ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

PRACE HABILITACYJNE

Nr 15

P.3345 62

CHEMIA Nr 9

GLIWICE 1962



POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 55

MARIAN TANIEWSKI

P.3345 62

KINETYKA I MECHANIZM Termicznego rozkładu izomerycznych heksanów oraz wtórnego rozkładu powstających olefin

PRACA HABILITACYJNA

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 30. III. 1962 r.

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Andrzej Grossman

P3. 363/62

Dział Nauki – Sekcja Wydawnictw Naukowych – Politechniki Śląskiej

Oddano do wyk. 13. III. 1962
Zam. 460
G-21
Ark. druk. 7%/16
Ark. wyd. 7%/16

Papier offsetowy kl. V, 61×86, 70 g
Nakład 300+55
Cena zł 9,--

Zakład Produkcji Pomocy Naukowych Politechniki Śląskiej w Gliwicach

SPIS TREŠCI

str.

Przedmowa	. 5
WSTEP	2
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	. 20
I. APARATURA, SUROWCE I METODYKA BADAN ,	20
II. PRZEBIEG DOŚWIADCZEŃ I WYNIKI	27
1. Normalny rozkład heksanów	27
a. Zależności między szybkością początkową	
a ciśnieniem wyjściowym	. 27
b. Oznaczenia analityczne	33
c. Wpływ wielkości powierzchni	36
2. Rozkład heksanów w obecności tlenku azotu	36
a. Wpływ tlenku azotu	36
b. Wpływ wielkości powierzchni	49
3. Normalny rozkład olefin	55
a. Rozkład wyższych olefin	55
b. Rozkład etylenu	55
c. Rozkład propylemu i izobutenu	63
d. Wpływ wielkości powierzchni	63
4. Rozkład olefin w obecności tlenku azotu	65
a. Rozkład wyższych olefin w obecności	01
tlenku azotu	65
b. Rozkład etvlenu w obecności tlenku azotu	78

		Str.
	c. Rozkład propylenu i izobutenu w obecności	
	tlenku azotu	82
	d. Wpływ wielkości powierzchni	84
омо	WIENIE WYNIKÔW I WNIOSK	I 85
1.	Kinetyka i mechanizm normalnego rozkładu	
	heksanów	85
2.	Termiczna trwałość poszczególnych heksanów .	87
. 3.	Kinetyka i mechanizm rozkładu heksanów	
	w obecności tlenku azotu	90
4.	Kinetyka i mechanizm normalnego i indukowane-	
-	go tlenkiem azotu rozkładu olefin	95
5.	Rola wtórnych procesów rozkładu olefin w proce	
	sach samorzutnego, inhibowanego i indukowane-	
	go rozkładu węglowodorów parafinowych	105
6.	Wpływ wielkości powierzchni na rozkład	
	węglowodorów parafinowych i olefinowych	110
Spis :	literatury	116

.

Przedmowa

Zasadnicze elementy części doświadczalnej niniejszej pracy wykonane zostały w latach 1960 - 61 w Laboratorium Chemii Fizycznej Uniwersytetu w Oxfordzie /Physical Chemistry Laboratory, University of Oxford/.

Jestem głęboko wdzięczny Profesorowi Sir Cyrilowi Hinshelwoodowi, O.M., M.A., Sc.D., F.R.S. za uprzejmą zgodę na wykonywanie pracy w Jego laboratorium, żywe zainteresowanie prowadzonymi badaniami oraz cenne wskazówki i dyskusje.

Moje szczere podziękowania należą się również Ministerstwu Szkolnictwa Wyższego oraz Władzom Politechniki Śląskiej za wyrażenie zgody na mój wyjazd do Wielkiej Brytanii i życzliwe poparcie oraz The British Council za udzielenie mi stypendium.

- 5 -



WSTEP

Badania nad termicznym rozkładem wyższych węglowodorów napotykają na poważne trudności eksperymentalne wynikające ze złożoności składu produktów reakcji wskutek wielokierunkowości procesu, z konieczności uniknięcia wpływu różnorakich procesów wtórnych itp. Równocześnie jednak badania nad rozkładem wyższych węglowodorów, posiadających większą ilość izomerów o rozmaitej budowie, są szczególnie obiecujące i mogą przyczynić się do ustalenia wciąż jeszcze niejasnych zależności pomiędzy budową chemiczną cząsteczki a kinetyką i mechanizmem jej termicznego rozkładu.

Zaledwie kilka prac, zresztą nienajnowszych, poświęcono. termicznemu rozkładowi heksanów bez dodatku jakichkolwiek substancji obcych, szyli tzw. normalnemu /samorzutnemu/ rozkładowi heksanów.

Stubbs i Hinshelwood⁵² zmierzyli początkowe szybkości rozkładu 50, 100 i 150 mm Hg normalnego heksanu w temperaturze 530°C.

W swej następnej pracy⁵³ autorzy ci zestawili wyniki porównawczych pomiarów szybkości rozkładu szeregu normalnych alkanów od propanu do n-dekanu w temperaturze 530°C. Zależność początkowej szybkości rozkładu r_o od wyjściowego

-7-

ciśnienia badanych węglowodorów p_o wyrazili autorzy przy pomocy empirycznej zależności

- 8 -

$$r_o = Ap_o + Bp_o^2$$

Podano wartości liczbowe stałych A i B dla badanych węglowodorów, a wśród nich i dla n-heksanu.

Peard, Stubbs i Hinshelwood³¹ przeprowadzili badania nad inhibowanym przy pomocy tlenku azotu rozkładem rozgałęzionych heksanów. Badania te były fragmentem obszerniejszych studiów nad inhibowanym rozkładem węglowodorów parafinowych o rozgałęzionym łańcuchu. Aczkolwiek autorzy nie zajmowali się normalnym rozkładem, to jednak pośrednio z pracy tej można wnosić o szybkościach normalnego rozkładu trzech izomerycznych heksanów w badanych warunkach.

Istniejące dane kinetyczne o rozkładzie heksanów są, jak widać, nadzwyczaj skąpe i niepewne. 2 tej przyczyny, w toku niniejszych studiów przeprowadzono szczegółowe badania nad normalnym rozkładem wszystkich pięciu heksanów.

Znaczna ilość prac poświęcona została w ostatnich latach studiom nad termicznym rozkładem rozmaitych związków organicznych w obecności tlenku azotu, będącego energicznym środkiem tłumiącym wolnorodnikowe procesy łańcuchowe. Zasadniczym celem tych prac było wyjaśnienie natury tej części procesu rozkładu, której ile jest w stanie stłumić tlenek azotu /tzw. reakcja resztkowa/ Problem ten pozostaje nadal nierozwiązary a jego wyjaśnienie pasjonuje wielu badaczy.

- 9 -

Echols i Pease^{7,8,9} postulowali, że działanie inhibujące tlenku azotu jest przemijające a reakcje resztkowe są poprostu wynikiem stanu równowagi, w którym tyle samo rodników zostaje usuniętych ze środowiska reakcji, ile wraca doń wskutek rozpadu połączenia typu RNO. Hipoteza ta nie jest w stanie m.in. wytłunaczyć obserwacji Hinshelwooda i współpracowników^{47,51,20}, iż rozmaite inhibitory /tlenek azotu, propylen i izobuten/ powodują spadek początkowej szybkości rozkładu do praktycznie identycznej stałej wartości granicznej.

Rice i Polly³⁹, Goldanskij¹¹ oraz Wojciechowski i Laidler⁶¹ przypuszczają, że reakcja resztkowa przebiega według mechanizmu wolnorodnikowego specjalnego typu, w którym inhibitor bierze udział zarówno w stadium zapoczątkowania, jak i zakończenia łańcucha. Hipoteza taka również nie jest w stanie zadowalająco wyjaśnić faktu osiągania jednakowych szybkości granicznych przy użyciu rozmaitych inhibitorów, ani też bardzo małego zużycia inhibitora podczas procesu inhibowania.

Steacie i Folkins⁵¹ wypowiedzieli pogląd, że reakcje resztkowe podobnie jak reakcje rozkładu normalnego są procesami łańcuchowymi, lecz o krótszej długości łańcucha. Niektóre wyniki doświadczalne, jak podobieństwo składu produktów normalnej i inhibowanej reakcji oraz małe zużycie tlenku azotu, nie potwierdzają tego poglądu.

Braki tych i pokrewnych im hipotez, jak również wyniki badań nad kinetyką termicznego rozkładu doprowadziły Hinshelwooda i współpracowników do wniosku o cząsteczkowej naturze reakcji resztkowych i tym samym dualistycznym charakterze /wolnorodnikowym łańcuchowym i cząsteczkowym/ mechanizmu termicznego rozkładu niektórych zwiazków organicznych. Niedawno Hinshelwood¹⁴ omówił ponownie argumenty, zwłaszcza te, których dostarczono w ciągu ostatnich lat, na poparcie hipotezy dualistycznej. Wśród nich na szczególną uwagę zasługują wyniki Jacha, Stubbsa i Hinshelwooda²⁰, którzy stwierdzili niezależność szybkości reakcji resztkowej każdego z trzech badanych alkanów od rodzaju użytego inhibitora /tlenek azotu, propylen, izobuten/ oraz wnioski Jacha i Hinshelwooda^{18,19} z badań nad wpływem obojętnych gazów obcych na przebieg termicznego rozkładu węglowodorów. Autorzy ci stwierdzili, że szybkości normalnego i całkowicie zinhibowanego rozkładu wzrastają w obecności takich gazów, jak SF6, CP, i niektóre inne, o jednakową wartość bezwzględną. Zdaniem ich, wskazuje to na oddziaływanie gazów jedynie na tę część procesu, której odpowiada reakcja resztkowa, będąca zatem procesem samoistnym, różnym od wolnorodnikowego łańcuchowego.

Pewne fakty doświadczalne zdają się przemawiać przeciwko hipotezie dualistycznej. I tak, na przykład, stwierdzona

- 10 -

doświadczalnie identyczność składu produktów reakcji normalnej i inhibowanej przemawia zdaniem niektórych autorów^{50,46} za identycznością ich natury. Do wniosku o wolnorodnikowym łańcuchowym charakterze reakcji resztkowej doszli równiez Wall i Moore⁵⁹, Rice i Varnerin⁴¹, Połtorak i Wojewodskij³⁴, Kuppermann i Larson²⁴ i inni, którzy stwierdzili zachodzenie procesów wymiany izotopowej w toku inhibowanego rozkładu. Wojciechowski i Laidler⁶¹ uważają,że przeciwko hipotezie cząsteczkowej przemawia też między innymi stwierdzany niekiedy wpływ wielkości powierzchni na szybkość całkowicie zinhibowanej reakcji.

Ostatnio pojawiła się również hipoteza Wojewodskiego⁵⁸ objaśniająca mechanizm reakcji resztkowej przy pomocy założeń o niejednorodności zarówno stadium zapoczątkowania, jak i zakończenia łańcucha. Słabą stroną tej hipotezy wydaje się być, między innymi, brak przewidywanego przez nią wpływu stosunku wielkości powierzchni do objętości S/V na ilość tlenku azotu niezbędną do osiągnięcia maksymalnego zinhibowania.

Poruszane problemy zostały szerzej omówione w szeregu publikacji oraz w monografiach Steacie⁵⁰,Hinshelwooda¹², Siemionowa⁴⁶, Trotman-Dickensona⁵⁶ i innych.

Spośród obszernych badań nad rozkładem węglowodorów w obecności tlenku azotu, jedynie nieliczne prowadzono przy użyciu heksanów.

Stubbs i Hinshelwood⁵² badali wpływ niewielkich ilości tlenku azotu na rozkład szeregu nórmalnych alkanów, a wśród nich normalnego heksamu. Wyznaczono początkowe

- 11 -

zmiany ciśnienia przy rozkładzie 50, 100 i 150 mm Hg n-heksanu w temperaturze 530^oC w obecności 0 - 20 mm Hg tlenku azotu. Zdaniem autorów, dla uzyskania określonego stopnia zinhibowania, niezbędnym okazało się użycie tym większej ilości tlenku azotu, im wyższe było wyjściowe ciśnienie węglowodoru.

W innej pracy Stubbs i Hinshelwood⁵³ zestawili znalezione przez siebie wartości granicznych szybkości r_{∞} przy inhibowanym rozkładzie normalnych alkanów, w tym i n-heksanu w zakresie ciśnień p_o od 29 do 350 mm Hg. Zależność r_{∞} od p_o przedstawiono w formie empirycznego równania

$$\mathbf{r}_{\infty} = \mathbf{A} \mathbf{p}_{0} + \mathbf{B} \mathbf{p}_{0}^{2}$$

Obliczono również wartości pozornych długości łańcucha r_0/r_{∞} dla różnych ciśnień wyjściowych. Podano, że rząd reakcji resztkowej wzrastał ze wzrostem ciśnienia od około 1 do około 2.

Kilka danych liczbowych o składzie produktów maksymalnie inhibowanego tlenkiem azotu rozkładu n-heksanu, podano w pracy Ingolda, Stubbsa i Hinshelwooda¹⁷.

W późniejszych pracach tej samej szkoły /Ingold, Stubbs i Hinshelwood¹⁶, Stubbs, Ingold, Spaal, Danby i Hinshelwood⁵⁴ oraz Peard, Stubbs i Hinshelwood^{30,31,32}/ podano, że cytowane wyżej empiryczne równanie wyrażające zależność r_{∞} od p_0 , jest poprostu obowiązującym w ograniczonym zakresie ciśnień przybliżeniem bardziej ogólnego równania

 $\mathbf{r}_{\infty} = \left\{ a \mathbf{p}_{0}^{2} / (1 + a' \mathbf{p}_{0}) \right\} + \left\{ b \mathbf{p}_{0}^{2} / (1 + b' \mathbf{p}_{0}) \right\}$

Autorzy utrzymują, że w przypadku jednej grupy alkanów obejmującej etan, propan /zajmujący położenie pośrednie/, izobutan, izopentan, neopentan i neoheksan, niezbędny jest jedynie jeden człon tego równania, gdyż całkowicie zinhibowana przez tlenek azotu reakcja jest normalna reakcją jednocząsteczkową o jednokrotnej zmianie rzędu i braku zależności energii aktywacji od ciśnienia. Druga grupa weglowodorów obejmuje n-butan i wyższe normalne alkany /wśród nich n-heksan/ a także 2.3-dwumetylobutan. 2-metylopentan i 3-metylopentan. Badajac inhibowany rozkład tych węglowodorów zaobserwowano dwukrotną zmiane rzędu reakcji oraz wpływ ciśrienia na wielkość pozornej energii aktywacji. Przy obliczeniach r_{oo} węglowodorów należących do tej grupy, muszą być użyte obydwa człony podanego równania a reakcję resztkowa interpretuja autorzy jako wynik nakładania się dwóch jednocząsteczkowych reakcji o rozmaitych zależnościach szybkości od ciśnienia i różnych energiach aktywacji. Wartości stalych A i B oraz pozornych długości łańcucha dla izomerów n-heksanu zebrali Peard, Stubbs i Hinshelwood²⁷.

