

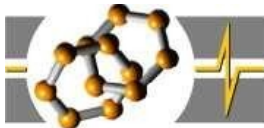


**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR**

**A LEVULINSAV-ETILÉSZTER ÉS OH-GYÖK
ELEMI REAKCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA
DIREKT KINETIKAI MÓDSZER ALKALMAZÁSÁVAL**

Tudományos diákköri dolgozat

Petri Balázs



*MTA KK, Anyag- és Környezetkémiai Intézet
Környezetkémiai Osztály, Légekörkémiai Csoport*

2011

Témavezetők: **Dr. Dóbé Sándor**, a kémiai tudomány doktora, egyetemi magántanár
Farkas Mária, tudományos segédmunkatárs

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés.....	4
<u>2. Irodalmi áttekintés.....</u>	<u>6</u>
2.1 A levulinsav-etilészter, mint egy új ígéretes bioüzemanyag.....	6
2.2 A hidroxilgyök légkörkémiail jelentősége.....	8
2.3 Az excimer lézer bemutatása.....	8
3. A kísérleti technika bemutatása.....	10
3.1 Az impulzuszóler-fotolízis – rezonancia-fluoreszcencia (PLP-RF) mérőberendezés.....	10
3.1.1 A kinetikai kísérletekben használt reaktor.....	12
3.1.2 A gázkezelő vákuumrendszer felépítése.....	12
3.1.3 A fotolizáló lézer felépítése és az OH-gyök előállítása.....	13
3.1.4 A rezonancia-fluoreszcenciás fényforrás felépítése és alkalmazása az OH-gyök megfigyelésére.....	13
3.1.5 A detektáló és jelfeldolgozó egység.....	15
3.2 Az elegykészítés.....	17
3.2.1 Az ELA/PCB/He gázelegy készítése.....	17
3.2.2 A HNO ₃ /He elegy készítése.....	18
3.2.3 Az elegykészítéshez felhasznált anyagok.....	18
3.2.4. A gázkromatográfiás vizsgálat.....	19
<u>4. A kísérleti eredmények és értékelésük.....</u>	<u>20</u>
4.1 A reakciókinetikai mérés elve.....	20
4.2 Az eredmények bemutatása és értékelésük.....	24
<u>5. Összefoglalás.....</u>	<u>27</u>
<u>6. Köszönetnyilvánítás.....</u>	<u>28</u>
<u>7. Irodalomjegyzék.....</u>	<u>29</u>
<u>8. Függelék.....</u>	<u>31</u>

1. Bevezetés

Az első generációs bioüzemanyagokat – amelyeket elsősorban élelmisznőnövényekből, gabonából, kukoricából és növényi olajokból állítanak elő - az elmúlt évtizedben egyre növekvő kritika érte, főleg azért, mert termelésük sokak véleménye szerint egyik jelentős tényezője az élelmiszerárak világméretű emelkedésének. Ezért kerültek előtérbe az úgynevezett második generációs (2G) bioüzemanyagok. A 2G bioüzemanyagokat az emberi fogyasztásra nem alkalmas növényi részekből, cellulózból, hemicellulózból és ligninből állítják elő, amelyek a hatalmas mennyiségű, évente megújuló biomassza forrásból nyerhetők. A bioüzemanyagok megújuló energiaforrások, használatuk elvileg sem meríthető ki, a biomassza újratermelődésével fenntartható a termelésük. Elégetésükkel szén-dioxid jön létre, amelyet a növények a fotoszintézis segítségével megkötnék, újabb biomasszává alakítanak, így a folyamat mérsékli a CO₂ termelését és a globális felmelegedés mértékét is. A cellulóz feldolgozásának nyersanyagaiból részletesen kidolgozott technológiai folyamatokon keresztül [Fitzpatrick 1997] előállítható a levulinsav (4-oxopentánsav vagy acetylpropionsav, LA), ez pedig tovább alakítható egyéb ígéretes 2G bioüzemanyagokká. A levulinsavból származtatható, üzemanyagként felhasználható anyagok között szerepel pl. a levulinsav-etilészter (ELA) [Hayes 2009] és egy öt szénatomos gyűrűs észter, a γ -valerolakton is [Horváth 2008].

Az ELA biomasszából „biofinomítással” (az úgynevezett BIOFINE eljárással) történő előállítása közel jár az ipari megvalósításhoz [Hayes 2005]. A biofinomítási eljárás során a biomassza savas hidrolízisével jó kitermeléssel levulinsav gyártható, amelyből etanollal (célszerű módon bioetanollal) észteresítve állítható elő a levulinsav-etilészter. Az ELA kitűnő tulajdonságokkal rendelkezik a motorhajtóanyagok között: önmagában, vagy dízelolajhoz adagolva magas cetánszám, alacsony kormozó hatás és jó kenőképesség jellemzi; kiválóan használható fűtőolajként is. Az ELA bioüzemanyagként történő felhasználása során elkerülhetetlen, hogy bizonyos mennyiségben a légkörbe kerüljön, ezért alapvető fontosságú, hogy - még mielőtt ipari mennyiségben alkalmazásra kerülne - megbízható ismereteket szerezzünk a molekula légkörkémiájáról és környezeti hatásáról. A zöldkémia 12 alapelve [Anastas 2000] között is szerepel a tézis, miszerint az alternatív üzemanyagokat és vegyipari alapanyagokat még felhasználásuk előtt a lehető legrészletesebben meg kell vizsgálni, fel kell tárni alkalmazásuk lehetséges káros hatásait. Korábban csak a könnyen mérhető, közepes

sebességű reakciók kinetikai vizsgálata volt kivitelezhető [Varsányi 1952]. Napjainkban azonban a technika fejlődése lehetőséget ad akár (ms-ns) tartományban lezajló reakciók vizsgálatára a tranziens részecskék, atomok és szabadgyökök közvetlen, „direkt” megfigyelése alapján, korszerű reakciókinetikai módszerek segítségével [Pilling 1995]. Ilyen módon tanulmányozni tudjuk az összetett kémiai folyamatok építőköveit, az elemi reakciókat is.

Az ELA légköri sorsának megértéséhez alapvető fontosságú, hogy meghatározzuk a légkör egyik legreaktívabb és legfontosabb szabadgyökével, a hidroxilgyökkel végbemenő elemi reakciójának kinetikai sajátságait, a reakció sebességi együtthatóját.



Dolgozatomban bemutatom, a levulinsav-etilésztert, majd az irodalmi áttekintés után részletesen elemzem a méréseimhez használt rezonancia-fluoreszcenciás detektálással egybekötött impulzuslézer-fotolízis technikát és a kísérleti eljárást. Bemutatom, hogyan határoztam meg a levulinsav-etilészter hidroxilgyökkel végbemenő reakciójának szobahőmérsékleten mért sebességi együtthatóját, értékelem a kapott eredményeket, és végül összegzem tapasztalataimat.

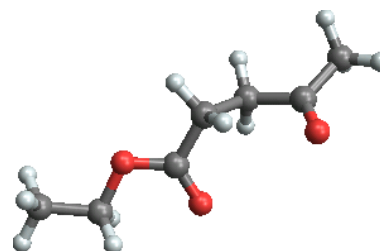
Az atomok és szabadgyökök képleteinél a reakciókinetikai szakirodalomban kialakult gyakorlatnak megfelelően elhagytam a pár nélküli elektronok ponttal történő jelölését.

Munkámat a Magyar Tudományos Akadémia Léggörkémi Csoportjában végeztem, ahol sok szálon futó kutatás zajlik a 2G bioüzemanyagok kinetikai és fotokémiai vizsgálatával kapcsolatban. Tudomásom szerint az OH-gyök és ELA reakcióját korábban még nem tanulmányozták, a reakció kinetikai sajátságai nem ismertek.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 A levulinsav-etilészter, mint egy új ígéretes bioüzemanyag

Általánosan elfogadott tény, hogy az emberiség rendelkezésére álló fosszilis energiahordozók (kőszén, kőolaj) belátható időn belül kimerülnek [Evans 1999]. Napjaink kutatóinak feladata, hogy a légkör érzékeny kémiai egyensúlyát felborító és a világméretű felmelegedésért döntő mértékben felelős, nagy CO₂ kibocsátással járó fosszilis alapú üzemanyagok és vegyipari alapanyagok helyett megújuló energiahordozókat és alapanyagokat találjanak.



1. ábra. A levulinsav-etilészter szerkezeti képlete

Mielőtt azonban egy új, megbízható bioüzemanyagként gondolnánk az ELA-ra, egy sor fizikai, kémiai és gazdasági kritériumnak kell megfelelnie:

- legyen olcsón, nagy mennyiségben előállítható,
- könnyen és biztonságosan lehessen tárolni és szállítani,
- ne párologjon, de felismerhető szaggal rendelkezzen,
- levegővel és vízzel szemben stabil legyen,
- alkalmas legyen a biodegradációra,
- ne legyen káros az egészségre,
- ne szennyezze a környezetet.

	ELA, C ₇ H ₁₂ O ₃
Moláris tömeg (g/mol)	144,17
C (w%)	58,3
H (w%)	8,4
O (w%)	33,3
Forráspont (°C)	205,5
Lobbanáspont (°C)	77,9
Sűrűség (g/cm³)	0,996
Gőznyomás (mbar)	0,25
LD₅₀, orális-patkány (mg/kg)	5000

1. táblázat. A levulinsav-etilészter fizikai tulajdonságai

Az 1. táblázat sűrűség- és gőznyomás-adatai szobahőmérsékletre vonatkoznak.

