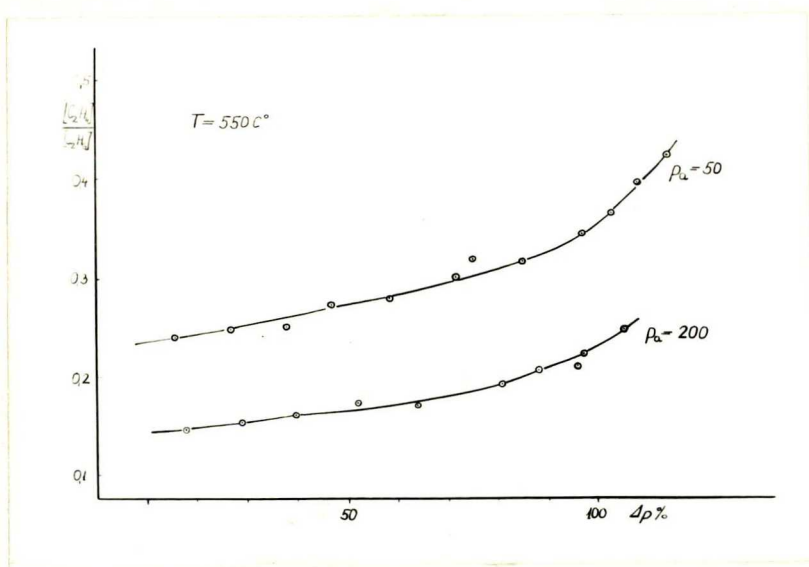
pontos mérést, mivel a kolonna adszorpciós készsége időről-időre változik, valamint az anyagok kromatogram csucsának alakja más egy keverékben és más egyedenként.

Az említett feltételek mellett 550 C^o-on és 50 torr ill. 200 torr kezdeti aldehid nyomásokkal különböző időponto-
kig reakciókat végeztünk. A termékek mennyiségének változását az idő ill. a százalékos nyomásnövekedés függvényében a 14.
15. 16. 17. ábra és az V. táblázat tünteti fel. Az etilén/etán

viszony a 18. ábrán látható mindkét kezdeti nyomás esetén. Eredményeink megegyeznek LAIDLER és EUSUF méréseivel, akik szintén azt találták, hogy az etilén mennyisége nem hanyagolható el a két főtermék /szén-monoxid, etán/ mellett. Továbbá, az etilén koncentrációja fordítva arányos a propilaldehid koncentrációjával.

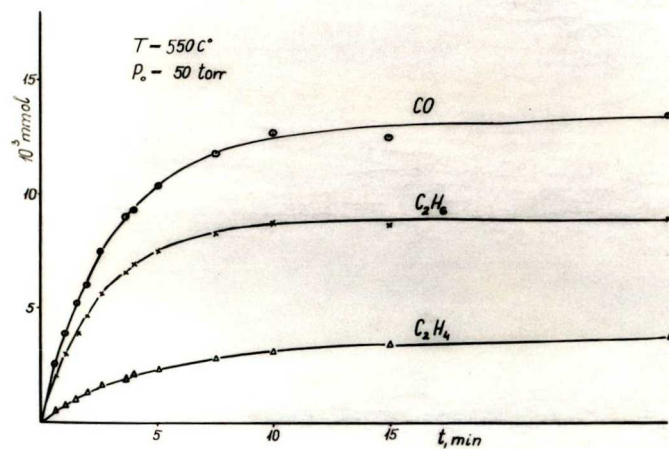
A reakciók elején az etán + etilén összeg /V.táblázat/ a szén-monoxid mennyiségét adja a kísérleti hiba határain belül, míg a reakció előrehaladtával az összeg kisebb, mint a szén-monoxid mennyiség. Az eltérés azonban már nem írható a kísérleti hiba számlájára.

Nagyobb aldehid koncentráció esetén /ami nagyobb minta kromatografálását is jelentette/ sikerült kevés, de még meghatározható butánt mérni.



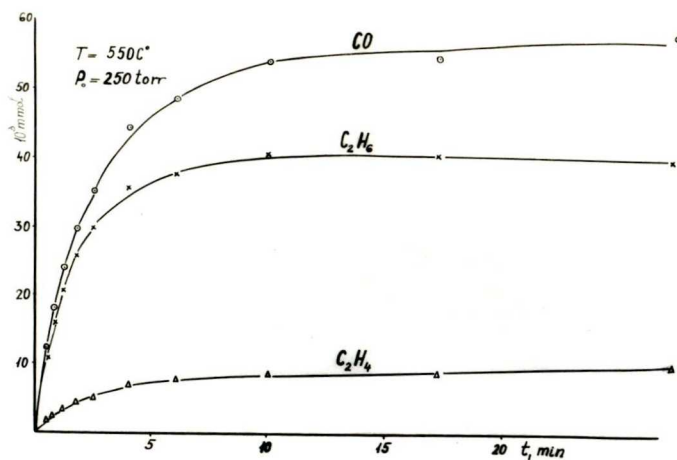
18. ábra

Az etilén/etán arány változása az átalakulás függvényében



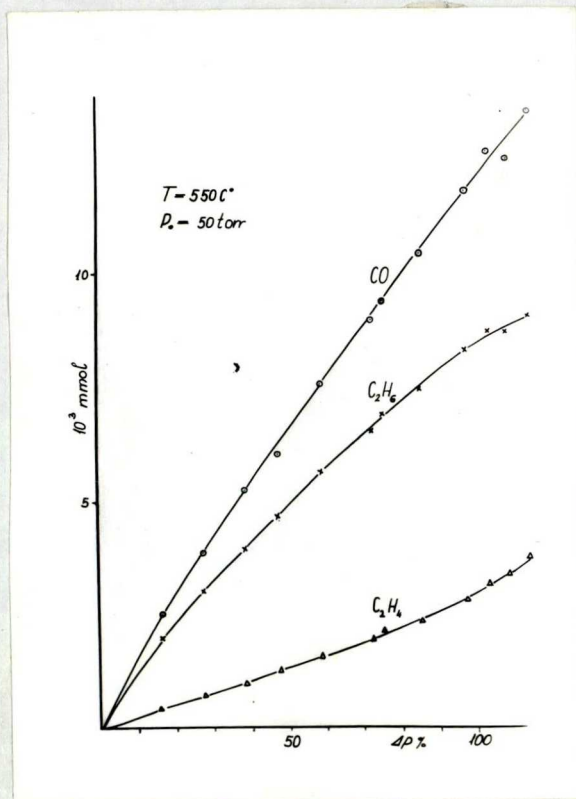
14. ábra

Bomlástermékek időbeli változása, $P_0 = 50$ torr

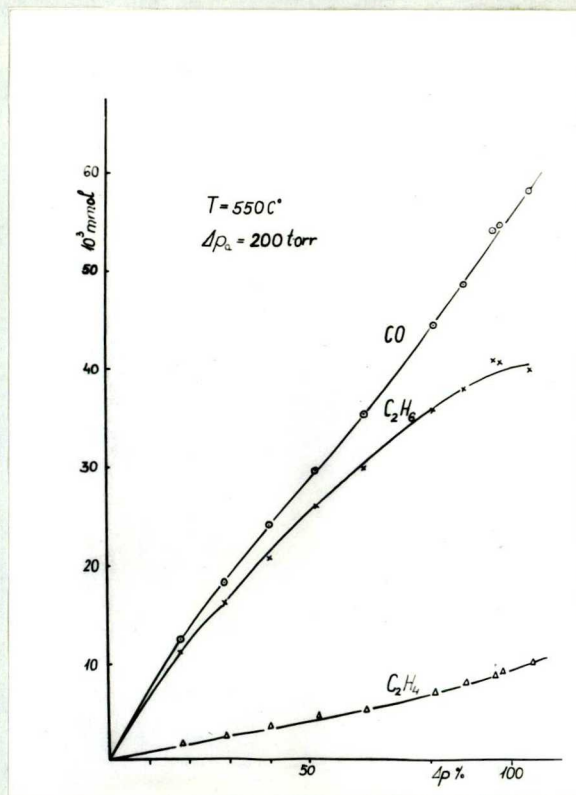


15. ábra

Bomlástermékek időbeli változása, $P_0 = 200$ torr



16. ábra
Bomlástermékek változása
az átalakulás függvényében
 $P_0 = 50 \text{ torr}$



17. ábra
Bomlástermékek változása
az átalakulás függvényé-
ben, $P_0 = 200 \text{ torr}$

V. táblázat

$T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P_a = 50\text{ torr}$

t	p %	CO	C_2H_6	C_2H_4	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	$\frac{\text{C}_2\text{H}_4}{\text{C}_2\text{H}_6}$
			10^3 mmol			
35"	16	2,53	2,04	0,49	2,53	0,240
1°	27	3,88	3,06	0,76	3,84	0,248
1°31"	38	5,26	3,96	0,99	4,95	0,250
1°58"	47	6,02	4,67	1,27	5,94	0,272
2°37"	58,5	7,50	5,62	1,58	7,20	0,280
3°38"	72	8,98	6,60	1,97	8,57	0,295
4°	75	9,36	6,92	2,20	9,12	0,318
5°	85	10,41	7,47	2,35	9,82	0,315
7°	97	11,76	8,28	2,83	11,11	0,342
10°	103	12,65	8,72	3,16	11,88	0,362
15°	108	12,45	8,63	3,39	12,02	0,393
30°	114	13,25	9,02	3,79	12,81	0,421

$T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P_a = 200\text{ torr}$

t	p %	CO	C_2H_6	C_2H_4	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	C_4H_{10}	$\frac{\text{C}_2\text{H}_4}{\text{C}_2\text{H}_6}$
			10^3 mmol				
27"	18	12,63	11,04	1,62	12,66	-	0,147
47"	29	18,57	16,14	2,45	18,59	-	0,152
1°10"	40	24,04	20,60	3,29	23,98	-	0,160
1°44"	52	30,62	25,83	4,44	30,27	0,09	0,172
2,29"	64	35,25	29,82	5,08	34,90	0,14	0,170
4°	81	44,35	35,65	6,78	42,43	0,24	0,190
6°	88,5	48,47	37,85	7,74	45,59	0,30	0,204
10°	96	54,00	41,10	8,50	49,60	0,36	0,208
17°	97,5	54,51	40,42	8,93	49,35	0,37	0,217
105°	105,5	58,09	39,84	9,85	49,69	0,24	0,247

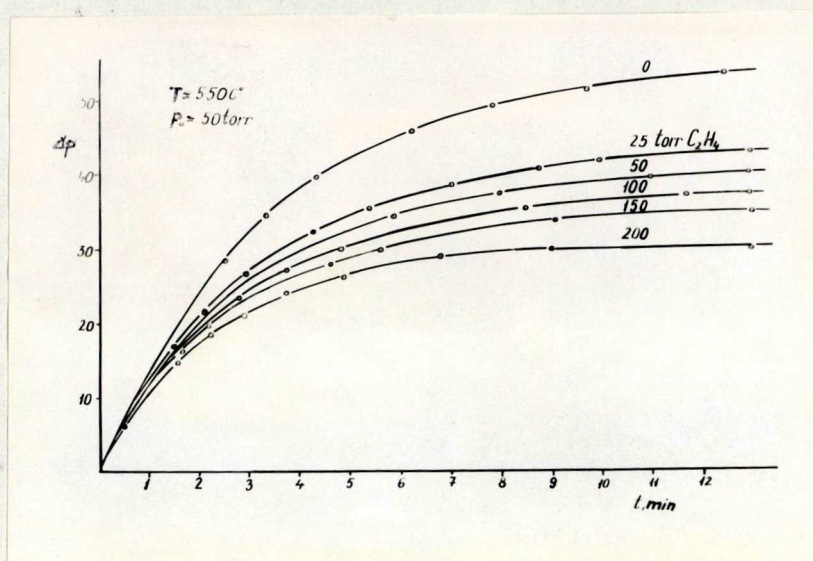
Az etilén hatása a propilaldehid bomlására

Az irodalomban található és a propilaldehid termikus bomlását vizsgáló munkák jelentős része foglalkozik a termékeknek a reakcióra gyakorolt hatásával. A közlemények megegyeznek abban, hogy a produktumoknak nincs befolyásoló szerepe, illetve elhanyagolható. A végtermékek közül azonban még nem vizsgálták az etilén hatását. Ennek egyrészt az az oka, hogy néhány kutató nem tekintette az etilént terméknek, legalább is jelentősnek, mivel analízist nem végzett.

