

A γ -valerolakton OH-gyökkel végbemenő gázfázisú elemi reakciójának vizsgálata

Farkas Mária

farkasmaria@chemres.hu

Témevezetők: Prof. Dóbé Sándor (MTA KK AKI Légekörkémiai Csoport)
Prof. Turányi Tamás (ELTE Kémiai Intézet)



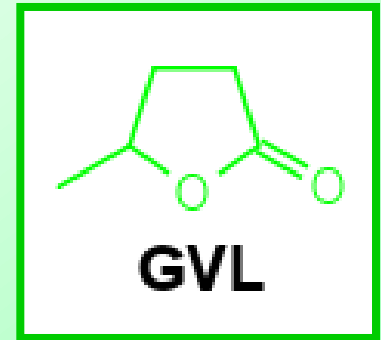
Az előadás vázlatja

- A doktori munka témavázlatja
- γ -valerolakton molekula jellemzői (GVL)
- GVL szintézisének ismertetése
- Gyorsáramlásos kísérleti technika
- Eredmények bemutatása
- További tervek
- Összefoglalás

Doktori munka témavázlata

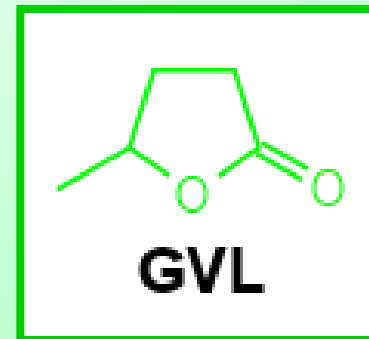
- OH +GVL reakció kinetikájának tanulmányozása
 - Gyorsáramlásos kísérleti technika DF-RF
 - Impulzuslézer-fotolízis PLP-RF
 - Relatív kísérleti technika RR
- GVL pirolízis: nyomás és hőmérséklet változtatása
- A GVL égési paramétereinek meghatározása:
cetánszám, oktánszám, égéshő
- Külföldi együttműködésben lökéshullám-cső (shock tube) vizsgálatok

γ -valerolakton molekula



- Természetben előforduló gyümölcs lakton, élelmiszer adalék
- Színtelen, kellemes illatú folyadék
- $-31\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $207\text{ }^{\circ}\text{C}$ között folyadék halmazállapotú marad
- Gőznyomása alacsony magas hőmérsékleten is
- Vízzel elegyedik, biológiailag lebontható

γ -valerolakton molekula



Távlati lehetőség: A GVL nagy méretekben történő előállítása cellulózból és széleskörű felhasználása

Probléma: A GVL légkörkémi hatása ismeretlen



Megoldás: A GVL fizikai-kémiai tulajdonságait és reakcióinak kinetikáját alaposan meg kell vizsgálni



Tervek a felhasználásra: ipari alapanyag és/vagy alternatív üzemanyag

Bioraffinálás

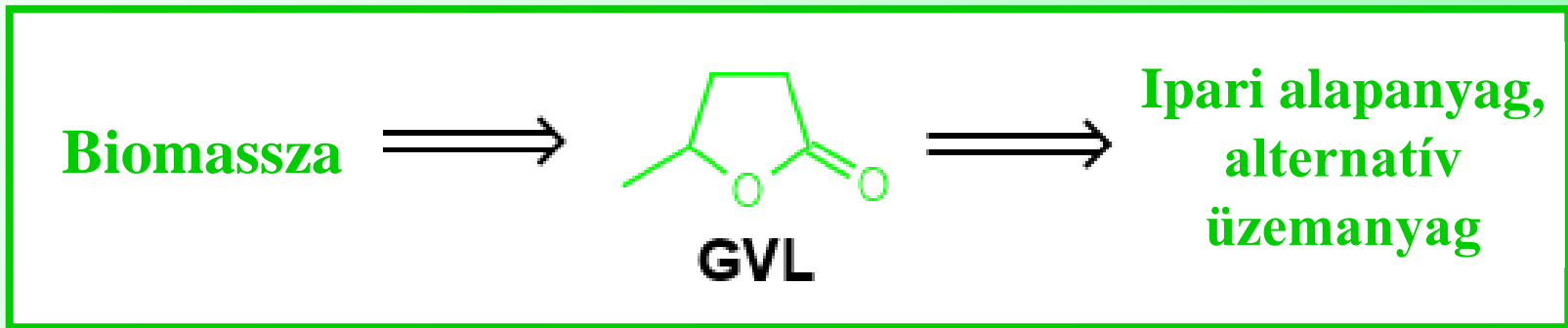
- Biomasszából kiinduló fenntartható eljárás
- Sokfajta biotermék és energiahordozó állítható elő megújuló módon
- Cél (átfogó EU kutatási program):

