

Diss. ETH Nr. 12918

**Kinetics and Mechanisms of the Hydroxyl Radical Initiated
Oxidation of Oxygenated 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
KONRAD STEMMLER

Dipl. Chem. ETH

born March 29, 1969

Citizen of Federal Republic of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. René Schwarzenbach, examiner
Prof. Dr. J. Alistair Kerr, co-examiner
Dr. Urs von Gunten, co-examiner

1998

Abstract

Organic solvents are used in large quantities in industrial processes and in private households. The major fractions of these solvents are oxygenated hydrocarbons, such as alcohols, ketones, esters or glycol ethers. The most important applications of solvents are the production of paints and coatings, where they undergo evaporative loss to the atmosphere. Oxygenated solvents are short lived under tropospheric conditions, as they are rapidly transformed to higher oxidised species. The main fate of many organic compounds is the OH radical initiated oxidation. In the presence of nitric oxides, this radical-driven oxidation plays an important role in the generation of ozone. Ozone and a number of other secondary pollutants, formed in photochemical reactions in the troposphere, can lead to severe air pollution. This so-called photochemical air pollution or photochemical smog, leads to plant damage and subsequent crop-loss and can adversely affect human health.

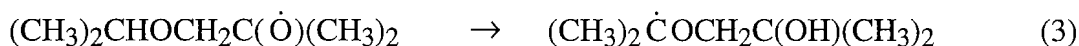
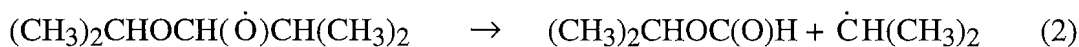
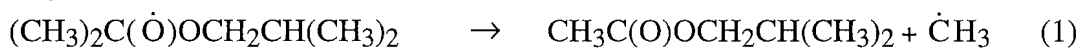
In this thesis the OH radical initiated oxidation of a number of oxygenated solvents has been investigated under simulated tropospheric conditions. In the following sections these studies are briefly introduced.

Glycol ethers are an important class of solvents. They are extensively used for outdoor applications. The studies investigating their degradation, have been performed in air containing trace levels of nitric oxides in laboratory smog chambers. OH radicals have been generated by the photolysis of methyl nitrite. In the first study, rate coefficients for the reactions of the most important glycol ethers with OH radical have been measured, which allows the estimation of their tropospheric lifetimes. The tropospheric lifetimes are in the order of a day. For two specific glycol ethers, 2-ethoxyethanol and 2-butoxyethanol, detailed investigations of the chemical oxidation mechanisms were subsequently performed. The build up of the stable oxidation products was determined by chromatographic methods and on that basis, detailed chemical mechanisms for the transformation reactions are proposed. Generally the OH radical attack on organic solvents involves the formation of carbon centered radicals. These carbon centered radicals are rapidly oxidised in air to the corresponding organic peroxy radicals, which in a NO_x -containing atmosphere, principally react to generate nitrogen dioxide NO_2 and an oxygen centered or oxy radical. The relative rates of the subsequent reactions of the oxy radicals control largely the distribution and type of products which are formed. The main products of the tropospheric oxidation of 2-ethoxyethanol and 2-butoxyethanol are esters (specially formates), aldehydes and hydroxy formates.

In a further study the OH radical initiated oxidation of isobutyl isopropyl ether has been investigated. This compound is not used as a solvent, but was chosen as a model

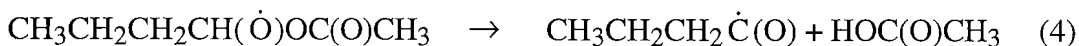
stoffzentrierte Radikale und Wasser. Diese äusserst reaktiven Radikale reagieren erst mit Sauerstoff und dann vornehmlich mit Stickstoffmonoxid. Dadurch bilden sich sogenannte Oxy-Radikale, die dann auf verschiedene Weise zerfallen und in weitem Masse für die Art der Transformationsprodukte verantwortlich sind. Die Hauptprodukte der atmosphärischen Oxidation von 2-Butoxyethanol und 2-Ethoxyethanol sind Ester, Aldehyde und Hydroxyester.

In einer weiteren Studie wurde die OH-Radikal-initiierte Oxidation von Isobutylisopropyl Ether untersucht. Diese Substanz wird nicht als Lösemittel eingesetzt. Sie wurde als Modellverbindung gewählt, um die Möglichkeit von Isomerisierungsreaktionen in den als reaktive Zwischenprodukte auftretenden Oxy-Radikalen zu untersuchen. Die wichtigsten drei Oxy-Radikale und ihre Zerfallsreaktionen sind in den folgenden Gleichungen dargestellt.