Opisane prace dotyczyły niektórych aspektów efektu inhibicyjnego, jaki wywierają niewielkie ilości tlenku azotu na rozkład termiczny heksanów. W niniejszej pracy przeprowadzono, między innymi, szczegółowe studia

- 13 -

zarówno nad efektem inhibicyjnym jak i nad zjawiskiem przyspieszania procesu rozkładu zaobserwowanym przy użyciu znacznie większych ilości tlenku azotu, aniżeli stosowane przez poprzedników.

Wśród pierwotnych produktów rozkładu węglowodorów i wielu innych substancji organicznych, poczesne miejsce zajmują związki olefinowe. Są one uczestnikami wtórnych procesów i mogą również oddziaływać na procesy pierwotne /np. inhibowanie/. Wyższe olefiny, powstające, na przykład, podczas rozkładu wyższych węglowodorów parafinowych, odgrywają zapewne szczególną rolę w procesach rozkładu tych ostatnich. Częścią składową studiów nad termicznym rozkładem węglowodorów C_6 musiało być zatem zbadanie zachowania się pierwotnie powstających olefin, zwłaszcza wyższych, w warunkach doświadczeń.

Rozkład termiczny olefin, w których na trwałość i chemiczną reaktywność silnie oddziaływuje obecność podwójnego wiązania w cząsteczce, obejmuje wiele reakcji niespotykanych w przypadku węglowodorów parafinowych lub innych związków organicznych. W normalnie badanym zakresie temperatur, szczególnie w przypadku bardziej trwałych niższych olefin, równolegle z procesami rozkładu biegną procesy polimeryzacji. Wśród wielu dodatkowych, wzajemnie oddziaływujących na siebie procesów zachodzących przy poddawaniu olefin działaniu wysokich temperatur,

- 14 -

wyróźnić należy samoinhibowanie ewentualnych procesów łańcuchowych przez alken, inicjowanie procesów polimeryzacji przez rodniki powstające w reakcjach rozkładu, wtórny rozkład polimerów oraz skomplikowane procesy izomeryzacji.

Szczególna złożoność reakcji i stosunkowo niewielka ilość wykonanych badań, zwłaszcza w odniesieniu do wyższych olefin, powodują, że mechanizm ich rozkładu pozostaje nadal całkowicie niejasny a dane kinetyczne niepewne.

Ingold i Stubbs¹⁵ opisują rozkład propylemu jako cząsteczkowy proces pierwszego rzędu przebiegający w układzie jednorodnym, podczas gdy Laidler i Wojciechowski²⁵ proponują dlań mechanizm wolnorodnikowy łańcuchowy i rząd reakcji 3/2. Rice i Haynes³⁸, Rice i Wall⁴² oraz Szwarc⁵⁵ proponują wolnorodnikowy łańcuchowy mechanizm dla procesu pirolizy izobutenu. Analogiczny punkt widzenia reprezentują Bryce i Kebarle³, Bryce i Ruzicka⁴ i inni autorzy w odniesieniu do rozkładu butenu-1. Z zakresu rozkładu wyższych olefin znane są jedynie nieliczne dane^{29,50}.

Zaledwie kilka prac wspomina o wpływie inhibitorów, takich jak tlenek azotu, na rozkład olefin. Molera i Stubbs²⁹ stwierdzili, że tlenek azotu przyspiesza rozkład niektórych olefin /propylen, buten-1, buten-2 oraz w nieznacznym stopniu 3-metylobuten-1/, podczas gdy nie wywiera żadnego wpływu na rozkład innych

- 15 -

/izobuten, penten-1, 2-metylobuten-1, heksen-1 i hepten-1/. Ingold i Stubbs¹⁵ oraz Laidler i Wojciechowski²⁵ wspomnieli ten problem jedynie marginesowo.

Szereg interesujących prac poświęcono natomiast studiom nad oderwaniem atomów wodoru od olefin przy pomocy rodników metylowych lub etylowych.

Trotman-Dickenson i Steacie⁵⁷ zmierzyli względne wartości energii aktywacji dla reakcji oderwania wodoru od ośmiu olefin przy użyciu rodników deuterometylowych w temperaturze 180 - 340°C. Autorzy stwierdzili, w całkowitej zgodzie z regułą Rice'ów⁴⁰, że atomy wodoru przy węglach w pozycji ~ do węgli podwójnie wiązanych są znacznie bardziej reaktywne aniżeli inne. Zaobserwowano wyraźne różnice w reaktywności pomiędzy pierwszorzędowymi, drugorzędowymi i trzeciorzędowymi atomami wodoru w położeniu ~ do podwójnego wiązania.

Badając wpływ budowy alkenów na szybkość reakcji oderwania wodoru przez rodniki metylowe, Buckley i Szwarc⁵ stwierdzili, że stałe szybkości przypadające na aktywny atom wodoru / a do podwójnego wiązania/ są wyraźnie różne w przypadku trzech grup olefin posiadających odpowiednio pierwszorzędowe, drugorzędowe i trzeciorzędowe atomy wodoru a stosunek tych stałych szybkości wynosi 0,50 : 5,3 : 22,1. W ramach każdej z tych grup szybkosć oderwania przypadająca na jeden aktywny atom wodoru okazała się stałą dla wszystkich badanych olefin. Udział reakcji oderwania atomów wodoru od innych wiązań C-H aniżeli te, które znajdują się w położeniu 🛛 do podwójnego wiązania, był znikomy.

Badając reakcje oderwania wodoru od szeregu nienasyconych węglowodorów przy pomocy rodników etylowych, James i Steacie²¹ określili wartości liczbowe energii aktywacji w szeregu n-heptan, hepten-1 i heptin-1 odpowiednio na $10,6 \pm 0,4$, $8,3 \pm 0,5$ oraz $7,6 \pm 0,2$ kkal/mol, co wskazuje na aktywujący wpływ wielokrotności wiązań. Dla heptenu-1, oktenu-1, cykloheksenu i trans-oktenu-4 autorzy stwierdzili tę samą wartość energii aktywacji wynoszącą 8,3 kkal/mol. Fakt ten można wyjaśnić przy założeniu, że jedynie te atomy wodoru reagują, które przyłączone są do węgla w położeniu α do podwójnego wiązania.

Szereg prac opisuje reakcje przyłączania wolnych rodników do podwójnie wiązanych atomów węgla. Większość prac tego typu wykonano w stosunkowo niskich temperaturach, kiedy dzięki bardzo małym energiom aktywacji tych procesów, ich szybkości znacznie przewyższają szybkości innych konkurencyjnych reakcji wymiany /porównaj Siemionow⁴⁶/.

Raal i Danby³⁶ badali reakcje przyłączania rodników metylowych do szeregu olefin. Wyniki ich badań wykazują, że wartości szybkości przyłączania rodników metylowych do rozmaitych olefin w temperaturze 300°C są tego samego rzędu.

- 17 -

Buckley i Szwarc⁵ badali reakcje przyłączania rodników metylowych do olefin w roztworze izooktanu w zakresie temperatur od 55 do 85°C. Stwierdzili oni jednakowe szybkości addycji do propylenu i niektórych wyższych olefin, wnioskując, że szybkość ta praktycznie nie zależy od długości i kształtu "ogona" węglowodoru. Autorzy ci przypuszczają, że w przypadku alkenów-1 przyłączenie następuje do tego spośród podwójnie wiązanych atomów węgla, który znajduje się na końcu łańcucha węglowego.

Mc Nesby i Gordon²⁸ opisali reakcję rodników CD₃ z czterema butenami w zakresie temperatur od 350 do 500°C. Analiza produktów reakcji wykazała, że rodniki metylowe odrywają atomy wodoru od cząsteczki alkenu, jak również przyłączają się do niej. Przyłączenie następuje głównie do podwójnie wiązanego węgla położonego przy końcu łańcucha, a w znacznie mniejszym stopniu, do węgla z nim sąsiadującego. Podobny pogląd wyrazili też inni autorzy, jak np. Rust, Seubold i Vaughan⁴³ oraz Ryce i Bryce⁴⁴.

James i Steacie²² badali kinetykę przyłączania rodników etylowych do wiązań wielokrotnych. Stwierdzili oni, że reaktywność podwójnego wiązania w homologach etylenu zmniejsza się w szeregu α , – podstawione, α -podstawione i α , β -podstawione. Autorzy zakładają, że atakujące rodniki przyłączają się do metylenowych atomów węgla, dając np. w przypadku propylenu i izobutenu, odpowiednio drugorzędowy i trzeciorzędowy rodnik. Rodnik

- 18 -

trzeciorzędowy jest szczególnie silnie stabilizowany rezonansowo dzięki dużemu stopniowi nadsprzężenia.

Dla naświetlenia roli wtórnych procesów rozkładu olefin podczas termicznego rozkładu węglowodorów parafinowych /heksanów/ przeprowadzono w toku niniejszej pracy badania nad kinetyką i mechanizmem rozkładu niektórych olefin.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

I. APARATURA, SUROWCE I METODYKA BADAN

Doświadczenia prowadzono w specjalnie zbudowanej aparaturze do pomiarów statycznych /rys. 1/. Zasadnicza jej część stanowił kwarcowy cylindryczny reaktor o pojemności 249 ml i stosunku wielkości powierzchni do objetości S/V wynoszącym 0.6 cm⁻¹. Na wewnetrznej powierzchni reaktora osadzono warstwe wegla. Reaktor umieszczono w piecu elektrycznym o stałej temperaturze. Podczas badań nad wpływem wielkości powierzchni na przebieg procesu stosowano wypełniony kwarcowymi rurkami reaktor kwarcowy o objętości 247 ml i stosunku S/V wynoszącym 3,9 cm⁻¹. Reaktor połączony był z układem próżniowym składającym się z pompy olejowej oraz dyfuzyjnej pompy rtęciowej, umożliwiających osiągniecie ciśnień rzedu 10⁻³-10⁻⁴ mm Hg, jak również z urządzeniami do pomiaru ciśnień, kolbami magazynującymi oraz urządzeniami do wprowadzania surowców i pobierania próbek. Wszystkie szklane części aparatury sporządzono ze szkła Pyrex. Piec elektryczny ogrzewano prądem z sieci poprzez odpowiedni system regulacyjny. Pomiaru temperatury w piecu dokonywano przy pomocy termopary Pt/Pt-Rh sprzeżonej

- 20 -



- 1. Zamknięcie rtęciowe
- 2. Osuszka z P₂O₅
- 3. Wykraplacze w naczyniach ze skroplonym powietrzem
- 4. Kolba dla magazynowania helu .
- 5. Kolby dla magazynowania innych gazów
- 6. Mieszalnik z mieszadłem magnetycznym
- 7. Manometry rtęciowe
- 8. Wloty gazów /par/
- 9. Wyloty gazów /par/
- 10. Reaktor

۰.

11. Piec elektryczny

- 12. Termopara Pt/Pt-13Rh
- 13. Platynowy termometr oporowy
- 14. "Zimny" spaw termopary
- 15. Potencjometr
- 16. Termoregulator
- 17. Opornice
- 18. Miliwoltomierz
- 19. Autotransformator
- 20. Termooporowy miernik ciśnienia
- 21. Mikroamperomierz
- ---- Ogrzewanie onorowe

Rys. 1. Schemat aparatury.



z precyzyjnym potencjometrem. Specjalne urządzenie kontrolujące produkcji PCL Oxford umożliwiało utrzymywanie stałej temperatury w piecu z dokładnością do $\pm 0,5^{\circ}$ C. Pomiaru niskich ciśnień rzędu $10^{-3} - 10^{-4}$ mm Hg dokonywano przy pomocy czujnika termooporowego. Ciśnienie powyżej 0,1 mm Hg mierzono przy pomocy manometrów rtęciowych. Specjalny szklany mieszalnik zaopatrzony w mieszadło magnetyczne, umożliwiający sporządzanie mieszanim gazowych substratów i helu, stosowano w przypadkach analizowania produktów rozkładu metodą spektrometrii masowej.

Postęp reakcji obserwowano w zasadzie przez pomiar zmian ciśnienia w izotermiczno-izohorycznym układzie reakcyjnym. Początkowe szybkości rozkładu /szybkości zmian ciśnienia w początkowym momencie biegu reakcji/ mierzono jako tangens kąta nachylenia stycznej do początkowych odcinków krzywych zależności zmiany ciśnienia od czasu, kiedy można zaniedbać udział procesów wtórnych. Sposób ten stosowano niezależnie od kształtu krzywych w pobliżu początku układu.

W przypadku etylenu i propylenu, poza obserwacją przebiegu reakcji na drodze pomiarów manometrycznych, analizowano również skład produktów metodą analizy chromatograficznej. W tym celu używano kolumny glinowej o długości 3 m i wewnętrznej średnicy 8 mm w temperaturze 41°C /dla etylenu/ i 51°C /dla propylenu/. Temperatura bloku detektora wynosiła 59-60°C, zaś natężenie przepływu gazu nośnego /wodór/ 70 i 150 ml/min odpowiednio dla

- 23 -

etylenu i propylenu,

W nielicznych przypadkach skład produktów rozkładu analizowany był przy pomocy spektrometru masowego firmy Metropolitan - Vickers M.S.2.

Stosowane w pracy alkany - normalny heksan, 2-metylopentan, 3-metylopentan, 2,2-dwumetylobutan /necheksan/ i 2,3-dwumetylobutan /dwuizopropyl/ były produktani czystymi /99% mol. minimum/, dostarczonymi przez Phillips Petroleum Company, Special Products Division, Bartlesville, USA. Substancje te używane były wprost bez dodatkowego oczyszczania, poza usuwaniem początkowej i końcowej frakcji.