A bioraffinálás, mint innovatív technológia megvalósítása a következő folyamatok kutatása, fejlesztése, és integrációja által:

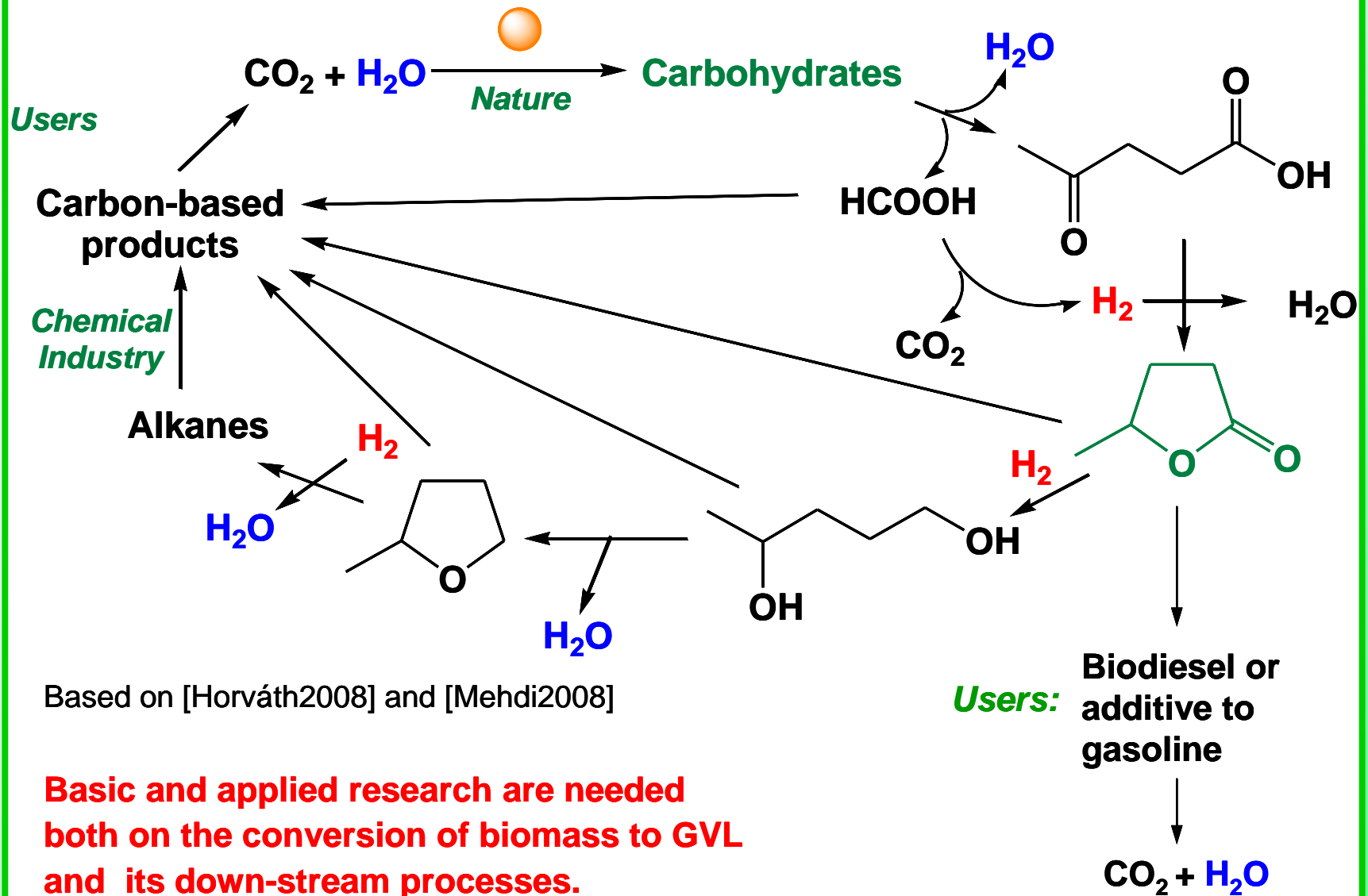
- Biomassza előállítás
- Biomassza átalakítás
- A hulladék biztonságos újrahasznosítása vagy eltüntetése
- A végtermék és a felhasználó közötti összhang biztosítása

