

### Investigations on the thermal decomposition of *n*-butane, I. Kinetic parameters of the reaction. D. Halász and F. Márta

The thermal decomposition of *n*-butane has been investigated at temperatures between 807 and 853 K and at pressures of 26–250 Torr; the reaction rate was calculated from the data obtained by measuring the pressure changes and analysing the products by GLC.

The overall order of the reaction was found to be between 1 and 1.5 and the reaction rate can be described by an equation consisting of 3/2 order and 1/2 order terms.

The Arrhenius parameters for the formation of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ , as well as the total rate and chain length of the reaction at 823 K and at 100 Torr initial pressure are given.

The initial rate of formation of methane is the highest among the main products and the initial rate of formation of ethylene is about twice that of ethane.

Szeged, József Attila Tudományegyetem Általános- és Fizikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1975. V. 19.

## A *n*-bután termikus bomlásának vizsgálata gázfázisban, II.\*

Szekunder folyamatok jelentősége a reakció különböző szakaszaiban

HALÁSZ DEZSÓ és MÁRTA FERENC

A *n*-bután termikus bomlásával foglalkozó előző közleményünkben<sup>1</sup> a kísérleti eredmények alapján megadtuk a reakció kinetikai jellemzőit, és rámutattunk arra, hogy a reakció 1,5–2%-os átalakulásánál adódó termékeloszlás már eltér a reakció igen korai szakaszában tapasztalt aránytól. Purnell és Quinn<sup>2</sup> szerint az általuk vizsgált kis konverzióknál

a) a metán és a propilén hozama egyenlő volt;  
b) az etán és etilén hozama között tekintélyes különbség volt az etilén javára;

c) mivel az etilén bizonyos feltételek között az etán rovására képződik várható, hogy a hidrogénképződés kezdeti sebessége egyenlő a többletetilénével;

d) a primer termékek eloszlása a konverziótól független bármely nyomáson és hőmérsékleten.

Purnell és Quinn<sup>2</sup> eredményeihez hasonló termék-eloszlást talált Torok és Sandler<sup>3</sup> ugyancsak alacsonyabb hőmérsékleten és 0,15%-os konverzióig. A reakciót nagyobb konverzióknál eddig kevésbé vizsgálták. Laidler és Sagert<sup>4</sup> közölt néhány, a metán és etán képződésére vonatkozó analitikai adatot a *n*-bután mintegy 30%-os átalakulásáig.

Célszerűnek látszott megvizsgálnunk ezért, hogy a konverzió növekedésével hogyan változik a termékösszetétel és milyen szerepe van a hőmérsékletnek és nyomásnak a termékek mennyiségi és minőségi viszonyainak az alakulására, mivel ezen adatokból következtetéseket lehet levonni a termékek részvételével lejátszódó szekunder reakciókra.

\* I. közlemény: <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Halász D. és Márta F.: Magy. Kém. Folyóirat, 81. 541. 1975.

<sup>2</sup> J. H. Purnell and C. P. Quinn: Proc. Roy. Soc., A 270. 267. 1962.

<sup>3</sup> J. Torok and S. Sandler: Canad. J. Chem., 47. 3863. 1969.

<sup>4</sup> N. M. Sagert and K. J. Laidler: Canad. J. Chem., 41. 838. 1963.

### Kísérleti rész

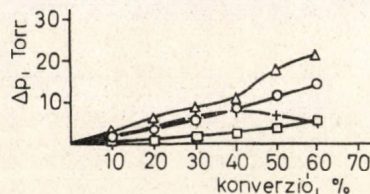
Kísérleteinket 807–853 K hőmérséklet-tartományban és 25–250 Torr nyomástartományban végeztük az előző közleményünkben<sup>1</sup> már leírt készülékben és módon. A szupremax reakcióedény kívánt hőmérsékletét elektromos fűtésű, hőmérséklet-szabályozóval ellátott kályhával biztosítottuk, amely 773–873 K tartományban  $\pm 0,3$  K intervallumon belül tartotta a hőmérsékletet. A termékeket (hidrogén, metán, etán, etilén, propán, propilén), valamint a kiindulási anyagot (*n*-bután) a különböző konverzióknál ugyancsak az előző részben említett körülmények között kromatográfias úton határoztuk meg.

### Az eredmények és tárgyalásuk

A *n*-bután termikus bomlására vonatkozó analitikai vizsgálataink folyamán már 1,5–2%-os konverzióknál propánt találtunk a termékek között. Mivel a reakció igen korai szakaszában Purnell és Quinn<sup>2</sup> nem talált propánt, így ezen kísérleti eredményünk egyik jele annak, hogy 1,5% konverzió körül már szekunder reakciókkal kell számolni.

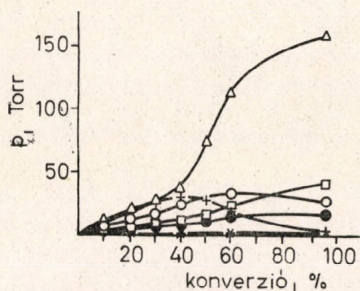
A reakció primer termékeinek alakulását a konverzió előrehaladásával a konverzió függvényében három különböző kezdeti nyomásnál az 1., 2. és 3. ábra mutatja.

Az 1. ábrán a reakció során képződött metán, etán, etilén és propilén nyomását ábrázoltuk a konverzió függvényében az általunk tanulmányozott legkisebb kezdeti nyomásnál, míg a 2. és 3. ábra az említett termékek mellett a hidrogénét és a



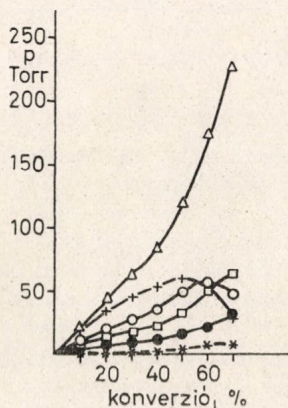
1. ábra  
Metán (Δ), etán (□), etilén (○) és propilén (+) parciális nyomása a konverzió függvényében.  $T = 823$  K,  $p_0 = 26$  Torr *n*-bután

propánét is tartalmazza és nagyobb konverzióig mutatja a termékek alakulását. Mindhárom ábrán látható, hogy a propilén mennyisége kb. 40–50% konverzióknál maximumot ér el és utána fokozatosan csökken.



