

Halogéntartalmú metánszármazékok bontása csendes elektromos kisülésben

Főglein Katalin Anikó

Témavezető:

Dr. Dombi András



Szegedi Tudományegyetem
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Szeged

2002

Don't kill the world
Help her survive,
And she'll reward you with life.
And don't just talk,
Go on and do.
The one, who wins is you.

/Boney M./

Tartalomjegyzék

| | Oldalszám |
|--|-----------|
| 1. BEVEZETÉS | 3 |
| 2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS | 4 |
| 2.1. A bioszféra védőpajzsa a sztratoszférikus ózonréteg | 4 |
| 2.2. A freonok | 7 |
| 2.2.1. A freonokról általában | 7 |
| 2.2.2. Kemény és lágy freonok | 8 |
| 2.2.2. A freonok felhasználásának jogi szabályozása és a hazai helyzet | 10 |
| 2.3. Freonok ártalmatlanításának lehetőségei | 11 |
| 2.3.1. CFC-k bontása égetéssel | 11 |
| 2.3.2. CFC-k katalitikus bontása és átalakítása | 12 |
| 2.3.2.1. Katalitikus oxidáció | 12 |
| 2.3.2.2. Teljes katalitikus hidrogénezés | 13 |
| 2.3.2.3. Szelektív katalitikus hidrogénezés | 14 |
| 2.3.2.4. Katalitikus hidrolízis | 14 |
| 2.3.2.5. Katalitikus hidrodeklórozás | 15 |
| 2.3.2.6. Katalitikus fluorozás | 15 |
| 2.3.2.7. Katalitikus redukció | 16 |
| 2.3.3. CFC-k bontása elektrokémiai úton | 16 |
| 2.3.4. CFC-k degradációja biológiai módszerekkel | 17 |
| 2.3.4.1. Anaerob folyamatok | 17 |
| 2.3.4.2. Aerob folyamatok | 18 |
| 2.3.5. CFC-k bontása, átalakítása szono- és fotokémiai módszerekkel | 18 |
| 2.3.6. CFC-k átalakítása plazmában | 20 |
| 2.3.6.1. Termikus plazma | 20 |
| 2.3.6.2. Hideg plazma | 21 |
| 3. CÉLKITŰZÉS | 26 |
| 4. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK | 27 |
| 4.1. A berendezés | 27 |
| 4.2. A reakciókinetikai mérések kivitelezése | 28 |
| 4.3. A termékek analízise | 29 |

| | |
|---|----|
| 5. AZ EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK | 33 |
| 5.1. Reakciókinetikai mérések oxigénmentes gázelegyekben | 33 |
| 5.1.1. <i>A széntetraklorid – argon reakcióelegy analízise</i> | 34 |
| 5.1.2. <i>A kloroform – argon reakcióelegy analízise</i> | 35 |
| 5.1.3. <i>A diklórmetán – argon reakcióelegy analízise</i> | 37 |
| 5.1.4. <i>A triklórfluormetán – argon reakcióelegy analízise</i> | 37 |
| 5.1.5. <i>A diklórdifluormetán – argon reakcióelegy analízise</i> | 38 |
| 5.1.6. <i>A klórtrifluormetán – argon reakcióelegy analízise</i> | 38 |
| 5.1.7. <i>Az argonatmoszférában végbemenő átalakulások kémiai mechanizmusa és kinetikája</i> | 40 |
| 5.2. Reakciókinetikai mérések oxigéntartalmú gázelegyekben | 50 |
| 5.2.1. <i>Az oxigén vizsgálata</i> | 51 |
| 5.2.2. <i>A széntetraklorid – oxigén gázelegy vizsgálata</i> | 52 |
| 5.2.3. <i>A kloroform – oxigén gázelegy vizsgálata</i> | 53 |
| 5.2.4. <i>A diklórmetán – oxigén gázelegy vizsgálata</i> | 54 |
| 5.2.5. <i>A triklórfluormetán – oxigén gázelegy vizsgálata</i> | 55 |
| 5.2.6. <i>A diklórdifluormetán – oxigén gázelegy vizsgálata</i> | 56 |
| 5.2.7. <i>A klórtrifluormetán – oxigén gázelegy vizsgálata</i> | 57 |
| 5.2.8. <i>Az oxigénatmoszférában végbemenő átalakulások kémiai mechanizmusa és kinetikája</i> | 58 |
| 6. TERMOKÉMIAI MEGFONTOLÁSOK | 65 |
| 7. ÖSSZEFOGLALÁS | 69 |
| 8. IRODALOMJEGYZÉK | 72 |
| 9. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS | 85 |
| 10. MELLÉKLETEK | 86 |

1. BEVEZETÉS

A XX. sz. második felében az ember és természeti környezete közötti viszony drámai módon megváltozott. A modern kor embere igyekszik meghódítani, minél tökéletesebben kihasználni és szolgálatába állítani a természetet. Ez a folyamat a természeti környezet minden eddiginél nagyobb igénybevételéhez, ezáltal a természeti egyensúly megbomlásához vezetett. Napjaink egyik központi problémája természetünk káros hatásoktól való megóvása. Széles körű kémiai ismeretek nélkül azonban hatékony környezetvédelem nem képzelhető el. A környezeti kémia célja egyrészt a természeti környezetben lezajló kémiai folyamatok részleteinek megismerése, másrészt hatékony módszerek kidolgozása a környezetre veszélyes anyagok eltávolítására.

A légkör a bioszféra része, védelme ezért éppoly fontos, mint környezetünk bármely más részéé. Állapotát és tulajdonságait a szennyezőanyagok megváltoztathatják és az ehhez társuló klimatikus és meteorológiai változások a bioszféra létfeltételeit veszélyeztetik. Az "ózonlyuk" és az "üvegházhatás" ember által okozott környezeti károk, melyeknek a kialakulásához nagymértékben hozzájárultak a klór-, fluortartalmú szénhidrogének, az ún. CFC gázok (chlorofluorocafbons, CFCs), ismertebb nevükön *freonok*. A különböző halogénezett szénhidrogéneket - elsősorban hűtőközegként és aeroszolok vivőanyagaként - a harmincas évek elején kezdték alkalmazni. A 60-as évekre tehető rohamos elterjedésük, hiszen ezek olcsón előállítható vegyületek, nem tűzveszélyesek, kémiailag inertek, nem toxikusak, nagy a hőkapacitásuk és szobahőmérsékleten cseppfolyósodnak, így a gyakorlati alkalmazás szempontjából sokáig ideális anyagoknak tekintették őket. Az utóbbi három évtizedben azonban kiderült, hogy ezek a jól bevált anyagok felelősek a sztratoszféra ózonkoncentrációjának csökkenéséért és jelentősen hozzájárulnak a globális felmelegedéshez is. Felhasználásukat ezért a GEF (Global Environment Facility, Globális Környezetvédelmi Alap) korlátozta, majd betiltotta. [1] Az időközben felhalmozódott készletek megsemmistése fontos környezetvédelmi feladat. Az e vegyületek elbontására eddig alkalmazott módszerek költségigényesek és több tekintetben nem felelnek meg a környezetvédelmi és technológiai elvárásoknak, ezért fontos további módszereket is kidolgozni megsemmisítésükre.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. A bioszféra védőpajza a sztratoszférikus ózonréteg

A Föld atmoszféráját számos gáz keveréke alkotja. A légkör fő komponenseinek kémiai összetétele, hőmérséklete kialakulása óta lényegében nem változott, nyomgáztartalma azonban az elmúlt évtizedekben ugrásszerűen megnőtt. A változás hatásai már tapasztalhatók a savas esőkben, a szmogban, az ózonréteg "elvékonyodásában", az üvegházhatásban, stb. Ezeket a jelenségeket főként a légkör csupán nyomokban előforduló gáznemű összetevői koncentrációjának növekedése okozza. Néhány jellemző adatot tartalmaz az 1. táblázat.

1. táblázat. A nyomgázok tartózkodási ideje, ózonbontó és üvegházhatást okozó képessége a légkörben [2]

| nyomgáz | | GWP* | ODP** | tart. idő [év] |
|---|------------------------|------|-------|----------------|
| CCl ₄ | (CFC-10) | 1400 | 1,1 | 42 |
| CCl ₃ F | (CFC-11) | 4000 | 1 | 50 |
| CCl ₂ F ₂ | (CFC-12) | 8000 | 1 | 102 |
| CClF ₃ | (CFC-13) | - | 0,9 | 400 |
| CHClF ₂ | (HCFC-22) | 1700 | 0,055 | 13,3 |
| CH ₂ FCF ₃ | (HFC-134a) | 1300 | 0 | 14,6 |
| C ₂ Cl ₃ F ₃ | (CFC-113) | 5000 | 0,8 | 85 |
| C ₂ Cl ₂ F ₄ | (CFC-114) | 9300 | 1 | 300 |
| C ₂ ClF ₅ | (CFC-115) | 9300 | 0.6 | 1700 |
| CBrClF ₂ | (Halon 1211) | - | 3 | 20 |
| CBrF ₃ | (Halon 1301) | 5600 | 10 | 65 |
| CF ₃ CF ₂ CF ₃ | (FC-218 ^e) | 7000 | 0 | 2600 |

*GWP (Global Warming Potential, üvegházhatást okozó képesség)

von. alap: CO₂ 100 év alatt egységnyire melegíti fel a légkört.

**ODP (Ozone Depleting Potential, Ózonbontó képesség)

von. alap: CFC-11 ózonbontó képességére

Az ózont az emberiség kb. 300 éve ismeri. 1792-ben *Martin Marun* fizikus felfigyelt egy furcsa szagra, amikor szikrákat ütött át egy oxigénnel töltött csövön. A

jelenségre azonban nem tudott magyarázatot adni.

1839-ben *Christian Friedrich Schönbein* német vegyész felfedezte, hogy elektromos kisülések alkalmával különös szagú anyag keletkezik. Ezt az anyagot görög eredetű szóval ($\sigma\zeta\epsilon\iota\nu$ = *szagot áraszt*) **ózon**nak nevezte el. Schönbein ismerte fel, hogy az ózon oxigénből keletkezik és az oxigén háromatomos (O_3) módosulatáról van szó. Abban az időben még senki sem volt tisztában a felfedezés jelentőségével, ám azóta számosan vizsgálták az ózon tulajdonságait, jelentőségét és alkalmazásának lehetőségeit.

1881-ben *Hartley* vetette fel azt a gondolatot, hogy a napsugárzás spektrumából a Föld felszínén hiányzó, 300 nm-nél rövidebb hullámhosszúságú ibolyántúli tartományt az ózon szűri ki. A XX. század első három évtizedében az is kiderült, hogy a légköri ózon 90%-a a sztratoszférában van.

1930-ban *Chapman* adott először magyarázatot az ózon keletkezésére és elbomlására. Az általa felállított ózonciklusban azonban csak az oxigén módosulatai vettek részt. Pontosabb modellezésekből az is kiderült, hogy jóval több ózonnak kellene lenni a sztratoszférában, mint a Chapman által számolt mennyiség. [3]

Az ózonciklusban a 300 nm-nél rövidebb hullámhosszúságú sugárzásokat részben az ózon, részben az O_3 forrását jelentő oxigénmolekula nyeli el. Az elnyelt energia a fotokémiai átalakulások során hővé alakul át. Ez ugyan a sztratoszféra viszonylagos felmelegedését eredményezi, azonban a bioszférát nem éri káros sugárzás [1].

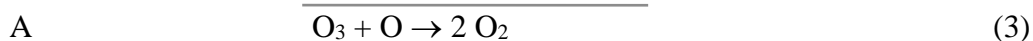
Az ózon folyamatosan termelődik, képződésének sebessége elsősorban az UV fény intenzitásának és az adott magasságban levő O_2 koncentrációjának a függvénye. Az O_2 molekulák oxigénatomokra bomlanak szét, elnyelve a 240 nm-nél rövidebb hullámhosszúságú fényt, védve ezáltal a bioszférát a káros UV sugárzástól. Az ózon azonban fotokémiaileg bomlik is, abszorbeálva a 300 nm-nél hosszabb hullámhosszúságú sugárzást, hő felszabadulása mellett - amely melegíti a sztratoszférát - szétesik oxigénmolekulára és oxigénatomra. Az ózonpajzs néven ismert ózon többsége így 15-35 km közötti magasságban található, a sztratoszféra alsó és középső részében. Az ózon a légkörben nem egyenletesen oszlik el, koncentrációjának maximuma az egyenlítő felett kb. 25 km, míg a sarkokon 15-20 km magasságban helyezkedik el, mert a légáramlás az ózont a fotokémiai szempontból kevésbé aktív sarkvidékek felé szállítja.

Az első komoly környezeti trauma akkor érte a tudományos, majd a szélesebb közvéleményt, amikor a 70-es években kimutatták, hogy az Antarktisz fölött az ottani tavaszi hónapokban az UV sugárzás intenzitása jelentősen megnövekszik, majd röviddel ezután rájöttek, hogy ugyanakkor a sztratoszférikus rétegekben az ózonkoncentráció 40-50%-kal csökken. Ezen *ózonlyuknak* nevezett jelenség felismerésének hatására nagy erővel indult meg a kutatás a sztratoszférában végbemenő folyamatok pontosabb megismerésére.

1976-ban már valószínűnek tartották, hogy, többek között, a szórópalackok hajtógázaiként vagy oldószerként az atmoszférába kerülő freonok károsítják az ózonréteget. Azóta bizonyossá vált, hogy az ózonréteg folyamatosan "vékonyodik". (Az elnevezés onnan ered, hogy a koncentrációt olyan normálállapotú ózonréteg vastagságával - Dobson egységgel - fejezik ki, amelynek UV elnyelő képessége megegyezik a sztratoszféra UV elnyelő képességével.)

A múlt század harmincas éveiben már megállapították, hogy a sztratoszférában az ózonkoncentráció átlagosan 25-30%-al kisebb, mint ahogy az a fotokémiai reakciók - a Chapman modell - alapján várható lenne. Ennek oka olyan anyagok jelenléte, amelyek vagy elősegítik az ózon visszaalakulását oxigénné, vagy reakcióba lépnek az ózontermelő oxigénatomokkal.

A folyamat az alábbi, általánosított katalitikus ciklussal írható le:



bruttó reakció ózonfogyást eredményez.

Az $\cdot X$ típusú anyagfajták reagálnak egyrészt az ózonnal, gyorsítva bomlását, másrészt az O gyökkel, csökkentve koncentrációját, így csökkentve az ózonképződés sebességét is. Az 1.-3. egyenletekkel leírt ciklus szerint eredeti formájukban visszaalakulnak és képesek a ciklust újraindítani [3], ezért tekinthetjük őket a sztratoszférában lejátszódó ózonbomlási folyamatok katalizátorainak. Ilyen katalizátor lehet, pl.: a $Cl\cdot$, a $ClO\cdot$, a $Br\cdot$ és a $NO\cdot$. Az ózonbontó katalizátoroknak több forrása is ismert, legveszélyesebbek a freonok voltak, amelyek évi termelése mintegy 500000 tonna volt 1986-ban. Élettartamuk az atmoszférában rendkívül hosszú, akár több száz év is lehet. Ez a felhasználás szempontjából egyébként kedvező fizikai és kémiai

tulajdonságaikkal értelmezhető: kémiailag ellenállóak, rossz vízoldhatóságúak, így a csapadékkal nem mosódnak ki az alsó rétegekből, rosszul adszorbeálódnak a talaj felszínén és a növénytakarón. Minden egyes



fotokatalitikus reakcióban képződő klóratom sok tízezer ózonmolekulát képes katalitikusan bontani.

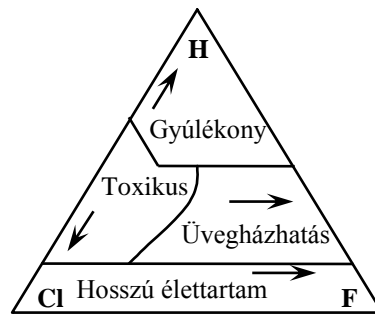
2.2. A freonok

2.2.1. A freonokról általában

A freonok, vagy angol elnevezésük (Chlorofluorocarbon) rövidítéséből származtatva CFC gázok, az alifás szénhidrogének (zömükben metán, etán) klór- és fluor-szubsztituált származékai. Kémiai nevük mellett a mindennapi gyakorlatban egy sajátos, számmal jelzett elnevezés terjedt el: **CFC** □□□, ahol az utolsó szám a molekulában lévő fluoratomok számát jelöli, az utolsó előtti szám a hidrogénatomok száma +1, hátulról a harmadik szám a szénatomok száma -1 (ha ez nulla, akkor a névből elhagyják). A paraffinok $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ általános sztöchiometriai képlete alapján a fennmaradó H-atomokat klórral helyettesítik. Ennek megfelelően például:



Széleskörű elterjedésüket elősegítette, hogy olcsón előállítható vegyületek, nem mérgezőek, nem gyúlékonyak, nem robbanékonyak, kémiailag ellenállóak, stb. Kis relatív molekulatömegük, nagy párolgáshőjük és könnyű kondenzálhatóságuk miatt hűtőközegként, aeroszolak vivőanyagaként, szórópalackok hajtógázaként, kemény műanyaghabok készítésénél, oldószeres tisztításnál, tűzoltó-készülékekben (brómszármazékok) alkalmazták őket. Összetételüktől függő, fontosabb tulajdonságaikat szemlélteti az 1. ábra.



1. ábra. A Cl, F és H tartalmú metánok tulajdonságai [4]

Az 1980-as évek végére a freon tartalmú aeroszolok használata a világ CFC fogyasztásának 1/5-ét tette ki, és ez volt az atmoszférába kerülő CFC legnagyobb forrása. A légköri mozgások, elsősorban a zivatarfelhőkben uralkodó heves áramlások és a diffúzió nagy magasságokba juttatják - így a sztratoszférába is - ezeket a gázokat.

A freonok nem csak az ózont bontják, hanem ún. „üvegházhatású” gázok is, kiváló infravörös elnyelőképességük miatt, így a Föld globális felmelegedésének mintegy 15%-áért tehető felelőssé [5] (1. táblázat).

2.2.2. „Kemény” és „lágy” freonok

A CFC-12-t, CFC-11-t és CFC-113-at “kemény” freonoknak nevezzük, mert természetes úton nem távoznának el az atmoszférából. Ezek a freonok nem abszorbeálják a Föld felszínét elérő, 290 nm-nél nagyobb hullámhosszúságú fényt. Fotolízisükhöz általában 220 nm vagy ennél rövidebb hullámhosszúságú fény szükséges, így természetes körülmények között bomlásuk csak a sztratoszféra középső és felső rétegeiben játszódhat le. Az atmoszféra felső rétegeiben azonban lassú a függőleges mozgás, ezért ezek a vegyületek hosszú ideig képesek fennmaradni [3].

A kemény freonokhoz hasonló tulajdonságai miatt a CCl_4 sem bomlik el a troposzférában, azonban a sztratoszférába feljutva a fotokémiai bomlása során keletkező klór az ózonritkulás 8%-áért felelős. Az iparban oldószerként alkalmazzák (a CFC-11 illetve CFC-12 előállításának köztterméke is egyben) és a felhasznált mennyiség nagy része végül is így szintén az atmoszférába távozik.

A freonok felhasználását szabályozó Montreali Egyezmény kiegészítése javaslatot tett a CFC-k kiváltására hidrogén-tartalmú részlegesen klórozott (HCFC-k) illetve nem

klórozott, csak hidrogén és fluortartalmú (HFC-k) szénhidrogénekkal. Az 1. táblázat és a 1. ábra is szemlélteti, hogy a klórozott és fluorozott metánok hidrogéntartalmának növelése az atmoszférikus tartózkodási időt csökkenti, míg klórtartalma az ózombontó képességet, fluortartalma pedig a globális felmelegedéshez való hozzájárulást növeli. Ezek a helyettesítő freonok hidrogént, klórt, fluort és szenet tartalmaznak, és „lágy” freonként is emlegetik őket. Közülük környezetbarát anyagoknak tekinthetők a HFC134a (CF₃CH₂F), a HCFC123 (CF₃CHCl₂), a HCFC141b (CFCl₂CH₃), és a HCFC-22 (CHF₂Cl). Ezen vegyületeket légkondicionálókban, hűtőberendezésekben és fagyasztóban alkalmazzák.

Környezeti szempontból a “kemény” és “lágy” freonok között az a különbség, hogy az utóbbiak a troposzférában is reaktívak. Ezen vegyületek C-atomhoz kapcsolódó hidrogénje a halogéneknél könnyebben lehasítható, így az ilyen freon molekulák többsége már a troposzférában, pl. hidroxil gyök segítségével:



haloalkil gyökre bomlik. A haloalkil gyökökre O₂ molekula addicionálódik



és peroxi gyököt képez.

A peroxi-gyökök további reakcióiban ugyan zömében a bioszférára káros anyagok képződnek, de a freonok nem jutnak fel a sztratoszférába, így az ózonréteget nem vékonyítják.

Az igazi megoldást az ózonréteg védelmére a csak C-F és C-H kötést tartalmazó vegyületek (HFC-k, Hydrofluorocarbons) jelentik, amelyek a C-H kötés miatt a már a troposzférában elbomlanak, ahol azonban a C-F kötés fotokémiaiilag még nem bontható, így nem kerül az ózonrétegre veszélyes halogénatom az atmoszférába. Bár e vegyületek ODP-je 0, GWP-je igen magas a széndioxidhoz képest (1. táblázat).

2.2.3. A freonok felhasználásának jogi szabályozása és a hazai helyzet

"Az ózonréteget károsító anyagok" (OKA) felhasználását a GEF (Global Environmental Facility) korlátozta, illetve betiltotta. Az anyagok felhasználásának korlátozását, és kiváltásának kötelezettségeit a Montreali Egyezmény ratifikálásával több mint 130 országgal egyetemben hazánk is magára vállalta. 1993. júniusától az asztma-spray-k kivételével megszűnt Magyarországon a freonok hajtógázkénti felhasználása.

1994. január 1-től már a habzivacs-gyártásban sem alkalmaztunk új, csak regenerálásból származó halonokat. Környezetkímélő hűtőgépek készültek, kevesebb lett a szabályozásba vont anyag mennyisége. A műanyaggyártásban 78%-kal, az oldószeres tisztításban 75%-kal csökkent felhasználásuk a bázisévhez (1986-hoz) képest. Hazánkban az OKA felhasználása gyorsabb ütemben mérséklődött, mint amit a Montreali Egyezmény előírt. A betiltás végső határideje 1996. január 1-e volt, tehát azóta sem hűtőközegként, sem műanyag-habosításra, sem oldószerként a szabályozott anyagok nem használhatók. A meglévő freonos hűtőgépek, halonos tűzoltó készülékek hatóanyagának regenerálása és újrafelhasználása folyamatban van. Hazánk a GEF-hez pályázatot nyújtott be az OKA kiváltásának kidolgozására, melynek országos programját a miniszteri értekezlet és a Világbank is elfogadta. A környezetvédelmi termékdíj törvénytervezetébe - többszöri tárcaközi egyeztetést követően - bekerültek az OKA termékdíját előíró szakaszok is.

1994. júliusában megnyílt az Ózon Programiroda. Feladata az OKA kiváltásával kapcsolatos tevékenységek ellenőrzése lett.

1994. decemberében a Világbank szakértői értékelő csoportja 14 kiváltási projektet javasolt jóváhagyásra. A magyar OKA kiváltási program 8,9 millió USD beruházási és működési költséget foglal magába, ezen belül 6,9 millió USD összegű GEF támogatásra adott be pályázatot.

1995. május 4-5-ei GEF Tanácsülés jóváhagyta a 6,9 millió USD-os magyar támogatási kérelmet és beillesztette munkaprogramjába, mint vissza nem térítendő támogatást [6].

1996-ban Magyarország teljes mértékben beszüntette a freonok felhasználását és újrahasznosítását is, és elkezdődtek a CFC-k ártalmatlanítására irányuló munkálatok.

2.3. A freonok ártalmatlanításának lehetőségei

A CFC-k felhasználásának fokozatos csökkentése, illetve előállításuk megtiltása ellenére a sztratoszféra ózonkoncentrációjának csökkenése a legderülátóbb becslések szerint is 2010-ig várhatóan tovább fog folytatódni, hiszen a sztratoszférába feljutó freonok koncentrációja jelenleg is növekszik.

Ezen nemkívánatos tendenciák elleni leghatásosabb védekezés a CFC-k visszanyerése, lebontása vagy átalakítása más, a környezetet kevésbé károsító, újrafelhasználható vegyületekké. A világon meglevő freonok 85 %-a CCl_2F_2 és CCl_3F , így az utóbbi ózontbontó potenciálját [7] tekintették egységnyinek (1,0; 1. táblázat).

A meglevő freonkészletek és az ipari folyamatokból visszanyert CFC-k átalakítására, megsemmisítésére számos megoldás létezik [8], amelyek közül néhányat a következőkben részletesebben bemutatok.

2.3.1. CFC-k bontása égetéssel

Az égetés hatékony és általánosan használt technológia a hulladékok megsemmisítésére, azonban a freonok esetében ennek számos hátránya van. A CFC-k inerteek, ezért égetésük energiaigénye nagy. Az égetés során klór- és fluortartalmú füstgáz képződik, amely korrozív, ezért az égető berendezést speciális, korrózióálló anyaggal kell védeni, ami jelentősen megnöveli a beruházás költségeit. Az erősen toxikus végtermékek, mint például a dioxin, foszgén, benzofurán, hidrogén-klorid és hidrogén-fluorid képződésének valószínűsége nagy, ezért a véggázt tisztítani kell. A freonok elégetésének költsége a fent említett okokból adódóan magas, 2500-3000 \$ tonnánként [9]. Költségcsökkentő megoldást jelenthet, ha a CFC-khez adalékanyagokat kevernek. A freonok ezekkel reakcióba lépnek így csökken a bontáshoz szükséges energia és/vagy a képződő toxikus anyagok mennyisége. Ilyen adalékok például a nátriumgőz [10] és a nátrium-oxalát [11]. A freonok szennyezőanyaga is csökkentheti a káros anyag kibocsátás mértékét [12].

2.3.2. CFC-k katalitikus bontása és átalakítása

A freonok bontására használt legfontosabb technológiák a katalitikus oxidáció, a hidrogénezés és a hidrolízis. A CFC-k átalakításakor a cél a kevesebb klórt és több hidrogént tartalmazó, környezetre kevésbé káros anyagok előállítása. A HCFC-k előállítása azonban csak ideiglenes megoldás, mert klórtartalmuk miatt felhasználásukat és termelésüket is korlátozni fogják a közeli jövőben [8]. A HFC-vé alakítás, ami a végső megoldást jelentené, egyelőre csak laboratóriumi körülmények között sikerült, az ipari megvalósítás még várat magára.

2.3.2.1. Katalitikus oxidáció

A katalitikus oxidációt a freonok lebontása szempontjából ígéretes technológiának tekintik. A cél az anyagok teljes lebontása a környezetre ártalmatlan, esetleg kevésbé káros, komponensekké vagy másodlagos nyersanyagokká. A folyamat során azonban klórtartalmú vegyületek képződhetnek, a katalizátor felületén nem kívánatos melléktermékek és végtermékek halmozódhatnak fel, sőt kis mennyiségben dioxin és egyéb toxikus anyagok is megjelenhetnek. Probléma még, hogy a laboratóriumi körülmények között alkalmazott katalizátorok aktivitásukat csak rövid ideig őrizik meg.

A hátrányok kiküszöbölésére nagyon sokfajta katalizátort fejlesztettek ki, vizsgálták tulajdonságaik, aktivitásuk változását különböző segédanyagok jelenlétében. *Tajima és csoportja* CFC-113 és különböző halogénezett metánok oxidációját tanulmányozta $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ [13] illetve $\text{W/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ [14] felületén. Megállapították, hogy a CFC-k reaktivitási sorrendje ($\text{CCl}_4, \text{CCl}_3\text{F} > \text{CHCl}_3 > \text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CCl}_2\text{F}_2 > \text{CClF}_3 > \text{CF}_4$) a különböző katalizátorokon hasonló. A csoport vizsgálta a freonok oxidációját is különböző, többnyire zeolit katalizátorokon (H-Y, H-mordenit, H-ZSM-5, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) víz jelenlétében [15]. *Greene és csoportja* fémekkel cserélt (H-Y, Co-Y, Na-Y, Co-Y/CA [16] Ce-Y, Cr-Y [17]) zeolit- illetve TiO_2 katalizátorokon végzett kísérleteket [18]. A katalizátor aktivitását, szelektivitását és a termékspektrumot tanulmányozva megállapították, hogy az oxidációs végtermékek (CO, CO_2 , HCl, HF) foszgén típusú köztitermékeken ($\text{COF}_2, \text{COFCl}, \text{COCl}_2$) keresztül képződnek és a rendszerben megjelennek a különböző halogén-szubsztituált metánok is. *Takita és*

munkatársai egyszerű és összetett fém-oxid, fix-ágyas katalizátorok aktivitását és a termékek spektrumát vizsgálták CF_2Cl_2 bontása során [19, 20]. Termékként CO_2 és CClF_3 halmozódott fel oxigén jelenlétében, míg oxigén és víz együttes adagolásával a katalizátorokon szelektíven csak CO_2 képződött. A reaktivitás sorrendje $\text{CCl}_4 > \text{CCl}_3\text{F} > \text{CCl}_2\text{F}_2 > \text{CClF}_3$. A bomlás mechanizmusára két lehetséges reakcióutat adtak meg, az egyik a közvetlen bontás, a másik a CCl_2F_2 diszmutációja. *Nagata és munkatársai* [21] $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ illetve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ katalizátorok bután- és CFC-115-bontó aktivitásának változását tanulmányozták különböző fém-oxidok (Cr_2O_3 , ZnO , MoO_3 , V_2O_5 , WO_3) jelenlétében. A konverzió (85%) és élettartam (25 h) szempontjából legmegfeleleőbbnek a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{WO}_3$ katalizátort találták.

Magyarországon a CFC-k katalitikus oxidációjával kapcsolatban jelentős eredményeket ért el *Hannus István, Kiricsi Imre és Kónya Zoltán*. Csoportjuk különböző CFC-k bontását tanulmányozta, és vizsgálta a katalizátorok felületének változását FT-IR és NMR technikák alkalmazásával. Megállapították, hogy a CCl_2F_2 oxidációja során CCl_4 és COCl_2 mint köztitermék és CO_2 mint végtermék halmozódik fel [22-26]. A CH_3Cl átalakítása során a modellvegyület adszorbeálódik a katalizátor felületére, majd HCl és különböző fémkloridok jelennek meg [27]. Ezen vizsgálatokból kiderült, hogy a katalizátor a bontás közben gyakran irreverzibilis változásokon megy keresztül.