A GVL előállítása

Prof. Horváth István Tamás és csoportja, ELTE



GVL-economy





A promising biofuel



<http://www.hit-team.net/>

Chemical Science

Chemical science news from across RSC Publishing.

A fruity alternative to fossil fuel

14 February 2008

A naturally occurring fruit lactone could prove useful as a new type of biofuel, say Hungarian scientists. Istvan Horvath and colleagues at Eotvos University in Budapest have found that γ -valerolactone has 'all the qualities of a good biofuel', including being easy and safe to store and transport.

Horvath explained 'of course the quantity of γ -valerolactone found in fruits is very, very small and we would not want to use a food resource as a fuel, instead we plan to convert carbohydrates obtained from agricultural residues, wood and wood wastes directly to γ -valerolactone' ...

Gyorsáramlásos kísérleti technika

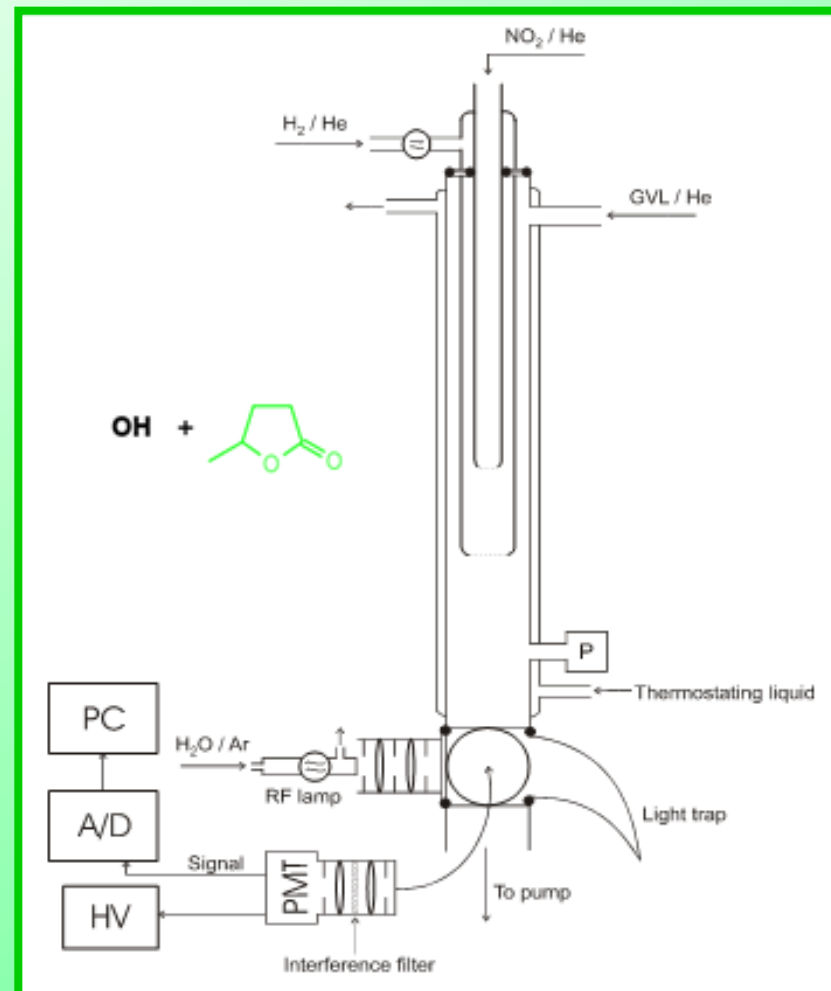
DF-RF

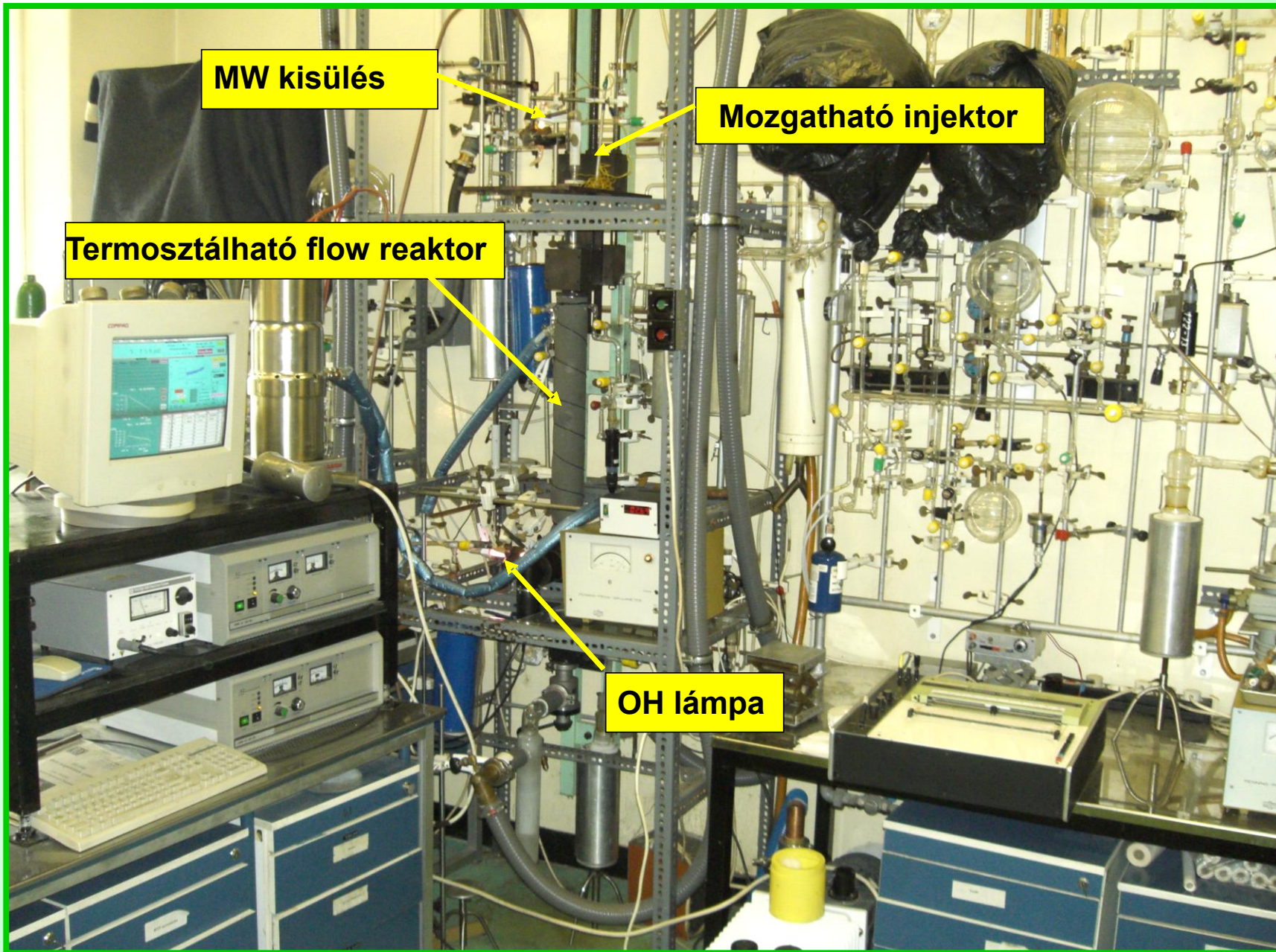
- Különlegessége:

- reakció gyors gázáramban
- reakcióidő = reaktánsok kontaktideje
- ms időtartományú reakciók vizsgálatára

- A készülék felépítése:

- reaktor + mozgatható injektor
- detektáló egység
- gázkezelő- és elszívó vákuumrendszer





MW kisülés

Mozgatható injektor

Termosztálható flow reaktor

OH lámpa

Elegykészítés

Gőznyomása alacsony



**Bemérés folyadékként
térfogat alapján**



A GVL OH-gyökkel végbemenő elemi reakciójának kinetikája

- $\text{OH} + \text{GVL} \rightarrow \text{termékek (1)}$
 $\text{OH} + \text{fal} \rightarrow \text{termékek (fal)}$
- Pszeudo-elsőrendű körülmények: $[\text{GVL}] \gg [\text{OH}]$

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{GVL}] + k_{\text{fal}}[\text{OH}] = (k_1' + k_{\text{fal}}) \cdot [\text{OH}]$$

t : reakcióidő

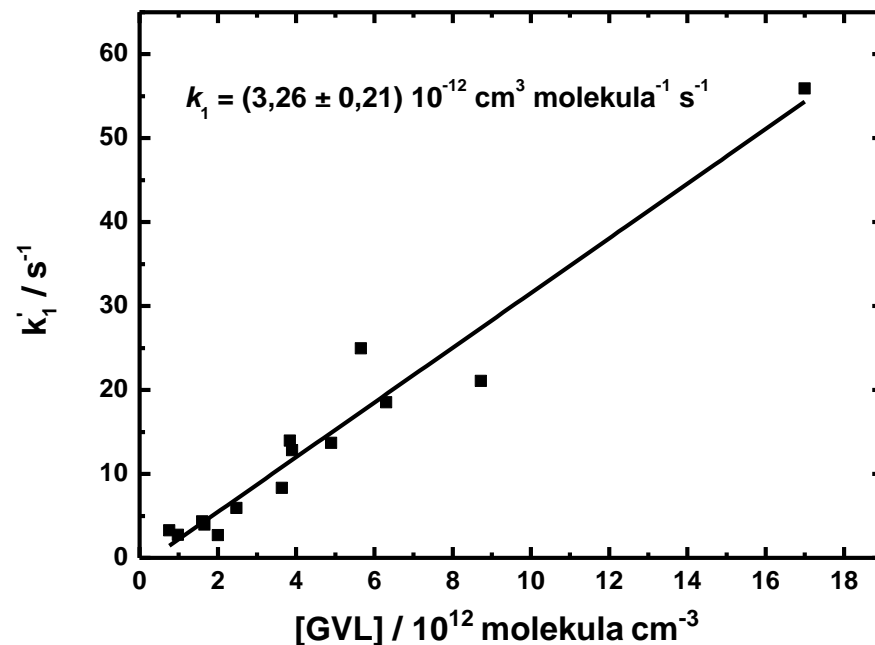
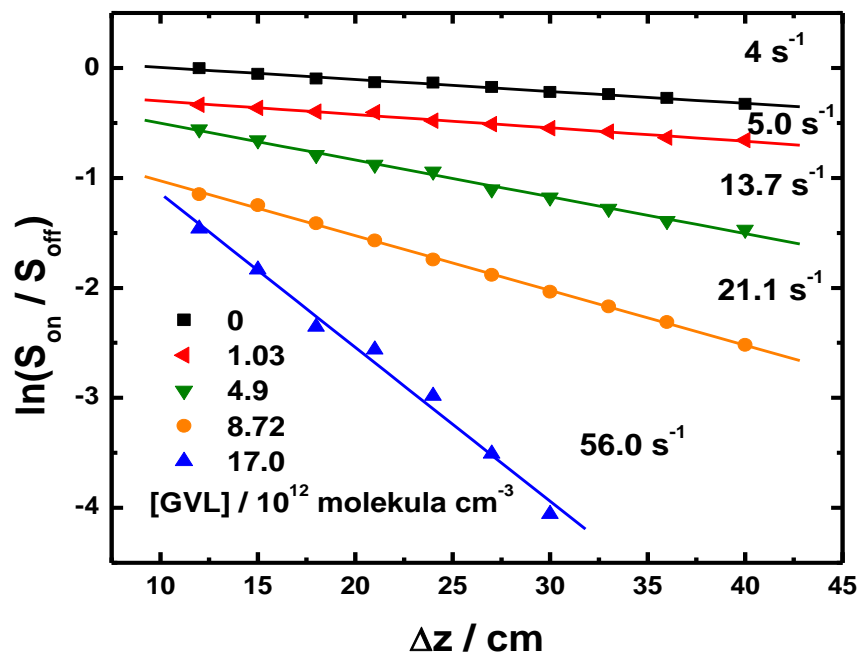
k_1 : bimolekuláris reakció sebességi együtthatója

