

Doktori (Ph. D.) értekezés tézisei

**Klórozott etilének heterogén fotokatalitikus
lebontása**

Hegedűs Márta

**Szegedi Tudományegyetem
Környezettudományi Doktori Iskola
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék**

Szeged

2004

1. Bevezetés

A levegő, a vizek és a talaj védelme, minőségének megóvása nagyon sokrétű feladat, amelyben többek mellett a törvényi szabályozás, a környezeti nevelés és a nemkívánatos anyagok kibocsátásának minimalizálása és a szennyezők eltávolítása egyaránt meghatározó jelentőségű. A tisztítási és lebontási folyamatoknál gyakran gazdaságosan és jól használhatók a természettől elcsúszott biológiai módszerek. Sok környezetszennyező anyag azonban biológiailag nem bontható le, vagy elpusztítja a lebontásra használni kívánt mikroorganizmusokat. Vannak olyan tisztítási technológiák, melyek alkalmazása során környezetet károsító anyagok is képződhetnek (pl. trihalometánok). Mindezek szükségessé teszik hatékonyabb kémiai technológiák kifejlesztését is. Ennek során olyan eljárásokat keresnek, melyek kis energia befektetéssel is hatékonyan működnek, továbbá az alkalmazásuk nem jár újabb környezetszennyező anyagok képződésével. Legelterjedtebbek az ún. *nagyhatékonyságú oxidációs eljárások* (*Advanced Oxidation Processes, AOPs*), amelyek reaktív oxigéntartalmú gyökök előállítására révén a levegő oxigénjével többnyire környezeti hőmérsékleten lebontják („elégetik”) a szennyezőket akár gáz-, akár oldatfázisban. A heterogén fotokatalízis a *nagyhatékonyságú oxidációs eljárások* egyik fajtája. A folyamatban megvilágított, szilárd fázisú félvezető felületén megy végbe a szennyezők átalakulása. A heterogén fotokatalízist az elmúlt húsz évben nagyon intenzíven tanulmányozták, amelyet jelez a tárgykörben ezen időszakban megjelent több ezer publikáció. A kiterjedt vizsgálatok ellenére számos megválaszolatlan kérdés maradt, többek között a folyamatok kémiai mechanizmusára és reakciókinetikai lefolyására vonatkozóan. Ezek ismerete technológiák tervezéséhez és működtetéséhez elengedhetetlen.

2. Célkitűzés

A klórozott szénhidrogének heterogén fotokatalitikus lebontása titán-dioxid katalizátoron már évek óta számos kutató témája. Annak ellenére, hogy sok kutatócsoport vizsgálta ezen vegyületek lebontásának körülményeit mind gáz-, mind vizes fázisban, nem született egységes kép a folyamatok reakciómechanizmusára vonatkozóan, valamint a lebontást befolyásoló körülmények (szubsztrátum, oxigén, vízgőz szerepe) sem tisztázottak. A legtöbb kutató vizsgálata során azt tűzi ki célul, hogy megtalálja azokat az optimális reakciókörülményeket, amelyek mellett a klórozott etilének minél teljesebb lebontása elérhető, de nem tárgyalják részletesen az átalakulás kémiai lépéseit.

Munkám során klórozott etilének gázfázisú heterogén fotokatalitikus lebontását tanulmányoztam. Modellvegyületként a tetraklór-etilént (PCE) és a triklór-etilént (TCE)

választottam azért, hogy a molekulában ne legyen, illetve legyen absztrahálható hidrogénatom. Célom volt a folyamatot befolyásoló körülmények feltárása, így a lebontandó anyag, az oxigén és a vízgőz gázfázisbeli koncentrációja, továbbá a kiindulási anyagok és a reakciótermékek fotokatalizátoron való adszorpciója hatásának a megállapítása. Kísérleti eredményeim, kémiai analógiák és evidenciák, és természetesen a szakirodalom felhasználásával konzisztens kémiai mechanizmust kívántam adni az átalakulások jellemzésére.