2. ábra

Hidrogén (●), metán (Δ), etán (□), etilén (○), propilén (+) és propán (×) parciális nyomása a konverzió függvényében.  
 $T = 823 \text{ K}$ ,  $p_0 = 100 \text{ Torr}$  *n*-bután



3. ábra

Hidrogén (●), metán (Δ), etán (□), etilén (○), propán (×) és propilén (+) parciális nyomása a konverzió függvényében.  
 $T = 823 \text{ K}$ ,  $p_0 = 250 \text{ Torr}$  *n*-bután

$p_0 = 26 \text{ Torr}$  kezdeti *n*-bután nyomás esetében az etilén és a metán képződése kb. 40% konverzióig csaknem lineáris, a propiléngörbe maximuma után azonban adott mennyiségű *n*-bután elbomlásakor a reakció korábbi szakaszaihoz viszonyítva nagyobb mennyiségű etilén és metán képződik.

Nagyobb kezdeti *n*-bután-nyomások,  $p_0 = 100 \text{ Torr}$  és  $p_0 = 250 \text{ Torr}$  esetében a propiléngörbe maximuma után a metánképződés jelentősen növekszik, és kisebb mértékben ugyan, de nő az etilén, etán, hidrogén és propán képződési sebessége is. Az etilénképződés a 40% konverzió körül bekövetkező növekedés után kb. 60% konverzióknál ugyancsak maximumot ér el és ezután fokozatosan csökken.

Purnell és Quinn<sup>2</sup> az [etilén]/[etán] arányt vizsgálva a reakció igen korai szakaszában kimutatták, hogy a többletilén képződésének a kis nyomás és magas hőmérséklet kedvez. Vizsgálataink során az [etilén]/[etán] =  $\alpha$  arányt a reakció későbbi szakaszaiban is meghatároztuk, és így nyomás- és hőmérsékletfüggőség mellett az  $\alpha$ -nak a konverzióval szembeni alakulását is megfigyeltük. A különböző kezdeti nyomás, hőmérséklet és konverzió eseté-

ben meghatározott értékeket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

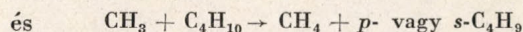
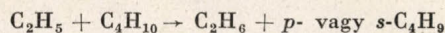
Az  $\alpha = \frac{[C_2H_4]}{[C_2H_6]}$  viszony függése a *n*-bután kezdeti nyomásától, valamint a konverziótól 823 K-en végrehajtott kísérletek esetén

Kezdeti nyomás, Torr	T, K	10% konv.	20% konv.	40% konv.	60% konv.
		$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
26	823	4,4	4,2	3,4	3,4
48		3,8	3,2	3,1	2,8
74		3,0	2,8	2,3	1,9
98		2,3	2,2	2,1	1,9
150		1,8	1,7	1,5	1,3
200	1,6	1,5	1,3	—	
250	1,3	1,2	1,2	1,1	
98	807	1,8	1,7	1,6	1,4
98	840	3,0	2,6	2,1	1,9
98	853	3,3	2,8	2,2	2,2

A táblázat adataiból megállapítható, hogy az  $\alpha$  értéke a reakció későbbi szakaszában is kis nyomáson és magas hőmérsékleten a legnagyobb, továbbá, hogy a konverzió előrehaladásával az [etilén]/[etán] arány csökken, ami a reakció során keletkezett etilénnek a jelenlevő gyökökkel való szekunder reakciójára utal.

A reakció igen korai szakaszára Purnell és munkatársainak<sup>2</sup> kísérletileg jól alátámasztott mechanizmusa szerint a  $CH_4$  és a  $C_3H_6$  a szekunder butilgyökből, a  $C_2H_6$  és a  $C_2H_4$  a primer butilgyökből keletkezik.

Kupperman és Larson<sup>5</sup> szerint olyan hidrogén-elvonási reakcióra, mint a



$$k_{p/s}k = 2,43 \cdot e^{-2640/RT}$$

Eszerint az utóbbi viszony az általunk alkalmazott hőmérséklet-tartományban (807–853 K) 0,46 és 0,51 között van. Ennek megfelelően a

$$\beta = \frac{[CH_4] + [C_3H_6]}{[C_2H_4] + [C_2H_6]}$$

hányados (amelyet Purnell és Quinn<sup>2</sup> alkalmaztak először a reakció korai szakaszára) 807–853 K között 2,14–1,95-nek várható. Amennyiben tehát egyéb reakciók által nem termelődnek, illetve nem fognak el a  $\beta$  hányadost meghatározó reakciólépésekben elreagáló láncvivő gyökök, úgy a  $\beta$  értékének a hőmérséklettől függően a fenti tartományba kell esnie.

A  $\beta$  értékeit különböző konverzióknál  $p_0 = 100 \text{ Torr}$  kezdeti *n*-bután-nyomásnál 807, 823, 840 és 853 K hőmérsékleten a 2. táblázat mutatja.

A táblázatból láthatjuk, hogy a  $\beta$  értéke magasabb hőmérsékleteken és nagyobb konverzióknál nagyobb a számított értékénél. Az eredményekből

<sup>5</sup> A. Kupperman and J. G. Larson: Long. abstract of papers presented at American Chemical Society Meeting Washington, D. C. 21–24 March 1962.

