

Technical University of Denmark



## Tropospheric degradation mechanisms of chloroflourocarbons

Nielsen, Ole John; Bjarnov, E.; Pagsberg, Palle Bjørn; Sillesen, A.

*Publication date:*  
1982

*Document Version*  
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

*Citation (APA):*  
Nielsen, O. J., Bjarnov, E., Pagsberg, P. B., & Sillesen, A. (1982). Tropospheric degradation mechanisms of chloroflourocarbons. (Risø-M; No. 2337).

## DTU Library

Technical Information Center of Denmark

---

### General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Risø-M-2337

TROPOSFÆRISKE NEDBRYDNINGSMEKANISMER FOR HALOGENEREDE  
HYDROCARBONER

Ole John Nielsen, Erik Bjarnov, Palle Pagsberg og  
Alfred Sillesen

Abstract. Denne rapport er udarbejdet i forbindelse med en kontraktopgave for Nordisk Ministerråd. Efter en kort indføring i problemstillingen, beskrives vor eksperimentelle procedure. De fundne hastighedskonstanter for reaktionerne mellem hydroxylradikalet og freon-12, freon-22 og methylchloroform diskuteres. I konklusionen gøres der betragtninger over det fremtidige arbejde.

INIS descriptors. CHEMICAL REACTION KINETICS, ENVIRONMENTAL IMPACTS, FREONS, GASES, HYDROXYL RADICALS, OZONE LAYER, PULSED IRRADIATION, RADIOLYSIS, TROPOSPHERE

UDC 547.412 : 551.510.534

Juni 1982

Forsøgsanlæg Risø, DK 4000 Roskilde, Danmark

**ISBN 87-550-0830-5**

**ISSN 0418-6435**

**Risø Repro**

**INDHOLD**

**Side**

<b>INDLEDNING</b> .....	<b>5</b>
<b>EKSPERIMENTELT</b> .....	<b>6</b>
<b>RESULTATER</b> .....	<b>7</b>
<b>DISKUSSION</b> .....	<b>9</b>
<b>KONKLUSION</b> .....	<b>11</b>
<b>REFERENCER</b> .....	<b>13</b>
<b>TABELLER OG FIGURER</b> .....	<b>14</b>



## INDLEDNING

Projektet har direkte relation til den løbende diskussion vedrørende den potentielle nedbrydning af det stratosfæriske ozonlag som følge af antropogene chlorofluorocarboner (CFC). Ozonkoncentrationen udviser så stor naturlig fluktuation, at man ikke kan drage konklusioner på baggrund af målinger. Derfor må informationer om ændringer i ozonkoncentrationen fås fra atmosfærekemiske modelberegninger. Disse modelberegninger er meget komplekse, f. eks. indgår der mere end 200 forskellige kemiske reaktioner. De værdier af hastighedskonstanterne, der anvendes i modelberegningerne revideres fortløbende i takt med fremkomsten af nyere pålidelige målinger (Derwent et al. 1981) Den fare et bestemt specie repræsenterer i relation til ozonlagets stabilitet afhænger bl. a. af de mulige troposfærekemiske reaktioner. Flere uafhængige bestemmelser med forskellig teknik af relevante hastighedskonstanter vil øge pålideligheden af modelberegningerne. Der er nylig publiceret et glimrende review om ozonproblematikken (Burchardt, 1981).

I 1980 blev hastighedskonstanterne for reaktionerne ved stuetemperatur mellem OH-radikaler og freon-22 (F-22) og methylchloroform bestemt af os (Bjarnov, 1980) ved hjælp af gasfase pulsradiolyse kombineret med kinetisk spektroskopi. Nøjagtige bestemmelser af hastighedskonstanter for F-22 reaktioner er specielt vigtige. F-22 er nemlig den mest anvendte erstatning for F-11 og F-12, og mængden af F-22 i atmosfæren stiger eksponentielt med tiden (se New Scientist, 1981).