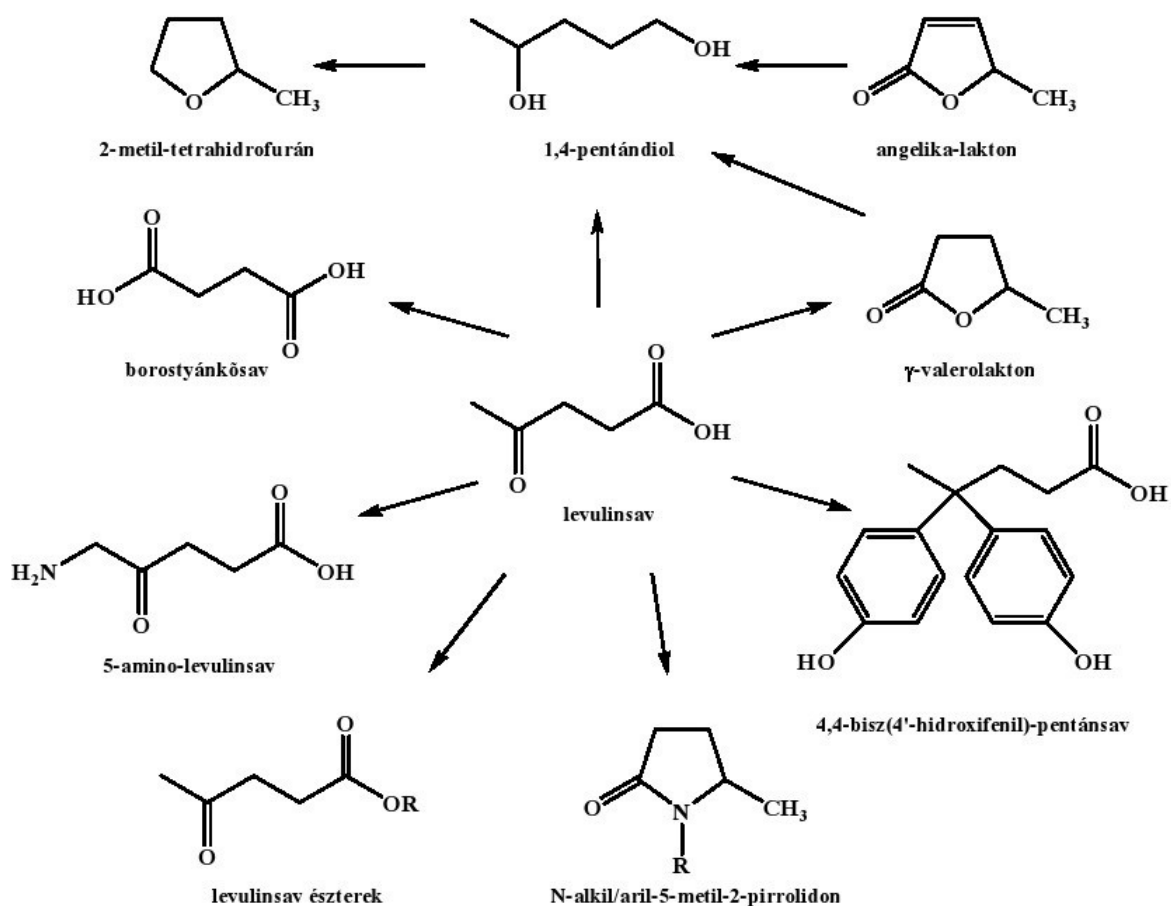
A levulinsav-etilészter az úgynevezett BIOFINE technológiával biomasszából nagy hatékonysággal előállítható [Hayes 2005]. A technológia még fejlesztés alatt áll, az ELA nagyipari előállításában várhatóan lesznek áttörések, ára mérséklődni fog.

Az ELA magas forrásponttal és alacsony olvadásponttal rendelkezik, ezért széles hőmérséklettartományban folyadék halmazállapotú marad. A vegyipar és a közlekedés számára a folyadékok előnyösebbek, mert ezeket könnyű tárolni és szállítani.

A levulinsav-etilészter egy színtelen, gyümölcsös illatú, alacsony gőznyomású folyadék. Közöséges körülmények között a levegő oxigénjével nem reagál, vízzel korlátlanul elegyedik.

Az ELA kis mennyiségben biológiai úton is keletkezik a növényekben, ami arra utal, hogy képes nem környezetszennyező módon lebomlani a környezetben. Nem káros az egészségre.

Az 2. ábrán felvázoltam, hogy a levulinsavból kiindulva milyen sokféle, fontos szerves molekula hozható létre, köztük az általam tanulmányozott levulinsav-etilészter is.

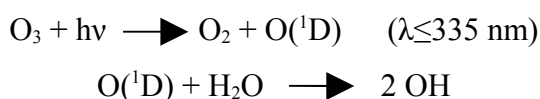


2. ábra. A levulinsav néhány lehetséges átalakítása

2.2 A hidroxilgyök légkörkémiail jelentősége

A hidroxilgyök (OH-gyök) egyike azoknak a szabadgyököknek, amelyek nagymértékben meghatározzák a Föld légkörének oxidáló képességét [Kley 1997], [Steinfeld 1989]. Ezeknek a reaktív oxidáló ágenseknek hatalmas szerepe van abban, hogy az atmoszférában található kémiaiilag aktív üvegház-hatású gázok (például a metán és a szén-monoxid) és egyéb szennyezők koncentrációját csökkentsék azáltal, hogy elindítják (iniciálják) a fotooxidációs lebomlásukat. A légkör legalsó részét alkotó troposzféra legfontosabb ilyen oxidáló ágense a nagyon reaktív OH-gyök. Nagy szerepe van a szénhidrogének lebontásában, a peroxilgyökök keletkezésében és a városi szmog kialakulásában is. Az OH-gyök kinetikai viselkedésének tanulmányozása elengedhetetlen az embernek a légkör kémiájára, a levegő minőségére és az éghajlatra gyakorolt hatásának megértése szempontjából.

Az OH-gyök legfontosabb forrása a troposzférában a gerjesztett szingulett oxigénatom és a vízgőz reakciója:



2.3 Az excimer lézer bemutatása

A lézer egy olyan fényforrás, amely stimulált emissziót használ fel erős, párhuzamos fénysugár (elektromágneses sugárzás) létrehozására. Neve a *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* angol kifejezés rövidítéséből származik. A lézereknek számos fajtája létezik, a bennük lévő aktív anyag szerint megkülönböztetünk szilárdtestlézereket, gázlézereket, illetve folyadék vagy festéklézereket. Az excimer lézerek a gázlézerek csoportjába tartoznak. Az excimer szó az *excited dimer* kifejezés rövidítéséből származik, amely gerjesztett kétatomos molekulát jelent. A gyakorlatban használt excimer lézernek nevezett gázlézerek többsége tulajdonképpen *exciplex lézer*, amelynek aktív molekulája egy gerjesztett (halogénatom – nemesgáz, pl. KrF) komplex, „*exciplex complex*”. A módszer lényege, hogy egy adott nemesgáz-halogenid gázkeverékben elektromos kisüléssel gerjesztett állapotú nemesgáz-halogenid molekulákat hozunk létre. Ezek a molekulák csak addig léteznek, amíg a gerjesztés tart, annak megszűnésével felbomlanak és energiájuk egy részét fény formájában sugározzák ki. Az exciplex lézerekben általában egy nemesgáz (argon, kripton vagy xenon) és egy reaktív halogénforrás gáz (HCl vagy fluorgáz) kombinációját

alkalmazzák. Nagy feszültséggel végzett elektromos gerjesztés és magas nyomás hatására úgynevezett exciplexek keletkeznek, amelyek csak gerjesztett állapotban léteznek. Az exciplexek élettartama rendkívül rövid, mindössze néhány *ns* alatt visszatérnek az alapállapotba, miközben megfelelő energiájú fotonokat emittálnak. Az így kisugárzott nagy energiájú lézerfény időben és térben koherens, nagy teljesítménysűrűséggel és kis szóródási szöggel rendelkezik. Az általam használt lézer egy kripton-fluorid (KrF) exciplex lézer volt.

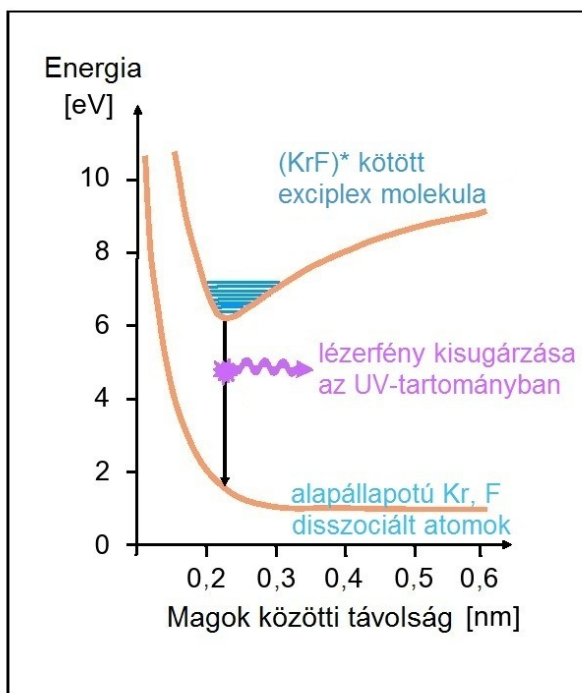
Gerjesztési energia hatására a kripton képes reagálni a fluorgázzal, így egy magasabb energiájú gerjesztett komplex jön létre:



A komplex stimulált emisszió megy keresztül, a magas energiaállapotból egy erősen taszító, metastabil alapállapotba jut a 3. ábrán látható módon, majd az alapállapotú komplex gyorsan atomokra disszociál.



A folyamat végén az exciplex lézer lézerfény formájában sugározza ki az alapállapot és a gerjesztett állapot közötti energiakülönbséget, amely a KrF esetén a 248 nm hullámhosszon, az UV-tartományban található.