2.3.2.2. Teljes katalitikus hidrogénezés

A katalitikus hidrogénezés során a freonokat hidrogén jelenlétében metánná, hidrogén-kloriddá és hidrogén-fluoriddá alakítják át. Ez a CFC-k átalakításának járható, de iparilag nem alkalmazott útja. A folyamat egyszerű, nem túlzottan költségigényes, a körülmények viszonylag enyhék, ám a termékek alacsony ára miatt nem térül meg az átalakítás költsége. *Baiker és csoportja* [28] foglalkozott a klórfluormetánok teljes hidrogénezésével. Megállapították, hogy a folyamatban CCl_2F_2 -ből kiindulva első lépésként CClF_3 és CCl_3F képződik, amit követ a klóratomok cseréje hidrogén atomokra, majd hosszabb reakcióidő alatt a metán is megjelenik.

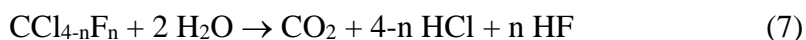
2.3.2.3. Szelektív katalitikus hidrogénezés

A szelektív hidrogénezéssel az iparban használt CFC-ket (CFC-11, CFC-12) alakítják klórt nem tartalmazó, újrahasznosítható anyagokká. *M. Makkee és munkatársai* céltermékként CH_2F_2 -t állítottak elő CCl_2F_2 -ből különböző katalizátorokon (Pd [29], aktív szén/Pd [30-32], aktív szén depozíció Pd felületen [33, 34], aktív szén/Pd, Ru, Ir, Rh [35]). *Coq és csoportja* hidrogén jelenlétében, Pd [36], PdFe/grafit illetve PdCo/grafit katalizátorokon [37] vizsgálta ugyanezt a folyamatot.

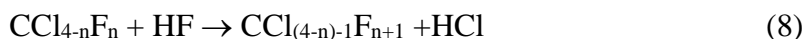
2.3.2.4. Katalitikus hidrolízis

Víz jelenlétében a katalizátor felületén a klórozott metánokból CO_2 és hidrogén-klorid képződik. *Bond és csoportja* vizsgálatai szerint a konverzió 70-90%, a reaktivitás sorrendje $\text{CCl}_4 > \text{CHCl}_3 > \text{CH}_2\text{Cl}_2$, a legaktívabb katalizátornak pedig a $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ bizonyult [38]. *Fu és munkatársai* kénsavval módosított, szol-gél módszerrel készített TiO_2 katalizátoron tanulmányozták a CFC-12 hidrolízisét. A diklórdifluormetán 50-88 %-a alakult át széndioxiddá, hidrogén-kloriddá és hidrogén-fluoriddá, a legnagyobb mennyiségben megjelenő melléktermék pedig a CFC-13 volt [39]. *Ng* a különböző fémkloridokkal és fémoxidokkal doppel (adalékolt) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizátorok aktivitását és szelektivitását vizsgálta. A következő aktivitási sort állította fel: $\text{CrCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{MnCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{CoCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ illetve $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A fő termék minden esetben a CO_2 volt, de a CCl_3F , CClF_3 , CCl_4 , HCl és HF is megjelent a termékspektrumban [40, 41]. *Kemnitz és csoportja* módosított ZrO_2 felületeken bontotta a CCl_2F_2 -t. Megállapította, hogy víz jelenlétében CO_2 a fő termék, CClF_3 a legnagyobb mennyiségben képződő melléktermék, de CCl_3F -t és CCl_4 -et is kimutattak. Víz kizárásával a CFC-12 lassabban alakul át, a fő termék a CFC-11, ezzel összemérhető mennyiségben képződik CO_2 , de CFC-10 és CFC-13 is detektálható volt [42, 43]. Gamma-alumínium felületén víz jelenlétében a CFC-12 60%-a alakul át CO_2 -dá és itt is megjelennek a klórozott fluorozott metánok melléktermékként. A szerzők [44] három lehetséges reakcióutat említenek meg a

-hidrolízis-t



-hidrofluorozás-t



-diszmutáció-t



A diszmutációt *Rao és csoportja* is kimutatta. Méréseik alapján hidrogén jelenlétében, króm-alumínium katalizátoron a CFC-12 86%-a átalakul, a termékek eloszlása pedig; 70% CFC-13, 20% CFC-10 és 10% CFC-11 [45].

2.3.2.5. Katalitikus hidrodeklórozás

Ebben a folyamatban a klóratomokat hidrogénatomokra cserélik. *Wu és csoportja* hidrogén jelenlétében végrehajtott klórelvonáskor széntetrakloridból CCl_3 , CHCl_2 , CH_2Cl , CH_3 gyökök és klórozott etánszármazékok képződését mutatta ki PdCl_2 -, CoCl_2 - és CuCl_2 - $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}/\text{SiO}_2$ katalizátorokon [46], míg *Choi és munkatársai* ugyanezt a folyamatot módosított Pt/MgO katalizátoron vizsgálták [47]. *Deshmukh és d'Itri* [48] a CCl_2F_2 -t bontotta Pd/AlF_3 katalizátoron és a következő százalékos termékeloszlást mérte: 69% CH_2F_2 , 18% CH_4 , 6% CH_3Cl , 3% CHF_2Cl , 2% CH_3F , 2% CHFCl_2 , 0.5% C_2H_6 . *Somorjai és munkatársai* $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CF}_3$ -t hidrogéneztek szilárd fázisú hidrogénnel Pd (111), (100) kristály [49] és polikristályos Pd fólia [50] felületén. Tanulmányozta a különböző szennyezőanyagok (S [51]) hatását a katalizátor aktivitására. *Karpinski és csoportja* különböző Ru [52, 53], $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [54], $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [55], $\text{Pd}-\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [56] és Pd/MgF_2 [57] katalizátorokon CH_4 -t, CH_2F_2 -t, CHFCl_2 -t, C_2H_6 -t és $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2\text{F}$ -t állított elő CFC-12-ből.

2.3.2.6. Katalitikus fluorozás

A katalitikus fluorozással a vegyület klóratomjait cserélik le fluoratomokra. *Thomson* [58] egy- és két szénatomszámú, klórozott szénhidrogént fluorozott vas(II, III)- és kobalt(II, III)-oxid katalizátorok jelenlétében. Vas-oxid esetén a fluorbeépülés

sorrendje a következő: $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2 > \text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2 > \text{H}_3\text{C}-\text{CCl}_3 > \text{CHCl}_3 > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}_3 > \text{CCl}_4 > \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$, míg kobalt-oxid jelenlétében: $\text{CHCl}_3 > \text{CCl}_4 > \text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2 > \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2 > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{H}_3\text{C}-\text{CCl}_3 > \text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2 > \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}_3$. Kemnitz [59] 1,1,1,2-tetraklóretánból 1,1,1,2 tetrafluoretánt (HFC-134a) állított elő hidrogén fluorid és előkondicionált króm katalizátor jelenlétében. A Montreáli Egyezmény ezt a vegyületet (HFC 134a-t) javasolta a CFC-12 helyettesítésére.

2.3.2.7. Katalitikus redukció

A redukció a freonok bontásának kevésbé elterjedt módja, mert a keletkező rossz minőségű korom és a nagy molekulatömegű szerves anyagok további felhasználása nincs megoldva. Meier és munkatársai [60] a CFC-ket (chlorofluorocarbon) ugyanezen rövidítéssel ellátott "katalitikusan előállított szénzálakká" (Catalytic Filamentous Carbon, CFC) alakították át Ni/Al₂O₃ és Co/MgO katalizátorokon, 450 °C-on. Ezek a szénzálak értékesebbnek bizonyultak a koromnál; adszorpciós/deszorpciós folyamatokban és kompozit anyagokként is megfelelnek a nagy mechanikai szilárdsággal szembeni elvárásoknak, így az ipari felhasználás révén megtérülnek az átalakítási költségek.

2.3.3. CFC-k bontása elektrokémiai úton

A freonok elektrodegradációja az átalakulás szempontjából hatékony módszer, az egységnyi idő alatt feldolgozható mennyiség igen kevés, ezért egyelőre e folyamatok is megmaradtak a kutatás szintjén. Sonoyama és Sakata különböző fémekkel (Ni, Pt, Zn, Ag, Cu, Ru, Pd, Pb, Co, Fe, Sn, Cr, In) adalékolt porózus grafit gázdifúziós elektródokkal alakították át a CFC-12-t és CFC-13-t. Az Ag, Cu, In és Pb fémek jelenlétében nem képződött H₂ melléktermék, magas elektrokatalitikus aktivitás és majdnem 100%-os hatásfok jellemezte. Zn, Ag, Cu, és In jelenlétében defluorozás és deklórozás is végbement metán, mint fő termék képződése mellett, míg Pb jelenlétében 92.6%-os szelektivitással HFC-32 (CH₂F₂) halmozódott fel. Az áramsűrűség növelésével nőtt a termékképződés mértéke [61]. A CFC-13 átalakítása során, Ag jelenlétében szelektíven, 77,7%-os hatékonysággal HFC-23 (CHF₃) termelődött [62].

Kloroformot és más illékony, toxikus, klórozott szénhidrogént is vizsgáltak fémmel impregnált szénszál elektródon. Az elektrolízis fő terméke a metán, a bontás közel 100% volt [63]. *Cabot és munkatársai* [64] CFC-113-at (1,1,2-triklór-1,2,2-trifluoretán) redukáltak elektrokémiai módszerrel hidrogéngáz és metanol jelenlétében. Termékként 1,2-diklór-1,1,2-trifluoretán és klórtrifluoretén halmozódott fel, míg klór és más oxidációs termékek nem képződtek. Ólom hatására a teljesen deklórozott származékok (completely dechlorinated compounds, CDC), a trifluor- illetve az 1,1 difluor- és az 1,2 difluor-etén is megjelentek.

2.3.4. CFC-k degradációja biológiai módszerekkel

Különböző, biokatalizátorként működő, mikrobiális enzimátikus rendszereket fejlesztettek ki a freonok lebontására, amelyek a halogénezett szénhidrogének mikrobiális metabolizmusán alapulnak. Elvileg anaerob és aerob módszerek is alkalmasak a degradációra. Az anaerob folyamatokban a redukzív dehalogénezés eredményeként metánképződés, míg az aerob folyamatok során mono- és dioxigenázok katalizálják az iniciáló oxidatív lépést, amelyben instabilis epoxidok halmozódnak fel. A termékeket más mikroorganizmusok állítják elő. Genetikailag tervezett mikroorganizmusokkal is folynak kísérletek, amelyek hatékonyabban bontják a CFC-ket. A biológiai lebontás előnye a nagy érintkezési felület és a mindig megújulni képes, gyorsan szaporodó mikroorganizmus-állomány. Hátránya, hogy nehéz az ideális feltételeket beállítani és hosszú időn keresztül biztosítani [65].

2.3.4.1. Anaerob folyamatok

Az anaerob redukzív dehalogénezés ötlete az 1990-es évek elején jelent meg az irodalomban, de a főleg klórozott és brómozott alkánok esetében alkalmazható mikrobiális törzseket még nem azonosították [66, 67]. *Vogel és csoportja* [68, 69] megállapította, hogy a degradáció sebessége nő a molekula halogénezettségének növekedésével és a szén-halogén kötés erősségének csökkenésével. Az alkánok elektronakceptor szerepet töltenek be, ezért a folyamat függ a redoxi körülményektől. Minden anaerob eubaktérium és archaebaktérium képes a CCl_4 -et CHCl_3 -á, CH_2Cl_2 -vé,

CH₃Cl-é és CO-dá alakítani. A feltételezések szerint a szabad korrinoid proteinek katalizálják a freonok dehalogénezését [70]. A dehalogénezést a CFC-11, -12 és -13 esetén is megfigyelték trihalometil-ion, CO és F⁻ képződése mellett. A fluorelvonás sebessége a fluorozottság növekedésével csökkent és a CF₄-et semmilyen vizsgált korrinoid nem tudta degradálni [71]. A fluorelvonás nélküli redukzív klórelvonást is tanulmányozták. Bizonyos anionok, mint pl. a nitrát vagy a szulfát, oxidáló ágensek lévén, versengenek a halogénezett alifás vegyületekkel, ezért ez a folyamat, rossz hatásfokú, és nem tart számot ipari érdeklődésre [66].

2.3.4.2. Aerob folyamatok

A metán-monooxigenáz enzim katalizálja az oxigén beépülését a metánba, a folyamatban metanol képződik. Bár az oxigenázok még a halogénezett aromás rendszereket is képesek megbontani, a CFC-11 rezisztens velük szemben. Különböző HCFC-k, úgymint HCFC-21, -141b, -131, -143 degradációja azonban végbemegy jelenlétükben [72]. Ezen enzimek alkalmazását behatárolják a szükséges specifikus körülmények. Két szénatomos, klórozott alkán bontása csak akkor megy végbe, ha vicinális klórszubsztituenst tartalmaz. A szén-halogén kötés stabilitása miatt a fluortartalom a degradációt lassítja [65]. Az oxigenázok az alkéneket epoxidokká alakítják. A két szénatomos alkánok esetében nem tud kialakulni a megfelelő epoxid, első lépésben az α -hidroxilálás során O₂ molekula épül a szén-hidrogén kötésre, halogénezett alkohol képződése mellett. Második lépésben aldehid, halogén és hidrogén ion, majd alkanol és hipoklorit ion halmozódik fel. Az alkoholt a jelenlevő mikroorganizmusok már le tudják bontani.

Nagy mennyiségű környezetkárosító anyag megsemmisítése is lehetséges a CFC-k biológiai lebontására kitenyésztett mikroorganizmus törzsek ipari alkalmazásával.

2.3.5. CFC-k bontása, átalakítása szono- és fotokémiai módszerekkel

A szonokémiai módszerek alkalmazásakor a freonokat oldatba kell vinni. Az oldószer általában víz, amelyben a részben vagy egészben apoláros freonok rosszul oldhatók. Az olott anyag kis koncentrációja gátolja a módszer elterjedését az iparban,

hiszen egységnyi idő alatt csak kis mennyiség alakítható át. A besugárzás és a lökéshullámok hatására magas lokális nyomás (500 atm) és hőmérséklet (5000 K) alakul ki, amelyek hatására a bomlás sebessége csökken, mert a nagy lokális nyomás, illetve hőmérséklet tovább csökkenti az amúgy is rosszul oldódó freonok oldhatóságát. A felhalmozódó klór- és fluor-tartalmú termékek az oldat pH-ját csökkentik. A módszerrel *Hoffmannnak* [73] a CFC-10-et, *Cheungnak* [74] a CFC-11-et és a CFC-113-at sikerült 90%-os hatékonysággal elbontania.

A fotokémiai módszerek használatakor a kutatók több célt is szem előtt tarthatnak.

- A freonokból célterméket készíthetnek a napenergia felhasználásával, pl. *A. Meier* a VIII. csoport fémjeinek, mint katalizátoroknak a jelenlétében nanoméretű szénszálakat (CFC, ld 2.3.2.7. fejezet) állított elő [75].
- Cél lehet a klórtartalmú szennyezőanyagok eltávolítása a vízből a napenergia segítségével. *Cassano* ezt a módszert a kloroform elbontására használta fel, titán dioxid, mint aktív fotokatalizátor jelenlétében [76]. Ugyanezt a lehetőséget *Hoffmann* a széntetraklorid [77] *Mills* pedig az 1,1,2-triklorotrifluoroetán [78] átalakításánál alkalmazta. Minden esetben széndioxid és a kiindulásinál nagyobb szénatomszámú szerves termékek (klórozott és fluorozott etánok, etének) képződtek.
- A vizsgálatok irányulhatnak a napenergia modellezésével a szennyezőanyag bomlásának tanulmányozására (egy vagy több hullámhossz vagy szélesebb tartomány kiválasztásával). *Lyman és munkatársai* [79] az infravörös tartományban sugárzó, hangolható szabad-elektron-lézer (Free-Electron-Laser, FEL) segítségével gázfázisban, oxigén jelenlétében vizsgálta a CFC-11 és CFC-12 átalakulását. Termékként a freon-11 esetén COFCl, COCl₂, CO és HCl, míg freon-12 esetén COF₂, CO, HF és HCl halmozódott fel. *Yen és csoportja* [80] modellvegyületként CFC-11, -12 és -13-at vizsgált a vákum ultraibolya tartományban 118, 125 és 187 nm-es besugárzási hullámhosszúságnál folyadék fázisban. A TOF-MS (Time-of-Flight Mass Spectrometry, repülési idő tömegspektrométer) spektrumok alapján megállapították a különböző fragmenseket eredményező bomlásokhoz szükséges energiamennyiségeket és az egyes reakcióutakról energiadiagramokat rajzoltak fel. *Felder és Demuth* valamint *Baum és Huber* [81, 82] CFC₁₃ és CF₂Cl₂ 193 nm-es sugárzás hatására végbemenő fotodisszociációját tanulmányozták gázfázisban szintén TOF spektrumok segítségével.
- Freonok bomlásának tanulmányozásakor cél lehet egyben az ózonnal való

kölcsönhatásuk vizsgálata is. *Wong és csoportja* [83] megállapította, hogy CFCl_3 jelenlétében is beáll egy egyensúlyi ózonkoncentráció, csak ez sokkal alacsonyabb, mint a freon jelenléte nélkül mérhető érték. A freonok atmoszférikus átalakulására vonatkozó legfontosabb megállapítások *Atkinson és munkatársai* nevéhez fűződnek. Atkinson leírta a bomlás valószínűsített mechanizmusát és összegyűjtötte az irodalomban megtalálható sebességi együtthatókat [84-86]. A fotokémiai módszerek nagy mennyiségű freon elbontására, nagy hatékonysággal használhatók fel ipari körülmények között. Megoldandó azonban a végtermékek elhelyezése illetve a magas beruházási költségek fedezése vagy csökkentése.

2.3.6. Freonok átalakítása plazmában

2.3.6.1. Termikus plazma

A termikus plazma alkalmas a freonok lebontására és átalakítására különböző gázok (Ar , O_2 , H_2) jelenlétében. A termikus plazmát egyensúlyi plazmának nevezik, mert az ionok és a jelenlevő más anyagfélések energiaeloszlásának alapján számolható hőmérséklete közel azonos. Plazmakisülés többféleképpen állítható elő. A hőmérséklet a kicsatolt teljesítménytől függően a fáklyában a 10000 K-t is elérheti, amely elegendő a szerves anyagok teljes mértéku lebontásához. A gázok áramlási sebessége viszonylag széles határok között változtatható, és gázforgalmuk lényegesen kisebb, mint a hagyományos égetőberendezéseké. Tetszés szerinti gázatmoszféra biztosítható, ezáltal a kémiai folyamatok könnyen tarthatók.

A termékek anyagi minősége egyrészt a lehűlés sebességétől függ, másrészt - a tapasztalat szerint - az először kondenzáló, magasabb hőmérsékleten termodinamikailag stabilabb fázis alacsonyabb hőmérsékleten már nem alakul át.

Sekiguchi és csoportja [87, 88] egyenáramú ívkisülésben a freonok bontása során elegendően sok oxigén jelenlétében termékként klórt, fluort és széndioxidot, míg az oxigén mellett hidrogént is adagolva halogének helyett hidrogén-halogenideket mutattak ki. Egyensúlyi számításokkal meghatározták, hogy egy adott hőmérsékleten mely vegyületek kialakulása preferált és megadták az elemi lépések hőmérsékletfüggő sebességi együtthatóit is. *Kumaran és munkatársai* [89, 90] kripton jelenlétében lézer által keltett lökéshullámokkal, magas hőmérsékleten disszociációra készítették a CFC

molekulákat, majd a keletkező gyököket MPA (Multipass Optical Absorption, többutas optikai abszorpció) módszerrel detektálták. Megállapították, hogy a CF_2Cl_2 klóratomokra és CF_2 gyökre hasad, a gyökök rekombinálódva C_2F_4 és C_3F_6 molekulákat szolgáltatnak termékként. *Amouroux és munkatársai* [91, 92] $\text{Ar}:\text{CF}_2\text{Cl}_2:\text{O}_2$ és $\text{Ar}:\text{CF}_2\text{Cl}_2:\text{H}_2:\text{O}_2$ összetételű plazmát vizsgáltak 3000 K hőmérsékleten CaO és/vagy Al_2O_3 adagolásával. Kinetikai és termodinamikai modellezéssel határozták meg a képződő gyökök minőségét és mennyiségét. Oxigén és hidrogén együttes jelenlétében foszgen típusú köztitermékeken át CO , CO_2 , HCl és HF képződött, míg csak oxigén jelenlétében a különböző klórozott-fluorozott metánok is megjelentek termékként. Rádíofrekvenciás (RF) ívplazmában a CF_4 -ből az egyszerűbb, telítetlen, fluorozott szénhidrogének képződnek. A polimerizáció folyamatát és körülményeit *Vinogradov* vizsgálta [93]. *Glocker és munkatársai* [94] a freonok átalakulását vizsgálták egyenáramú ívplazmában. Ilyen körülmények között is CO , CO_2 , HCl , HF és H_2O halmozódott fel. *Tsuji és csoportja* [95] a triklortrifluoretán (CFC-113) és C_2H_4 kopolimerizációját és stabilizációját tanulmányozta RF plazmában. Az átalakítás során vékony szilárd filmbevonat képződött a reaktorban, amelyet a $\text{C}_{2,61}\text{H}_{0,74}\text{Cl}_{1,25}\text{F}_{1,25}$ elemi összetétellel jellemezték. A környezetre káros CFC-113-t így sikerült egy ártalmatlan, deponálható anyaggá alakítani. A módszer ipari felhasználása kisebb energiaigényű, mint az égetés, és kisebb a károsanyag-kibocsátás is. *I. Börger és csoportja* [96] klórozott szénhidrogéneket alakított át termikus plazmában, meghatározva az Arrhenius egyenlet 2000-2200 K hőmérséklettartományra vonatkozó $\lg A$, n , és E_a paramétereit. A félvezetőiparban széles körben elterjedt "száraz-maratási" folyamatokat különböző klórozott fluorozott szénhidrogének segítségével *de Hoog és munkatársai* modellezték RF plazmában (CF_4 [97], CF_2Cl_2 [98, 99]). Leírták a feltételezett mechanizmus elemi lépéseit, és meghatározták ezek sebességi együtthatóit. *Bevan és csoportja* [100, 101] fluortartalmú metánok bomlását vizsgálta nagyfrekvenciás felületi hullám plazmában (high frequency surface wave plasma, SWP). A cél itt is elsősorban a folyamatok során keletkező anyagok és a felület kölcsönhatásának tanulmányozása volt. A modellvegyületek átalakulásának hatékonysága 99%-os volt, termékként CO_2 , CO , COF_2 , H_2O és HF halmozódott fel. A szerzők megállapították, hogy a módszer segítségével a freonok alkalmasak a félvezetők marására és a folyamat során lebomlanak. A felhasznált CFC mennyiség azonban olyan csekély, hogy a módszer a

meglevő freonkészletek ipari átalakítására nem alkalmazható. *Takeuchi és munkatársai* [102] is RF plazmát használtak a freonok átalakítására víz jelenlétében. H-C-O-F-Cl-Ar tartalmú rendszerben a termékek analízise mellett vizsgálták a különböző hőmérsékletekhez tartozó szabadentalpia változásokat is. Megállapításaik hozzájárulhatnak a freonok hatékonyabb átalakításához. *McAllister és Murphy* [103, 104] egy általuk kifejlesztett Plascon[®] argon ívplazmában tanulmányozták freonok, PCB-k (poliklórozott bifenil), halonok és egyéb ózonréteget károsító anyagok (Ozone Depleting Substances, ODS) bomlási folyamatokat. Termékként CF₂Cl₂ esetén CF₃Cl, CF₄, CO és CO₂ képződött. Eredményeiket összehasonlították más plazmarendszerben végzett méréssel [105], leírták a plazmában lejátszódó folyamatok elemi lépéseit, és irodalmi hivatkozásokkal megadták a sebességi együtthatókat is. Plazma hő-, áramlás-, koncentráció-térképekkel és termodinamikai szimulációval bizonyították a keletkező termékek és a feltételezett elemi lépések létjogosultságát [106].

2.3.6.2. Hideg plazma

A “hideg” vagy más néven nem-egyensúlyi plazmákban a rendszerben jelenlevő elektronok és más anyagfélések energiaeloszlás alapján számított hőmérséklete nagyon eltérő. Az elektronok a jelenlevő elektromos tér gyorsítása következtében nagy kinetikus energiára, ezáltal magas hőmérsékletre ($1 \cdot 10^4$ K [107]) tesznek szert, míg a semleges molekulák, gyökök és az elektronoknál jóval nagyobb tömegű ionok hőmérséklete 298 K körül marad. Hideg plazmának tekintik többek között a koronakisülést, illetve az ózon ipari méretű előállítására előszeretettel használt csendes elektromos kisülést, amellyel kapcsolatban freonokra vonatkozó irodalmi hivatkozások, adatok alig lelhetők fel. Munkámban ezzel a módszerrel foglalkoztam, tehát érdemes röviden összefoglalni a kisülés természetére vonatkozó ismereteket.

A gázkisülés több fajtáját ismerjük. A megkülönböztetés alapja lehet a kisülést létrehozó elektromos jel nagysága, frekvenciája, a gáz nyomása, az elektródok geometriai elrendezése.

Ennek megfelelően elkülöníthetünk:

- koronakisülést,
- rádiófrekvenciás kisülést,
- mikrohullámú kisülést,
- csendes elektromos kisülést,
- ködfénykisülést.

Anyagtermelésre csak a korona- és a csendes elektromos kisülést alkalmazzák [107]. Ózon előállítására kizárólag a csendes elektromos kisülés használatos, mert a koronakisülésnél kicsi az aktív térfogat, így kevés töltött részecske állítható elő. A csendes elektromos kisülés nagy mennyiségű kémiai anyag előállítására használható, mert elég nagy a gáz nyomása ahhoz, hogy hatékony legyen az anyagtermelés, és a kisülési térben az elektronok átlagos energiája megfelel a kémiai folyamatok energiaszükségletének.

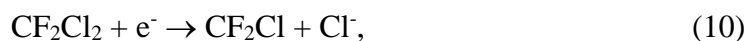
A kisülésben végbemenő plazmafolyamatok leírására a Maxwell-Boltzmann eloszlás jól alkalmazható. A kialakuló plazma egy ún. "hideg" plazma. Ezt a fogalmat arra a gázrendszerre alkalmazzák, amelyben a kisülés során ionizálódott gázban lévő elektronok átlagos kinetikus energiájának megfelelő hőmérséklet ($E_e = kT_e = 1/2 m v_e^2$) jóval nagyobb, mint az ionok átlagos kinetikus energiájának megfelelő hőmérséklet.

A kémiai reakciók lejátsszódásának előfeltétele, hogy az elektromos tér hatására felgyorsuló elektronok semleges molekulákkal ütközzenek. Ütközéskor a molekulák ionizációja, gerjesztése vagy disszociációja következik be. A keletkezett ionok, gyökök, illetve gerjesztett molekulák további reakciókban vehetnek részt. Az így kialakuló termékmolekulák más gyökökkel, ionokkal a kiindulási molekuláknál jóval nagyobb molekulákat hozhatnak létre. Minél magasabb azonban a hőmérséklet, annál nagyobb a nagy molekulák szétesésének valószínűsége is.

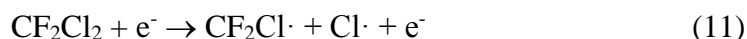
Adott reaktor esetén a gázon időegység alatt áthaladó töltés mennyisége úgy növelhető, hogy növeljük a frekvenciát és/vagy a kapcsolófeszültséget. Ha növeljük a frekvenciát, csökken a mikrokisülések időtartama. Kémiai folyamatok lejátsszódásához szükséges idő μ s nagyságrendű, így még a hálózati váltakozó áram minden félperiódusában létrejövő kisülések hatására lejátsszódhatnak a folyamatok.

A kapcsolófeszültség csak addig növelhető, amíg a reaktor dielektrikumát át nem üt. Az áthaladó töltésmennyiség növelhető állandó kapcsolófeszültség mellett is, ha növeljük a kondenzátor kapacitását ($U = Q/C$).

Sobek és munkatársai [108] korona kisülésben vizsgálták freon-levegő gázelegyet. A kísérleti eredmények alapján feltételezték mind a



mind a



reakciók lejátszódását. *Koch és csoportja* [109, 110] széntetrakloridot (CFC-10) és triklóretilént (CFC-120) vizsgált oxigén jelenlétében egy hangolható elektronnyalábbal besugárzott plazmareaktorban atmoszférikus nyomáson. Valószínűsítették egy elemi lépésekből álló reakciómechanizmust, és megadták a folyamatban képződő végtermékeket. Az elektronütközéses reakció lejátszódásakor a modellvegyületről klór lehasadását feltételezték. *Yamamoto* [111] ferroelektromos plazmareaktorban a triklór-trifluoretán (CFC-113) átalakulását tanulmányozta hidrogén és/vagy nitrogén jelenlétében. A folyamat során gyökös disszociációt feltételezett, termékként klórozott, fluorozott metánokat (CF_2Cl_2 , CFCl_3) és etánokat mutatott ki. Megállapította, hogy a C-C kötés szakadása az kezdő lépés, a C-Cl kötés a klórelvonás során hasad, míg a C-F kötés nem. *Penetrante és munkatársai* [112] különböző illékony szerves vegyületek bomlását vizsgálták gázfázisban elektronnyaláb illetve impulzus korona kisülés hatására. Megállapították, hogy a bomlás sebessége az első esetben nagyobb és a hőmérséklet emelése gyorsítja a bomlást. Hígító gázként száraz levegőt és nitrogént alkalmaztak. Az azonos mennyiségű modellvegyület bontáshoz szükséges energiaigény koronakisülésnél levegő, az elektronnyalábnál pedig nitrogén jelenlétében volt nagyobb. A szerző az elektronütközéses reakcióban kloridion és egy gyök képződését feltételezi,



majd a kloridion semlegesítésével N_2 jelenlétében visszaképződik a modellvegyület. Oxigén jelenlétében haloalkoxi gyökön keresztül foszgén, majd széndioxid és klór

halmozódik fel. *Wang és csoportja* [113] a CFC-12 átalakulását kísérte figyelemmel hidrogén és argon jelenlétében rádiófrekvenciás hideg plazmában. A modellvegyület 80%-a CH_4 -é és C_2H_2 -vé alakult a folyamat során. A reaktor falán korom és különböző nagy szénatomszámú szerves anyag lerakódását észlelték, amely policiklikus aromás vegyületeket is tartalmazott. *Shuaibov és munkatársai* [114-116] a csendes elektromos kisülést használta fel a CFC-12 elbontására. A He/Kr/Xe/ CF_2Cl_2 elegy vizsgálata során olyan excimer lámpához jutott, amelyben a halogént a modellvegyület szolgáltatta. A termékek analízise a kibocsátott fény hullámhosszája és intenzitása alapján történt. A csoport "pulzáló térfogat"-kisülésben (Pulsed Volume Discharge, PVD) is átalakított freonokat, és megállapították, hogy a modellvegyület halogenid ionokra és metil gyökökre hasad [117]. *Gritsinin és kutatócsoportja* [118-121] $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{Ar}$ rendszert vizsgált mikrohullámú kisülésben. Termékként CCl_4 , CFCl_3 , CF_3Cl , CF_4 és Cl_2 halmozódott fel. A szerzők a halogéncsere reakciókat és a klórozott, fluorozott etánok képződését egyaránt feltételezik, bár termékként etánokat kimutatni nem tudtak. Az általuk valószínűsített reakciómechanizmus elemi lépései között mind a gyökös, mind az ionos elektronütközéses reakció megtalálható [122].

