

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Τίτλος

«Κινητική μελέτη αντιδράσεων ριζών OH και ατόμων Cl με το $(CF_3)_2C=CH_2$ στην αέρια φάση και διερεύνηση της επίδρασής του στην ατμόσφαιρα και το κλίμα»

“Kinetic study for the gas phase reactions of OH radicals and Cl atoms with $(CF_3)_2C=CH_2$ and implications in the atmosphere and climate”

Σπιτιέρη Χριστίνα

Μεταπτυχιακή Φοιτήτρια

Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστημίου Κρήτης

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια κ. Κ. Βελώνια

Παρασκευή, 07/02/2014,

ώρα 14:00μμ - 16:00 μ.μ.

Αίθουσα Σεμιναρίων 1^{ου} ορόφου,
Κτίριο Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Περίληψη

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή προσδιορίστηκαν οι κινητικές παράμετροι των αντιδράσεων των ριζών υδροξυλίου, OH, και των ατόμων χλωρίου, Cl, με το εξάφθορο-ισο-βουτένιο, $(CF_3)_2C=CH_2$, hexafluoroisobutene, HFIB) στην αέρια φάση, ενώ συγχρόνως διερευνήθηκε ο μηχανισμός τροποσφαιρικής αποικοδόμησής του. Η συγκεκριμένη ένωση ανήκει στην κατηγορία των υδροφθορολεφινών, (HydroFluoroOlefins, HFO) οι οποίες αποτελούν τα τέταρτης γενιάς προτεινόμενα εναλλακτικά των χλωροφθορανθράκων (Chlorofluorocarbons, CFCs) και διακρίνονται από τους υδροφθοράνθρακες, ως προς την παρουσία διπλού δεσμού στο μόριό τους, που τις καθιστά εν δυνάμει δραστικότερες ενώσεις στην ατμόσφαιρα και με χαμηλότερα Δυναμικά Παγκόσμιας Θέρμανσης (Global Warming Potential,

GWP). Ως εκ τούτου η διεξοδική μελέτη της επίδρασης του $(CF_3)_2C=CH_2$ στην Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και το Κλίμα, πριν την ενδεχόμενη ευρεία βιομηχανική παραγωγή και χρήση του, αποτελεί πανάκεια και θα συνδράμει στη χάραξη πολιτικών.

Για τη μέτρηση των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων του HFIB με τα δύο από τα πλέον σημαντικά οξειδωτικά συστατικά της ατμόσφαιρας, τις ρίζες υδροξυλίου και τα άτομα χλωρίου, εφαρμόστηκε η μέθοδος μέτρησης σχετικών ταχυτήτων (Relative Rate Methods). Συγκεκριμένα για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η στατική τεχνική του Θερμοστατούμενου Φωτοχημικού Αντιδραστήρα, συζευγμένου με μετασχηματιζόμενη κατά Fourier Φασματοσκοπία Υπερύθρου (TPCR/FT-IR). Όσον αφορά στις αντιδράσεις που εκκινούν τα άτομα Cl, μετρήθηκε επιπλέον, η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία και την πίεση, σε εύρη 248-363 K και 40-700 Torr αντίστοιχα. Επιπρόσθετα συμπληρωματικά πειράματα μέτρησης των συντελεστών ταχύτητας των ριζών OH και των ατόμων χλωρίου Cl με το HFIB, σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 1 Atm, διεξήχθησαν παράλληλα σε θαλάμους προσομοίωσης της ατμόσφαιρας, στο ινστιτούτο CNRS/ICARE της Ορλεάνης στη Γαλλία, χρησιμοποιώντας, επίσης, μεθόδους προσδιορισμού σχετικής ταχύτητας (Relative Rate Methods). Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν τρεις αντιδράσεις αναφοράς, για κάθε δραστική οντότητα (OH και Cl) και ο συντελεστής ταχύτητας που μετρήθηκε για τη δεύτερης τάξης αντίδραση που εκκινείται από τις ρίζες OH ήταν $k_{OH}(296\text{ K}, 1\text{ Atm}) = (7.75 \pm 0.13) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, με το όριο σφάλματος να είναι το 2σ (95 % όριο εμπιστοσύνης) και δε συμπεριλαμβάνει εκτιμώμενα συστηματικά σφάλματα. Όσον αφορά στο συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης που εκκινούν τα άτομα Cl, η εξάρτησή του από την πίεση και τη θερμοκρασία αναπαρίστανται ικανοποιητικά από την προβλεπόμενη για τριμοριακές αντιδράσεις έκφραση Troe:

$$k = \frac{k_{\infty,T} k_{0,T} [M]}{k_{\infty,T} + k_{0,T} [M]} F_c \left[1 + \left(\log_{10} \frac{k_{0,T} [M]}{k_{\infty,T}} \right)^2 \right]^{-1}$$

