B4052

Doktori (Ph. D.) értekezés

# Klórozott etilének heterogén fotokatalitikus lebontása

Hegedűs Márta

Témavezető: Dr. Dombi András

Környezettudományi Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem

Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Szeged

2004

# Tartalomjegyzék


1. Bevezetés ... 2
2. Irodalmi áttekintés ... 3
   2.1. Heterogén fotokatalízis ... 3
      2.1.1. A heterogén fotokatalízis kinetikája ... 6
      2.1.2. A fotokatalízis alkalmazási lehetőségei ... 8
   2.2. Illékony szerves vegyületek gáz és folyadék fázisú heterogén fotokatalitikus lebontása ... 9
3. Célkitűzés ... 16
4. Alkalmazott anyagok, eszközök és módszerek ... 17
   4.1. Anyagok ... 17
   4.2. Eszközök, módszerek ... 17
5. Eredmények és értékelésük ... 21
   5.1. Adszorpció a katalizátor felületén ... 21
      5.1.1. PCE adszorpciója a $TiO_2$ felületén ... 21
      5.1.2. TCE adszorpciója a $TiO_2$ felületén ... 23
      5.1.3. PCE és TCE heterogén fotokatalitikus lebomlása során keletkező termékek adszorpciója a $TiO_2$ felületén ... 25
      5.1.4. A vizsgált anyagok adszorpciójára kapott eredmények összefoglalása ... 26
   5.2. A modellvegyületek heterogén fotokatalitikus átalakulása ... 26
      5.2.1. A PCE heterogén fotokatalitikus átalakulása ... 26
         5.2.1.1. Reprodukálhatóság ... 28
         5.2.1.2. A PCE kiindulási koncentrációjának hatása heterogén fotokatalitikus átalakulására ... 29
         5.2.1.3. Oxigén koncentrációjának hatása a PCE heterogén fotokatalitikus átalakulására ... 31
         5.2.1.4. Vízgőz koncentrációjának hatása a PCE heterogén fotokatalitikus átalakulására ... 34
         5.2.1.5. PCE heterogén fotokatalitikus átalakulására kapott eredmények összefoglalása ... 37
      5.2.2. A TCE heterogén fotokatalitikus átalakulása ... 38
         5.2.2.1. A TCE kiindulási koncentrációjának hatása heterogén fotokatalitikus átalakulására ... 40
         5.2.2.2. Oxigén koncentrációjának hatása a TCE heterogén fotokatalitikus átalakulására ... 41
         5.2.2.3. Vízgőz koncentrációjának hatása a TCE heterogén fotokatalitikus átalakulására ... 43
         5.2.2.4. TCE heterogén fotokatalitikus átalakulására kapott eredmények összefoglalása ... 44
   5.3. Reakciómechanizmusok ... 45
6. Összefoglalás ... 53
7. Irodalom ... 55
8. Summary ... 60

# 1. Bevezetés

A levegő, a vizek és a talaj védelme, minőségének megóvása nagyon sokrétű feladat, amelyben a szennyezők lebontása mellett a törvényi szabályozás, a környezeti nevelés és a nemkívánatos anyagok kibocsátásának minimalizálása egyaránt meghatározó jelentőségű. A tisztítási és lebontási folyamatoknál gyakran gazdaságosan és jól használhatók a természettől ellesett biológiai módszerek. Sok környezetszennyező anyag azonban biológiailag nem bontható le, vagy elpusztítja a lebontásukra használni kívánt mikroorganizmusokat. Vannak olyan tisztítási technológiák, melyek alkalmazása során környezetet károsító anyagok (pl. trihalometánok) is képződhetnek. Mindezek szükségessé tették hatékonyabb kémiai technológiák kifejlesztését. Ennek során olyan eljárások alkalmazási lehetőségét keresték, melyek kis energia befektetéssel is hatékonyan működnek, továbbá az eljárással nem állítanak elő újabb környezetszennyezőket. Legelterjedtebbek az ún. *nagyhatékonyságú oxidációs eljárások* (*Advanced Oxidation Processes, AOPs*), amelyek döntően reaktív oxigéntartalmú gyökök előállítása révén a levegő oxigénjével lebontják („elégetik”) a szennyezőket többnyire környezeti hőmérsékleten és nagyon gyakran oldatfázisban. A heterogén fotokatalízis a *nagyhatékonyságú oxidációs eljárások* egyik típusa. 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 is. A kiterjedt vizsgálatok ellenére számos megválaszolatlan kérdés maradt, többek között a folyamatok kémiai mechanizmusára és reakciókinetikai lefolyására vonatkozóan. Ezek ismerete a gyakorlatban alkalmazott technológiák tervezéséhez és működtetéséhez elengedhetetlen.