I 1981 har der været udført eksperimenter med den samme teknik til bestemmelse af hastighedskonstanter for reaktioner mellem OH og den perhalogenerede F-22 ved stuetemperatur og ca. 70 grader celsius. Ved bestemmelse af små hastighedskonstanter for OH-CFC reaktioner har vor teknik den fordel, at vi ikke har problemer med quenching, når man går op i CFC-koncentration,

som man ellers har med resonans fluorescence teknikken, der er den mest anvendte teknik til bestemmelse af OH-CFC hastigheds-konstanter.

#### EKSPERIMENTELT

Gasblandingerne bestråles med 2 MeV elektroner fra en Febetron 705B felt emissions <sup>6</sup>accelerator med en pulslængde på 20 nanosekunder og en maksimal strømstyrke på 3000 A. Alle gasblandinger fremstilles i et almindeligt glas vakuumsystem, hvorfra de overføres til en 1 liter rustfri stålcelle (Gordon et al., 1977), forsynet med et sæt konjugerede spejle. Dette arrangement gør det muligt at vælge lysvejlængder på 40,80,120 og 160 cm vinkelret på elektronstrålen. Analyselyset fås fra en Varian 150 W højtryks Xenon lampe, som er forsynet med "pulser" og "optisk tilbagekobling" således at lysintensiteten kan forøges 30-50 gange i UV-området i pulstider op til  $10^{-2}$ s. Lyset analyseres i et 1 meter Hilger-Watts gitterspektrometer med en dispersion på 8 Å/mm. Intensiteten af lyset, der kommer ud af spektrometerets udgangspalte følges med en Hamamatsu R929 photomultiplikator. De forstærkede signaler opsamles og digitaliseres i en 8100 Biomation transcient recorder og overføres til en PDP8 minicomputer. Her kan rådata transformeres til absorptions versus-tid-kurver eller andre relevante typer plot. Udvalgte rådata kan skrives på magnetbånd til videre databehandling på Risø centrale regnearlæg, hvor eksperimentelle kinetik-kurver kan sammenlignes med simulerede modeller. Den eksperimentelle opstilling er skematisk vist i figur 1 og beskrevet i detaljer af Hansen et al. (1979).

Dannelse og henfald af OH-radikalet blev fulgt ved en bølglængde på 3090 Å med en spektral båndbredde på ca. 1 Å. Forskellen mellem den naturlige liniebredde for OH-linierne ved 3090 Å og den benyttede spektrale båndbredde gør det nødvendigt at anvende en modificeret version af LambertBeers lov:

$$A = (e \cdot C \cdot l)^n,$$

hvor A er absorptionsen, e er den molære ekstinktionskoefficient, C er koncentrationen af det absorberende stof, og l er lysets vejlængde i stoffet, n er eksponenten i den modificerede Lambert-Beers lov, som bestemmes eksperimentelt og afhænger af linniformen og den benyttede spektrale spaltebredde.

Bestemmelse af n er sket på to måder: 1) ved at variere lysvejlængden i cellen og 2) ved at variere dosis i elektronpulsen, altså ved at variere koncentrationen af OH-radikaler. n blev betemt til 0.77.

Ud over de EDB programmer, der blev udviklet i forbindelse med projektet, bruger vi et program, CHEMSIMUL, der er udviklet på Risø af O. Lang Rasmussen. Dette program oversætter kemiske reaktionsligninger til det relevante sæt differentialligninger, som løses ved numerisk integration efter specifikation af begyndelsesbetingelserne. Effekten af parameter variationer kan studeres på en grafisk computer-terminal.