Das tertiäre Oxy-Radikal in Gleichung 1 zerfällt unimolekular durch Bruch einer C-C Bindung, obwohl die Struktur des Radikals eine 1,5-H Umlagerung stark begünstigen würde. Die Präsenz des Alkoxy Substituenten am Kohlenstoff der die Oxyradikal-Gruppe trägt, beschleunigt den C-C Bindungsbruch. Das gleiche gilt für das sekundären Oxy-Radikal in Gleichung 2, es zerfällt ebenfalls durch Bruch der C-C Bindung, während das Oxy-Radikal in Gleichung 3, das keinen Alkoxy Substituenten trägt, über einen sechsgliedrigeren Übergangszustand isomerisiert.

In einer weiteren Studie wurde die Oxidation von Butylacetat untersucht. Hier konnte nur ein Teil der gebildeten Produkte identifiziert und quantifiziert werden. Die Resultate, kombiniert mit Literaturdaten aus einer ähnlichen Studie, deuten an, dass das wichtigste Oxy-Radikal das bei der Oxidation von Butylacetat gebildet wird über, eine bisher unbekannte Reaktion zerfällt:



Es wird daraus geschlossen, dass aliphatische Ester während ihrer Oxidation zur Bildung von Peroxyacyl Nitraten führen, einer Klasse von wichtigen atmosphärischen Schadstoffen.

Um die durch Ozon, Peroxyacyl Nitrate und andere Luftschadstoffe verursachten Umweltschäden, möglichst effizient zu bekämpfen, verwendet man heute vor allem auf Labordaten basierende Computermodelle. Mit Hilfe dieser Modelle, lässt sich zum Beispiel ermitteln, welche freigesetzten Schadstoffe am meisten sekundäre Schadstoffe produzieren. Die Studien, die im Rahmen der vorliegenden Dissertation gemacht wurden,

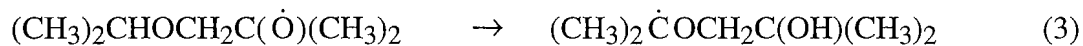
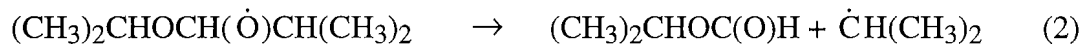
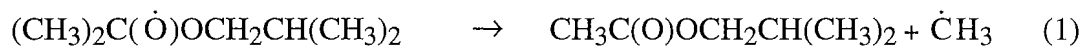
Kurzfassung

Organische Lösemittel werden in grossen Mengen in industriellen Prozessen, sowie für private Anwendungen eingesetzt. Der grösste Teil der verwendeten Lösemittel sind sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Alkohole, Ester, Ketone oder Glykolether. Die mengenmässig deutlich wichtigsten Anwendungsgebiete organischer Lösemittel sind die Herstellung von Farben und anderen Oberflächenüberzügen. Bei diesen Anwendungen gelangt ein grosser Teil der eingesetzten Lösemitteln durch Verdampfen in die Atmosphäre. Sauerstoffhaltige Lösemittel sind im allgemeinen kurzlebig in der Atmosphäre, das heisst, sie werden durch chemische Reaktionen in höher oxidierte Verbindungen umgewandelt. Für einen Grossteil der organischen Verbindungen wird diese Oxidation durch die Reaktion mit dem OH-Radikal eingeleitet. Die atmosphärische Oxidation von organischen Verbindungen spielt zusammen mit der Emission von Stickoxiden aus Autoabgasen eine wichtige Rolle in der Produktion von Ozon. Ozon, und eine Reihe weiterer Luftschadstoffe die durch photochemische Reaktionen in der Atmosphäre gebildet werden, können zu einer erheblichen Belastung der Luft werden. Diese photochemisch gebildete Luftverschmutzung verursacht Pflanzenschäden, Ernteverluste und kann die menschliche Gesundheit stark beeinflussen.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die atmosphärische Oxidation von einigen sauerstoffhaltigen Lösemitteln in Laborexperimenten unter simulierten atmosphärischen Bedingungen untersucht. Diese Studien und ihre Resultate werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Glykolether sind eine wichtige Klasse von Lösemitteln. Sie werden häufig in Aussenanwendungen eingesetzt. Die Studien zur atmosphärischen Oxidation dieser Stoffe, wurden in stickoxid-haltiger Luft in einer sogenannten Smog-Kammer durchgeführt. Die OH-Radikale wurden durch die Photolyse von Methylnitrit erzeugt. In einem ersten Schritt wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der gebräuchlichsten Glykolether mit dem OH-Radikal bestimmt. Aus diesen Daten, und der mittleren atmosphärischen OH-Radikal Konzentration lässt sich die Lebensdauer dieser Stoffe in der Atmosphäre abschätzen. Die geschätzte Lebensdauer dieser Stoffe liegt in der Grössenordnung von einem Tag. Für zwei Glykolether, 2-Butoxyethanol und 2-Ethoxyethanol, wurde eine eingehendere Untersuchung des chemischen Mechanismus der Oxidation durchgeführt. Mittels chromatographischer Methoden wurden die Transformationsprodukte quantitativ erfasst, darauf basierend wurden detaillierte chemische Mechanismen für die Transformationsreaktionen vorgeschlagen. Generell bilden sich bei der Reaktion von OH-Radikalen mit organischen Lösemitteln kohlen-