3. Alkalmazott anyagok és módszerek

A kísérletekhez használt valamennyi vegyszer analitikai tisztaságú volt. Fotokatalizátorként titán-dioxidot (Sigma-Aldrich, anatóz >99%) használtam, amelyből vizes szuszpenziót készítettem és üveglemezre vittem fel úgy, hogy 17 cm^2 felületű lemezen $0,1 \text{ g}$ TiO_2 legyen rögzítve. A katalizátor előkezelését *in situ* IR analízisre alkalmas fotoreaktorban (120 cm^3 térfogatú) hajtottam végre $200 \text{ }^\circ\text{C}$ -on, $1,5$ órán át, vákuumban. Az előkezelést minden mérés előtt elvégeztem.

A reaktor vákuumrendszerhez való csatlakoztatásával a kívánt koncentrációjú gázelegy előállítható volt. Általában tiszta oxigénatmoszférában vízgőz hozzáadása nélkül vizsgáltam a modellvegyületek heterogén fotokatalitikus lebomlását. Ettől eltérés csak azokban a kísérletsorozatokban volt, melyekben az oxigén, illetve vízgőz szerepét vizsgáltam. Minden mérést atmoszférikus nyomáson és szobahőmérsékleten hajtottam végre. Az adszorpció egyensúly beállta után mértem a kiindulási vegyület átalakulását. Fényforrásként egy 4 W -os Philips gyártmányú UV-lámpát (4W , F4 T5/BLB) használtam, mely 365 nm -en sugárzott maximális intenzitással. A katalizátorágyat érő fotonok száma másodpercenként $7,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol foton/cm}^2$ volt, melyet kémiai aktinometriával határoztam meg.

A bontási gázelegy analízisét BioRad FTS60A típusú infravörös spektroszkópiás technikával végeztem el. A kvantitatív és kvalitatív analízis tiszta anyagok rezgési sávjainak helye, illetve a sávok alatti terület (kalibrációs görbék) meghatározásával történt.

4. Eredmények

4.1. A vizsgát anyagok adszorpciója a katalizátor felületén

A PCE és TCE, valamint ezen vegyületek heterogén fotokatalitikus átalakulása során képződő termékek katalizátor felületén való adszorpciójának vizsgálatakor a következőket állapítottam meg:

1) A PCE adszorpcióját vizgőzt nem tartalmazó gázelegyben Langmuir jellegű görbe írja le. Vizgőz ($3,5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³) jelenléte kisebb ($c_g < 3 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³) PCE koncentrációk mellett csökkenti a PCE adszorpcióját (kompetitív adszorpció), nagyobb PCE koncentrációk mellett a BET típusú adszorpció miatt az adszorbeált mennyiség ugrásszerűen megnövekszik.

A TCE adszorpciója vizgőz nélkül Langmuir típusú, az egyensúlyi adszorbeált anyagmennyiség mintegy kétszerese a PCE-re kapott értéknek. Vizgőz ($3,5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³) jelenléte kisebb TCE koncentrációknál ($c_g > 9 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³) gyakorlatilag nem változtatja meg a TCE adszorpcióját, nagyobb TCE koncentrációknál jelentősen megnő az adszorbeált TCE mennyisége.

A PCE, illetve TCE heterogén fotokatalitikus lebomlása során átmeneti terméként képződő triklór-acetilklorid (TCAC), illetve diklór-acetilklorid (DCAC) adszorpciója jelentős, $1,1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ beadagolási koncentráció mellett hozzávetőleg 75% adszorbeálódik a felületen.

A szén-dioxid és a foszgén adszorpciója kismértékű, $2-3 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ kiindulási koncentrációnál 1-5% adszorbeálódik.

4.2. A PCE heterogén fotokatalitikus átalakulása

1, Megvilágított félvezetőn oxigén jelenlétében van csak átalakulás. Reprodukálhatósági mérések azt igazolták, hogy a fotokatalizátorként használt TiO₂ több cikluson keresztül is megőrzi aktivitását. A PCE átalakulása során TCAC, COCl₂, CO₂ képződik. A TCAC átmeneti termék a PCE lebontása során, annak további átalakulása COCl₂ és CO₂ termékeket eredményez, amit a tiszta TCAC lebontásával igazoltam. A COCl₂ zömében a lebomlás első szakaszában (PCE lebomlásáig) keletkezik, a lebomlás második szakaszában (ahol a TCAC bomlása jelentős) kisebb a felhalmozódásának sebessége. A CO₂ felhalmozódásának sebessége monoton jellegű. A PCE átalakulásának indukciós periódusa van. Ehhez csak kismértékben járulnak hozzá az adszorpciós folyamatok.