2. táblázat

$A \beta = \frac{[C_3H_6] + [CH_4]}{[C_2H_4] + [C_2H_6]}$  hányados alakulása a konverzió függvényében 807, 823, 840 és 853 K hőmérsékleten és  $p_0 = 100$  Torr kezdeti nyomáson

T, K	$\beta$							
	Konverzió, %							
	5	10	20	30	40	50	60	70
807	2,20	2,15	2,11	2,19	2,21	2,40	2,43	—
823	2,18	2,14	2,10	2,12	2,29	2,30	2,38	2,40
840	2,19	2,16	2,14	2,13	2,18	2,25	2,40	—
853	2,21	2,20	2,18	2,25	2,2z	2,34	2,40	2,48

arra következtethetünk, hogy már 5%-os konverziótól kezdve olyan szekunder folyamatok lépnek fel, amelyek a  $\beta$  hányadost meghatározó termékeknek a primer reakciók által megszabott eloszlását befolyásolják.

A szekunder folyamatoknak a primer termékek eloszlására gyakorolt hatására felvilágosítást kaphatunk a 3. táblázatból is, ahol a különböző konverzióig képződött metán, etán, etilén, propán, propilén és hidrogén %-os aránya;

$$X\% = \frac{[X]}{[CH_4] + [C_3H_6] + [C_2CH_6] + [C_2H_4] + [H_2]} \cdot 100$$

látható,  $T = 808$  K és  $p_0 = 100$  Torr esetében.

3. táblázat

A különböző konverzióknál képződött metán, etán, etilén és hidrogén %-os aránya, 807 K és  $p_0 = 100$  Torr esetében

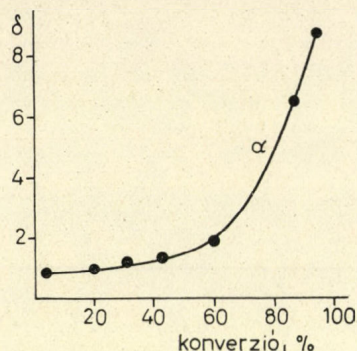
Termékek	Konv., %						
	4	8	20	31,5	43	60	96
CH <sub>4</sub>	35,10	34,24	35,38	39,33	40,50	47,03	67,89
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	9,36	10,65	10,43	10,03	10,71	11,30	17,02
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	18,80	19,02	19,34	18,21	17,88	16,18	7,47
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,71	0,90	0,54	1,17	1,10	1,15	0,08
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	29,67	29,45	29,44	25,30	21,83	15,74	0,72
H <sub>2</sub>	6,17	5,72	4,85	5,95	7,96	8,59	6,81

A 3. táblázatból látható, hogy különösen 96% konverziónál szembeűnő a paraffintermékek nagymértékű képződése, amelyet a szénben gazdagabb olefinek százalékos arányának csökkenése kísér.

Megvizsgáltuk ezért, hogy a szén-, valamint a hidrogénmérleg hogyan alakul a különböző konverzióknál. A kísérleti eredmények alapján végzett számítások szerint a reakció 96%-os átalakulásáig a hidrogénmérleg a kísérleti hibák határain belül (1–4%-os eltérés) egyezett, a szénmérleg viszont a konverzió növekedésével egyre jelentősebb szénhiányt mutat az általunk meghatározott termékek és az elfogyott *n*-bután között, és ez 96%-os konverziónál már 27%-ot tesz ki. Ebből is olyan szénben gazdag termékek keletkezésére következtethetünk, amelyekre az analitikai vizsgálataink nem terjedtek ki, de a reakcióedény belső falára lerakódó sötét, fényes bevonat kétséget kizáróan ilyen termékek keletkezésére utal.

A 3. táblázat mutatja, hogy a konverzió növekedésével bizonyos változás áll be a paraffin/olefin

arány tekintetében. A 807 K hőmérsékleten és 100 Torr *n*-bután kezdeti nyomással végrehajtott kísérletek alapján meghatároztuk a paraffin/olefin arányt (melyet a továbbiakban  $\delta$ -val jelölünk), és ennek a konverzióval történő változását a 4. ábrán mutatjuk be.



4. ábra

A  $\delta = \frac{[\text{metán}] + [\text{etán}] + [\text{propán}]}{[\text{etilén}] + [\text{propilén}]}$  viszony ábrázolása a konverzióval szemben.  $T = 807$  K,  $p_0 = 100$  Torr *n*-bután

A  $\delta$  változása 40–50% konverzióig egészen kis mértékű, ennél nagyobb konverziónál viszont ugrásszerű növekedést mutat, amint ez a 4. ábrán jól látható. Nagyobb konverzióknál tehát feltehetően olyan folyamatok válnak egyre jelentősebbé, amelyek az olefintermékek mennyiségének csökkenését, illetve a paraffin-szénhidrogének mennyiségének növekedését eredményezik.

Az 1., 2. és 3. ábrán látható, hogy a különböző körülmények között a propilén görbe a *n*-bután kb. 40%-os konverziójánál éri el maximumát és ezután már a propilén fogyasztásának a sebessége meghaladja képződésének a sebességét. 40%-os konverziótól a termékeloszlás alakulásában is lényeges változás lép fel.

$\beta$  és  $\delta$  értéke 40% konverzió után kezd számottevően növekedni, és amint a 3. táblázatból látható, kb. hasonló konverzió után mutat jelentősebb változást a primer termékek alakulása is.

Kisebb konverzióknál (kb. 20% konverzióig) a primer termékek közül a hidrogének a többi termékhez viszonyított mennyisége csökken, ez valamint a propán jelenléte a propilénnek hidrogénnel történő addíciós reakciójára utal, amelynek során *s*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-gyök keletkezik, amely a *n*-butánnal H-levonási reakcióban propánt eredményez.

A  $\beta$  viszony az általunk tanulmányozott konverziótartományban, különösen magasabb hőmérsékleteken, nagyobb a számított értéknel, ami arra enged következtetni, hogy már 5% konverziónál is számításba jöhet az etilgyökek a propilénnel való addíciós reakciója, amely metilgyököket és 1-butént eredményezhet. Részben ez a reakciólépés felelős azért, hogy a metán a propilénnél nagyobb arányban képződik a vizsgált konverziótartományban.