Részben az említett hiányosságot akartuk pótolni, másrészt a propilén befolyásoló hatásával kívántuk összehasonlítani - mivel e vizsgálat további kísérleteink célja - amikor feladatunknak tűztük az etilénhatás tanulmányozását.

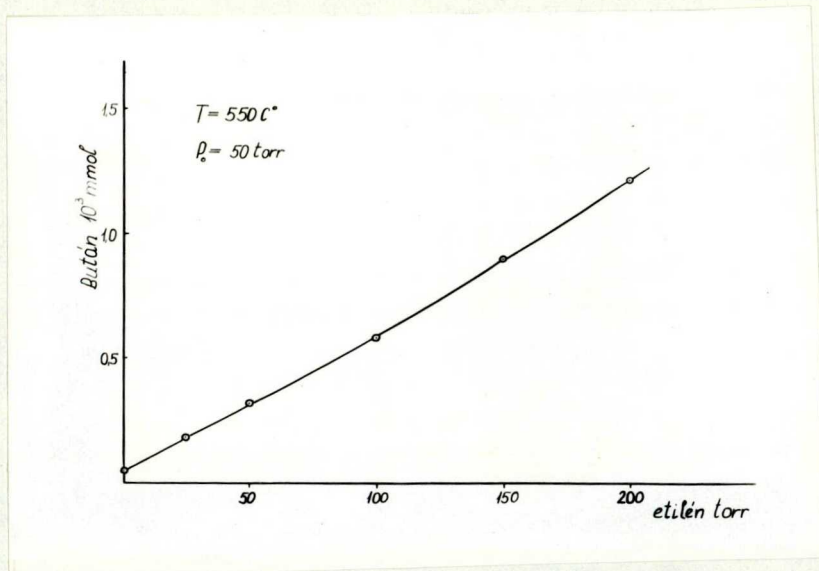
Kísérleteinket 550 C°-on és 50 torr aldehid kezdeti nyomással végeztük, az etilén mennyisége 0-200 torr tartományon belül változott. A manometrikusan felvett kinetikus görbék egyrésze a 19. ábrán látható, ami szemléletesen mutatja, hogy az etilén koncentráció növelésével a nyomásnövekedés határértéke egyre kisebb. 150-200 torr etilén jelenlétében kb. 10 perc után a nyomásnövekedés megszűnik és valószínűleg polimerizáció miatt lassan csökken a nyomás.

A kísérleteket elvégeztük úgy is, hogy kb. 50%-os nyomásváltozás után mintát vettünk a reakcióból és gázkromatográffal meghatároztuk a képződött bután mennyiségét. Az analízis eredménye a 20. ábrán látható, ahol az aldehidhez adott etilén függvényében a keletkezett bután mmoljait tüntettük fel. A két anyag közti viszony közel lineáris, így feltételezhetjük, hogy a butánképződés a mindenkori etilén koncentrációjával kapcsolatban van.



19. ábra

Az etilén hatása, $T = 550^\circ\text{C}$, $P_0 = 50 \text{ torr}$



20. ábra

A bután mennyiségének függése az etilén koncentrációjától

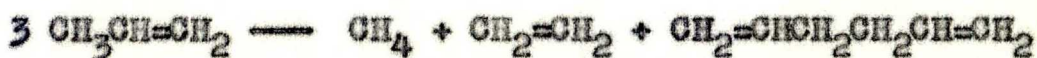
A propilén hatása a propilaldehid termikus bomlására

a) A propilén bomlása:

A propilén által inhibiált propilaldehid termikus bomlásának tanulmányozásához elsődlegesen szükséges volt a propilén viselkedését megfigyelni kísérleti viszonyaink között.

Az irodalmi adatok szerint [34] a propilén 400 C° körül polimerizálódik, míg 600 C° felett bomlik. A két hőmérséklet között a polimerizáció és a bomlás konkurál egymással. Ez a megállapítás csak nagy általánosságban tehető, mert a 400-600 C° tartományban található olyan hőmérséklet, ahol bizonyos szempontból kielégítően stabilis.

RICE és POLLY [3] - akik egyébként először tapasztalták a propilén inhibícióját - azt találták, hogy 12 liter 334 torr tiszta gáznak 530 C°-on 40 perc után csak 3 torrral nőtt a nyomása, viszont az analízis azt mutatta, hogy 15%-a elbomlott egy molszám nélküli változásban metánra, etilénre és C₆ termékekre:



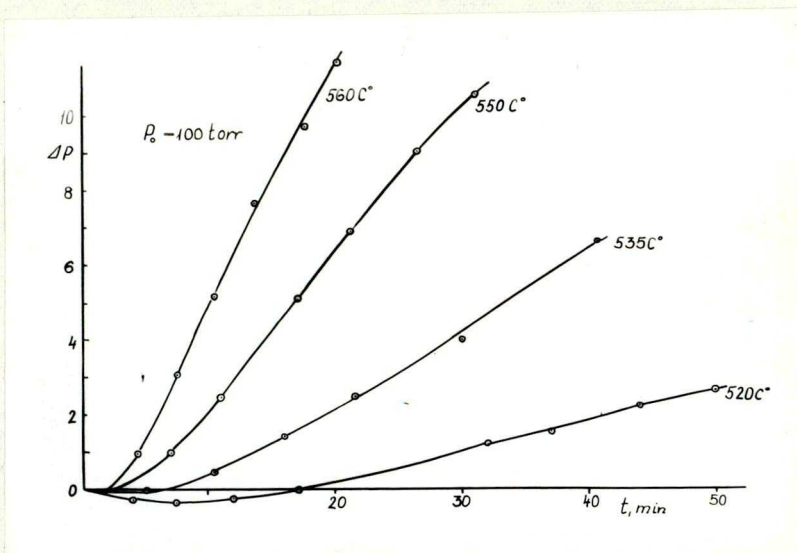
SMITH és HINSHELWOOD a propilaldehid bomlását propilénnel inhibiálták és megállapításuk szerint a nyomásváltozás csak az aldehid fogyásának a következménye, a propilén az adott körülmények között /550 C°/ stabilis.

Azokon a hőmérsékleteken, amelyeken az inhibíciós reakciókat tanulmányoztuk, meghatároztuk a propilén bomlását.

A kezdeti nyomás minden esetben 100 torr volt. A nyomás-növekedés az idő függvényében a 21. ábrán látható. A bomlásnak indukciós periódusa van, a két alacsonyabb hőmérsékleten pedig először nyomáscsökkenés figyelhető meg.

Az analízis szerint jelentősebb metán és etilén, kevesebb etán és propán, valamint nem azonosított C_5 és C_6 termék képződött. Feltételezzük, hogy hidrogén is keletkezik, de ezt gázkromatográffal nem tudtuk kimutatni, mivel hidrogén volt a vivőgáz.

A propilénnel inhibált reakciók kiméréséhez általában annyi idő elegendő volt, hogy a 21. ábra szerint számított propilén önbomlása 1% alatt maradt.



21. ábra

A propilén bomlása, $P_p = 100 \text{ torr}$.

b) A propilén hatásának függése a propilaldehid kezdeti koncentrációjától.

A propilén jelenlétében végzett kísérletek kivitelezése mindig úgy történt, hogy a propilaldehidet és a propilént a reakció előtt egy keverőedényben elegyítettük, majd 15 perc várakozás után /feltételezve, hogy a keveredés ez alatt az idő alatt teljes lesz/, a reakcióedénybe engedték. A keverőedényre szükség volt azért, mert az aldehid tenziója szobahőmérsékleten kb. 300 torr és így mindig az aldehidhez kell engedni a propilént, amikor nagyobb össznyomásu elegyet kívánunk előállítani.

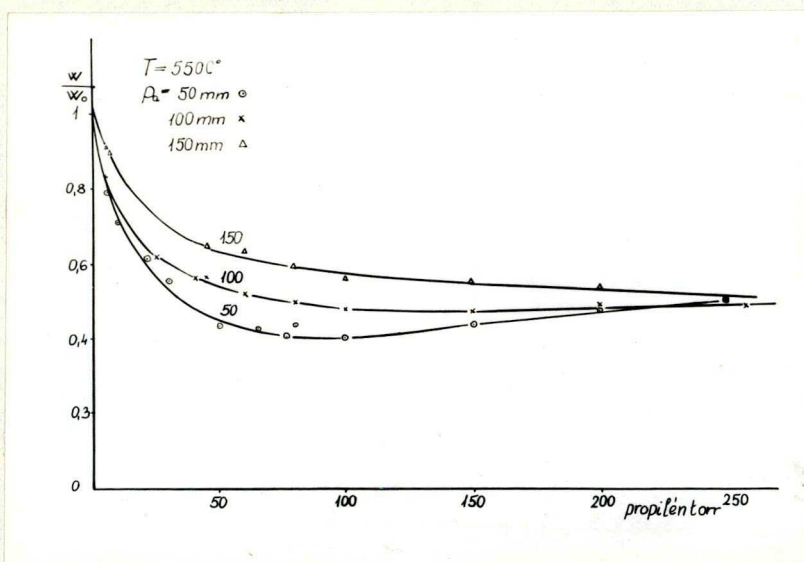
Három kezdeti aldehid értéknél /50, 100, 150 torr/ különböző koncentrációju propilén jelenlétében végeztünk méréseket. Az adott kezdeti aldehid nyomásértéknél vizsgálva a propilén hatását, az inhibitor koncentrációját sohasem egyirányban változtattuk, hanem váltakozva alkalmaztunk nagyobb és kisebb mennyiségeket, közben propilén nélkül is végezve kísérleteket. Méréseink minden esetben reprodukálhatóak voltak.

A propilén hatásának a kezdeti aldehid koncentrációtól való függését és egyben a propilén hatását a propilaldehid bomlásának sebességére mutatja a 22. és 23. ábra. A két ábra ugyanazon kísérlet sorozat eredményeit szemlélteti, a 22. ábrán a relatív sebességeket, míg a 23. ábrán az 50 %-os nyomásnövekedéshez szükséges idők viszonyát tüntettük fel a propilén koncentráció függvényében. Ez utóbbi függést azért vettük fel, mert összehasonlítást kívántunk

tenni más szerzők által a propilaldehidre hasonló ábrázolásban megadott nitrogén-monoxidos és propilénés inhibíció között.

