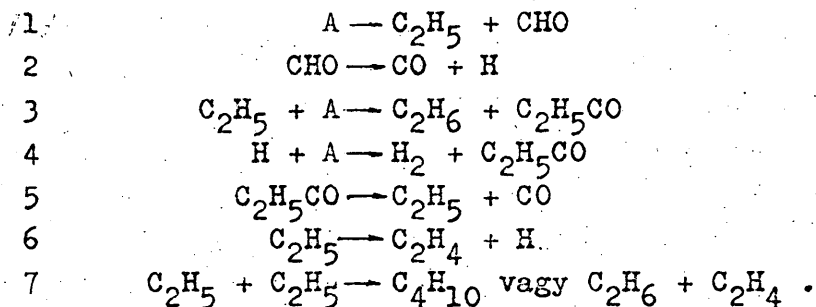


A propilén hatása a propilaldehid termikus
bomlására

Tóth Géza

JATE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézet

A propilaldehid termikus bomlásának kiterjedt irodalma van. A bomlás fő folyamatát Laidler és munkatársai /1/ a következő láncmechanizmussal írták le: /A = C₂H₅CHO/



Intézetünkben Márta, Ács és Szabó /2/ vizsgálták a bomlást és megállapították, hogy a közölt mechanizmus jó közelítéssel leírja a reakció kezdeti szakaszát. Megvizsgálták a bomlást propilén jelenlétében is és megállapították, hogy a propilén inhibálja a bomlást. Az inhibíció függ az aldehid kezdeti nyomásától és jellegét tekintve csökkenő mértékű inhibíció. A reakciót főleg manometriku-
san követték.

Jelen munka az előző vizsgálatokhoz kapcsolódik; célja, hogy részletes gázkromatográfiás analízissel igazoljuk az előző megállapításokat és további adatokat nyerjünk a propilaldehid-propilén-rendszer mind teljesebb megismeréséhez.

Méréseinket 573 C^o-on, sztatikus rendszerben végeztük. Az aldehid kezdeti nyomása 100 és 50 Hgmm volt, míg

a propilén 0-200 Hgmm között változott és mindig azonos konverziónál vettünk mintát /20 %/

Méréseket végeztünk 100 hgmm aldehid és 25 Hgmm propilén kezdeti nyomásoknál is, ahol a mintavétel, ill. analízis különböző átalakulásoknál történt. Az analízist gázkromatográffal végeztük. A következő termékeket azonosítottuk: CO, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, H₂, C₃H₈, C₄H₁₀, C₄H₈ és pentánok. A CO, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, H₂, C₃H₈, C₃H₆ és aldehid mennyiségek változását kvantitatíven követtük.

Mérési eredményeink egy részét az alábbi táblázat mutatja:

P₀ = 100 torr C₂H₅CHO; konverzió = 20 %.

C ₃ H ₆ torr	C ₂ H ₆ /CO	C ₂ H ₄ /CO	CH ₄ /CO	C ₃ H ₈ /CO	H ₂ /CO
0	0,857	0,103	0,0220	-	0,0127
10	0,832	0,124	0,0256	0,0083	0,0105
25	0,874	0,128	0,0327	0,0174	0,0836
40	0,797	0,141	0,0501	0,0273	0,0713
59,9	0,783	0,159	0,0659	0,0374	0,0575
76,2	0,773	0,172	0,0760	0,0451	0,0491
101,9	0,739	0,187	0,0877	0,0542	0,0442
117,6	0,751	0,192	0,0961	0,0618	0,0416
120,5	0,739	0,181	0,0968	0,0594	0,0403
139,4	0,735	0,178	0,1056	0,0697	0,0382
181	0,719	0,203	0,1201	0,0864	0,0354

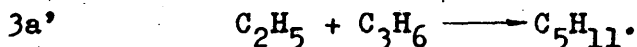
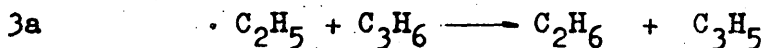
Mérési eredményeink feldolgozása után megállapítható, hogy:

- 1./ az inhibíció függ az aldehid kezdeti koncentrációjától;
- 2./ a propilén mennyiségének növelésével

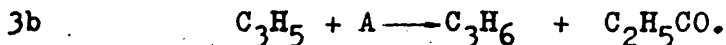
- a/ nő a metán, etilén és propán mennyisége,
b/ csökken az etán és hidrogén mennyisége;
- 3./állandó aldehid-propilén arány mellett /100:25/
a/ a teljes átalakulás alatt a metán és etilén mennyisége nagyobb és nem-befolyásolt reakcióhoz viszonyítva,
b/ az etán mennyisége közel azonos a nem-befolyásolt reakcióban kimért etán értékekkel,
c/ a propilén, kismértékű fogyása figyelhető meg, annak ellenére, hogy kísérleti körülményeink között a propilén önmagában stabilisnak mondható.

