

Halogéntartalmú metánszármazékok bontása csendes elektromos kisülésben

Főglein Katalin Anikó

Témavezető: Dr. Dombi András



Szegedi Tudományegyetem
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Szeged

2002

1. 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 környezetünknek bármely más része. 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, oldószerekként, habképzőként és aeroszolok vivőanyagaként - a harmincas évek elején kezdték alkalmazni és az 1960-as évekre tehető rohamos elterjedésük. Ezek az olcsón előállítható vegyületek nem tűzveszélyesek, kémiailag közömbösek, nem mérgezőek, nagy a hőkapacitásuk, és szobahőmérsékleten cseppfolyósodnak, ezért a gyakorlati alkalmazás szempontjából ideális anyagoknak tekinthetők. Ezekből a - felhasználás szempontjából kedvező - tulajdonságaikból fakadóan, illetve kicsiny vízzoldhatóságuk 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, ezért megsemmisítésükre további módszereket is szükséges 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 szolgáltatssak az átalakulások elemi kémiai lépéseinek reakciókinetikai paramétereire vonatkozóan.

2. AZ ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A reakciókinetikai mérésekhez használt reaktorok két, koncentrikus üvegcső dielektrikumából készültek. A csövek által közrezárt gázteret fel töltöttem az előre elkészített gázelegyekkel, adott reaktornyomásokra. A reaktorok elektrolit oldatba merültek és a belső, lezárt üvegcső is ezzel az oldattal volt feltöltve, ami biztosította az áram hozzávezetését és a gáztér hőmérséklet szabályozását. 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 modellvegyületekből (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 termékként 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 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.

3. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

3.1. Halogéntartalmú metánszármazékok bontása oxigénmentes gázelegyekben

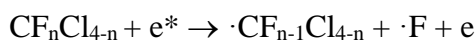
A reakciókinetikai mérések során megállapítottam, hogy minden modellvegyület - ugyan nagyon eltérő reakciósebességgel - bomlik csendes elektromos kisülésben.

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

Az átalakulások termékspektruma is nagymértékben függ a modellvegyület összetételétől. A klórfluorometánok 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 gyökök rekombinációjában képződő klór illetve hexaklóretán a végtermék.

A részletesen vizsgált kloroform lényegesen gyorsabb bomlása nagyon változatos termékspektrumot 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

propénszarmazékokat képeznek.

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

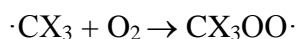
- Csendes elektromos kisülésben az átalakulások elektronütközés hatására végbemenő molekulaszéteséssel indulnak.
- A széntetraklorid bomlása a molekulaszétesést követő gyök-rekombinációval értelmezhető.
- A klórfluormetánok esetében a domináló átalakulási irány a molekula szétesését követő, rövid (néhány)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

3.2. Halogéntartalmú metánszarmazékok bontása oxigéntartalmú gázelegyekben

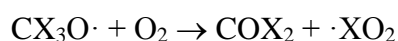
A halogéntartalmú metánszarmazékok csendes elektromos kisülésben végbemenő bomlása oxigén jelenlétében felgyorsul, miközben a hasonló feltételek között tiszta oxigénben keletkező ózon képződése teljes mértékben megszűnik. További jellegzetessége a bomlásoknak, hogy a termékspektrum szinte teljesen átalakul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

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 összhangban - nem találtam közvetlen kémiai és reakciókinetikai bizonyítékot. A H-atomot is tartalmazó metánszarmazékok jelentős bomlásebbséget eredményező reakciója az oxigénatom általi hidrogén-elvonás és az így keletkező hidroxilgyök további reakciója.

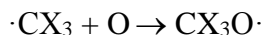
Az átalakulások kémiai mechanizmusában és termékspektrumában oxigén hatására bekövetkező döntő változás a képződő gyökökre való



oxigénaddíciót követő

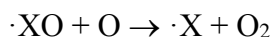
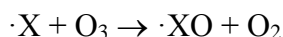


átalakulások, amelyek jellegzetes terméke a foszgén (karbonil-halogenid) típusú vegyületek megjelenése a reakcióelegyekben. Hasonló eredményre vezet az oxigénatom és a keletkező szénatom centrumú gyökök



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

A modellvegyületek ózonképződést meggátoló hatása csak részben magyarázható a fenti, oxigénatom befogási reakcióval. Eredményeim alapján is az ózon hiányaért 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 bomlásebessége felgyorsul, ami az oxigénatom általi hidrogénelvonást követő molekuláris oxigén addíciójával és a képződő peroxogyökök további átalakulásaival értelmezhetők.
- A klórfluormetánok 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.