A freonok átalakulására vonatkozó, eddig publikált eredmények áttekintéséből is kiderül, hogy a széles körű vizsgálatok ellenére igazán hatékony módszert nem sikerült e célra kifejleszteni. Megállapítható továbbá az is, hogy a folyamatok mechanizmusára és kinetikájára vonatkozó ismeretek is hiányosak, indokolt tehát minden ezirányú vizsgálat, ami közelebb visz a probléma megoldásához és a kérdések megválaszolásához.

3. CÉLKITÚZÉS

Munkám során különböző klór- és fluor-szubsztituált metánok átalakulását vizsgáltam csendes elektromos kisülésben. Modellvegyületként CCl_4 -et, CFCl_3 -at, CF_2Cl_2 -t, CF_3Cl -t, továbbá hidrogén tartalmú klórszármazékokat (di- és triklórmétánt) választottam. Megvizsgáltam a vegyületek gázfázisú átalakulását inert gáz (Ar) atmoszférában és a végbemenő folyamatok jellegét döntően megváltoztató oxigén jelenlétében is.

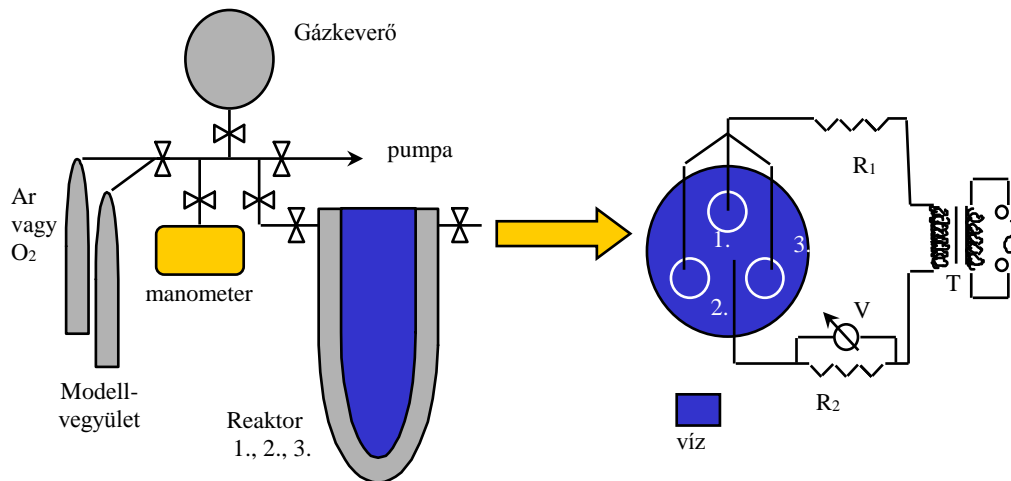
Céljaim között szerepelt:

- A reakciótermékek elemzésére alkalmas analitikai módszerek kifejlesztése, illetve adaptálása,
- mélyebb betekintés az átalakulások kémiai mechanizmusába,
- az elemi lépések reakciókinetikai paramétereinek meghatározása,
- a folyamatok mechanizmusára vonatkozó megállapításaim valószínűsítése, illetve, alátámasztása termokémiai számításokkal,
- információ szerzése a freonok atmoszférikus reakcióiról.

4. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

4.1. A berendezés

A reakciókinetikai mérésekhez használt reaktorok két koncentrikus üvegcső dielektrikumából készültek (2. ábra). A tényleges reakcióteret közrezáró üveg dielektrikumok az elektródok közötti ívkisülés megakadályozását és a feszültség egyenletesebb eloszlását biztosították. A reaktorhoz elektrolittal csatlakoztatott elektródokra feszültséget kapcsolva a gáztéren áram halad keresztül, ha a feszültség eléri a gáztér átütéséhez szükséges értéket. A reaktorokra kapcsolt feszültségértéket (11 kV) egy toroid transzformátorral táplált nagyfeszültségű transzformátor biztosította. A reaktor áramköre tartalmazott még két ohmikus ellenállást, amelyek közül az egyik terhelő-ellenállás ($R_2=700\text{ k}\Omega$) az áramkör zajainak szűrését, a feszültségingadozások csökkentését és az áram stabilizálását szolgálta. A nagyfeszültségű kör áramát a másik körbe kapcsolt ellenálláson ($R_1=38,4\text{ k}\Omega$) eső feszültséggel mértem.



2. ábra. A mintavétel és a berendezés vázlata

A kinetikai mérésekhez három, egymással megegyező konstrukciójú reaktort használtam. A reaktorok jellemző adatait a 2. táblázatban adom meg.

2. táblázat. A reaktorok elektromos és fizikai jellemzői

| Reaktoradatok | 1 | 2 | 3 |
|---|-------|-------|-------|
| Gáztér szélessége /mm | 5 | 5 | 5 |
| reaktortérfogat /cm ³ | 62,0 | 52,6 | 50,9 |
| kapacitás telített sóoldattal feltöltve /pF | 463 | 456 | 443 |
| kapacitás Ar-nal töltve /pF | 162,9 | 151 | 128 |
| A gáztér számított kapacitása /pF | 251,3 | 225,7 | 180,0 |

A reaktor elektromos szempontból sorba kapcsolt (üveg, gáz, üveg) kondenzátornak tekinthető. Kapacitásukat a következőképpen mértem meg. Először a gázteret telített sóoldattal töltöttem fel, így a két üvegekondenzátor eredő kapacitásának értékéhez jutottam, majd a kiszáritott reaktor gázterét argonnal töltöttem fel. Így az üveg-gáz-üveg, mint sorba kapcsolt kondenzátorrendszer eredő kapacitását mértem. Ezen adatokból a gáztér kapacitása számítható. A kondenzátorok kapacitását a geometriai paraméterek ismeretében az üveg dielektromos állandójának felhasználásával is kiszámíthatjuk a hengerkondenzátorra alkalmazható

$$C = \frac{2\pi\varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot h}{\ln \frac{d_k}{d_b}} \quad (12)$$

képlettel, ahol ε_0 vákuum dielektromos állandója, ε a dielektrikum relatív dielektromos állandója, h a cső hossza, d_k a cső külső átmérője, d_b a cső belső átmérője.

A kapacitás és a reaktoron átfolyó áram ismeretében a mérés közben a reaktoron áthaladó elektronok koncentrációja becsülhető.

4.2. A reakciókinetika mérések kivitelezése

A modellvegyületből (CCl₄, CFCl₃, CF₂Cl₂, CF₃Cl, CHCl₃, CH₂Cl₂) argon, illetve oxigén hígítógázzal állítottam elő a gázelegyet a kívánt koncentrációban (11,67 V/V%). A modellvegyületek analitikai tisztaságúak voltak (ALDRICH, FLUKA), a mérésekhez további tisztítás nélkül használtam fel őket. Minden gázeleggyel 200, 300, 400 torr nyomásra töltöttem fel a reaktorokat egy vákuumrendszer segítségével, amelyhez a reaktorok illeszthetők voltak. A kinetikai mérések során a kívánt gázeleggyel feltöltött

reaktorokra nagyfeszültséget kapcsoltam. Reakcióidőnek a be- és kikapcsolás között eltelt időt tekintettem. Ellenőrző mérésekkel igazoltam, hogy a reakcióelegyek a feszültség lekapcsolása után már nem változtatták összetételüket. A reakcióidő–termék görbék felvételéhez a reaktort ismételten feltöltöttem a kiindulási gázeleggyel és az előzőektől eltérő reakcióidővel megismételtem a mérést. A kiválasztott reakcióidők sorrendjét véletlenszerűen választottam meg. A reakcióidő 10 s - 40 min között változott, és ebben az időtartományban általában tíz különböző reakcióidővel végeztem méréseket. Az analitikai mérések elvégzése után a kitisztított reaktort újra feltöltöttem gázzal és megismételtem a mérést egy másik reakcióidővel. A mérések során a gázelegy hőmérséklete nem változott.

4.3 A termékek analízise

Az irodalom előzetes áttanulmányozásával és az előkísérletekkel szerzett tapasztalataim alapján azt vártam, hogy az inert gázzal (argonnal) hígított modellvegyületek átalakulásaiban halogének, ahol lehetséges hidrogén-halogenidek, továbbá halogénatom átrendeződéssel halogén-szubsztituált metánok és oligomerizációs termékek képződnek. A kiindulási anyag analízise mellett tehát ezen termékek mennyiségi meghatározására kellett felkészülni.

Oxigén-tartalmú gázelegyek átalakulásakor oxigén-tartalmú anyagok képződésére is számítani lehetett.

A halogének meghatározásához spektrofotometriát, míg a szerves komponensek analízisére a gázkromatográfiát és az infravörös spektroszkópiát alkalmaztam. Az első két módszerhez a meghatározandó anyagokból kalibráló- illetve mérőoldatokat készítettem.

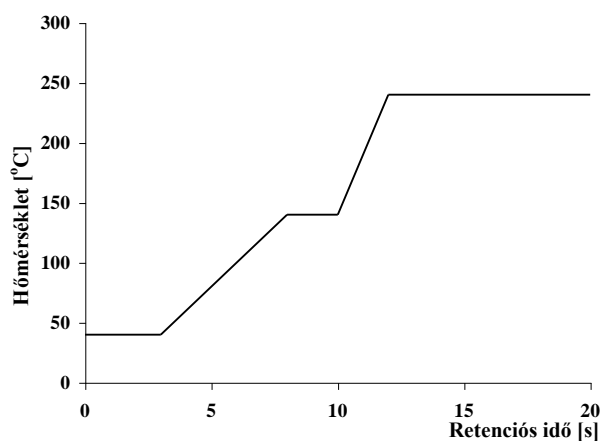
A CCl_4 -Ar és CHCl_3 -Ar gázelegyek termékeinek analízise a következőképpen történt. A szerves és szervetlen komponensek feloldásához és szétválasztásához a bontási reakció végrehajtása után a reaktorba 2 ml diklór-metánt és 10 ml 0,1 M NaOH oldatot injektáltam és alaposan összeráztam. Belső standardként 0,1% toluolt adtam az oldószerként használt diklór-metánhoz az extrakciós műveleteknél és az analízis során esetlegesen fellépő veszteségekből eredő hibák kiküszöbölésére. A keveréket csiszoltdugós kémcsőbe öntöttem, majd a fázisok szétválasztása után a további

elemzésekhez fecskendővel vettem mintát.

A klór analízisét a vizes fázisból *mangán-orto-tolidines fotometriás* módszerrel végeztem a MSZ 448/25-81 szerint [123].

A méréshez egy 50 ml-es mérőlombikba bemeztem 2,5 ml, a szabvány szerint elkészített o-tolidin oldatot ($5 \cdot 10^{-3}$ M) és 2,5 ml szintén szabvány szerinti koncentrációjú MnSO_4 oldatot ($2 \cdot 10^{-2}$ M). Ehhez pipettáztam hozzá az említett módon elnyeletett reakciótermékek vizes fázisából 0,5 ml-t. Jellegzőtöltöttem a mérőlombikot, és 5 perc várakozás után spektrofotometriásan mértem az oldat fényelnyelését HP 8452-A típusú diódasoros spektrofotométeren. Az o-tolidin oxidálószer jelenlétében megsárgul, és a terméknek jól mérhető elnyelése van 436 nm-en. Savas közegben, mangán (II)-ionok jelenlétében a reakció gyors (a várakozási idő 5 perc) és egyértelmű, az oldat abszorbanciája az összes aktív klór koncentrációjával lineárisan változik. A szabvány nem ad meg moláris abszorbanciát, ezért különösen fontos volt kalibrációs görbe felvétele, amely alapján megállapítottam, hogy a klórra vonatkoztatott moláris abszorbancia értéke $5 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A kalibrációs oldatsorozatot jodometriás titrálással mért hipoklorit törzsoldat hígításával állítottam elő. A spektrofotometriás méréseket más oxidálószer jelenléte nem zavarta.

A csendes elektromos kisülés során keletkezett reakcióelegyek diklórmétánban oldódó szerves komponensei (megmaradó kiindulási anyag, szerves termékek) elemzése elfogadott *gázkromatográfiával* történt. Az analízist HP 5890-II típusú gázkromatográfon HP-624-es (30 m hosszú, 0,32 mm belső átmérőjű, 1,8 μm filmvastagságú) kapillárokolonnan végeztem. Az alkalmasan megválasztott hőmérsékletprogrammal jól elválaszthatók voltak a komponensek.



3. ábra. Alkalmazott hőmérsékletprogram

Vivógázként N₂-t (áramlási sebessége 1 ml/perc), detektorként lángionizációs detektort alkalmaztam. Az oszlopon a 240 °C-nál kisebb forráspontú szénhidrogének jól elválnak, és alkalmas retenciós időkkel eluálhatók voltak.

A komponensek azonosítása retenciós idejük mérésével történt, amelyet a 4. táblázatban mutatok be az anyagok fontosabb fizikai adataival együtt.

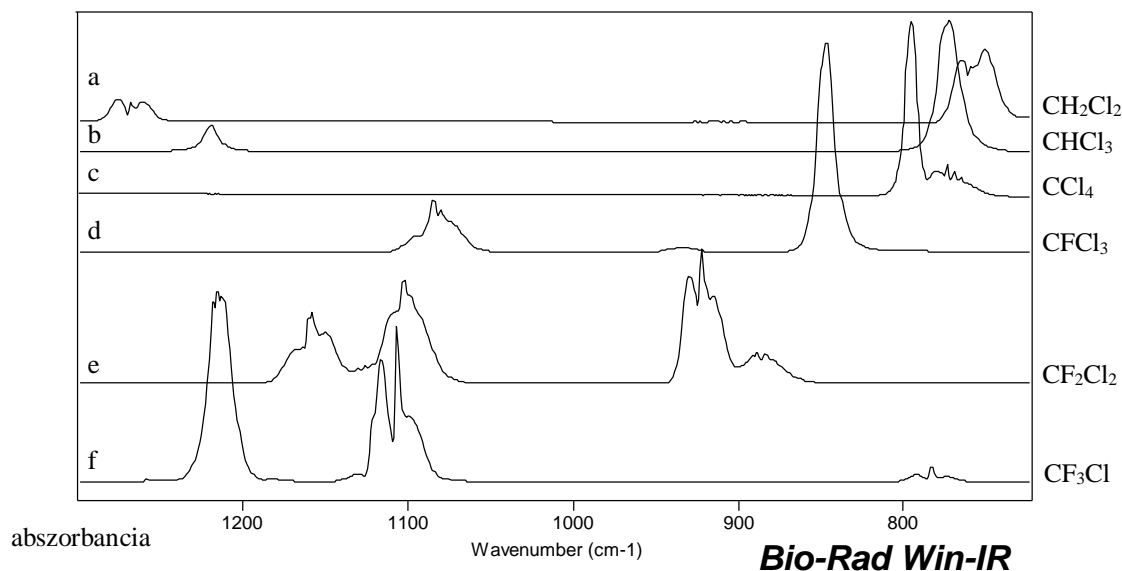
3. táblázat A gázkromatográfiás azonosításnál használt anyagok jellemzői

| | t_{ret} [min] | M | o.p. [°C] | f.p. [°C] |
|-------------------------------|------------------------------|----------|------------------|------------------|
| diklór-metán | 4,02 | 84,93 | 39 | -97 |
| transz-1,2 diklór-etén | 4,52 | 96,94 | 48 | -50 |
| hexán | 4,98 | 86,18 | 69 | -95 |
| cisz-1,2 diklór-etén | 5,55 | 96,94 | 60 | -80 |
| kloroform | 5,83 | 119,38 | 61 | -63 |
| ciklohexán | 6,13 | 84,16 | 81 | 6,5 |
| széntetraklorid | 6,18 | 159,82 | 77 | -23 |
| 1,2 diklór-etán | 6,42 | 98,96 | 83 | -35 |
| heptán | 6,79 | 100,2 | 98 | -91 |
| 1,1,2 triklór-etén | 6,97 | 131,39 | 86,9 | -84,8 |
| toluol | 8,13 | 92,14 | 111 | -93 |
| tetraklór-etén | 8,71 | 165,83 | 121 | -22 |
| 1,1,2,2,tetraklór-etán | 11,00 | 167,85 | 147 | -43 |
| pentaklór-etán | 11,65 | | 160,5 | -22 |
| hexaklór-etán | 12,56 | 236,74 | 190-195 | 190-190 szubl. |
| hexaklór-propén | 18,01 | 248,75 | 141,1 | -72,9 |

A mennyiségi analízishez kalibráló oldatokat készítettem és segítségével állapítottam meg a detektor toluolhoz, mint belső standardhoz viszonyított válaszjelének nagyságát. A freon reakcióelegyek esetében a végtermékek mind gázfázisúak voltak, így nem a kioldásos módszert alkalmaztam, hanem a gázelegyek kiindulási anyagait és bomlástermékeit gázfázisban FT-IR spektroszkópiával (BioRad, FTS65A/896, N₂-nel hűtött MCT, majd DTGS detektor) és UV-VIS spektrofotometriás (HP 8452-A, diódasoros detektor) módszerrel analizáltam.

A reaktorból egy kvarcüveg ablakkal ellátott, zárt, henger alakú, ismert térfogatú küvettába expandáltattam a mért nyomású gázelegyet, amelyet a spektrofotométeres analízishez használtam. Az UV spektrum felvétele után egy mindkét végén KBr ablakkal ellátott gázcellába engedtem át a mintát. E cellába töltött gázelegyek FT-IR spektrumait felvettem. A cella térfogatának és a benne levő gáz nyomásának ismeretében a teljes anyagmennyiség számítható. Az 4. ábra a modellvegyületek

spektrumait mutatja.



4. ábra. A vizsgált gázok IR-spektruma

Az FT-IR spektrumokat a reakciótermékek analíziséhez alábbiakban részletezett módszer szerint értékeltem ki. A mért abszorbanca termékspektrumból első lépésben kivontam a kiindulási anyag ún. normált spektrumát. A kivonás alapja az, hogy egy anyagra a különböző hullámszámú elnyelési sávjainak relatív intenzitása állandó, így a kiindulási anyag és a reakciótermékek spektruma egymásra normálható, ha a kiindulási spektrumnak minden hullámszámánál mért abszorbancaértékét megszorozzuk a rá jellegzetes csúcsok intenzitáscsökkenése alapján kiszámítható konstanssal. A kivonás feltétele, hogy legyen az anyagnak olyan elnyelési sávja, amely a többi jelenlévő komponens elnyelési sávjaival nincs teljes átfedésben. A kivonással a kiindulási anyag spektruma eltűnik az összetett spektrumból.

A következő lépésekben ugyanezzel a módszerrel kivontam a többi, ismert spektrumú termék fentiek szerint normált abszorbancaértékeit a „maradékspektrumból”. Ezáltal a már azonosított termékek elnyelési sávjai rendre eltűntek és így csak a figyelembe nem vett (nem azonosított) molekulákhoz tartozó sávok maradhettek a spektrumban. Az eljárással ugyan egyre csökkent a jel/zaj arány, de végül bizonyossá vált, hogy nem maradt figyelmen kívül egyetlen, számottevő mennyiségben képződött IR abszorbens sem.

Mennyiségi analízist a tiszta anyagokból egyenként előállított, argonnal hígított

kalibráló gázkeverékek segítségével felvett spektrumokból szerkesztett kalibrációs görbék alapján végeztem.

Az analízis megbízhatóságára utalt az a tény, hogy a kiindulási anyagok és az analizált komponensek alapján számított anyagmérlegek jó egyezést mutattak.

5. AZ EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

5.1. *Reakciókinetikai mérések oxigénmentes gázelegyenben*

A reakciókinetikai méréseket úgy végeztem, hogy a reaktort feltöltöttem az előzetesen elkészített, a modellvegyületet (minden esetben 11,67 v/v% koncentrációjú) tartalmazó argonnal vagy oxigénnel hígított gázeleggyel, majd a reaktort az áramkörbe illesztve a nagyfeszültség bekapcsolásával indítottam az átalakulásokat. A reakcióelegy összetétele a feszültség lekapcsolása után nem változott, így joggal feltételezhető, hogy a nagyfeszültség megszüntetésével az átalakulás „befagy”. A reakcióelegyeket az előzőekben ismertetett módszerekkel analizáltam.

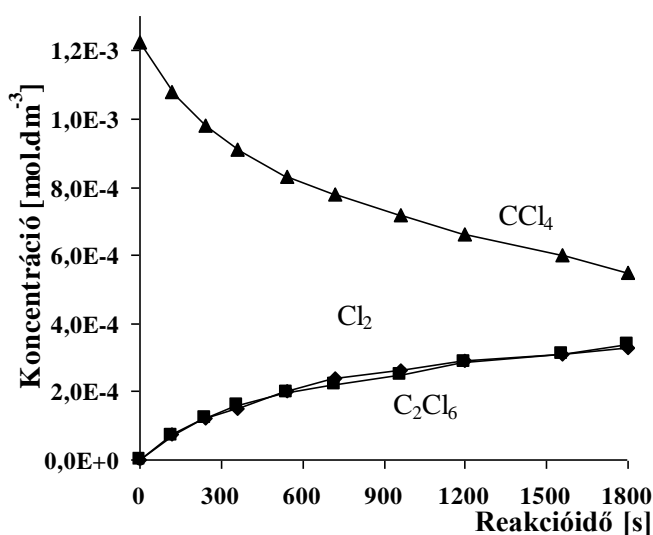
A minőségi analízist a meglévő, tiszta azonosító anyagok spektrumának felvételével, illetve az EPA által elektronikus formában kiadott [124, 125] FT-IR spektrumok felhasználásával végeztem. Megjegyzem, hogy az EPA spektrumok a minőségi azonosításhoz megfelelnek, noha esetenként kisebb eltéréseket tapasztaltam az általam mért és a gyűjteményben is szereplő anyagok elnyelési maximumai között. Jó példa az eltérésre a tetrafluor-metán, amelynek az EPA által kiadott spektrumán 1279 cm^{-1} -nél van a rezgési sávja, egy másik spektrumgyűjtemény szerint [126] 1283 cm^{-1} -nél van a vegyület elnyelési maximuma az általam mért termékspektrum viszont 1281 cm^{-1} -nél tartalmaz egy tetrafluor-metánként azonosított csúcsot. A reakciótermékek IR spektrumában voltak olyan elnyelési sávok, amelyek a gyűjtemény egyik vegyületéhez sem voltak rendelhetőek. Ezekben az esetekben a lehetséges termékek számbavétele után analógiákat kerestem (pl. $\text{COCl}_2 \rightarrow \text{COF}_2$).

A modellvegyületek kiválasztásánál arra törekedtem, hogy első lépésben egy egyszerű rendszert vizsgáljak, azután a bonyolultabb rendszerek felé haladjak. Első modellvegyületként a széntetrakloridot választottam, majd a kloroformot és a diklórmétánt, amely modellvegyületek egyre több hidrogént is tartalmaztak. A másik út első modellvegyülete szintén a széntetraklorid, de abban a klóratomokat lépésről lépésre fluoratomokkal cseréltem le.

A következőkben részletesen ismertetem az egyes anyagok argonnal hígított (oxigénmentes) atmoszférában végzett bontásával kapott eredményeket.

5.1.1. A széntetraklorid–argon reakcióelegy vizsgálata

A széntetraklorid bomlása során főtermékként két anyag, klór és hexaklóretán képződött. Egy jellegzetes kinetikai sorozat eredményét mutatja az 5. ábra, amelyből kitűnik, hogy a kiindulási széntetraklorid mintegy 50%-a alakul át a 35 perces reakció alatt. A két anyagon kívül számottevő (az elbomlott anyag 1 %-át meghaladó mennyiségű) egyéb termék képződését nem tudtam kimutatni még jelentős konverziók esetén sem. Ennek ellenőrzéséhez elkészítettem a szénre és klórra vonatkozó anyagmérlegeket, úgy, hogy az elbomlott széntetrakloridban lévő szén és klór mennyiségéhez viszonyítottam a mért termékek összes szén és klórtartalmát (illusztrációképpen egy ilyen számítás eredményét mutatom be az 6.ábrán. Mindegyik termék-idő grafikonon a 200 torr (26,6 kPa) össznyomású gázelegy kinetikai görbét ábrázoltam, hogy az egyes ábrák összehasonlíthatóak legyenek.

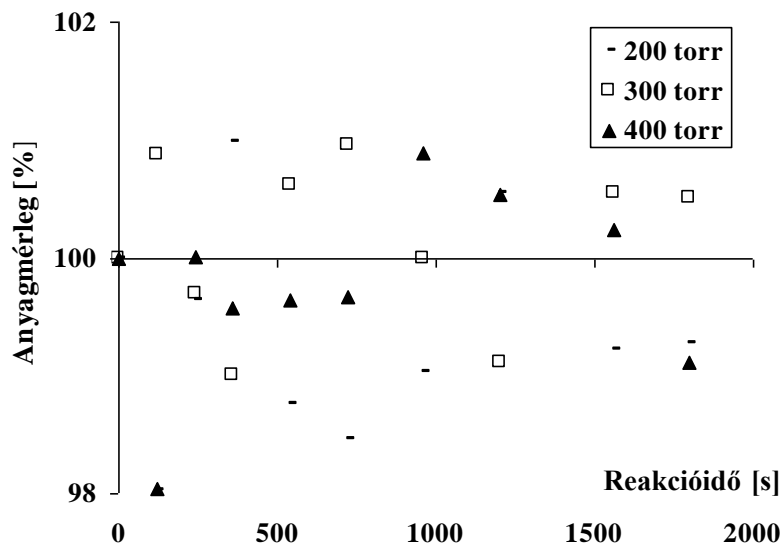


5. ábra. Termék–idő görbék a széntetraklorid bomlása során

Az anyagmérleg-számítások, amelyek a következő eredményre vezettek:

$$C_{\text{mérleg}} = 99,74 \pm 0,89 \%, \quad Cl_{\text{mérleg}} = 99,87 \pm 0,90 \%,$$

a körültekintő analízist erősítik meg.



6. ábra. Számított szénmérleg a széntetraklorid bomlása során

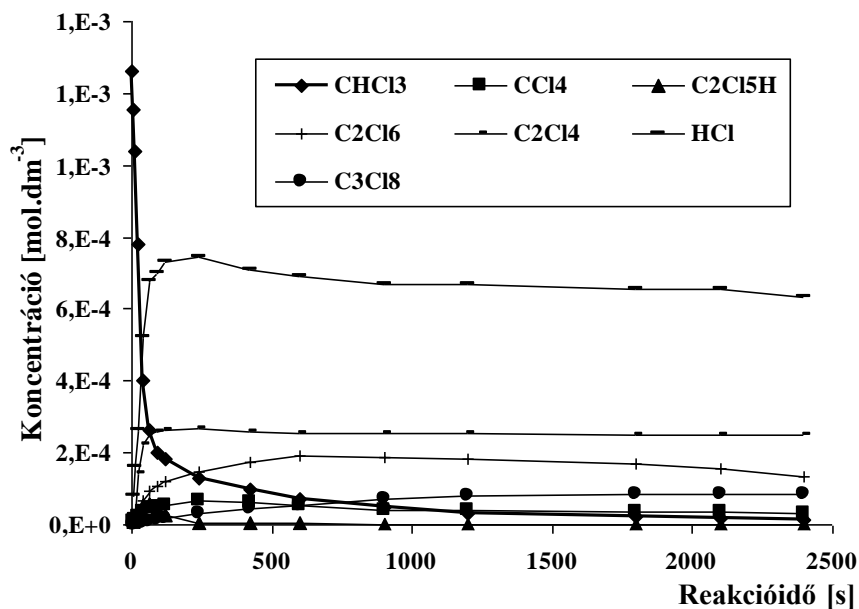
5.1.2. A kloroform–argon reakcióelegy vizsgálata

A kloroform bomlásakor rendkívül széles termékspektrum alakult ki, széntetraklorid, hidrogén-klorid, klórozott etánok, etének és propánok képződtek. Míg az alábbiakban bemutatott kinetikai sorozatokból (7., 8. ábrák) kitűnik, hogy a kloroform teljesen átalakul a 40 perces reakcióban, az anyagmérleg nem volt teljes (közelítőleg 90 %-os), így feltételezhető, hogy jóval több fajta termék jelent meg nagyon kis mennyiségben, például propének és butánok. Céлом azonban csak a számottevő (az elbomlott anyag 1%-át meghaladó) mennyiségben felhalmozódó anyagfélésegek azonosítása volt.

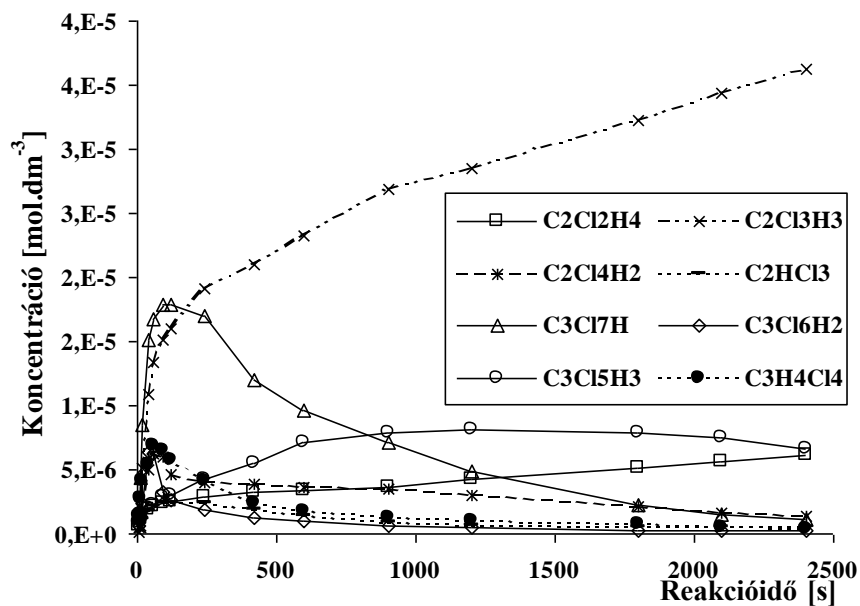
Az anyagmérlegek a következőképpen alakultak:

$$C_{\text{mérleg}} = 95,61 \pm 11,16\%, \quad Cl_{\text{mérleg}} = 98,58 \pm 7,31\%, \quad H_{\text{mérleg}} = 81,11 \pm 12,64\%$$

amelyek bizonyítják azt a feltételezést, hogy további termékek kis mennyiségben képződhetnek még a reakciók során.