Vizsgálataimhoz modellanyagként tetraklór-etilént (PCE) és triklór-etilént (TCE) használtam. Alkalmazásuk elsősorban a száraz tisztításban és fémek zsírtalanítása során elterjedt. Kisebb mennyiségben – főként a TCE – háztartási szerekben is előfordulnak; használják őket írógépek hibajavítójában, festékeltávolítókban, folttisztítókban, ragasztókban. A környezetbe kikerülve nemcsak a talajt és a talajvizet, de párolgás révén a levegőt is szennyezik. Az emberi szervezetbe kerülve szédülést, fejfájást, álmosságot, émelygést, beszéd és mozgászavart, nagyobb mennyiségben rákos megbetegedéseket okozhatnak.

# 2. Irodalmi áttekintés

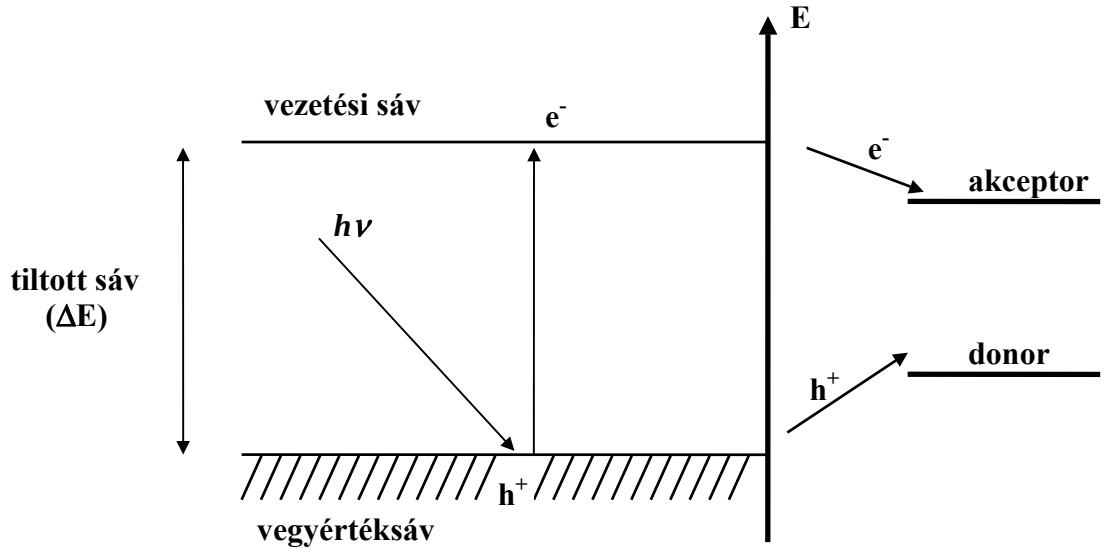
## 2.1. Heterogén fotokatalízis

A földi élet kialakulásában és fejlődésében elengedhetetlen szerepet játszik a napsugárzás, mely végső soron szinte minden más, Földünkön elérhető energia forrásául szolgál (kivétel az atomenergia). A növények a fotoszintézis során napenergia segítségével építik szervezetükbe a vizet és a szén-dioxidot, ezen folyamatok révén növekednek, fejlődnek és raktározzák a napsugárzás energiáját. Ez az energia nagy és állandó mennyiségben áll rendelkezésünkre, nem véletlen, hogy az utóbbi évtizedekben egyre nagyobb figyelmet fordítanak mind a természetes fotoszintézis, mind a napenergia kémiai energiává történő alakításának tanulmányozására. Biztonsággal állítható, hogy hosszú távon az emberiség növekvő energiaigényének kielégítésében a napsugárzás energiájának fokozott felhasználása jelentős szerepet fog betölteni. Ezen törekvés egyik jelenleg ígéretesnek tűnő területe a heterogén fotokatalízis.

Az 1960-as években kezdődő kutatások eredményeit 1972-ben publikálta Fujishima és Honda [1], akik vizet bontottak fényenergia felhasználásával. Ez a folyamat egy fotokémiai cellában játszódott le fény által gerjeszthető *félvezető* segítségével.