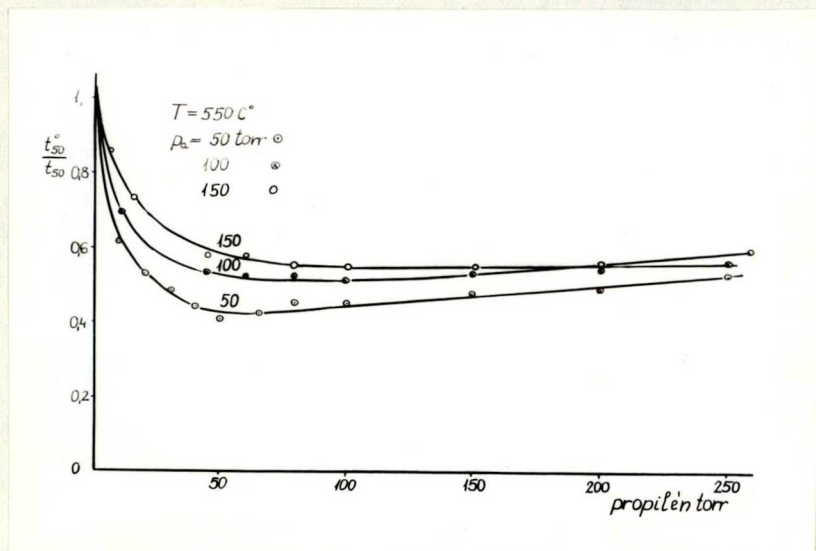
SMITH és HINSHELWOOD vizsgálva a propilén által befolyásolt propilaldehid bomlását kísérleti körülményeinkhez hasonló esetben a 24. ábrán látható inhibíciós görbéket nyertek.

Megjegyezni kívánjuk, hogy a t_{50} értékekkel /az 50 %-os nyomásnövekedéshez szükséges idő/ operálni nem szerencsés, ezek nem lehetnek a reakciók összehasonlítására alkalmas adatok, mivel a maximális nyomásnövekedés nem kétszerese a kezdeti nyomásnak.



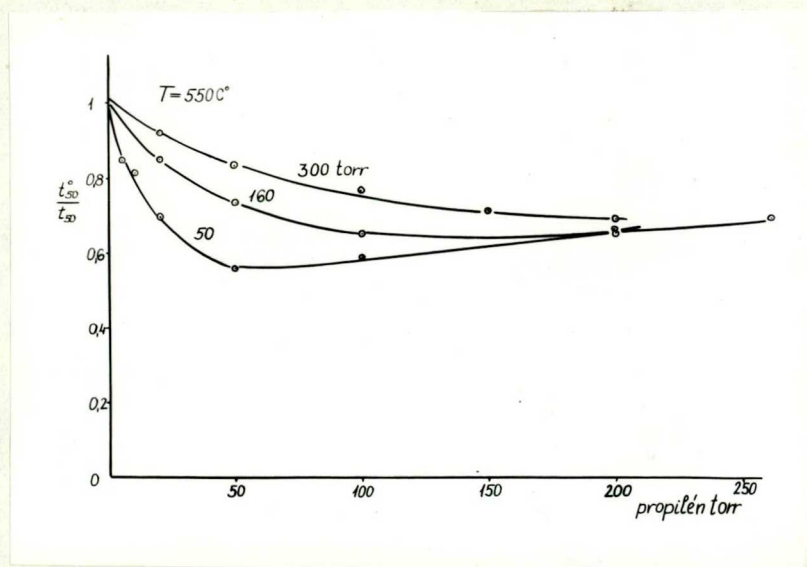
22. ábra

A relatív sebesség változása a propilén koncentrációjával különböző aldehid koncentrációknál



23. ábra

A $\frac{t_{50}^0}{t_{50}}$ viszony változása a propilén koncentrációjával különböző aldehid koncentrációknál



24. ábra

SMITH és HINSHELWOOD adatai a 23.ábrához hasonló ábrázolás szerint

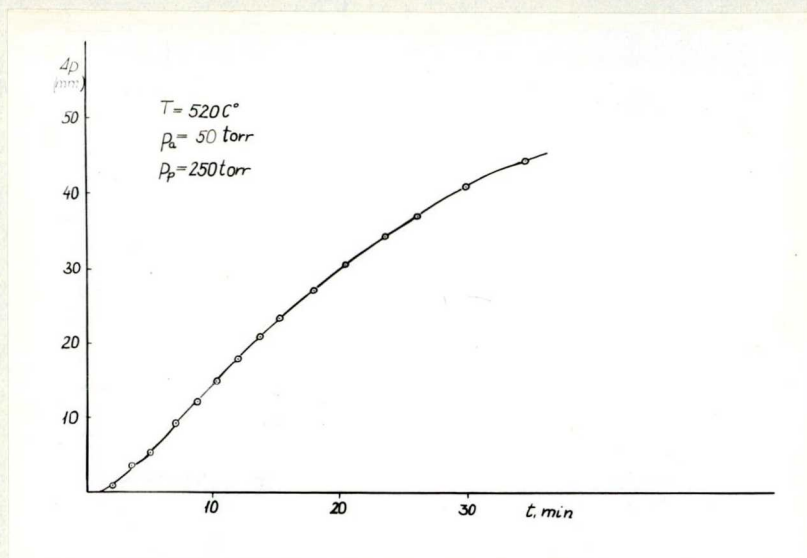
Hogy a manometrikus mérésekből származó adatokból a propilén inhibáló hatását ki tudjuk fejezni kísérleteinkben a maximális sebesség értékeit hasonlítottuk össze. Kis propilén koncentrációknál a maximális sebesség egyenlő a kezdeti sebességgel, míg nagy propilén koncentrációnál - amikor a bomlás maximálisan inhibált és a kinetikus görbék jellemző S alakot mutatnak /25. ábra/ - a maximális sebességet az inflexiós pontban húzott érintő irántangense adja meg.

Az általunk kimért inhibíciós görbék jellegüket tekintve jó egyezést mutatnak a SMITH és HINSHELWOOD által közltekkel. Eltérés az inhibíció mértékében van.

A befolyásolási görbék megtekintése alapján a következőket mondhatjuk:

a propilén koncentráció növelésével a bomlás sebessége minimumot ér el, kis kezdeti aldehid koncentráció esetén egy bizonyos határon túl a propilén mennyiségével lassan nő a reakció sebessége, de - legalábbis a vizsgált tartományban - a tiszta aldehid bomlásának sebességétől még mindig jóval kisebb. Azaz csökkenő mértékű inhibícióval van dolgunk /SZABÓ, HUHN, BERGH [35]/.

A befolyásolás függ az aldehid kezdeti koncentrációjától, ami alapján lehet azt a következtetést is levonni, hogy az inhibitor a β -gyököket /a kiindulási anyaggal reakcióba lépő gyököt/ hatástalanítja, bár ez nem igaz minden esetben, mint azt MÁRTA FERENC kimutatta a propilaldehid NO rendszer esetében, de jelen körülmények között nagyon valószínű.



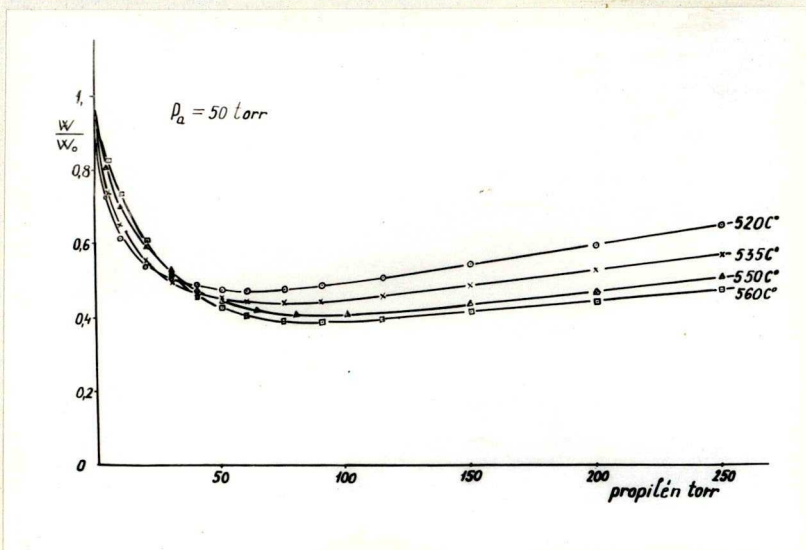
25. ábra

Kinetikus görbe propilén jelenlétében

c) Az inhibíció hőmérséklet-függése.

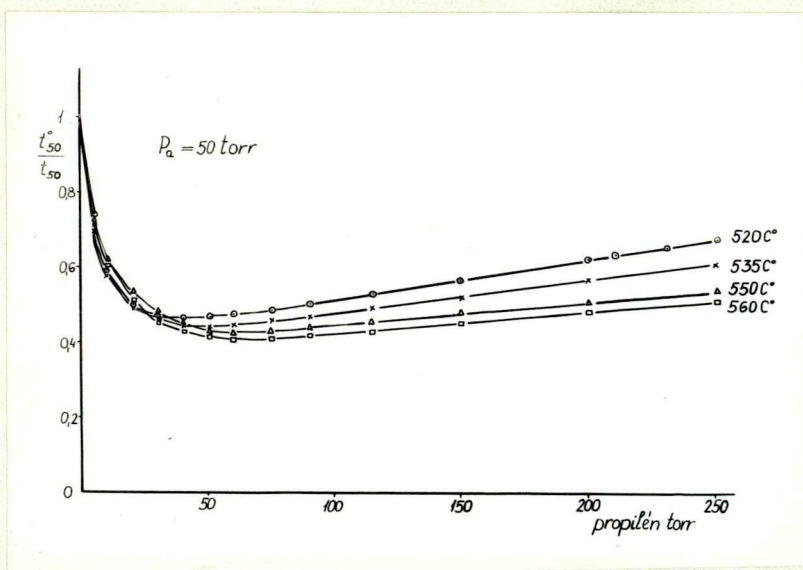
Megvizsgáltuk a hőmérséklet hatását a propilén jelenlétében végzett kísérleteinknél is. Az eredményeket a 26. és 27. ábra mutatja be. Az ábrákból látható, hogy

a hőmérséklet emelkedésével kismértékben növekszik az inhibíció, az egyes hőmérsékletekhez tartozó sebesség-minimum értéke a hőmérséklet növekedésével a nagyobb propilén koncentrációk felé tolódik el. E jelenség magyarázható azzal, hogy magasabb hőmérsékleten a primer lépés nagyobb gyakorisága miatt a gyökkoncentráció is nagyobb, aminek a hatástalanítására több inhibitor szükséges.



26. ábra

A relatív sebességek változása a hőmérséklettel egy aldehid és különböző propilén koncentrációk esetén

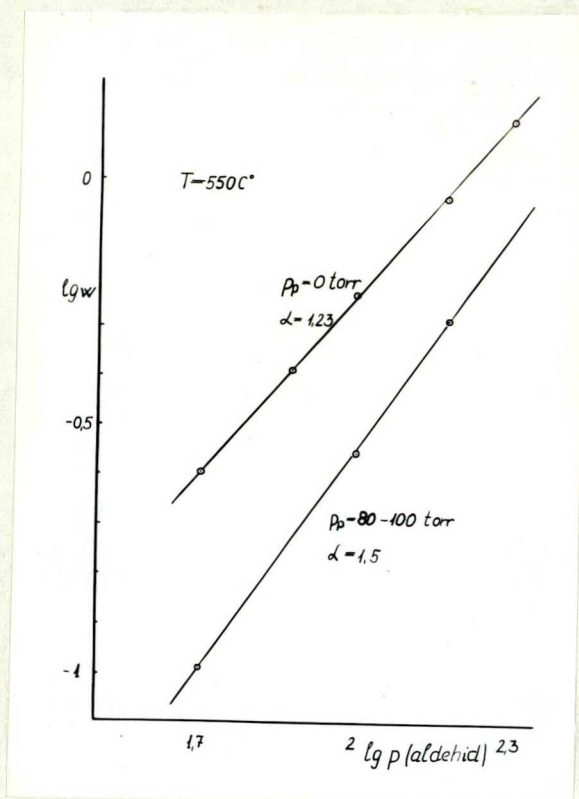


27. ábra

A $\frac{t_{50}^0}{t_{50}}$ viszony változása a hőmérséklettel

d) A reakció rendje.