structure to investigate the possibility of isomerisation reactions in oxy radicals produced from ether-type compounds. The decay of the three principal oxy radicals derived from isobutyl isopropyl ether is shown in equations 1-3.



The tertiary oxy radical in equation 1 undergoes primarily unimolecular decomposition by scission of the β C-C bond, although the structure of this radical could facilitate a 1,5 H shift via a six membered transition state. The presence of the alkoxy substituent on the carbon center bearing the oxy radical group seems to accelerate the breakage of the C-C bond. Similarly the oxy radical in equation 2 decays preferentially by breakage of the β C-C bond, whereas the oxy radical in equation 3, which has no alkoxy substituent in β -position relative to the radical center, isomerises mainly through an H-shift reaction involving a six membered transition state.

In the next study the tropospheric oxidation of butyl acetate was investigated. In this case only a part of the products formed could be identified and quantified. The results, in combination with recent literature data relating to a similar investigation indicate, that the most important oxy radical derived from the oxidation of butyl acetate decays by a hitherto unknown reaction:



From these results it follows, that aliphatic esters can produce high yields of peroxyacyl nitrates during their oxidation.

In a second part of this thesis reactions of peroxy radicals in atmospheric water phases (for example cloud droplets) were investigated. As a simplified system oxygenated aqueous solutions of a model compound, 2-butoxyethanol, have been reacted with OH radicals in presence of photo oxidants (O_2^- and H_2O_2) and transition metal ions (copper and iron species). OH radicals have been produced by exposing the samples to the γ -radiation emitted from a $^{60}\text{Cobalt}$ source. The product formation has been determined quantitatively and the reactions of the peroxy radicals with other peroxy radicals and with the transition metal species are discussed. It was found that a key reaction in this system is the reduction of the peroxy radicals to organic hydroperoxides by a reaction with copper (I), which itself is produced in atmospheric waters by the reaction of O_2^- with copper (II). It is concluded that organic peroxides are important products of the oxidation of organic compounds in atmospheric water phases.

können zur Verbesserung solcher Computermodelle dienen und sind daher indirekt ein Beitrag zur Verbesserung der Luftqualität.

In einem zweiten Teil der Dissertation wurden die Reaktionen von Peroxy-Radikalen in der atmosphärischen Wasserphase (z.B. Wolkenröpfchen) untersucht. Als vereinfachte Modelle, wurden wässrige, sauerstoffhaltige Lösungen einer Modellverbindung, 2-Butoxyethanol, mit OH-Radikalen, in Gegenwart von atmosphärischen Photo-Oxidantien (O_2^- und H_2O_2) und Übergangsmetallionen (Eisen- und Kupferspezies) umgesetzt. Die OH-Radikale wurden durch Bestrahlung der Proben mit der γ -Strahlung einer ^{60}Co -Strahlenquelle erzeugt. Die Produktbildung wurde quantitativ erfasst. Die Reaktionen von organischen Peroxy-Radikalen mit ihresgleichen oder mit Metallionen werden diskutiert. Eine Schlüsselreaktion in diesem System ist die Reduktion der Peroxy-Radikale zu organischen Hydroperoxiden durch Kupfer (I), das in atmosphärischen Wassern durch die Reaktion von O_2^- mit Kupfer (II) gebildet wird. Organische Hydroperoxide werden als wichtige Produkte der Oxidation von organischen Verbindungen in den atmosphärischen Wasserphasen vorgeschlagen.