Stosowane w pracy alkeny były następującego pochodzenia:

- 1/ etylen, produkcji British Oxygen Gases Ltd., Brentford, England;
- 2/ propylen, produkcji ICI Ltd., Billingham, England;
- 3/ izobuten, produkcji ICI Ltd., England;

4/ buten-1, sporządzony w toku pracy działaniem alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego na jodek n-butylowy według Saitzeff^{*}a⁴⁵:

- 5/ buten-2, sporządzony w toku pracy przez odwodnienie drugorzędowego alkoholu butylowego przy pomocy pięciotlenku fosforu;
- 6/ penten-1, czysty, 99% mol. minimum, produkcji Phillips Petroleum Company, Bartlesville, USA;

- 24 -

7/ penten-2, jak wyżej;

8/ 2-metylobuten-2, jak wyżej;

o/ 2-metylobuten-1, 95%, produkcji L.Light & Co Ltd., Colnbrook, England;

10/ 3-metylobuten-1, sporządzony w toku pracy działaniem alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego na 1-jodo-3-metylobutan według Flavitzky'ego¹⁰:

11/ heksen-1, czysty, 99% mol. minimum, produkcji Phillips Petroleum Company, Bartlesville, USA;

12/ heksen-2, techniczny, 95% mol., produkcji jak wyżej.

Wszystkie alkeny czyste /"pure grade"/ stosowane były bez dalszego oczyszczania, poza usuwaniem początkowej i końcowej frakcji. Wszystkie pozostałe były suszone i wielokrotnie rektyfikowane. Ich ostateczną czystość sprawdzono metodą analizy spektrofotometrycznej w podczerwieni przy użyciu spektrofotometru absorpcyjnego firmy Perkin-Elmer /Model K-21/, jak również przy pomocy konwencjonalnych oznaczeń fizykochemicznych.

Stosowany w pracy tlenek azotu przygotowywano w reakcji siarczanu żelazawego z azotynem sodowym w kwaśnym roztworze według Blancharda¹.

- 25 -



II. PRZEBIEG DOŚWIADCZEN I WYNIKI

1 Normalny rozkład haksanów

a. Zależność między szybkością początkową a ciśnieniem wyjściowym

Wyznaczono początkowe szybkości rozkładu wszystkich pięciu heksanów w temperaturze 530° C w zakresie . wyjściowych ciśnień od 25 do 300 mm Hg. We wszystkich przypadkach szybkości mierzono z wyjściowego nachylenia krzywych zależności zmiany ciśnienia od czasu, będących bez wyjątku wypukłego kształtu. Zależności początkowej szybkości oraz stałej reakcji pierwszego rzędu obliczanej jako (1/p₀) dp/dt od wyjściowego ciśnienia poszczególnych heksanów, przedstawiono na rysunkach 2 - 6.

Jak widać z tych rysunków, w warunkach doświadczalnych stwierdzono istnienie praktycznie liniowych zależności pomiędzy \mathbf{r}_0 i \mathbf{p}_0 w całym badanym zakresie zmian \mathbf{p}_0 dla wszystkich heksanów, z normalnym heksanem włącznie. Linie proste wykreślono stosując metodę najmniejszej sumy kwadratów. Ewentualne odchylenia od prostoliniowości zawarte są wewnątrz obszaru rozrzutu punktów doświadczalnych.

Wykres zależności logarytmu początkowej szybkości rozkładu od logarytmu wyjściowego ciśnienia heksanów

- 27 -



1. 4









podaje rysunek 7.

W zakresie badanych zmian p_o reakcje rozkładu czterech izomerycznych heksanów okazały się praktycznie reakcjami pierwszego rzędu, podczas gdy rząd reakcji rozkładu n-heksanu ulega wyraźnej zmianie od 3/2 do 1. Uzyskane wyniki zebrano w tablicy 1.

Pablica 1. Kinetyka termicznego rozkładu heksanów w temp. 530°C

.

$$r_o = a + k_{norm} p_o$$
,

gdzie a - doświadczalnie znaleziona odcięta

na osi szybkości

węglowodór		a	10 ² knorm	doświadczalny	
	(<u>mm</u>	Hg/min)	(min ⁻¹)	rząd reakc ji	
2,2-dwumetylobutan		0,5	5,5	0,92	
2-metylopentan		0,2	6,2	0,94	
3-metylopentan		0,1	7,3	0,98	
n-heksan	-	1,3	9,5	od 1,5 do 1,	
2,3-dwumetylobutan		0,2	10,5	1,00	

b. Oznaczenia analityczne

Metodą spektrometrii masowej wykonano analizy produktów rozkładu 75 mm Hg n-heksanu w temperaturze 530[°]C przy różnych czasach reakcji. Ilości wytworzonego w reakcji wodoru, metanu i etanu ilustruje rysunek 8:

- 31 -




Rys.8.Niektóre produkty rozkładu 75 mm Hg n-heksanu w temp. 530°C:

○ , wodór ; △ , etan ; □ , metan.

c. Wpływ wielkości powierzchni

Dla zbadania wpływu zwiększenia powierzchni przeprowadzono szereg doświadczeń w reaktorze wypełnionym rurkami, o ponad sześciokrotnie zwiększonym stosunku S/V w porównaniu z reaktorem zwykłym. Stwierdzono bardzo dobrą zgodność uzyskanych wyników z uprzednio otrzymanymi w zwykłym reaktorze dla wszystkich heksanów i wszystkich stosowanych ciśnień.

2. Rozkład heksanów w obecności tlenku azotu

a. Wpływ tlenku azotu

Zmierzono początkowe szybkości /początkowe zmiany ciśnienia/ rozkładu 75, 150 i 300 mm Hg n-heksanu, 2-metylopentanu, 3-metylopentanu, 2,2-dwumetylobutanu i 2,3-dwumetylobutanu w temperaturze 530°C w obecności od 0 do 300 mm Hg tlenku azotu. Mimo różnic w kształcie krzywych Δp - czas szybkości początkowe mierzono zawsze z nachylenia krzywej w pobliżu początku układu.

Wykresy zależności r_o od p_{NO} dla każdego heksanu podano kolejno na rysunkach 9 do 13.

Tlenek azotu, działając w małych stężeniach jako bardzc silny inhibitor, powoduje znaczny spadek początkowej szybkości rozkładu heksanów. Po mniej lub bardziej ostro zarysowanym obszarze stałej szybkości, dalszy wzrost stężenia tlenku azotu wywołuje, jak zaobserwowano,

- 36 -











wyraźne zjawisko przyspieszania, przejawiające się w stopniowym wzroście szybkości rozkładu. Ta reakcja indukowana wydaje się być w przybliżeniu pierwszego rzędu, zarówno w odniesieniu do wyjściowego ciśnienia węglowodoru p_o /pewne odstępstwa obserwuje się w przypadku 2,3-dwumetylobutanu/ jak i do ciśnienia tlenku azotu p_{NO}. Powyższe spostrzeżenia dają się ująć w formie empirycznego równania

$$\mathbf{r}_{o} = \mathbf{r}_{\infty} + \mathbf{k}_{ind} \quad \mathbf{p}_{o} \quad \mathbf{p}_{NO} \tag{I}$$

obowiązującego w obszarze przyspieszania. W równaniu tym r_{∞} jest wielkością odciętą na osi szybkości przez ekstrapolowaną prostoliniową akceleracyjną część krzywej $\dot{r}_{0} - p_{\rm NO}$. Wartości stałej $k_{\rm ind}$ wyznaczone dla czterech heksanów leżą w granicach od 0.9 \cdot 10⁻⁴ do 1.4 \cdot 10⁻⁴ min⁻¹ /mm Hg NO/⁻¹. Jedynie w odniesieniu do 2.2-dwume-tylobutanu zdolność tlenku azotu do przyspieszania rozkładu okazała się jeszcze bardzo słabą w badanym obszarze zmian $p_{\rm NO}$. Wartości stałych $k_{\rm ind}$ obliczone jako ($r_0 - r'_{\infty}$) /p₀ p_{NO} dla czterech heksanów o ciśnieniach wyjściowych równych 75, 150 i 300 mm Hg podaje rysunek 14.

Wykresy zależności względnego spadku początkowej szybkości rozkładu heksanów od ciśnienia tlenku azotu w inhibicyjnym zakresie zmian ciśnień p_{NO}, podają rysunki od 15 do 17.

Jak widać z rysunków, w granicach błędu doświadczalnego nie stwierdzono wpływu wyjściowego ciśnienia heksanów na stopień zinhibowania.

- 42 -









Wydaje się celowym wspomnieć, że dla wszystkich badanych heksanów rozkładanych w obecności tlenku azotu, zaobserwowano te sama tendencję do dwukrotnej zmiany kształtu krzywej Ap - czas. W zakresie niewielkich ciśnień p_{NO} w miarę zwiększania ciśnienia tlenku azotu, obserwuje się stopniową zmianę kształtu krzywej Ap - czas. od wypukłego do wklęsłego. Dalszy wzrost ciśnienia tlenku azotu powoduje tendencję do powrotnej zmiany kształtu z wklęsłego na wypukły. Pierwsza przemiana następuje w obszarze inhibowania, druga w obszarze przyspieszania. Natura powyższego zjawiska wyjaśniona zostanie w następnym rozdziale w świetle postulowanej w pracy tezy o zmianie względnej roli procesów pierwotnych i wtórnych pod wpływem obecności tlenku azotu. Teze te opartą przede wszystkim na wynikach badań rozkładu olefin /patrz niżej/ potwierdza też analiza danych zawartych w tablicy 2. Porównano tu ze sobą przyrosty ciśnienia po 4 minutach rozkładu Δp_{μ} , dla czterech heksanów w identycznych warunkach temperatury i p., lecz wobec różnych ilości tlenku azotu, wybranych w ten sposób, aby uzyskać jednakowe szybkości r. Dyskusja tych wyników przeprowadzona zostanie w następnym rozdziale. Należy wyjaśnić, że tablica 2 nie zawiera danych dla rozkładu 2,2-dwumetylobutanu, wobec jego zbyt słabego przyspieszania w badanym zakresie zmian pNO.

- 47 -

Tablica 2. Npływ tlenku azotu na wielkość zmian ciśnienia w czasie niektórych doświadczeń nad rozkładem heksanów w temp. 530°C

2-metylopentan

Po	P _{NO}	ro	$\triangle p_4$
(mm Hg)	(mm Hg)	(mm Hg/min)	(mm Hg)
74,9	1,2	4,0	12,5
74,5	251,5	4,0	14,3
299,8	1,1	16 ,7	63,9
297,7	300,3	16,6	66,4

3-metylopentan

Po	PNO	ro	$\triangle p_4$
(mm Hg)	(mm Hg)	(mm Hg/min)	(mm Hg)
75,1	5,4	3,0	10,0
76,5	249,0	3,0	14,5
300 ,5	5, 2	16,0	62,3
299,5	300 , 7	16,0	77,6

normalny heksan

Po	PNO	ro	Δp_4
(mm Hg)	(mm Hg)	(mm Hg/min)	(mm Hg)
75,2	2,7	3,6	13,5
74,5	305,0	3,6	15,9
300,3	5,7	18,7	80,5
301,0	238,5	18,0	82,5

- 49 -

Tablica 2 d.c.

2,3-dwumetylobutan

p _o	P _{NO}	r _o	∆₽4
(mm Hg)	(mm Hg)	(mm Hg/min)	(mm Hg)
75,0	16,0	3,6	13,7
77,5	201,8	3,6	16,5
299,2	0,9	26,0	78 , 7
297,0	302,0	26,0	83 , 0

b. Wpływ wielkości powierzchni

Celem ustalenia ewentualnego wpływu wielkości powierzchni reaktora na przebieg procesu, przeprowadzono powtórnie kilka serii opisanych wyżej doświadczeń, tym razem w reaktorze wypełnionym kwarcowymi rurkami c stosunku wielkości powierzchni do objętości wynoszącym 3,9 cm⁻¹ /poprzedni reaktor posiadał stosunek S/V równy 0.6 cm⁻¹/.

Niektóre typowe zależności $r_0 - p_{NO}$ otrzymane w niewypełnionym i wypełnionym reaktorze zostały zestawione na rysunkach od 18 do 22.

Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że w stosowanych warunkach doświadczalnych wielkość powierzchni wywiera silny wpływ na początkową szybkość /początkową zmianę ciśnienia/ rozkładu heksanów w obecności tlenku azotu











3. Normalny rozkład olefin

- 55 -

a. Rozkład wyższych olefin

Zmierzono początkowe szybkości normalnego /samorzutnego/ rozkładu niektórych wyższych olefin w temperaturze 530°C w zakresie ciśnień wyjściowych od 25 do 300 mm Hg /w niektórych przypadkach do 400 lub 500 mm Hg/. Kształt początkowej części krzywej Δp - czas, gdzie mierzono jej nachylenie, był wklęsły w przypadku jednej grupy olefin /buten-1, buten-2 i 2-metylobuten-1/, zaś mniej lub bardziej wypukły w przypadku drugiej /penten-1, penten-2, 3-metylobuten-1, heksen-1 i heksen-2/. Rysunek 23 ilustruje przykładowo te różnice.

Znaleziono liniowe zależności pomiędzy szybkością początkową r_o /szybkością zmiany ciśnienia/ a wyjściowym ciśnieniem p_o w całym stosowanym zakresie ciśnień dla wszystkich badanych olefin. Rysunek 24 i tablica 4 przedstawiają uzyskane zależności. Jak stwierdzono, 2-metylobuten-2 i praktycznie buten-2 nie ulegają rozkładowi w temperaturze 530°C..

b. Rozkład etylenu

Rysunek 25 wyrażnie wskazuje na zachodzenie procesów polimeryzacji w temperaturze 530°C.

Dla wyznaczenia przybliżonej wartości początkowej szybkości rozkładu etylenu zastosowano metodę, która wyjaśniona zostanie niżej na przykładzie doświadczeń







przeprowadzonych w temperaturze 600°C, gdy większy jest udział reakcji rozkładu w całkowitym procesie.

Krzywą ∆p - czas dla 300 mm Hg etylenu podaje rysunek 38. Wyniki oznaczeń chromatograficznych ilustruje rysunek 26.

