

14. Nov. 1994

Diss. ETH Nr. 10889

**Kinetics and Mechanisms of the  
OH Radical Initiated Oxidation of  
Volatile Organic Compounds under  
Simulated Tropospheric Conditions**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
ZÜRICH

for the degree of  
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by  
JÜRGEN ERNST EBERHARD  
dipl. Natw. ETH  
born December 6, 1964  
Citizen of Kloten (ZH)

Accepted on the recommendation of:  
Prof. Dr. Jürg Hoigné, examiner  
Prof. Dr. J. Alistair Kerr, co-examiner  
Prof. Dr. Reinhard Zellner, co-examiner



1994

# Abstract

The use of oxygen containing compounds as fuel additives to replace lead alkyls in minimizing knocking in spark-ignited engines makes their release to the atmosphere an important consideration. The atmospheric reactivity of organic compounds towards ozone formation is determined not only by the rate of the initial attack by hydroxyl radicals but also by the nature of the products formed. Accordingly the products formed by the hydroxyl radical initiated oxidation of diethyl ether, a representative of an oxygen containing compound, have been investigated by irradiating synthetic air mixtures in a collapsible Teflon bag smog chamber under simulated tropospheric conditions. The hydroxyl radicals were produced by the photolysis of nitrous acid. The decay of reactants and formation of products were monitored by GC, HPLC and by chemiluminescent analysis. The products observed arise from the thermal decomposition reactions of the 1-ethoxyethoxy radical and its reaction with oxygen. The major products are ethyl formate ( $0.64 \pm 0.22$ , the error limits are  $2\sigma$ ) and methanal ( $0.60 \pm 0.36$ ), minor products include ethanal ( $0.08 \pm 0.02$ ), ethyl acetate ( $0.04 \pm 0.03$ ), methyl nitrate ( $< 5 \times 10^{-4}$ ) and ethyl nitrate ( $< 5 \times 10^{-4}$ ). The major secondary product is peroxyacetyl nitrate. One molecule of nitric oxide appears to be oxidised per molecule of diethyl ether reacted. This is lower than would be expected on the basis of the proposed mechanism. The results support the general conclusion from related FTIR studies that ethers are not very efficient ozone generators.

The hydroxyl radical initiated oxidation of alkanes, which are emitted into the atmosphere mainly from anthropogenic sources, leads to the formation of alkoxy radicals. Isomerisation has for long been thought to be an important reaction pathway for longer chain alkoxy radicals. To find conclusive evidence for the occurrence of isomerisation reactions of such radicals, the reactions of the 2-hexoxy radical and the 3-hexoxy radical have been studied using the same experimental setup as above. The alkoxy radicals were generated either by the photolysis of the corresponding hexyl nitrite, yielding the hexoxy radical and nitric oxide, or

by the hydroxyl radical initiated oxidation of hexane. The OH radical initiated oxidation of hexane leads to the generation of 2- and 3-hexoxy radicals since abstraction of a secondary hydrogen atom occurs 95% of the time. The hexoxy radicals were chosen as model species to examine the importance of unimolecular alkoxy radical isomerisation versus thermal decomposition or reaction with oxygen. The fraction of 2-hexoxy radicals undergoing isomerisation via 1,5-H shift was determined directly by quantifying the amounts of 5-hydroxy-hexan-2-one formed, a product proposed to be formed from the isomerisation reaction channel. This fraction was found to be  $0.68 \pm 0.48$  in the hexyl nitrite photolysis experiment and  $0.96 \pm 0.30$  in the hexane oxidation experiment. The fraction of 3-hexoxy radicals undergoing isomerisation could only be determined indirectly as specific product information could not be obtained. This fraction was calculated by difference and found to be 0.70 in the hexyl nitrite photolysis experiment and 0.77 in the hexane oxidation experiment. The isomerisation reaction of the 3-hexoxy radical is expected to be slower than in the case of the 2-hexoxy radical owing to the need to abstract a primary hydrogen atom in the former case. The formation of products proposed to be generated from the isomerisation reaction channels was observed for the first time. The approximate quantitative results confirm the dominance of isomerisation over other reaction pathways for longer-chain alkoxy radicals. This is in agreement with the predictions based on kinetic estimations. The present findings confirm the importance of alkoxy radical isomerisation reactions in the atmospheric oxidative degradations of hydrocarbon molecules. Consequently such isomerisation reactions should now be included in detailed chemical reaction schemes employed in modelling the troposphere.