2) A PCE kezdeti koncentrációjának nincs számottevő hatása a lebomlási sebességére és a TCAC, illetve COCl₂ felhalmozódási sebességére az indukciós periódus utáni szakaszban. A TCAC és COCl₂ mennyisége nő a PCE kezdeti koncentrációjának növelésével. A PCE kezdeti koncentrációja a lebomlás első szakaszában nincs hatással a CO₂ képződési sebességére és a képződött mennyiségére sem.

Az oxigén koncentrációjának növelése egy adott (a levegő összetételének megfelelő) határértékig növeli a PCE lebomlási sebességét. Gyakorlati alkalmazás szempontjából fontos megállapítás, hogy a PCE levegőn mérhető lebomlási sebessége számottevően nem kisebb a tiszta oxigénatmoszférában mérhető lebomlási sebességnél.

3) Vízgőz hozzáadása a rendszerhez csökkenti a PCE lebomlási sebességét. Jó korreláció van a vízgőz hatására kialakuló adszorpció csökkenés és a PCE lebomlási sebessége maximumának csökkenése között. Víz jelenléte csökkenti a keletkező TCAC és COCl_2 mennyiségét, feltehetően azok hidrolízise miatt. Nagy vízgőz koncentráció mellett trikloroecetsavat (TCAA) mértem a vízgőzt nem tartalmazó rendszerben mért TCAC koncentrációjához hasonló mennyiségben.

4.3. A TCE heterogén fotokatalitikus átalakulása

1) A TCE bomlása is indukciós periódussal indul. A TCE lebomlása során DCAC, COCl_2 , CO_2 , CO képződött számottevő mennyiségben. A DCAC a TCE bomlásának átmeneti terméke, fotokatalitikus bomlása során nagyobb hányadban CO_2 -dá és CO-dá, kisebb részben COCl_2 -né alakul.

2) A TCE kezdeti koncentrációjának nincs szignifikáns hatása a TCE lebomlási, a DCAC, COCl_2 és CO felhalmozódási sebességére. Az oxigén koncentrációjának növelése egy adott határértékig növeli a TCE lebomlási sebességét. További sebességnövekedés nem tapasztalható még tiszta oxigénatmoszférában sem. Kisebb oxigén koncentrációk mellett kicsiny mennyiségben C_2HCl_5 és CHCl_3 is keletkezik. Az oxigéntartalmú termékek fajlagos mennyisége csökken az oxigénkoncentráció csökkentésével.

A vízgőz koncentrációjának növelése nem befolyásolja számottevően a TCE lebomlási sebességét. Vízgőz jelenlétében a keletkező DCAC és COCl_2 mennyisége csökken, feltehetően azok hidrolízise miatt.