Zakładając, że a/w początkowym okresie reakcji zachodzą jedynie rozkład i polimeryzacja, nie zachodzą natomiast jeszcze procesy wtórne;

b/ w tym samym okresie z każdej rozkładającej się cząsteczki etylenu powstają dwie cząsteczki produktów;

c/ przynajmniej w okresie początkowym
procesy polimeryzacji nie wykraczają poza dimeryzację;
uzyskuje się układ równań:

$$-\frac{d[C_2H_4]}{dt}\Big|_{t=0} = -\frac{d[C_2H_4]_{\text{pol}}}{dt}\Big|_{t=0} - \frac{d[C_2H_4]_{\text{rozkl}}}{dt}\Big|_{t=0} \quad (II)$$

$$-\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}\Big|_{t=0} = -\frac{1}{2} \frac{\mathrm{d}[\mathcal{C}_{2}H_{4}]_{\text{pol}}}{\mathrm{d}t}\Big|_{t=0} + \frac{\mathrm{d}[\mathcal{C}_{2}H_{4}]_{\text{pokk}}}{\mathrm{d}t}\Big|_{t=0} \quad (III)$$

Na podstawie wykresów Δp - czas i Δc - czas, przy pomocy równań (II) i (III) można obliczyć oddzielnie szybkości rozkładu i polimeryzacji etylenu.

Dokonana w następnym rozdziale analiza charakteru krzywej powstawania etanu z etylenu /rysunki 26 i 40/, poparta również opisanymi niżej obserwacjami nad

- 59 -



wpływem tlenku azotu na ilości powstającego etanu, doprowadziła do wniosku, że etan pochodzi głównie z wtórnych procesów rozkładu polimerów. Wniosek tem pozostaje w zgodzie z wyżej podanym założeniem a/.

W tablicy 3 zebrano niektóre wartości

$$-\frac{dp}{dt}\Big|_{t=0} \quad \text{oraz} \quad -\frac{d[C_2H_4]}{dt}\Big|_{t=0} \quad \text{dla } p_0 \quad \text{równego}$$

300 mm Hg, jak również wartości r_0^{rozk} i r_0^{pol} obliczone w opisany wyżej sposób. Te ostatnie liczby traktować należy jako przybliżone i słuszne wyłącznie przy spełnionych założeniach a/, b/ i c/.

Tablica 3. Początkowe szybkości zmian ciśnienia i stężenia etylenu /p_o = 300 mm Hg/

Temperatura / ^O C/	530	600	630
- dp t=0 (mm Hg/min)	0,45	3,6	6,7
- d C ₂ H ₄	1,3	12,0	29,0

(mm Hg/min)

Tablica 3 d.c.

$$r_{o}^{pol} = -\frac{d C_{2}H_{4}}{dt} |_{t=o}$$
 1,2 10,4 23,8

(mm Hg/min)

$$\frac{r^{rozkl}}{dt} = \frac{\frac{d C_2 H_4 rozkl}{dt}}{dt} = 0,1 1,6 5,2$$

(mm Hg/min)

$$\frac{r_{o}^{\text{pol}}}{r_{o}^{\text{pol}} + r_{o}^{\text{rozkl}}} \cdot 100\% \qquad 90,0 \qquad 86,7 \qquad 82,1$$

1%1

$$\frac{r_{o}^{\text{rozkl}}}{r_{o}^{\text{pol}} + r_{o}^{\text{rozkl}}} \cdot 100\%$$
 10,0 13,3 17,9

Z danych zawartych w tablicy 3 obliczono energie aktywacji rozkładu i polimeryzacji etylenu uzyskując odpowiednio wartości wynoszące 53,4 i 43,3 kkal/mol.

c. Rozkład propylenu i izobutenu

Szybkości rozkładu /oraz polimeryzacji/ propylenu i izobutenu w zwykle stosowanym zakresie ciśnień w temperaturze 530°C /wybranej dla celów porównawczych/ są jeszcze znikomo małe, podobnie jak to miało miejsce z etylenem, 2-metylobutenem-2 i praktycznie butenem-2. W początkowym okresie rozkładu propylenu i izobutenu /zazwyczaj kilka minut/ nie obserwuje się żadnej zmiany ciśnienia. Kształt krzywej: stężenie - czas jest typu przedstawionego na rysunku 27 dla 300 mm Hg propylenu. Wklęsły kształt krzywej może być wytłumaczony w oparciu o przypuszczenie, że wolne rodniki powstające podczas rozkładu olefin i ich polimerów przyspieszają proces polimeryzacji.

d. Wpływ wielkości powierzchni

Wpływ zwiększenia powierzchni badano przy użyciu wypełnionego reaktora o stosunku S/V wynoszącym 3,9 cm⁻¹. Stwierdzono całkowitą zgodność uzyskanych wyników z wyżej opisanymi wynikami rozkładu wszystkich olefin w reaktorze niewypełnionym.



Rys.27. Rozkład termiczny 300 mm Hg propylenu w temp. 530°C /wyniki analiz chromatograficznych/.

- 🔿 , rozłożony propylen ;
- \triangle , utworzony etylen.

4. Rozkład olefin w obecności tlenku azotu

~ 65 -

a. Rozkład wyższych olefin w obecności tlenku azotu

Przebadano rozkład wyższych olefin w temperaturze 530° C w zakresie zmian p_o od 25 do 300 mm Hg w obecności O do 300 mm Hg tlenku azotu /w nielicznych przypadkach stosowano większe ilości tlenku azotu/. Kształt krzywych Δp - czas okazał się wypukłym w całym badanym zakresie ciśnień w przypadku olefin należących do drugiej grupy /patrz wyżej/. W przypadku olefin wykazujących przy normalnym rozkładzie wklęsły kształt krzywej, stwierdzono, że dodatek tlenku azotu powoduje stopniową zmianę kształtu krzywej na wypukły.

Charakter zależności początkowych szybkości rozkładu od ciśnienia tlenku azotu pozwala podzielić wszystkie badano olefiny na 2 wyraźne grupy /porównaj poprzedni podział/. Alkeny należące do pierwszej z nich /buten-1, buten-2, 2-metylobuten-1 i 2-metylobuten-2/ wykazują istnienie liniowego efektu przyspieszania, jak to pokazano na rysunkach 28 - 31. W całym przebadanym zakresie stężeń olefin i tlenku azotu uzyskane wyniki spełniają równanie

 $\mathbf{r}_{o} = \mathbf{k}_{norm} \mathbf{p}_{o} + \mathbf{k}_{ind} \mathbf{p}_{o} \mathbf{p}_{NO}$ (IV)

gdzie k_{norm} - doświadczalna stała szybkości normalnego rozkładu, min⁻¹



Rys.28. Wpływ tlenku azotu na rozkład termiczny butenu-1 w temp. 530°C.

- , 75 mm Hg butenu-1; △ , 150 mm Hg butenu-1;
- , 300 mm Hg butenu-1.







kind ~ doświadczalna stała szybkości indukowanego rozkładu /stała przyspieszania/, min⁻¹ /mm Hg NO/⁻¹

Stałe k_{ind} dla tej grupy olefin ilustruje rysunek 32.

Do drugiej grupy olefin należą te, które wykazują początkowo istnienie krótkiego okresu inhibicyjnego /lub przynajmniej okresu pozornego braku jakiegokolwiek efektu/, po czym następuje dopiero liniowe przyspieszanie. Do grupy tej należą penten-1, penten-2, 3-metylobuten-1, heksen-1 i heksen-2. Zależności r_o od p_{NO} dla-olefin tej grupy ilustrują rysunki 33 - 36. W obszarze przyspieszania dane doświadczalne spełniają równanie

 $\mathbf{r}_{o} = \mathbf{k} \mathbf{p}_{o} + \mathbf{k}_{ind} \mathbf{p}_{o} \mathbf{p}_{NO} \qquad (\mathbf{V})$

gdzie k^{' < k}norm dla każdego z alkenów należących do tej grupy.

Stałe k_{ind} dla obszaru przyspieszania rozkładu tej grupy olefin ilustruje rysunek 37.

Jak widać, obecność tlenku azotu silnie oddziaływuje na szybkość rozkładu olefin należących do obu grup. W obszarze przyspieszania szybkość rozkładu jest wprost proporcjonalna do pierwszych potęg ciśnienia alkenu i tlenku azotu. Równanie typu (V) obowiązuje zatem dla wszystkich badanych olefin /k[']= k_{norm} dla grupy pierwszej i k['] < k_{norm} dla drugiej/.

Otrzymane wyniki zestawiono w tablicy 4.

- 70 -








- △ , 150 mm Hg 3-metylobutenu-1;
- , 225 mm Hg 3-metylobutenu-1.





76 л

Tablica 4. Rozkład termiczny wyższych olefin w temperaturze 530°C

Normalny rozkład: r_o = a + k_{norm} p_o

Rozkład w obszarze przyspieszania:

$r_o = k^p_o + k_{ind} p_o p_{NO}$

Węglowodór	a .(mm Hg/min)	knorm (min ⁻¹)	Czy występuje zjawisko inhibo- wania tlenkiem azotu ?	Czy występuje zjawisko przy- spieszania tlenkiem azotu?	k` (min ^{-†})	$ \begin{pmatrix} 10^4 \cdot k_{ind} \\ (min^{-1} (mm Hg NO)^{-1} \end{pmatrix} $
buten-1	- 0,5	0,026	nie	tak	X	1,4
buten-2	0,0	0,004	nie	tak	0,004	1,4 1
penten-1	- 1,9	0,223	tak	tak	0,16	2,0 -3
penten-2	0,1	0,103	tak	tak	0,07	3,3 1
2-metylobuten-1	0,0	0,026	nie	tak	0,026	1,7
2-metylobuten-2	0,0	0,00	nie	tak	0,00	2,7
3-metylobuten-1	- 0,2	0,065	tak	tak	0,054	2,3
heksen-1	0,0	0,33	tak	tak	0,25	2,2
heksen-2	0,0	0,31	tak	tak		-

* k p = = - 0,5 + 0,026 po

10

b. Rozkład etylenu w obecności tlenku azotu

W celu oznaczenia stałej przyspieszania rozkładu etylenu k_{ind} w temperaturze 530°C, a więc w warunkach kiedy nie można jej jeszcze zmierzyć bezpośrednio, zdecydowano dokonać pomiarów w temperaturach wyższych i ekstrapolować je do temperatury 530°C.

Wpływ zmiennych ilości tlenku azotu na charakter krzywych Δp - czas w temperaturze 600°C dla 300 mm Hg etylenu podaje rysunek 38.

Wykres zależności nachylenia stycznych do początkowych odcinków otrzymanych krzywych ∆p - czas od ciśnienia tlenku azotu podano na rysunku 39.

Po krótkim okresie gwałtownego nieliniowego wzrostu r_0 /do 15 - 20 mm Hg tlenku azotu/, dalszy wpływ tlenku azotu na r_0 staje się ściśle liniowym i w badanym zakresie spełnia równanie

 $r_0 = -1,65 + 0,0125 P_{NO}$

Badania przy różnych wartościach p_o wykazały, że równanie to jest szczegółową postacią ogólniejszego

 $r_{0} = A + 0,000042 p_{0} p_{NO}$ (VI)

Przy pomocy oznaczeń chromatograficznych zbadano zależności Δc - czas dla rozkładu etylemu w obecności rozmaitych ilości tlenku azotu. Porównując je z krzywymi Δp - czas i stosując wyżej opisaną metodę obliczeń, znaleziono początkowe szybkości polimeryzacji i rozkładu

- 78 -





etylenu w obecności tlenku azotu. Uzyskane wyniki zilustrowano na rysunku 39.

Niewielkie ilości tlenku azotu inhibują, jak się wydaje, przebieg polimeryzacji aż do osiągnięcia stałej wartości szybkości procesu, nie ulegającej już zmianom mimo wzrastających nadal ilości inhibitora. Możliwość częściowego tylko stłumienia procesu polimeryzacji jest, być może, wynikiem istnienia czynników niejednorodnych i w związku z tym względna wielkość efektu inhibicyjnego może być jedynie przypadkową, charakterystyczną tylko dla konkretnego reaktora i konkretnych warunków doświadczalnych. Dla dalszych rozważań istotnym jest jedynie fakt stwierdzenia niezależności szybkości polimeryzacji od p_{NO}, kiedy graniczna wartość jest już osiągnięta. Wypływa stąd wniosek, że cała prostoliniowa część doświadczalnej krzywej dt t=o - PNO obrazuje przyspieszający wpływ tlenku azotu na sam proces rozkładu i służyć może zatem jako miara tego efektu. Wartość współczynnika w równaniu (VI) jest więc poprostu wartością k_{ind} z równania (V) dla temperatury 600°C.

Należy podkreślić, że wniosek ten jest słuszny nawet w przypadku, gdyby założenia b/ i c/ w metodzie obliczeń /patrz wyżej/ okazały się nie odpowiadającymi rzeczywistości, gdyż wpłynąć to może jedynie na wielkości udziałów polimeryzacji i rozkładu w całkowitym procesie. Aby wniosek ten był słusznym, wystarczy jedynie niezależność sposobu przebiegania obu procesów w początkowym okresie, od ilości obecnego tlenku azotu.

~ 81 -

Rozkład termiczny etylenu w obecności tlenku azotu opisuje, jak widać, to samo równanie (V), które znaleziono uprzednio dla wyższych olefin.

Mierząc w opisany sposób stałe przyspieszania k_{ind} w kilku wyższych temperaturach i ekstrapolując uzyskane wartości do temperatury 530°C, otrzymano wartość wynoszącą $(4\pm1) \cdot 10^{-6} \min^{-1} (mm Hg NO)^{-1}$.

Należy również zaznaczyć, że wyniki analiz chromatograficznych wykazały w początkowym okresie reakcji spadek ilości etanu tworzącego się w obecności tlenku azotu, w porównaniu z ilością powstającą w procesie normalnego rozkładu /rysunek 40/. Z przeprowadzonej w następnym rozdziale dyskusji wynika, że obserwacja ta stanowi dodatkowe potwierdzenie dla poprzednio wysuniętej sugestii o pochodzeniu etanu.

c. Rozkład propylenu i izobutenu w obecności tlenku azotu

Bezpośrednie oznaczenie wartości stałej k_{ind} w temperaturze 530[°]C wydaje się być niemożliwym również w przypadku propylenu i izobutenu.

W przypadku propylenu, wyniki oznaczeń chromatograficznych wykazały /porównaj rysunek 27/, że wpływ tlenku azotu na początkową zmianę stężenia alkemu w temperaturze 530°C jest znikomo mały. W późniejszych stadiach procesu tlenek azotu powoduje wybitny wzrost zużycia propylenu w porównaniu z procesem normalnym /inicjowanie polimeryzacji rodnikami powstałymi w reakcjach oderwania



Rys 40. Wpływ tlenku azotu na powstawanie etanu z 300 mm Hg etylenu w temp. 600⁰C.