Ezen új tudományos eredményekhez kapcsolódó további kutatások tapasztalatait megfogalmazó közlemények révén ez a kevéssé frekventált tudományterület rohamos fejlődésnek indult, ami a mai napig tart. A kutatások középpontjában ma már nemcsak a napenergia kémia energiává történő átalakítása áll, hanem – több más ígéretes cél mellett – a szerves szennyezők lebontásait célzó kísérletek eredményeinek környezetvédelemben történő felhasználása is.

A heterogén fotokatalízis alapja egy félvezető, melyet megfelelő hullámhosszúságú – a félvezető vegyérték- és vezetési sávjai energiaszintjeinek különbségénél (tiltott sáv) nagyobb energiájú – fénnyel megvilágítva egy elektron a vegyértéksávból a vezetési sávba lép át, és egy pozitív töltésű hibahelyet (lyukat) hagy maga után. Amennyiben az így kialakult katalizátor felületén van olyan elektrondonor és elektronakceptor, amely képes leadni illetve felvenni elektront úgy, hogy mindkét átalakulás energiaszükségletét fedezze a tiltott sáv energiája, akkor ez kémiai átalakulások sorozatát indíthatja el. Az 1. ábra az elmondott folyamatot szemlélteti.




1. ábra: A heterogén fotokatalízist indító folyamatok vázlata

A katalizátor alkalmazása során a vele szemben támasztott egyik alapvető követelmény, hogy az átalakulás végén a katalizátor változatlan formában maradjon meg. Ehhez fotostabilisnak (a fotokorrózió miatt csak a széles tiltott sávval rendelkező félvezetők jöhetnek számításba), biológiailag inertnek, nagy mennyiségben és olcsón előállíthatónak kell lennie. Bizonyos szempontok (pl. látható fénnyel való gerjeszthetőség) miatt az lenne előnyös, hogy a félvezető vezetési és vegyértéksávjai energiaszintjeinek különbsége, vagyis a tiltott sáv szélessége ne legyen nagy. Mindezen feltételeket figyelembevéve a heterogén fotokatalízis gyakorlati felhasználása során a számos félvezető tulajdonságú anyag közül a titán-dioxid látszik legalkalmasabbnak.

A titán-dioxid három módosulata fordul elő a természetben: rutil, brookit és anatáz. A módosulatok közül a rutil a legstabilisabb, a másik két módosulat hevítve rutillá alakul. A brookit előállítása költséges, ezért a fotokémiai vizsgálatokban általában csak a rutilt és az anatázt használják. Az esetek többségében az anatáz fotoaktívabb a rutilnál. A fotoaktivitásbeli különbséget elsősorban a felületi hidroxilcsoportok eltérő számára, valamint a különböző oxigén-adszorpciós, illetve fényabszorpciós készségre vezetik vissza [2-3].

A titán-dioxid esetében a

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2\ (e^- + h^+) \qquad (1)$$

gerjesztési folyamatban keletkező fotogenerált elektronok és lyukak egymással rekombinálódhatnak

$$e^- + h^+ \rightarrow \text{hő} \quad (2)$$

(esetleg az elektronok a vezetési sávban Ti(III)-centrumokat eredményezve

$$e^- \rightarrow e^-_{\text{csapdázott}} \quad (3)$$

csapdázódhatnak ).

Ahhoz, hogy a gerjesztést követően redoxi reakciók mehessenek végbe, a következőknek kell teljesülni:

1) a félvezető vegyértéksávja potenciáljának pozitívabbnak, a vezetési sáv potenciáljának negatívabbnak kell lennie a redoxirendszer akceptor, illetve donor szintje potenciáljánál,
2) a töltésátmenet sebességének versenyképesnek kell lennie az elektron-lyuk pár rekombinációjának sebességével.

A kémiai átalakulás szempontjából nem kívánatos (igen gyors, nanoszekundumos) rekombináció [4] valószínűségét csökkenti, ha a félvezető felületén adszorbeálódott termékek képesek redoxireakcióba lépni a fotogenerált elektron, illetve lyuk valamelyikével. Hatékony átalakulás akkor valósul meg, ha a pár mindkét tagja reakcióba léphet valamely adszorbeált anyaggal. Amennyiben az oxidáció és redukció eltérő sebességű, úgy ez egyik töltéshordozó felhalmozódik a felületen, növelve a rekombináció valószínűségét.