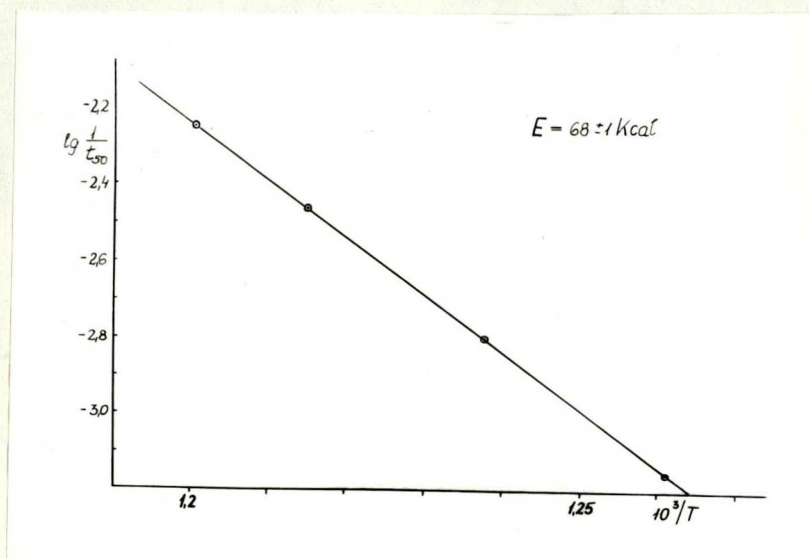
Az inhibált reakciók brutto rendjét csak a maximálisan inhibált tartományban sikerült elfogadhatóan megállapítani. A 28. ábra $T = 550^\circ\text{C}$ -on propilén nélkül /felső egyenes/ és 80-100 torr propilén jelenlétében /alsó egyenes/ mutatja a reakció rendjét. Az alsó egyenest a maximálisan inhibált reakciók maximális sebességének Arrhenius-féle ábrázolásából nyertük. Az eredmény egyezik HO [24] mérésével, mely szerint a maximálisan befolyásolt reakció $3/2$ rendű.



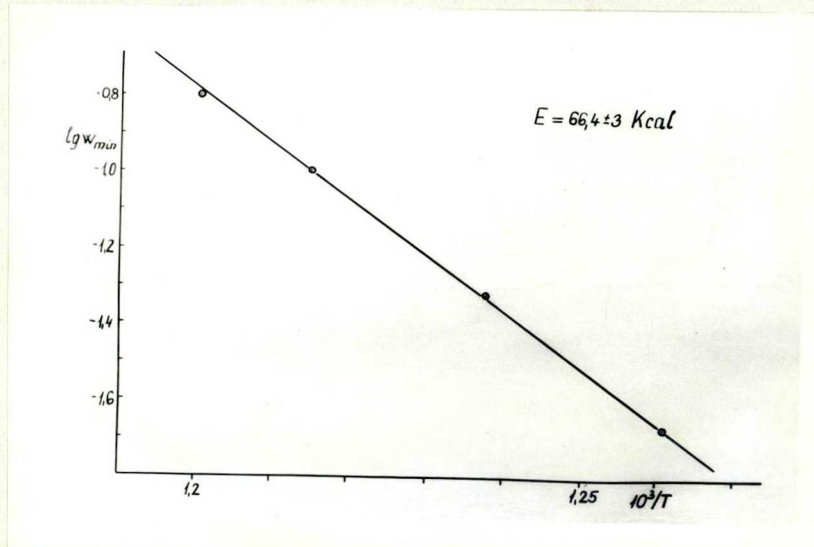
28. ábra
A sebességek hőmérsék-
let-függése

e) A reakció brutto aktiválási energiája

A maximálisan inhibált reakciók aktiválási energiájának meghatározására azok két adatát használtuk fel, éspedig a t_{50} reciprokának valamint a maximális sebesség logaritmusának hőmérséklet-függését /29. és 30. ábra/. Az első módon számított brutto aktiválási energia $68,0 \pm 1$ Kcal/mol, míg a második ut $66,4 \pm 3$ Kcal/mol értékhez vezetett.



29. ábra
 t_{50} reciprokának hőmérséklet-függése



30. ábra
 w_{min} hőmérséklet-függése

f) Az inhibiált reakciók termékének analízise

A propilaldehid termikus bomlásának propilén jelenlétében keletkező termékeit gázkromatográffal vizsgáltuk. Kvantitatíven csak a termékek egyrészét követtük. Elsősorban azon anyagok időbeli és százalékos átalakulás függvényében való változása érdekelt bennünket, amelyeket nem befolyásolt esetben meghatároztunk. Részletesen az etán és etilén mennyiségét analizáltuk különböző propilén koncentráció mellett. A propilén koncentrációkat, amelyeknél a Befolyásolást vizsgáltuk, azon az alapon választottuk ki, hogy az inhibíciós görbének három jellemző szakasza van. Az első a lezálló, meredek tartomány, amelyen belül a propilén koncentrációval igen érzékenyen változik a reakció sebessége. A második a függvény minimuma, míg a harmadik a lassan emelkedő szakasz. Ennek megfelelően a 10, 50 és 150 torr propilén nyomásokat választottuk. A hőmérséklet 550°C , az aldehid kezdeti nyomása 50 torr volt minden esetben. Így három olyan kísérlet sorozatot végeztünk, amelyeknél a fenti adatokat állandónak tartva, különböző százalékos átalakulásoknál mintát vettünk és azt gázkromatográffal analizáltuk. Az elválasztás 53°C -on, 2 méter aktivált szilikagél kolonnán történt. A hidrogén vivőgáz sebessége 10 ml/perc volt. Egy tipikus kromatogramot mutat be a 31. ábra. A csúcsok hosszan visszatérő ága /farok/, valamint a komponensek nem teljesen pontos elválása miatt, a csúcs alatti terület pontatlanul határozható meg. Ezért

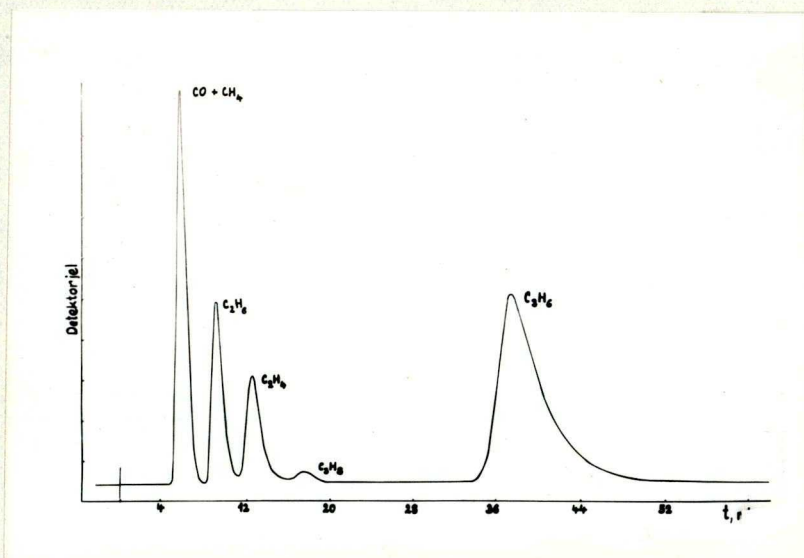
minden esetben standard keverékekkel való összehasonlítást alkalmaztunk és a csúcsmagasságokkal számoltunk.

Az analízis eredményét a 32. ábra foglalja össze. Az egyes komponensek mért mmoljeit a százalékos átalakulás függvényében tüntettük fel. Az ábráról leolvasható, hogy az etán mennyisége a propilén koncentrációval kismértékben csökken,

az etilén mennyiségét viszont jelentősen megnöveli az inhibitor koncentrációjának növekedése,

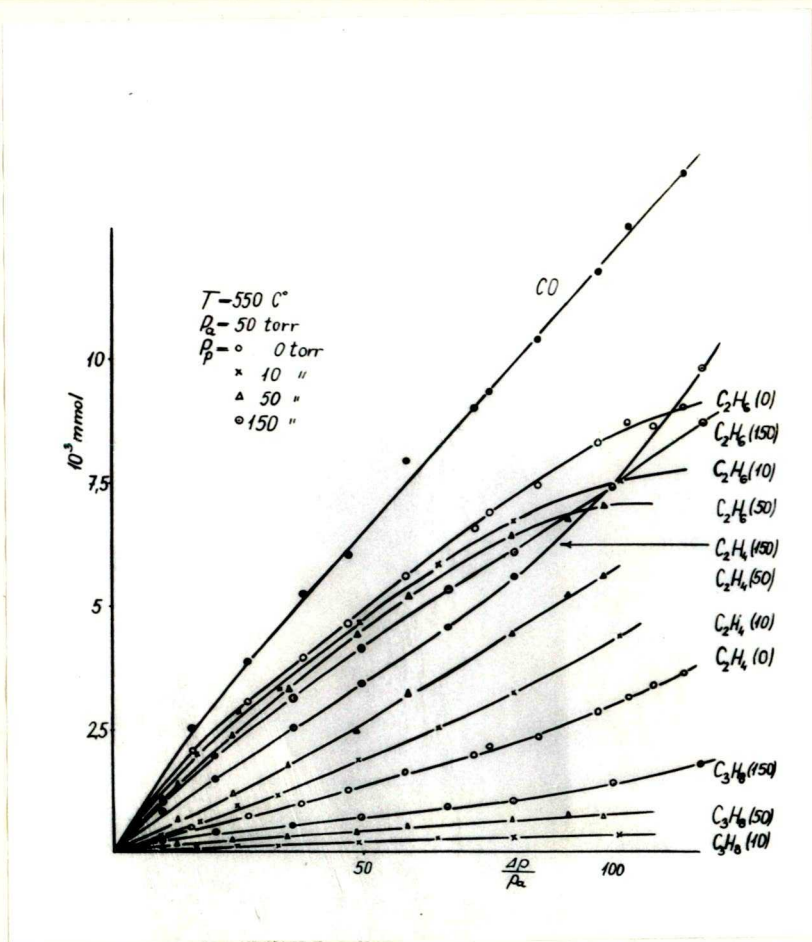
propilén jelenlétében azzal arányos mértékben propán is képződik,

ebből az ábrából is kitűnik, de még szemléletesebben látható a 33. ábrán, hogy az etilén/etán arány egyrészt a propilén mennyiségével, másrészt a százalékos átalakulással nő.