0	9	0	mm	Hg	tlenku	azotu;	

- \triangle , 100 mm Hg tlenku azotu;
- 📋 , 200 mm Hg tlenku azotu.

wodoru od olefin ?/.

Opisaną wyżej metodą pośrednią wyznaczono wartości stałych k_{ind} dla rozkładu propylenu i izobutenu w temperaturze 530°C, uzyskując odpowiednio wartości (2-1).10⁻⁵ min⁻¹ (mm Hg NO)⁻¹ oraz 1,0.10⁻⁴ min⁻¹ (mm Hg NO)⁻¹.

d. Wpływ wielkości powierzchni

Celem zbadania wpływu wielkości powierzchni użyto wypełnionego reaktora. Zaobserwowano całkowitą zgodność wyników uzyskanych w tym reaktorze z wynikami rozkładu w zwykłym reaktorze w całym badanym zakresie zmian parametrów dla różnych olefin i niezależnie od kształtu krzy sych ∆p - czas.

OMÔWIENIE WYNIKÔW I WNIOSKI

1. <u>Kinetyka i mechanizm normalnego rozkładu</u> heksanów

Stwierdzono, że w temperaturze 530°C w zakresie wyjściowych ciśnień węglowodoru od 25 do 300 mm Hg zależność pomiędzy początkową szybkością rozkładu r_o a wyjściowym ciśnieniem p_o jest praktycznie liniową dla wszystkich heksanów. W przypadku czterech rozgałęzionych izomerów reakcja rozkładu jest w badanym zakresie ciśnień reakcją pierwszego rzędu, podcząs gdy w przypadku n-heksanu następuje zmiana rzędu od około 3/2 do około 1.

Wartości znalezionych stałych pierwszego rzędu mieszczą się w granicach od $5 \cdot 10^{-2}$ do $1 \cdot 10^{-1}$ min⁻¹.

Przy okazji należy stwierdzić, że sporządzone dla celów porównawczych krzywe zależności początkowej szybkości rozkładu od wyjściowego ciśnienia dla n-heptanu wykazują wyraźnie ich nieliniowy charakter w tym samym zakresie zmian ciśnienia i wydają się w przybliżeniu podlegać równaniu proponowanemu przez Stubbsa i Hinshelwooda⁵³. W przypadku heksanów wydaje się,

- 85 -

że w stosowanym zakresie zmian ciśnienia rola kwadratowego członu w równaniu proponowanego typu /jeśli ten człon w ogóle występuje/ jest mniejszą aniżeli to postulują wymienieni autorzy.

Formalnie biorąc kinetyka procesu rozkładu czterech izomerycznych heksanów, który okazał się reakcją pierwszego rzędu, pozostaje w zgodzie przynajmniej w swej części wolnorodnikowej łańcuchowej, z następującym powszechnie uznanym mechanizmem:

$$R_1 R_2 - \frac{k_1}{k_1 + R_2} R_1 + R_2$$
 (1)

$$R_1 \xrightarrow{R_2} R_2 + produkty$$
 (2)

$$R_2 + R_1 R_2 \xrightarrow{K_3} R_2 H + R_3$$
 (3)

$$R_3 \xrightarrow{R_4} R_2 + produkty (4)$$

$$R_2 + R_3 \xrightarrow{k_5} R_2 R_3$$
 (5)

Powyższy schemat jest znacznie uproszczony. Postuluje on, na przykład, powstanie tego samego rodnika R_2 w reakcjach (1), (2) i (4) oraz, co ważniejsze, nie obejmuje innych możliwych reakcji, takich jak dysproporcjonowanie rodników^{2,60}, różnorodne procesy wtórne i inne.

Jeśli zastosować do powyższego schematu metodę stanu ustalonego, uzyskuje się następujące wyrażenie na - 87 -

całkowitą szybkość procesu:

$$\mathbf{v}_{=} - \frac{d[\mathbf{R}_{1}\mathbf{R}_{2}]}{dt} = \left[\frac{3}{2}\mathbf{k}_{1} + \left(\frac{\mathbf{k}_{1}^{2}}{4} + \frac{\mathbf{k}_{1}\mathbf{k}_{3}\mathbf{k}_{4}}{\mathbf{k}_{5}}\right)^{1/2}\right][\mathbf{R}_{1}\mathbf{R}_{2}] \quad (\mathbf{v}_{\text{II}})$$

lub jeżeli k, jest wystarczająco małe:

$$\mathbf{v} \approx \left(\frac{\mathbf{k}_{1} \ \mathbf{k}_{3} \ \mathbf{k}_{4}}{\mathbf{k}_{5}}\right)^{1/2} \left[\mathbf{R}_{1}\mathbf{R}_{2}\right] \qquad (\mathbf{VIII})$$

W przypadku rozkładu normalnego heksanu, dla którego zaobserwowano zmianę rzędu od 3/2 do 1, można założyć, iż obok reakcji zakończenia łańcucha (5), zachodzi również reakcja (5'):

$$R_2 + R_2 - R_2 R_2$$
 (5)

Kompletne zastąpienie reakcji (5) przez reakcję (5') prowadzi do następującego wyrażenia na całkowitą szybkość procesu:

$$V = -\frac{d[R_1 \bar{R_2}]}{dt} \approx \left(\frac{2 k_1 k_2^2}{k_5^2}\right)^{1/2} [R_1 R_2]$$
(IX)

2. Termiczna trwałość poszczególnych heksanów

W niniejszej pracy wyznaczono szczegółowe wartości początkowych szybkości rozkładu poszczególnych heksanów. W warunkach doświadczalnych szybkość rozkładu poszczególnych heksanów wzrasta⁴w szeregu: 2,2 - dwumetylobdtan $\langle 2 - metylopentan \langle 3 - metylo$ $pentan \langle n-heksan \cdot \langle 2,3 - dwumetylobutan.$

Termiczna trwałość węglowodorów jest oczywiście złożoną funkcją siły określonych wiązań C-H i C-C w ich cząsteczkach. Rozważmy rolę siły wiązań C-H. Kossiakoff i Rice²³ rozwijając ideę Rice a³⁷ wyrazili pogląd, że względne szybkości odrywania atomów wodoru od cząsteczek węglowodoru zależą wybitnie od tego czy są one pierwszo-, drugo-, czy trzeciorzędowe i na przykład w temperaturze 600°C pozostają do siebie w stosunku 1:3,2:10,3. Jeśli ideę tę zastosować do heksanów i założyć addytywność względnych szybkości odrywania atomów wodoru, to całkowite szybkości odrywania atomów wodoru od cząsteczek heksanów wzrastać będą w następującym szeregu:

2,2 - dwumetylobutan < n -heksan < 2-metylopentan = 3-metylopentan < 2,3 - dwumetylobutan.

Porównanie tego szeregu z ustalonym doświadczalnie wykazuje istnienie jedynie dwu różnic. Pierwszą stanowi miejsce zajmowane przez n-heksan, drugą - różne stosunki wzajemne między 2-metylopentanem a 3-metylopentanem w obydwu szeregach. Poniższe rozumowanie sugeruje, że pierwsza z tych różnic może być jedynie pozorną.

Stosownie do podanego wyżej ogólnego mechanizmu rozkładu heksanów można postulować następujące zasadnicze reakcje pierwotne dla stadium wzrostu łańcucha przy rozkładzie normalnego heksanu:

$$R \cdot + CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{3} \longrightarrow RH + CH_{3}CHCH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{3} (a)$$

$$R \cdot + CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{3} \longrightarrow RH + CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{3} (b)$$

$$CH_{3}CHCH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{3} \longrightarrow CH_{3}CH_{2}CH_{2} + CH_{2} = CH_{2} + CH_{3} \cdot (c)$$

$$CH_{3}CHCH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{3} \longrightarrow CH_{3}CH_{2}CH_{2} + CH_{2} = CHCH_{3} + H \cdot (d)$$

$$CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{3} \longrightarrow CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2} + C_{2}H_{5} \cdot (e)$$

$$CH_{3}CH_{2}CHCH_{2}CH_{2}CH_{3} \longrightarrow CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2} + C_{2}H_{5} \cdot (e)$$

Proponowany schemat wydaje się pozostawać w zgodzie z wynikami analiz wykonanych przy użyciu spektrometru masowego. Przy założeniu, że k_a jest równe k_b a k_c jest równe k_d, k_e i k_f przewiduje on, na przykład, zgodnie z uzyskanymi wynikami, że wartość stosunku CH_4/C_2H_6 wynosi 2.

Z powyższego schematu wynika poważne znaczenie takich reakcji, jak reakcje (c) i (d), w których w wyniku nietrwałości rodnika propylowego w warunkach doświadczalnych, tworzą się dwie cząsteczki produktu obok małego wolnego rodnika. Podobne reakcje napisane dla innych heksanów wykazują, że zazwyczaj tworzy się tylko jedna cząsteczka produktu. Można przypuszczać, że fakt ten jest właśnie przyczyną względnego wzrostu szybkości zmiany ciśnienia przy rozkładzie n-heksanu w porównaniu z innymi izomerami i przesunięcia n-heksanu w szeregu.

Różnice w szybkościach rozkładu 2-metylopentanu

i 3-metylopentanu mogą być wynikiem różnic stałych szybkości k₄ rozkładu ciężkich rodników powstających z jednakowymi szybkościami. W istocie, należy przypuszczać, że symetryczny rodnik $CH_3CH_2C/CH_3/CH_2CH_3$ utworzony z 3-metylopentanu może rozkładać się łatwiej /2 wiązania C-C w położeniu β do atomu węgla z pojedynczym elektronem/, aniżeli jego niesymetryczny izomer $CH_3C/CH_3/CH_2CH_2CH_3$ powstały z 2-metylopentanu /jedno wiązanie C-C w położeniu β /.

Porównując ponownie obydwa analizowane szeregi i uwzględniając powyższe uwagi, staje się oczywistą szczególna rola wiązań C-H w określeniu względnej stabilności termicznej poszczególnych heksanów. Jest ona zresztą zrozumiałą, jeśli wziąć pod uwagę, że pęknięcie wiązania C-H następuje zarówno w stadium wzrostu łańcucha (3) będącego reakcją oderwania wodoru, jak i w ewentualnie zachodzącym przegrupowaniu cząsteczkowym zawierającym przeskok atomu wodoru.

3. Kinetyka i mechanizm rozkładu heksanów

w obecności tlenku azotu

Niewielkie ilości tlenku azotu silnie inhibują rozkład termiczny heksanów powodując znaczne zmniejszenie jego początkowej szybkości. Wyniki niniejszych badań wykazały, że stopień zinhibowania tlenkiem azotu jest praktycznie niezależny od ciśnienia heksanów. Ten raczej nieoczekiwany wynik /porównaj Stubbs i Hinshelwood⁵², Hinshelwood¹³ i Hinshelwood¹⁴/ można wyjaśnić przy założeniu, że inhibitor oddziaływuje na proces jednocząsteczkowy jakim jest rozkład ciężkich rodników. W przypadku heksanów rodnik ciężki jest więc tym rodnikiem, który przede wszystkim reaguje z inhibitorem. Prowadzi to do wniosku, że udział lekkich i ciężkich rodników w reakcjach łączenia się z tlenkiem azotu jest różny dla rozmaitych czionów szeregu węglowodorow parafinowych.

Na podstawie zaobserwowanych zjawisk założyć można istnienie dodatkowej reakcji zakończenia łańcucha (6) "lub w przypadku heksanów w znacznie mniejszym stopniu (6a) odpowiedzialnych prawdopodobnie za zjawisko inhibowania:

$$R_3 + NO \xrightarrow{K_0} R_3 NO$$
 (6)
 $R_2 + NC \xrightarrow{K_0} R_2 NO$ (6a)

Włączenie reakcji (6) lub (6a) do podanego wyżej schematu rozkładu heksenów prowadzi odpowiednie do następujących 2 wyrażeń na stacjonarne stężenia rodnika R₂:

$$\begin{bmatrix} R_{2} \end{bmatrix} = \frac{2k_{1}k_{5} - k_{3}k_{6} \left[\left(k_{3}k_{5} \right] \left(\frac{1}{2} + \left(k_{3}k_{5} \right) \left(\frac{1}{2} + \frac$$

- 91 -

W dalszym ciągu pracy, stosując wzrastające ilości tlenku azotu stwierdzono, że po bardziej lub mniej ostro zarysowanym obszarze stałej szybkości początkowej pojawia się wyraźne zjawisko przyspieszającego wpływu tlenku azotu na rozkład heksanów. Szybkości reakcji indukowanej przez tlenek azotu okazały się w przybliżeniu proporcjonalnymi do pierwszych potęg ciśnienia węglowodoru i tlenku azotu i spełniały równanie:

$$\mathbf{r}_{o} = \mathbf{r}_{\infty} + \mathbf{k}_{ind} \quad \mathbf{p}_{o} \quad \mathbf{p}_{NO} \tag{I}$$

Wyznaczono wartości stałych kind dla wszystkich heksanów poza 2,2-dwumetylobutanem, który w badanym zakresie zmian P_{NO} wykazywał dopiero początki pojawiania się rozkładu indukowanego. Znalezione wartości zawarte są w granicach pomiędzy 0,9•10⁻⁴ a 1,4•10⁻⁴ min⁻¹ (mm Hg NO)⁻¹. Jak się okazało, wartości te są tego samego rzędu co znalezione dla wyższych olefin. Analiza tych wyników /patrz niżej/ pozwala przypuszczać, że zarówno w przypadku węglowodorów parafinowych jak i olefinowych ma się do czynienia z podobnym mechanizmem przyspieszania, który zapoczątkowany jest przez atak tlenku azotu na cząsteczkę węglowodoru, wynikiem czego jest oderwanie atomu wodoru /porównaj Hinshelwood¹⁴/:

$$R_1 R_2 + NO \xrightarrow{k_7} HNO + R_3$$
 (7)

Znikomo małe przyspieszające oddziaływanie tlenku azotu na rozkład 2,2-dwumetylobutanu w badanym zakresie zmian p_{NO} , pozostaje w całkowitej zgodzie z podaną hipotezą, gdyż węglowodór ten w odróżnieniu od swych izomerów, posiada niezwykle małą liczbę ruchliwych atomów wodoru w swej cząsteczcę /brak trzeciorzędowego i jedynie dwa drugorzędowe atomy/.