Általánosan elfogadott nézet, hogy oxigén jelenlétében a fotogenerált elektron a felületen adszorbeált oxigént redukálja szuperoxid-gyökion képződésével

$$e^- + O_2 \rightarrow \bullet O_2^- \quad (4)$$

A gerjesztés során létrejövő lyukak a legelfogadottabb felfogás szerint csapdázódhatnak vízmolekulák vagy hidroxilionok által, hidroxilgyökök képződésével [5]

$$h^+ + H_2O \rightarrow \bullet OH + \bullet H^+ \quad (5)$$

$$h^+ + OH^- \rightarrow \bullet OH \quad (6)$$

A felületen adszorbeálódott szerves anyag (S) adszorpciós-deszorpciós és redoxi sajátságaitól függően mind a fotogenerált elektronnal, mind a lyukkal kölcsönhatásba léphet, vagyis a szerves anyagra történő közvetlen töltésátmenet is lejátszódhat:

$$S + e^- \rightarrow \bullet S^- \quad (7)$$

$$S + h^+ \rightarrow \bullet S^+ \quad (8)$$

A fentiekben bemutatottak szerint keletkező gyökök további reakciólépéseken keresztül viszik tovább a szerves anyag lebomlásának folyamatát.

### 2.1.1. A heterogén fotokatalízis kinetikája

A kémiai átalakulásokhoz a reakciósort indító reakciólépéseknek, mint már említettem, hatékonyan versengeniük kell az elektron-lyuk pár rekombinációjával. Tekintettel arra, hogy a rekombináció rendkívül gyors (nanoszekundumos) folyamat, ahhoz hogy kémiai átalakulás végbemenjen, feltételezhető az oxidáló/redukáló anyagféleségek (oxigénmolekula, hidroxid-ion, vízmolekula, szerves szubsztrátumok) preadszorpciója. A folyamatot a következő lépésekre lehet felbontani:

1) a katalizátor felületére irányuló anyagtranszport,
2) anyagféleségek katalizátorfelületen való megkötődése (adszorpciója),
3) gerjesztés, elektron-lyuk pár képződés,
4) töltésszeparáció, részleges rekombináció,
5) töltésátadás a felületen adszorbeált komponensek felé,
6) deszorpció, a felület rekonstrukciója,
7) deszorbeált részecskék esetleges homogén fázisú reakciói.

A bruttó folyamat reakciósebességét túlnyomórészt adszorpciós modellekkel adják meg. Legelterjedtebben alkalmazott a Langmuir-Hinshelwood modell [6-10], melynek alap-feltételezése, hogy a katalizátor felületén adszorbeált oxigénmolekula elektronakceptorként viselkedik, míg a szubsztrátum a fotogenerált lyukkal (közvetlen töltésátadás), illetve a felületen képződő •OH-gyökkel lép reakcióba. A sebességi egyenlet

$$r_0 = k\ \Theta_{O_2}\ \Theta_S \quad (9)$$

formában írható fel, ahol $r_0$ és k a kezdeti reakciósebesség és annak sebességi együtthatója, $\Theta_{O_2}$ és $\Theta_S$ az oxigén, illetve a szubsztrátum felületi borítottsága. Feltételezve, hogy az $O_2$ nem disszociált formában adszorbeálódik [11] illetve, hogy az oxigén és a szubsztrátum molekulái a katalizátor eltérő adszorpciós helyein kötődnek meg (vagyis nincs köztük versengés az adszorpciós helyekért) valamint, hogy az átalakulás során képződő köztitermékek nem befolyásolják számottevően az adszorpciót, a felületi borítottság a következő egyenletekkel írható le:

$$\Theta_{O_2} = \frac{K_{O_2} c_{O_2}}{1 + K_{O_2} c_{O_2}} \tag{10}$$

és

$$\Theta_S = \frac{K_S c_S}{1 + K_S c_S} \tag{11}$$

ahol $K_{O_2}$, $K_S$, $c_{O_2}$ és $c_S$ az $O_2$, illetve a szubsztrátum adszorpciós együtthatói, illetve gázfázisbeli koncentrációi.