7. ábra. Főtermék-ido görbék a kloroform bomlása során



8. ábra. Kis mennyiségben képződő termékek kinetikai görbéi

5.1.3. A diklórmétán–argon reakcióelegy vizsgálata

A kloroform átalakulásának vizsgálata során szerzett tapasztalatok alapján feltételezhető volt, hogy a diklórmétán bomlása is sokféle termék keletkezésével jár, így ennél a rendszernél céлом csupán a bomlás sebességének vizsgálata volt, termékanalízist nem végeztem.

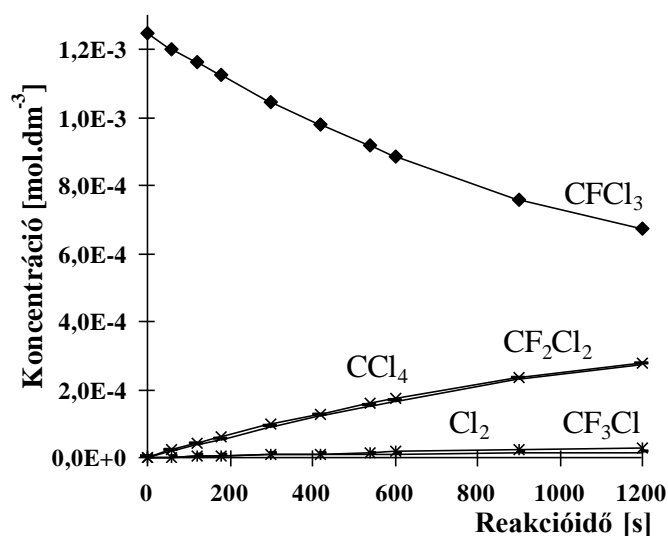
5.1.4. A triklórfluormétán–argon reakcióelegy vizsgálata

A triklórfluormétán bomlásakor különböző klórozott-fluorozott metánok - széntetraklorid, diklórdifluor-, klórtrifluormétán - és klór halmozódott fel főtermékként (9. ábra).

A konverzió 20 perc alatt érte el a 60 %-ot és még a jelentős konverziók esetén sem tudtam egyéb termékek képződését kimutatni. Az következő anyagmérlegek:

$$C_{\text{mérleg}} = 98,18 \pm 2,82\%, \quad Cl_{\text{mérleg}} = 98,44 \pm 2,50\%, \quad F_{\text{mérleg}} = 98,82 \pm 2,32\%$$

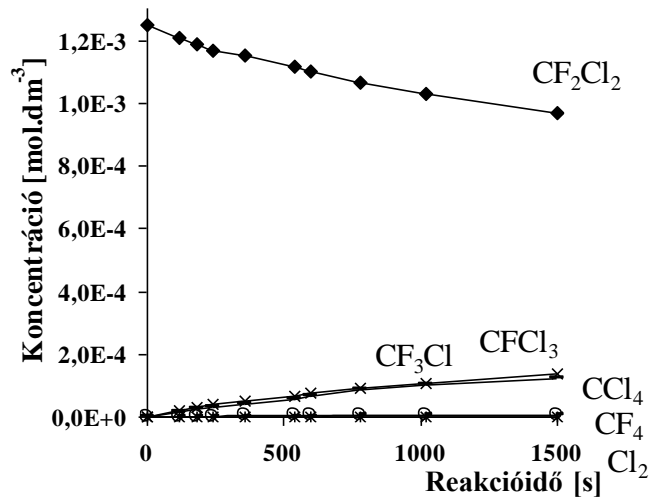
is megerősítik ezt a feltételezést.



9. ábra. Termék–idő görbék a triklórfluormétán átalakulása során

5.1.5. A diklórdifluormetán–argon reakcióelegy vizsgálata

A diklórdifluormetán átalakulása során főtermékként triklórfluor- és klórtrifluormetán képződött ezek mellett kis mennyiségben széntetraklorid, klór és tetrafluormetán is felhalmozódott (10. ábra). A diklórdifluormetán átalakulása ment végbe a többi modellvegyülethez viszonyítva a legkisebb sebességgel, konverziója 25 perc után is csak 20% volt.



10. ábra. Termék–idő görbék a diklórdifluormetán bomlása során

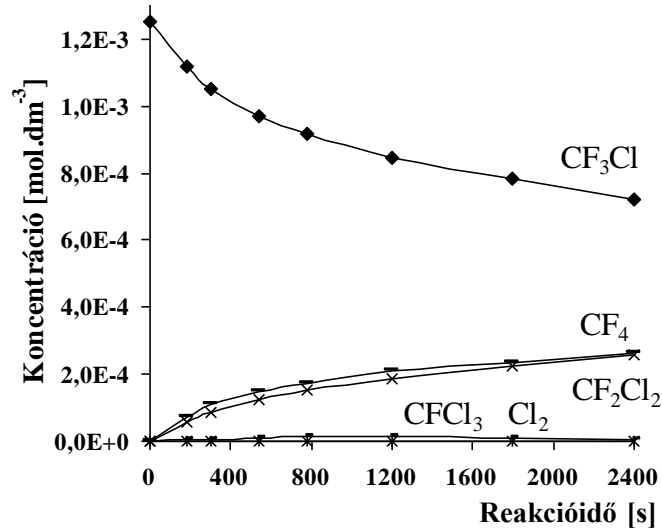
A rendszerben más, számottevő mennyiségben képződő terméket nem tudtam kimutatni. Jelentős mennyiségben való képződésükre azonban nem is kell számítani, amit a

$$C_{\text{mérleg}} = 97,78 \pm 2,49\%, \quad Cl_{\text{mérleg}} = 98,93 \pm 3,36\%, \quad F_{\text{mérleg}} = 99,44 \pm 2,14\%$$

anyagmérlegek is igazolnak.

5.1.6. A klórtrifluormetán–argon reakcióelegy vizsgálata

A CCIF₃–Ar gázelegy bomlástermékei között főtermékként szintén különböző klórozott-fluorozott metánokat azonosítottam. A kinetikai görbéket a 11. ábra mutatja.

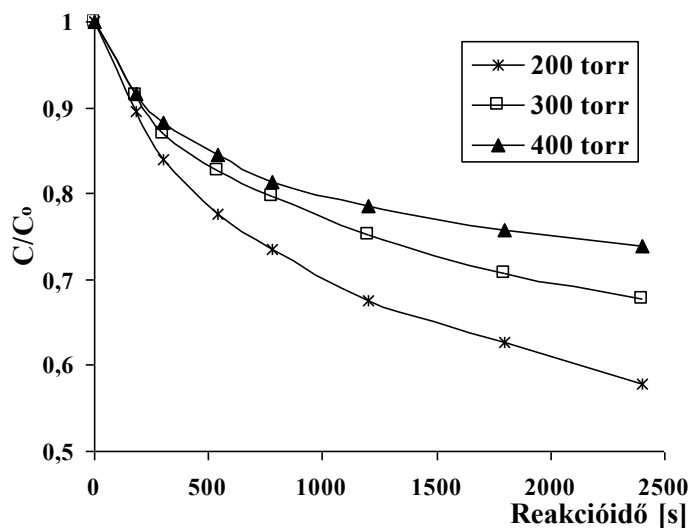


11. ábra. Termék–idő görbék a klórtrifluormetán átalakulása során
Az anyagmérlegből

$$C_{\text{mérleg}} = 98,31 \pm 1,29\%, \quad Cl_{\text{mérleg}} = 99,31 \pm 1,20\%, \quad F_{\text{mérleg}} = 99,91 \pm 1,30\%$$

kitűnik, hogy a rendszerben más anyagféleség számottevő mennyiségben nem képződött.

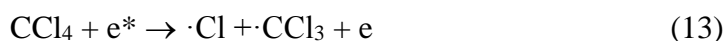
A konverzió minden rendszerben függött a reaktorban levő gázelegy összes nyomásától, azaz a kiindulási anyag koncentrációjától. Kisebb a nyomáson gyorsabb volt az átalakulás (12. ábra).



12. ábra. A konverzió reakcióidő függése különböző nyomásokon CF_3Cl -argon gázelegy átalakulása során

5.1.7. Az átalakulások kémiai mechanizmusa

A folyamatok kémiai mechanizmusának és reakciókinetikai viselkedésének értelmezésénél abból indultam ki, hogy az átalakulások indító reakciólépése az elektromos tér által felgyorsított elektron és a molekula ütközésével valamely atom leszakadása a molekuláról. Az így képződő reaktív anyagfélések (szabad gyökök) a jelenlévő kiindulási vagy esetleg a képződő anyaggal reagálnak más gyököket és stabilis molekulákat képezve, vagy egymással reagálva eredményeznek stabilis molekulákat. Az átalakulás szempontjából legegyszerűbb vegyületnek a széntetraklorid ígérkezik. Ebben az esetben a folyamat biztosan a klóratom leszakadáshoz vezet



lépéssel indul. Lehetséges gyöktranszfer reakció valamely képződő gyök és a molekula reakciója, ami azonban sem a rendszer kémiai összetételét sem az anyagfélések koncentrációját nem változtatja meg, hiszen a reagáló anyagok visszaképzik önmagukat.



Összetételváltozást eredményező átalakulást így csak a



gyök-rekombinációs reakciók eredményeznek. A reakciókinetikai mérések során valóban a kiindulási anyag fogyását és ezen anyagok (klór és hexaklóretán) képződését mértem. Az analitikai mérések bizonytalanságán (hibáján) belüli anyagmérlegek egyezése alapján más anyag (számottevő mennyiségben való) képződése kizárható. A folyamatot indító 13. reakciólépés sebességére a gyök-rekombinációs reakciók sebességi együtthatóira rendelkezésre álló irodalmi adatok felhasználásával [86] jó becslés tehető. Ehhez figyelembe kell venni azt az egyszerű ténnyt, hogy csak azok a gyökök

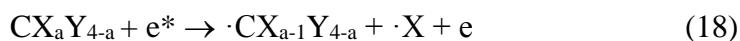
rekombináldhatnak, amelyek keletkeznek is, a rekombinációk sebessége ($r_{14} + r_{15} + r_{16}$) az elektronütközéses reakciók sebességével (r_{13}) egyezik meg. Az r_{15} és r_{16} értékét a termékfelhalmozódási görbékéből számíthatjuk, az r_{14} számértékét kell becsülni. Elfogadva a rekombinációs sebességi együtthatókra a javasolt értékeket a harmadik (a széntetrakloridot eredményező rekombinációs) reakció sebessége $r_{14} = 1.4r_{15} = 1.4r_{16}$. Ennek megfelelően kiszámíthatjuk a termékfelhalmozódások alapján a folyamatot indító (elektronütközéses) reakció kezdeti sebességét és a széntetrakloridra formálisan elsőrendűnek tekintett reakció sebességi együtthatóját. A három különböző kezdeti széntetraklorid koncentrációval elvégzett mérések adataira ($\ln(c_0/c)$ a reakcióidő függvényében) illesztett egyenes meredeksége alapján a sebességi együttható értéke $(4,15 \pm 0,22) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ -nek adódott.

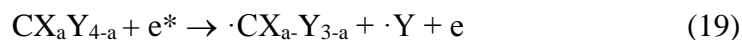
Annak jogos feltételezésével, hogy a többi vizsgált vegyület esetében is elektronütközés hatására bekövetkező kötésfelszakadással indul az átalakulás, ezen reakciók sebességi együtthatójára vonatkozóan az alábbi megfontolások alapján tehetünk becsléseket. A kötés felszakítása szempontjából eredményes elektronmolekula ütközések (Z_D) száma a

$$Z_D = Z e^{-\frac{D}{E\lambda}} \quad (17)$$

kifejezéssel megadható [107], ahol Z az összes elektronütközések száma, D a kiválasztott reakció aktiválási energiája (esetünkben a kötésfelszakítási energia) és $E\lambda$ az elektronok átlagos energiája (λ az elektron közepes, szabad úthosszúsága és E az elektront gyorsító elektromos tér erőssége). A kifejezésben szereplő paraméterek közül egyedül az elektromos tér erősségének (E) megállapítása jelent némi gondot. A térerősség értéke azonban jó közelítéssel számolható a gáztér kísérletileg mérhető átütési feszültségéből, az áramkörben mérhető áramerősségből és a reaktor (mint veszteséges kondenzátor) elektromos paramétereiből [107]. Rendszereinkben - számításaim szerint - az elektronok átlagos kinetikus energiája 0,65 eV argon hígítógáz esetében.

Az átalakulások indító reakciólépése a





reakciók valamelyike, ahol párosítatlan elektront tartalmazó anyagfeleségek (szabad gyökök) képződnek, miközben az energiadús elektron (e^*) elveszíti energiáját (e), majd az elektromos tér hatására újra felgyorsulhat. Az elektronütközéses reakciók sebességi együtthatóinak becsléséhez szükséges ismerni a kötésfeszakítási energiák értékeit (4. táblázat), amelyeket - tekintettel az alkalmazott módszerre - eV egységekben is megadok.

4. táblázat. A kötésfeszakítási energiák a vizsgált anyagokban

| Vegyület | C-H | | C-F | | C-Cl | |
|-------------------------------------|---------------------------------|-------------|---------------------------------|-------------|---------------------------------|-------------|
| | $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | eV | $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | eV | $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | eV |
| CF₄ | - | - | 545 | 5,64 | - | - |
| CF₃Cl | - | - | 490 | 5,07 | 360 | 3,73 |
| CF₂Cl₂ | - | - | 462 | 4,79 | 346 | 3,58 |
| CFCl₃ | - | - | 435 | 4,50 | 305 | 3,16 |
| CCl₄ | - | - | - | - | 288 | 2,98 |
| CCl₃H | 322 | 3,34 | 392,5 | 4,06 | - | - |
| CCl₂H₂ | 339 | 3,51 | 411,7 | 4,26 | - | - |

Annak feltételezésével, hogy a kötés felszakításához vezető, eredményes elektronütközések számával (Z_D) arányos az adott reakció sebességi együtthatója, kiszámítható két ilyen elektronütközéses reakció sebességi együtthatójának aránya a

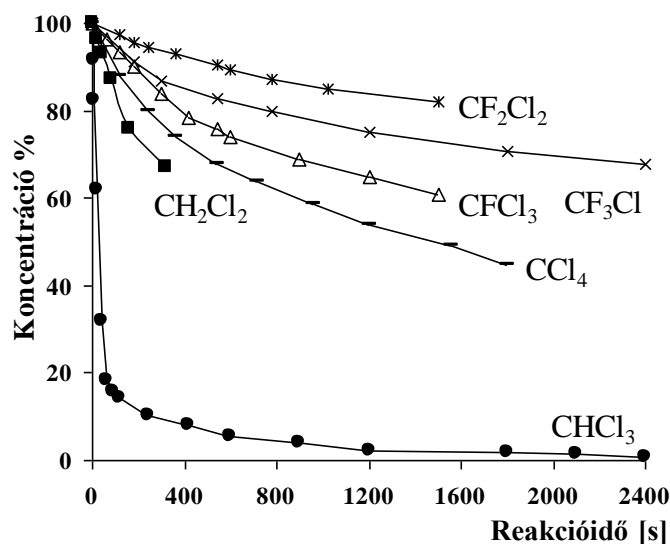
$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{Z_{D,A}}{Z_{D,B}} = e^{-\frac{D_A - D_B}{E\lambda}} \quad (20)$$

képlet segítségével. A táblázatban megadott kötésfeszakítási energiák, továbbá a reaktorban lévő elektronok átlagos kinetikus energiájának ismeretében (az adott molekulában egy kiválasztott kötéstípus relatív gyakoriságának figyelembevételével az elektronütközéses reakciók sebességi együtthatóinak a szénterakloridéra vonatkoztatott arányaira a 5. táblázatban megadott értékek adódtak.

5. táblázat. Az elektronütközéses reakciók becsült sebességi együtthatói

| Sorsz. | Reakció | k_{sorsz}/k_1 | k [s^{-1}] |
|--------|---|------------------------|-------------------------|
| 1 | $\text{CCl}_4 + e^* \rightarrow \cdot\text{Cl} + \cdot\text{CCl}_3 + e$ | 1 | $4,15 \cdot 10^{-4}$ |
| 2 | $\text{CF}_3\text{Cl} + e^* \rightarrow \cdot\text{F} + \cdot\text{CF}_2\text{Cl} + e$ | 0,030 | $1,26 \cdot 10^{-5}$ |
| 3 | $\text{CF}_3\text{Cl} + e^* \rightarrow \cdot\text{Cl} + \cdot\text{CF}_3 + e$ | 0,079 | $3,28 \cdot 10^{-5}$ |
| 4 | $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + e^* \rightarrow \cdot\text{F} + \cdot\text{CFCl}_2 + e$ | 0,031 | $1,29 \cdot 10^{-5}$ |
| 5 | $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + e^* \rightarrow \cdot\text{Cl} + \cdot\text{CF}_2\text{Cl} + e$ | 0,199 | $8,27 \cdot 10^{-5}$ |
| 6 | $\text{CFCl}_3 + e^* \rightarrow \cdot\text{F} + \cdot\text{CCl}_3 + e$ | 0,024 | $1,01 \cdot 10^{-5}$ |
| 7 | $\text{CFCl}_3 + e^* \rightarrow \cdot\text{Cl} + \cdot\text{CFCl}_2 + e$ | 0,569 | $2,36 \cdot 10^{-5}$ |
| 8 | $\text{CHCl}_3 + e^* \rightarrow \cdot\text{H} + \cdot\text{CCl}_3 + e$ | 0,192 | $7,96 \cdot 10^{-5}$ |
| 9 | $\text{CHCl}_3 + e^* \rightarrow \cdot\text{Cl} + \cdot\text{CHCl}_2 + e$ | 0,143 | $5,94 \cdot 10^{-5}$ |
| 10 | $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + e^* \rightarrow \cdot\text{H} + \cdot\text{CHCl}_2 + e$ | 0,222 | $9,20 \cdot 10^{-5}$ |
| 11 | $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + e^* \rightarrow \cdot\text{Cl} + \cdot\text{CH}_2\text{Cl} + e$ | 0,070 | $2,91 \cdot 10^{-5}$ |

Összehasonlítva a vizsgált freonok argon hígítógáz jelenlétében végbemenő bomlásának a sebességét (20. ábra) megállapítható, hogy azonos feltételek mellett legkisebb mérhető sebességgel a diklórdifluormetán alakul át, a CFCl_3 majd a CCl_4 a következő a sorban. A hidrogéntartalmú vegyületek lényegesen gyorsabban bomlanak, különösen feltűnő ez a kloroform esetében.



13. ábra. A kiindulási anyagok bomlásának összehasonlítása

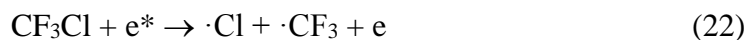
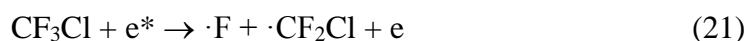
A mért kezdeti bomlásebbségek és az elektronütközéses reakciók számított sebességének aránya a 6. táblázatban található.

6. táblázat. Az elektronütközések reakciók számított sebességének aránya

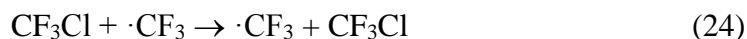
| Vegyület | $r_{\text{mért}}/r_{\text{elektronütközéses}}$ |
|---------------------------------|--|
| CF ₃ Cl | 1,85 |
| CF ₂ Cl ₂ | 2,46 |
| CFCl ₃ | 1,49 |
| CHCl ₃ | 107 |
| CH ₂ Cl ₂ | 28 |

azt jelzi, hogy a széntetraklorid kivételével (összhangban a korábban tárgyaltakkal) a bomlásoknak láncciklusa van, azaz lejátszódnak gyöktranszfer reakciók is.

Ezek a gyöktranszfer reakciók a teljesen halogénezett metánok esetében halogéntranszfer reakciók lehetnek, nevezetesen a CF₃Cl esetében a



iniciálási reakciókat követően a



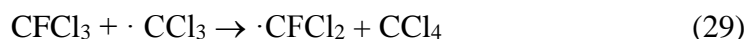
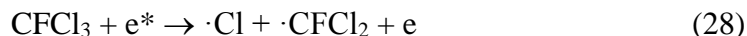
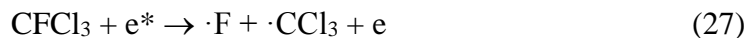
reakciólépések, amelyeknek a stabilis termékeit a kinetikai mérések során is mértem. A halogénatomok gyöktranszfer reakciói (termokémiai megfontolásokból is) alárendelt jelentőségűek. A folyamatok lánclezáró (kereszt rekombinációs) lépései



vagy a kiindulási anyagot, vagy a reakciókban a jól mérhető termékeket adják vissza. Tekintettel arra, hogy a halogénatomok rekombinációjához hármas ütközés szükséges, ezek képződése a mérésnél alkalmazott koncentrációk miatt alárendelt jelentőségű. A rendszerben előforduló széntartalmú gyökök ($\cdot\text{CF}_2\text{Cl}$ és $\cdot\text{CF}_3$) rekombinációs reakcióinak sebességi együtthatója közel egy nagyságrenddel kisebb, mint a halogénatom és a gyök rekombinációs reakciójáé, tehát valószínűleg ezzel lehet

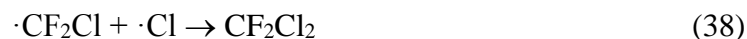
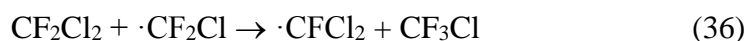
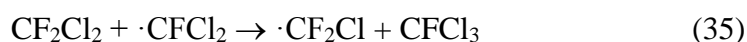
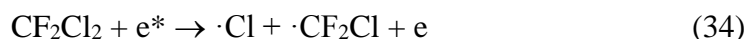
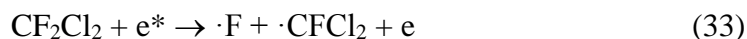
értelmezni, hogy az átalakulások során etánszármazékokat nem tudtam mérni.

A triklórfluormetán bomlása a trifluorklórmetán bomlásánál felvázoltak analógiájára az alábbi fő elemi lépésekből álló kémiai mechanizmussal írható le:



A később tárgyalt reakciókinetikai modellezés is valószínűsíti a felvázolt kémiai mechanizmus helyállóságát.

A klórfluormetánok közül legkisebb sebességgel bomló diklórdifluormetán átalakulásának kémiai mechanizmusa is - a tapasztalt átalakulások és az eddig bemutatott okfejtés alapján jellemezhető a következő reakciósorral:



A reakciómechanizmusok helyállóságát alátámasztja, ha a tekintetbe vett reakciókkal jó közelítéssel szimulálható a bomlás kinetikája. A kísérletileg meghatározott termék-felhalmozódási görbéket a Peintler Gábor által kidolgozott "ZITA 4.0" számítógépi program segítségével értékeltem. A program numerikus integrálással egy adott reakciómechanizmus alapján az előre megadott sebességi koefficiensekkel koncentrációadatokat szimulál (a köztitermékekre is), majd paraméterbecslő eljárással az adott reakciómechanizmus elemi lépései közül a nem ismert, illetve a kijelölt

sebességi együtthatók értékét becsüli optimalizálással. A mért és a szimulált koncentrációértékek közötti eltérés a paraméterbecslő eljárás optimalizáló paramétere.

A paraméterbecslési eljárásnál az egyetlen gondot az elektronütközés hatására végbemenő reakciók figyelembevétele jelentette, mivel a reaktor nyomásának változásával változnak a rendszer elektromos jellemzői. Az elektron koncentrációja, energiája és energiaeloszlása ugyanis döntő mértékben befolyásolja az átalakulások mikéntjét és sebességét. Siposné Nagy Gabriella [107] oxigén, oxigén–argon, oxigén–nitrogén, oxigén–szénmonoxid gázelegyek vizsgálatával és a hozzákapcsolódó elméleti számításokkal kimutatta, hogy egy adott elektronütközéses reakció sebességi koefficiense (ha a reakciót formálisan elsőrendű reakciónak tekinti) egyenesen arányos a reaktor egységnyi térfogatán időegység alatt áthaladó töltésmennyiséggel (Q), és az elektronok által befutott teljes úthosszal (d). Az



általánosan jelzett reakció sebessége így

$$r = \frac{d[B]}{dt} = k[A] = \frac{Qd}{V_r} k^* [A] \quad (40)$$

alakban írható fel, ahol V_r az aktuálisan használt reaktor térfogata. A Q töltésmennyiség a reaktor elektromos paramétereiből (sorba kapcsolt kondenzátorok kapacitásai), a gáztér átütési feszültségéből és az áramkörben folyó effektív áramerősségből kiszámítható. Az elektronok által befutott teljes úthosszúság (d) - ami a reaktor két fala közötti távolságot jelenti - valamint a (V_r) reaktortérfogat szintén adott. A k^* normalizált sebességi koefficiens így már valóban a reakcióra jellemző, a kísérleti körülményektől, és a reaktor konstrukciójától elvonatkoztatott érték.

A kísérleteket mindig ugyanazokban a reaktorokban végeztem (adataikat a 4.1. fejezetben adtam meg). Elektromos szempontból a kísérletsorozatban az elektródokra kapcsolt kapocsfeszültségben (11 kV) sem volt különbség. Ennek megfelelően a Qd / V_r értéke a három különböző esetben $3,34 \cdot 10^{-4} \text{ C m m}^{-3}$, $3,93 \cdot 10^{-4} \text{ C m m}^{-3}$ és $4,07 \cdot 10^{-4} \text{ C m m}^{-3}$ volt. Ezeket a fajlagos értékeket a szimulációnál, mint állandó szorzótényezőt figyelembe vettem, így a reaktorok adataitól elvonatkoztatott sebességi koefficienseket (ún. normalizált sebességi koefficienseket) számoltam. A modellezéshez a 7.

táblázatban megadott elemi reakciókat és sebességi együtthatókat vettem figyelembe.

Az irodalmi és a paraméterbecsléssel kapott sebességi együtthatók felhasználásával szimulált és a mért anyagbomlások illetve termékképződések közötti eltérések egyetlen esetben sem érték el a 10 % relatív eltérést. Az modellezés jóságát szemléltetik a (5., 9.-11.) ábrák, ahol a kihúzott görbék a szimuláció eredményei.

7. táblázat. A reakciókinetikai modellezésnél figyelembe vett elemi reakciók és sebességi együtthatók

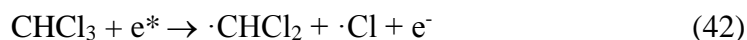
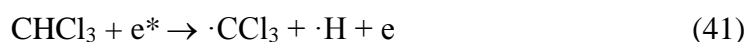
| Reakció | Sebességi együtth.* | Forrás |
|--|----------------------|------------|
| $\text{CCl}_4 + e^* \rightarrow \cdot\text{Cl} + \cdot\text{CCl}_3 + e$ | $4.15 \cdot 10^{-4}$ | számolt |
| $\cdot\text{Cl} + \cdot\text{Cl} + \text{Ar} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Ar}$ | $7.59 \cdot 10^9$ | [127] |
| $\cdot\text{CCl}_3 + \cdot\text{CCl}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6$ | $3.31 \cdot 10^{10}$ | [128] |
| $\cdot\text{CCl}_3 + \cdot\text{Cl} \rightarrow \text{CCl}_4$ | $4.17 \cdot 10^9$ | [129] |
| $\text{CF}_3\text{Cl} + e^* \rightarrow \cdot\text{F} + \cdot\text{CF}_2\text{Cl} + e$ | $1.26 \cdot 10^{-5}$ | számolt |
| $\text{CF}_3\text{Cl} + e^* \rightarrow \cdot\text{Cl} + \cdot\text{CF}_3 + e$ | $3.28 \cdot 10^{-5}$ | számolt |
| $\text{CF}_3\text{Cl} + \cdot\text{CF}_2\text{Cl} \rightarrow \cdot\text{CF}_3 + \text{CF}_2\text{Cl}_2$ | $3.12 \cdot 10^5$ | illesztett |
| $\text{CF}_3\text{Cl} + \cdot\text{CF}_3 \rightarrow \cdot\text{CF}_2\text{Cl} + \text{CF}_4$ | $5.22 \cdot 10^5$ | illesztett |
| $\cdot\text{CF}_3 + \cdot\text{CF}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_6$ | $2.29 \cdot 10^8$ | [130] |
| $\cdot\text{CF}_2\text{Cl} + \cdot\text{CF}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ | $1.35 \cdot 10^8$ | [131] |
| $\cdot\text{CF}_2\text{Cl} + \cdot\text{CF}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$ | $2.04 \cdot 10^8$ | becsült |
| $\cdot\text{Cl} + \cdot\text{CF}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl}_2$ | $1.14 \cdot 10^9$ | becsült |
| $\cdot\text{F} + \cdot\text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_4$ | $5.88 \cdot 10^8$ | becsült |
| $\cdot\text{F} + \cdot\text{CF}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CF}_3\text{Cl}$ | $6.98 \cdot 10^8$ | becsült |
| $\cdot\text{Cl} + \cdot\text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_3\text{Cl}$ | $9.67 \cdot 10^8$ | becsült |
| $\cdot\text{F} + \cdot\text{F} + \text{Ar} \rightarrow \text{F}_2 + \text{Ar}$ | $2.88 \cdot 10^7$ | [132] |
| $\cdot\text{F} + \cdot\text{Cl} + \text{Ar} \rightarrow \text{FCl} + \text{Ar}$ | $9.35 \cdot 10^8$ | becsült |
| $\text{CFCl}_3 + e^* \rightarrow \cdot\text{F} + \cdot\text{CCl}_3 + e$ | $1.01 \cdot 10^{-5}$ | számolt |
| $\text{CFCl}_3 + e^* \rightarrow \cdot\text{Cl} + \cdot\text{CFCl}_2 + e$ | $2.36 \cdot 10^{-5}$ | számolt |
| $\text{CFCl}_3 + \cdot\text{CCl}_3 \rightarrow \cdot\text{CFCl}_2 + \text{CCl}_4$ | $4.29 \cdot 10^5$ | illesztett |
| $\text{CFCl}_3 + \cdot\text{CFCl}_2 \rightarrow \cdot\text{CCl}_3 + \text{CF}_2\text{Cl}_2$ | $6.58 \cdot 10^5$ | illesztett |
| $\cdot\text{CFCl}_2 + \cdot\text{F} \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl}_2$ | $7.16 \cdot 10^8$ | becsült |
| $\cdot\text{CFCl}_2 + \cdot\text{Cl} \rightarrow \text{CFCl}_3$ | $1.04 \cdot 10^9$ | becsült |
| $\cdot\text{CCl}_3 + \cdot\text{F} \rightarrow \text{CFCl}_3$ | $8.46 \cdot 10^8$ | becsült |
| $\cdot\text{CFCl}_2 + \cdot\text{CFCl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_4$ | $1.04 \cdot 10^8$ | becsült |
| $\cdot\text{CFCl}_2 + \cdot\text{CCl}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{FCl}_5$ | $2.34 \cdot 10^8$ | becsült |
| $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + e^* \rightarrow \cdot\text{F} + \cdot\text{CFCl}_2 + e$ | $1.29 \cdot 10^{-5}$ | számolt |
| $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + e^* \rightarrow \cdot\text{Cl} + \cdot\text{CF}_2\text{Cl} + e$ | $8.27 \cdot 10^{-5}$ | számolt |
| $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \cdot\text{CFCl}_2 \rightarrow \cdot\text{CF}_2\text{Cl} + \text{CFCl}_3$ | $2.18 \cdot 10^5$ | illesztett |
| $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \cdot\text{CF}_2\text{Cl} \rightarrow \cdot\text{CFCl}_2 + \text{CF}_3\text{Cl}$ | $3.63 \cdot 10^5$ | illesztett |

*A táblázatban szereplő adatok:

- az unimolekuláris reakcióknak sebességi együtthatóit s^{-1} , a bimolekulárisokét $mol^{-1}dm^3s^{-1}$, a trimolekuláris reakciókét pedig $mol^{-2}dm^6s^{-1}$ egységekben adtam meg.