3. ábra. A lézerhatás kialakulásának illusztrálása az exciplex lézer működésében a (KrF)* exciplex példáján keresztül

3. A kísérleti technika bemutatása

3.1 Az impulzslézer-fotolízis – rezonancia-fluoreszcencia (PLP-RF) mérőberendezés

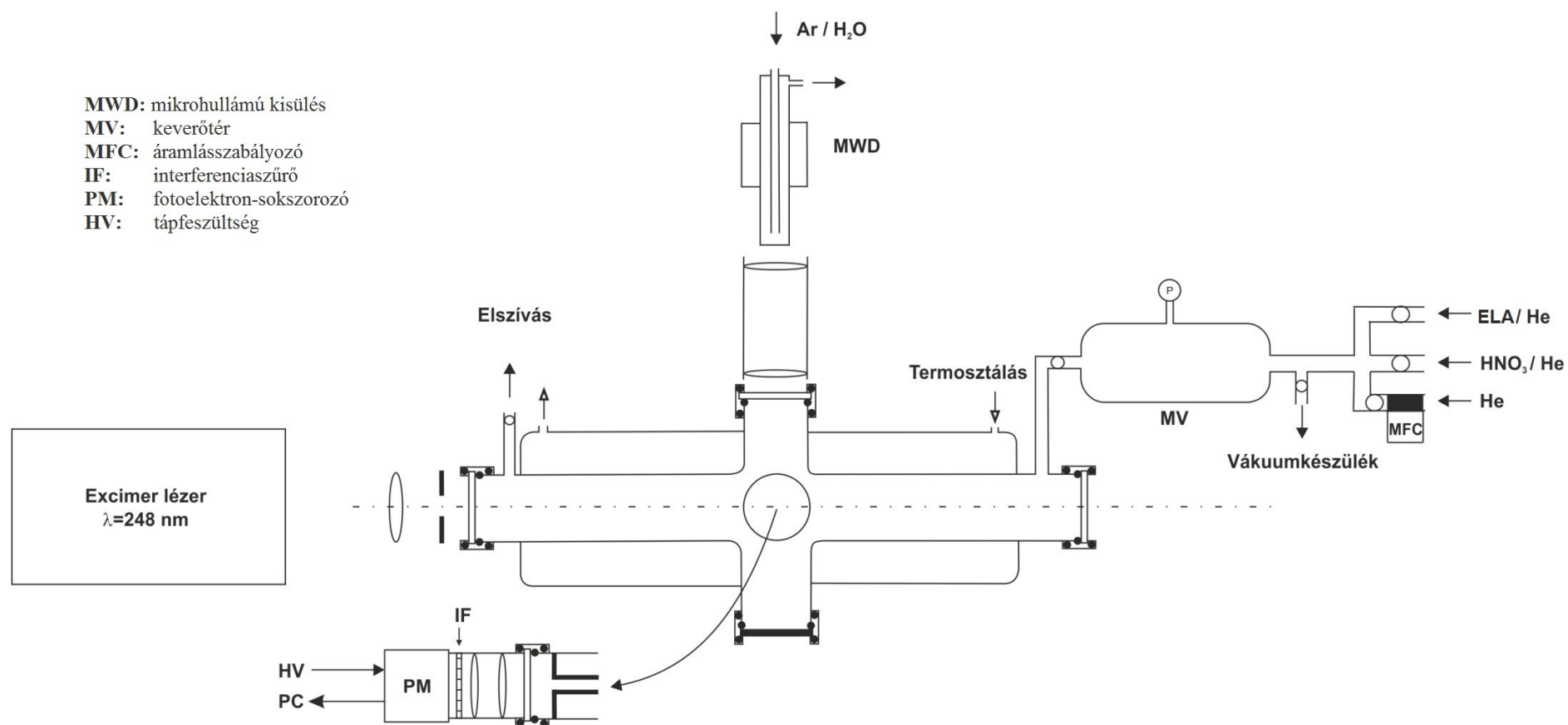
Az $\text{OH} + \text{ELA}$ (1) reakció kinetikai vizsgálatát az impulzslézer-fotolízis – rezonancia-fluoreszcencia technika alkalmazásával végeztem. A hélium puffergázban készített reakcióelegy kis koncentrációban tartalmazza az OH-gyökforrást (HNO_3) és a reaktáns ELA molekulát. A reakcióelegyben hidroxilgyököt állítunk elő lézer villanófény fotolízissel. A keletkező OH-gyök reakcióba lép a nagy feleslegben lévő reaktánsal, így a reakció sebességét az OH-gyök koncentrációcsökkenésének vizsgálatával lehet nyomon követni. Erre a feladatra rezonancia-fluoreszcenciás (RF) spektroszkópiai technikát használtam. A vizsgált kémiai reakció a *ms* időskálán játszódik le, az OH-gyököt létrehozó fotodisszociáció pedig a *ns* időskálán megy végbe. A reakciótermékek és a fotodisszociáció termékeinek felhalmozódását a reakcióelegy lassú áramoltatásával tudjuk megakadályozni.

A kutatócsoportunkban újonnan kifejlesztett PLP-RF technika lehetőséget biztosít arra, hogy kis gőznyomású anyagok reakcióinak kinetikáját gázfázisban is vizsgálhassunk. A mérőrendszer tesztelésében magam is részt vettem, a teszteléskor az etil-fluorid hidroxilgyökkel végbemenő reakciójának kinetikáját vizsgáltuk, melyhez irodalmi adat állt rendelkezésre [Zügner 2011]. Az általunk kapott szobahőmérsékletű sebességi együttható $((2,35 \pm 0,14) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1})$ kitűnően egyezik az irodalomban található legfrissebb adattal $(2,1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1})$ [Sander 2011].

Az 4. ábrán bemutatom a kísérleti mérőrendszert, amelynek főbb részei a következők:

- a reaktor,
- a gázkezelő vákuumrendszer,
- a fotolizáló lézer,
- a rezonancia-fluoreszcenciás fényforrás,
- a detektáló és jelfeldolgozó egység.

MWD: mikrohullámú kisülés
MV: keverőtér
MFC: áramlásszabályozó
IF: interferenciaszűrő
PM: fotoelektron-sokszorozó
HV: tápfeszültség



4. ábra. A PLP-RF reakciókinetikai mérőberendezés vázlatos rajza

3.1.1 A kinetikai kísérletekben használt reaktor

A *reaktor* három, egymásra kölcsönösen merőleges (x,y,z koordináták mentén), 23 cm hosszúságú és 25 mm belső átmérőjű kvarccsőből áll, melyeket egy termosztálható köpeny vesz körül. A kvarccsövek azért merőlegesek egymásra, mert így tudjuk minimalizálni a lézer villanós és a rezonancia-lámpa szórt fényének detektorba való jutását. A reaktor térfogata kb. 570 cm^3 . A reakciótér nyomását a szívóoldalra beépített fojtószeleppel lehet beállítani.

3.1.2 A gázkezelő vákuumrendszer felépítése

A gázelegyek elkészítését, tárolását és reaktorba történő bevezetését a *gázkezelő vákuumrendszer* segítségével végeztem. A vizsgálathoz szükséges anyagokból, az ELA reaktánsból, valamint a gyökforrásból (HNO_3) manometrikus összeméréssel híg héliumos gázelegyeket készítettem, amelyeket nagy térfogatú (kb. 10 dm^3) Pyrex lombikokban, fénytől védve tároltam. Az elegyek készítéséhez precíziós Bourdon-csőves manométert (Texas Instruments, Model 145) használtam. A ELA/He és HNO_3 /He gázelegyek először egy körülbelül $0,5\text{ dm}^3$ térfogatú keverőtérbe (MV) jutnak, majd innen kis áramlási sebességgel haladnak keresztül a reaktoron.

A reaktáns és a gyökforrás gázelegeinek áramát tűszelepek (Hoke, Micromite típusú) segítségével szabályoztam. A reaktorban az össznyomást a többi komponensnél jóval nagyobb mennyiségben alkalmazott inert hélium áramával lehet beállítani. A puffergázként használt hélium egy kalibrált elektronikus áramlásszabályozó egységen (Aalborg, SDPROC – 4G1) keresztül jut a gázpalackból a gázkezelő vákuumrendszerbe. A reaktánsok reaktorbeli koncentrációja a gázelegyek százalékos összetételéből és az ismert térfogatú MV keverőtérben adott idő alatt bekövetkező nyomásváltozásból határozható meg.

A gázok elszívásáról nagy teljesítményű vákuumszivattyúk gondoskodnak. Az elszívópontok előtt cseppfolyós nitrogént tartalmazó Dewar-edények találhatóak. Ezek a hűtött „csapdák” képesek kifagyasztani a csővezetékbe kerülő szennyeződéseket, így megakadályozhatjuk a szivattyúk károsodását és az olajgőzök visszadiffundálását a gázkezelő vákuumrendszerbe.

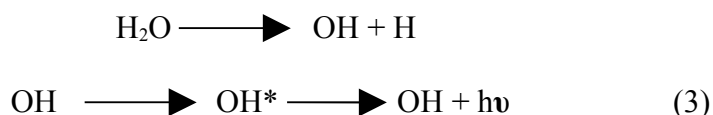
3.1.3 A fotolizáló lézer felépítése és az OH-gyök előállítása

Az OH-gyököt a reaktorban állítottam elő híg HNO_3/He gázelegy 248 nm-en történő impulzus-lézer fotolízisével, melyhez egy KrF töltetű *exciplex lézert* (Lambda Physik, EMG 101 MSC) használtam. A lézerfény közepső, homogén részét egy blendével választottam ki és egy kvarclencse segítségével a reaktor közepébe fókuszáltam. Az optimális gyökforrással szemben támasztott követelmények a következők: a fotolízis hullámhosszán nagy abszorpciós keresztmetszettel rendelkezzen, nagy kvantum-hatásfokkal keletkezzen belőle hidroxilgyök, valamint ne zavarja a vizsgált reakciót. A salétromsav abszorpciós keresztmetszete viszonylag kicsi, $\sigma_{\text{HNO}_3}(248 \text{ nm}) = 2,00 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ [Burkholder, 1993], azonban a hidroxilgyök-képződés kvantumhatásfoka nagy, $\phi_{\text{OH}}(248 \text{ nm}) > 0,97$ [Turnipseed, 1992]; a fotodisszociáció a ns, míg a vizsgált $\text{OH} + \text{ELA}$ elemi reakció a ms időskálán játszódik le. Ezeknek az adatoknak az ismeretében kijelenthető, hogy a salétromsav 248 nm-en történő fotolízisével megfelelő gyökforrás állt a rendelkezésemre.