A z e r e d m é n y e k é r t é k e l é s e

A termikus bomlás két fő láncvivője az etilgyök és a hidrogénatom. Az etilgyök és propilén között valószínűek a következő reakciók:



A 3a reakcióban H-atom elvonás következik be, az etilgyök helyébe allilgyök kerül és most már ez viszi tovább a reakcióláncot. Az allilgyök sokkal renyhébb reakcióképesége miatt az aldehidfogyás sebessége csökken:



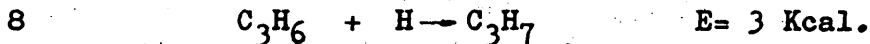
A 3a' reakció nagyméretű pentilgyököt szolgáltat, ami jelen körülmények között nem stabilis. Energetikailag is a hidrogénelvonás a valószínűbb. Kísérleteink során azonban sikerült kimutatni n-pentánt és izo-pentánt, ami a pentilgyök egyik realizálódási lehetősége, ezért ennek a lépésnek a teljes kizárása helytelen lenne. Másrészt

kísérleteinkben megfigyelt kismértékű propilénfogyás is magyarázható ezzel a reakcióval.

Feltételezésünk szerint, ha a 3a reakció mellett a 3a' elhanyagolható, propilén jelenlétében is ugyanannyi etánnak kell képződnie, mint a nem-befolyásolt reakcióban. 25 % propilén esetén ezt kísérleteink igazolták is.

A propilénkoncentráció növekedésével azonban mégis számolni kell a 3a' lépéssel, ugyanis az etánképződést csökkenti az inhibitor azáltal, hogy a láncvivő, etilgyök addíció révén reagál a propilénnel és így belőle nem etán, hanem egyéb termék képződik.

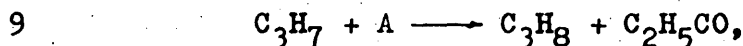
A propilén a hidrogénatommal is reakcióba léphet /3/:



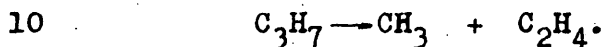
A reakció kis aktiválási energiaszükséglete és kísérleti adataink is valószínűsítik, hogy rendszerünkben lejátszódik ez a folyamat. Ugyanis, ha növeljük a propilén mennyiségét, a reakcióban termelődött hidrogén mennyisége jelentősen csökken.

A keletkezett propilgyök a továbbiakban vagy

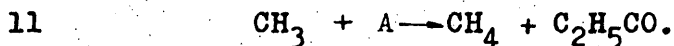
a/ propánként realizálódik az aldehidből elvont hidrogénatommal:



b/ vagy metilgyökre és etilénre bomlik:

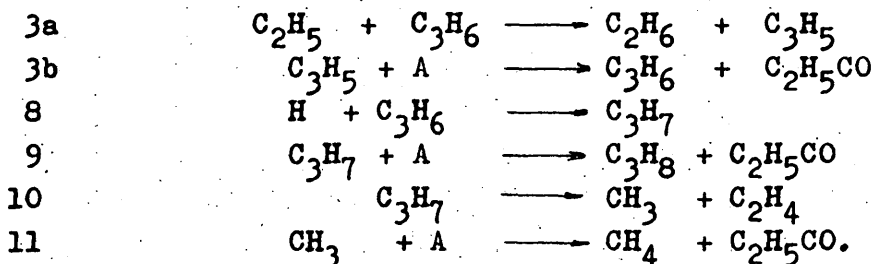


A metilgyök az aldehiddel reagál és metán keletkezik:



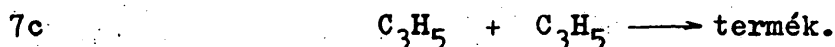
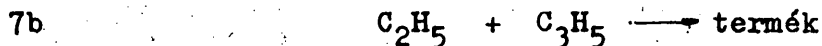
Véleményünk szerint a propilaldehid termikus bomlása propilén jelenlétében a következő lényeges elemi lépés-

sekkel egészíthető ki:



Amint azt a RICE—HERZFELD-mechanizmus /4/ szemléletesen bizonyítja, a végső sebességi egyenlet formáját meghatározólag befolyásolja a letörési lépések száma és minősége.

Elvileg a rendszerben levő összes gyök részt vehet a letörési folyamatban. Ha csak a legvalószínűbbeket vesszük figyelembe, a /7/ lépéssel még feltétlenül számolnunk kell a következőkkel - olyan mértékben, amilyen mértékben a propilén koncentrációja változik - :



Kísérleti eredményeink elsősorban a 7b lépés felvételét indokolják.

Ha letörési lépésként a 7b lépést fogadjuk el, a stationárius feltételek alkalmazásával a levezethető sebességi egyenlet a következő:

$$\begin{aligned}
 -d \text{ C}_2\text{H}_5\text{CHO} = & k_3 \left(\frac{k_1 k_{3b}}{k_{7b} k_{3a}} \right) \text{C}_3\text{H}_6^{-1/2} \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}^2 + \\
 & + \left(k_{3a} \text{C}_3\text{H}_6^{1/2} + k_6 \text{C}_3\text{H}_6^{-1/2} \right) \left(\frac{k_1 k_{3b}}{k_{7b} k_{3a}} \right)^{1/2} \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}
 \end{aligned}$$

I r o d a l ' o m :

- /1/ Laidler, K.J., Eusuf,, F.: Can. J. Chem., 43: 268, 1965.
- /2/ Márta, F., Ács, G., Szabó, Z.G.: Acta Chim. Hung., 50:
263, 1966.
- /3/ Yang, K.: J. Am. Chem. Soc., 84: 3795, 1962.
- /4/ Rice, F.O., Herzfeld, K.F.: J. Am. Chem. Soc. 56: 284,
1934.