A *n*-bután bomlásakor keletkezett termékek nyomás–konverzió diagramjaiból látható, hogy a termékek változása a konverzió növekedésével nem mutat egységes képet. A termékként keletkezett

etilén és propilén a láncvívő gyökökkel újabb reakcióutakat nyithat, amelyeknek jelentősége annál nagyobb, minél nagyobb az  $\frac{[\text{olefin}]}{[n\text{-bután}]}$  arány.

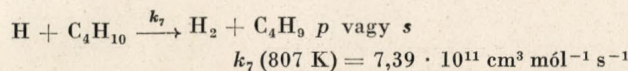
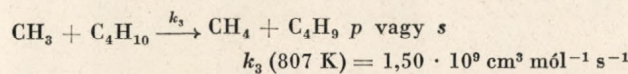
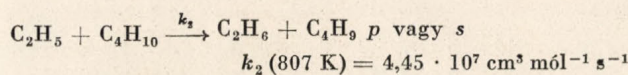
A *n*-bután pirolízisében láncvívőként az etilgyök, a metilgyök és a hidrogénatom szerepelhet. Kiszámítottuk, hogy ezeknek a láncvívőknek a koncentrációja hogyan aránylik egymáshoz a reakció különböző stádiumában 807 és 823 K hőmérsékleten, és az eredményeket a 4. táblázatba foglaltuk. A számításhoz a szekunder folyamatoktól mentes bomlásra elfogadott Rice—Herzfeld-mechanizmus alapján a következő egyenleteket használtuk fel:

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_2[\text{C}_2\text{H}_5][\text{C}_4\text{H}_{10}] \quad \text{I.}$$

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_3[\text{CH}_3][\text{C}_4\text{H}_{10}] \quad \text{II.}$$

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k_7[\text{H}][\text{C}_4\text{H}_{10}] \quad \text{III.}$$

ahol  $k_2$ ,  $k_3$  és  $k_7$  a következő láncfolytató lépések sebességi állandója:



Az I., II. és III. egyenlet hányadosaiból adott konverziónál a gyökkoncentráció-arányok kiszámíthatók, mivel a  $k_2$ ,  $k_3$  és  $k_7$  fent megadott értékei az irodalomból<sup>6</sup> ismertek, a  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  és  $\text{H}_2$  képződési sebességét pedig kísérletileg meghatároztuk.

Kísérleti adataink szerint a reakció nem mentes a szekunder reakcióktól. Az adott ideig képződött termékekért így természetesen nemcsak a számításnál figyelembe vett reakciólépések felelősek. A szekunder reakciók azonban a termékeloszlást 20–30% konverzióig nem befolyásolják jelentősen.

A 4. táblázatból látszik, hogy közepes konverzióig a láncvívők aránya csak kevésbé változik a konverzióval és az etilgyökkoncentráció a reakció során végig kb. hatszor nagyobb a metilgyökénél és kb. 4 nagyságrenddel a hidrogénatomokénál.

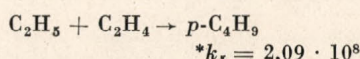
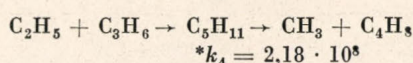
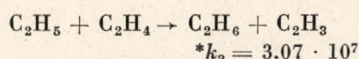
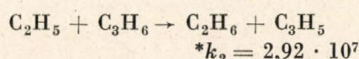
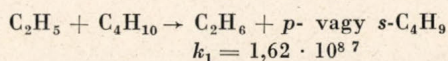
4. táblázat

A metil-, etilgyök valamint a H-atom koncentrációjának aránya a konverzió (%) különböző szakaszaiban 807 és 823 K hőmérsékleten és  $p_0 = 100$  Torr kezdeti nyomáson

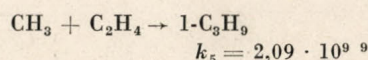
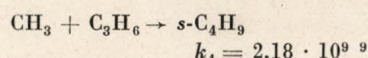
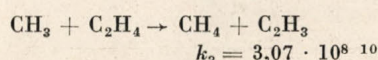
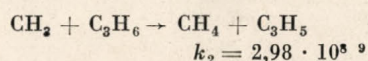
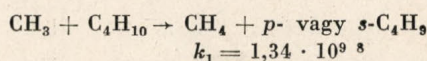
%	$[\text{C}_2\text{H}_5] : [\text{CH}_3] : [\text{H}]$	%	$[\text{C}_2\text{H}_5] : [\text{CH}_3] : [\text{H}]$
4	1 : 0,16 : 5,30 · 10 <sup>-5</sup>	8	1 : 0,15 : 9,03 · 10 <sup>-5</sup>
8	1 : 0,11 : 3,27 · 10 <sup>-5</sup>	15	1 : 0,15 : 6,90 · 10 <sup>-5</sup>
20	1 : 0,11 : 2,79 · 10 <sup>-5</sup>	25	1 : 0,12 : 4,10 · 10 <sup>-5</sup>
32	1 : 0,13 : 3,57 · 10 <sup>-5</sup>	30	1 : 0,11 : 5,50 · 10 <sup>-5</sup>

<sup>6</sup> A. F. Trotman-Dickenson and G. S. Milne: Tables of Bimolecular Gas Reactions. U. S. Government Printing Office, Washington 1967.

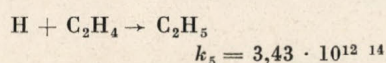
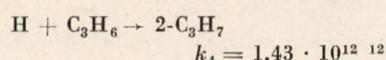
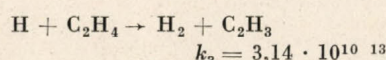
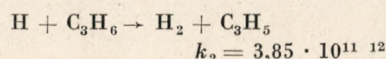
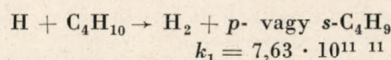
A legnagyobb koncentrációban szereplő etilgyök reakciói közül az alábbiakat vettük figyelembe a szekunder reakciók szerepének vizsgálatánál (a reakciólépések mellett szereplő sebességi állandókat a megjelölt irodalomból vett Arrhenius-paraméterek alapján számítottuk 807 K-re; a dimenziók  $\text{cm}^3 \text{ mól}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).