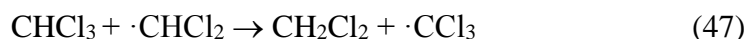
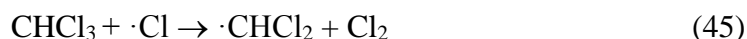
- A kötőfeszítési energiák és a széntetraklorid adatai alapján **számoltam**, a paraméterbecslő eljárással **illesztettem** és az irodalmi adatok hiányában analógiák alapján **becsültem** a különböző együtthatók értékeit.

A hidrogénatomot is tartalmazó klorometánok bomlása, mint ahogy azt a részletesen vizsgált kloroform esetében láthatjuk, sokkal összetettebb. A már bemutatott reakciómechanizmusok alapján a kloroform bomlása is a



reakciókkal indul. A két reakció sebessége között, mint azt bemutattam (7. táblázat) alig van eltérés.

A láncindító lépések becsült sebességét jelentősen (mintegy százszorosan) meghaladta a bomlás mért sebessége, amiből következtethetünk arra, hogy a bomlásnak jelentős láncciklusa van. Ez értelmezhető elsősorban az elektronütközéses reakciókban elsődlegesen képződő gyökök és a kiindulási anyag

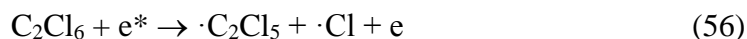
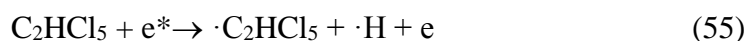
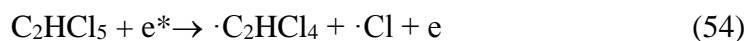
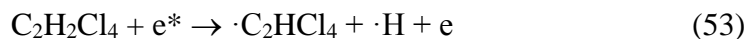
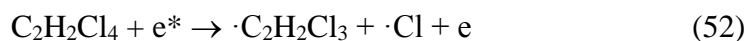


gyökátviteli (láncvívő) reakcióival. A ciklusban ugyan nem képződnek vissza a láncvívő gyökök, de a gyök-rekombinációs reakciók sorában például a





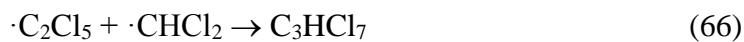
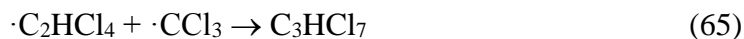
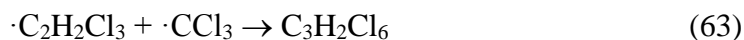
lépésekben számottevő mennyiségben mért klóretánok is képződnek, amelyek elektron-
ütközéses reakciókban



újabb láncvívő gyököket szolgáltatnak, illetve ezek



unimolekuláris szétesésével valóban láncciklus alakul ki. Ezen reakciókkal jól
értelmezhető a jelentős mennyiségben kimutatott kloroetének képződése, illetve
magyarázatot adnak a szintén jelentős mennyiségben mért, három szénatomot
tartalmazó termékek keletkezése például a



rekombinációs reakciókban. Természetesen a felvázolt reakciómechanizmus nem teljes, csupán annak szemléltetésére szolgál, hogy értelmezhető legyen vele a bomlás során képződő termékspektrum, illetve a hidrogént is tartalmazó metánok mért, lényegesen nagyobb bomlásebessége a teljesen halogénezett metánokéhoz viszonyítva.

A kloroform argonatmoszférában végbemenő bomlásának reakciókinetikai modellezése során arra a következtetésre jutottam, hogy a rendszer csak kis megbízhatósággal írható le. Ennek az az oka, hogy a matematikai modell szabadsági fokát jelentősen meghaladó számú paramétert kellett becsülni. A probléma megoldásához vezet(het) a folyamatban jelentősebb mennyiségben képződő termékek bomlásának vizsgálata külön-külön. Ez azonban olyan volumenű kísérleti munkát jelent, aminek elvégzése egy újabb projekt témája.

Halogénszubsztituált metánok oxigénmentes atmoszférában végbemenő átalakulásának vizsgálatával az alábbi, fontos megállapításokat tettem:

- *Csendes elektromos kisülésben az átalakulások elektronütközés hatására végbemenő molekulaszéteséssel indulnak.*
- *A széntetraklorid bomlása a molekulaszétesést követő gyök-rekombinációval értelmezhető.*
- *A klór-fluor-metánok esetében a domináló átalakulási irány a molekulaszétesést követő, rövid (néhány) láncciklusban végbemenő halogénatom átrendeződés.*
- *Hidrogénatomot tartalmazó vegyületek csendes elektromos kisülésben jelentős (száz ciklust elérő) láncbomlásban alakulnak át, széles termékspektrumot eredményezve.*

5.2. Reakciókinetikai mérések oxigéntartalmú gázelegyenben

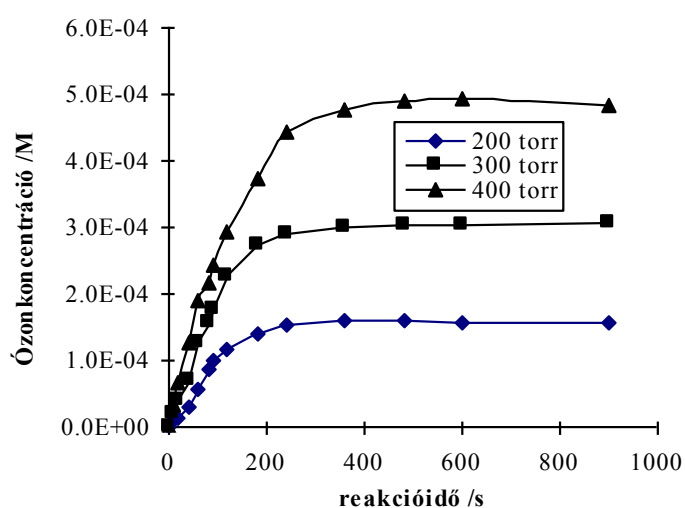
Az eddig bemutatott kísérleteimben a halogéntartalmú metánszármazékok bomlását oxigénmentes (inert) gázatmoszférában vizsgáltam, ami lehetővé tette, hogy felderítsem a „tiszta” anyagok átalakulásának kémiai mechanizmusát és megállapítsam a folyamatok reakciókinetikai jellegzetességeit. A freonok lebontásának megismeréséhez azonban fontos megismerni az oxigén hatását is a folyamatokra. Ezzel a munkával az elsődleges cél mellett adatokat nyerhetnek a CFC atmoszférában végbemenő

átalakulásainak értelmezéséhez is. Ennek érdekében az előző fejezetben bemutatott reakciókinetikai méréseket elvégeztem úgy is, hogy a kiindulási gázelegyekben argon helyett oxigént használtam hígítógázként.

5.2.1. Az oxigén vizsgálata

Tiszta (egyéb komponenseket nem tartalmazó) argonban mérhető változást okozó kémiai átalakulások nem mennek végbe, eltekintve attól, hogy esetleg nagyon rövid élettartamú gerjesztett dimerek képződnek. Jelenlegi ismeretek szerint azonban ez nem meglepő, hiszen az ún. excimer sugárforrások a (nemes)gázok éppen ezen viselkedésén alapulnak. Ennek esetében is van biztos jele, hiszen a tiszta argonnal feltöltött reaktor kellő feszültség rákapcsolása után látható sugárzást bocsát ki. A jelenség oxigénnel feltöltött reaktornál is fellép, azzal a különbséggel, hogy a spektrális összetétel (a gáztér színe) megváltozik. Oxigén gázban azonban mérhető kémiai átalakulások is lejátszódnak, a jól ismert módon ózon is képződik. (Az ózon ipari méretű előállítására döntően csendes elektromos kisülést használnak.)

Az eddig alkalmazott reaktornyomásoknál és tápfeszültség értéknél az ózon mért felhalmozódását a 14. ábra mutatja be. Az ábrából is jól látszik, hogy az ózonkoncentráció reakcióidő előrehaladtával



14. ábra. A mért ózonfelhalmozódás oxigénkoncentrációtól való függése

a kezdeti oxigénkoncentrációtól függően telítési értékre áll be. Az ózon képződésének kémiai mechanizmusát és kinetikai jellegzetességeit sokan vizsgálták. Amennyiben a gerjesztett állapotú oxigén és ózon molekulák képződését nem vesszük figyelembe, az ózonképződés egyszerűen az alábbi mechanizmussal jellemezhető [107].



Érdemes megjegyezni, hogy az egyensúlyi ózonkoncentráció mindenhol nagyobb, mint a továbbiakban bemutatandó kísérletsorozatokban a vizsgált vegyületek kiindulási koncentrációja. Ez is érdekes azért, mert a halogéntartalmú metánok oxigénatmoszférában végbemenő bomlásai során (a diklórmétán kivételével) nem tudtam ózon képződését kimutatni (Az alkalmazott módszer kimutatási határa a gázfázisban mérhető ózonkoncentrációra vonatkozóan $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

5.2.2. A széntetraklorid–oxigén gázelegy vizsgálata

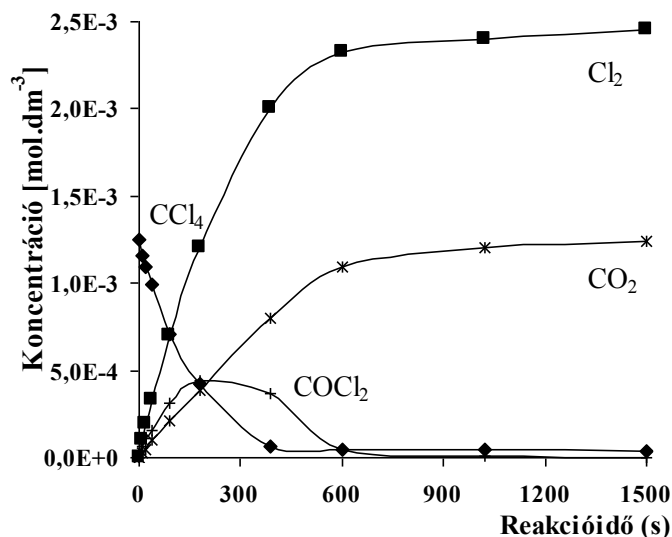
A széntetraklorid bomlása során oxigén jelenlétében átmeneti termékként foszgén, főtermékként klór és széndioxid képződött. Az 15. ábra 200 torr kezdeti reaktornyomáson végrehajtott bomlás jellegzetes termék–idő görbét mutatja be. A széntetraklorid lebomlása közel 400 másodperc alatt

végbemeleg és csak ez, illetve a foszgén átalakulása után áll be $\text{Cl}_2:\text{CO}_2$ sztöchiometriai molarány az elvileg várható 2:1 értékre.

A számított anyagmérlegek (az elbomlott anyagban lévő C és Cl atomok számához viszonyítva a termékekben fellelhető ugyanezen atomok számát)

$$C_{\text{mérleg}} = 99,34 \pm 2,65\%, \quad \text{Cl}_{\text{mérleg}} = 98,16 \pm 2,89\%,$$

alapján megállapítható, hogy a folyamat során más termék képződésére számottevő mennyiségben nem kell számítanunk.



15.ábra. Termék–idő görbék a széntetraklorid bomlása során, oxigén jelenlétében

Az anyagmérlegek a bomlás kezdeti szakaszán sem mutattak hiányt a mérések megbízhatósági tartományán belül, ami azt jelzi, hogy a főtermékekre illetően az analízis teljes volt. Oxigénre sem ebben az esetben, sem a továbbiakban nem készítettem anyagmérleget, tekintettel arra, hogy az oxigénnek csak olyan kicsiny hányada reagált el, hogy a még legnagyobb gondossággal végrehajtott oxigénanalízis bizonytalansága is meghaladta volna elreagált mennyiségét.

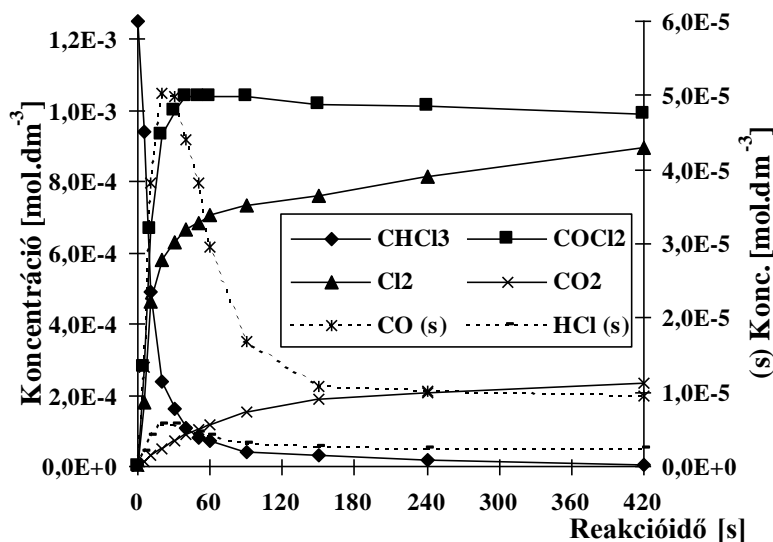
Oxigén jelenlétében a széntetraklorid kezdeti bomlássebessége mintegy harmincszorosára növekedett az argonatmoszférában mért bomlássebességéhez viszonyítva. További szembevetendő különbség, hogy oxigén jelenlétében hexaklóretán (ami argonatmoszférában a bomlás egyik főterméke) képződését nem tudtam kimutatni.

5.2.3. A kloroform–oxigén gázelegy vizsgálata

A kloroform átalakulásakor köztitermékként nagy mennyiségben foszgént, majdnem egy nagyságrenddel kisebb koncentrációban hidrogén-kloridot és szénmonoxidot, végtermékként - a fentiekhez hasonlóan - klórt és kisebb mennyiségben széndioxidot mutattam ki. Egy tipikus kinetikai mérésorozat eredményét mutatja a 16. ábra. A klórra és szénre elkészített anyagmérlegek

$$C_{\text{mérleg}} = 99,93 \pm 1,49\%, \quad Cl_{\text{mérleg}} = 99,03 \pm 1,08\%,$$

ebben az esetben is teljesnek tekinthetők a mérés teljes időtartamára. Hidrogénre vonatkozóan azonban jelentős hiány mutatkozott. Ennek valószínű magyarázata, hogy a hidrogén vízzé alakult át, amelyet azonban FT-IR módszerrel kvantitatíven nem tudtam analizálni. Megjegyzendő azonban, hogy a spektrumban a vízre jellemző jellegzetes elnyelési sávok megjelentek.

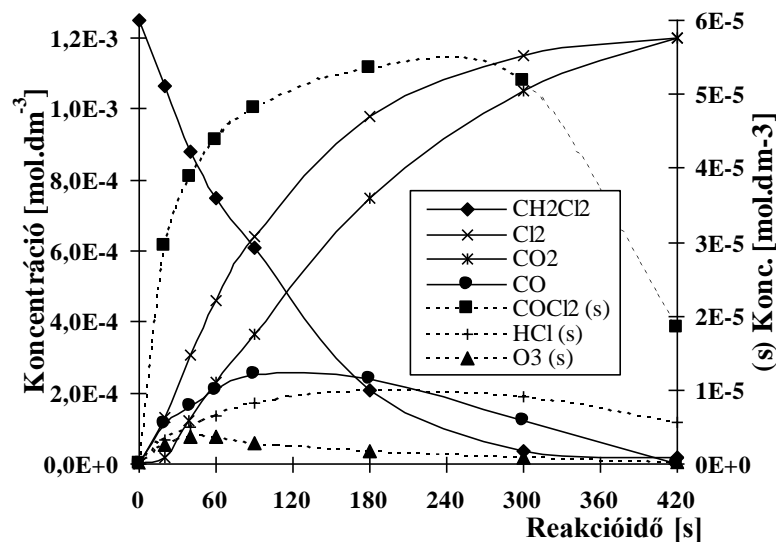


16. ábra. A kloroform átalakulása során mért termékek változása a reakcióidővel (a CO és HCl koncentrációját a jobb oldali tengely mutatja)

A kloroform oxigénatmoszférában mintegy háromszor nagyobb sebességgel bomlik, mint argon jelenlétében. További lényeges eltérés, hogy az argonatmoszférában számottevő mennyiségben mérhető gyök-rekombinációs termékek (klórtartalmú etán- és propánszármazékok) gyakorlatilag nem mutathatók ki a bomlástermékek között.

5.2.4. A diklórmétán–oxigén gázelegy vizsgálata

A diklórmétán bomlása során, hasonlóan a kloroformhoz, nagyobb koncentrációban foszgént, kisebb mennyiségben hidrogén-kloridot és szénmonoxidot azonosítottam közttermékként, míg főtermékként itt is klór és széndioxid képződött. Érdekességképpen megemlítem, hogy ebben az esetben nagyon kicsiny koncentrációban ózon is képződött. A klórra és szénre kiszámított



17. ábra. A diklórmetán átalakulása során mért termékek változása a reakcióidővel (a CO, O₃ és HCl koncentrációját a jobb oldali tengely mutatja)

$$C_{\text{mérleg}} = 98,79 \pm 3,67\%, \quad Cl_{\text{mérleg}} = 99,36 \pm 3,32\%,$$

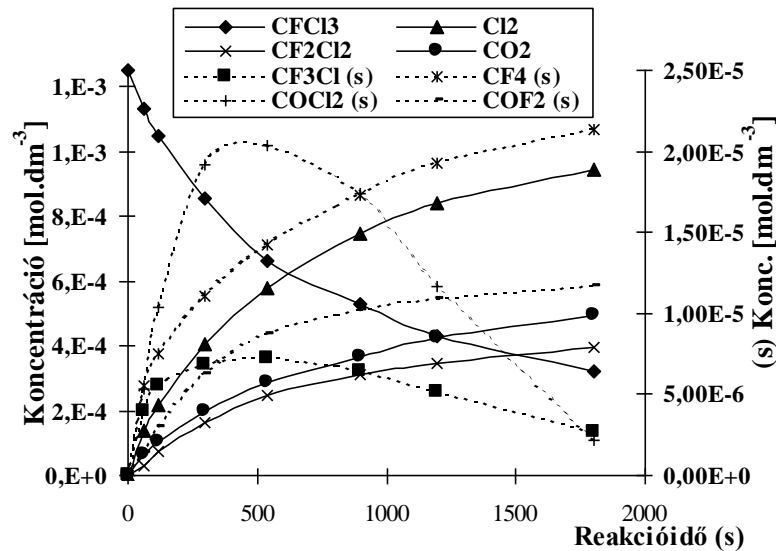
anyagmérleg ebben az esetben is jól elszámol az elbomlott anyaggal, míg a hidrogénre vonatkozó mérleg jelentősen deficitese. Ez a kloroform esetéhez hasonlóan, a víz kvantitatív analizésének hiányára vezethető vissza.

A diklórmetán bomlása is jelentősen (mintegy négyszeresére) felgyorsult oxigén jelenlétében.

5.2.5. A triklórfluormetán– oxigén gázelegy vizsgálata

A triklórfluormetán (és a további vizsgált fluortartalmú metánszármazékok) bomlása során, eltérően a csak klórt (és hidrogént) tartalmazó vegyületektől kimutatható volt az argon jelenlétében

mérhető egyik bomlástermék, a diklórdifluormetán, míg a másik, a széntetraklorid nem. Főtermékként klór és széndioxid keletkezett. Érdeemes megemlíteni, hogy köztitermékként foszgén és analóg vegyülete (COF₂), továbbá halogénatom átrendeződéssel eredményeként CF₃Cl és CF₄ keletkezett.



18. ábra. A triklórfluormetán átalakulása során mért termékek változása a reakcióidővel (a COCl_2 , COF_2 , CF_3Cl és CF_4 koncentrációját a jobb oldali tengely mutatja)

A számított anyagmérlegek

$$C_{\text{mérleg}} = 99,40 \pm 2,12\%, \quad \text{Cl}_{\text{mérleg}} = 99,05 \pm 2,15\%, \quad \text{F}_{\text{mérleg}} = 98,32 \pm 4,59\%$$

alapján megállapítható, hogy a folyamat során képződő és analizált termékek elszámolnak az elbomlott anyaggal, ami valószínűsíti, hogy számottevő mennyiségben más termék nem képződött.

Az oxigén jelenléte a triklórfluormetán bomlását mintegy háromszorosára gyorsította.

5.2.6. A diklórdifluormetán–oxigén gázelegy vizsgálata

A diklórdifluormetán bomlásának termékspektruma sok hasonlóságot mutatott a triklórfluormetán átalakulása során tapasztaltakkal (19. ábra). A termékek között volt az argonatmoszférában is megjelenő CF_3Cl illetve közttermékként CFCl_3 is képződött.

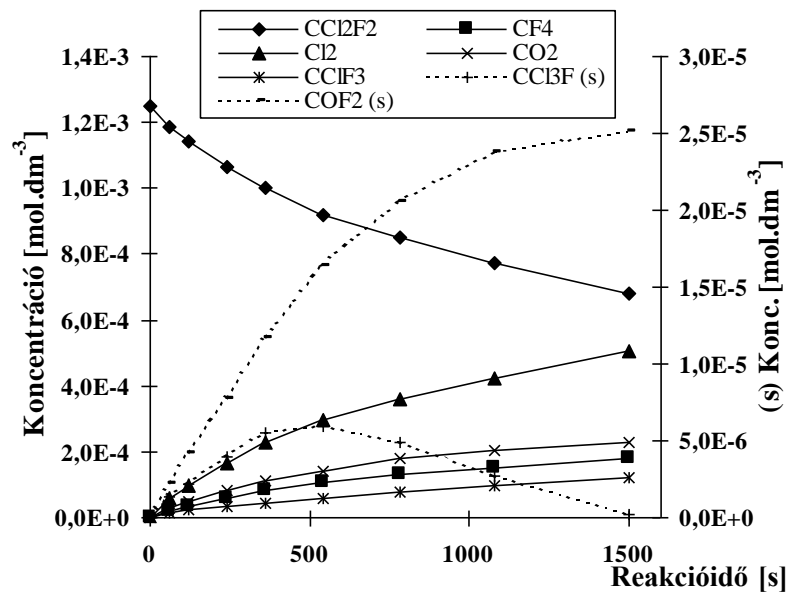
Jelentős mértékben megnövekedett a tetrafluormetán felhalmozódása, és itt is főtermék volt a széndioxid és a klór.

A számított anyagmérlegek

$$C_{\text{mérleg}} = 99,68 \pm 2,77\%, \quad Cl_{\text{mérleg}} = 99,68 \pm 3,10\%, \quad F_{\text{mérleg}} = 99,42 \pm 2,56\%$$

ebben az esetben is igazolják, hogy a termékanalízis során egyetlen jelentősebb mennyiségben képződő anyag sem maradt figyelmen kívül.

A bomlásebességet az oxigén közel másfélszeresére gyorsította fel.



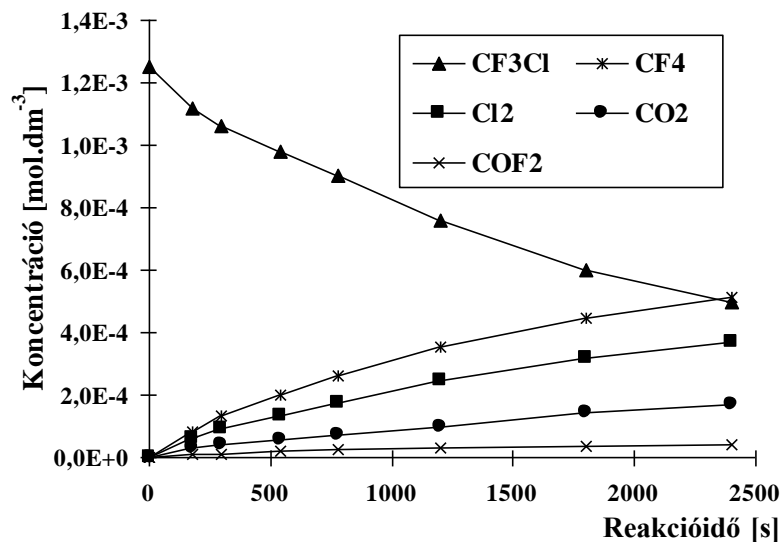
19.ábra. A diklór-di fluorometán átalakulásának termék–reakcióidő görbéi
(a COF₂ és CCl₃F koncentrációját a jobb oldali tengely mutatja)

5.2.7. A klórtrifluorometán–oxigén gázelegy vizsgálata

A klórtrifluorometán átalakulása CF₄, klór, széndioxid és karbonil-fluorid felhalmozódásával járt (20.ábra), melyeken kívül más termék számottevő mennyiségben nem jelent meg, amit a számított anyagmérleg

$$C_{\text{mérleg}} = 99,60 \pm 2,14\%, \quad Cl_{\text{mérleg}} = 99,53 \pm 2,17\%, \quad F_{\text{mérleg}} = 99,44 \pm 2,81\%$$

is valószínűsít.



20. ábra. A trifluorklórmétán átalakulásának termék–reakcióidő görbéi

Oxigén jelenlétében a fluoratomszám növekedésével képződő átalakulási termék, ebben a rendszerben a széntetrafluorid, felhalmozódása jellegzetes, míg - az eddigiekhez hasonlóan - klóratomszám növekedésével járó átalakulási termék nem képződött.

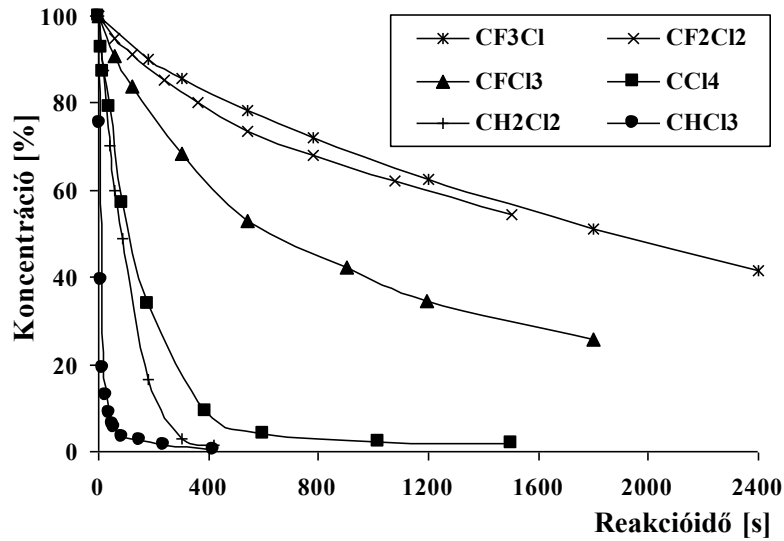
Az oxigén bomlássebesség-növelő hatása a trifluorklórmétán esetében volt a legkiseb mértékű (közelítőleg 25 %-os).

5.2.8. Az oxigénatmoszférában végbemenő átalakulások kémiai mechanizmusa és kinetikája

A különböző vizsgált modellvegyületek bomlásának reakcióidő szerinti lefutását hasonlítottam össze a 21. ábrán.

Az oxigén jelenlétében végbemenő átalakulások értelmezésénél is abból indultam ki, hogy a folyamatok indító reakciólépései az elektronütközés hatására végbemenő, eddig már tárgyalt (és például a 7. táblázatban is összegyűjtött) molekulaszétesési reakciók. Figyelembe kell venni azt is, hogy bekövetkezik az oxigénmolekula oxigénatomokra bomlása is, amelyek azután szintén részt vesznek az átalakulásokban. A továbbiakban sorra veszem a képződő halogéntartalmú gyökök sorsának alakulását oxigén hatására és a keletkező oxigénatom további reakcióit, különös tekintettel a kiindulási anyag bomlására illetve a halogéntartalmú gyökök

ózonképződésre.



21. ábra. A kiindulási anyagok koncentrációjának reakcióidő-függése oxigén jelenlétében

A folyamat indítását követően kézenfekvő átalakulás a képződő gyökökre egy oxigénmolekula addíciója:



Halogénatomok (X) esetében ez a lépés



hármastükközéssel zajlik le. A reakció sebességi együtthatója klóratomra $5.76 \cdot 10^8$, illetve fluoratomra $1,24 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6 \text{ s}^{-1}$ O_2 ütközőpartnerrel [86].

A megfordítható



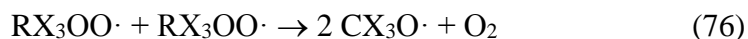
folyamat sebességi együtthatói rendre a klórra $3.72 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, míg fluorra nézve $9.6 \cdot 10^0 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Egyensúlyhoz közeli állapotot feltételezve a $[\cdot X]/[XO O\cdot]$ molarány

mindkét esetben meghaladja a 10^{15} , tehát körülményeink között ezzel az átalakulással nem kell számolnunk.

A széncentrumú gyökök esetében is viszonylag nagy sebességgel végbemegy az oxigén



addíciója. A reakció sebességi együtthatója a gyökben ($\cdot\text{RX}_3$) lévő fluoratomok számának növekedésével nő, a CCl_3 , CCl_2F , CClF_2 , CF_3 sorban rendre $5,4 \cdot 10^{-4}$, $3,3 \cdot 10^{-3}$, $7,7 \cdot 10^{-3}$ és $8,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$ értékű szobahőmérsékleten [86]. Az így képződő peroxo-gyökök legvalószínűbb átalakulása az e téren jól ismert RUSSEL-mechanizmus szerint



oxogyököt és oxigént eredményez. Az oxogyökök további reakcióinak egyik lehetősége oxigén hatására bekövetkező



szétesés, ami foszgén típusú vegyületet és a már tárgyalt peroxo-gyököt eredményezi. A végeredményt illetően erre vezet az oxogyök unimolekuláris



szétesése is. Megjegyzendő azonban, hogy ezen unimolekuláris bomlás csak akkor megy végbe, ha klóratom leszakadására van lehetőség. A $\text{CCl}_3\text{O}\cdot$ gyök szétesés sebességi együtthatója ($8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$) mintegy nyolc nagyságrenddel nagyobb, mint a $\text{CF}_3\text{O}\cdot$ gyöké. A sebességi együtthatók ismeretében, körülményeink között az unimolekuláris bomlásnak nagyobb a valószínűsége. Ez magyarázatot adhat arra vonatkozóan, hogy a CFC-k bomlásában a karbonil-halogenid (foszgén) típusú vegyületek között miért nem

képződnek klór- és fluor-atomot is tartalmazó származékok, továbbá értelmezi azt is, hogy az oxigén növekvő mértékben növeli a kiindulási anyag bomlását a benne lévő klóratomok számának növekedésével. Legnagyobb a bomlásebesség növekedés a széntetrakloridnál, míg a legkisebb a trifluorklórmétán bomlásában volt tapasztalható, amikor a hígítógázt argonról oxigénre cseréltem ki. Különösen feltűnő az oxigén bomlásebesség növelő hatása (mintegy harmincszoros) a széntetrakloridnál, ami azzal magyarázható, hogy argon-atmoszférában az átalakulásnak nincs láncciklusa, oxigén jelenlétében azonban a klóratom általi klórelvonás révén keletkező triklórmetilgyökre való oxigénaddíciót követő, fent ismertetett átalakulások révén visszatermelődik a láncot vivő klóratom.