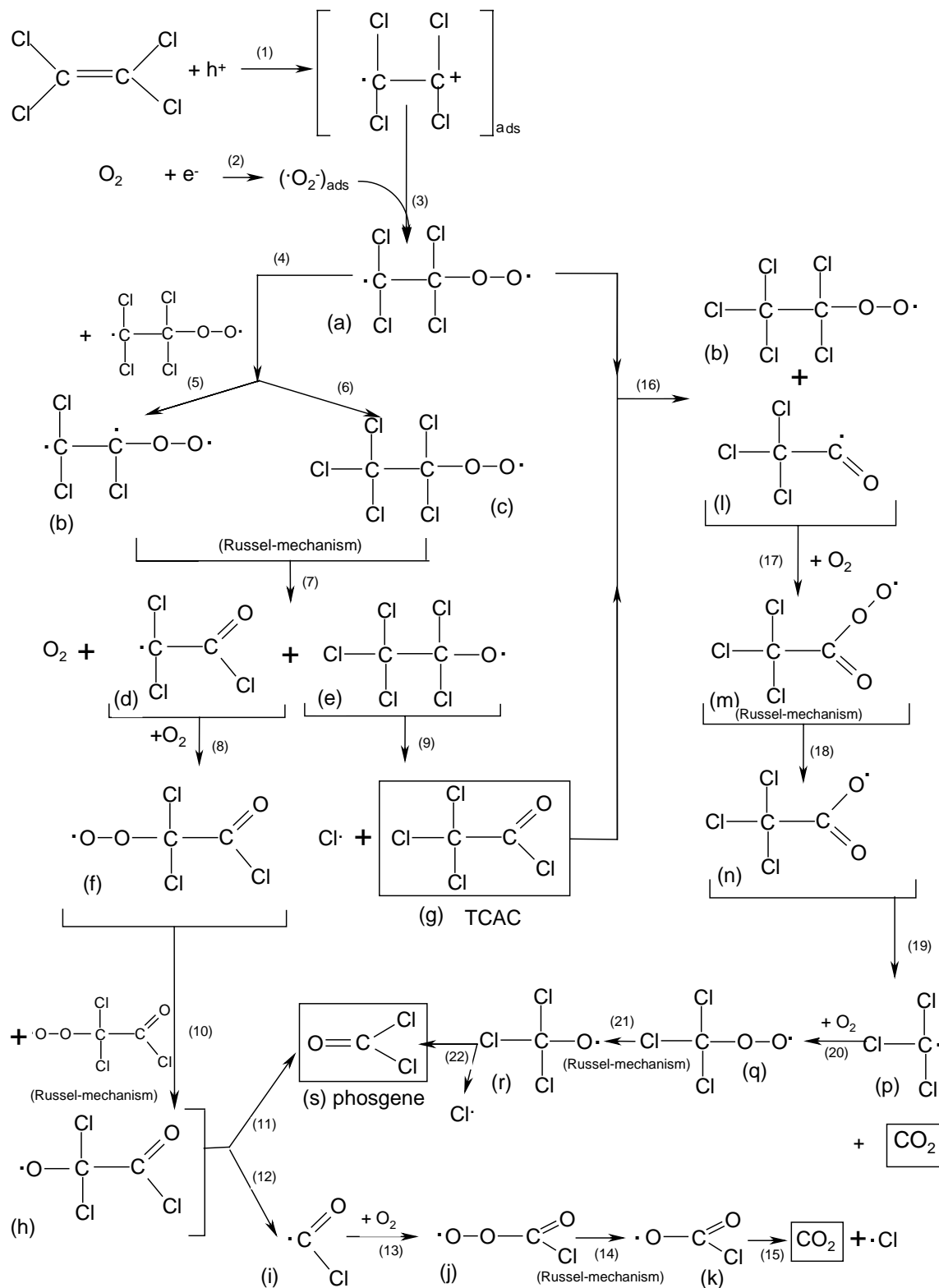
4.4. Javasolt reakciómechanizmus

Mind a PCE, mind a TCE lebomlása során kimutattam, hogy a lebomlás során átmeneti terméként keletkező TCAC, illetve DCAC iniciálja a PCE, illetve TCE lebomlását. A bemutatott kísérleti eredmények, irodalmi hivatkozások és kémiai evidenciák alapján a következő reakciómechanizmust javasoltam a PCE (1. ábra), illetve a TCE (2. ábra) heterogén fotokatalitikus átalakulásának értelmezésére.