## RESULTATER

Ved pulsradiolyse af rene vand-argon blandinger dannes først argon-ioner, Ar<sup>+</sup>, og eksiterede argon-atomer, Ar\*. Dannelsen af OH-radikaler sker via reaktionen:



I tabel 1 er givet oversigt over de vigtigste reaktioner ved pulsradiolyse af vand-argon blandinger samt deres hastighedskonstanter. Der dannes altså lige store mængder H og OH. Dannelsen af OH er momentan i forhold til den tidskala, i hvilken vi følger OH-henfaldet, ca. 1 milisekund. De dannede primære radikaler reagerer derpå med hinanden og med tilsatte stoffer, under dannelse af "sekundære radikaler" som reagerer videre til



stabile produkter. Under vore forsøgsbetingelser kan OH-henfaldet i det rene vand-argon system beskrives ved:

(k er den relevante hastighedskonstant).

$$-d(OH)/dt = k_{12}(H) (OH) + 2k_{11a}(OH)^2 + 2k_{11b}(OH)^2,$$

og ved tilsætning af F-12 til systemet:

$$-d(OH)/dt = k_{12}(H) (OH) + 2k_{11a}(OH)^2 + 2k_{11b}(OH)^2 + k(F-12) (OH),$$

og efter division med (OH):

$$-d \ln(OH)/dt = k_{12}(H) + 2k_{11a}(OH) + 2k_{11b}(OH) + k(F-12).$$

Når freon koncentrationen er tilstrækkelig høj, dvs:

$$k(F-12) > k_{12}(H) + 2k_{11a}(OH) + 2k_{11b}(OH),$$

kan man se bort fra de 3 første led og udtrykket degenererer til de velkendte pseudo-første-ordens udtryk:

$$-d \ln(OH)/dt = k(F-12),$$

hvorfra man efter integration får det simple udtryk for halveringstiden, t, for OH-henfaldet:

$$t = \ln 2 / k(F-12) \text{ eller } 1/t = k(F-12) / \ln 2.$$

Ved stuetemperatur er der for at få et mål for den eksperimentelle usikkerhed kørt 2 uafhængige serier af eksperimenter. I den første serie på 31 eksperimenter har vi målt på vand-argon systemet med henholdsvis 0,1,2,4 og 8 mbar F-12. I den anden serie på 19 eksperimenter har vi brugt 0,4 og 8 mbar F-12. I figur 2 er plottet den reciproke halveringstid mod F-12 koncentrationen samt et første ordens fit for henholdsvis serie 1 og 2. Værdien af hastighedskonstanten, k, i de to serier er bestemt til  $1.1 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$ .

---

I tabel 2 er de tre hastighedskonstanter vi har bestemt indtil nu sammenlignet med tidligere publicerede værdier.

Af tidsmæssige årsager er der kørt for få højtemperaturforsøg til at kunne rapportere egentlige resultater endnu.

## DISKUSSION

Den mest iøjenfaldende og overraskende forskel i tabel 2 vedrører P-12, hvor vi på grundlag af det foreliggende arbejde beregner en hastighedskonstant, som er ca. 18 gange større end den øvre grænseværdi for tidligere publicerede resultater fra internationalt anerkendte forskningslaboratorier (Atkinson et al., 1975; Howard og Evenson, 1976; Cox et al., 1976; Chang og Kaufman, 1977)

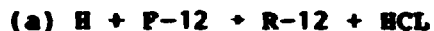
Der er to muligheder for systematiske fejlkilder:

- (1) Renhed af den anvendte P-12
- (2) Fejlfortolkning af eksperimentelle måleresultater.

Ad.(1). Vi har anvendt P-12 leveret af Matheson med specificationen 99%. Den observerede "tilsyneladende hastighedskonstant" kunne naturligvis forklares ved et indhold af en 1% urenhed, "X", som er 100 gange mere reaktiv end P-12. Analyse ved hjælp af gaschromatografi/massespektrometri har ikke ført til påvisning af reaktive urenheder, som f. eks. HCl eller andre freontyper. Det maksimale indhold af uspecificerede urenheder skønnes at være mindre end 0.1%. Alligevel har vi fra det tyske firma Hoechst fremskaffet en anden P-12 sample, som vi har foretaget kontroleksperimenter med. Disse eksperimenter har vist at der ikke er grund til at betvivle renheden af den anvendte P-12.