Dalsze badania niezbędne są dla jednoznacznego ustalenia mechanizmu rozkładu heksanów indukowanego przy pomocy tlenku azotu. W chwili obecnej zarówno indukowany proces łańcuchowy, jak i przyspieszane przegrupowanie cząsteczkowe są w zasadzie do przyjęcia. Bardziej prawdopodobnym wydaje się jednak łańcuchowy mechanizm rozkładu indukowanego, a odkryte fakty doświadczalne w zakresie obszaru przyspieszania pozwalają na zaproponowanie następującego ogólnego schematu /porównaj również Hinshelwood¹⁴/, przypominającego schemat proponowany przez niektórych autorów dla zupełnie innej reakcji, a mianowicie dla procesu całkowicie zinhibowanego /Wojciechowski i Laidler⁶¹/:

$R_1 R_2 + NO$	<u></u>	HNO + R_3	(7)
R ₃	kq	R ₂ + produkty	(4)

$$R_2 + R_1 R_2 \xrightarrow{k_3} R_2 H + R_3$$
 (3)

HNO
$$\frac{1}{100}$$
 H + NO (8) i (-8)

$$H + R_1 R_2 - H_2 + R_3$$
 (9)

 $R_3 + NO$

- 93 -

Można założyć, że w obszanze przyspieszania jedynym praktycznie zachodzącym procesem łańcuchowym rodnikowym jest reakcja indukowanego rozkładu. Proces ten jest inicjowany przez reakcję oderwania wodoru (7) a zakańczany głównie przez reakcję łączenia się z tlenkiem azotu (6), to jest tę samą, która jest prawdopodobnie odpowiedzialną za zjawisko inhibowania samorzutnego rozkładu w obszarze niskich ciśnień tlenku azotu. Powyższy schemat zawiera również dodatkowy proces zapoczątkowania łańcucha (9). Schemat ten nie uwzględnia szeregu możliwych, ale mniej istotnych procesów, z niektórymi wtórnymi reakcjami HNO włącznie /porównaj Phillips³³ oraz Clyne i Thrush⁶/.

Proponowany mechanizm prowadzi do następujących wyrażeń na stacjonarne stężenia rodników:

$$[H] = \frac{k_7}{k_9} [NO]$$

$$[HNO] = \frac{k_7}{k_9} [NO] [R_1 R_2] + \frac{k_7 k_8}{k_8 k_9} [NO]^2$$

$$[R_2] = \frac{2 k_4 k_7}{k_5 k_6}$$

$$[R_3] = \frac{2 k_7}{k_6} [R_1 R_2]$$

Całkowitą szybkość podaje równanie

$$V = -\frac{d[R_1R_2]}{dt} = \frac{2 k_4 k_7}{k_6} [R_1R_2' + 2 k_7 [R_1R_2] [NO] (X)$$

- 94 -

Duże znaczenie drugiego członu równania może wynikać z faktu istnienia stosunkowo krótkich łańcuchów.

Jeżeli główną reakcją zakończenia łańcucha będzie (6a) zamiast (6), wówczas

$$[R_2] = \frac{2 k_7}{k_{63}} [R_1 R_2]$$

$$[R_{3}] = \frac{2}{k_{4}} \frac{k_{7}}{k_{6a}} (k_{3} [R_{1}R_{2}] + k_{6a}[NO])[R_{1}R_{2}]$$

$$V = -\frac{d[R_1R_2]}{dt} = \frac{2 k_3 k_7}{k_6} [R_1R_2]^2 + 2k_7 [R_1R_2][NO] (XI)$$

Zarówno równania (X) jak i (XI) są tego samego typu, co doświadczalnie stwierdzona zależność (I).

Należy przypuszczać, że w zakresie niskich ciśnień tlenku azotu, reakcja indukowana współzawodniczy z innymi reakcjami rozkładu, co oczywiście czyni niemożliwym utożsamianie szybkości r_{∞} z szybkością ewentualnego rozkładu cząsteczkowego.

4. <u>Kinetyka i mechanizm normalnego i indukowanego</u> tlenkiem azotu rozkładu olefin

Termiczną stabilność heksanów w temperaturze 530°C w granicach p_o od 0 do 300 mm Hg charakteryzują znalezione stałe szybkości rozkładu wahające się w granicach od 0,05 do 0,11 min⁻¹. W tych samych warunkach doświadczalnych rozkład olefin $C_1 - C_5$, a więc tych, które mogą występować w produktach rozkładu heksanów, określają stałe szybkości procesu leżące pomiędzy 0 a 0,22 min⁻¹. Nawet biorąc pod uwagę przypuszczalnie niskie stężenia pierwotnie powstających olefin, staje się oczywistą poważna rola wtórnego rozkładu olefin /zwłaszcza małotrwałych wyższych homologów/ w procesie rozkładu wyższych węglowodorów parafinowych.

W temperaturze 530°C praktycznie nie zachodzi rozkład etylenu, propylenu, izobutenu, butenu-2 i 2-metylobutenu-2. Fakt ten potwierdza słuszność reguły Rice ów, gdyż wymienione alkeny są tymi właśnie, które nie zawierają słabych wiązań C-C w położeniu β do podwójnego wiązania. Ponieważ wymienione olefiny posiadają rozmaite typy wiązań /włącznie ze słabymi wiązaniami C-H w położeniu 🗠 do podwójnie wiązanego atomu węgla/, powyższa obserwacja potwierdza poglady Rice ów, postulujących wyjściowy charakter pekniecia wiązań C-C w położeniu β do podwójnego wiązania. Nie uleganie rozkładowi wymienionych wyżej olefin wskazuje również na wzmacniający wpływ, jaki wywiera obecność podwójnego wiązania w cząsteczce na wiązanie C-C w położeniu a do tego wiązania. Jest to zupełnie oczywiste, jeśli uwzględnić, że w temperaturze 530°C pękają już normalne wiązania C-C w większości odpowiednich związków parafinowych.

Z porównania rozkładu badanych olefin wynika, że zazwyczaj im większa jest liczba "słabych" i "normalnych" wiązań C-C i C-H /szczególnie trzeciorzędowych i drugorzędowych/, tym większa jest szybkość rozkładu. Całkowity obraz jest jednak bardzo złożony.

Jak stwierdzono w toku pracy, wszystkie zbadane wyższe olefiny w warunkach doświadczalnych ulegały rozkładowi według kinetyki reakcji pierwszego rzędu.

W niniejszej pracy stwierdzono również, że wpływ tlenku azotu na rozkład olefin jest wyraźnie różny od zaobserwowanego dla heksanów /a dającego się oczywiście uogólnić i na inne węglowodory alkanowe/. Inhibowanie rozkładu olefin tlenkiem azotu nie jest zjawiskiem powszechnym, jak to ma miejsce w przypadku węglowodorów parafinowych i występuje jedynie w odniesieniu do niektórych olefin /penten-1, penten-2. 3-metylobuten-1, heksen-1 i heksen-2/, a i wówczas jest ono bardzo słabe. Niektóre olefiny /buten-1 i 2-metylobuten-1, jak również buten-2 i 2-metylobuten-2 w obszarze rozkładu indukowanego/ nie wykazują praktycznie w ogóle występowania takiego zjawiska. W wyniku badań stwierdzono natomiast, że tlenek azotu silnie przyspiesza rozkład wszystkich bez wyjątku olefin. W przypadku niektórych olefin efekt ten przejawia się dopiero po przekroczeniu niewielkiego obszaru pNO, w którym występuje zapewne równocześnie inhibowanie i przyspieszanie, w przypadku innych występuje w całym

- 97 -

obszarze p_{NO}.

Wniosek o powszechności przyspieszającego działania tlenku azotu na rozkład węglowodorów olefinowych różni się zasadniczo od wniosku Molera i Stubbsa²⁹, którzy nie obserwowali żadnego wpływu tlenku azotu na rozkład niektórych olefin. Można przypuszczać, że autorzy ci operowali niewystarczającymi ilościami tlenku azotu, aczkolwiek definitywnych przyczyn nie sposób ustalić, gdyż opisali oni swe badania jedynie jakościowo.

W toku niniejszej pracy stwierdzono, że w badanym zakresie ciśnień efekt przyspieszania zależy liniowo od ciśnienia alkenu i tlenku azotu:

$$\mathbf{r}_{o} = \mathbf{k} \mathbf{p}_{o} + \mathbf{k}_{ind} \mathbf{p}_{o} \mathbf{p}_{NO} \tag{(Y)}$$

gdzie k = k_{norm} dla olefin niewykazujących efektu inhibicyjnego, k' < k_{norm} dla olefin wykazujących słaby efekt inhibicyjny.

Analiza wartości obliczonych stałych k_{ind} wskazuje, że mimo bardzo znacznych różnic w budowie badanych olefin, dla wszystkich alkenów poza etylenem i propylenem wartości k_{ind} są tego samego rzędu wielkości i zawarte są w granicach pomiędzy 1,0.10⁻⁴ a 3,0.10⁻⁴ mim⁻¹ 'mm Hg NO/⁻¹. Propylen, posiadający niezwykle małą liczbę /trzy/ i to jedynie pierwszorzędowych "słabych" wiazab C-H, wykazuje niższą wartość stałej k_{ind} wynoszące /2⁺¹/.10⁻⁵ min⁻¹ /mm Hg NO/⁻¹. Etylen,

- 98 -

będący jedynym alkenem nie posiadającym w ogóle "słabych" wiązań C-H, wykazuje wartość około /4±1/.10⁻⁰ min⁻¹ /mm Hg NO/⁻¹

Na tej podstawie można wysnuć wniosek, że pierwotną reakcją procesu odpowiedzialnego za zjawisko przyspieszania jest odszczepienie wodoru od cząsteczki węglowodoru /w omawianym przypadku alkenu/ działaniem tlenku azotu:

RH + NO ----- HNO + rodnik /olefinowy/

Jest oczywistym, że wniosek powyższy, który w jednakowym stopniu dotyczy rozkładu heksanów i alkenów, wysnuty został dopiero na podstawie analizy wyników rozkładu obydwu grup węglowodorów, choć podano go już wyżej przy onawianiu heksanów.

Wniosek powyższy jest zgodny z obserwacją, że wartości stałej szybkości reakcji indukowanej kind dla heksanów i większości olefin /a należy przypuszczać, że również i dla innych węglowodorów, zwłaszcza parafinowych/ są tego samego rzędu wielkości. Bezwzględne wartości stałej dla wyższych olefin są nieco większe, niż odpowiadające im wartości dla heksanów, co pozostaje w całkowitej zgodzie z poglądem o osłabiającym wpływie obecności podwójnego wiązania na siłę wiązania C-H przy sąsiednim weglu.

Mniejsze wartości stałej k_{ind} dla etylenu, w porównaniu z innymi olefinami i parafinami, wskazują na wzmacniający wpływ, jaki wywiera obecność podwójnego wiązania na siłę wiązania wodoru z węglem podwójnie wiązanym.

Nadmienić też należy, że szczegółowe badania nad rozkładem etylenu /opisane w poprzednim rozdziale/ pozwoliły na wypowiedzenie przypuszczenia, że powstający w czasie tego procesu etan pochodzi głównie z procesów rozkładu polimerów etylenu. Świadczy o tym, między innymi, kształt krzywej powstawania etanu. W okresie początkowym stężenie etanu jest bardzo małe, poczym wzrasta gwałtownie /wklęsły kształt krzywej/ wraz ze wzrostem stężenia polimeru i szybkości jego rozkładu. W miarę dalszego upływu czasu, rola rozkładu polimeru zmniejsza się /szybkość polimeryzacji spada/ a rozkładu etanu wzrasta. W wyniku tego, szybkości tworzenia się i zanikania etanu zrównują się, poczym rozkład etanu zaczyna przeważać. Dodatkowe potwierdzenie hipotezy o takim właśnie pochodzeniu etanu stanowia obserwacje spadku jego ilości w początkowym okresie reakcji w obecności tlenku azotu, w porównaniu z ilościa powstającą w procesie normalnego rozkładu. Jeśli uwzględnić, że szybkość rozkładu etylenu wzrasta wraz ze stężeniem tlenku azotu w całym obszarze zmian p_{NO}, że szybkość rozkładu etanu spada w początkowym inhibicyjnym obszarze /por. Staveley⁴⁹, Spall, Stubbs i Hinshelwood⁴⁸/, oraz że szybkość polimeryzacji etylenu spada do wartości granicznej, to nasuwa się oczywisty wniosek, że etan jest zasadniczo produktem wtórnego rozkładu polimerów. Uwodornienie etylenu

- 100 -

wodorem powstającym w reakcjach pierwotnych wydaje się być w warunkach doświadczalnych znacznie mniej prawdopodobne.

Przy dzisiejszym stanie wiedzy o rozkładzie olefin nie można jeszcze wyjaśnić jednoznacznie przyczyn obserwowanego w pracy zjawiska, iż niektóre alkeny podatne są na inhibicyjne /aczkolwiek bardzo słabe/ działanie tlenku azotu, podczas gdy inne nie wykazują występowania takiego efektu w ogóle.

L zatem nie formułując obecnie żadnej konkretnej
 hipotezy, przytoczyć jednak należy poniższe rozumowanie.

Analiza wyników badań nad rozkładem alkanów i alkenów wydaje się usprawiedliwiać następujące założenia:

- 1/ występowanie zjawiska inhibowania tlenkiem azotu jest dowodem istnienia procesów wolnorodnikowych łańcuchowych;
- 2/ wtórne reakcje rodników olefinowych typu allilowego, powstałych w reakcjach odszczepienia atomu wodoru od alkenu, są zasadniczo niełańcuchowymi procesami /o ile budowa rodnika nie umożliwia jego rozkładu na mniejszy rodnik i cząsteczkę dienu bez przeskoku wodoru/;
- i/ przyłączenie małych rodników do podwójnie wiązanych atomów węgla w cząsteczkach olefin prowadzi do rodników alkilowych, które rozkładając się mogą inic-jować procesy łańcuchowe.

Założenia te prowadzą do następującego ogólnego schematu podstawowych reakcji termicznego rozkładu olefin:

- [1] alken \longrightarrow $R_A + R_S$ /lub R_S , który rozpada się: $R_S \longrightarrow R_S + lekki alken/$
- [2] R/R_S , R_A itp./ + alken --- $RH + R_B$
- [3] R_B ----> produkty
- [4] R_S + alken ____ rodnik alkilowy
- [4a] rodnik alkilowy ---- alken /inny, niż w [-4]/+ +rodniki /a wśród nich R_S/
- [5] zakończenie łańcucha /jeśli [4a] występuje/.