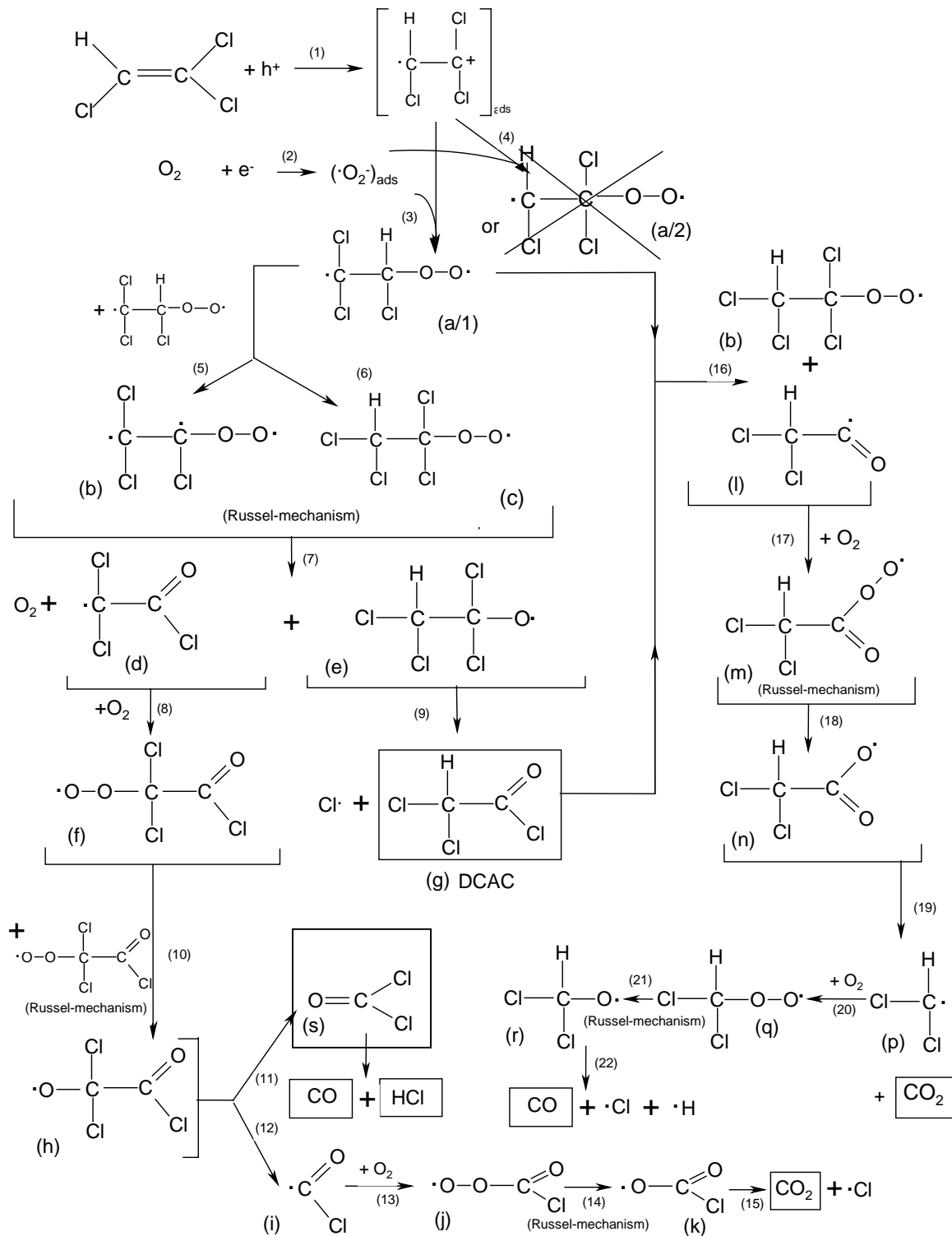
A javasolt reakciómechanizmusokban saját eredményeimnek tekintem:

1) A félvezetőben fotogenerált és szétváló töltések közvetlenül mennek át a felületen adszorbeált szubsztrátumra (PCE, illetve TCE) és oxigénre. Az így keletkező gyökionok egymással reagálnak, majd molekulaátrendeződésekkel oxigén molekula addíciójával és az így képződő gyökök szétesésével megy végbe a bomlás. A keletkező TCAC és DCAC köztitermékek bekapcsolódnak a bomlási láncba és felgyorsítják az átalakulást.

2) A két modellvegyület átalakulása során tapasztalt eltérés arra vezethető vissza, hogy a.



1. ábra: A PCE bomlására valószínűsített reakciómechanizmus vázlatja



2. ábra: A TCE bomlására valószínűsített reakciómechanizmus vázlatja

fotogenerált lyuk és elektron befogásával (1. és 2. reakció) képződő részecskék (3. és 4. reakció) rekombinációjában a szuperoxidgyök a H-atom felőli kettős kötésre addicionálódik. A TCE bomlása a metoxi-gyök (22. reakció) reakcióiban különbözik a PCE bomlásától, ugyanis a dikloro-metoxi-gyök (TCE bomlása során) bomlásának végterméke CO.