\* a metilgyök megfelelő reakciója sebességi állandójánál egy nagyságrenddel kisebb, becslött érték. A metilgyök lehetséges reakciói:



A hidrogénatomok lehetséges reakciói:



<sup>7</sup> P. J. Boddy and E. W. R. Steacie: Canad. J. Chem., 38. 1576. 1960.

<sup>8</sup> J. R. McNesby and A. S. Gordon: J. Amer. Chem. Soc., 78. 3570. 1956.

<sup>9</sup> V. N. Kondratyev: Konstantii Szkorosztyi Gazofaznih Reakcij. Izv. Nauka, Moszkva, 1970.

<sup>10</sup> A. F. Trotman-Dickenson and E. W. R. Steacie: J. Chem. Phys., 19. 169. 1951.

<sup>11</sup> R. R. Baldwin and R. W. Welker: Trans. Faraday Soc., 60. 1236. 1964.

<sup>12</sup> L. Seres: Kandidátusi értekezés. 1971. 99. o.

<sup>13</sup> D. G. Galgleish and J. H. Knox: Chem. Comm., 1966.

<sup>14</sup> J. H. Knox and D. G. Galgleish: Int. J. Chem. Kinetics, 1. 69. 1969.

A láncvívők olefinekkel történő szekunder reakciójának szerepéről felvilágosítást kaphatunk, ha kiszámítjuk a gyököknek a kiindulási *n*-butánnal, illetve olefinekkel való reakciójának sebességviszonyát. Ezen adatokat különböző konverzióknál az 5. táblázat tartalmazza.

Az 5. táblázatból láthatjuk, hogy a konverzió

láncfolytató lépés fordított folyamata. A gyökbomlás és annak fordított irányú folyamata (a kisebb gyök és olefin addíciós reakciója) egymáshoz viszonyított jelentőségének megbecslése céljából közelítő számítást végeztünk, felhasználva a *n*-bután bomlása során keletkezett olefintermékek mennyiségének kísérletileg mért értékeit.

5. táblázat

A metil-, etilgyök és a hidrogénatom etilénnel és propilénnel történő addíciós és absztrakciós reakciója sebességének a viszonya ugyanezen láncvívőknek a *n*-butánról történő H-leszakítási reakciójának a sebességéhez, %-ban kifejezve

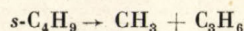
Gyök, atom	Konv. % 807 K	$W_2/W_1$	$W_3/W_1$	$W_4/W_1$	$W_5/W_1$
		$+ C_3H_6 \rightarrow$ $\rightarrow C_2H_6 + C_3H_5$	$+ C_2H_4 \rightarrow$ $\rightarrow C_2H_6 + C_2H_3$	$+ C_3H_6 \rightarrow$ $\rightarrow CH_3 + C_4H_8$	$+ C_2H_4 \rightarrow p-C_4H_9$
$C_2H_5$	4	0,0064	0,0040	0,0480	0,0270
	20	0,0441	0,0300	0,3300	0,2070
	43	0,0880	0,0760	0,6600	0,5100
	60	0,1138	0,1228	0,8514	0,8366
	96	0,0760	0,8200	0,5700	5,6300
		$+ C_3H_6 \rightarrow$ $\rightarrow CH_4 + C_3H_5$	$+ C_2H_4 \rightarrow$ $\rightarrow CH_4 + C_2H_3$	$+ C_3H_6 \rightarrow s-C_4H_9$	$+ C_2H_4 \rightarrow 1-C_3H_7$
$CH_3$	4	0,0870	0,0040	0,0580	0,0320
	20	0,0530	0,0360	0,4000	0,2500
	43	0,1065	0,0919	0,7965	0,6254
	60	0,1376	0,1485	1,0293	1,0110
	96	0,0926	1,0000	0,6928	6,8090
		$+ C_3H_6 \rightarrow$ $\rightarrow H_2 + C_3H_5$	$+ C_2H_4 \rightarrow$ $\rightarrow H_2 + C_2H_3$	$+ C_3H_6 \rightarrow 2-C_3H_7$	$+ C_2H_4 \rightarrow C_2H_5$
H	4	0,0180	0,0090	0,7000	0,0900
	20	0,0118	0,0068	4,7700	0,7530
	43	0,2500	0,0170	9,5300	1,8700
	60	0,3300	0,0270	12,3200	3,0300
	96	0,2230	0,0180	8,2900	2,0400

növekedésével az olefineknek a H-atomokkal, valamint a  $CH_3$ - és  $C_2H_5$ -gyökökkel való reakciójának sebessége ugyanezen láncvívőknek a kiindulási anyaggal való absztrakciós reakciójának sebességéhez viszonyítva egyre növekvő jelentőségűvé válik, és hogy az olefineknek a láncvívőkkel való addíciós reakciója sokkal jelentősebb, mint az absztrakciós reakciók. Kb. 40% konverzióig a H-atomok, valamint a  $CH_3$ - és az  $C_2H_5$ -gyököknek a  $C_3H_6$ -nel való reakciója a legszámottevőbb. A relatív gyökkoncentrációknak a 4. táblázatból vett értékei alapján a H-atom, a  $CH_3$ - és az  $C_2H_5$ -gyök  $C_3H_6$ -nel való addíciós reakciójának sebességaránya a következő:

$$W_{[H]} : W_{[CH_3]} : W_{[C_2H_5]} = 3,2 : 1,6 : 1$$

A láncvívők propilénre történő addíciós reakciójának sebességaránya a kísérleti adatokkal összhangban azt mutatja, hogy a propilén H-atommal való addíciós reakciója játszódik le elsősorban a reakció közepes konverzióinál, majd ennél kisebb sebességgel a  $CH_3$ -, illetve  $C_2H_5$ -gyökkel történő addíciós reakció.