31. ábra

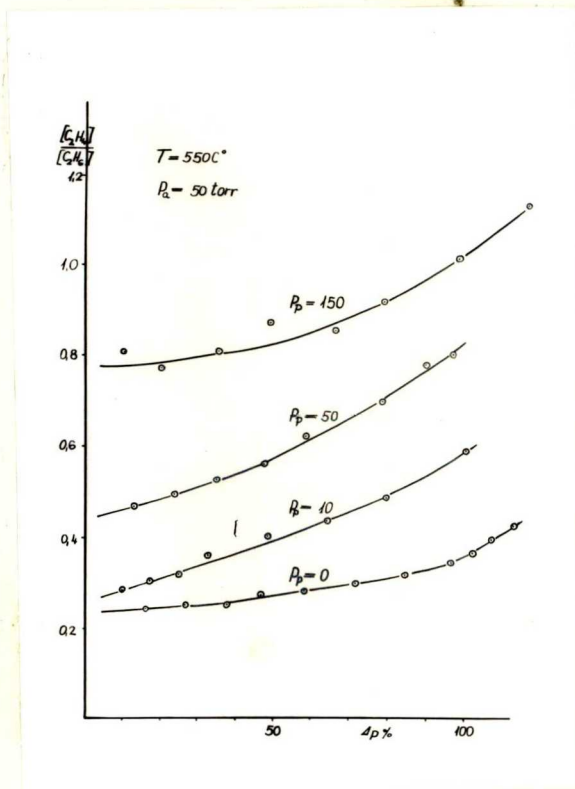
Inhibíciós reakció termékeinek kromatogramja



32. ábra

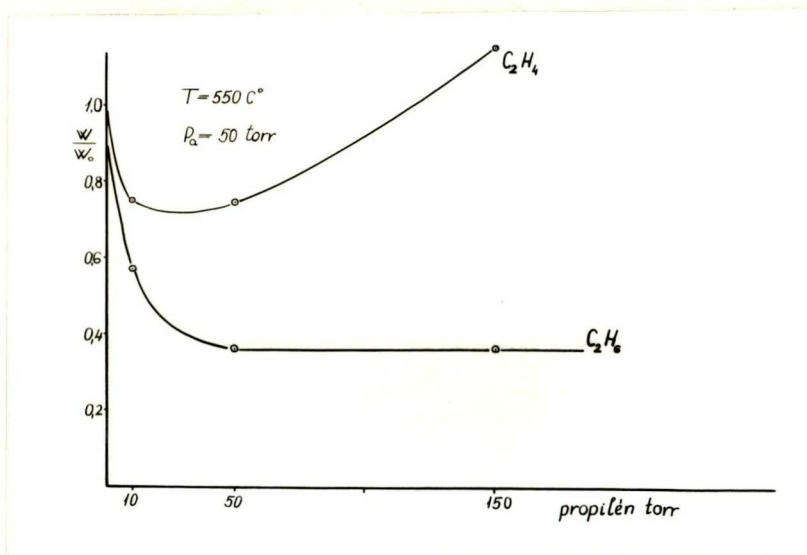
Az inhibíciós reakció termékeinek változása az átalakulás függvényében különböző koncentrációju propilén jelenlétében és propilén nélkül. /A zárójelben lévő számok a propilén kezdeti nyomását jelentik./

Meghatároztuk az etán és etilén képződésének sebességét különböző propilén koncentráció jelenlétében és ezeket /kezdeti sebességeket/ a nembefolyásolt folyamat megfelelő értékeihez viszonyítottuk. Így két termék képződésére vonatkozó két inhibíciós függvényt nyertünk /34. ábra/. Az etán függvénye határértékhez tartó-, az etiléné katalizisba átmenő



33. ábra

Az etilén/etán arány változása a százalékos átalakulás függvényében különböző propilén koncentráció jelenlétében.



34. ábra

Az etán és etilén képződésének relatív sebességei a propilén koncentráció függvényében

inhibíciós görbe. A kevés mérési pont ellenére is jelentősek ezek az értékek, mert két részfolyamat inhibitor jelenlétében való változását adják meg.

g) A propilén fogyása

Az inhibíciós reakciók vizsgálatánál általában probléma, hogy mi történik magával az inhibítorral, miután résztvett a folyamatban. A nitrogén-monoxidos befolyásolásoknál a különböző vizsgálatoknál tapasztaltak egyaránt elhasználódást és elhanyagolható fogyást. Így pl. MÁRTA FERENC a propilaldehid - nitrogén-monoxid rendszerben a reakció végén is változatlanul találta az inhibitor mennyiségét. Míg más szerzők /HINSHELWOOD és LAIDLER/ a dimetiléter és a dietiléter bomlásának inhibíciójánál az NO fogyását figyelték meg.

Jelen vizsgálatunkban szeretnénk volna tisztázni, hogy a propilén szenved-e változást a propilaldehid bomlásának befolyásolása következtében? Ennek eldöntése ugyanis közelebb vihet az inhibíció mechanizmusának megismeréséhez. Ezért a következő kísérleteket végeztük: Gázkromatográffal analizáltuk, hogy egy adott aldehid és propilén keverékben egy bizonyos idő után a propilén hány százaléka fogyott el, majd ugyanilyen kezdeti propilén mennyiséget az előző reakcióval azonos ideig tartottunk a reakció hőmérsékletén és most is meghatároztuk a fogyást. Több mérés alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a propilén az inhibíciós reakció alatt fogy ugyan, de csak jelentéktelen mértékben a



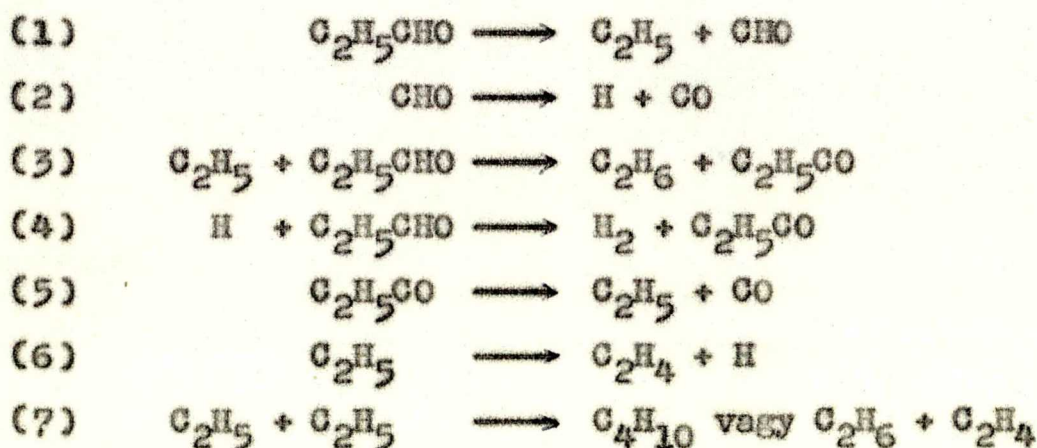
befolyásolás miatt, sokkal nagyobb az önbomlása. Így pl. 11 perc előtt aldehid jelenlétében a propilén 17,2 %-a, aldehid nélkül - csak propilén volt a reakcióedényben - 15,7 %-a fogyott el; 18 perc után pedig aldehid jelenlétében 28,2 %, aldehid nélkül 27,1 % elhasználódást figyeltünk meg.

V.

AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

1) A nem befolyásolt reakció:

Az irodalomban található adatok és saját méréseink összevetése alapján a propilaldehid termikus bomlására véleményünk szerint a következő mechanizmust lehet felvenni:



Ez elemi lépések lényegében azonosak a BUSUF és LAIDLER által javasoltakkal. Alkalmazva a gyökökre a kvázistacionárius koncentráció Bodenstein-féle feltételét, a következő kifejezéseket kapjuk:

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5]}{dt} = k_1[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] - k_3[\text{C}_2\text{H}_5][\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] + k_5[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}] - k_6[\text{C}_2\text{H}_5] - 2k_7[\text{C}_2\text{H}_5]^2 = 0$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{CHO}] - k_4[\text{H}][\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] + k_6[\text{C}_2\text{H}_5] = 0$$

$$\frac{d[\text{CHO}]}{dt} = k_1[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] - k_2[\text{CHO}] = 0$$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}]}{dt} = k_3[\text{C}_2\text{H}_5][\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] + k_4[\text{H}][\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] - k_5[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}] = 0$$

$$[C_2H_5] = \left(\frac{k_1}{k_7}\right)^{1/2} [C_2H_5CHO]^{1/2}$$

$$[H] = \frac{k_1}{k_4} + \frac{k_6}{k_4} \left(\frac{k_1}{k_7}\right)^{1/2} [C_2H_5CHO]^{-1/2}$$

A propilaldehid bomlásának sebességi egyenletébe

$$-\frac{d[C_2H_5CHO]}{dt} = k_1[C_2H_5CHO] + k_3[C_2H_5][C_2H_5CHO] + k_4[H][C_2H_5CHO]$$

behelyettesítve az előbbiek során a gyökök koncentrációjára kapott kifejezéseket és feltételezve, hogy a propilaldehid fogyása a láncindító lépésben elhanyagolható - ez jogos a nagy lánc hosszúság miatt [13], [18] - a következő egyenletet nyerjük:

$$-\frac{d[C_2H_5CHO]}{dt} = k_3 \left(\frac{k_1}{k_7}\right)^{1/2} [C_2H_5CHO]^{3/2} + k_6 \left(\frac{k_1}{k_7}\right)^{1/2} [C_2H_5CHO]^{1/2} \quad /I/$$

Az egyenlettel kapcsolatban az alábbiakat kell megjegyeznünk:

a) kísérleteinkben bebizonyosodott, hogy jó közelítéssel visszaadja a mérési eredményeket. Mint a 11. ábrán látható, a propilaldehid fogyását kifejező sebességi egyenlet két tagra bontható:

$$w = k'c^{3/2} + k''c^{1/2}$$

Ha a $w_0/c_0^{1/2}$ értékeket a c^0 -al szemben ábrázoljuk, egyeneseket kapunk. Az iránytangensekből ill. a tengely metszetekből meghatározott k' és k'' értékek az elméletileg levezetett egyenlet megfelelő konstans komplexumaival azonosak:

$$k' = k_3 \left(\frac{k_1}{k_7} \right)^{1/2} \quad k'' = k_6 \left(\frac{k_1}{k_7} \right)^{1/2}$$

b) a sebességi egyenlet első tagja az etán képződését, a második tagja az etilén képződését reprezentálja. A bomlástermékek analízise azt mutatta, hogy nem elhanyagolható mennyiségű etilén keletkezik, azaz vizsgálati körülményeink között az etil-gyökök bomlása jelentős. Bár a (3)-as lépés aktiválási energiája - irodalmi adatok alapján - 7,6 vagy 5,9 Kcal/mol, míg a (6)-os lépésé 39,5 Kcal/mol, és 550 C°-on a k_3/k_6 $3,78 \cdot 10^2$, addig 100 torr nyomás esetén a w_3/w_6 viszonya 0,73. Ami azt jelenti, hogy a két folyamat versenyez egymással.

c) a sebességi egyenletet kissé átalakítva

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]}{dt} = \left(\frac{k_1}{k_7} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]^{3/2} \left[k_3 + \frac{k_6}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]} \right] \quad /III/$$

magyarázható a reakció brutto rendjének az aldehid kezdeti nyomásával, valamint a hőmérséklettel való változása. A zárójelben lévő második tag értéke az aldehid koncentrációjának növelésével csökken, és így a reakció rendje közeledik a 3/2-hez. Méréseink ezt szabatosan igazolták. Viszont van olyan koncentráció tartomány, ahol a sebességi egyenlet két tagja úgy kompenzálja egymást, hogy a brutto rend egységgel egyenlő. Kísérleteink szerint ez a 100 torr aldehid nyomás körül mutatkozik.

Az etil gyök bomlását kifejező elemi lépés sebességi

állandója - k_6 - a hőmérséklet változtatásával érzékenyen változik. Alacsonyabb hőmérsékleten értéke elhanyagolható és így a sebességi egyenlet az aldehid koncentrációját $3/2$. hatványon tartalmazó egyetlen taggá egyszerűsödik. Így értelmezhető BOYER és NICLAUSE megállapítása, mely szerint a brutto rend tisztán $3/2$, hisz a szerzők viszonylag alacsony hőmérsékleten dolgoztak $/427-486\text{ }^\circ\text{C}/$.