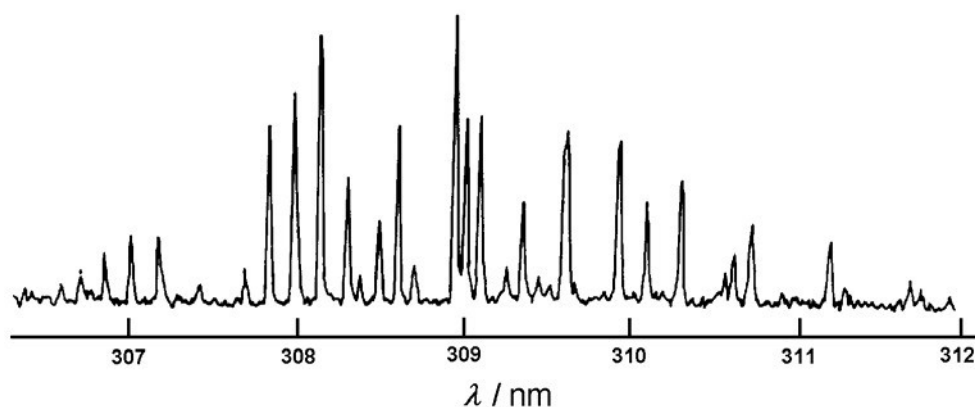
3.1.4 A rezonancia-fluoreszcenciás fényforrás felépítése és alkalmazása az OH-gyök megfigyelésére

Az OH-gyök reakcióba lép a nagy feleslegben lévő reaktánsal, ezáltal koncentrációja csökken. A hidroxilgyök koncentrációcsökkenésének időben történő megváltozását az úgynevezett rezonancia-fluoreszcencia (RF) spektroszkópiával vizsgáltam. Rezonancia-fluoreszcencia esetén a gerjesztés és az emisszió ugyanazon két energiaszint között következik be, tehát a gerjesztő és az emittált fény hullámhossza megegyezik. Ez a módszer egy érzékeny és szelektív optikai eszközt nyújt az OH-gyök detektálására. Az általam alkalmazott *rezonancia-lámpa* egy kvarcból készült kisülési cső, amely egy mikrohullámú generátor (Electro-Medical Supplies Ltd., Microton 200) üregében helyezkedik el. A kisülési csőben 2,5 % vízgőzt tartalmazó inert argon gázelegy áramlik. A vízmolekulák disszociálnak a mikrohullámú kisülésben, az így keletkezett OH-gyök elektrongerjesztett állapotba kerül, majd visszatérve az alapállapotba rezonáns fényt bocsát ki.



Az RF lámpa fényét a reaktorba fókuszálva, a reakcióelegyben található hidroxilgyökök gerjesztődnek, majd visszaugranak az alapállapotba, miközben kisugározzák a koncentrációval arányos intenzitású RF fényt.

Az OH-lámpa emissziós spektruma az 5. ábrán látható. A hidroxilgyök gázfázisú abszorpciós spektruma ezzel megegyezik, ennek köszönhető a gerjesztés nagy hatékonysága, és így a módszer egy szelektív módszer az OH-gyök detektálására. Ez a jelenség azonban komoly hátrányt jelent a szórt fény vonatkozásában, ezért a lámpának a detektorba jutó szórt fényét minimalizálni kell. A detektálás szempontjából káros szórt fényt a reaktor három kvarccsővének egymással kölcsönösen merőleges elhelyezésével és fényszórást csökkentő blendékkel tudjuk erősen lecsökkenteni.

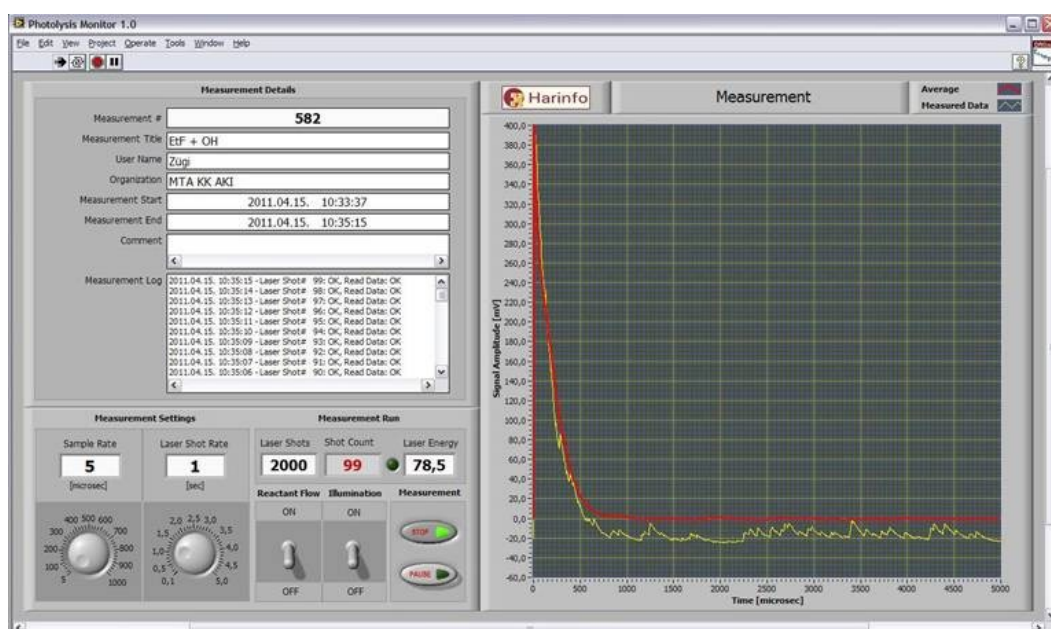


5. ábra. Az OH rezonancia-fluoreszcencia lámpa emissziós spektruma

A nagy OH-gyök detektálási érzékenység elérése céljából optimalizálni kellett az argon-víz gázelegy nyomását a kisülési csőben, a generátor becsatolt teljesítményét és a mikrohullámú generátor üregének pozícióját. Az Ar/H₂O nyomását és a generátor optimálását magam végeztem, a generátor becsatolt elektromos teljesítménye 130 W, a visszavert teljesítmény pedig kevesebb, mint 5 W volt.

3.1.5 A detektáló és jelfeldolgozó egység

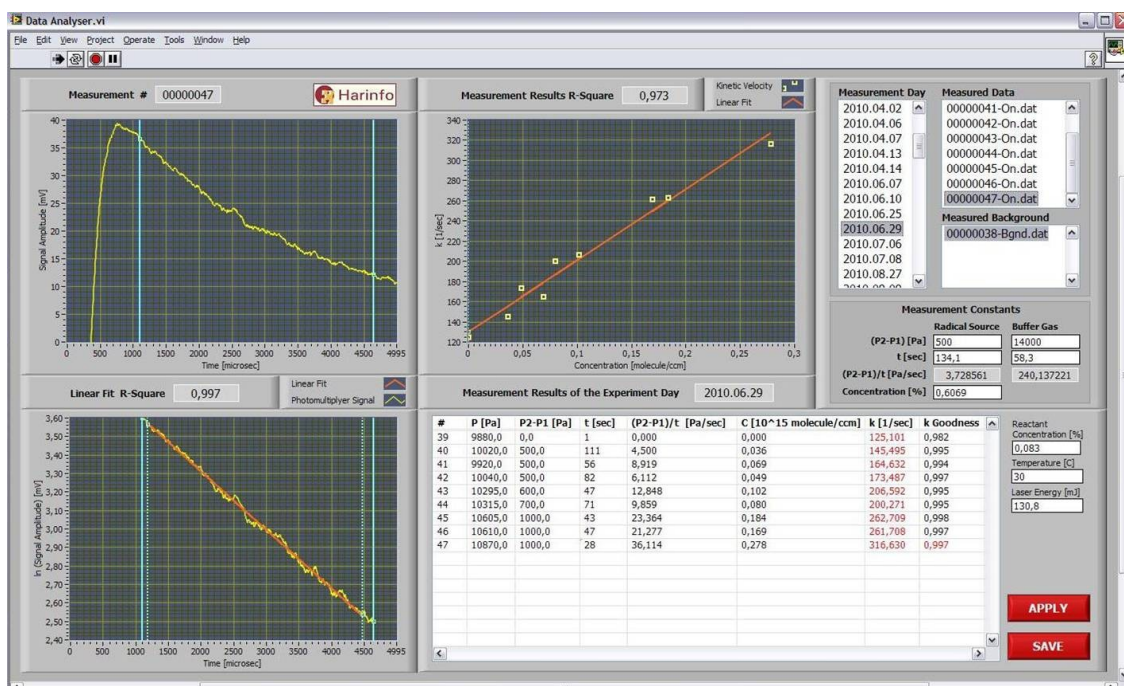
A reaktorból kilépő rezonáns fényt fotoelektron-sokszorozóval (PM) detektáltam. A fényt két Suprasil lencsével sikerült a PM katódjára fókuszálnom; a lencsék elé, a szórt fény csökkentése céljából feketére eloxált Al-blendéket helyeztem. A RF fény kiválasztására egy 310 nm-en áteresztő, 13 nm félértékszélességű interferencia-szűrőt (IF) helyeztem el a PM elé. A PM tápegységének feszültségét optimalizáltam: az optimális feszültség 860 V. A PM-ről kilépő anódáramot munkaellenálláson alakítjuk át feszültségjellé, ez egy multifunkciós DAQ kártyán keresztül ad jelet a PC-nek. A mérés-vezérlés, az adatfeldolgozás és a kiértékelés egy korszerű LabView alapú számítógépes programmal történik.



6. ábra. A LabView program mérésvezérlő felülete

A program segítségével előre beállíthatjuk a lézerlövések számát és a lövések frekvenciáját. A szoftver kirajzolja a képernyőn a feszültségjelek aktuális lecsengését (6. ábra), és képes átlagolni is a mért feszültségjeleket. A programba be kell táplálni a reaktánsok és gyökforrások parciális áramlási sebességét, a lövésenkénti lézerenergiát, valamint a reakció hőmérsékletét és nyomását. Mérés után a szoftver kiértékeli az OH-jelek időbeli lecsengését, kiszámolja a koncentrációkat és „on-line” sebességi együtthatókat ad eredményül.

A 7. ábrán a szoftver mérésiértékelő ablaka látható. Az ábra bal felső részén a mért feszültségjel időbeli lecsengése van ábrázolva. Alatta a görbe logaritmizált formája szerepel, ami láthatóan egyenest szolgáltat. Az illesztett egyenes meredeksége adja a k_1' pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat, melyeket a program a középső ábrán az ELA koncentrációjának függvényében ábrázol. A pontokra illesztett egyenes meredeksége adja a bruttó reakció k_1 sebességi együtthatóját.