A  $CH_3$ -gyök propilénre történő addíciója a



A  $s-C_4H_9$ -gyök bomlása, valamint a  $CH_3$ -gyök propilénre történő addíciója sebességviszonyának számításához szükséges  $[CH_3]/[s-C_4H_9]$  gyökkoncentráció-viszonyt az inhibíálatlan reakcióra elfogadott Rice-Herzfeld-mechanizmus láncfolytató lépésének kvázistacionárius kezelésénél kapott egyenletekből számítottuk.

A számítást oly módon végeztük, hogy felírtuk mindkét irányú reakció sebességi egyenletét

$$W_1 = k_1[s-C_4H_9] \text{ illetve } W_2 = k_2[CH_3][C_3H_6]$$

majd hányadosukat vettük,

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{k_1[s-C_4H_9]}{k_2[CH_3][C_3H_6]}$$

amely egyenletben a  $k_1$  és  $k_2$  értékeit irodalmi adatok alapján számítottuk 807 K-re, a gyökkoncentráció-hányadost a reakció igen korai szakaszára elfogadott mechanizmus kvázistacionárius kezeléséből adódó gyökkoncentráció-kifejezések alapján számítottuk, a  $C_3H_6$  értékeit különböző konverzióknál kísérletileg meghatároztuk.

A kétirányú folyamat sebességének arányát különböző konverzióknál a 6. táblázatban találhatjuk. A  $s-C_4H_9 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} CH_3 + C_3H_6$  reakció esetében

a 6. táblázat mutatja, hogy a gyökaddíciós és gyökbomlási folyamatok sebessége kb. 50% kon-

6. táblázat

A  $s\text{-C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$  reakció, valamint a fordított irányú reakció sebességének viszonya 807 K hőmérsékleten és  $p_0 = 100$  Torr kezdeti nyomáson végrehajtott reakció különböző szakaszaiban

Konv., %:	8	10	20	40	50	60	80
$\frac{W_1}{W_2}$	8,7	5,7	2,6	1,2	1,08	0,93	0,80

verzióán lesz átmenetileg egyenlő, tehát ha a propilénnek a  $\text{CH}_3$ -gyökkel való addíciós reakcióján kívül más szekunder reakciója nem lenne, akkor a propilén görbe ( $p$  – konverzió) 50% konverzióánl érné el a maximumot. Kísérleteink szerint (1., 2. és 3. ábra) a propilén  $p$  – konverzió görbéje 40% konverzióánl már eléri a maximumot, és ez azt jelenti, hogy a propilén más gyökökkel is reagál.

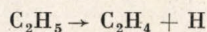
A láncvívőknek propilénnel való addíciós reakciója mellett az etilénnel való addíciós reakció 4%-os konverzióánl az előbbinél kb. 50%-kal kisebb jelentőségű, 60% konverzióánl viszont már közel akkora súllyal szerepel, mint a propilén addíció.

A 4. táblázatból vett relatív gyökkoncentrációk adatai alapján számítva, a láncvívők etilénnel történő addíciós reakciójának sebességaránya a következő:

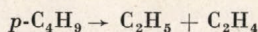
$$W_{[H]} : W_{[C_2H_5]} : W_{[CH_3]} = 1 : 1,2 : 1,9$$

Ez az arány azt mutatja, hogy a reakció körülményei között az etilénnel a  $\text{CH}_3$ -gyök reagál legnagyobb eséllyel, mely reakció a  $p\text{-C}_3\text{H}_7$ -gyököt eredményezi.

A hidrogénatom és az etilgyök etilénnel való addíciós reakciója fordított folyamata a másodlagos reakcióktól mentes bomlás egy-egy láncfolytató lépésének, azaz a



és a



elemi lépésnek. A 6. táblázat adataihoz hasonlóan kiszámítottuk a két elemi reakciólépés, valamint a megfelelő fordított irányú folyamatok sebességviszonyait különböző konverzióknál és az adatokat a 7. táblázatba foglaltuk.

A 7. táblázat adataiból láthatjuk, hogy a terméként képződő etilén reakciója az etilgyökkel, illetve a hidrogénatommal még 80% konverzióánl is kisebb jelentőségű, mint a megfelelő fordított irányú reakció és így, ha csak a reakció igen korai szakaszában lejátszódó reakciókkal számolunk az etilén esetében, úgy az etilénnyomás–konverzió görbe még 80% konverzióánl sem éri el a maximumát. Láttuk az 1., 2. és 3. ábrán, hogy az etilénnyomás görbéje kb. 60% konverzióánl maximumot ér el, és utána fokozatosan csökken; ebből arra következtethetünk, hogy az etilénfogyás más re-

7. táblázat

A gyök bomlása és a keletkezett termékek visszafelé lejátszódó reakciója sebességének a viszonya a *n*-bután pirolízisekor fellépő megfordítható láncfolytató lépésekben 807 K hőmérsékleten és  $p_0 = 100$  Torr kezdeti nyomás esetében, a reakció különböző konverzióánl

$$p\text{-C}_4\text{H}_9 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4$$

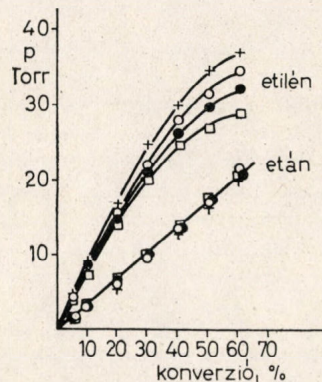
Konv., %	8	10	20	40	60	70	80
$\frac{W_1}{W_2}$	41,8	17,3	8,1	4,0	2,9	2,7	2,6

$$\text{C}_2\text{H}_5 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$$

Konv., %	8	10	20	40	60	70	80
$\frac{W_1}{W_2}$	85,7	40,4	15,4	6,4	3,7	2,8	2,1

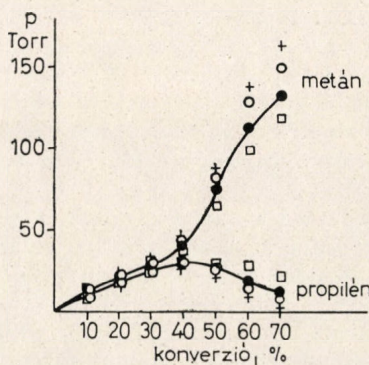
akcióutakon következhet be, pl.  $\text{CH}_3$ -gyökkel történő reakció során.