Az irodalom alapos áttekintésével sem találtam példát az alapállapotú oxigénatom (O^3P) és a teljesen halogén-szubsztituált metánok molekuláris reakcióira. Egy sebességi együttható gyűjteményben ugyan [133] egy konferencia kiadványra hivatkozva a

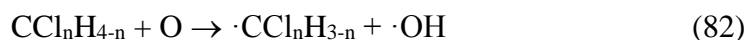


reakcióra ad meg sebességi együttható értéket. Ez a reakció azonban, minden bizonnyal nem elemi lépés és feltételezhető, hogy a

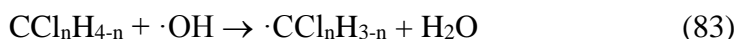


a fentiekben is bemutatott reakciósorok eredménye [134]. A hivatkozott irodalom szerint a metán hidrogénatomjainak klórra cserélése növeli, fluorra cserélése csökkenti az oxigénatom általi atomelvonási reakció sebességét. Mérési eredményeim is valószínűsítik azt, hogy az oxigénatomnak nincs számottevő hatása a folyamatok indítására klórfluormetánok esetében. Az oxigén jelentős bomlásebesség-növelő hatása a széntetraklorid átalakulásában a csendes elektromos kisülésben képződő oxigénatom fenti reakciójával jól értelmezhető.

Egészen más a helyzet akkor, ha a modellvegyület hidrogénatomot is tartalmaz. Ebben az esetben a molekuláról való oxigénatom és egyéb képződő gyök általi H-elvonás nagy sebességgel végbemegy. Az oxigénatom általi



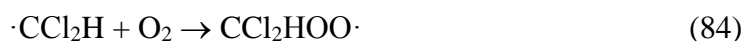
reakció sebességi együtthatója diklórmétán esetében $6 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$, míg kloroformmal való reakcióra $3 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$. A képződő hidroxilgyök a



reakcióban újabb molekula elbontásával jelentősen megnöveli a bomlásebességet, mérési eredményeimmel összhangban. Az így képződő szénatom centrumú gyökökre oxigénmolekula addíciónalódik, miáltal peroxo típusú gyökök keletkeznek. Jól szemlélteti a klórmetil-gyökök ezen reakciójának szinte kizárólagos lejátszódását, hogy az argonatmoszférában a halometil-gyök révén képződő, viszonylag nagy mennyiségű etán- és propánszármazékok oxigén jelenlétében nem voltak kimutathatók. Igazolja továbbá ezt az is, hogy kloroform bomlásának első szakaszában a peroxo-gyök révén képződő foszgén a legnagyobb mennyiségben keletkező termék.

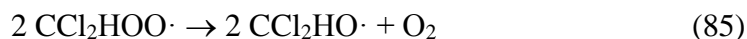
A diklórmétán és a kloroform bomlásában oxigénatmoszférában a klóratom általi hidrogén-elvonás reakcióterméke, a hidrogén-klorid kisebb mennyiségben képződik, mint argon jelenlétében. Eddigi okfejtéssel összhangban ez is érthető, hiszen mind a halogénatomok, mind a hidrogénatomok koncentrációja oxigénnel való (és a továbbiakban tárgyalandó egyéb) reakcióik következtében lecsökken.

A diklórmétán bomlásában nagy mennyiségben és a kloroform bomlásában kisebb valószínűséggel keletkező diklorometil-gyök legvalószínűbb továbbalakulása az



oxigénaddíció. A keletkező peroxogyök a további átalakulása során nem foszgénben realizálódik, hanem szénmonoxidban. Erre abból lehet következtetni, hogy a diklórmétán bomlás kezdeti szakaszán (ahol a tárgyaltak szerint a diklorometil-gyök nagy mennyiségben keletkezik) a szénmonoxid a főtermék, míg a kloroform átalakulása során a foszgént eredményező triklórmetil-gyök képződése dominál, és a kisebb mennyiségben képződő diklórmétal-gyök révén szénmonoxid csak kicsiny

koncentrációban keletkezik. Ezen elképzelést valószínűsíti továbbá, hogy a dominánsan triklórmetil-gyökön keresztül végbemenő széntetraklorid-bomlásban szénmonoxidot nem tudtam kimutatni. A szénmonoxid keletkezése - az alaposan tanulmányozott fotokémiai szmog képződésben szerepet játszó folyamatok analógiájára -, a már tárgyalt RUSSEL mechanizmus szerinti



átalakulásban képződő oxogyök lehetséges



átalakulásával értelmezhető.

A sztratoszféra ózonkoncentrációjának globális csökkenését magyarázó kiterjedt, alapos (kémiai Nobel díjjal is értékelt) kutatások eredményei érthetővé teszik, hogy a halometánok oxigén-atmoszférában végbemenő átalakulásaiban ózonképződést nem tudtam kimutatni. A sztratoszférába felkerülő CFC-k fotokémiai szétesésében képződő klóratom katalitikus ózonbontó



ciklusa teljesen kielégítő magyarázatot ad arra, hogy a halogéntartalmú metánok miért állították le az ózon képződését a csendes elektromos kisülésben való átalakulásukban is.

Az oxigénatmoszférában végrehajtott bomlások reakciókinetikai modellezése (hasonlóan a kloroform argonatmoszférában lejátszódó bomlásának modellezéséhez) nagyon kis megbízhatósággal volt elvégezhető, tekintettel a nagyszámú, becsléssel megállapítandó paraméterre. A megbízható modellezéshez ebben az esetben is szükség lenne a folyamatokban keletkező közti- és végtermékek kinetikai átalakulásának ismeretére rendszerünkben.

Összefoglalva a fejezetben tárgyalt eredményeket, a halogénszubsztituált metánok oxigén-atmoszférában végbemenő átalakulásának vizsgálatával az alábbi, fontos megállapításokat tettem:

- *Csendes elektromos kisülésben képződő oxigénatomok keletkezése révén a hidrogéntartalmú metánszármazékok bomlásebessége felgyorsul, ami az oxigénatom általi hidrogénelvonást követő molekuláris oxigén addíciójával és a képződő peroxogyökök további átalakulásaival értelmezhető.*
- *A klórfluormetánok átalakulásában az elektronütközési reakciók hatására keletkező oxigénmolekula addíciója és az azt követő reakciók a felelősek az átalakulások mérsékeltebb felgyorsulásáért.*
- *Halogéntartalmú metánszármazékok jelenléte teljes mértékben meggátolja az ózon képződését*

Vizsgálataim eredményei adalékot szolgáltatnak a halogéntartalmú szénhidrogén-származékok atmoszférikus viselkedésének értelmezéséhez is. A freonok sok más tulajdonságaik (pl. víz-oldhatóság, adszorpcióképesség) miatt az atmoszféra alsó rétegeiben egyébként gyakran képződő gyökökkel (elég csak a fotokémiai szmogképződésre gondolni) nem reagálnak. Az esetlegesen (és a troposzférában kis valószínűséggel bekövetkező) molekulaszakadás után ugyan peroxogyök képződés révén elbomolhatnak, de a már szétszakadt molekula is elég nagy valószínűséggel visszaalakul, vagy esetleges halogénatom átrendeződés után egy másik fajta, de ugyancsak nagyon stabilis freont eredményez. Mindezek eredőjeként atmoszférikus élettartamuk hosszú (megbízható becslések szerint akár a száz évet is elérheti. A hidrogént is tartalmazó halogénszubsztituált szénhidrogének (HCFC-k) azonban - hasonlóan a csendes elektromos kisülésben való átalakulásukhoz - az atmoszféra alsó rétegeiben képződő gyökök révén olyan anyagokká alakulnak, amelyek azután fizikai (esetleg kémiai) folyamatok révén elhagyják az atmoszférát, de csak elenyésző hányaduk jut fel a magasabb légrétegekbe.

A sztratoszférába feljutó freonok, mint az ismert- fotokémiai átalakulásban halogén (főleg klór) atomot termelnek, és sokszor több ezres láncciklusban bontják az ózont, illetve az oxigénatom befogásával akadályozzák keletkezését. Ezek az ózombontó

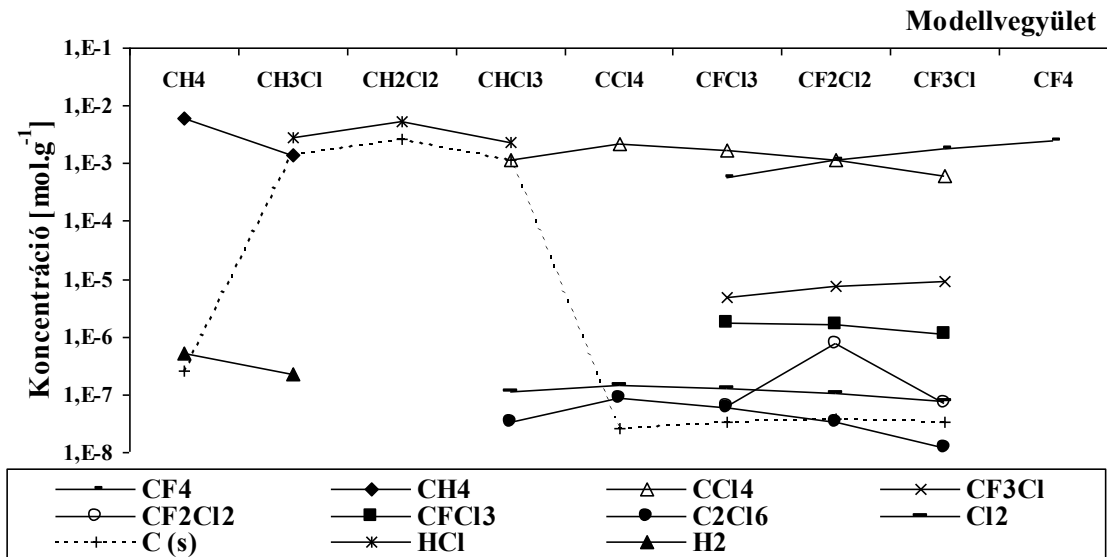
katalizátorok azután valamilyen rekombinációs reakcióban stabilizálódnak. Eredményeim is rámutatnak arra, hogy ennek a stabilizációnak részben olyan reakciócsatornái vannak, amelyek a freon újraképződéséhez vezetnek.

6. TERMOKÉMIAI MEGFONTOLÁSOK

A hideg plazmát nem egyensúlyi plazmának is nevezik, mert a rendszer nincsen termodinamikailag egyensúlyi állapotban. Az elektromos tér által gyorsított elektronok kinetikus energiája és az ennek megfelelő hőmérséklet jóval magasabb (több ezer K [107]), mint a rendszer töltéssel nem rendelkező részecskéinek termikus energiája (300 K). Az átalakuláshoz szükséges energia tehát az elektrontól származik, amelyet az az ütközés során a semleges molekulának átad. A kapott energia nagyságától függően a molekula gerjesztése, ionizációja vagy disszociációja következik be. A keletkezett anyagfélések további kémiai reakcióban vehetnek részt termékmolekulákat eredményezve vagy a felvett energiájukat más úton veszíthetik el.

Vessük össze a bemutatott, hideg plazmában végrehajtott átalakításaim eredményeit egy, kiindulási anyagfélésekben és koncentrációikban teljesen megegyező olyan rendszerrel (egyensúlyi plazmával), ahol a kiindulási vegyületeket atomjaira bontottuk, majd 298 K-re lehűtöttük miközben a rendszer a folyamat során minden pillanatban helyi egyensúlyi állapotban volt. A számítás során a rendszerben lévő atomok tetszőleges - létező anyagokat eredményező - kombinációjával megkerestem az energiaminimumot.

A 22. ábrán és a 8. táblázatban összefoglalva látható a feltüntetett modellvegyületeket és argon hígítógázt tartalmazó gázelegyre számított, 298 K-re vonatkozó termékeloszlás. A számítás során azt feltételeztem, hogy az atomizáció után egyensúly áll be 298 K-en. A koncentrációt a számítógép által meghatározott $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ mértékegységben adtam meg, mert gázállapotú és kondenzált termék egyaránt szerepel a termékeloszlásban (C(s) a kondenzált szénfázist jelöli). A számítások alapján képződő főtermékeket a 8. és 9. táblázatokban dőlt számokkal jelöltem.

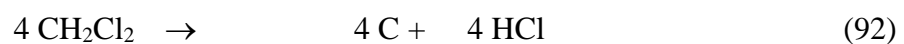
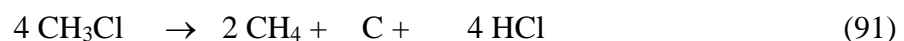


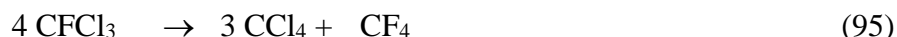
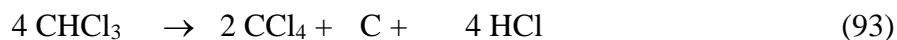
22. ábra. A modellvegyület–argon gázelegyek termékeloszlása egyensúlyban 298 K-en

8. táblázat. A modellvegyület–argon gázelegyek termékeloszlása egyensúlyban 298 K-en

| Termékek | Modellvegyületek [mol·g ⁻¹] | | | | | | | | |
|---------------------------------|---|--------------------|---------------------------------|-------------------|------------------|-------------------|---------------------------------|--------------------|-----------------|
| | CH ₄ | CH ₃ Cl | CH ₂ Cl ₂ | CHCl ₃ | CCl ₄ | CFCl ₃ | CF ₂ Cl ₂ | CF ₃ Cl | CF ₄ |
| Kezd. konc. | 6,25E-3 | 2,44E-3 | 2,35E-3 | 2,26E-3 | 2,17E-3 | 2,26E-3 | 2,35E-3 | 2,44E-3 | 2,56E-3 |
| CF ₄ | | | | | | 5,61E-4 | 1,17E-3 | 1,83E-3 | 2,56E-3 |
| CH ₄ | 6,25E-3 | 1,22E-3 | | | | | | | |
| CCl ₄ | | | | 1,13E-3 | 2,17E-3 | 1,69E-3 | 1,17E-3 | 6,08E-4 | |
| CF ₃ Cl | | | | | | 4,88E-6 | 7,71E-6 | 9,15E-6 | |
| CF ₂ Cl ₂ | | | | | | 6,53E-8 | 7,83E-7 | 7,05E-8 | |
| CFCl ₃ | | | | | | 1,75E-6 | 1,59E-6 | 1,09E-6 | |
| C ₂ Cl ₆ | | | | 3,30E-8 | 8,79E-8 | 5,95E-8 | 3,36E-8 | 1,23E-8 | |
| Cl ₂ | | | | 1,11E-7 | 1,42E-7 | 1,27E-7 | 1,08E-7 | 7,92E-8 | |
| C (s) | 2,52E-7 | 1,22E-3 | 2,35E-3 | 1,13E-3 | 2,68E-8 | 3,39E-8 | 3,71E-8 | 3,36E-8 | |
| HCl | | 2,44E-3 | 4,70E-3 | 2,26E-3 | | | | | |
| H ₂ | 5,04E-7 | 2,27E-7 | | | | | | | |

A fenti eredmények alapján az argonnal hígított gázelegyekben az átalakulások során felhalmozódó főtermékek segítségével a következő bruttó reakciók írhatók fel:

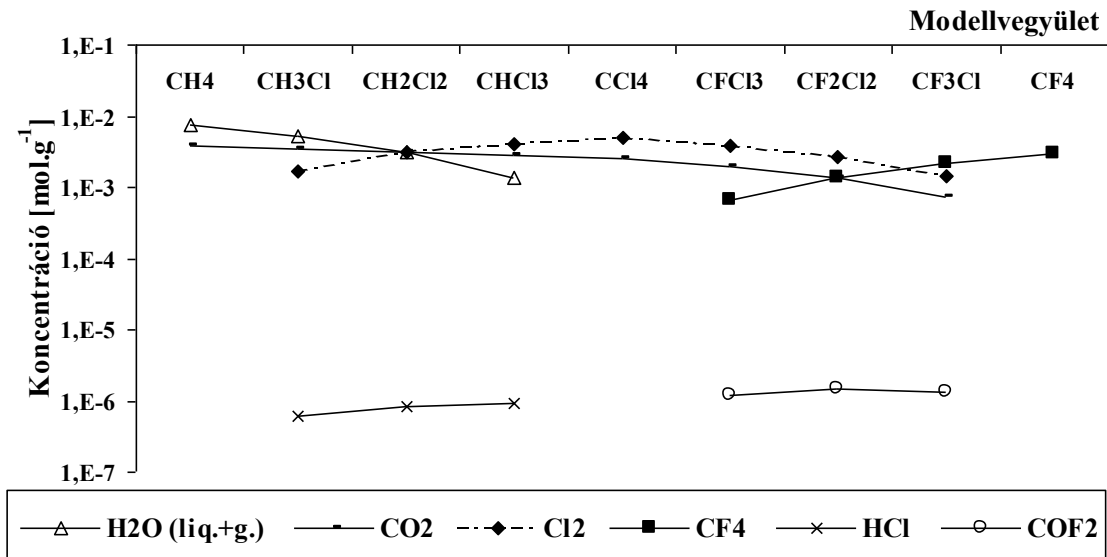




- A metán, a széntetraklorid és a széntetrafluorid termikusan stabilis vegyületek, a bomlás után 99-100%-os valószínűséggel visszaképződnek.
- A hidrogént és klórt egyaránt tartalmazó modellvegyületek esetében a legkedvezőbb termokémiai állapotot az jelenti, hogyha elemi szén, hidrogén-klorid, illetve metán vagy széntetraklorid halmozódik fel nagyobb mennyiségben.
- A klórt és fluort egyaránt tartalmazó rendszerek fő termékei a CCl_4 és a CF_4 , amelyek mellett kis mennyiségben az összes klórfluormetán megjelenik.
- A klórfluormetán modellvegyületek esetén nem képződik nagy mennyiségű szénfázis.
- Elemi állapotú hidrogén és klór csak kis mennyiségben, fluor egyáltalán nem található meg a termékek között.

A számított és az általam kísérletileg mért termékspektrum jó egyezést mutat, míg az eloszlásban jelentős különbségek találhatók. A különbségeket indokolja, hogy a hideg plazmában alkalmazott kísérleti körülmények között az atomokra való szétesés valószínűsége igen kicsi. A termékek minőségének hasonlósága azonban arra utal, hogy a lejátszódó folyamatok a termokémiaileg legstabilabb állapot kialakulásának irányába vezetnek.

Az oxigén jelenlétében kiszámított, energetikailag legkedvezőbb termékeloszlást a 23. ábra és a 9. táblázat tartalmazza. A számítás alapján képződött gőz és folyadék állapotú víz is, a rendszerek eltérő körülményei azonban indokoltá tették, hogy ezeket összevontan értékeljem.

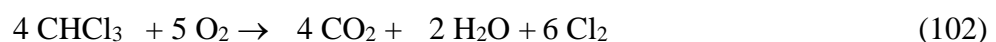
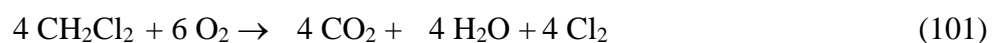
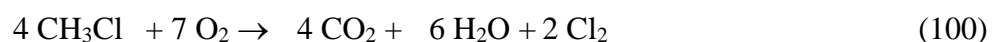
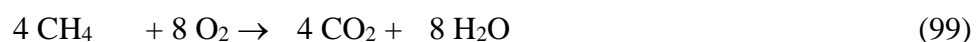


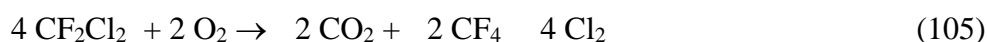
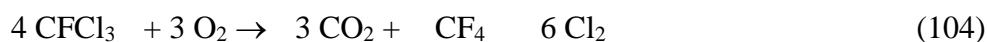
23. ábra. A modellvegyület–oxigén gázelegyek termékeloszlása egyensúlyban 298 K-en

 9. táblázat. A modellvegyület–argon gázelegyek termékeloszlása egyensúlyban
298 K-en

| Termékek | Modellvegyületek [mol·g ⁻¹] | | | | | | | | |
|-------------------------|---|--------------------|---------------------------------|-------------------|------------------|-------------------|---------------------------------|--------------------|-----------------|
| | CH ₄ | CH ₃ Cl | CH ₂ Cl ₂ | CHCl ₃ | CCl ₄ | CFCl ₃ | CF ₂ Cl ₂ | CF ₃ Cl | CF ₄ |
| Cl ₂ | | 1,71E-3 | 3,13E-3 | 4,13E-3 | 5,01E-3 | 3,93E-3 | 2,74E-3 | 1,44E-3 | |
| CO ₂ | 3,85E-3 | 3,42E-3 | 3,13E-3 | 2,75E-3 | 2,51E-3 | 1,97E-3 | 1,37E-3 | 7,17E-4 | |
| CF ₄ | | | | | | 6,55E-4 | 1,37E-3 | 2,15E-3 | 3,03E-3 |
| Σ H ₂ O | 7,71E-3 | 5,12E-3 | 3,13E-3 | 1,38E-3 | | | | | |
| HCl | | 6,01E-7 | 8,19E-7 | 9,47E-7 | | | | | |
| COF ₂ | | | | | | 1,19E-6 | 1,44E-6 | 1,31E-6 | |
| O ₂ | 2,17E-2 | 1,99E-2 | 1,82E-2 | 1,75E-2 | 1,67E-2 | 1,80E-2 | 1,95E-2 | 2,12E-2 | 2,29E-2 |
| H ₂ O (liq.) | 7,01E-3 | 4,29E-3 | 2,31E-3 | 5,61E-4 | | | | | |
| H ₂ O (g.) | 6,98E-4 | 8,35E-4 | 8,18E-4 | 8,16E-4 | | | | | |

A fenti eredmények alapján az oxigénnel hígított gázelegyekben az átalakulások során felhalmozódó főtermékek segítségével a következő bruttó reakciók írhatók fel:





- A hidrogént is tartalmazó modellvegyületekből széndioxid, víz és klór képződik főtermékként és kis mennyiségben a hidrogén-klorid is megjelenik.
- A fluort tartalmazó gázelegyekben két reakcióút lehetséges, az oxidáció és a CF_4 képződése rekombinációs reakciók során.
- A karbonil vegyületek közül egyedül a COF_2 halmozódhat fel végtermékként, a többi ilyen típusú vegyület termokémiaiilag nem stabilis.

Összegezve megállapítható, hogy a hipotetikus termokémiai számítási és az elvégzett mérési eredmények között hasonló tendenciák mutathatók ki. Megállapítható továbbá, hogy a csendes elektromos kisülésben végbemenő átalakulások során is olyan termékek képződnek, amelyek az energiaállapot csökkentésének irányába mutatnak.

7. ÖSSZEFOGLALÁS

Kísérleti munkám során csendes elektromos kisülésben diklórmétán, kloroform, széntetraklorid, trifluorklór-, diklórdifluor-, és triklórfluormétán gázfázisú bomlását tanulmányoztam. Minden modellvegyülettel külön-külön reakciókinetikai mérésorozatokat végeztem úgy, hogy az anyagokat vagy argonnal, vagy oxigénnel hígítottam.

Az anyagok és bomlástermékeik analízisére infravörös-, látható- és ultraibolya-spektrofotometrás, illetve gázkromatográfiás, és ezek kombinációján alapuló analitikai módszereket adaptáltam, vagy dolgoztam ki.

Munkám során megállapítottam, hogy a halogéntartalmú metánszármazékok csendes elektromos kisülésben átalakíthatók. Oxigénmentes gázelegyenben a kloroform bomlik a legnagyobb sebességgel, majd a bomlásebesség diklórmétán, széntetraklorid, triklórfluormétán, trifluorklórmetán és diklórdifluormétán sorrendben csökken azonos kísérleti körülmények között. A fluort nem tartalmazó metánszármazékok molekulaszétszakadással, majd a képződő gyökök nagyobb szénatomszámú

termék(ek)et eredményező kombinációjával alakul át. Különösen szembeűnő ez a kloroformnál, ahol az igen gazdag termékspektrumban két- és három szénatomot tartalmazó telített és telítetlen vegyületek képződnek. A klórfluormetánok esetében a jellegzetes átalakulási irány a molekula-szétesést követő, néhány rövid láncciklusban végbemenő halogénatom átrendeződés.

Oxigén hatására a halogéntartalmú szénhidrogének bomlási sebessége megnövekszik, és a bomlások termékspektruma is lényegesen megváltozik. A legjellegzetesebb bomlási főtermékek a széndioxid, a klór és/vagy hidrogén-klorid és köztiterméként foszgén, illetve foszgén típusú (karbonil-dihalogenid) vegyületek halmozódnak fel. A hidrogént is tartalmazó metánszármazékok átalakításánál mért jelentős sebességnövekedés döntően az oxigénből képződő atomok hidrogén-absztrakciós, majd az így képződő hidroxilgyök további hidrogénelvonási reakcióival értelmezhető. A teljesen halogénezett metánok és az oxigénatom közötti, számottevő sebességgel végbemenő reakciókra nem találtam eredményeim alapján kémiai és reakciókinetikai bizonyítékot. A klórfluormetánok átalakulásában az elektronűtközési reakciói hatására keletkező gyökökre való oxigénmolekula addíciója és az azt követő reakciók a felelősek az átalakulások mérsékeltebb felgyorsulásáért. A halogéntartalmú metánok –az alkalmazott körűlmények között- teljesen meggátolják oxigéngázban az ózon képződését.

A vizsgált modellvegyületek átalakulásának értelmezésére elemi kémiai reakciókból felépített, a mérési eredményeket jól magyarázó, az e téren fellelhető csekély számú publikáció, de a gázfázisú átalakulások bőséges tárházával rendelkező irodalmi eredményekkel összhangban lévő, konzisztens kémiai mechanizmust adtam meg. A felállított kémia mechanizmusok alapján elvégeztem az átalakulások reakciókinetikai modellezését. A modellezéshez az elektronűtközéses reakciók sebességi egyűtthatóit termokémiai adatokból, a kutatócsoport által kidolgozott módszerrel becsültem meg. A gyök- molekula és gyök-gyök reakciók sebességi paramétereinek az irodalomban fellelhetőek esetében a monográfiák által javasolt értékeket használtam. Számos reakcióra vonatkozóan azonban nem találtam adatot, így ezekre paraméterbecslést végeztem a mért és modellezéssel szimulált kinetikai adatok legjobb illeszkedését megkeresve. A módszer megbízható eredményekre vezetett teljesen halogénezett metánszármazékok oxigénatmoszférában végbemenő bomlásának

leírására.

Termokémiai számításokat végeztem a vizsgált rendszereimben jelenlévő, atomi állapotra szétbontott, majd az ezekből újraképződő, kémiai realitással bíró, minimális energiaállapotú molekuláris összetétel megkeresésével. Mérési eredményeim - az átalakulások tendenciáit illetően - jó minőségi összhangban vannak ezen számítások eredményeivel.

Munkámmal - összhangban a kitűzött céllal - megállapítottam, hogy a csendes elektromos kisülés alkalmas halogéntartalmú szénhidrogének (és feltehetően más, a környezetre és egészségre ártalmas illékony szerves vegyület) lebontására. Az átalakulásban ugyan más, a környezetre és egészségre ártalmas anyag (pl. foszgén, hidrogén-klorid) is képződhet. Ezek ártalmatlanítása azonban viszonylag egyszerű és költségkímélő módon (például egy lúgos mosón átvezetve a véggázokat) elvégezhető. Gazdaságossági számítások a rendelkezésre álló (döntően alap kutatásnak számító) eredményekből nehezen végezhető, de becsülhető az, hogy a módszer olyan (belső) légterek tisztítására, ahol a szennyezők kicsiny koncentrációban fordulnak elő, technológiailag is megvalósítható.