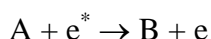
3.3. Reakciókinetikai modellezések és termokémiai számítások

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 kötőfeszültség energiája) 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 aránya

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

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 úthossza (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 rendszerre megállapított ezen sebességi együttható alapján, kötőfeszültség energiák, továbbá a reaktorban lévő elektronok átlagos kinetikus energiájának ismeretében az adott molekulában egy kiválasztott kötéstípus relatív gyakoriságának figyelembevételével az elektronütközéses reakciók sebességi együtthatói számíthatók és arra a táblázatban megadott értékek adódtak.

Az elektronütközéses 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 írja le. A többi vizsgált rendszer modellezése, a képződő közti- és végtermékek nagy száma miatt 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 összefoglalása:

- 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 még oldani, és gazdaságossági számításokkal is alátámasztani.

4. TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK:

4.1. Az értekezés témájából készült közlemények

4.1.1. Folyóiratcikkek

1. **K.A. Főglein, J. Szépvölgyi, A. Dombi:**
*Decomposition of halogenated methanes in oxygen-free gas mixtures by the use of a silent electric discharge; **Chemosphere**, **46**, (2002) (in press)*
2. **K.A. Főglein, A. Dombi:**
*Decomposition of halogenated methanes in oxygen containing gas mixtures by the use of a silent electric discharge; **Chemosphere**, (accepted for publication)*
3. **K.A. Főglein, A. Dombi:**
Reaction kinetic modellization of halogenated methanes in silent electric discharge
Reaction Kinet. Catal Lett, (submitted for publication)

4.1.2. Konferenciakiadványok

1. **Katalin Főglein, András Dombi:**
Decomposition of Halogenated Hydrocarbons in Silent Electric Discharge
2nd Int. Conf. On Environmental Engineering, 1999. május 29,- június 2., Veszprém
2. **Katalin Főglein, András Dombi**
Decomposition of CFCs in silent electric discharge
Workshop on VOC Analysis and Degradation, 1999 december 15-16, Gent

4.1.3. Előadások

1. **Főglein Katalin, Tóth Adrienn, Dombi András**
Halogéntartalmú szénhidrogének átalakítása csendes elektromos kisülésben
XX. Kémiai Előadói Napok, 1997. október 13-15., Szeged
2. **Főglein Katalin, Dombi András**
Halogéntartalmú szénhidrogének vizsgálata csendes elektromos kisülésben
XXI. Kémiai Előadói Napok, 1998. október 13-15., Szeged
3. **Katalin Főglein, Adrienn Tóth, András Dombi**
Decomposition of Halogenated Hydrocarbons in Silent Electric Discharge
3. Nemzetközi Környezetvédelmi Szakmai Diákkonferencia, 1998. június 24-26., Mezőtúr
4. **Katalin Főglein, András Dombi**
Decomposition of Halogenated Hydrocarbons in Silent Electric Discharge
3rd International Symposium Interdisciplinary Research, 1998. szeptember 24-25., Újvidék
5. **Főglein Katalin, Dombi András, Szépvölgyi János**
Halogéntartalmú szénhidrogének átalakulásának vizsgálata csendes elektromos kisülésben
XXII. Kémiai Előadói Napok, 1999. október 13-15., Szeged

4.1.4. Posztterek:

1. **Főglein Katalin**, Tóth Adrienn, Dombi András
Decomposition of Halogenated Hydrocarbons in Silent Electric Discharge
Inorganic Reaction Mechanism Meeting 97, 1998 január 8-10, Debrecen

4.2. Az értekezés témájához nem kapcsolódó közlemények és konferenciárszvételek

1. I. Ilisz, **K. Főglein**, A. Dombi
The photochemical behavior of hydrogen peroxide in near UV-irradiated aqueous TiO₂ suspensions; **Mol. Catal. A. Chem.**, 135 (1998) 55.
2. **Katalin A. Főglein**, Pál T. Szabó, Irina Babievskaya and János Szépvölgyi
Comparative Study of Decomposition of Carbon tetrachloride in Thermal Plasma
Plasma Chemistry and Plasma Processing (submitted for publication)
3. **Katalin A. Főglein**, Pál T. Szabó, Irina Babievskaya and János Szépvölgyi
Comparative Study of Decomposition of Chloroform in Thermal Plasma
Plasma Chemistry and Plasma Processing (submitted for publication)
4. **Katalin A. Főglein**, Irina Babievskaya and János Szépvölgyi
Thermodynamic Calculations for n-Hexane and Toluene Decomposition in RF Thermal Plasma
Plasma Chemistry and Plasma Processing (submitted for publication)
5. **K. A. Főglein**, J. Szépvölgyi
Decomposition of Hazardous Organic Compounds in RF Thermal Plasma
International Symposium on Plasma Chemistry, Gremi/CNRS, 2001. július 9-14., Orleans