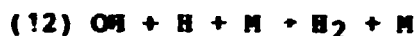
Ad(2). Ved hjælp af modelberegninger har vi undersøgt den mulighed, at de observerede ændringer i OH-levetiden eventuelt kan

tilskrives de H-atomer, som produceres samtidig med OH. I modellen har vi medtaget reaktionerne:



hvor R-12 er F-12 radikalet og P er et reaktions produkt.

Med hensyn til OH-levetiden er effekten at (b) og (c) med stigende F-12 koncentration gradvist erstatter den "naturlige baggrundsreaktion":



Hastighedskonstanten for (b) er velkendt, men for (a) og (c) har vi i modellen anvendt "skønnede værdier".

Den absolute værdi af hastighedskonstanten for (a) er kun af betydning i den forstand, at den fastsætter det koncentrationsniveau hvor effekten på OH-levetiden observeres. Den maximale ændring af OH-levetiden er imidlertid kun bestemt af forholdet:

$$k_{12}/(k_b+k_c) .$$

Det karakteristiske for de undersøgte model er, at ændringer i OH-levetiden har en maksimalværdi svarende til at alle H-atomer, ved høj F-12 koncentration omsættes efter (a). Ved yderligere forøgelse af koncentrationen af F-12 forbliver OH-levetiden konstant. Dette er i modstrid med de eksperimentelle data, som viser en lineær sammenhæng mellem den reciproke OH-levetid og F-12 koncentrationen, altså intet "mætningsfænomen" i det undersøgte F-12 koncentrationsområde.

Derfor synes den ovenstående reaktionsmekanisme ikke at repræsentere en mulighed for fejlfortolkning af de eksperimentelle data.

Vi har endvidere undersøgt effekten af en mulig kontamination med ilt. Også i dette tilfælde forudsiger modellen et mætningsfænomen, som ikke er observeret eksperimentelt.

#### KONKLUSION

På grundlag af mange års erfaringer nærer vi stor tillid til vore modelberegninger, og sammenfald mellem det observerede "naturlige OH-henfald" og OH-model-henfaldskurven viser, at beskrivelsen af de "naturlige henfaldsmekanismer" i det rene vand-argon system er helt tilfredsstillende.

Ændringerne, som finder sted efter tilsætning af P-12 til systemet er forholdsvis enkle at beskrive i modellen. Derfor er det næppe sandsynligt, at vi har overset eventuelle reaktionsmekanismer, som kunne give anledning til fejlfortolkning af de eksperimentelle resultater.

Status er da, at vi ikke har fundet signifikante mængder af reaktive urenheder i den anvendte P-12 og vi har ikke kunnet identificere systematiske fejlkilder i de foreliggende måleresultater. Derfor må vi overveje, om den beregnede værdi  $k(\text{OH}+\text{P-12})=10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  kan være realistisk under de givne forsøgsbetingelser, selvom denne værdi afgiver stærkt fra tidligere publicerede værdier, som imidlertid alle er beregnet på grundlag af forsøg ved meget lavere tryk, ca. 10 torr. Principielt kunne forskellen forklares ved trykafhængighed af den tilsyneladende bimolekulære hastighedskonstant.

Den eventuelle trykafhængighed, samt effekten af meget små mængder urenheder i P-12 vil blive undersøgt i en kommende forsøgs serie. Indtil resultaterne af denne forsøgsrække foreligger bør nærværende resultat tages med forbehold.

Da reaktionen repræsenterer en mulig nedbrydningsmekanisme for F-12 i troposfæren føler vi os naturligvis forpligtede til at undersøge om der er hold i den ovenstående "interessante" værdi, som ville medføre en omklassificering af F-12 fra potentielt meget skadelig til "relativt uskadelig" i relation til ozonlagsproblematikken.