8. IRODALOMJEGYZÉK

1. Papp Sándor, Kümmel Rolf (1992): Környezeti kémia. Tankönyvkiadó, Budapest.
2. Midgley P. M., McCulloch A. (1999): The Handbook of Environmental Chemistry. Springer Verlag, . p. 131.
3. Mészáros Ernő: ózon a bioszféra védelmében. *Természet világa*, **2**, 58. (1996)
4. Midgley P. M., McCulloch A. (1999): The Handbook of Environmental Chemistry. Springer Verlag, . p. 133.
5. Koppány György (1993): Lakható marad-e a Föld? A légkör és az élővilág. Akadémiai Kiadó, Budapest.
6. Anonim: . *3-dik SZEM*, **49**, 21. (1995)
7. Midgley P. M., McCulloch A. (1999): The Handbook of Environmental Chemistry. Springer Verlag, .
8. Wiersma A., van de Sandt E. J. A. X., Makkee M., van Bekkum H., Moulijn J. A.: Catalytic conversion of CFCs into useful products An overview of CFC destruction and conversion technologies. *Current Topics in Catalysis*, **1**, 73-90. (1997)
9. Ueno H., Iwasaki Y., Tatsuichi S., Soufuku M.: Destruction of Chlorofluorocarbons in a Cement Klin. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **47**, 1220-1223. (1997)
10. Dufaux D. P., Zachariah M. R.: Aerosol Mineralisation of Chlorofluorocarbons by Sodium Vapor Reduction. *Env. Sci. Technol.* , **31**, 2223-2228. (1997)
11. Wang H. P., Liao S. H., Lin K. S., Huang Y. J., Wang H. C.: Pyrolysis of PU/CFCs wastes. *J. Hazard. Mater.*, **58**, 221-226. (1998)
12. Lee C. W., Ryan J. V., Hall R. E., Kryder G. D., Springsteen B. R.: Effects of Copper Contamination on Dioxin Emissions from CFC Interaction. *Combust. Sci. and Tech.*, **116-117**, 455-478. (1996)
13. Tajima M., Niwa M., Fujii Y., Koinuma Y., Aizawa R., Kushiya S., Kobayashi S., Mizuno K., Ohuchi H.: Decomposition of chlorofluorocarbons on TiO₂-ZrO₂. *Applied Catalysis B - Environmental*, **12**, 263-276. (1997)

14. Tajima M., Niwa M., Fujii Y., Koinuma Y., Aizawa R., Kushiyama S., Kobayashi S., Mizuno K., Ohuchi H.: Decomposition of chlorofluorocarbons on W/TiO₂-ZrO₂. *Applied Catalysis B - Environmental*, **14**, 93-103. (1997)
15. Tajima M., Niwa M., Fujii Y., Koinuma Y., Aizawa R., Kushiyama S., Kobayashi S., Mizuno K., Ohuchi H.: Decomposition of chlorofluorocarbons in the presence of water over zeolite catalyst. *Applied Catalysis B - Environmental*, **9**, 167-177. (1996)
16. Ramachandran B., Greene H. L., Chatterjee S.: Decomposition characteristics and reaction mechanism of methylene chloride and carbon tetrachloride using metal-loaded zeolite catalysts. *Applied Catalysis B - Environmental*, **8**, 157-182. (1996)
17. Karmakar S., Greene H. L.: Oxidative Destruction of Chlorofluorocarbons (CFC11 and CFC12) by Zeolite Catalysts. *Journal of Catalysis*, **138**, 364-376. (1992)
18. Karmakar S., Greene H. L.: An investigation of CFC12 (CCl₂F₂) decomposition on TiO₂ catalyst. *Journal of Catalysis*, **151**, 394-406. (1995)
19. Takita Y., Ishihara T.: Catalytic Decomposition of CFCs. *Catal. Surv. Jpn.*, **2**, 165-173. (1998)
20. Takita Y., Ninomiya M., Matsuzaki R., Wakamatsu H., Nishiguchi H., Ishihara T.: Decomposition of chlorofluorocarbons over metal phosphate catalysts Part I. Decomposition of CCl₂F₂ over metal phosphate catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 2367-2372. (1999)
21. Nagata H., Takakura T., Kishida M., Mizuno K., Tamori Y., Wakabayashi K.: Oxidative Decomposition of Chlorofluorocarbon (CFC-115) in the Presence of Butane over gamma-Alumina Catalysts. *Chemistry Letters*, 1545-1546. (1993)
22. Kónya Z., Hannus I., Kiricsi I., Lentz P., Nagy J. B.: In situ MAS 13C-NMR studies on surface intermediates formed upon interaction of CCl₂F₂ (CFC-12) with NaY-FAU and HZSM-5-MFI zeolites. *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects*, **158**, 35-42. (1999)
23. Hannus I., Kónya Z., Lentz P., Nagy J. B., Kiricsi I.: Multinuclear MAS NMR investigation of zeolites reacted with chlorofluorocarbons. *Journal of Molecular Structure*, **482-483**, 359-364. (1999)

24. Hannus I.: Adsorption and transformation of halogenated hydrocarbons over zeolites. *Applied Catalysis A - General*, **189**, 263-276. (1999)
25. Hannus I., Kónya Z., Kollar T., Kiyozumi Y., Mizukami F., Lentz P., Nagy J. B., Kiricsi I.: Spectroscopic investigations of the decomposition of CCl₂F₂ on three different types of zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **125**, 245-252. (1999)
26. Hannus I., Kónya Z., Lentz P., Nagy J. B., Kiricsi I.: Comparative in situ IR and NMR studies on the reactions of chlorofluorocarbons with alumina, silica and zeolites. *Journal of Physical Chemistry*, (1999)
27. Kónya Z., Hannus I., Kiricsi I.: Infrared spectroscopic study of adsorption and reactions of methyl chloride on acidic, neutral and basic zeolites. *Applied Catalysis B - Environmental*, **8**, 391-404. (1996)
28. Öcal M., Maciejewski M., Baiker A.: Conversion of CCl₂F₂ (CFC-12) in the presence and absence of H₂ on sol-gel derived Pd/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B - Environmental*, **21**, 279-289. (1999)
29. Makkee M., van de Sandt E. J. A. X., Wiersma A., Moulijn J. A.: Development of a satisfactory palladium on activated carbon catalyst for the selective hydrogenolysis of CCl₂F₂ (CFC-12) into CH₂F₂ (HFC-32). *Journal of Molecular Catalysis A - Chemical*, **134**, 191-200. (1998)
30. van de Sandt E. J. A. X., Wiersma A., Makkee M., van Bekkum H., Moulijn J. A.: Catalyst development for the selective hydrogenolysis of CCl₂F₂ (CFC-12) into CH₂F₂ (HFC-32). *Catalysis Today*, **35**, 163-170. (1997)
31. van de Sandt E. J. A. X., Wiersma A., Makkee M., van Bekkum H., Moulijn J. A.: Mechanistic study of the selective hydrogenolysis of CCl₂F₂ (CFC-12) into CH₂F₂ (HFC-32) over palladium on activated carbon. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays - BAS - Journal of the Royal Netherlands Chemical Society*, **115**, 505. (1996)
32. Wiersma A., van de Sandt E. J. A. X., Makkee M., Luteijn C. P., van Bekkum H., Moulijn J. A.: Process for the selective hydrogenolysis of CCl₂F₂ (CFC-12) into CH₂F₂ (HFC-32). *Catalysis Today*, **27**, 257-264. (1996)
33. van de Sandt E. J. A. X., Wiersma A., Makkee M., van Bekkum H., Moulijn J. A.: Palladium black as model catalyst in the hydrogenolysis of CCl₂F₂ (CFC-12) into CH₂F₂ (HFC-32). *Applied Catalysis A - General*, **155**, 59-73. (1997)

34. van de Sandt E. J. A. X., Wiersma A., Makkee M., van Bekkum H., Moulijn J. A.: Selection of activated carbon for the selective hydrogenolysis of CCl₂F₂ (CFC-12) into CH₂F₂ (HFC-32) over palladium-supported catalysts. *Applied Catalysis A - General*, **173**, 161-173. (1998)
35. Wiersma A., van de Sandt E. J. A. X., den Hollander M. A., van Bekkum H., Makkee M., Moulijn J. A.: Comparison of the performance of Activated Carbon-Supported Noble Metal Catalysts in the Hydrogenolysis of CCl₂F₂. *Journal of Catalysis*, **177**, 29-39. (1998)
36. Coq B., Cognion J. M., Figueras F., Tournigant D.: Conversion Under Hydrogen of Dichlorodifluoromethane over Supported Palladium Catalysts. *Journal of Catalysis*, **141**, 21-33. (1993)
37. Coq B., Hub S., Figueras F., Tournigant D.: Conversion Under Hydrogen of Dichlorodifluoromethane over Bimetallic Palladium Catalysts. *Applied Catalysis A - General*, **101**, 41-50. (1993)
38. Bond G. C., Francisco Rosa C.: Destruction of chlorinated methanes by catalytic hydrolysis. *Catalysis Letters*, **39**, 261-263. (1996)
39. Fu X. Z., Zeltner W. A., Yang Q., Anderson M. A.: Catalytic hydrolysis of dichlorodifluoromethane (CFC-12) on sol-gel-derived titania unmodified and modified with H₂SO₄. *Journal of Catalysis*, **168**, 482-490. (1997)
40. Ng C. F., Shan S., Lai S. Y.: Catalytic decomposition of CFC-12 on transition metal chloride promoted gamma-alumina. *Applied Catalysis B - Environmental*, **16**, 209-217. (1998)
41. Lai S. Y., Pan W. X., Ng C. F.: Catalytic hydrolysis of dichlorodifluoromethane (CFC-12) on unpromoted and sulfate promoted TiO₂-ZrO₂ mixed oxide catalysts. *Applied Catalysis B - Environmental*, **24 (3-4)**, 207-217. (2000)
42. Hess A., Kemnitz E.: Hydrolytic decomposition of dichlorodifluoromethane on modified zirconium oxide surfaces. *Catalysis Letters*, **49**, 199-205. (1997)
43. Bozorgzadeh H., Kemnitz E., Nickkho-Amiry M., Skapin T., Winfield J. M.: Conversion of 1,1,2-trichlorotrifluoroethane to 1,1,1-trichlorotrifluoroethane and 1,1-dichlorotetrafluoroethane over aluminium-based catalysts. *Journal of Fluorine Chemistry*, **107 (1)**, 45-52. (2001)

44. Kemnitz E., Kohne A., Lieske E.: Heterogeneous catalyzed decomposition reactions of dichlorodifluoromethane in the presence of water on gamma-alumina. *Journal of Fluorine Chemistry*, **81**, 197-204. (1997)
45. Venugopal A., Rao K. S. R., Prasad P. S. S., Rao P. K.: Dismutation of CFC-12 to CFC-13 over chromia-alumina catalyst. *Journal of the Chemical Society - Chemical Communications*, 2377-2378. (1995)
46. Wu X., Letuchy Y. A., Eyman D. P.: Catalytic hydrodechlorination of CCl₄ over silica-supported PdCl₂-containing molten salt catalysts: The promotional effects of CoCl₂ and CuCl₂. *Journal of Catalysis*, **161**, 164-177. (1996)
47. Choi H. C., Choi S. H., Yang O. B., Lee J. S., Lee K. H., Kim Y. G.: Hydrodechlorination of Carbon Tetrachloride over Pt/MgO. *Journal of Catalysis*, **161**, 790-797. (1996)
48. Deshmukh S., d'Itri J. L.: Transient kinetics investigations of reaction intermediates involved in CCl₂F₂ hydrodechlorination. *Catalysis Today*, **40**, 377-385. (1998)
49. Rupprechter G., Somorjai G. A.: Palladium-catalyzed hydrogenation without hydrogen: the hydrodechlorination of chlorofluorocarbons with solid state hydrogen over the palladium(111) crystal surface and its implications. *Catalysis Letters*, **48**, 17-20. (1997)
50. Ribeiro F. H., Gerken C. A., Somorjai G. A., Kellner C. S., Coulston G. W., Manzer L. E., Abrams L.: Turnover rate and kinetic mechanism for the reaction of hydrodechlorination of 1,1-dichlorotetrafluoroethane (CF₃-CFCl₂) over a polycrystalline Pd foil. *Catalysis Letters*, **45**, 149-153. (1997)
51. Ribeiro F. H., Gerken C. A., Rupprechter G., Somorjai G. A., Kellner C. S., Coulston G. W., Manzer L. E., Abrams L.: Structure Insensitivity and Effect of Sulfur in the Reaction of Hydrodechlorination of 1,1-dichlorotetrafluoroethane (CF₃-CFCl₂) over Pd catalysts. *Journal of Catalysis*, **176**, 352-357. (1998)
52. Malinowski A., Juszczyk W., Bonarowska M., Wojciechowska M., Kowalczyk Z., Karpinski Z.: Supported Ruthenium Catalysts in Hydrodechlorination of CCl₂F₂ (CFC-12). *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **68(1)**, 53-60. (1999)

53. Malinowski A., Juszczyk W., Zielinski J., Karpinski Z., Kowalczyk Z.: Hydrodechlorination of dichlorodifluoromethane over supported ruthenium catalysts. *Bulg. Chem. Commun.*, **30(1-4)**, 295-304. (1998)
54. Juszczyk W., Malinowski A., Karpinski Z.: Hydrodechlorination of CCl₂F₂ (CFC-12) over gamma-alumina supported palladium catalysts. *Applied Catalysis A - General*, **166**, 311-319. (1998)
55. Malinowski A., Lomot D., Karpinski Z.: Hydrodechlorination of CH₂Cl₂ over Pd/gamma-Al₂O₃. Correlation with the hydrodechlorination of CCl₂F₂ (CFC-12). *Applied Catalysis B - Environmental*, **19**, L79-L86. (1998)
56. Malinowski A., Juszczyk W., Bonarowska M., Pielaszek J., Karpinski Z.: Pd-Re/Al₂O₃: Characterization and Catalytic Activity in Hydrodechlorination of CCl₂F₂. *Journal of Catalysis*, **177**, 153-163. (1997)
57. Malinowski A., Juszczyk W., Pielaszek J., Bonarowska M., Wojciechowska M., Karpinski Z.: Magnesium fluoride as a catalytic support in hydrodechlorination of CCl₂F₂ (CFC-12). *Chemical Communications*, 685-686. (1999)
58. Thomson J.: Room-temperature Catalytic Fluorination of C₁ and C₂ Chlorocarbons and Chlorohydrocarbons on Fluorinated Fe₃O₄ and Co₃O₄. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, **90(23)**, 3585-3590. (1994)
59. Kemnitz E.: Catalytic synthesis of 1,1,1,2-tetrafluoroethane from 1,1,1,2-tetrachloroethane - A mechanistic consideration. *Ind. J. Chem.*, **36 A&B**, 485-493. (1997)
60. Meier A., Kirillov V. A., Kuvshinov G. G., Mogilnykh Yu I., Weidenkaff A., Steinfeld A.: Production of catalytic filamentous carbon by solar thermal decomposition of hydrocarbons. *J. Phys. IV France*, **9**, Pr3-393-Pr3-398. (1999)
61. Sonoyama N., Sakata T.: Electrochemical Decomposition of CFC-12 Using Gas Diffusion Electrodes. *Env. Sci. Technol.*, **32**, 375-378. (1998)
62. Sonoyama N., Sakata T.: Electrochemical Hydrogenation of CFC-13 Using Metal-Supported Gas Diffusion Electrodes. *Env. Sci. Technol.*, **32**, 4005-4009. (1998)

63. Sonoyama N., Sakata T.: Electrochemical Continuous Decomposition of Chloroform and Other Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Water Using a Column Type Metal Impregnated Carbon Fiber Electrode. *Env. Sci. Technol.* , **33**, 3438-3442. (1999)
64. Cabot P. L., Centelles M., Segarra L., Casado J.: Palladium-assisted electrodehalogenation of 1,1,2-trichloro-1, 2,2-trifluoroethane on lead cathodes combined with hydrogen diffusion anodes. *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, 3749-3757. (1997)
65. Sylvestre M., Bertrand J. L., Viel G.: Feasibility Study for the Potential Use of Biocatalytic Systems to destroy Chlorofluorocarbons (CFCs). *Env. Sci. Technol.* , **27**(2), 87-111. (1997)
66. Sonier D. N., Duran N. L., Smith G. B.: Dechlorination of trichloromethane (CFC-11) by sulfate-reducing bacteria from an aquifer contaminated with halogenated aliphatic compounds. *Appl. Environ. Microbiol.*, **60**, 4567-4572. (1994)
67. Semprini L., Hopkins G. D., McCarty P. L., Roberts P. V.: In-situ transformation of carbon tetrachloride and other halogenated compounds resulting from biostimulation under anoxic conditions. *Env. Sci. Technol.* , **26**, 2454-2461. (1992)
68. Vogel T. M., Criddle C. S., McCarty P. L.: Transformation of halogenated aliphatic compounds - oxydation, reduction, substitution and dehydrohalogenation reactions occur abiotically or in microbial and mammalian systems. *Env. Sci. Technol.* , **21**, 722-736. (1987)
69. Vogel T. M., McCarty P. L.: Abiotic and biotic transformation of 1,1,1-trichloroethane under methanogenic conditions. *Env. Sci. Technol.* , **21**, 1208-1213. (1997)
70. Krone U. E., Thauer R. K., Hogenkamp H. P. C.: Reductive dehalogenation of chlorinated C1-hydrocarbons mediated by corrinoids. *Biochemistry*, **28**, 4908-4914. (1989)
71. Krone U. E., Thauer R. K., Hogenkamp H. P. C., Steinbach K.: Reductive formation of carbon monoxide from CCl₄ and freons 11, 12 and 13 catalyzed by corrinoids. *Biochemistry*, **30**, 2713-2719. (1991)

72. DeFlaun M. F., Ensley B. D., Steffan R. J.: Biological oxidation of hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) by a methanotrophic bacterium. *Biotechnology*, **10**, 1576. (1992)
73. Hua I., Hoffmann M. R.: Kinetics and Mechanism of the Sonolytic Degradation of CCl₄: Intermediates and Byproducts. *Env. Sci. Technol.*, **30**, 864-871. (1996)
74. Cheung H. M., Kurup S.: Sonochemical Destruction of CFC 11 and CFC 113 in Dilute Aqueous Solution. *Env. Sci. Technol.*, **28**, 1619-1622. (1994)
75. Meier A., Kirillov V. A., Kuvshinov G. G., Mogilnykh Yu I., Reller A., Steinfeld A., Weidenkaff A.: Solar thermal decomposition of hydrocarbons and carbon monoxide for the production of catalytic filamentous carbon. *Chem. Engng. Sci.*, **54**, 3341-3348. (1999)
76. Martin C. A., Baltanás M. A., Cassano A. E.: Photocatalytic Reactors. 3. Kinetics of the Decomposition of Chloroform Including Absorbed Radiation Effects. *Env. Sci. Technol.*, **30**, 2355-2364. (1996)
77. Choi W., Hoffmann M. R.: Photoreductive Mechanism of CCl₄ Degradation on TiO₂ Particles and Effects of Electron Donors. *Env. Sci. Technol.*, **29**, 1646-1654. (1995)
78. Weaver S., Mills G.: Photoreduction of 1,1,2-trichlorotrifluoroethane initiated by TiO₂ Particles. *Journal of Physical Chemistry B*, **101(19)**, 3769-3775. (1997)
79. Lyman J. L., Newnam B. E., Early J. W., Vandermeer A. F. G.: Infrared free-electron-laser photolysis of CFC₁₃ and CF₂Cl₂. *Journal of Physical Chemistry A*, **101**, 49-54. (1997)
80. Yen M. W., Johnson P. M., White M. G.: The Vacuum Ultraviolet Photodissociation of the Chlorofluorocarbons - Photolysis of CF₃Cl, CF₂Cl₂, and CFC₁₃ at 187, 125, and 118 nm. *Journal of Chemical Physics*, **99**, 126-139. (1993)
81. Felder P., Demuth C.: Photodissociation of CFC₁₃ at 193 nm Investigated by Photofragment Translational Spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, **208**, 21-26. (1993)
82. Baum G., Huber J. R.: Photodissociation of CF₂Cl₂ at 193 nm Investigated by Photofragment Translational Spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, **203**, 261-264. (1993)

83. Wong A. Y., Suchanek R. G., Kanner R.: Catalytic Destruction of Ozone by Chlorofluorocarbons and Partial Restoration by Methane in Large Laboratory Experiments. *Physics Letters A*, **168**, 423-428. (1992)
84. Tuazon E. C., Atkinson R.: Tropospheric Transformation Products of a Series of Hydrofluorocarbons and Hydrochlorofluorocarbons. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **17**, 179-199. (1993)
85. Tuazon E. C., Atkinson R.: Tropospheric Degradation Products of CH₂FCF₃ (HFC-134a). *Journal of Atmospheric Chemistry*, **16**, 301-312. (1993)
86. Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F., Kerr J. A., Rossi M. J., Troe J.: Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry .5. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **26**, 521-1011. (1997)
87. Sekiguchi H., Honda T., Kanzawa A.: Thermal Plasma Decomposition of Chlorofluorocarbons. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **13**, 463-478. (1993)
88. Sekiguchi H., Honda T., Kanzawa A.: Decomposition of chlorofluorocarbons using a thermal argon plasma. *ISPC-10*, **1.5-2**, 1. (1991)
89. Su M. C., Kumaran S. S., Lim K. P., Michael J. V., Wagner A. F., Dixon D. A., Kiefer J. H., Difelice J.: Thermal decomposition of CF₂HCl. *Journal of Physical Chemistry*, **100**, 15827-15833. (1996)
90. Kumaran S. S., Lim K. P., Michael J. V., Wagner A. F.: Thermal decomposition of CF₂Cl₂. *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 8673-8680. (1995)
91. Coulibaly K., Genet F., Renou-Gonnord M. F., Amouroux J.: Control of Phosgene Species Formation During the Destruction of a Halocarbon Waste in a Plasma Spouted-Bed Reactor. *ISPC-13*, **5**, 1721-1726. (1997)
92. Genet F., Coulibaly K., Cavvadias S., Gonnord M. F., Amouroux J.: Study of Fluorocarbon Waste Destruction in a Low-pressure Plasma Reactor. *ISPC-13*, **5**, 1740-1745. (1997)
93. Vinogradov I. P., Dinkelmann A., Lunk A.: Deposition of Fluorocarbon Polymer Films in a Dielectric Barrier Discharge (DBD). *ISPC-15*, **1**, 263-271. (2001)

94. Glocker B., Messerschmid E., Kanne S., Berger R.: Investigation of the Pyrolysis of Chlorinated Hydrocarbons in an Argon Plasma Jet. *ISPC-12*, **4**, 1039-1044. (1995)
95. Tsuji O., Sawai M., Nakano H., Minaguchi T., Wydeven T.: Stabilization of Trichlorotrifluoroethane (CFC-113) by Plasma Copolymerization with a Hydrocarbon Monomer. *ISPC-12*, **4**, 983-988. (1995)
96. Börger I., Lachmann J., Truson B. G.: Kinetical Modeling of Chemical Processes During Conversion of Chlorinated Hydrocarbons in a Thermal Plasma. *ISPC-12*, **3**, 795-800. (1995)
97. Haverlag M., Kroesen G. M. W., de Hoog F. J.: Fluorocarbon Chemistry of a 13.56 MHz RF CF₄ Plasma in an Etching Reactor; Numerical Modeling and IR Absorption Experiments. *ISPC-10*, **2.1-31**, 1. (1991)
98. Stoffels W. W., Stoffels E., Appelman W. W. J., Kroesen G. M. W., de Hoog F. J.: Particulate Formation in an Ar/CCl₂F₂ RF Plasma. *ISPC-11*, **5**, 1528-1533. (1993)
99. Stoffels E., Stoffels W. W., Vender D., Kroesen G. M. W., de Hoog F. J.: Ion Kinetics in a Halocarbon RF Plasma. *ISPC-11*, **5**, 1587-1592. (1993)
100. Hartz C. L., Bevan J. W., Jackson M. W., Wofford B. A.: Innovative Surface Wave Plasma Reactor Technique for PFC Abatement. *Env. Sci. Technol.* , **32**, 682-687. (1998)
101. Wofford B. A., Jackson M. W., Hartz C., Bevan J. W.: Surface Wave Plasma Abatement of CHF₃ and CF₄ Containing Semiconductor Process Emission. *Env. Sci. Technol.* , **33**, 1892-1897. (1999)
102. Takeuchi S., Takeda K., Uematsu N., Komaki H., Asakura T., Mizuno K., Wakabayashi T., Yoshida T.: Thermodynamic Consideration on the RF Plasma in the Chlorofluorocarbon Decomposition Process Using Steam. *ISPC-11*, **3**, 716-721. (1993)
103. McAllister T.: Thermochemistry and Kinetics of Plasma Waste Destruction. *ISPC-12*, **4**, 1027-1032. (1995)
104. Murphy A. B., McAllister T.: Destruction of Ozone Depleting Substances in a Thermal Plasma Reactor. *Applied Physics Letters*, **73(4)**, 459-461. (1998)

105. Deam R. T., Dayal A. R., McAllister T., Mundy A. E., Western R. J., Besley L. M., Farmer A. J. D., Horrigan E. C., Murphy A. B.: Interconversion of chlorofluorocarbons in plasmas. *Journal of the Chemical Society - Chemical Communications*, 347-348. (1995)
106. Murphy A. B. (1999): Plasma Destruction of Gaseous and Liquid Wastes. *Annals of New York Academy of Sciences*.
107. Gabriella Sipos-Nagy (1995): Gázreakciók csendes elektromos kisülésben. Doktori értekezés, József Attila Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged.
108. Sobek V., Lukác P., Dindosová D., Skalný J. D.: D.C. Negative Discharge in Flowing Freon-Air Gas Mixtures. *ISPC-10*, **3.2-17**, 1. (1991)
109. Koch M., Cohn D. R., Patrick R. M., Schuetze M. P., Bromberg L., Reilly D., Hadidi K., Thomas P., Falkos P.: Electron Beam Atmospheric Pressure Cold Plasma Decomposition of Carbon Tetrachloride and Trichloroethylene. *Env. Sci. Technol.* , **29**, 2946-2952. (1995)
110. Koch M.: Prediction of electron beam cold plasma decomposition of CCl₄ on the basis of G-value considerations. *Radiation Physics and Chemistry*, **46**, 359-364. (1995)
111. Yamamoto T., Jang B. W.-L.: Aerosol Generation and Decomposition of CFC-113 by the Ferroelectric Plasma Reactor. *IEEE Transactions on Industry Applications*, **35(4)**, 735-742. (1999)
112. Penetrante B. M., Hsiao M. C., Bardsley J. N., Merritt B. T., Vogtlin G. E., Wallman P. H., Kuthi A., Burkhart C. P., Bayless J. R.: Electron beam and pulsed corona processing of volatile organic compounds in gas streams. *Pure and Applied Chemistry*, **68**, 1083-1087. (1996)
113. Wang Y. F., Lee W. J., Chen C. Y., Hsieh L. T.: Decomposition of Dichlorodifluoromethane by Adding Hydrogen in a Cold Plasma System. *Env. Sci. Technol.* , **33**, 2234-2240. (1999)
114. Shuaibov A. K.: Diagnostics of the Plasma of a Pulse-Periodic KrCl/KrF/Cl₂ Molecular Emitter. *High Temperature*, **37(2)**, 166-171. (1999)
115. Shuaibov A. K.: Pulsed Electric-Discharge Source of UV-VUV Radiation on Argon and Krypton Monohalides. *High Temperature*, **37(4)**, 646-648. (1999)

116. Shuaibov A. K., Shimon L. L., Shevera I. V.: A Multiwave Electric-Discharge Lamp on Halides of Inert Gases. *Instruments and Experimental Techniques*, **41(3)**, 427-429. (1998)
117. Shuaibov A. K., Shimon L. L., Shevera I. V., Dashchenko A. I.: Study of Emission from Decomposition Products of CF₂Cl₂ Molecules in a Pulsed Volume Discharge. *Plasma Physics Reports*, **25(7)**, 585-590. (1999)
118. Gritsinin S. I., Kossyi I. A., Misakyan M. A., Silakov V. P.: Conversion of chlorofluorocarbons in gaseous mixtures under the action of microwave discharges. *Plasma Physics Reports*, **23**, 242-250. (1997)
119. Barkhudarov E. M., Gritsinin S. I., Korchagina E. G., Kossyi I. A., Misakyan M. A., Silakov V. P., Tarasova N. M., Temchin S. M.: Non-thermal plasma reactors dedicated to decomposition of chlorofluorocarbons (CFCs) with high ozone-destructing and/or global warming potential. *ISPC-14*, **5**, 2563-2568. (1999)
120. Akhvlediani Z. G., Barkhudarov E. M., Gelashvili G. V., Kossyi I. A., Melitauri I. T., Silakov V. P., Taktakishvili M. I.: Destruction and transformation of the CFC component of a high pressure gaseous mixture by laser sparks and slipping surface discharges. *Plasma Physics Reports*, **22**, 428-435. (1996)
121. Kossyi I. A., Silakov V. P., Tarasova N. M.: Combustion of methane-oxygen and methane-oxygen-CFC mixtures initiated by a high-current slipping surface discharge. *Plasma Physics Reports*, **27 (8)**, 715-725. (2001)
122. Askaryan G. A., Batanov G. M., Barkhudarov A. E., Gritsinin S. I., Korchagina E. G., Kossyi I. A., Silakov V. P., Tarasova N. M.: A Freely Localized Microwave Discharge for Removal of Chlorofluorocarbon Contamination from the Atmosphere. *Journal of Physics D - Applied Physics*, **27**, 1311-1318. (1994)
123. Magyar Szabványügyi Hivatal (1985): Ivóvízvizsgálat, Aktív klór meghatározása. Application: Hungary MSZ448/25-81, 3. kiadás. .
124. <http://www.galactic.com>
125. <http://www.chemfinder.com>
126. Schrader Bernard (1989): Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds. VCH GmbH, Weinheim,.
127. Hippler, H. Troe, J.: *International Journal of Chemical Kinetics*, **8** , 501 (1976)
128. De Maré, G.R., Huybrechts, G.: *Faraday Transactions Society*, **64** ,1311 (1968)

129. De Maré, G.R., Huybrechts, G.: *Chemical Physics Letters*, **1**, 64 (1967)
130. Pritchard, G.O., Bryant, J.T.: *Journal of Physical Chemistry*, **72**, 1603, (1968)
131. Leyland, L.M., Majer, J.R., Robb, J.C.: *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, **66**, 904, (1970)
132. Ganguli, P.S., Kaufman, M.: *Chemical Physics Letters*, **25**, 221 (1974)
133. Kondratyav V. N.: Konsztantü Szkorosztyi Gazofaznük Reakcii. *Nauka Kiadó, Moszkva*, . (1971)
134. Herron J. T.: Kinetic data for reaction of atomic oxygen with organic compounds,. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **17**, 976-1022. (1988)

9. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton megköszönöm minden kollégának munkáját és segítségét, amiért elősegítette és a Szervetlen és Analitikai Kémiai tanszéknek, hogy lehetővé tette a disszertáció elkészülését.

Külön köszönet illeti továbbá az alábbi személyeket:

Dr. Burger Kálmán professzor, volt tanszékvezetőt és

Dr. Kiss Tamás professzor, tanszékvezetőt, amiért megteremtették munkám feltételeit,

Dr. Dombi András docens, témavezető és konzulens, illetve

Dr. Siposné Dr. Nagy Gabriella tanársegéd, volt konzulens az útmutatásaikért,

Dr. Wittmann Gyula adjunktust és **Dr. Ilisz István** tanársegédet tanácsaikért,

Kun Miklósné laboránst a mérésekben nyújtott segítségével,

Dr. Kiricsi Imre professzor, tanszékvezetőt, **Dr. Hannus István** docens,

Dr. Halász János, docens és **Dr. Kónya Zoltán** tanársegédet, amiért rendelkezésemre bocsátották a modellvegyületeket és elláttak tanácsokkal, információkkal,

Dr. Berkesi Ottó docens és **Czakó Róbert** technikust az FT-IR mérésekben és értékelésekben nyújtott segítségükért,

Dr. Peintler Gábor adjunktust, a számítógépes értékelés során felmerülő problémák megoldásáért,

Dr. Szépvölgyi János professzor, igazgatót, amiért lehetőséget adott a kutatási tevékenység folytatására,

Dr. Mohai Iona és **Dr. Károly Zoltán** tudományos főmunkatársakat illetve **Ady Endréné** laboránst, a dolgozat elkészülésében nyújtott támogatásukért.

Külön köszönetem fejezem ki férjemnek, kislányomnak, édesapámnak és minden családtagomnak, továbbá Dr. Madarassy Ágnesnek, hogy segítettek végighaladni a megkezdett úton.

10. MELLÉKLETEK**ÖSSZEFOGLALÓ*****Bevezetés és célkitűzés***

Az ember évszázadok óta igyekszik meghódítani, minél tökéletesebben kihasználni és szolgálatába állítani a természetet. Ez a folyamat mára a természeti környezet minden eddiginél nagyobb igénybevételéhez, ezáltal a természeti egyensúly megbomlásához vezetett. Napjaink egyik központi problémája a természet káros hatásoktól való megóvása, a fenntartható fejlődés biztosításával. A természetkárosító folyamatok pontos ismerete nélkül azonban hatékony környezetvédelem nem képzelhető el.