W powyższym schemacie zastosowano następujące oznaczenia:

- R_A rodnik typu allilowego;
- R_S mały rodnik /CH₃., C₂H₅. /
- R_B ciężki rodnik typu allilowego

Występowanie reakcji [4a] jest zasadniczo odpowiedzialne /porównaj założenie 2/ za udział procesów łańcuchowych w całkowitym rozkładzie. Dla uproszczenia, w przytoczonym schemacie oraz poniższych jego wersjach szczegółowych pominięto mniej ważne, choć jednak możliwe reakcje, takie jak reakcje przyłączenia rodnika do podwójnie wiązanego atomu węgi znajdującego się wewnątrz łańcucha /patrz niżej/, izomeryzacji /inne, niż zawarte w [4a] izomeryzacje olefin poprzez rodniki

- 103 -

alkilowe/, polimeryzacji /inne niż indukowane przez stadia typu [4]/, rozkładu polimerów itp. Pominięte reakcje nie mogą zresztą wpłynąć na słuszność końcowych wniosków.

Na marginesie wspomnieć należy, że reakcje [2] i [3] mogą być uważane za identyczne z tymi, które zgodnie z opinią licznych badaczy powodują inhibowanie lub samoinhibowanie /w zależności od źródła olefin/ łańcuchowych reakcji rozkładu parafin przy pomocy niektórych olefin.

Powyższy schemat ogólny zostanie zilustrowany dwoma przykładami:

Buten - 1

CH2=CHCH2CH3 --- CH2=CHCH2 + •CH3 $\mathbb{R} \cdot (\mathbb{CH}_3 \cdot , \mathbb{C}_3 \mathbb{H}_5 \cdot) + \mathbb{C}_4 \mathbb{H}_8 \longrightarrow \mathbb{RH}(\mathbb{CH}_4 , \mathbb{C}_3 \mathbb{H}_6) + \mathbb{CH}_2 = \mathbb{CHCHCH}_3$ C4H7 niełańcuchowe produkty CH3. + CH2=CHCH2CH3 ____ CH3CH2CH2CH2

Nie ma innej prawdopodobnej drogi rozkładu symetrycznego rodnika izopentylowego poza odtworzeniem wyjściowego alkenu i wyjściowego rodnika. Schemat nie przewiduje więc występowania reakcji łańcuchowej. Penten - 1 CH_=CHCH_CH_CH_CH_ -- CH_=CHCH_ + • C_H_ /glownie/ CH2=CHCH2CH2CH3 --- CH2=CHCH2CH2 + • CH3

$$\mathbb{R} \cdot (\mathbb{C}_{2}\mathbb{H}_{5}^{\bullet}, \mathbb{C}\mathbb{H}_{3}^{\bullet}, \mathbb{C}_{3}\mathbb{H}_{5}^{\bullet}, \mathbb{C}_{4}\mathbb{H}_{7}^{\bullet}) + \mathbb{C}_{5}\mathbb{H}_{10} \longrightarrow \mathbb{R}\mathbb{H}(\mathbb{C}_{2}\mathbb{H}_{6}, \mathbb{C}\mathbb{H}_{4}, \mathbb{C}_{3}\mathbb{H}_{6}, \mathbb{C}_{4}\mathbb{H}_{8}) + \mathbb{C}\mathbb{H}_{2} = \mathbb{C}\mathbb{H}\mathbb{C}\mathbb{H}\mathbb{C}\mathbb{H}_{2}\mathbb{C}\mathbb{H}_{3}$$

 $C_{5}H_{9} \longrightarrow \text{produkty}$ $CH_{3}CH_{2} \cdot + CH_{2}=CHCH_{2}CH_{2}CH_{3} \rightleftharpoons CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH$

Zakończenie łańcucha.

W tym przypadku jest możliwy proces łańcuchowy. Co więcej, może nastąpić także rozkład rodnika C₅H₉ bez przeskoku wodoru /porównaj założenie 2/ powodujący również zapoczątkowanie łańcucha:

CH₂=CHCHCH₂CH₃ → CH₂=CHCH=CH₂+•CH₃

Analiza szczegółowych schematów powyższego typu sporządzonych dla wszystkich badanych olefin wykazała, że w procesach rozkładu butenu-1, 2-metylobutenu-1, butenu-2 i 2-metylobutenu-2 nie powinny uczestniczyć procesy łańcuchowe i wobec tego nie powinny występować zjawiska inhibicyjne /założenie 1/, podczas gdy w przypadku pentenu-1, pentenu-2, 3-metylobutenu-1, heksenu-1 oraz heksenu-2 procesy łańcuchowe powinny zachodzić a zatem występować powinny efekty inhibicyjne.

Bardzo wymownym jest fakt, że uzyskano dokładnie

takie właśnie wyniki doświadczalne /patrz tablica 4/.

Zasadnicze procesy, jakie zachodzą dodatkowo w obecności tlenku azotu w myśl tych samych założeń oraz hipotezy o katalitycznym wpływie tlenku azotu w wyniku reakcji oderwania atomu wodoru od cząsteczki alkenu, są następujące:

[6] $CH_3 \cdot (C_2H_5 \cdot) + NO \longrightarrow CH_3NO(C_2H_5NO) \longrightarrow produkty$ [7] alken + NO \longrightarrow HNO + R_B

[8] HNO 💳 H + NO

[9] $H + alken \longrightarrow H_2 + R_B$

[10] H + alken - rodnik alkilowy ewentualnie alkeny + rodniki

Powyższe reakcje /wraz z reakcją: R_B ---> produkty/ byłyby jedynymi reakcjami zachodzącymi w przypadku olefin nie podlegających w ogóle normalnemu /a podlegających jedynie indukowanemu/ rozkładowi w warunkach doświadczalnych.

Znalezione kinetyczne zależności mogą być z łatwością wyjaśnione w oparciu o opisany mechanizm.

> 5. Rola wtórnych procesów rozkładu olefin w procesach samorzutnego, inhibowanego i indukowanego rozkładu węglowodorów parafinowych

Uzyskane dane kinetyczne dowodzą niskiej termicznej trwałości wyższych olefin w porównaniu z ich parafinowymi odpowiednikami. Świadczy to o poważnej roli, jaką odgrywają wtórne procesy rozkładu olefin w czasie termicznego rozkładu węglowodorów parafinowych. Potwierdza to również słuszność przyjętej zasady eksperymentalnej charakteryzowania kinetyki rozkładu alkanów przy pomocy początkowych szybkości r_o, kiedy stężenia pierwotnych produktów rozkładu a zatem i wtórne procesy ich rozkładu można zaniedbać.

Szczególnie interesującą wydaje się być rola wtórnych procesów rozkładu olefin podczas rozkładu alkanów w obecności tlenku azotu.

Wyżej opisane badania nad wpływem tlenku azotu na rozkład węglowodorów parafinowych i olefinowych świadczą o tym, że choć zarówno inhibicyjną jak i akceleracyjną funkcję tlenku azotu można stwierdzić w odniesieniu do jednych i drugich, to jednak rola tych funkcji w obydwu przypadkach jest bardzo różna. W przypadku węglowodorów parafinowych w zwykle stosowanych zakresach zmian p_{NO} /do kilkudziesięciu mm Hg/, dominuje inhibicyjny wpływ tlenku azotu, w przypadku zaś olefin - jego działanie przyspieszające. W wyniku tego, w obecności tlenku azotu w rozważanym zakresie p_{NO} następuje gwałtowny wzrost udziału wtórnych procesów rozkładu olefin w całkowitym procesie rozkładu alkanów.

Postulowana niniejszym teza o oddziaływaniu tlenku azotu na względny udział wtórnych procesów rozkładu olefin w procesie rozkładu weglowodorów parafinowych

- 106 -
pociąga za sobą daleko idące konsekwencje.

Już dawno, w trakcie badań nad rozkładem niższych alkanów, zauważono zjawisko stopniowej zmiany kształtu krzywych Ap - czas od wypukłego do wklęsłego w miarę zwiększania ilości tlenku azotu9. W toku niniejszej pracy uczyniono identyczną obserwację dla heksanów, a ponadto wykryto, że w obecności jeszcze większych ilości tlenku azotu powodujących pojawienie się zjawiska przyspieszania, następuje powtórna, tym razem odwrotna zmiana kształtu od wklęsłego do wypukłego. Obserwowana przez badaczy pierwsza część tego zjawiska, traktowana jako dowód przemijającego inhibicyjnego działania tlenku azotu, użyta została przez Echolsa i Pease'a^{7,9} jako jedna z podstaw ich hipotezy o naturze reakcji resztkowych. Zjawisko to uważane za cechę szczególna procesów pierwotnych, uznane zostało również ostatnio przez niektórych badaczy za nie dające sie pogodzić z hipotezą o cząsteczkowym mechanizmie reakcji resztkowych i użyte jako argument przeciwko tej hipotezie /Wojciechowski i Laidler⁶¹, Laidler i Wojciechowski²⁷/. Już Stubbs i Hinshelwood⁵² przypuszczali. że to pozorne przyspieszanie zachodzące w miare upływu czasu reakcji ma związek raczej z wtórnymi procesami rozkładu. Niniejsza praca potwierdziła ten pogląd i wyjaśniła szczegółowo naturę omawianego zjawiska. wywołanego, jak się wydaje, głównie /poza normalnym rozkładem wytworzonych olefin/ przez zmiane względnej roli procesów pierwotnych i wtórnych pod wpływem

- 107 -

obecności tlenku azotu.

Podczas normalnego rozkładu węglowodorów parafinowych, kiedy szybkość procesu jest duża, decydujący wpływ na kształt krzywej ∆p - czas ma szybki spadek stężenia parafin i inhibowanie powstającymi olefinami; w wyniku tego kształt krzywej jest wypukły. W obecności tlenku azota procesy pierwotne są początkowo inhibowane a wtórne przyspieszane /lub przynajmniej nie inhibowane/: w tej sytuacji wtórny rozkład powstałych olefin wywiera wzrastający wpływ na kształt krzywych ∆ p - czas, które stopniowo przemieniają się we wklęsłe. W obecności większych ilości tlenku azotu w obszarze przyspieszania rozkładu węglowodorów parafinowych, tlenek azotu przyspiesza zarówno rozkład parafin jak i olefin, lecz dzięki znacznie większemu stężeniu parafin, względna rola pierwotnych procesów stopniowo wzrasta i obserwuje się zmianę kształtu krzywej $\triangle p$ - czas z wklęsłego na wypukły.

Dodatkowym potwierdzeniem tego poglądu opartego m.in. na bezpośrednich obserwacjach rozkładu olefin, są też pośrednie wskazania zebrane w toku studiów nad rozkładem heksanów, a zawarte w tablicy 2.

Wyniki te wykazują, że z dwóch doświadczeń prowadzonych z tym samym izomerem w identycznych warunkach temperatury i wyjściowego ciśnienia lecz wobec różnych ilości tlenku azotu, wybranych w ten sposób, aby uzyskać jednakowe szybkości r /jedno doświadczenie z obszaru

- 108 -

inhibowaria, drugie - przyspieszania/, to doświadczenie, które przeprowadzono w obecności większych p_{NO} wykazuje większą zmianę ciśnienia po upływie jednakowego czasu reakcji. Tego właśnie należało oczekiwać, gdyż w obecności większej ilości tlenku azotu, silniejszym jest przyspieszający wpływ wywierany na wtórny rozkład wytworzonych pierwotnie olefin.

Można zwrócić tu uwagę na jeszcze jedno zjawisko. Krzywe $\triangle p$ - czas w trakcie normalnego rozkładu niektórych olefin są wypukłe, a w przypadku innych wklęsłe /patrz wyżej/. W tej ostatniej grupie zachodzi stopniowa zmiana kształtu krzywej na wypukły w miare zwiększania stężenia tlenku azotu. W świetle powyższych wyjaśnień zjawiska te stają się w pełni zrozumiałe. W przypadku olefin o niskiej stabilności termicznej za kształt krzywej /wypukły/ jest odpowiedzialną przede wszystkim zmiana p., w przypadku olefin wysoce trwałych - wtórny rozkład produktów /kształt wklęsły/. Takie procesy jak izomeryzacja mogą oczywiście również odgrywać pewną rolę w tym zjawisku. Dodatek tlenku azotu przyspiesza głównie pierwotne procesy /stężenie wyjściowych olefin jest znacznie większe, niż wytworzonych w czasie procesu rozkładu/, co wyjaśnia w pełni przyczynę stopniowej przemiany kształtu krzywej Δp - czas na wypukły.

Należy stwierdzić, że wyrażony w tym rozdziale pogląd o przyczynach zmian kształtu krzywych △p-czas wydaje się być bardzo poważnym, jeśli nie decydującym

- 109 -

argumentem przeciwko hipotezie Echolsa i Pease'a o mechanizmie reakcji resztkowych. Równocześnie staje się jasne, że zjawisko zmiany kształtu krzywych ∆p - czas nie może być w ogóle brane pod uwagę w dyskusjach nad mechanizmem reakcji resztkowych /porównaj Wojciechowski i Laidler⁶¹ oraz Laidler i Wojciechowski²⁷/.

6. Wpływ wielkości powierzchni na rozkład weglowodorów parafinowych i olefinowych

W toku pracy stwierdzono, że szybkość normalnego rozkładu wszystkich heksanów oraz normalnego i indukowanego rozkładu badanych olefin jest niezależna od wielkości powierzchni /stosunku powierzchni do objętości/ kwarcowego reaktora pokrytego wewnątrz warstwą węglową. Wniosek ten pozostaje w zgodzie z analogicznymi wynikami Ingolda, Stubbsa i Hinshelwooda¹⁶ badających rozkład etanu, propanu, n-butamu, n-pentanu i n-heptanu oraz Pearda, Stubbsa i Hinshelwooda³² badających rozkład 2-metylopentanu.