REFERENCER

Atkinson, R., Hansen, D.A. and Pitts, Jr., J.N. (1975). J. Chem. Phys. 63, 1703-1706.

Bjarnov, E. (1980). Upubliceret materiale.

Buchardt, O. (1981). Mulige miljøeffekter af nuværende og fremtidige driv- og oplysningsmidler til aerosolbeholdere. Rapport no. 35 for Den Danske Miljøstyrelse.

Chang, J.S. and Kaufman, F. (1977). Geophysical Research Letters 4, 192-194.

Cox, R.A., Derwent, R.G., Eggleton, A.E.J. and Lovelock, J.E. (1976). Atmospheric Environment 10, 305-308.

Derwent, R.G. and Eggleton A.E.J. (1981). Nature 293, 387-389.

Gordon, S., Mulac, W. and Nanggia, P. (1971). J. Chem. Phys. 75, 2087-2093.

Hampson, R.F. (1980). Chemical Kinetic and Photochemical Data Sheets for Atmospheric Reactions, Federal Aviation Administration, Report no. FAA-EE-80-17.

Hansen, K.B., Wilbrandt, R. and Pagsberg, P. (1979). Rev. Sci. Instrum. 50, 1532-1538.

Howard, C.J. and Evenson, K.M. (1976). J. Chem. Phys. 64, 197-202.

New Scientist (1981), 91,596.

Tabel 1

Oversigt over de vigtigste reaktioner ved pulsradiolyse af H<sub>2</sub>O - Ar Blandinger.

	OH	H	O	O <sup>2</sup>	HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
OH	11	12	13		15	16
H		22	23	24	25	
O			33		35	
O <sub>2</sub>						
HO <sub>2</sub>					55	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>						

Reaktion	Reaktionskonstantet i M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
11a OH + OH = H <sub>2</sub> O + O	k <sub>11a</sub> = 1.1x10 <sup>9</sup>
11b OH + OH + M = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M	k <sub>11b</sub> = 3.8x10 <sup>9</sup>
12 OH + H + M = H <sub>2</sub> O + M	k <sub>12</sub> = 5x10 <sup>9</sup>
13 OH + O = H + O <sub>2</sub>	k <sub>13</sub> = 2.4x10 <sup>10</sup>
15 OH + HO <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	k <sub>15</sub> = 2.4x10 <sup>10</sup>
16 OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	k <sub>16</sub> = 4.9x10 <sup>8</sup>
22 H + H + M = H + M	k <sub>22</sub> = 5x10 <sup>7</sup>
23 H + O + M = OH + M	k <sub>22</sub> = 3x10 <sup>8</sup>
24 H + O <sub>2</sub> + M = HO <sub>2</sub> + M	k <sub>24</sub> = 3x10 <sup>8</sup>
25a H + HO <sub>2</sub> = OH + OH	k <sub>25a</sub> = 1.9x10 <sup>10</sup>
25b H + HO <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	k <sub>25b</sub> = 8.4x10 <sup>9</sup>
33 O + O + M = O <sub>2</sub> + M	k <sub>33</sub> = 1.6x10 <sup>7</sup>
35 O + HO <sub>2</sub> = OH + O <sub>2</sub>	k <sub>35</sub> = 2.1.x10 <sup>10</sup>
55 HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	k <sub>55</sub> = 1.5x10 <sup>9</sup>

Reaktionskonstanterne for 3. ordens reaktioner er omregnet til pseudo 2. orden med en (Ar) på 1/24 M efter de værdier Hampson opgiver.