k_1' : pszeudo-elsőrendű sebességi együttható ($=k_1 \cdot [\text{GVL}] + \text{konst.}$)

k_{fal} : fali fogyás sebességi együtthatója

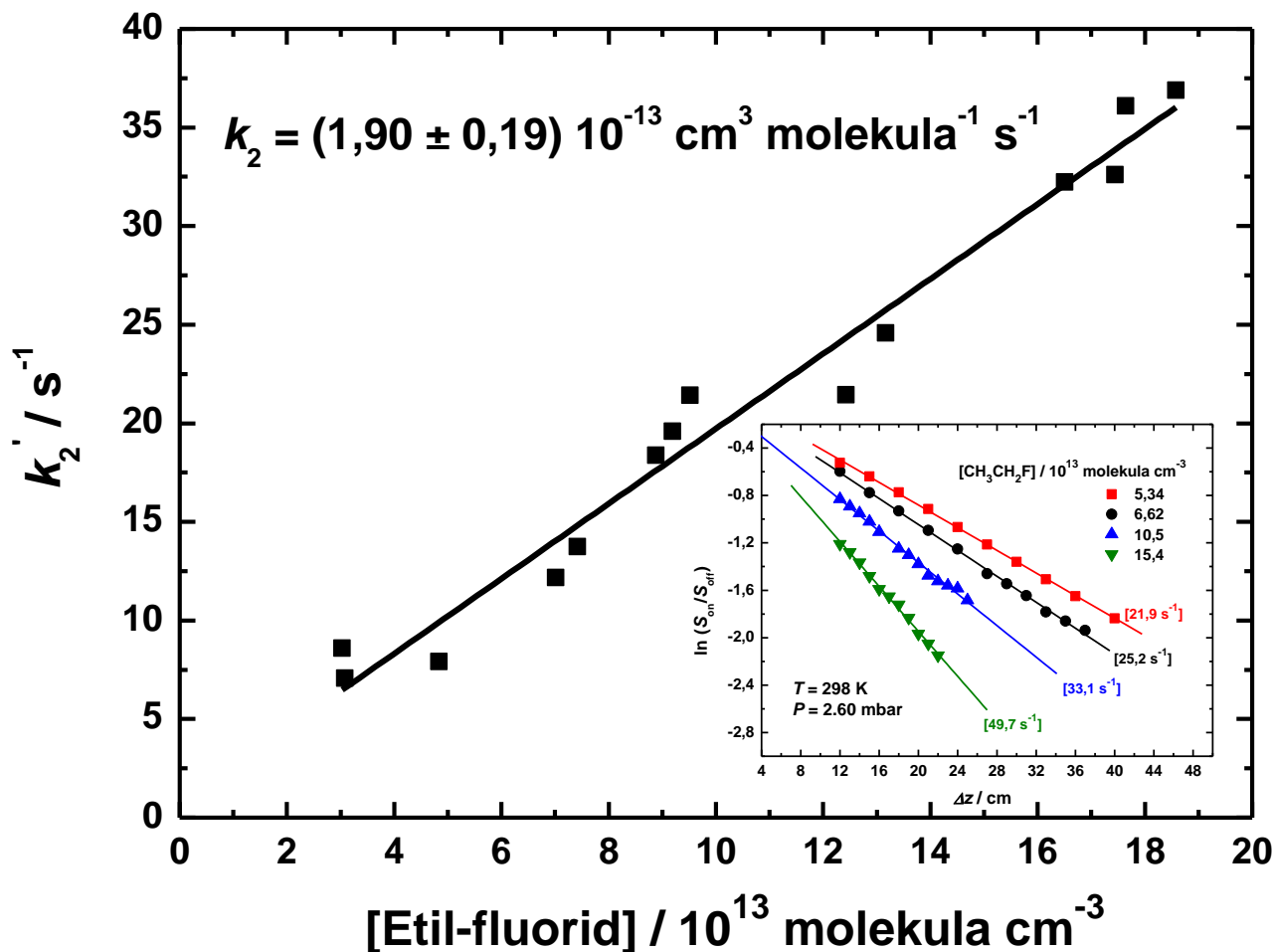
- Az $[\text{OH}]$ - val arányos S_{OH} jelnagyság mérése Δz távolságoknál