# Zusammenfassung

Der Gebrauch von sauerstoff-haltigen, organischen Verbindungen als Antiklopfmittel in Benzinern wirft die Frage des Abbaus dieser Stoffe in der Atmosphäre auf. Das Ozonbildungspotential einer organischen Verbindung wird sowohl durch die Geschwindigkeit ihrer Reaktion mit OH-Radikalen als auch durch die Eigenschaften der Abbauprodukte bestimmt. Daher wurden Produktstudien der OH-Radikal initiierten Oxidation von Diethylether in einer Smog-Kammer unter simulierten troposphärischen Bedingungen durchgeführt. Die OH-Radikale wurden durch die Photolyse von HONO generiert. Die Abnahme der Reaktanden und die Bildung der Produkte wurde mit GC, HPLC und Chemilumineszenz-Analyse verfolgt. Die beobachteten Produkte entstehen durch den thermischen Abbau des 1-Ethoxyethoxy-Radikals sowie dessen Reaktion mit Sauerstoff. Die Hauptprodukte sind Ethylformiat ( $0.64 \pm 0.22$ , Fehlergrenzen  $\pm 2\sigma$ ) und Methanal ( $0.60 \pm 0.36$ ), zu den Nebenprodukten gehören Ethanal ( $0.08 \pm 0.02$ ), Ethylacetat ( $0.04 \pm 0.03$ ), Methylnitrat ( $< 5 \times 10^{-4}$ ) und Ethylnitrat ( $< 5 \times 10^{-4}$ ). Das wichtigste sekundäre Produkt ist Peroxyacetylnitrat. Es scheint, dass pro umgesetzten Molekül Diethylether ein Molekül NO zu  $\text{NO}_2$  oxidiert wird. Diese Konversionsrate ist niedriger als man aufgrund des postulierten Reaktionsmechanismus erwarten würde. Die Resultate bestätigen den aus FTIR-Untersuchungen gezogenen Schluss, dass Etherverbindungen nicht übermässig effiziente Ozonbildner sind.

Die OH-Radikal initiierte Oxidation von hauptsächlich aus anthropogenen Quellen in die Atmosphäre emittierten Alkanen führt zur Bildung von Alkoxy-Radikalen. Für Alkoxy-Radikale  $\geq \text{C}_4$  wird angenommen, dass sie vornehmlich via Isomerisierung weiterreagieren. Um das Auftreten von Isomerisierungsreaktionen solcher Radikale zu überprüfen, wurden die Reaktionen von 2- und 3-Hexoxy-Radikalen untersucht. Die Experimente wurden ebenfalls unter der oben beschriebenen Versuchsanordnung durchgeführt. Hexoxy-Radikale wurden entweder durch die Photolyse des entsprechenden Hexylnitrits oder durch die

OH-Radikal initiierte Oxidation von Hexan generiert. Die OH-Radikal initiierte Oxidation von Hexan führt hauptsächlich zur Bildung von 2- und 3-Hexoxy-Radikalen, da die Abstrahierung eines sekundären H-Atoms in 95% der Fälle auftritt. Die Hexoxy-Radikale dienen als Modellsubstanzen bei der Untersuchung der Relevanz der unimolekularen Alkoxy-Radikal-Isomerisierung gegenüber dem thermischen Abbau oder der Reaktion mit Sauerstoff. Der Anteil der 2-Hexoxy-Radikale, welcher durch 1,5-H Umlagerung isomerisiert, konnte direkt bestimmt werden durch die Quantifizierung der Bildung von 5-Hydroxyhexan-2-on. Dieser Anteil beträgt  $0.68 \pm 0.48$  im Experiment mit 2-Hexylnitrit und  $0.96 \pm 0.30$  im Experiment mit Hexan. Der Anteil der 3-Hexoxy-Radikale, welcher durch 1,5-H Umlagerung isomerisiert, konnte nur indirekt bestimmt werden. Die Werte wurden durch Differenzbildung berechnet; sie betragen 0.70 im Experiment mit 3-Hexylnitrit und 0.77 im Experiment mit Hexan. Da die Isomerisierung der 3-Hexoxy-Radikale über die Abstrahierung eines primären H-Atoms verlaufen muss, sollte die Isomerisierungsreaktion der 3-Hexoxy-Radikale langsamer sein als im Fall der 2-Hexoxy-Radikale. Die Bildung von Produkten aus Isomerisierungsreaktionen wurde zum ersten Mal beobachtet. Die Resultate zeigen, dass Isomerisierung der wichtigste Reaktionsprozess für länger-kettige Alkoxy-Radikale ist. Diese Resultate stehen im Einklang mit Vorhersagen aus kinetischen Abschätzungen. Die Resultate belegen die Wichtigkeit von Isomerisierungsreaktionen für den oxidativen Abbau von Kohlenwasserstoffen. Deshalb müssen diese Reaktionen in mathematischen Modellen zur Untersuchung der verschmutzten Luft berücksichtigt werden.