7. ábra. A méréssorozat kiértékelése a LabView program segítségével

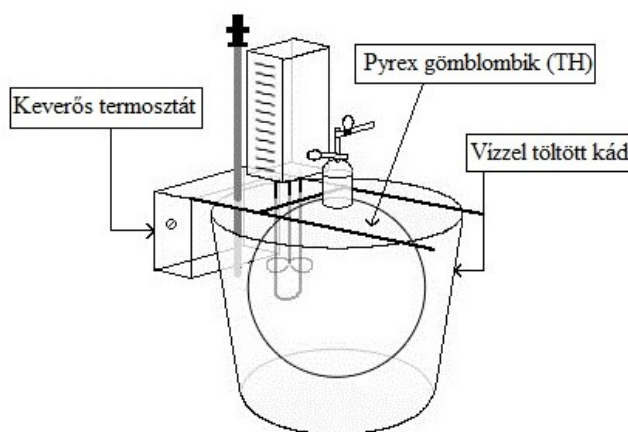
A mérések előtt és után is meg kellett határozni az impulzuslézer lövésenkénti energiáját. Erre a feladatra egy Gentech OE25SP-H-MB-DO típusú energiamérőt használtam, melynek feszültségjelét egy digitális oszcilloszkóppal (Gould, DSO 4072) mértem. A lézer lövésenkénti energiája tapasztalataim szerint maximum 10 % ingadozást mutatott egy nap alatt, ha az impulzuslézer frekvenciája nem volt nagyobb, mint 2 Hz.

3.2 Az elegykészítés

3.2.1 Az ELA/PCB/He gázelegy készítése

A levulinsav-etilészter esetében nem lehet alkalmazni a szokásos elegykészítési eljárást, amikor az anyag gőzteréből veszünk mintát, majd a tároló lombikot héliummal vagy szintetikus levegővel töltjük fel. Ennek oka, hogy az ELA szobahőmérsékleten nagyon kicsi gőznyomással rendelkezik ($\approx 0,25$ mbar, gőznyomásának hőmérsékletfüggése nem ismert). A reakcióelegy elkészítésére tehát egy új módszert kellett kidolgozni. Az elegy ismert koncentrációban tartalmazta az ELA reaktánst és az inert GC belső standard perfluor-ciklobutánt (PCB) hélium puffergázban.

Az ELA/PCB/He gázelegyet a 8. ábrán látható termosztált Pyrex gömbloblikban (TH) készítettem el és tároltam. A gömbloblik térfogata 10970 cm^3 . A TH lombik egy szeptumos mintaadagoló-feltéttel van ellátva. Az új elegy elkészítése előtt többszöri kifagyasztás segítségével levegőmentesítettem a folyékony



8. ábra. A termosztált TH gömbloblik

levulinsav-etilésztert. Az így tisztított ELA-ból Hamilton-fecskendővel $30\text{--}33 \mu\text{l}$ -t injektáltam a szeptumon keresztül a lombik vákuumterébe, majd hőlégfúvó segítségével a folyadék teljes mennyiségét gázfázisba juttattam. Ezután a gázkromatográfiás vizsgálatokhoz belső standardként használt PCB-t He-ban készült gázelegy formájában vittem be a lombikba ($\approx 0,4$ % PCB tartalom), majd héliummal légköri nyomásra töltöttem fel. Homogenizálódás céljából a gázelegyet legalább 24 órán keresztül állni hagytam.

Az ELA koncentrációját a befecskendezett folyadék térfogatából számított parciális nyomása és a gázelegy össznyomása alapján számítottam. A mérések előtt GC-FID analízisekkel vizsgáltam az ELA/PCB/He elegy összetételét. Minden reakciókinetikai mérésorozathoz új elegyet készítettem, amelyek gázkromatográfiás analízisekkel meghatározott összetétele jól egyezett a folyadék beméréséből számított összetétellel (ld. a 3.2.4 szakaszban is). A gömbloblikot mind az elegykészítés, mind a PLP-RF mérés ideje

alatt vízzel töltött nagy térfogatú kádban termosztáltam (8. ábra). A keverős termosztáttal beállított víz hőmérséklete 33-35 °C volt. A rendszer tesztelése során nyilvánvalóvá vált, hogy a megfelelő termosztálás alapvető jelentőségű, mert a szerves reaktáns koncentrációja a laboratóriumi hőmérséklet megváltozásának hatására nagymértékben ingadozott a gáztérben. Ezt a koncentrációingadozást valószínűleg a lombik falán bekövetkező hőmérsékletfüggő adszorpciós folyamat okozta.

3.2.2 A HNO₃/He elegy készítése

A gyökforrás létrehozásához használt HNO₃/He elegyet szintén nagy körültekintéssel kellett elkészíteni. Nagy tisztaságú HNO₃ előállítás céljából a kereskedelmi forgalomban kapható 65 %-os salétromsavat desztilláltam le nagy fölöslegben lévő cc. kénsavról, vákuumban. A salétromsavat nagyon lassú áramban vezettem be a kénsav folyadékszintje alá: a kénsav megkötötte a vizet, így csak a HNO₃ desztillált ki az elegyből, amit folyékony nitrogénnel hűtött csapdában gyűjtöttem össze. A kapott vízmentes salétromsavat további (kétszeres) vákuumdesztillációval tisztítottam. Fénytől védve a hűtőszekrény mélyhőmérsékletű részében tároltam. A HNO₃/He elegy elkészítéséhez acetont és cseppfolyós nitrogén összeöntésével - 17 °C-os hűtőkeveréket készítettem. Ezután a teflon szeleppel lezárt folyékony HNO₃-at tartalmazó fiolát a hűtőelegybe helyeztem, és a kívánt nyomású HNO₃ gőzt bemértem a tárolólombikba, majd a lombikot héliummal töltöttem fel légköri nyomásra.

3.2.3 Az elegykészítéshez felhasznált anyagok

Mindig a kereskedelmi forgalomban kapható legtisztább anyagokkal dolgoztam. Az általam felhasznált anyagok jegyzéke a 2. táblázatban látható.

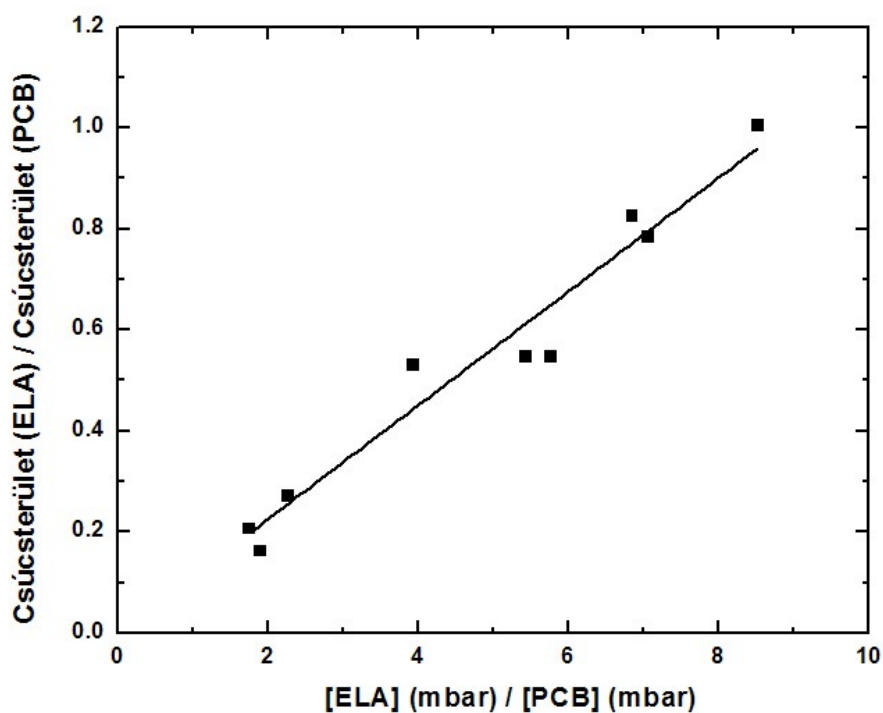
Anyag neve	Tisztaság (%)	Gyártó neve
He	99.996	Messer-Griesheim
Ar	99.996	Messer
HNO ₃	>65	Carlo Erba
Levulinsav-etilészter	>99	Aldrich
c-C ₄ F ₈	99	PCR Inc.
H ₂ O	ioncserélt	-

2. táblázat. A felhasznált anyagok tisztasága és származása

3.2.4. A gázkromatográfiás vizsgálat

Az elegykészítési eljárás pontosságának ellenőrzése céljából megfelelő módszert kellett kidolgoznom: az ELA/He gázelegyhez az inert standard perfluor-ciklobután hozzáadása után gázkromatográfiás (GC) vizsgálatot végeztem.

Az ELA/PCB/He gázelegy homogenizálódása után a lombikból egy aliquot gázmintát vettem, majd az elegyet gázkromatográffal meganalizáltam. A vizsgálatához lángionizációs detektorral (FID) felszerelt HP 5480A típusú GC-t használtam. Az analízis Restek gyártmányú, $30\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$, FAME kvarc kapilláris oszlopon történt; vivőgázként nitrogént használtam. Az injektálás hőmérséklete $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, a detektor hőmérséklete $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ volt.



9. ábra. A gázkromatográfiás kalibrációs egyenes

A mért csúcsterület-arányokat a koncentrációk (nyomások) arányainak függvényében ábrázolva a 9. ábrán látható kalibrációs egyenest kaptam. Ennek segítségével könnyen ellenőrizhető az elkészített ELA/PCB/He elegy összetétele.