Amennyiben az $O_2$ koncentrációját rögzítjük (pl. számottevő feleslegben van, vagy folyamatos beviteléről gondoskodunk), úgy a kezdeti sebesség a következőképpen írható le:

$$r_0 = k_{O_2} \frac{K_S c_S}{1 + K_S c_S} \tag{12}$$

ahol $k_{O_2} = k \dfrac{K_{O_2} c_{O_2}}{1 + K_{O_2} c_{O_2}}$

illetve a szubsztrátum koncentrációját rögzítve:

$$r_0 = k_S \frac{K_{O_2} c_{O_2}}{1 + K_{O_2} c_{O_2}} \tag{13}$$

ahol $k_S = k \dfrac{K_S c_S}{1 + K_S c_S}$

Az egyenletek linearizálásával kapjuk az irodalomban jól ismert formulát:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{K^* k^*} \frac{1}{c} + \frac{1}{k^*} \tag{14}$$

ahol $c$ a nem rögzített koncentrációt ($c_S$ vagy $c_{O_2}$) jelöli. A fenti megkötésekből következik, hogy $k^*$ és $K^*$ csak formális együtthatók lehetnek, amelyeket bizonyos reakciókörülmények befolyásolhatnak.

Egyes kutatócsoportok az adszorpciótól független kinetikai modellek segítségével értelmezik a szerves anyagok heterogén fotokatalitikus átalakulását. Vannak olyan modellek[12-13], melyek a töltés-, illetve gyökrekombinációs folyamatok kinetikáját tekintik meghatározónak, mások [14] a mért telítési jellegű viselkedés értelmezésére különféle megfontolások alapján vezetnek le kinetikai egyenletrendszereket. Ezen kutatók is a (14) egyenlethez formailag hasonló kifejezéshez jutottak, azonban ezek jelentése természetesen eltér a Langmuir-Hinshelwood modellétől. A kinetikai adatok alapján tehát csak feltételezhető, de egyértelműen nem dönthető el az átalakulások kinetikáját meghatározó folyamatok milyensége.

### 2.1.2. A fotokatalízis alkalmazási lehetőségei

Az eddigi kutatási eredmények alapján lehetőség nyílt a fotokatalízisen alapuló technikák átültetésére a gyakorlatba. Elsősorban Japánban és az Egyesült Államokban alkalmaznak ilyen technikákat.

Az *I. táblázatban* a különböző alkalmazási területek közül mutatok be néhányat, ezek sora folyamatosan bővül. Újabb és újabb alkalmazási lehetőségekről olvashatunk az irodalomban: így titán-dioxid filmekről [15-16], titán-dioxid tartalmú papírról, mikropórusos szerkezetű titán-dioxid filmről [17], öntisztító titán-dioxid bevonatú alagútlámpa búrákról. Víztisztításra is használnak titán-dioxid katalizátort, pl. olajos vizek tisztítása (olajkiömlések felszámolására) titán-dioxiddal bevont felületű mikrobuborékos üveggel is megvalósítható [18]. Fejlesztés alatt vannak olyan öntisztító festékek és üvegek, melyek működése szintén fotokatalízisen alapul.

I. táblázat: A titán-dioxid, mint fotokatalizátor fontosabb alkalmazási területei

| Tulajdonság | Alkalmazási terület | Felhasználás |
|---|---|---|
| öntisztító sajátság | lakó épületekben | konyhai, fürdőszobai felszereléseken |
| | belső és külső világításban | lámpák, reklámfények üvegfelületén |
| | közlekedési utakon | reflektorok, jelzőlámpák felületén |
| levegőtisztítás | lakáson belüli, ill. kívüli levegő tisztítása | fotokatalízist is alkalmazó légkondicionálók |
| | | épületek külső felületén |
| víztisztítás | ivóvíztisztítás | folyók, tavak, víztározók |
| | vízszennyezések eltávolítása | |
| önsterilizáció | kórházakban | műtők falán ill. csempéken |
| antitumor aktivitás | rákkezelésben | endoszkópos szerkezet |

A titán-dioxid alapú fotokatalízis során képződő reaktív gyökök baktériumölő hatást is kifejtenek [18], ezért önsterilizáló felületek is készíthetők $TiO_2$-bevonattal.

## 2.2. Illékony szerves vegyületek gáz és folyadék fázisú heterogén fotokatalitikus lebontása

Az illékony szerves vegyületek („*Volatile Organic Compounds”; VOCs*) gáz-, illetve folyadékfázisból való lebontásának egyik hatékony módja a heterogén fotokatalízis [19]. Többnyire vizes fázisban lezajló folyamatokat vizsgáltak [20-28]. A szerzők többsége azt a nézetet vallja, hogy a rendszerben nagy mennyiségben jelenlévő víz és a fotogenerált lyuk közötti reakció során képződő •OH-gyök a felelős a szerves anyag lebontásának elindításáért [29]. ESR eredmények [30] igazolták a hidroxil- és hidroperoxi-gyökök jelenlétét megvilágított $TiO_2$-t tartalmazó vizes oldatokban.