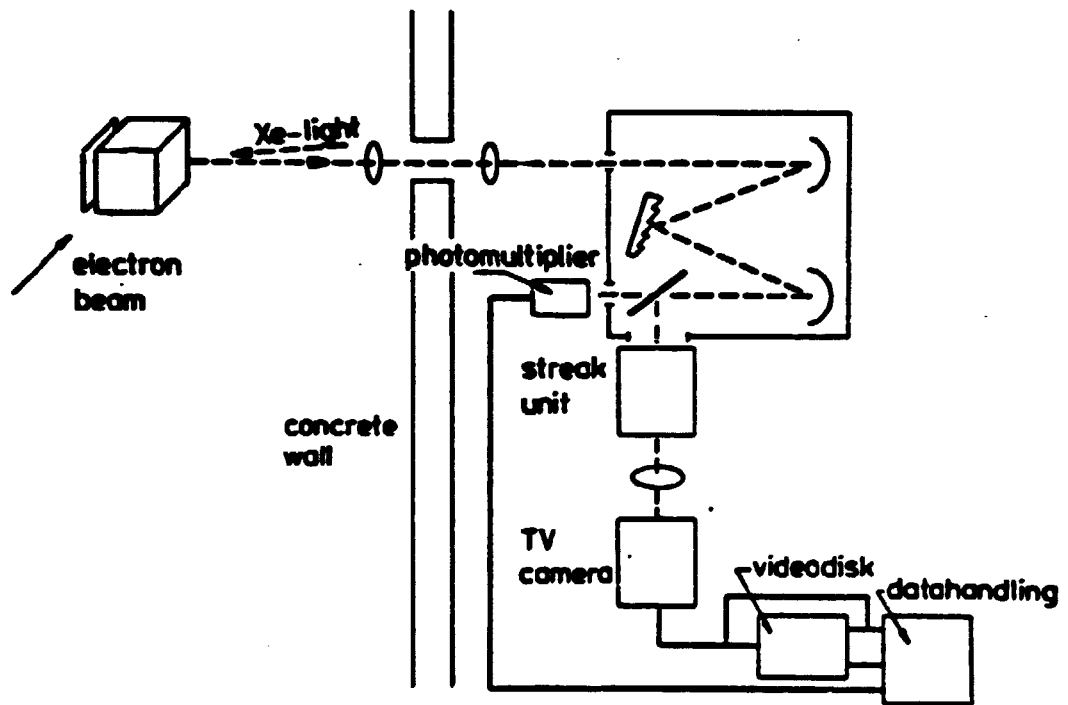
Tabel 2

Oversigt over de i projektet bestemte hastighedskonstanter

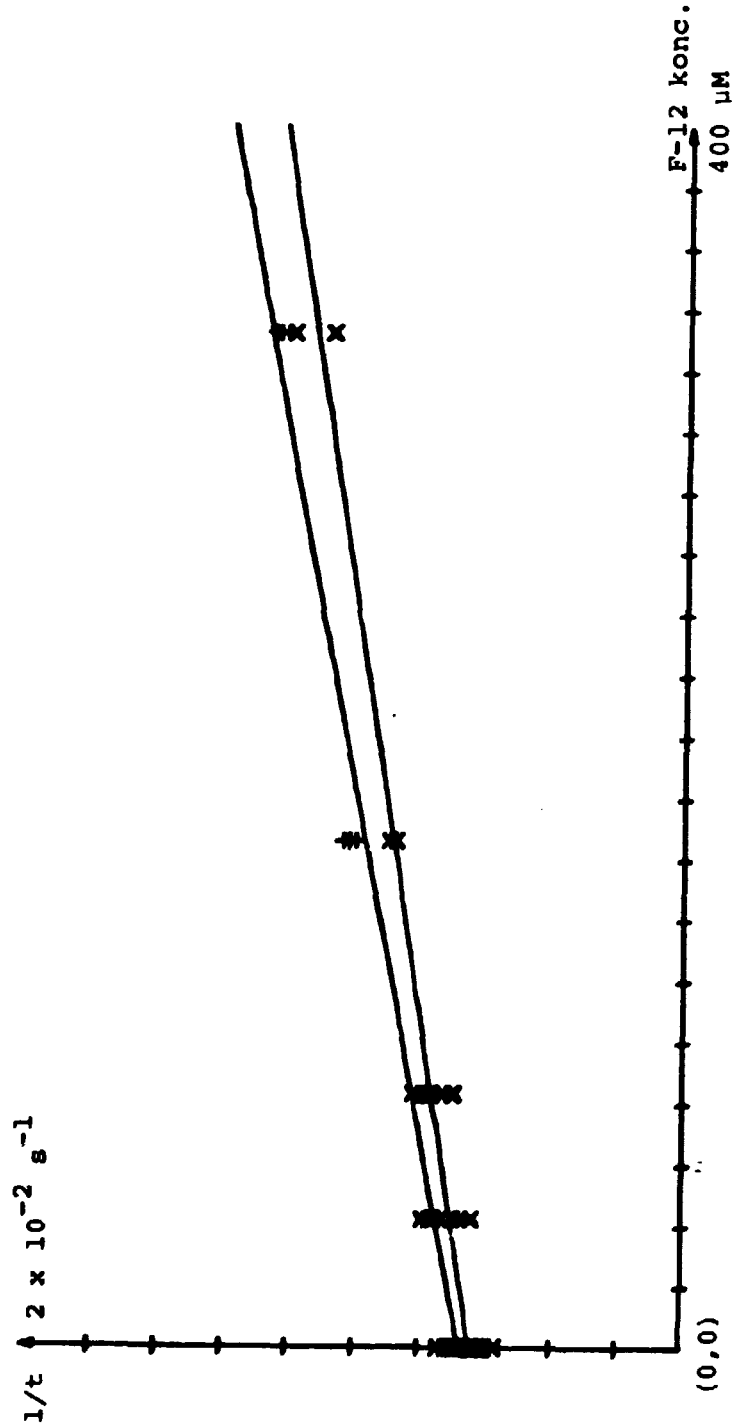
	$k \text{ i } M^{-1}s^{-1}$ (dette projekt)	$k \text{ i } M^{-1}s^{-1}$ (andre arbejder)	
OH + P-12	$1.1 \times 10^7$	$< 6 \times 10^5$	(Atkinson 1975)
		$< 2.4 \times 10^5$	(Howard 1976)
		$< 6 \times 10^4$	(Cox 1976)
		$< 3.6 \times 10^5$	(Chang 1977)
OH + P-22	$8 \times 10^6$	$2.8 \times 10^6$	(Hampson)
OH + CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	$7.5 \times 10^7$	$7.5 \times 10^6$	(Hampson)



Figur 1. Diagram over den eksperimentelle opstilling.



**Figur 2.** Reciprok halveringstid for OH-henfaldet plottet mod F-12 koncentrationen, for den første og den anden serie eksperimenter.



Risø - M - 2337

<p>Title and author(s)</p> <p>TROPOSPHERIC DEGRADATION MECHANISMS OF CHLOROFLOUROCARBONS</p> <p>Ole John Nielsen, Erik Bjarnov, Palle Pagsberg and Alfred Sillesen</p>	<p>Date June 1982</p> <p>Department or group Chemistry Dept.</p> <p>Group's own registration number(s)</p>
<p>13 pages + 2 tables + 2 illustrations</p>	
<p>Abstract</p> <p>This report is prepared in connection to a contract with The Nordic Council of Ministers. After a short introduction the experimental procedure is described. The derived rate constants for reactions between the hydroxyl radical and CFC-11, CFC-12, CFC-22 and methylchloroform are discussed. Future work is suggested.</p> <p>Available on request from Risø Library, Risø National Laboratory (Risø Bibliotek), Forsøgsanlæg Risø), DK-4000 Roskilde, Denmark Telephone: (02) 37 12 12, ext. 2262. Telex: 43116</p>	<p>Copies to</p>