4. A kísérleti eredmények és értékelésük

4.1 A reakciókinetikai mérés elve

A levulinsav-etilészter és a hidroxilgyök bimolekuláris reakciójának sebességi együtthatóját rezonancia-fluoreszcens detektálással pszeudo-elsőrendű körülmények között határoztam meg. Ekkor a reaktáns ELA nagy feleslegben van az OH-gyökhöz képest, ezért a vizsgált reakció sebessége mellett elhanyagolhatóak a mérést zavaró egyéb reakciók. A reaktáns nagy feleslege miatt annak koncentrációját állandónak tekinthetjük, az ELA és OH-gyök reakciója így elsőrendű kinetikát követ. Ilyenkor az úgynevezett pszeudo-elsőrendű körülmények teljesülése esetén nem kell ismernünk a hidroxilgyök abszolút koncentrációját, elegendő a szabadgyök koncentrációjával arányos jelet mérni.

A PLP-RF technika alkalmazásakor, a vizsgált reakciórendszerben a hidroxilgyök fogyása a következő differenciálegyenlettel írható le:

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_1[\text{OH}][\text{ELA}] + k_D[\text{OH}] + k_E[\text{OH}] = k_1' [\text{OH}] \quad (4)$$

$$k_1' = k_1 [\text{ELA}] + (k_D + k_E) \quad (5)$$

ahol $[\text{OH}]$ a hidroxilgyök koncentrációja, t a reakcióidő, k_1 az általunk meghatározni kívánt bimolekuláris sebességi együttható, $[\text{ELA}]$ a reaktáns koncentrációja, k_D az OH-gyöknek a detektálás látóteréből történő kidiffundálására jellemző állandó, k_E pedig az egyéb elsőrendűnek tekinthető, OH-gyököt fogyasztó folyamatok sebességi együtthatója és k_1' a pszeudo-elsőrendű sebességi együttható. Az egyéb folyamatokat jellemző k_E sebességi együttható legnagyobb részben a hidroxilgyök salétromsavval végbemenő reakciójának pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatójából származik. Az $\text{OH} + \text{ELA}$ (1) reakció meghatározott sebességi együtthatójában jelentős hibát okozhatnak a felhasznált anyagokban jelen lévő reaktív szennyezések (pl. telítetlen vegyületek); hogy ezt a problémát elkerüljem, mindig a kereskedelmi forgalomban kapható legtisztább anyagokkal dolgoztam.

A vizsgált reakción (1) kívül a homogén gázfázisban végbemehet az OH-gyök egy másik OH-gyökkel történő reakciója is, amelynek jelentősége azonban erősen csökken kis OH koncentrációknál.



A reakció sebességi állandója $k_{\text{OH}+\text{OH}} = 1,9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1}\text{s}^{-1}$ [Sander 2006]. A fenti nem kívánatos reakció visszaszorítása érdekében a hidroxilgyök-koncentrációt a kinetikai mérések alatt alacsony értéken tartottam.

A hidroxilgyök koncentrációjának időbeli változása („lecsengése”) alapján meghatározható a k_1' pszeudo-elsőrendű sebességi együttható. A lézervillanás a hidroxilgyököket körülbelül 20 ns alatt hozza létre a reaktorban, az így létrejött OH-gyökök pedig néhány (4-8) ms alatt reagálnak el a reaktáns ELA-val. Az OH-gyök képződése tehát 5 nagyságrenddel gyorsabban megy végbe, mint az általam vizsgált reakció. Az OH + ELA reakciót leíró differenciálegyenletet (4) integrálva kapjuk:

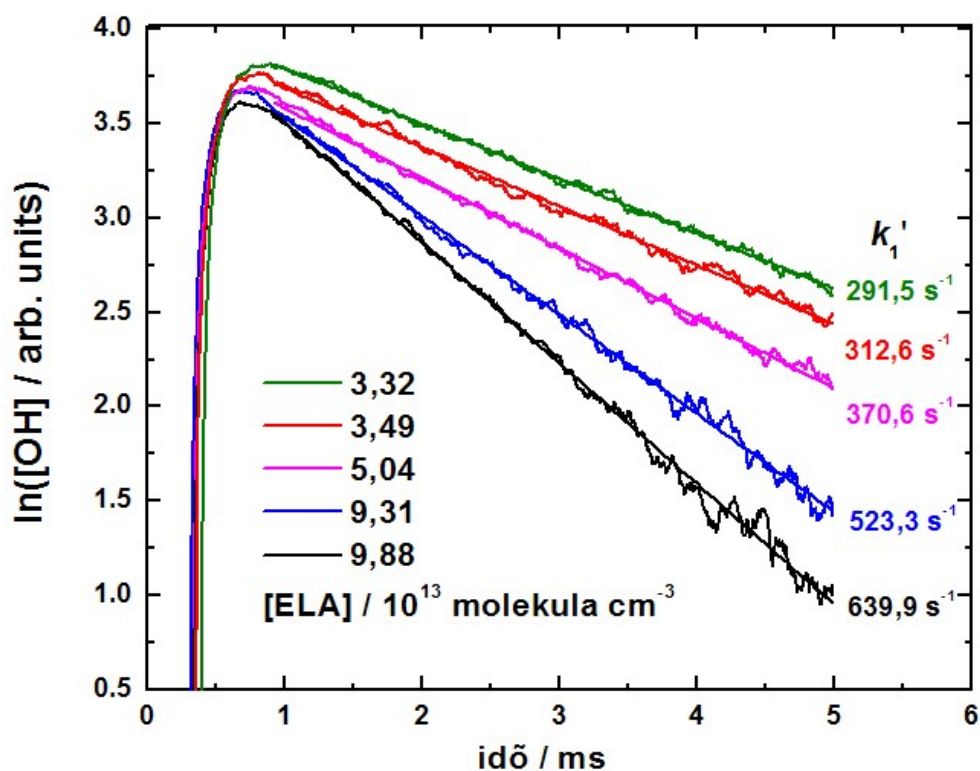
$$\int_0^t \frac{d[\text{OH}]}{[\text{OH}]} = \int_0^t -k_1' dt$$

$$\ln \frac{[\text{OH}]_t}{[\text{OH}]_0} = -k_1' t$$

$$[\text{OH}]_t = [\text{OH}]_0 \exp(-k_1' t) \quad (7)$$

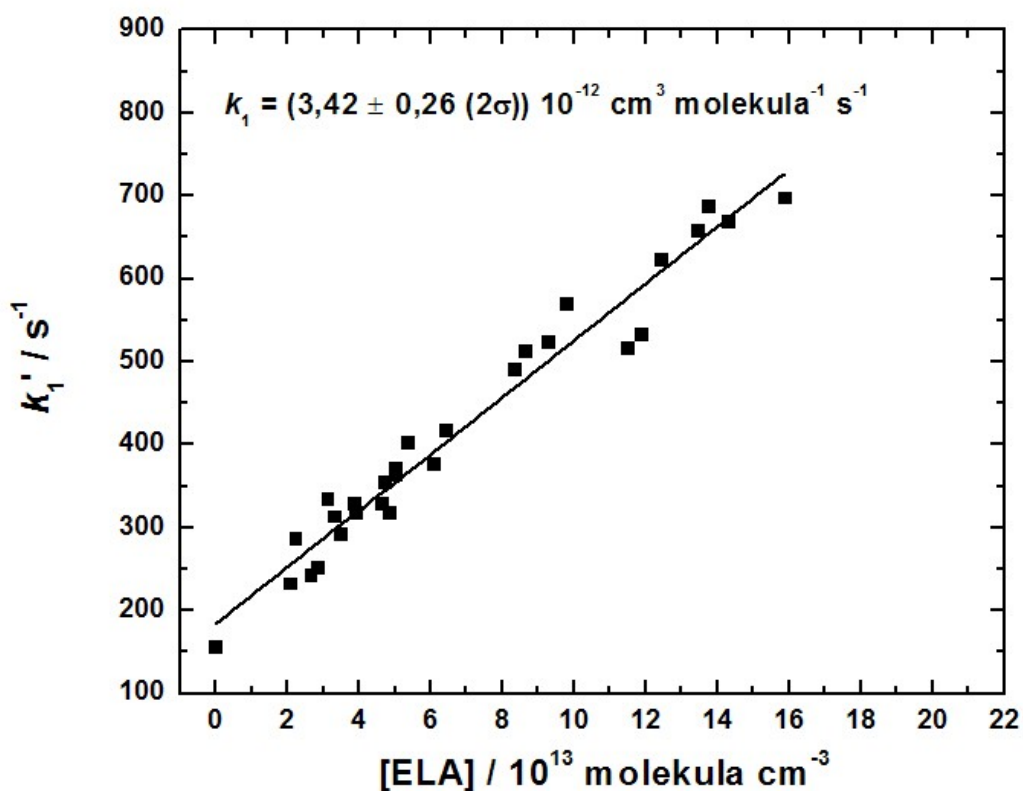
A hidroxilgyök koncentrációjával arányos feszültségjel logaritmizált formájából meghatározhatjuk a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat az erre a célra kifejlesztett LabView program segítségével.

A feszültségjel logaritmusát az idő függvényében ábrázoltam, így egy egyenest kaptam, melynek meredeksége a pszeudo-elsőrendű sebességi együttható (10. ábra). A meredekség meghatározásánál az illesztés a lineáris legkisebb négyzetek módszerével történt. Az egyenes illesztését az 1 ms és 5 ms közötti tartományban végeztem, a jellemző R^2 érték 0,990-0,995 között volt. A 10. ábrán látható, hogy az illesztett egyenesek meredeksége fokozatosan nő az ELA koncentrációjának növelésével.



10.ábra. A hidroxilgyök koncentrációjának logaritmusa ábrázolva a reakcióidő függvényében

A meghatározott pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat a levulinsav-etilészter koncentrációjának függvényében ábrázolva egyenest kaptam (11. ábra). Ez a tapasztalat és az OH-lecsengések elsőrendű kinetika szerinti viselkedése (10. ábra) azt bizonyítja, hogy valóban sikerült az OH + ELA (1) reakciót a zavaró egyéb reakcióktól mentesen, mintegy „kinetikailag izolált” módon tanulmányoznom. A 11. ábrán bemutatott egyenes meredeksége adja a bruttó reakció sebességi együtthatóját (k_1).