Mondhatjuk azt, hogy az etil gyök bomlása - amit elsősorban a kísérleti körülmények határoznak meg /hőmérséklet és az aldehid koncentrációja/ - szabályozza a propilaldehid termikus bomlásának brutto rendjét. E reakcióban kizárólagosan β gyök a H, és kizárólagosan μ gyök a $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$, míg az C_2H_5 gyök kettős természetű.

d) mivel a bomlás brutto sebességét kifejező egyenlet kísérletileg is igazoltan két tényezőre választható, nincs különösebb jelentősége a brutto rendnek és a brutto aktiválási energiának. Méréseinkből számolt és eredményeink között megadott értéket csak formálisnak tekintjük. Ezek alapján pusztán azt mondhatjuk, hogy a bomlási folyamatot kifejező sebességi egyenlet, egy az aldehid koncentrációját a $3/2$ és egy az $1/2$ hatványon tartalmazó tagból áll, amelyeknek megfelelő egy-egy aktiválási energia érték $/E_{3/2}$ és $E_{1/2}/$. A két tényező a változó kísérleti körülmények között különböző paraméterek szerint változó mértékben addicionálódva alakítja ki az összképet.

e) bár az $/1/$ egyenlet a méréseket jó közelítéssel magyarázza, meg kell említeni korlátozottságát is. Ha az

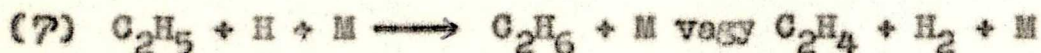
egyenletet integráljuk és a nyert koncentráció-idő összefüggést tekintjük, kitűnik, hogy az aldehid koncentrációja véges idő alatt eléri a zérus értéket.

$$-\frac{dc}{dt} = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_7}} c^{3/2} + k_6 \sqrt{\frac{k_1}{k_7}} c^{1/2}, \quad c = [C_2H_5CHO]$$

$$\sqrt{c} = \frac{\sqrt{c_0} - \sqrt{\frac{k_6}{k_3}} \operatorname{tg} \sqrt{\frac{k_1 k_3 k_6}{k_7}} t}{1 + \sqrt{\frac{k_3}{k_6}} c_0 \operatorname{tg} \sqrt{\frac{k_1 k_3 k_6}{k_7}} t} \quad /III/$$

$$t_{c=0} = \sqrt{\frac{k_7}{k_1 k_3 k_6}} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \sqrt{\frac{k_3}{k_6}} c_0$$

$t_{c=0}$ az az időpont, ahol az aldehid koncentrációja zérussá válik. Mindez annak az egyenes következménye, hogy a propilaldehid termikus bomlására felvett mechanizmus - bár tartalmazza a fő lépéseket - túlegyszerűsített. Kétségtelen tény, hogy az etil gyök a fő láncvivő és a letörési reakcióban is e gyök szerepel a legnagyobb valószínűséggel, egy finomabb mechanizmust igénylő szemléletnek a többi gyök /H, CHO, C_2H_5CO / rekombinációját is tekintetbe kell vennie. Az elképzeléseink szerint lehetséges minden elemi reakció figyelembevételével a végső sebességi egyenlet felírását matematikailag megnehezíteni, de ha sikerülne is problematikus lenne a kísérleti eredményekkel való összehasonlítása. Így pl. ha az eddig ismertetett mechanizmushoz még egy rekombinációt írunk fel



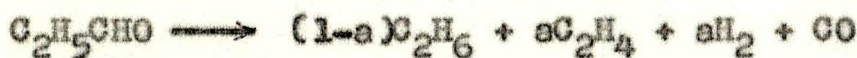
- a H nagyrészt az etil gyök bomlásából származik és így koncentrációja jelentős, de a (7') elemi reakció valószínűsége a hármas ütközés miatt mégis kicsi - a sebességi egyenlet a következő alakot ölti:

$$-\frac{dc}{dt} = (k_3c^2 + k_6c) \sqrt{\frac{k_1k_4}{k_4k_7c + 2k_6k_7}} + c^2 \frac{k_1k_4}{k_4k_7c + 2k_6k_7} \quad /IV/$$

Ez egyenletet bonyolultsága miatt nem tudtuk méréseinkkel ellenőrizni.

A nyomásnövekedés határértékének értelmezése:

Említettük, hogy kísérleteinkben a nyomásnövekedést nagyobbak találtuk, mint az aldehid kezdeti nyomásának kétszerese. Ha a brutto folyamat $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$ lenne, a $P_{\text{C}_2\text{H}_6} + P_{\text{CO}} = 2P_0$ összefüggést kapnánk. Mivel azonban az etil gyök bomlik, kevesebb etán képződik, de minden etán molekula helyett egy etilén és egy hidrogén molekula kéletkezik. Azaz nagyobb a molszámnövekedés, mint az előbb felírt egyszerű séma esetén:



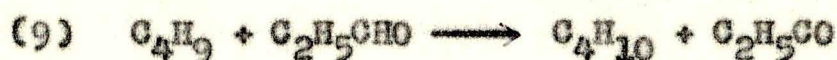
$$P_{\text{C}_2\text{H}_6} + P_{\text{C}_2\text{H}_4} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{CO}} > 2P_0$$

$$P_{\text{C}_2\text{H}_6} = P_{\text{C}_2\text{H}_6} + P_{\text{C}_2\text{H}_4}$$

$$P_{\text{C}_2\text{H}_6} = P_{\text{C}_2\text{H}_6} + P_{\text{H}_2}$$

Az etilén hatásának értelmezése:

Kísérleteink alapján jogunk van feltételezni, hogy a propilaldehidnek etilén jelenlétében végzett pirolizisekor a következő két elemi reakció is lejátszódik:



A (8) elemi lépés lényegében az etilén polimerizációjának kezdeti aktusa, amelyet követ a hexil-, oktil-, stb. gyökök képződése. Kísérleti körülményeink között e polimerizáció végbemehet, ezt igazolja az etilén jelenlétében végzett termikus bomlásoknál egy bizonyos idő után tapasztalt nyomáscsökkenés. A (8) reakció aktiválási energiája 8,6 Kcal/mol, amit KERR és TROTMAN-DICKENSON határozott meg [27]. Azt, hogy a (9) reakció lejátszódik igazolják méréseink. Ugyanis a propilaldehidhez adott etilén nyomásával közel lineárisan nő a bomlástermékekben meghatározott bután mennyisége /20. ábra/.

A (8) és (9) lépéseket a már az előbbiekben felvett mechanizmussal egyesítve, a következő sebességi egyenletet nyerjük:

$$-\frac{d[C_2H_5CHO]}{dt} = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_7} [C_2H_5CHO]^{3/2}} + k_6 \sqrt{\frac{k_1}{k_7} [C_2H_5CHO]^{1/2}} + k_8 \sqrt{\frac{k_1}{k_7} [C_2H_5CHO]^{1/2} [C_2H_4]} \quad /V/$$

Az etilén olyan mértékben inhibitora a folyamatnak, amilyen mértékben elfogja a láncvivő etil gyököket és

amilyen mértékben a butil /és hexil-, oktil, stb./ gyök
renyhébben reagál az aldehiddel.

Az előbb említett tényeket kiterjesztjük azokra a
folyamatokra, amelyek csak a propilaldehid termikus bomlá-
sakor játszódnak le. A reakciónak terméke az etilén, ami
ugyan úgy szerepelhet, mint az aldehidhez kevert etilén.
Azaz a (8) és (9) folyamat az un. tiszta - csak aldehid
van jelen kezdetben - bomlásoknál is bekövetkezik. E két
elemi lépés jelentőségét azonban nem kívánjuk eltulozni,
viszonyuk a többi láncleépéshez képest kicsi, de hogy való-
ban léteznek, erre a következő bizonyítást ismertetjük:

Tételezzük fel, hogy csak a 7 ismertetett elemi
reakció játszódik le, továbbá, hogy a (7) letörési aktus csak
butánt szolgáltat. Akkor a butánképződés sebessége:

$$\frac{d[C_4H_{10}]}{dt} = k_7[C_2H_5]^2$$

A bután-képződés sebességének az aldehid fogyásának sebessé-
géhez /I/ való viszonya felírható, mint

$$-\frac{d[C_4H_{10}]}{d[C_2H_5CHO]} = \frac{(k_1k_7)^{1/2}[C_2H_5CHO]^{1/2}}{k_3[C_2H_5CHO] + k_6}$$

E differenciál egyenlet integrálásával kapjuk, hogy

$$[C_4H_{10}]_t = \frac{2(k_1 k_7)^{1/2}}{k_3} \left[[C_2H_5CHO]_0^{1/2} - [C_2H_5CHO]_t^{1/2} + \right. \\ \left. + \frac{k_6}{(k_3 k_6)^{1/2}} \left(t e^{-1} \frac{[C_2H_5CHO]_t^{1/2} (k_3 k_6)^{1/2}}{k_6} - \right. \right. \\ \left. \left. - t e^{-1} \frac{[C_2H_5CHO]_0^{1/2} (k_3 k_6)^{1/2}}{k_6} \right) \right]$$

Alkalmazva a $[C_2H_5CHO]_t = [C_2H_5CHO]_0 - [CO]_t$ összefüggést és a $[CO]_t$ helyébe a gázkromatográffal meghatározott szén-monoxid mennyiségeket helyettesítve, továbbá felhasználva az irodalomban a sebességi állandókra található adatokat - amelyek általában több szerző által meghatározott értékek - ki tudjuk számolni a propilaldehid termikus bomlásában adott időpontban képződött bután mennyiségét. A számolás eredményét a VI. táblázatban tüntettük fel.

VI. táblázat

$T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P_0 = 200\text{ torr aldehid}$

idő	számolt bután 10^6 mol/lit	mért bután
2' 29"	2,99	12,20
4'	4,22	18,70
6'	4,91	27,60
10'	5,87	29,30
17'	6,22	30,08
105'	7,30	22,80

A számolásnál igyekeztünk azokat az adatokat /ha a sebességi állandókra több érték volt megadva/ felhasználni, amelyekkel a legnagyobb bután mennyiségeket lehetett kapni. A táblázatból látható, hogy a kísérletileg meghatározott bután lényegesen több, mint a számolt. Meg kell még jegyezni, hogy kísérleteinkben csak a felhalmozódott és nem a reakcióban képződött bután mennyiségét mértük; ugyanis vizsgálati körülményeink között a bután nem stabilis, tovább bomlik. Mindez elegendő bizonyíték arra nézve, hogy a (8) és (9) reakció a propilaldehid un. tiszta bomlásánál is lejátszódik.

Szigoruan véve ezt lehet mondani, hogy a propilaldehid termikus bomlásánál az egyik bomlástermék - az etilén - inhibálja a folyamatot, azaz öninhibíció van. E reakció sebességet csökkentő hatás azonban csak nagyobb átalakulásnál válik számbevehetővé, amikor az etilén koncentrációja jelentősebb lesz.

A VII. táblázatban tüntettük fel a dolgozatban szereplő és az irodalomban ismeretes elemi reakciók kinetikai paramétereit.