Az értekezés anyagához kapcsolódó közlemények

1) **Márta Hegedűs**, András Dombi, Imre Kiricsi

Photocatalytic decomposition of tetrachloroethylene in the gas phase with titanium dioxide as catalyst

React. Kinet. Catal. Lett., 74 (2001) 209

2) **M. Hegedűs**, A. Dombi

Heterogeneous photocatalytic decomposition of chlorinated ethenes as indoor air pollutants

Proceedings of International conference of ozone. Ozone: a Clean Source for Activated-Oxygen Oxidations and Disinfections Wasser Berlin 2003, pp 369-381

7-11 April 2003, Berlin, Germany

3) **Márta Hegedűs**, András Dombi

Comparative study of heterogeneous photocatalytic decomposition of tetrachloroethene and trichloroethene in the gas phase

Applied Catalysis A, General, 271 (2004) 177

4) **Márta Hegedűs**, András Dombi

Gas-phase heterogeneous photocatalytic oxidation of chlorinated ethenes over titanium dioxide: perchloroethene

Applied Catalysis B, Environmental, 53 (2004) 141

5) **Márta Hegedűs**, András Dombi

Gas-phase heterogeneous photocatalytic oxidation of chlorinated ethenes over titanium dioxide: trichloroethene

Applied Catalysis B, Environmental, közlés alatt

Előadások és poszterek nemzetközi és hazai konferenciákon

1) **M. Hegedűs**, Z. A. Fekete, I. Hannus, A. Dombi

Decomposition of halogenated hydrocarbons in gas phase heterogeneous photocatalysis

5th Pannonian International Symposium on Catalysis, Kazimierz Dolny, Poland, 2000

2) **Hegedűs M., Kónya Z.,** Dombi A. Hannus I., Kiricsi I.

Heterogén fotokatalitikus reakciók az atmoszférában

V. Magyar Aeroszol Konferencia, Szeged, 2000

3) **Hegedűs M.,** Dombi A.

Tetraklór-etilén gázfázisú lebontása heterogén fotokatalízissel

VII. Nemzetközi Környezetvédelmi Szakmai Diákkonferencia, Mezőtúr, 2001

4) **Hegedűs M.,** Dombi A.

Gázfázisú szennyezők lebontása heterogén fotokatalízissel

XXIV. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2001

5) **M. Hegedűs,** A. Dombi

Decomposition of halogenated hydrocarbons in gas phase over TiO₂ photocatalyst

ISIRR 2002, Novi Sad, Yugoslavia, 2002

6) **M. Hegedűs,** A. Dombi

Decomposition of chlorinated organic compounds in the air using titanium dioxide as photocatalyst

CERECO 2003 – The 4th International Conference on Carpathian Euroregion Ecology, Miskolc-Tapolca, 2003

7) **M. Hegedűs,** I. Ilisz, A. Dombi

Study of the photocatalytic decomposition of perchloro- and trichloroethenes in gas phase

3rd European Meeting on Solar Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA3), Barcelona, Spain, 2004.

Társszerzői nyilatkozatok

Alulírott, Dombi András nyilatkozom, hogy Hegedűs Márta szerepe a doktori (Ph.D.) munkájából megjelent közös dolgozatainkban meghatározó fontosságú volt, az értekezésben és a tézisekben felhasznált eredményeket saját eredményeinek ismerem el. Az eredményeket nem használtam és a továbbiakban sem használom doktori (Ph.D.) fokozat megszerzéséhez.
Szeged, 2004. augusztus 15.

.....
Dombi András

Alulírott társszerző nyilatkozom, hogy Hegedűs Mártával megjelent közös dolgozatomban szerepe az őt érintő munkában meghatározó fontosságú volt. A dolgozathoz az értekezésben és a tézisekben felhasznált eredményeket saját eredményeinek ismerem el. Ezen eredményeket nem használtam és a továbbiakban sem használom tudományos fokozat megszerzéséhez.
Szeged, 2004. augusztus 15.

.....
Kirácsi Imre