Sebességi együttható $T = 298$ K-en



$$k_1(298 \text{ K}) = (3,26 \pm 0,21) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Etil-fluorid reakciója OH-gyökkel



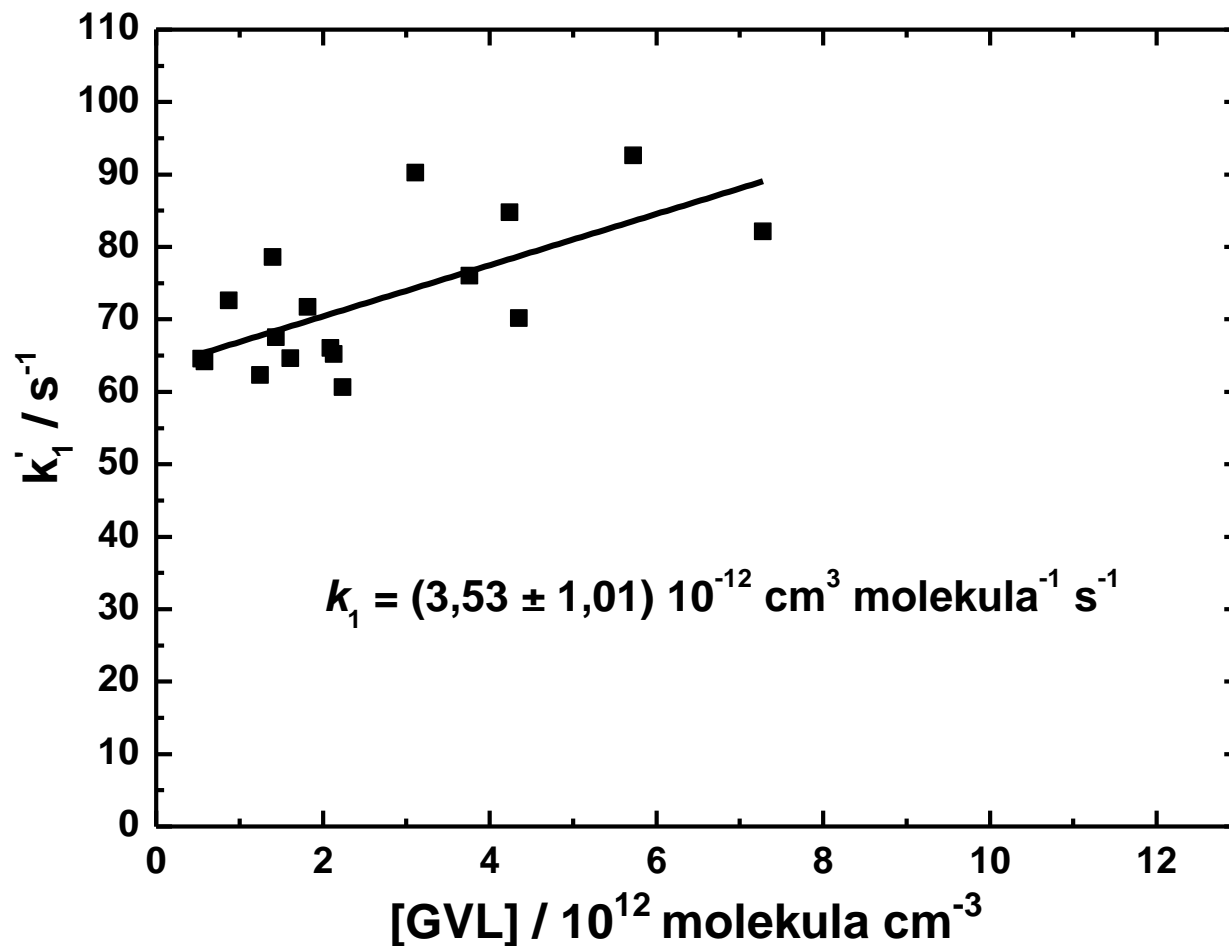
IUPAC ajánlás:

$$2,2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

DF-RF:

$$(1,90 \pm 0,19) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Sebességi együttható $T = 298$ K-en



$$k_1(298 \text{ K}) = (3,53 \pm 1,01) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tervek



**Impulzslézer fotolízis
PLP-RF**



**Relatív kísérleti technika
RR**

$$k_1(298 \text{ K}) = 2,89 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Hőmérsékletfüggés vizsgálata: DF-RF, PLP-RF

Összefoglalás

- Gyorsáramlásos kísérleti eljárás kidolgozása az OH + GVL reakcióra
- OH + GVL reakció sebességi együtthatójának meghatározása DF-RF módszerrel

$$k_1(298 \text{ K}) = (3,26 \pm 0,21) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

- A vizsgált reakció sebességi együtthatójának meghatározása a relatív kísérleti technika segítségével

$$k_1(298 \text{ K}) = 2,89 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Köszönetnyilvánítás

Dóbé Sándor
Turányi Tamás
Szilágyi István
Zügner Gábor
Szabó Emese
Zsibrita Dóra

OTKA (OMFB-00992/2009)

Publikációs lista

- **Photochemical and Photophysical Study on the Kinetics of the Atmospheric Photodissociation of Acetone**, István Szilágyi, Gergely Kovács, Mária Farkas, Gábor L. Zügner, Agnieszka Gola, Sándor Dóbé and Attila Demeter *React. Kinet. Catal. Letters*, **96**, 437–446 (2009) If: 0.587
- **Direct and Relative-Rate Kinetic Study of the Reaction OH + C₂H₅F** G. L. Zügner, M. Farkas, E. Szabó, D. Zsibrita, S. Dóbé, *J. Phys. Chem. A*, (to be submitted); if.: 2.871.
- **Photochemistry of Methyl Ethyl Ketone: Quantum Yields and S₁/S₀-Diradical Mechanism of Photodissociation**, Rebeka Nádasdi, Gábor L. Zügner, Mária Farkas, Sándor Dóbé, Satoshi Maeda, and Keiji Morokuma (to be submitted)
- **First results and plans on the kinetics of the reactions of a “biorefinery molecule” γ -valerolactone**, Mária Farkas, *Hungarian-Polish research group meeting*, Wroclaw, Poland, 5-9 December 2009. (oral presentation)
- **Kinetic studies of second generation biofuels**, M. Farkas, E. Szabo, G. L. Zügner, S. Dóbé, D. Zsibrita, *33rd International Symposium on Combustion*, Peking, 2010. (poster)
- **Az etil-fluorid és hidroxilgyök gázfázisú elemi reakciójának kinetikai vizsgálata**, G. L. Zügner, M. Farkas, E. Szabó, D. Zsibrita, S. Dóbé, *XIII. Doktori Kémiai Iskola*, Balatonkenese, Hungary, 20-21 April 2010. (oral presentation)
- **A hidroxilgyök reakciója etilfluoriddal**, G. L. Zügner, M. Farkas, E. Szabó, S. Dóbé, *MTA Reakciókinetikai és fotokémiai munkabizottsági ülése*, Balatonalmádi, Hungary, 29-30 April 2010. (oral presentation)
- **Direct and relative rate kinetic study of the reaction of OH radicals with ethyl-fluoride**, G. L. Zügner, M. Farkas, E. Szabó, and S. Dóbé, *Doktoráns Konferencia*, BME, Budapest, Hungary, 4 February 2010. (poster)

Relatív kísérleti technika RR