Przy tej okazji należy zauważyć, że brak jakiegokolwiek wpływu wielkości powierzchni stosowanego reaktora na szybkość rozkładu wydaje się przeczyć poglądowi Purnella i Quinna³⁵, którzy badając rozkład n-butanu postulowali występowanie niejednorodnych reakcji zakończenia łańcucha na powierzchni takich reaktorów. Ich wniosek został wysnuty na podstawie obserwacji spadku szybkości w procesie osadzania warstwy węglowej.

przypadku etanu, niektóre nowsze badania wydają się wskazywać, że zwiększenie stosunku powierzchni do objętości wywołuje spadek szybkości jego rozkładu /Laidler i Wojciechowski²⁶/. Przypisuje się to procesowi niejednorodnego łączenia się atomów wodoru, które są w tym procesie przenośnikami łańcucha, w odróżnieniu od rozkładu wyższych węglowodorów.

Chociaż niniejsze badania rozkładu heksanów nie pozwalają na odrzucenie możliwości zachodzenia obok siebie niejednorodnego inicjowania i zakończenia łańcuchów /porównaj Wojewodskij⁵⁸/, to pozostają one w całkowitej zgodzie z poglądem o zasadniczej jednorodności wszystkich stadiów samorzutnego rozkładu większości alkanów i alkenów.

Wszystkie badane heksany wykazują natomiast wyraźny wpływ stosunku S/V na poczatkową szybkość zmiany ciśnienia w procesie ich termicznego rozkładu w obecności tlenku azotu. W pracy stwierdzono, że graniczna szybkość rozkładu wszystkich heksanów r_{oo} zostaje znacznie zmniejszona przy zwiększaniu powierzchni. W przypadku szeregu heksanów /n-heksan, 2-metylopentan i 3-metylopentan/ zaobserwowano również wpływ wielkości powierzchni /zmiana nachylenia krzywej/ na reakcję indukowaną tlenkiem azotu.

Pierwsza z wymienionych obserwacji jest identyczna z dokonaną przez kilku autorów podczas badań nad

- 111 -

niektórymi węglowodorami. I tak Ingold i współautorzy¹⁶ zaobserwowali zmniejszenie szybkości reakcji resztkowej przy rozkładzie etanu, propanu i n-butanu pod wpływem zwiększenia powierzchni. Autorzy ci nie stwierdzili takiego samego efektu dla n-pentamu i n-heptanu. Peard i współautorzy³² obserwowali natomiast to zjawisk dla 2-metylopentanu a Laidler i Wojciechowski^{26,27} dla etanu /i to zarówno bez tlenku azotu jak i w jego obecności/.

Analiza wyników prac tych autorów oraz analiza wyników niniejszej pracy wydają się wskazywać, że wiele węglowodorów rozkładanych w obecności tlenku azotu podlega silnemu wpływowi powierzchni, będącemu czymś znacznie poważniejszym, aniżeli jedynie drugorzędowe zakłócenie, jak to tłumaczą niektórzy z wymienionych badaczy^{16, 32}.

Silny wpływ wielkości powierzchni na kinetykę rozkładu heksanów w obecności tlenku azotu, obok opisanej reakcji indukowanego rozkładu heksanów, potwierdza wniosek o niemożności utożsamiania szybkości granicznej r_{∞} z szybkością samoistnego procesu cząsteczkowego.

Analiza uzyskanych w toku niniejszej pracy wyników umożliwia poniższe rozważania.

Jeśli założyć niejednorodność, przynajmniej częściową, reakcji (6) lub (6a), to graniczna szybkość r_{∞} powinna być czułą na zmiany wielkości powierzchni.

- 112 -

Jest to zrozumiałe, gdyż reakcje te postulowano jako dodatkowe reakcje zakończenia łańcucha powodujące zjawisko inhibicji, jak również jako zasadnicze stadia zakończenia łańcucha w procesie rozkładu indukowanego. W tym ostatnim przypadku wzrost k_G lub k_{Ga} powoduje spadek całkowitej szybkości procesu, któremu odpowiada zmniejszenie wielkości niezależnej od stężenia tlenku azotu części równania (X) luh (XI). W oparciu o założenie niejednorodności reakcji (6) lub (6a) nie można jednak wytłumaczyć uczynionej w toku pracy obserwacji o oddziaływaniu wielkości powierzchni na szybkość reakcji indukowanej.

Z drugiej strony możnaby założyć, że reakcją odpowiedzialną za omawiany efekt jest niejednorodne łączenie się atomów wodoru

wymagające, jak wiadomo, potrójnych zderzeń.

Jeśli reakcja ta zastąpiłaby całkowicie reakcję (8) w podanym powyżej schemacie a zakończenie łańcucha zachodziłoby według reakcji (6), to całkowita szybkość reakcji byłaby równą

$$V = -\frac{d[R_1R_2]}{dt} = \frac{k_4k_7}{k_6} [R_1R_2] + k_7 [R_1R_2] [NO] \quad (XII)$$

Jeśli reakcją zakończenia łańcucha byłaby reakcja (6a), to

$$V = -\frac{d[R_1R_2]}{dt} = \frac{k_3k_7}{k_6} [R_1R_2]^2 + k_7[R_1R_2][NO] \quad (XIII)$$

- 113 -

Całkowite szybkości procesu obliczone według równań (XII) lub (XIII) są dwukrotnie mniejsze od odpowiednich wartości z równań (X) lub (XI). Jest oczywiste, że jeśli reakcje (10) i (6) lub (6a) zachodzą równolegle obok siebie, to wartości stosunków V_X/V_{XII} i V_{XIII} są mniejsze od 2.

Hipoteza taka jest w stanie wyjaśnić równoczesny wpływ zmiany wielkości powierzchni na graniczną szybkość r_{∞} i na szybkość reakcji indukowanej. Sama ta hipoteza nie wystarczy jednak do wytłumaczenia obserwowanych doświadczalnie stosunków pomiędzy wartościami liczbowymi obydwu efektów. Nie jest ona również w stanie wytłumaczyć przypadku 2,3-dwumetylobutanu, gdzie w warunkach doświadczalnych w zasadzie tylko graniczna szybkość jest podatna na wpływ zmiany wielkości powierzchni.

Proponuje się zatem przyjęcie hipotezy, iż obydwa procesy, to jest łączenie atomów wodoru (10) i reakcja pomiędzy tlenkiem azotu i wolnymi rodnikami (6) lub (6a) są tymi reakcjami, które zachodząc przynajmniej częściowo w układzie niejednorodnym, są odpowiedzialne za wpływ zwiększenia powierzchni.

Taki pogląd, obok założenia zasadniczej jednorodności normalnego rozkładu węglowodorów /z wyjątkiem prawdopodobnie etanu/, jest w stanie objaśnić wszystkie obserwowane fakty doświadczalne. W przypadku etanu bowiem, zarówno normalny rozkład /częściowo niejednorodny z uwagi na łączenie się atomów wodoru, będących

- 114 -

nośnikami łańcucha/, jak i rozkład w obecności tlenku azotu, powinny być czułe na zwiększenie powierzchni. W przypadku innych węglowodorów parafinowych należy oczekiwać, że szybkość normalnego rozkładu nie będzie zależeć od zmian wielkości powierzchni /jednorodny proces, brak reakcji typu (6) lub (10)/, podczas gdy rozkład w obecności tlenku azotu będzie od nich zależny. Wreszcie w przypadku olefin, przy założonej zasadniczej niełańcuchowości procesu indukowanego i samorzutnego rozkładu, oczekiwać należy braku jakiegokolwiek wpływu wielkości powierzchni na kinetykę procesu.

Wyniki doświadczalne pozostają w całkowitej zgodzie z powyższymi przewidywaniami.

Spis literatury
and the second
1. Blanchard, A.A., Inorganic Syntheses vol. II, str.126,
Mc Graw-Hill Book Co., Inc.,
New York - London 1946.
2. Bradley, J.N., J.Chem.Phys. 35, 748 /1961/.
3. Bryce, W.A., Kebarle, P., Trans. Faraday Soc.
54, 1660 /1958/.
4. Bryce, W.A., Ruzicka, D.J., Canad.J.Chem. <u>38</u> . 835 /1960/.
5. Buckley, R.P., Szwarc, M., Proc.Roy.Soc. A, 240.
396 /1957/.
6. Clyne, M.A.A., Thrush, B.A., Trans.Faraday Soc.
57, 1305 /1961/.
7. Echols, L.S., Pease, R.N., J.Am.Chem.Soc. <u>60</u> ,1701 /1938/
8. Echols, L.S., Pease, R.N., J.Am.Chem.Soc. <u>61</u> ,208 /1939/.
9. Echols, L.S., Pease, R.N., J.Am.Chem.Soc. 61,1024 /1939/
10. Flavitzky, F., Liebigs Ann. 169, 205 /1873/.
11. Goldanskij, W.I., Usp. Chimii <u>15</u> , 63 /1946/.
12. Hinshelwood, C.N., The kinetics of chemical change,
Oxford University Press, Oxford 1940
13. Hinshelwood, C.N., Svensk Kem. Tidskr. 65, 195 /1953/.
14. Hinshelwood, Sir Cyril, Spec. Publ. N- 9,str.49,
The Chemical Society, London 1958.
15. Ingold, K.U., Stubbs, F.J., J.Chem.Soc. 1749 /1951/.
16. Ingold, K.U., Stubbs, F.J., Hinshelwood, Sir Cyril,
Proc.Roy.Soc. A, 203, 486 /1950/.
17. Ingold, K.U., Stubbs, F.J., Hinshelwood, Sir Cyril,
Proc.Roy.Soc. A, 208, 285 /1951/.

-

- 116 -

- 117 -18. Jach, J., Hinshelwood, Sir Cyril, Proc.Roy.Soc. A, 229. 143 /1955/. 19. Jach, J., Hinshelwood, Sir Cyril, Proc.Roy.Soc. A. 231. 145 /1955/. 20. Jach, J., Stubbs, F.J., Hinshelwood, Sir Cyril, Proc.Roy.Soc. A. 224,283 /1954/. 21. James, D.G.L., Steacie, E.W.R., Proc.Roy.Soc. A, 244, 289 /1958/. 22. Jues, D.G.L., Steacie, E.W.R., Proc.Roy.Soc. A. 244. 297 /1958/. 23. Kossiakoff, A., Rice, F.O., J.Am.Chem.Soc. 65. 590 / 1943/. 24. Kuppermann, A., Larson, J.G., J.Chem.Phys. 33, 1264 /1960/. 25. Laidler, K.J., Wojciechowski, B.W., Proc.Roy.Soc.A, 259. 257 /1960/. 26. Laidler, K.J., Wojciechowski, B.W., Proc.Roy.Soc. A, 260. 91 /1961/. 27. Laidler, K.J., Wojciechowski, B.W., Proc.Roy.Soc. A. 260, 103 /1961/. 28. Mc Nesby, J.R., Gordon, A.S., J.Am.Chem.Soc. 79. 5902 / 1957/. 29. Molera, M.J., Stubbs, F.J., J.Chem.Soc. 381 /1952/. 30. Peard, M.G., Stubbs, F.J., Hinshelwood, Sir Cyril, Proc.Roy.Soc. A, 214.330 /1952/. 31. Peard, M.G., Stubbs, F.J., Hinshelwood, Sir Cyril, Proc.Roy.Soc. A, 214. 339 /1952/.

32. Peard, M.G., Stubbs, F.J., Hinshelwood, Sir Cyril, Proc.Roy.Soc. A, 214. 471 /1952/. 33. Phillips, L., J.Chem.Soc., 3082 /1961/. 34. Poltorak, W.A., Wojewodskij, W.W., DAN SSSR 91, 589 /1953/. 35. Purnell, J.H., Quinn, C.P., J.Chem.Soc., 4128 /1961/. 36. Raal, F.A., Danby, C.J., J.Chem.Soc., 2222 /1949/. 37. Rice, F.O., J.Am. Chem. Soc. 55, 3035 /1933/. 38. Rice, F.O., Haynes, W.S., J.Am.Chem.Soc. 70,964 /1948/. 39. Rice, F.O., Polly, O.L., J.Chem.Phys. 6, 273 /1938/. 40. Rice, F.O., Rice, K.K., The aliphatic free radicals, The Johns Hopkins Press. Baltimore 1935. 41. Rice, F.O., Varnerin, R.E., J.Am.Chem.Soc. 76, 324 /1954/. 42. Rice, F.O., Wall, L.A., J.Am.Chem.Soc. 72, 3967 /1950/ 43. Rust, F.F., Seubold F.A., Vaughan, W.E., J.Am. Chem. Soc. 70, 95 /1948/. 44. Ryce, S.A., Bryce, W.A., Trans. Faraday Soc. 57, 943 /1961/. 45. Saitzeff, A., J.Prakt. Chem. /2/, 2, 88 /1871/. 46. Siemionow, N.N., O niekotorych problemach chimiczeskoj kinietiki i reakcionnoj sposobnost. Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskwa 1958. 47. Smith, J.R.E., Hinshelwood, C.N., Proc.Roy.Soc. A, 180. 237 /1942/. 48. Spall, B.C., Stubbs, F.J., Hinshelwood, Sir Cyril, Proc.Roy.Soc. A, 218, 439 /1953/.

49. Staveley L.A.K., Proc.Roy.Soc. A, 162, 557 /1937/. 50. Steacie, E.W.R., Atomic and free radical reactions, Reinhold Publ. Corporation, New York 1954. 51. Steacie, E.W.R., Folkins, H.O., Canad. J.Res. B, 18. 1 /1940/. 52. Stubbs, F.J., Hinshelwood, Sir Cyril, Proc.Roy.Soc. A, 200, 458 /1950/-53. Stubbs, F.J., Hinshelwood, Sir Cyril, Proc.Roy.Soc. A, 201. 18 /1950/. 54. Stubbs, F.J., Ingold, K.U., Spall, B.C., Danby, C.J., Hinshelwood, Sir Cyril, Proc.Roy. Soc. A, 214, 20 /1952/. 55. Szwarc, M., J.Chem. Phys. 17, 292 /1949/. 56. Trotman - Dickenson, A.F., Gas kinetics, Butterworths Scientific Publications, London 1955 57. Troinan - Dickenson, A.F., Steacie, E.W.R., J.Chem. Phys. 19, 169 /1951/. 58. Voevodsky, V.V., Trans. Faraday Soc. 55, 65 /1959/. 59. Wall, L.A., Moore. W.J., J.Am.Chem.Soc. 73, 2840 /1951/. 60. Wijnen, M.H.J., J.Am. Chem: Soc. 83, 3752 /1961/. 61. Wolciechowski, B.W., Laidler, K.J., Canad. J.Chem. 38, 1027 /1960/.

1