VII. táblázat

Az elemi reakciók kinetikai paramétereit

reakció	frekvencia faktor $\text{sec}^{-1}; \text{litmol}^{-1}\text{sec}^{-1}$	aktiválási energia Kcal/mol	$k/550^\circ\text{C}/$ sec^{-1} $\text{litmol}^{-1}\text{sec}^{-1}$	irodalom
(1)	$1,7 \cdot 10^{15}$	82,8	$1,46 \cdot 10^{-7}$	[18]
(3)	$2,35 \cdot 10^8$	7,6	$2,36 \cdot 10^6$	[26]
(3)	$1,26 \cdot 10^8$	5,9	$3,37 \cdot 10^6$	[27]
(6)	$3 \cdot 10^{14}$	39,5	$8,91 \cdot 10^3$	[28]
(7)	$1,6 \cdot 10^{10}$	0	$1,60 \cdot 10^{10}$	[29]
(8)	$1,12 \cdot 10^9$	8,6	$5,7 \cdot 10^6$	[27]
(10)	$1 \cdot 10^9$	7	$1,37 \cdot 10^7$	[30]
(1p)	$1 \cdot 10^{15}$	78	$1,57 \cdot 10^{-6}$	[31]
(1p)	$1 \cdot 10^{15}$	84	$4,3 \cdot 10^{-8}$	[33]

3.) A propilén hatásának értelmezése

A kísérleti eredményeknél említettek alapján az inhibíciós reakcióra felirandó mechanizmusnak mindenek előtt a következő tényeket kell magyaráznia:

- 1) A maximálisan inhibiált reakcióknak indukciós periódusa van.
- 2) Az inhibíció függ a propilaldehid koncentrációjától.
- 3) A propilén jelenlétében kismértékben csökken az etán mennyisége.
- 4) Az etilén mennyisége jelentősen megnő.
- 5) Propán is képződik.
- 6) Az inhibíció következtében kevés propilénfogyás tapasztalható.

Először is talán a legalapvetőbb kérdés az, hogy mi-
ben áll az inhibíció lényege, miért csökken a reakciók sebes-
sége propilén jelenlétében, melyik az a renyhe gyök, amelyik
átveszi a láncvivő szerepét? Az a tény, hogy az inhibíció
függ a propilaldehid koncentrációjától, nagyon valószínűvé
teszi, hogy a propilén az etil gyököt fogja el; azaz olyan
gyököt, amelyik az aldehiddel lépne reakcióba, tehát β gyök.
A bevezető részben már említettünk néhány az irodalomban
található kísérleti adatot annak bizonyítására, hogy a lánc-
vivő szerepét az allyl gyök veszi át. Ezt egy adattal szeret-
nénk még kiegészíteni. LAIDLER és WOJCIECHOWSKI [32] CD_4 je-
lenlétében - ennek a bomlása é vizsgálati körülmények között
jelentéktelen - propilént pirolizált és nagyobb mennyiségű

mono-deuterált propilén volt kimutatható a termékek között ($\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}=\text{CH}_2$).

Ha még egyszer megtekintjük a 26. ábrát, a mondottak alapján a következőképpen értelmezhető az inhibíciós függvény:

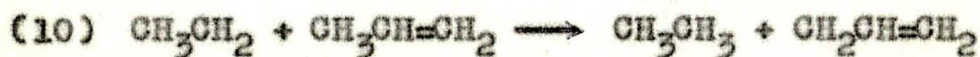
Kis propilén koncentráció esetén két aldehidfogyasztó reakció versenyez egymással:



A propilén nyomásának növelésével egyre inkább a (13) lépés válik dominálóvá, a reakció sebessége csökken - az allyl gyökök renyhébb reakcióképessége miatt.

Az ábrán látható, hogy az 50-100 torr propilén nyomás tartományban az inhibált reakciók minimális sebességet érnek el, ahol valószínű, az allyl gyökök ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) tartják fenn a láncreakciót.

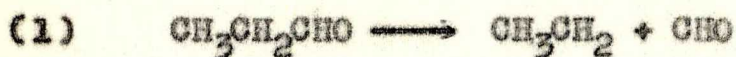
Nagyobb propilén koncentrációnál minimálisan nő a reakciók bruttó sebessége. Ehhez azonban már nem elegendő az etil gyökök elfogásából származott allyl gyökök mennyisége.



hanem le kell játszódnia a következő folyamatnak is:



amely az allyl gyökök járulékos forrása lesz; sőt - amikor a propilén koncentrációja nagyobb, mint az aldehidé - jelentőségében felülmulthatja az aldehid primer bomlásának aktusát



és az egész bomlás megindítójának szerepét veszi át. Az allyl gyökök ilyen módon történő - a láncreakció lejátéztatásához elegendő - felhalmozódáshoz bizonyos időre van szükség. Ez a gyakorlatban, mint indukciós periódus mutatkozik meg. Az (1p) reakció akció konstansa és aktiválási energiája közel azonos az (1)-es reakciójával /VII. táblázat/.

Véleményünk szerint az etil gyök a propilénnel nemcsak a (10) lépés szerint reagálhat - azaz nem lehet kizárólagos a hidrogén absztrakció - hanem bizonyos valószínűsége van a kettős kötésre történő addíciónak is:



E feltételezést az energetikai viszonyok megengedik:

a (10) aktus aktiválási energiája 7 Kcal/mol [30].

az etil gyök az etilénre könnyen addicionálódik

- E = 8,6 Kcal [27] - bár az etilén szimmetrikusabb rendszer, mint a propilén.

a hidrogén atomnak és a metil gyöknek a propilén kettős kötésére történő addíciójához 2,5 ill. 8,8 Kcal/mol aktiválási energiára van szükség. Feltételezzük, hogy az etil gyök hasonló reakciója - (11) - nem igényelhet 8-9 Kcal-nál többet.

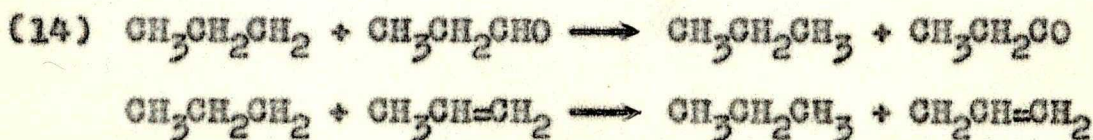
Viszont annak a magyarázata, hogy a (10) elemi reakciónak nagyobb a valószínűsége, mint a (11)-nek az az adható meg, hogy az absztrakcióban keletkező allyl gyöknek feltétlenül nagyobb a stabilitása, - szimmetrikus szerkezete miatt -

mint az addícióban képződő pentil gyöknek.

Kísérleti körülményeink között nem is lehet stabilis a pentil gyök, hanem mielőtt valamely komponenssel is kölcsönhatásba lépne, elbomlik etilénre és propil gyökre:



A propil gyök a rendszerben, mint propán realizálódik vagy az aldehiddel vagy a propilénnel való reakciójában:



A (11), (12) lejátszódásának lehetőségét az is megadja, hogy a propil gyökből és etilénből álló rendszer feltétlenül alacsonyabb energia szintet képvisel, mint az etil gyökből és propilénnel álló rendszer.

Ha az etil gyök csak a (10) szerint reagálna a propilénnel, akkor az inhibíciós reakcióban is ugyanannyi etán képződne - a megfelelő százalékos átalakulásoknál -, mint a nem inhibált folyamatban. Viszont kísérletileg kimutattuk, hogy kevesebb az etán /32.ábra/. A (11), (12) és (14) elemi reakció együtt magyarázatot ad arra a kísérleti tényre, hogy az inhibíciós reakciókban kevesebb etán képződik, bizonyos mértékben fogy a propilén, de keletkezik propán és megnő az etilén mennyisége.

A (11), (12) és (14) reakciók szerint elvileg az etán és propilén hiány összegének egyenlőnek kellene lenni az etilén többlet és a propán összegével. Ezt jelen kísérleteinkben

nehéz igazolni a következők miatt:

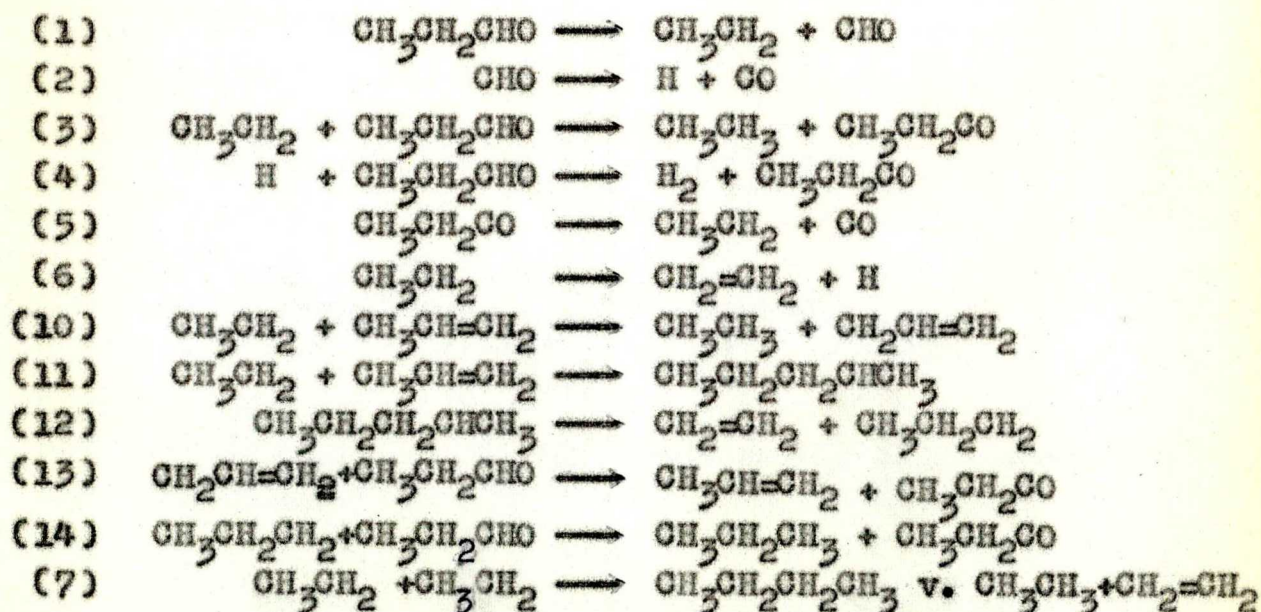
a propilénfogyást nem követtük rendszeresen végig,

a propilén is bomlik és egyébek között etilént szolgáltat; méréseinknél nem tudtuk különválasztani ezt a részt, ami csak az aldehid és propilén kölcsönhatásából származik,

a rendszer elég bonyolult és biztosan vannak egyéb folyamatok is, amiket még nem ismerünk.

A láncletörési lépésekkel kapcsolatban az a véleményünk, hogy kis propilén koncentrációknál - a nem inhibált bomláshoz hasonlóan - az etil gyökök egymásközi reakciója dominál, míg nagy propilén koncentrációknál az etil és allyl gyökök egyesülése lehet a legjelentősebb.