11. ábra. A pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók ábrázolása a levulinsav-etilészter koncentrációjának függvényében

A pszeudo-elsőrendű sebességi együttható tartalmaz egy a reaktáns koncentrációjától független additív tagot, az illesztett egyenes ezért nem az origóból indul (11. ábra). Ez az additív tag az egyenes tengelymetszete, ami az $\text{OH} + \text{ELA}$ reakciót leíró differenciálegyenlet (4) $(k_E + k_D)$ paraméterének felel meg.

4.2 Az eredmények bemutatása és értékelésük

A méréseket minden alkalommal szobahőmérsékleten (298 ± 1 K) végeztem. A lehetséges rendszeres hibák kiküszöbölése érdekében a bimolekuláris sebességi együttható meghatározását több mérőssorozatban végeztem el [Farkas 2011a]. A mérőssorozatokban változtatott paraméterek a következők voltak:

- a reakcióelegy nyomása,
- a HNO_3 gyökforrás koncentrációja,
- a lézer ismétlési frekvenciája.

3. táblázat. A PLP-RF technikával tanulmányozott $\text{OH} + \text{ELA}$ (1) reakció kísérleti körülményei és a kinetikai eredmények ($T = 298 \pm 1$ K)

i^a	$10^{-11} \times [\text{OH}]_0^{b,c}$ (molekula cm^{-3})	$10^{-13} \times [\text{ELA}]$ (molekula cm^{-3})	k_1' (s^{-1})	$10^{12} \times k_1$ ($\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
1	5,5 (29)	2,1–19,5	126–697	$3,42 \pm 0,26$
2	10,7 (13)	2,3–16,2	145–658	$3,29 \pm 0,36$
3	2,9 (17)	2,5–23,9	124–658	$3,15 \pm 0,68$
4 ^d	3,2 (16)	1,3–14,3	133–647	$3,63 \pm 0,64$
5 ^e	4,2 (16)	1,5–6,9	140–441	$4,08 \pm 0,66$

^a A mérőssorozat sorszáma.

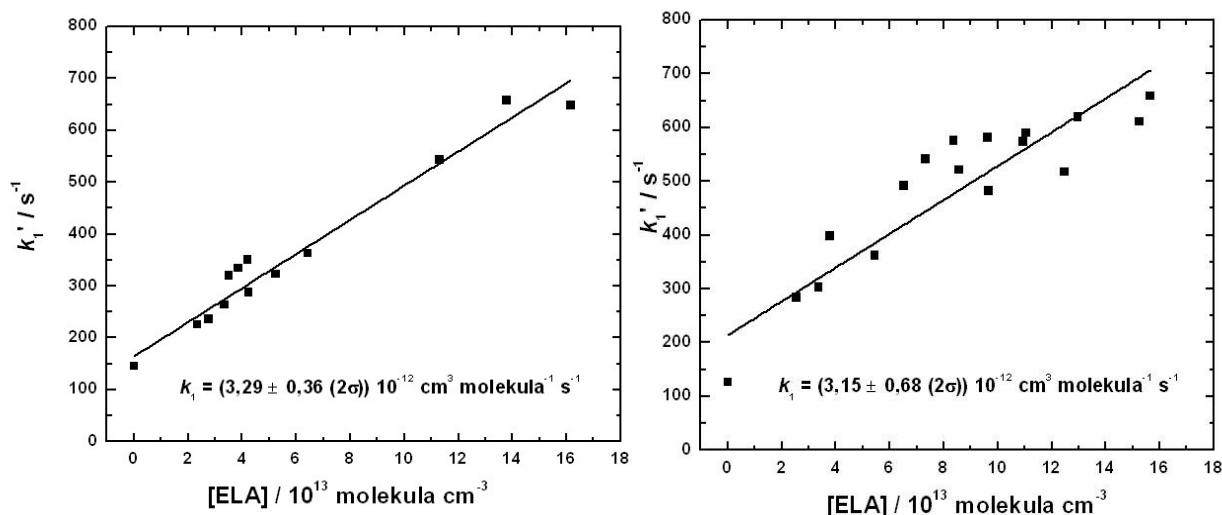
^b A kezdeti $[\text{OH}]_0$ koncentrációt a lézerenergia, ill. $[\text{HNO}_3]$ koncentráció változtatásával állítottam be.

^c A zárójelben a k_1' meghatározások száma szerepel (N_i).

^d A lézer ismétlési frekvenciája a szokásos 2 Hz helyett 1 Hz volt.

^e A reakcióelegy nyomása a szokásos 85 ± 1 mbar helyett 47 ± 1 mbar volt.

A kezdeti hidroxilgyök koncentrációt, $[\text{OH}]_0$ -t a lézer lövésenkénti energiájából, a HNO_3 koncentrációjából és 1-es fotodisszociációs kvantumhatásfokot feltételezve becsültem. A kapott k_1 sebességi együtthatókhoz tartozó szórásértékek kétszeres standard deviációt jelentenek ($2\sigma_i$).



12. ábra. A pseudo-elsőrendű sebességi együtthatók ábrázolása a levulinsav-etilészter koncentrációjának függvényében nagy (balra) és kis (jobbra) OH-gyök koncentrációknál (az $i = 2$ ill. 3 -al jelölt mérősorozat eredményei – 3. táblázat)

A 12. ábrán látható, hogy a nagy OH koncentrációnál végzett kísérletekben a mért k_1 sebességi együttható szórása jóval kisebb, mint kicsi $[OH]$ -nál. Ennek magyarázata az, hogy kisebb gyökkoncentrációnál kisebb a mért RF jel, ezért jelentősebb lesz a háttérzaj hatása.

A kísérleti paraméterek változtatásával kapott eredmények egymástól nem különböznek számottevően, amiből arra következtettem, hogy a rendszeres hibák szerepe nem volt jelentős a méréseimben. A különböző reakciókörülmények mellett meghatározott OH + ELA sebességi együtthatók jól egyeznek egymással, ezért az átlagukat javaslom eredményként.

A sebességi együtthatók (N_i/σ_i^2) szerint súlyozott átlaga a következő:

$$k_1 (298 \text{ K}) = (3,43 \pm 0,36) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ahol a szórás 95%-is konfidenciaszint mellett van megadva (2σ). Tudomásom szerint ez az első kinetikai adat az OH-gyök és a levulinsav-etilészter elemi reakciójára, sőt más OH + oxo-észter reakció kinetikáját sem vizsgálták még. A kapott sebességi együttható értéke alapján elmondható, hogy a hidroxilgyököknek viszonylag nagy a reaktivitása a levulinsav-etilészterrel.

A levulinsav-etilészter bioüzemanyagként történő felhasználása során kikerülhetne az atmoszférába, ezért a molekula légköri sorsának vizsgálata fontos feladat. A szerves molekulák hidroxilgyökökkel végbemenő reakciója a légkör legalsó rétegében, a kb. 15 km tengerszint feletti magasságig tartó troposzférában játszódik le. A légkör e tartományában a hőmérséklet - 60 °C és szobahőmérséklet, míg a nyomás 0,1 bar és 1 bar között változik a magasság függvényében. Sem az ELA, sem más szerves észter hidroxilgyökökkel végbemenő reakciójára nem található adat az irodalomban, ezért – mintegy kiindulásképpen – döntöttem az ELA + OH reakció szobahőmérsékleten történő reakciójának vizsgálata mellett. Az ELA fotodisszociációja csak kis hullámhosszon megy végbe, a molekula nem hidrolizál [Farkas 2011b], így a légköri lebomlásában elsősorban az OH-gyökkel történő reakciójának van jelentősége, ami a lebomlás első, sebesség-meghatározó iniciálási lépése.

A légköri élettartam (τ) a molekula légköri lebomlására jellemző adat. A troposzféra átlagos OH-gyök koncentrációjának [Heard 2003] és az általam számított sebességi együttható segítségével meghatározható az ELA légköri élettartama:

$$\tau = 1 / ([\text{OH}]_{\text{légkör}} k_1)$$

ahol a légkör átlagos hidroxilgyök-koncentrációja $[\text{OH}]_{\text{légkör}} \approx 1 \times 10^6$ gyök cm^{-3} .

Mérési eredményeim alapján az ELA légköri élettartama $\tau \approx 4$ nap, amely egy igen rövid élettartamot jelent (összehasonlításképpen a metán esetén $\tau \approx 1800$ nap, etán esetén $\tau \approx 50$ nap). Az OH + ELA (1) nagy valószínűséggel hidrogén-lehasítással megy végbe, a létrejövő szén központú szabadgyökök egy sor gyors reakción mennek keresztül az atmoszférában, és végeredményben az ELA lebomlik CO₂-re és H₂O-ra. A levulinsav-etilészternek tehát elhanyagolható negatív hatása lehet a globális felmelegedésre és a levegő minőségére, feltéve, ha megújuló módon, növényi anyagokból állítják elő. Ezért saját eredményeim alapján is javasolható a levulinsav-etilészter 2G üzemanyagként történő felhasználása.

A Légkörkémi Kutatócsoport további céljai között szerepel az OH + ELA reakció kinetikai tanulmányozása szobahőmérséklettől eltérő hőmérsékleteken, továbbá a termikus bomlási reakció vizsgálatának elvégzése.

5. Összefoglalás

Munkám során a levulinsav-etilészter hidroxilgyökekkel végbemenő gázfázisú elemi reakcióját tanulmányoztam. A méréseket a közelmúltban kifejlesztett impulzuslézer-fotolízis – rezonancia-fluoreszcenciás (PLP-RF) direkt kinetikai mérőrendszeren végeztem, amelynek tesztelésében magam is részt vettem. A kísérletekben az OH-gyök koncentrációjának csökkenésével arányos RF-jel intenzitását detektáltam ismert ELA-koncentrációknál.

A vizsgálatokat pszeudo-elsőrendű körülmények között végeztem, ami az OH-gyökhöz képest nagy reaktáns felesleget jelentett. Különböző ELA-koncentrációknál határoztam meg a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat, majd ezekből kaptam az OH + ELA szobahőmérsékleten végbemenő reakciójának bruttó sebességi együtthatóját:

$$k_1 (298\text{K}) = (3,43 \pm 0,36) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

A vizsgálatok alapkutatási természetűek voltak, a tanulmányozott reakcióra irodalmi adat nem állt rendelkezésre. Az általam kapott sebességi együttható bemenő adatként szolgálhat a légkörben lejátszódó folyamatok modellezésében. A meghatározott sebességi együttható alapján megadható a levulinsav-etilészter légköri élettartama, ami $\tau \approx 4$ nap.

6. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dóbé Sándornak, hogy lehetőséget biztosított munkám sikeres elvégzéséhez és dolgozatom megírásához. Köszönöm segítőkész támogatását és értékes szakmai segítségét.

Köszönetet mondok Farkas Máriának a dolgozat elkészítésében nyújtott segítségéért, türelméért és rendkívül értékes tanácsaiért.

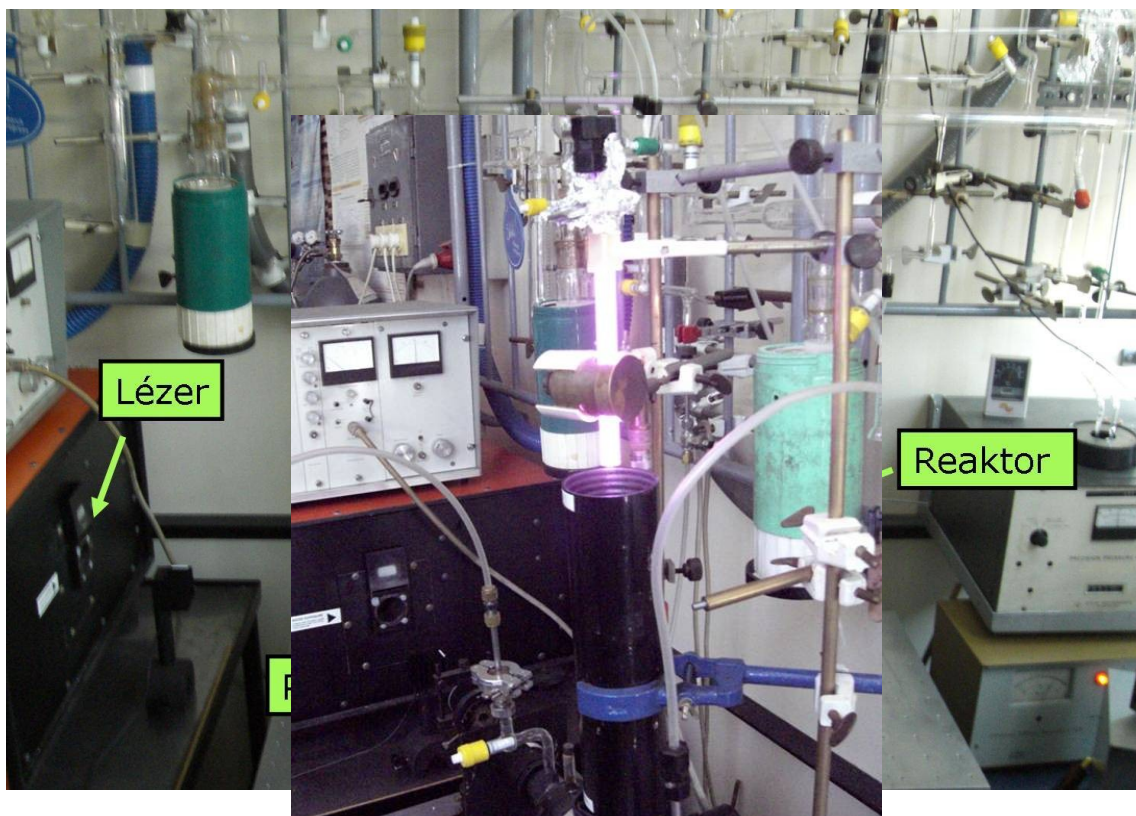
Köszönetet mondok a Légekörkémiai Csoport tagjainak a kísérleti munka során felvetődött gyakorlati problémák megoldásában nyújtott segítségükért és a sok nélkülözhetetlen kísérleti tartozék elkészítéséért.

7. Irodalomjegyzék

- [Anastas 2000] Anastas T.P., Warner J.C., Green Chemistry - Theory and Practice, *Oxford University Press*, (2000)
- [Burkholder 1993] Burkholder, J.B., Talukdar, R.K., Ravishankara, A.R. and Solomon, S. 1993. Temperature-dependence of the HNO₃ UV absorption cross-sections. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 98, 22937-22948.
- [Evans 1999] Evans, J., Chemistry In Britain, 38, (1999)
- [Farkas 2011a] Farkas M, Illés Á, Petri B, Dóbbé S, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, DOI 10.1007/s11144-011-0364-6, ISSN 1878-5190 (2011)
- [Farkas 2011b] Farkas M, Nem publikált eredmény. Kémiai Kutatóközpont, Budapest (2011)
- [Fitzpatrick 1997] Production of levulinic acid from carbohydrate containing materials. US. Patent 5,608,105, Assignee: Biofine Incorporated
- [Hayes 2005] Hayes DJ, Fitzpatrick SW, Ross JRH, Kamm M (2005) Biorefineries: industrial processes and products. Wiley, Weinheim
- [Hayes 2009] Catal Today 145:138
- [Heard 2003] Heard DE, Pilling MJ (2003) Chem Rev 29:5163
- [Horváth 2008] Horváth I, Mehdi H, Fábos V, Boda L, Mika L. Green Chemistry. 10, 238-242
- [Kley 1997] Kley, D., Tropospheric Chemistry and Transport, Science, 273, 1043, (1997)
- [Pilling 1995] Pilling, M.J., Seakins P.W.; Reaction kinetics, *Oxford University Press*, (1995) magyar fordítás: Keszei, E.; Turányi, T., Nemzeti Könyvkiadó Rt., (1997)
- [Sander 2006] Sander, S.P., Finlayson-Pitts, B.J., Friedl, R.R., Golden, D.M., Huie, R.E., Keller-Rudek, H., Kolb, C.E., Kurylo, M.J., Molina, M.J., Moortgat, G.K., Orkin, V.L., Ravishankara, A.R. and Wine, P.H. (2006) Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. *JPL Publication Evaluation Number 15*.
- [Sander 2011], Sander SP, Abbatt J, Barker JR, Burkholder JB, Friedl RR, Golden DM, Huie RE, Kolb CE, Kurylo MJ, Moortgat GK, Orkin VL, Wine PH (2011) Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. Evaluation no. 17, JPL Publication 10-6, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena

- [Steinfeld 1989]** Steinfeld, J.I., Francisco, J.S., Hase, W.L., Chemical Kinetics and Dynamics, Prentice Hall, (1989)
- [Turnipseed 1992]** Turnipseed, A.A., Vaghjiani, G.L., Thompson, J.E. and Ravishankara, A.R. (1992) Photodissotioation of HNO_3 at 193, 222, and 248 nm - products and quantum yields. *Journal of Chemical Physics* 96, 5887-5895.
- [Varsányi 1952]** Varsányi, Gy., Reakciókinetika, Közoktatásügyi jegyzetellátó, Budapest, (1952)
- [Zügner 2011]** Climate change and atmospheric chemistry: kinetic studies of elementary chemical and photochemical reactions. PhD Thesis, Budapest University of Technology and Economics (submitted)

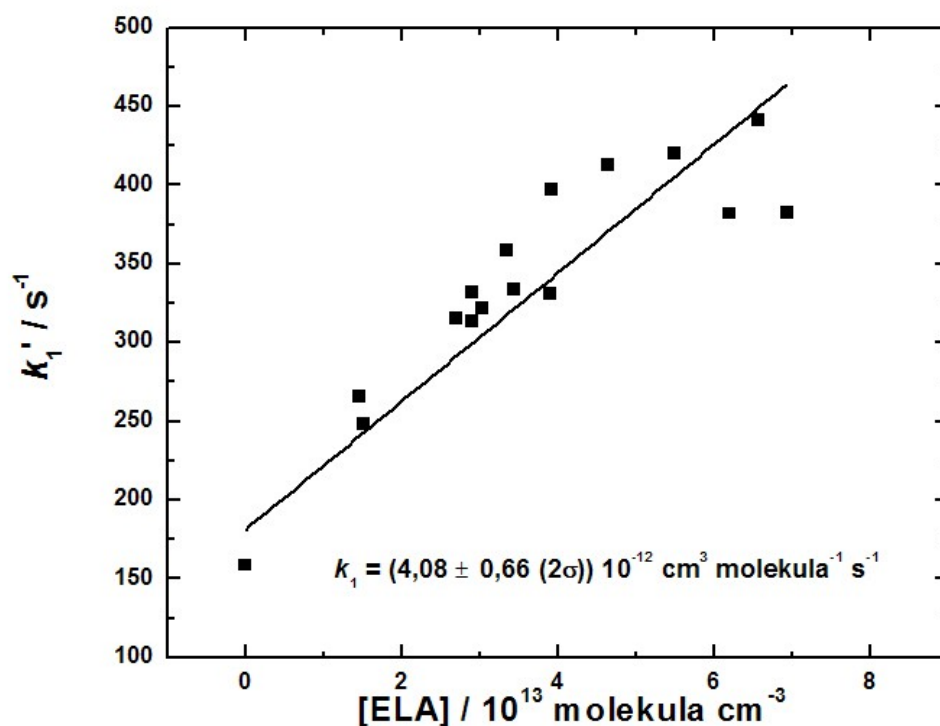
8. Függelék



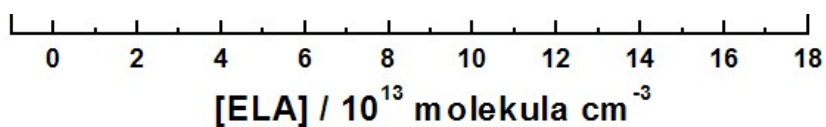
F1. ábra. A PLP-RF mérőberendezés



F2. ábra. Az RF-lámpa



F3. ábra. A kis (47 mbar) nyomáson mért pseudo-elsőrendű sebességi együtthatók ábrázolása a levulinsav-etilészter koncentrációjának függvényében



F4. ábra. Az 1 Hz lézer-lövési frekvencián mért pseudo-elsőrendű sebességi együtthatók ábrázolása a levulinsav-etilészter koncentrációjának függvényében