A légkör a bioszféra része, védelme ezért éppoly fontos, mint környezetünk bármely más részéé. Állapotát és tulajdonságait a szennyező anyagok megváltoztatják és az ehhez társuló klimatikus és meteorológiai változások a bioszféra létfeltételeit veszélyeztetik. A sztratoszféra ózon-koncentrációjának csökkenése és a globális felmelegedés azok az ember által okozott környezeti károk, melyeknek a kialakulásához nagymértékben hozzájárul a klór-, fluortartalmú szénhidrogének, az ún. CFC gázok (chlorofluorocarbons, CFCs), ismertebb nevükön *freonok* atmoszférába jutása. A különböző halogénezett szénhidrogéneket - elsősorban hűtőközegként, oldószerként, habképzőként és aeroszolak vivőanyagaként - a harmincas évek elején kezdték alkalmazni és a 60-as évekre tehető rohamos elterjedésük. Ezek az olcsón előállítható vegyületek nem tűzveszélyesek, kémiaiilag közömbösek, nem mérgezőek, nagy a hőkapacitásuk, és szobahőmérsékleten cseppfolyósodnak, ezért a gyakorlati alkalmazás szempontjából ideális anyagoknak tekinthetők. Ezekből - a felhasználás szemszögéből jó - tulajdonságaikból fakadóan, illetve kicsiny vízdoldhatóságuk és abszorpcióképességük miatt átlagos élettartamuk nagy az atmoszférában, és hosszantartóan fejtik ki nemkívánatos környezetkárosító hatásaikat. Az utóbbi bő két évtizedben káros hatásaik kiderítését a társadalmi, politikai életben meglepően gyors intézkedések követték, melyek a Montreáli Egyezményben és annak kiegészítéseiben realizálódtak. Az egyezményt a világ szinte minden országa ratifikálta, amelyben vállalták, hogy ezen anyagok felhasználását korlátozzák, majd megszüntetik, sőt a meglévő készleteket is megsemmisítik.

Az e vegyületek elbontására eddig alkalmazott módszerek költségigényesek és több tekintetben nem felelnek meg a környezetvédelmi és technológiai elvárásoknak, fontos ezért megsemmisítésükre további módszereket is keresni.

Munkám során célul tűztem ki a freonok és rokon vegyületeik csendes elektromos kisülésben való lebonthatóságának vizsgálatát. A vizsgálatokhoz modellvegyületként a jól ismert freonok (CFC11, 12 és 13) mellett csak klórt illetve a klór mellett hidrogénatomot is tartalmazó metánszármazékokat választottam annak kiderítésére, hogy a szubsztituensek minőségének és számának változtatása hogyan befolyásolja az átalakulásokat. Vizsgálni kívántam továbbá azt, hogy a modellvegyületek milyen módon bomlanak a számos kémiai átalakulást döntően befolyásoló oxigén nélkül, illetve oxigénatmoszférában. Továbbá célom volt, hogy mélyebb betekintést nyerjek az átalakulások kémiai mechanizmusába és adatokat szolgáltatassak az átalakulások elemi kémiai lépéseinek reakciókinetikai paramétereire vonatkozóan.

Alkalmazott vizsgálati módszerek

A reakciókinetikai mérésekhez használt reaktorok két, koncentrikus üvegcső dielektrikumból készültek. A csövek által közrezárt gázteret töltöttem fel az előre elkészített gázelegyekkel, adott reaktornyomásokra. A reaktorok elektrolit oldatába merültek és a belső, lezárt üvegcső is ezzel az oldattal volt feltöltve, ami biztosította az áram hozzáfűzését és a gáztér hőmérséklet szabályozását. beállítása céljából. A kinetikai mérést a két üvegcsőre, mint egy veszteséges kondenzátor fegyverzeteire kapcsolt feszültség (általában 11 kV) bekapcsolásával indítottam el, majd adott reakcióidő elteltével az áram lekapcsolásával az átalakulást befagyasztottam. A reakcióelegy összetételének megállapításához mintát vettem, majd a reaktor ismételt feltöltésével újra indítottam (egy másik reakcióidővel) a bontást.

A modellvegyületből (CCl_4 , CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl , CHCl_3 , CH_2Cl_2) egy sorozatban argon illetve egy másik mérésorozatban oxigén hígítógázzal állítottam elő a gázelegyet a kívánt koncentrációban. A modellvegyületek analitikai tisztaságúak voltak, a mérésekhez további tisztítás nélkül használtam fel azokat. A komponensek kezdeti koncentrációját a reaktornyomással (200, 300, 400 torr) is szabályoztam

Az argonnal hígított CCl_4 illetve CHCl_3 gázelegyek esetén, a terméként képződő halogének meghatározásához spektrofotometriát, míg a szerves komponensek

analízisére a gázkromatográfiát alkalmaztam. Az analízishez a reakcióelegyet vízben, illetve diklórmétánban oldottam. Mennyiségi analízist a termékekre a tiszta anyagokkal elvégzett felvett kalibrációs görbék segítségével végeztem.

A freonok bontásában gázfázisú termékek keletkeztek, melyeket gázfázisban FT-IR spektroszkópiával analizáltam. A folyamatokban képződő halogéneket spektrofotometriásan mértem.

Mennyiségi analízist a tiszta anyagokból egyenként elkészített, argonnal hígított kalibráló gázkeverékek segítségével felvett spektrumokból szerkesztett kalibrációs görbék alapján végeztem el.

Halogéntartalmú metánszármazékok bontása oxigénmentes gázelegyekben

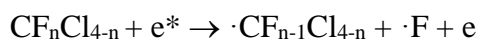
A reakciókinetikai mérések során megállapítottam, hogy minden modellvegyület - ugyan nagyon eltérő reakciósebességgel - bomlik csendes elektromos kisülésben.

Legkisebb sebességgel a freonok (a klórtrifluor- a diklórdifluor- és a triklórfluormétán) bomlanak el, ezeket a széntetraklorid követi, majd ezeknél lényegesen nagyobb sebességgel bomlanak a hidrogént is tartalmazó klórmétánok.

Az átalakulások termékspektruma is nagymértékben függ a modellvegyület összetételétől. A klórfluormétánok esetében bomlások jellegzetes főterméke halogénatom átrendeződéssel származtatható a



sémának megfelelően. Mérési eredményeim, az irodalomban fellelhető információk és kémiai evidenciák alapján az átalakulás a



elektronütközéses reakcióval indul, amelyet követ a képződő széntartalmú gyökök halogénatom átviteli, illetve a gyökök rekombinációs reakciója.

A többi vizsgált modellvegyület esetében is elektronütközéses reakció indítja a folyamatot. A széntetraklorid esetében a halogénatom transzfer nem eredményez

mérhető átalakulást, ebben az esetben a gökők rekombinációjában képződő klór illetve hexaklóretán a végtermék.

A részletesen vizsgált kloroform lényegesen gyorsabb bomlása nagyon változatos termék-spektrumot eredményez. A hidrogén-klorid és a klórozott metánszármazékok mellett jellegzetes reakciólépés a kloroformról való, irodalmi adatokkal is jól alátámasztott, nagysebességű H- és Cl-atom absztrakció, ami a nagyon változatos csatornákon képződő másodlagos gyökökkel is végbemegy, a kiindulási anyag láncbomlását eredményezve. A bomlás termékei között az így képződő gyökök rekombinációs vegyületei, a különböző mértékben klórszubsztituált etánok jelentős mennyiségben képződnek. Az ezen vegyületekből ugyancsak atomelvonási reakciók során képződő gyökök azután további, szétesési és rekombinációs reakciókban etén-, propán- és propénszármazékokat képeznek.

Halogénszubsztituált metánok oxigénmentes atmoszférában végbemenő átalakulásának vizsgálatával az alábbi, a szakmai ismeretek tárházát gyarapító megállapításokat tettem:

- **Csendes elektromos kisülésben az átalakulások elektronütközés hatására végbemenő molekulaszéteséssel indulnak.**
- **A széntetraklorid bomlása a molekulaszétesést követő gyök-rekombinációval értelmezhető.**
- **A klórfluormetánok esetében a domináló átalakulási irány a molekula szétesését követő, rövid (néhány) láncciklusban végbemenő halogénatom átrendeződés.**
- **Hidrogénatomot tartalmazó vegyületek csendes elektromos kisülésben jelentős (száz ciklust elérő) láncbomlásban alakulnak át, széles termékspektrumot eredményezve.**

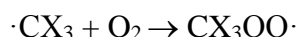
Halogéntartalmú metánszármazékok bontása oxigéntartalmú gázelegyekben

A halogéntartalmú metánszármazékok csendes elektromos kisülésben végbemenő bomlása oxigén jelenlétében felgyorsul, miközben a hasonló feltételek között tiszta oxigénben keletkező ózon képződése teljes mértékben megszűnik. További jellegzetessége a bomlásoknak, hogy a termékspektrum szinte teljesen átalakul az

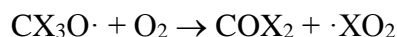
argonatmoszférában végbemenő átalakulásoknál tapasztaltakhoz képest.

Az oxigénatmoszférában végbemenő kémiai átalakulások indító folyamata ebben az esetben is az elektronütközés hatására bekövetkező molekulaszétesés. A szintén elektronütközés révén képződő oxigénatom és a teljesen halogénszubsztituált metánok közötti reakcióra - az irodalmi adatokkal össz-hangban - nem találtam közvetlen kémiai és reakciókinetikai bizonyítékot. A H-atomot is tartalmazó metánszármazékok jelentős bomlássebességet eredményező reakciója az oxigénatom általi hidrogén-elvonás és az így keletkező hidroxilgyök további reakciója.

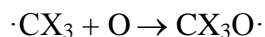
Az átalakulások kémiai mechanizmusában és termékspektrumában oxigén hatására bekövetkező döntő változás a képződő gyökökre való



oxigénaddíciót követő

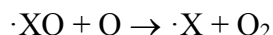
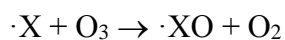


átalakulások, amelyek jellegzetes terméke a foszgén (karbonil-dihalogenid) típusú vegyületek megjelenése a reakcióelegyekben. Hasonló eredményre vezet az oxigénatom és a keletkező szénatom centrumú gyökök



reakcióját követő oxogyökök átalakulása is. A fluortartalmú metánok bomlásánál - termokémiai okokkal is alátámaszthatóan - ezen reakcióutak kevésbé kitüntetett szerepét jelzi jól mérhető mennyiségben keletkező, fluoratomszám növekedést eredményező metánszármazékok képződése.

A modellvegyületek ózonképződést meggátló hatása csak részben magyarázható a fenti, oxigén-atom befogási reakcióval. Eredményeim alapján is az ózon hiányáért döntően az ózonkémiaiából jól ismert, a sztratoszférikus ózonréteg károsodását is előidéző



ózonbontó láncciklus a felelős.

Összegezve ezen eredményeim fontosabb megállapításait:

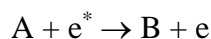
- **Csendes elektromos kisülésben képződő oxigénatomok keletkezése révén a hidrogéntartalmú metánszármazékok bomlássebessége felgyorsul, ami az oxigénatom általi hidrogénelvonást követő molekuláris oxigén addíciójával és a képződő peroxogyökök további átalakulásaival értelmezhető.**
- **A klorofluoro-metánok átalakulásában az elektronütközési reakciói hatására keletkező**
- **gyökökre való oxigénmolekula addíciója és az azt követő reakciók a felelősek az átalakulások mérsékeltebb felgyorsulásáért.**
- **Halogéntartalmú metánszármazékok jelenléte teljes mértékben meggátolja az ózon képződését**

Reakciókinetikai modellezések és termokémiai számítások

A lejátszódó átalakulások kinetikájának matematikai modellezéséhez elengedhetetlenül szükséges az elektronütközéses reakciók sebességére vonatkozó kinetikai paraméterek ismerete. Ezen reakciók rendszertől is függő sebességi együtthatóinak értéke a legtöbb esetben nem található meg az irodalomban. Azonban a kötés felszakítása szempontjából eredményes elektron-molekula ütközések (Z_D) számának, az összes elektronütközés (Z) számnak, a kiválasztott reakció (D) aktiválási energiájának (esetünkben a kötésfelszakítási energia) és $E\lambda$ az elektronok átlagos energiájának (λ az elektron közepes, szabad úthosszája és E az elektront gyorsító elektromos tér erőssége) ismeretében kiszámítható két ilyen elektronütközéses reakció sebességi együtthatójának arány a

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{Z_{D,A}}{Z_{D,B}} = e^{-\frac{D_A - D_B}{E\lambda}}$$

képlet segítségével. Az



általánosan jelzett reakció sebessége

$$r = \frac{d[B]}{dt} = k[A] = \frac{Qd}{V_r} k^* [A]$$

alakban írható fel, ahol V_r az aktuálisan használt reaktor térfogata. A Q töltésmennyiség a reaktor elektromos paramétereiből, a gáztér átütési feszültségéből, és az áramkörben folyó effektív áramerősségből kiszámítható. Az elektronok által befutott teljes úthosszúság (d) - ami a reaktor két fala közötti távolságot jelenti - valamint a (V_r) reaktortérfogat szintén adott. A k^* normált sebességi koefficiens a reakcióra jellemző, a kísérleti körülményektől, és a reaktor konstrukciójától elvonatkoztatott érték. A széntetrakloridra elvégzett kinetikai modellezés eredményei alapján a rend-szerre megállapított ezen sebességi együttható alapján, kötőfeszítési energiák, továbbá a reaktorban lévő elektronok átlagos kinetikus energiájának ismeretében az adott molekulában egy kiválasztott kötéstípus relatív gyakoriságának figyelembevételével az elektronütöközéses reakciók sebességi együtthatóinak számíthatók és arra a táblázatban megadott értékek adódtak.

Az elektronütöközéses reakciók így számított, a gyök- és atomrekombinációs, illetve a gyöktranszfer reakciókra fellelhető irodalmi adatok felhasználásával elvégeztem a reakciókinetikai méréseim számítógépes szimulációját. A rendelkezésemre álló program lehetővé tette a kémia modellben szereplő (többnyire széncentrumú gyökök halogénatom átviteli lépéseire) az irodalomban nem fellelhető sebességi együtthatóinak becslését.

A modell teljesen halogénszubsztituált metánszármazékok argonatmoszférában mért bomlását kielégítő pontossággal és megbízhatósággal leírja. A többi vizsgált rendszer modellezése, a képződő közti- és végtermékek nagy száma és azok további átalakulásai következtében nem vezetett megbízható eredményre.

Az elektronütközéses reakciók számított sebességi együtthatói

| Sorsz. | Reakció | D / kJmol ⁻¹ | k _{sorsz} /k ₁ | k / s ⁻¹ |
|--------|--|-------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| 1 | CCl ₄ + e* → ·Cl + ·CCl ₃ + e | 288 | 1 | 4,15·10 ⁻⁴ |
| 2 | CF ₃ Cl + e* → ·F + ·CF ₂ Cl + e | 490 | 0,030 | 1,26·10 ⁻⁵ |
| 3 | CF ₃ Cl + e* → ·Cl + ·CF ₃ + e | 360 | 0,079 | 3,28·10 ⁻⁵ |
| 4 | CF ₂ Cl ₂ + e* → ·F + ·CFCl ₂ + e | 462 | 0,031 | 1,29·10 ⁻⁵ |
| 5 | CF ₂ Cl ₂ + e* → ·Cl + ·CF ₂ Cl + e | 346 | 0,199 | 8,27·10 ⁻⁵ |
| 6 | CFCl ₃ + e* → ·F + ·CCl ₃ + e | 435 | 0,024 | 1,01·10 ⁻⁵ |
| 7 | CFCl ₃ + e* → ·Cl + ·CFCl ₂ + e | 305 | 0,569 | 2,36·10 ⁻⁵ |
| 8 | CHCl ₃ + e* → ·H + ·CCl ₃ + e | 322 | 0,192 | 7,96·10 ⁻⁵ |
| 9 | CHCl ₃ + e* → ·Cl + ·CHCl ₂ + e | 393 | 0,143 | 5,94·10 ⁻⁵ |
| 10 | CH ₂ Cl ₂ + e* → ·H + ·CHCl ₂ + e | 339 | 0,222 | 9,20·10 ⁻⁵ |
| 11 | CH ₂ Cl ₂ + e* → ·Cl + ·CH ₂ Cl + e | 412 | 0,070 | 2,91·10 ⁻⁵ |

Ezen anyagok átalakulását leíró, megbízható modellek felállítására a termékek csendes elektromos kisülésben végbemenő átalakulásának részletes vizsgálata után van reális esély.

Eredményeim alátámasztására termokémiai számításokat végeztem annak feltételezésével, hogy az általam vizsgált reakció-elegyek atomjaikra való szétesés után kémiai realitással bíró, minimális energiaállapotú vegyületekben stabilizálódnak. Ezen hipotetikus átalakulások eredményeként előálló termékspektrumok mennyiségi összetétele ugyan lényegesen eltér az általam mért valós összetételektől, a komponensek minőségét illetően azonban a ténylegesen mért és a számítással feltételezett anyagok között jó egyezést állapíthattam meg.

Ezen részben bemutatott eredményeim összegzése:

- **Minden vizsgált vegyületre alkalmazható, konzisztens, elemi lépésekből álló kémiai mechanizmust állítottam fel kísérleti eredményeim értelmezésére.**
- **Gázokban végbemenő kisülések törvényszerűségeinek és termokémiai adatok felhasználásával kiszámítottam az elektronütközéses reakciók sebességi együtthatóit,**
- **reakciókinetikai modellezéssel halogénatom átviteli reakciók eddig nem ismert sebességi együtthatóira becslést végeztem.**
- **Termokémiai számításokkal valószínűsítettem kísérleti eredményeim realitását.**

Munkámmal hozzájárultam a freonok átalakulásaira vonatkozó kémiai és reakciókinetikai ismeretek gyarapításához. Csendes elektromos kisülés halogéntartalmú metánszármazékok (és más egyéb légszennyező illékony szerves vegyület) lebontására alkalmas módszerek ígérkeznek. Technológiai alkalmazásához azonban számos járulékos kérdést (mint például a véggázok megfelelő kezelését) meg kell oldani, és gazdaságossági számításokkal is alátámasztani.

SUMMARY

Introduction and aims

People living in modern age have tended to conquer and exploit the nature. These processes led to the increasing employment and the overbalance of the nature. Nowadays one of the most important problems is the protection of environment from these harmful effects, and efficient environmental protection cannot be imagined without complete chemical knowledge. Environmental chemistry aims at revealing the chemical processes of the natural environment and removal of harmful compounds by means of chemical information and methods.

The atmosphere is a part of biosphere, hence its protection is as important as any other part of that. Pollutants could change the state and properties of the atmosphere, hence could cause climatic and meteorological changes endangered the vital conditions of the Earth.

There turns up more and more serious news about the ozone hole and global warming. Chlorofluorocarbons (CFCs, Freons) facilitate the development of these environmental damages caused by human beings. The use of these halogenated hydrocarbons - first of all as aerosols, cooling, refrigerating and carrying agents- started in the middle of the 30's and their widespread development occurred in the 60s last century. There were many causes of spread, these were cheap, non-flammable, inert and non-toxic compounds of high heat capacity and low boiling point. These materials were supposed to be ideal for practical applications. In spite of these facts it turned out in the last three decades that these compounds are harmful for the environment, facilitate global warming the reduction of the ozone concentration in the stratosphere. Hence the use and production of some CFCs were restricted or banned by GEF (Global Environment Facility) and Montreal Protocol (in 1986).

The environment-protecting decomposition of stocked CFC reserves has great theoretical and practical importance. The methods applied for the decomposition of CFCs before are expensive and do not fulfill the requirements of environmental protection and technology.

The aim of my work was to study the decomposition of different fluoro- and/or chloromethanes in silent electric discharge. CCl_4 , CFCl_3 , CF_2Cl_2 and CF_3Cl were chosen as model compounds containing chlorine and fluorine, furthermore CHCl_3 and

CH_2Cl_2 were investigated experimentally because of their chlorine and hydrogen content.

My work was also aimed at finding correlations between chemical nature of model compounds and their decomposition rate and identifying the distributions of products as a function of reaction time.

It was an interesting aim of my work to clear up whether the kinetic reaction mechanism of the decomposition depends on the presence of oxygen or not.

Goal of mine was also to describe the chemical reaction mechanism of the decomposition furthermore to get information about the kinetic parameters of elementary steps and to perform thermochemical calculations in order to justify the conclusions applied for the mechanisms of the processes.

My work was aimed for providing information on processes of freons decomposed in the atmosphere, as well.

Experimental

Three static reactors were used in the experiments simultaneously. They were closed systems filled up with gas mixtures of given pressure and concentration. The measurements were carried out at 11 kV and the temperature was kept constant at 298 K. The double glass walls of the cylindrical shaped reactor served as a dielectric layer. There was water in the inner cylinder and outside of the outer cylinder, working as an electrolyte solution connected the electrodes to the reactors. The reaction time was started by the turning on and ended by the turning off the mains. After the end of the experiment samples were taken from the reactor for analysis.

The purity level of all the model compounds (CCl_4 , CHCl_3 , CFCl_3 , CF_2Cl_2 and CF_3Cl) and the diluent argon and oxygen gases was 99.99%. All model compound (11.67 V/V%)-argon (88.33 V/V%) mixtures were decomposed at pressures of 200, 300, 400 torr, respectively.

Decomposition products of CCl_4 -Ar and CHCl_3 -Ar systems were separated by solvent extraction. A 0.1 M sodium-hydroxide solution (10 cm^3) and dichloromethane (2 cm^3) were injected into the reactors simultaneously. The CH_2Cl_2 contained 0.1 V/V% toluene as an internal standard to avoid errors of measurements due to the fast evaporation of CH_2Cl_2 . After the products dissolution inorganic and organic phases

were separated and analyzed. The organic products solved in CH_2Cl_2 were analyzed by gas chromatography. Inorganic products were measured by UV-VIS spectrophotometry.

The gaseous products of $\text{CFCl}_3\text{-Ar}$, $\text{CF}_2\text{Cl}_2\text{-Ar}$, $\text{CF}_3\text{Cl-Ar}$ and all the oxygen-diluted mixtures were analyzed by UV spectrophotometry and by FT-IR spectroscopy, respectively. The gas mixture containing the products was expanded from the reactor into an evacuated cylindrical UV cell. After the UV measurement the gas mixture was introduced into an FT-IR cell and analyzed by means of FT-IR spectroscopy.

Decomposition of halomethanes in the absence of oxygen

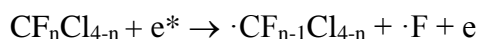
According to the results of the reaction kinetic experiments it was concluded that all the model compounds could be decomposed in silent electric discharge, though their decomposition rates were different.

The slowest rate could be measured in the freon-argon systems, these are followed by the decomposition rate of carbon tetrachloride and the hydrogen containing methanes were decomposed by the fastest rate.

The spectra of products strongly depended on the composition of model compound. The main route of the CFC decomposition could be assumed by the halogentransfer reaction, as follows:



According to the chemical evidences and information originating from the literature, the initial step of the decomposition of all systems is the



electron-collision reaction, which is followed by the halogentransfer and recombination reactions.

The halogentransfer reaction of carbontetrachloride leads to re-formation of the model compound, which of the chlorine and fluorine containing methanes as model compounds results the other CFCs as products.

The decomposition of chloroform is very fast compared to that of the other systems and leads to the development of a wide product spectrum. The H and Cl abstraction taken place on the chloroform facilitate the fast chain decomposition of the model compounds. This process leads to the recombination reactions via formation of radicals, accompanying by the production of chlorinated ethanes, ethenes of high amount. The elimination reaction of ethanes gives further ethyl radicals, hence leading to the formation of propanes in recombination reactions.

Results of decomposition of halomethanes occurring in the absence of oxygen can be assumed as follows:

- The initial step of the process is the electron-collision reaction of model compounds leading to the formation of radicals in silent electric discharge
- The decomposition of carbontetrachloride can be explained by the recombination of radicals.
- The dominant processes of the chlorofluoromethane decomposition are the halogentransfer reactions taking place by short chaincycles
- Hydrogen containing compounds decompose in long chaincycles giving wide spectrum of products.

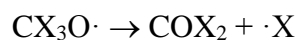
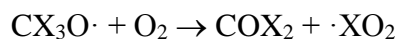
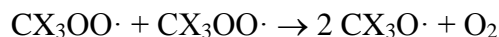
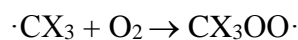
Decomposition of halomethanes in the presence of oxygen

The decomposition of halogenated methanes speeded up in the presence of oxygen, accompanying by the complete discontinuance of ozone formation. Furthermore the decomposed gas mixtures have almost completely different product spectra compared to that of the argon diluted gas mixtures.

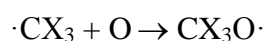
The decomposition of oxygen molecules and model compounds by electron-collision reaction, being the initial steps of the process, leads to the formation of O, H, Cl, F and haloalkyl radicals.

The H-elimination reaction of hydrohalomethanes results hydroxyl radicals, which also can react with other molecules and radicals.

The haloalkyl radicals can add oxygen-molecules leading to the formation of peroxy-radicals.

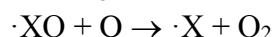
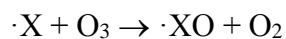


The main intermediers of the decompositions are carbonyl-halogenid products, which can be formed in the following reaction:



The decomposition rate of fluorine containing products changes only by three times faster in the presence of oxygen. It means that the reactions written above do not have great practical importance, as it is proved by thermochemical calculations as well.

The prevention of ozone formation by model compounds can be explained by their oxygen-atom-impact reactions. My results can also prove that the following reaction-cycle,



being well-known from the ozone chemistry, responsible for the depletion of ozone in our systems and in the stratosphere as well.

The model compound decomposition in the presence of oxygen could be assumed in the statements as follows:

- The decomposition rate of model compound increased in the presence of oxygen. This could be explained by the formation of reactive oxygen radicals and their H elimination reaction.
- The decomposition of chlorofluoromethanes speeded up in the presence of oxygen as well.
- The haloalkyl radicals, formed in electron collision reaction could add oxygen

molecule for atom accompanying by the formation of oxo and peroxy radicals, respectively.

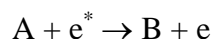
Kinetic modeling and thermochemical calculations

The mathematical modeling of kinetic mechanisms it is important to know the kinetic parameters of the electron collision reaction. The number of successful electron-molecule collision reaction (Z_D) can be calculated by the following equation, if it is supposed that the initial reaction step is the bond scission caused by the colliding electrons:

$$Z_D = Ze^{-\frac{D}{E\lambda}}$$

where Z is the number of all collisions, D is the activation energy of the particular reaction (in our case it is the bond scission energy) and $E\lambda$ the mean energy of the electrons (E and λ are the accelerating voltage of the electric field and mean free path of the electrons, respectively). According to my calculations the mean kinetic energy of electrons equals 0.65 eV in the presence of argon.

The rate of a general equation



can be calculated by the following way.

$$r = \frac{d[B]}{dt} = k[A] = \frac{Qd}{V_r} k^* [A]$$

where V_r means the reactor volume, Q is the charge, d is the mean free path of the electrons and k^* is a normalized rate coefficient being independent of the reactor parameters.

It is supposed that the rate coefficient of the particular reaction step is related to the number of successful collision (Z_D). In this way the rate coefficient of a particular reaction can be calculated by the ratio of two rate coefficients, as follows:

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{Z_{D,A}}{Z_{D,B}} = e^{-\frac{D_A - D_B}{E\lambda}}$$

The calculated rate coefficients can be found in the following table.

The calculated rate coefficients of the electron-collision reactions

| No. | Reactions | D / kJmol ⁻¹ | K _{No.} /k ₁ | k / s ⁻¹ |
|-----|--|-------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| 1 | CCl ₄ + e* → ·Cl + ·CCl ₃ + e | 288 | 1 | 4,15 · 10 ⁻⁴ |
| 2 | CF ₃ Cl + e* → ·F + ·CF ₂ Cl + e | 490 | 0,030 | 1,26 · 10 ⁻⁵ |
| 3 | CF ₃ Cl + e* → ·Cl + ·CF ₃ + e | 360 | 0,079 | 3,28 · 10 ⁻⁵ |
| 4 | CF ₂ Cl ₂ + e* → ·F + ·CFCl ₂ + e | 462 | 0,031 | 1,29 · 10 ⁻⁵ |
| 5 | CF ₂ Cl ₂ + e* → ·Cl + ·CF ₂ Cl + e | 346 | 0,199 | 8,27 · 10 ⁻⁵ |
| 6 | CFCl ₃ + e* → ·F + ·CCl ₃ + e | 435 | 0,024 | 1,01 · 10 ⁻⁵ |
| 7 | CFCl ₃ + e* → ·Cl + ·CFCl ₂ + e | 305 | 0,569 | 2,36 · 10 ⁻⁵ |
| 8 | CHCl ₃ + e* → ·H + ·CCl ₃ + e | 322 | 0,192 | 7,96 · 10 ⁻⁵ |
| 9 | CHCl ₃ + e* → ·Cl + ·CHCl ₂ + e | 393 | 0,143 | 5,94 · 10 ⁻⁵ |
| 10 | CH ₂ Cl ₂ + e* → ·H + ·CHCl ₂ + e | 339 | 0,222 | 9,20 · 10 ⁻⁵ |
| 11 | CH ₂ Cl ₂ + e* → ·Cl + ·CH ₂ Cl + e | 412 | 0,070 | 2,91 · 10 ⁻⁵ |

The modeling of the electron-collision reaction and the kinetic mechanism was done by a computer code ZITA by means of the radical- and atom-recombination reaction rate data found in the literature. The results of the simulations were the evaluation of the rate of the elementary steps could not be found in the literature yet.

The model fulfills the requirements on the description of decomposition of fullhalogenated methanes in argon atmosphere. The models for other systems were incomplete because of the wide product spectra and high number of the missing rate coefficients.

A complete model on the decomposition of H containing halomethanes could be proposed only after the detailed investigation of their product distribution.

Thermochemical calculations were presented for justifying the experimental results. It was supposed that the main process, after the atomization, is to tend to the formation of compounds being in the state of energy-minimum. Although the calculated product distribution differs in the calculated and in the investigated systems, but the theoretical results supported the experimental product spectra.

The results of model compound decomposition in the presence of oxygen could be assumed in the statements as follows:

- A general reaction mechanism was suggested to all the investigated systems.
- The reaction coefficients of the electron collision reactions were calculated by means of the thermochemical data and laws of discharge taken place in gas phase
- The unknown rate coefficients of halogentransfer reaction were guessed.
- Thermochemical calculations were performed in order to verify the experimental results.

My work contributed the augmentation of information on atmospheric chemistry and reaction kinetics of freons in the absence and presence of oxygen. Although there are problems having to solve yet, for example the scrubbing of the outgoing gas phase, the silent electric discharge is a suitable tool for the decomposition of halogenated methanes.