Megvizsgáltuk a hőmérséklet-változtatás hatását a reakció során keletkezett elsődleges termékek közül az etilénre és etánra, majd propilénre és metánra. A kísérleti eredményeket az 5. és 6. ábrán mutatjuk be, ahol 807, 823, 840 és 853 K hőmér-



5. ábra

Etán és etilén parciális nyomása a konverzió függvényében 807 (□), 823 (●), 840 (○) és 853 (+) K hőmérsékleten és  $p_0 = 100$  Torr kezdeti nyomás esetén



6. ábra

Metán és propilén parciális nyomása a konverzió függvényében 807 (□), 823 (●), 840 (○) és 853 (+) K hőmérsékleten,  $p_0 = 100$  Torr kezdeti nyomásúál

sékleteken és  $p_0 = 100$  Torr kezdeti nyomással végrehajtott kísérletnél a már említett termékek nyomását ábrázoltuk a reakció különböző szakaszaiban 60–70% konverzióig.

A különböző hőmérsékleteken végrehajtott kísérletekből az etánra és az etilénre felvett  $p$ -konverzió görbékből láthatjuk, hogy a hőmérsék-

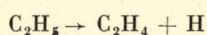
nyeink alapján a továbbiakban célszerűnek mutatkozott megvizsgálni a termékként keletkezett propilén és etilén hatását olyanformán, hogy a *n*-butánt különböző mennyiségű előre hozzáadott propilén és etilén jelenlétében pirolizáljuk. Ilyen jellegű vizsgálatainkról közleményünk III. részében számolunk be.

8. táblázat

A reakció különböző szakaszaiban képződött „többlletilén” ( $1/2[\text{C}_2\text{H}_4] - [\text{C}_2\text{H}_6]$ ) és  $\text{H}_2$  mennyiségének összehasonlítása  $T = 823$  K,  $p_0 = 100$  Torr

Konv., %	5	10	17	26	33	45	52	63
$1/2[\text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}_2\text{H}_6]$	0,85	1,9	2,7	4,0	4,5	5,5	6,5	3,0
$[\text{H}_2]$	1,38	2,14	3,7	5,7	7,1	8,5	11,2	15,58

letemelés hatására a növekvő konverzióval egyre jelentősebben növekszik az etilén képződése, ugyanakkor a konverziótól függetlenül az etánképződésnek csak igen kis mértékű csökkenése figyelhető meg. Az etiléntöbbllet képződéséért így az etilénképződés növekedését és az etánképződés csökkenését egyaránt értelmező



elemi lépés mellett magasabb hőmérsékleteken és nagyobb konverzióknál más konkurrens folyamat is felelős (l. alább).

A 6. ábrából láthatjuk, hogy a metán és a propilén képződésére a hőmérsékletnek csak 35–40% konverzió fölött van jelentősebb hatása, ami abban nyilvánul meg, hogy magasabb hőmérsékleteken a metánképződés nő, a propilénképződés csökken, amely tény arra utal, hogy a metán és az etilén képződésének növekedéséért a propilén fogyása is felelős lehet. A hőmérséklet növelésével az általunk alkalmazott hőmérséklet-tartományban a már instabilis propilén bomlása meggyorsul, és amint ez a 6. ábrából látható, a propilén  $p$ -konverzió görbéjének maximuma egyre kisebb konverzióknál jelentkezik.

Amint a bevezetőben már említettük, Purnell és Quinn<sup>2</sup> vizsgálata szerint a reakció szekunder folyamatoktól mentes igen korai szakaszában a  $\text{H}_2$ -képződés kezdeti sebessége azonosnak adódott a többlletilén-képződés kezdeti sebességével, ami egyébként várható is, ha a többlletilén csak az etán rovására képződik.

A 8. táblázat 100 Torr *n*-bután 823 K-en történt pirolízisének különböző konverziójánál hasonlítja össze a képződött  $\text{H}_2$  és a többlletilén mennyiségét.

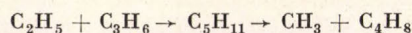
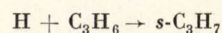
A táblázatból láthatjuk, hogy a  $\text{H}_2$ -képződés a reakció minden szakaszában meghaladja a többlletilén képződését, és 40% konverzió után ez a különbség még jelentősebbé válik. Ez a kísérleti tapasztalatunk is arra utal, hogy a propilén bomlása az általunk vizsgált hőmérséklet-tartományban a reakció előrehaladásával egyre jelentősebb mértékben járul hozzá a metán, etilén és  $\text{H}_2$  képződéséhez. A *n*-bután nagyobb konverzióig végrehajtott pirolízisének tapasztalt kísérleti eredmé-

### Összefoglalás

A *n*-bután termikus bomlásakor keletkező primer termékek (hidrogén, metán, etán, etilén, propilén) alakulását 807–853 K hőmérséklet-tartományban és 25–250 Torr nyomástartományban kb. 90% konverzióig gázkromatográfiás analízissel vizsgáltuk.

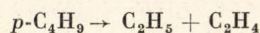
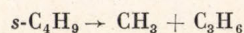
A primer termékek megoszlása 2% konverzió után már különbözik Purnell és Quinn által a reakció igen korai szakaszára (1% konverzió alatt) 693–803 K között talált termék megoszlástól és a termékek között megjelent a propán. Azt tapasztaltuk, hogy a hőmérséklet növelése az etilént és a metánt képző folyamatoknak kedvez és a propilén nyomás-konverzió görbéjének maximumát a kisebb konverziók felé tolja el, továbbá, hogy a reakció különböző szakaszaiban képződött  $\text{H}_2$  mennyisége fölülmúlja a többlletilén mennyiségét.