με τις παραμέτρους φθίνουσας εξάρτησης (fall-off parameters) που προσδιορίστηκαν να είναι: $k_0(T) = 8.0 \times 10^{-28} (T/300)^{-9.8} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ και $k_{\infty}(T) = 3.7 \times 10^{-11} (T/300)^{-0.9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Για την ανάλυση των δεδομένων ο παράγοντας

διεύρυνσης (broadening factor), F_c , διατηρήθηκε σταθερός στην προτεινόμενη τιμή από την επιτροπή της NASA /JPL για ατμοσφαιρικές αντιδράσεις, $F_c = 0.6$, ενώ για $T = 296$ K και πίεση 700 Torr ο συντελεστής ταχύτητας μετρήθηκε $k(296 \text{ K}, 700 \text{ Torr}) = (3.44 \pm 0.02) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, με την αβεβαιότητα να είναι το 2σ και δεν περιλαμβάνει τα εκτιμώμενα συστηματικά σφάλματα.

Η εξάρτηση του k από την πίεση, αλλά και η αντίστροφη εξάρτησή του από τη θερμοκρασία, στις αντιδράσεις Cl δηλώνει ότι πρόκειται για μια σύνθετη αντίδραση, μέσω σχηματισμού ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης (adduct), που είναι συμβατός με αντιδράσεις προσθήκης σε ακόρεστους δεσμούς.

Τέλος, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας προσδιορίστηκε επιπλέον, η ικανότητα ακτινοβόλησης (Radiative Efficiency, RE) και το Δυναμικό Παγκόσμιας Θέρμανσης του $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ σε χρονικό ορίζοντα 20 και 100 ετών από το μοντέλο που αναπτύχθηκε από τους Pinnock et al. (S. Pinnock, M. D. Hurley, K. P. Shine, T. J. Wallington and T. J. Smyth, *J. Geophys. Res.*, [Atmos.], 1995, 100, 23227–23238) χρησιμοποιώντας την ενεργό διατομή απορρόφησης στο υπέρυθρο (IR cross section) του HFIB, που προσδιορίστηκε στην παρούσα εργασία και ως ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής, 8.2 ημέρες όπου αφορά στη χημική του αποικοδόμηση από ρίζες OH και άτομα Cl, και προσδιορίστηκε βάσει των k_{OH} και k_{Cl} , που μετρήθηκαν επίσης στη συγκεκριμένη διατριβή.

Abstract

In the present work the kinetic parameters and the mechanism for the reactions of chlorine atoms, Cl, and hydroxyl radicals, OH, with hexafluoroisobutylene, $((\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2, \text{HFIB})$, were studied in the gas phase and the tropospheric degradation of HFIB was investigated. HFIB is a member of HydroFluoroOlefins (HFO) class of compounds, HFO, that have been proposed as potent CFC alternatives. The unsaturated double bond is expected to result in increased atmospheric reactivity, compared to previously suggested CFC alternatives and to lower Global Warming Potentials (GWP).

The kinetics of the title reactions were determined using relative rate methods. The experiments carried out using the Photochemical Thermostated Reactor technique, TPCR, coupled with Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, FT-IR. Rate coefficient, k , for the reaction of Cl atoms with HFIB was measured as a function of temperature, 248 – 363 K, and pressure 40 – 700 Torr using three different reference reactions. The rate coefficient for the reaction of OH radicals with HFIB was

determined at 296 K and 700 Torr, to be $k(296 \text{ K}, 700 \text{ Torr}) = (7.75 \pm 0.13) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$; the quoted uncertainties are the 2σ precision (95% level of confidence) of the least-squares fit and do not include estimated systematic errors. Temperature and pressure dependence for the Cl rate coefficients, found to be well represented by Troe expressions that have been proposed for termolecular reactions proceeding via adduct formation:

$$k = \frac{k_{\infty,T} k_{0,T} [M]}{k_{\infty,T} + k_{0,T} [M]} F_c \left[1 + \left(\log_{10} \frac{k_{0,T} [M]}{k_{\infty,T}} \right)^2 \right]^{-1}$$

The determined fall-off parameters were $k_0(T) = 8.0 \times 10^{-28} (T/300)^{-9.8} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and $k_{\infty}(T) = 3.7 \times 10^{-11} (T/300)^{-0.9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Room temperature rate coefficient, close to the high pressure limit, was measured to be $k(296 \text{ K}, 700 \text{ Torr}) = (3.44 \pm 0.02) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$; the quoted uncertainties are the 2σ precision of the measurements and do not include estimated systematic errors. IR cross-sections were also measured as part of the present work and the radiative efficiency was estimated using Pinnock *et al.* model ((S. Pinnock, M. D. Hurley, K. P. Shine, T. J. Wallington and T. J. Smyth, *J. Geophys. Res., [Atmos.]*, 1995, 100, 23227–23238)). The Global Warming Potential (GWP) of HFIB was calculated for 20, 100 and 500 time horizons using the kinetic results and the IR cross-sections to determine the tropospheric lifetime and the radiative efficiency, respectively. Finally, the atmospheric oxidation end-products were experimentally identified and the life cycle atmospheric impact of HFIB was discussed.