A propilaldehidnek propilén jelenlétében történő termikus bomlására kis inhibitor koncentrációknál a következő mechanizmust javasoljuk:

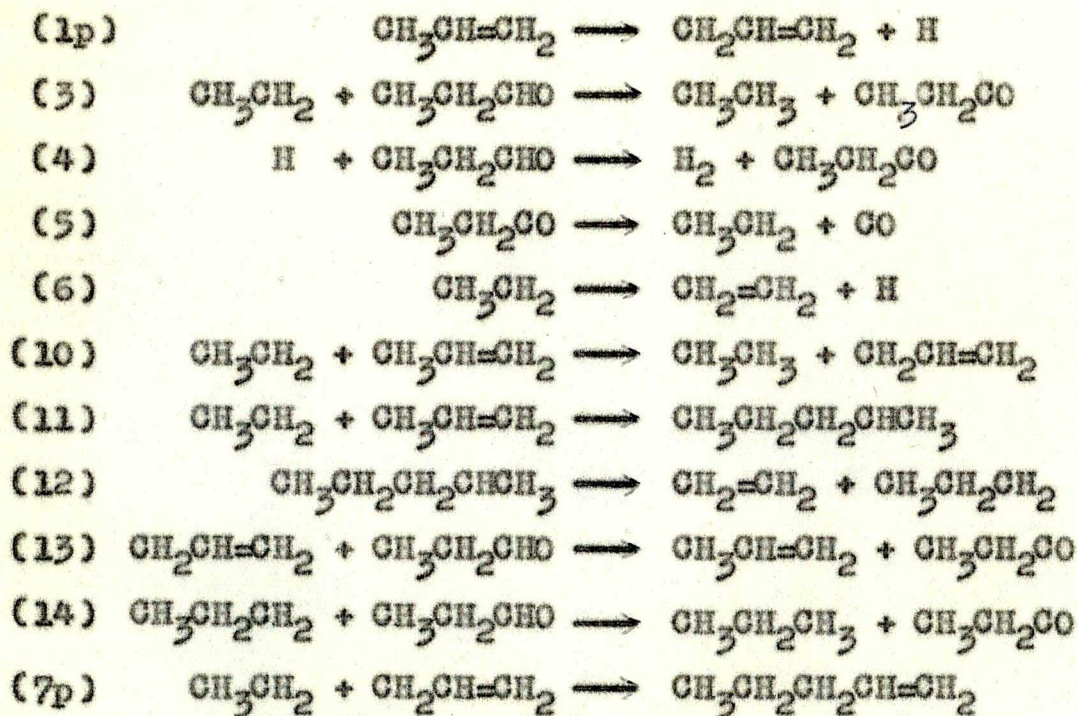


A Bodenstein-féle elv alkalmazásával kifejezve a gyökök koncentrációit és behelyettesítve az aldehid fogyását

reprezentáló egyenletbe, különösebb egyszerűsítő feltételek nélkül a nyert sebességi formula:

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]}{dt} = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_7}} [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]^{3/2} + k_6 \sqrt{\frac{k_1}{k_7}} [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]^{1/2} + (k_{10} + k_{11}) \sqrt{\frac{k_1}{k_7}} [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]^{1/2} [\text{C}_3\text{H}_6] \quad \text{/VI/}$$

A propilén ezen koncentrációtól kezdve, ahol a kinetikus görbék S alakúak lesznek, azaz a reakcióknak indukciós periódusa van, módosul a start reakció. Továbbá az allylgyökök nagy koncentrációja más letörési lépést eredményezhet. Ilyen körülményekre a feltételezett mechanizmus az előbbiekben látható:



Az előzőekhez hasonló kezeléssel a következő brutto sebességi egyenletet nyerjük:

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]}{dt} = k_3 \sqrt{\frac{k_{1p}k_{13}}{k_{7p}k_{10}}} [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]^{3/2} + k_6 \sqrt{\frac{k_{1p}k_{13}}{k_{7p}k_{10}}} [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]^{1/2} + (k_{10}+k_{11}) \sqrt{\frac{k_{1p}k_{13}}{k_{7p}k_{10}}} [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]^{1/2} [\text{C}_3\text{H}_6] + k_{1p} [\text{C}_3\text{H}_6] \quad \text{/VII/}$$

Az utolsó tag a többihez viszonyítva nyilván elhanyagolható.

A feltüntetett mechanizmus egyes lépései a propilén - aldehid arány változtatásával különböző mértékben járulnak az összefolyamat kialakításához. Ennek megfelelően a sebességi egyenlet három tagjának is változik az értéke. Így pl. az inhibitor nagy koncentrációjánál az etil gyök bomlásának - (6) lépés - valószínűsége nagyon kicsi, következésképpen a sebességi egyenlet második tagja elhanyagolható lesz. Folytathatjuk ezt azzal, hogy a (3)-as elemi reakció gyakorisága is jelentéktelenné válik és így egyenletünk - /VII/ - a harmadik tagra redukálódik. Ez azt jelentené, hogy a reakció sebessége az aldehid koncentráció $1/2$ hatványától függ. Kísérleteinkben ezt közelítőleg sikerült igazolni.

A VIII. táblázatban egy példán mutatjuk be, hogy nagy propilén koncentráció mellett az első rend szerint számolt sebességi állandók növekvő menetet mutatnak, ami azt jelenti, hogy a brutto rend alacsonyabb, viszont a $k_{1/2}$ értékek inkább elfogadhatóak állandónak. A propilaldehid - propilén rendszer komplexségét mutatja, hogy míg a maximálisan

inhibiált reakciók $3/2$ rendűek, /28. ábra/, addig az inhibitor nagy mennyiségeinél egészen lecsökken a brutto rend.

A közölt mechanizmus minden bizonnyal túlegyszerűsített. Ha csak a letörési lépéseket tekintjük is, több, mint a felvett egy-egy valószínűsége áll fent. Kísérleteink további célja, hogy az inhibíciós reakció mechanizmusának jobb tisztázásához adatokat gyűjtsünk.

VIII. táblázat

$$T = 520\text{ }^{\circ}\text{C}$$

aldehid = 50 torr propilén = 250 torr

t	p	$k(1) \cdot 10^3$	$k(1/2) \cdot 10^3$
5'	5,5	3,86	3,90
7'	9,3	4,98	3,90
8'42"	12,4	5,40	4,10
10'15"	15,0	5,79	4,05
11'57"	18,0	6,22	4,12
13'41"	20,9	6,59	4,10
15'13"	23,3	6,86	4,28
17'54"	27,2	7,30	4,30
20'25"	30,6	7,72	4,35
23'33"	34,5	8,27	4,41
26'	37,1	8,67	4,38
30'	40,8	9,40	4,40

ÖSSZEFOGLALÁS

Megvizsgáltuk a propilaldehid termikus bomlását 520-560 C° hőmérséklet és 30-250 torr nyomás tartományban. A kísérleti adatok szerint a sebességi egyenlet két tagra bontható:

$$-\frac{dc}{dt} = k^{\bullet}c^{3/2} + k''c^{1/2}$$

A reakció rendje a kezdeti nyomás csökkenésével és a hőmérséklet emelkedésével csökken, míg alacsonyabb hőmérsékleten és az aldehid nagyobb nyomásainál nő - közel 3/2-ig.

A rendnek e változását az etil gyök bomlásának a kísérleti körülményekkel való változása okozza.

Továbbá kimutattuk, hogy a reakcióban képződő etilén az etil gyököt elfogja - szorosan véve, inhibálja a folyamatot - amit az analízis alapján talált bután mennyisége bizonyít.

A propilénnek a propilaldehid termikus bomlására gyakorolt hatása, mint összefolyamat, csökkenő mértékű inhibíció, részleteiben bonyolult láncreakció.

A fő inhibíciós lépés abban áll, hogy a láncvivők hidrogént szakítanak le a propilénről és az így képződött csökkent reakcióképességű allyl gyök lép reakcióba az aldehiddel. Ezt bizonyítja az a tény is, hogy a propilén fogása a kölcsönhatás szempontjából nem nagy - klasszikus értelemben vett negatív katalizátor.

A termékek analíziséből kapott azon adatok, mely szerint

az inhibitor kismértékben fogy, továbbá kevesebb etán és több etilén, valamint propán is képződik, arra mutatnak, hogy részben lejátszódik az etil gyöknek a propilén kettős kötésére történő addíciója is, de az adduktum nem stabilis, elbomlik etilénre és propil gyökre.

Hálás köszönetemet fejezem ki Szabó Zoltán egyetemi tanárnak, a Magyar Tudományos Akadémia tagjának, hogy figyelmem e témára felhívta, kidolgozását lehetővé tette, valamint munkámat tanácsaival elősegítette.

Köszönetemet fejezem ki továbbá Márta Ferenc tanszékvezető docensnek, a kémiai tudományok kandidátusának, a kísérletek megtervezésében és az eredmények értékelésében nyújtott sokirányú segítségéért.

I R O D A L O M

- [1] Rice, F.O. és Rice, K.K.: The Aliphatic Free Radicals, Baltimore (1935).
- [2] Rice, F.O. és Herzfeld, K.F.: J. Am. Chem. Soc. 56, 284 (1934)
- [3] Rice, F.O. és Polly, O.L.: J. Chem. Phys. 6, 273 (1938).
- [4] Voevodsky, V.V. és Poltorak, V.A.: Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 91, 585 (1953).
- [5] Rice, F.O. és Varuerin, R.E.: J. Am. Chem. Soc. 76, 324 (1954)
- [6] Ingold, K.U., Stubbs, F.J. és Hinshelwood, C.N.: Proc. Roy. Soc. A, 203 486 (1950).
- [7] Wojciechowski, B.W. és Laidler, K.J.: Can. J. Chem. 38, 1027 (1960).
- [8] Laidler, K.J., Sagert, N.H. és Wojciechowski, B.W.: Proc. Roy. Soc. A 270, 245 (1962).
- [9] Sagert, N.H. és Laidler, K.J.: Can. J. Chem. 41, 848 (1963)
- [10] McKenney, D.J., Wojciechowski, B.W. és Laidler, K.J.: Can. J. Chem. 41, 1993 (1963).
- [11] Laidler, K.J. és McKenney, D.J.: Proc. Roy. Soc. A 278, 505 (1964).
- [12] Busuf, M. és Laidler, K.J.: Can. J. Chem. 42, 1851 (1964).
- [13] Laidler, K.J. és Busuf, M.: Can. J. Chem. 43, 268 (1965)
- [14] Bryce, W.A. és Rizicka, D.J.: Can. J. Chem. 38, 835 (1960).
- [15] Puruell, J.H. és Guinn, C.P.: Nature, (London), 189, 656 (1960).
- [16] Norrish, R.G.W. és Pratt, G.L.: Nature, 197, 143 (1963)
- [17] Eyring, H., Ree, T. és Yang, K.: Nature, 194, 1025 (1962)
- [18] Márta F.: Magyar Kémiai Folyóirat 67, 216 (1961).
- [19] Szabó, Z.G. és Márta F.: Magyar Kémiai Folyóirat 67, 233 (1961)

- [203] Hinshelwood, C.N. és Thompson, H.W.: Proc. Roy. Soc. A 113, 221 (1926).
- [211] Winkler, C.A., Fletcher, C.J. és Hinshelwood, C.N.: Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 146 345 (1934).
- [221] Sworski, J.J. és Burton, U.J.: J. Am. Chem. Soc. 73, 3194 (1951).
- [231] Boyer, A. és Niclause, M.: J. Chem. Phys. 49, 354 (1952).
- [241] Ho, S.K.: Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 276, 278 (1963).
- [251] Smith, J.R.E. és Hinshelwood, C.N.: Proc. Roy. Soc. A 180, 237 (1942).
- [261] Volman, D.M. és Brinton, R.K.: J. Chem. Phys. 22, 929 (1954).
- [271] Kerr, J.A. és Trotman-Dickenson, A.F.: J. Chem. Soc. 1960, 1611.
- [281] Bywater, S. és Steacie, E.W.R.: J. Chem. Phys. 19, 319 (1951)
- [291] Ivin, K.J. és Steacie, E.W.R.: Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 208, 25 (1951).
- [301] Trotman-Dickenson, A.F. és Steacie, E.W.R.: J. Chem. Phys. 19, 169 (1951).
- [311] Sawarz, M.: Chem. Rev. 47, 75 (1950).
- [321] Laidler, K.J. és Wojciechowski, B.W., Proc. Roy. Soc. London, A 259, 257 (1961).
- [331] Amano, A. és Uchiyama, M.: J. Phys. Chem. 68, 1133 (1964).
- [341] Steacie, E.W.R., Atomic and Free Radical Reactions, 183 (Reinhold, 1954).
- [351] Szabó, Z.G., Huhn, P. és Bergh, Á.: Magy. Kém. Folyóirat, 61, 137 (1955).