Kísérleti eredményeinket kb. 20% konverzióig

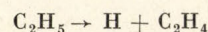


szekunder reakciólépésekkel, valamint a propilén bomlásából adódó szekunder folyamatokkal tudjuk értelmezni.

Számításaink igazolták a kísérleti eredmények alapján felvett szekunder reakciólépések jelentőségét, és azt mutatták, hogy növekvő konverzióval a következő láncfolytató lépések fordított irányú folyamatai egyre jelentősebbek lesznek:



és



**Investigations on the thermal decomposition of *n*-butane, II. Importance of secondary processes at several stages of the reaction. D. Halász and F. Márta**

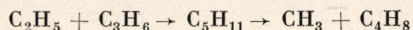
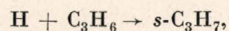
The primary products (hydrogen, methane, ethane, ethylene, propylene) formed at the de-

composition of *n*-butane have been analysed by GLC up to 90% conversion in the temperature range 807 to 853 K and at initial pressures between 25 and 250 Torr.

After 2% conversion the distribution of the primary products differs from that found by *Purnell* and *Quinn* at the very early stages of the reaction at 693–803 K and propane was found among the products. It has been observed that the processes yielding ethylene and methane are promoted by increasing temperature and the same effects shifts the maximum of the *p*-conversion curve of propylene towards smaller conversion.

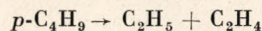
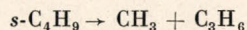
It has been found that the quantity of hydrogen formed at several stages of the reaction exceeds that of excess ethylene.

The experimental data can be interpreted by the secondary reaction steps

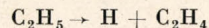


and by the decomposition of propylene.

The calculations have proved the significance of the secondary reaction steps given by experimental data and showed that the reverse processes of the following chain propagation steps



and



will become more and more significant.

Szeged, József Attila Tudományegyetem Általános- és Fizikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1975. V. 19.

## A *n*-bután termikus bomlásának vizsgálata gázfázisban, III.\*

Propilén és etilén adalékanyagok hatása a reakció termékeinek alakulására, a reakció mechanizmusa közepes konverzióknál

HALÁSZ DEZSŐ és MÁRTA FERENC

Közleményünk első részében<sup>1</sup> a *n*-bután termikus bomlásának kinetikájával foglalkoztunk 807–853 K hőmérséklet- és 25–250 Torr nyomástartományban végzett kísérleteink alapján. A II. részben<sup>2</sup> a különböző konverzióig végzett kísérletek eredményeiből arra következtethettünk, hogy az általunk alkalmazott körülmények között a *n*-bután bomlását szekunder folyamatok kísérik a termékként keletkező olefinek részvételével. Célszerűnek mutatkozott ezek után megvizsgálnunk, hogy milyen hatást gyakorol a propilén és az etilén a *n*-bután bomlására, ha adalékként eleve jelen van a rendszerben.

A propilén inhibáló hatása a NO inhibíciójához hasonlóan bonyolult folyamat, mely rendkívül sok termékhez vezet, *Kallend* és *Purnell*<sup>3</sup> a metilgyök propilénnel való reakciójában 623 K felett pl. több mint 20 terméket talált. További bonyolalmat jelent, hogy a propilén, de még az etilén is az általunk alkalmazott hőmérsékleteken termikusan instabilis, és ez a körülményektől függően különböző súllyal jelentkezhet a termékek alakulásában.

A propilén és az etilén szerepére a *n*-bután termikus bomlásában csak igen kevés utalást találunk az irodalomban, és a problémával foglalkozó közlemények is csak kevésbé megalapozott tények alapján utalnak néhány inhibíciós reakciólépésre.

\* II. közlemény: <sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Halász D. és Márta F.: Magy. Kém. Folyóirat, 81. 541. 1975.

<sup>2</sup> Halász D. és Márta F.: Magy. Kém. Folyóirat, 81. 546. 1975.

<sup>3</sup> A. S. Kallend and J. H. Purnell: Trans. Faraday Soc. 60. 103. 1964.

### Kísérleti rész

Az adalékanyagok jelenlétében végrehajtott kísérleteket a közleményünk I. részében leírt vákuumkészülékben végeztük. Az adalékanyagként használt etilént és propilént alacsony hőmérsékletű desztillációval tisztítottuk, majd a *n*-butánnal megfelelő arányban egy ún. keverőedényben kevertük össze, és az így összeállított keveréket vittük be a reakcióedénybe. Az adalékanyagokat 0–200 %-nyi mennyiségben kevertük a *n*-butánhoz, és a keveréket 807 és 823 K hőmérsékleten adott ideig pirolizálva mintát vettünk, és a mintákat ugyancsak az I. részben leírt módon kromatografáltuk.

### A propilén hatása a *n*-bután termikus bomlására

A *n*-bután termikus bomlásakor 807–853 K hőmérséklet között a nagyobb konverzióig végzett kísérleteink<sup>2</sup> szerint a termékként keletkezett propilén nyomás–konverzió diagramja a reakció előrehaladásával a linearitástól eltér és kb. 40% konverzió után a maximumot elérve fokozatosan csökken. Ez a kísérleti tény arra utal, hogy a reakció előrehaladásával fokozatosan növekvő tendenciával propilént fogyasztó folyamatok lépnek fel. A propilénnel a *n*-bután termikus bomlására gyakorolt hatása vonatkozásában nem egységes a jelenlegi álláspont. *Leathard*<sup>4</sup> a *n*-bután termikus bomlását nem sorolja az inhibíciós folyamatok közé, míg *Niclause*<sup>5</sup> kísérleti eredmények alapján azt állítja, hogy a propilénnel erős inhibáló hatása van a reakcióra.

<sup>4</sup> D. A. Leathard: Symposium on Gas Kinetics, Szeged, Hungary, 1969. Text of Contributed Papers, 263. o.

<sup>5</sup> M. Niclause: Symposium on Gas Kinetics, Szeged, Hungary, 1969. Text of Plenary Lectures and Discussion of Symposium Papers, 260. o.