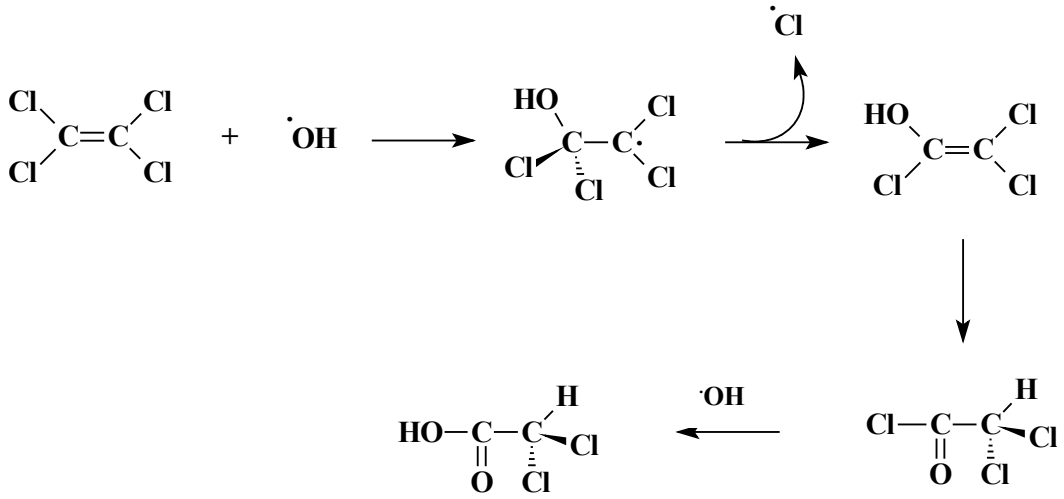
Halmann és munkatársai [31] diklór-metán, tetraklór-etilén és 1,2-dibróm-3-klór-propán vizes fázisú heterogén fotokatalitikus lebomlását tanulmányozták. Reakciómechanizmusuk alapfeltevése az, hogy a fotogenerált lyuk a vízmolekulával hidroxilgyököt ad, mely gyors ($k \sim 10^8\ M^{-1}s^{-1}$) (általában hidrogénabsztrakciós) reakcióba lép a szerves komponenssel. Mao és munkatársai [32] azt tapasztalták, hogy klórozott etánszármazékok lebomlási sebessége jó korrelációban van a C-H kötés erősségével, ami azt sugallja, hogy a hidroxilgyök általi

hidrogénabsztrakció a sebességmeghatározó lépés az átalakulásban. Mások jó egyezést találtak a lebomlás sebessége és az adszorbeált anyagmennyiség között [33-34], amiből arra következtettek, hogy a lyuk, illetve hidroxilgyök csapdázása közvetlenül megy végbe a felületen.

Tausch és munkatársai [35] PCE heterogén fotokatalitikus lebontását tanulmányozták vizes fázisban. •OH-gyökös reakciómechanizmussal vezették le a PCE teljes minaralizációját, mely során klóratom is képződik.

A gázfázisú lebontásért a levegőben lévő vízgőzből képződő •OH-gyököt tették felelőssé toluol [29], illetve klórozott etilének [36] gázfázisú heterogén fotokatalitikus átalakulása során. Azokban a rendszerekben, ahol nincs jelen vízgőz, ott a titán-dioxid katalizátor felületén lévő OH-csoportok lyuk általi oxidációja során származtatható a •OH-gyök [37].

Tichenor és munkatársai [38] a következő reakciómechanizmust tételezték fel a PCE •OH-gyök iniciálta bomlására:




2. ábra: A PCE •OH-gyök által iniciált bomlása

Illékony szerves vegyületek vízgőz jelenlétében végzett heterogén fotokatalitikus lebontásakor eltérő eredményeket kaptak a lebontandó szerves vegyülettől függően. Ibusuki és Takeuchi [39] toluol fotokatalitikus átalakítása során azt tapasztalták, hogy a vízgőz jelentősen megnöveli a reakciósebességet, amelyet a vízből keletkező •OH-gyökök növekvő számának tulajdonítottak. Maira és munkatársai [40] toluol gázfázisú oxidációjakor azt tapasztalták, hogy vízgőz nélkül a reakciósebesség erőteljesen lecsökken, és a katalizátor

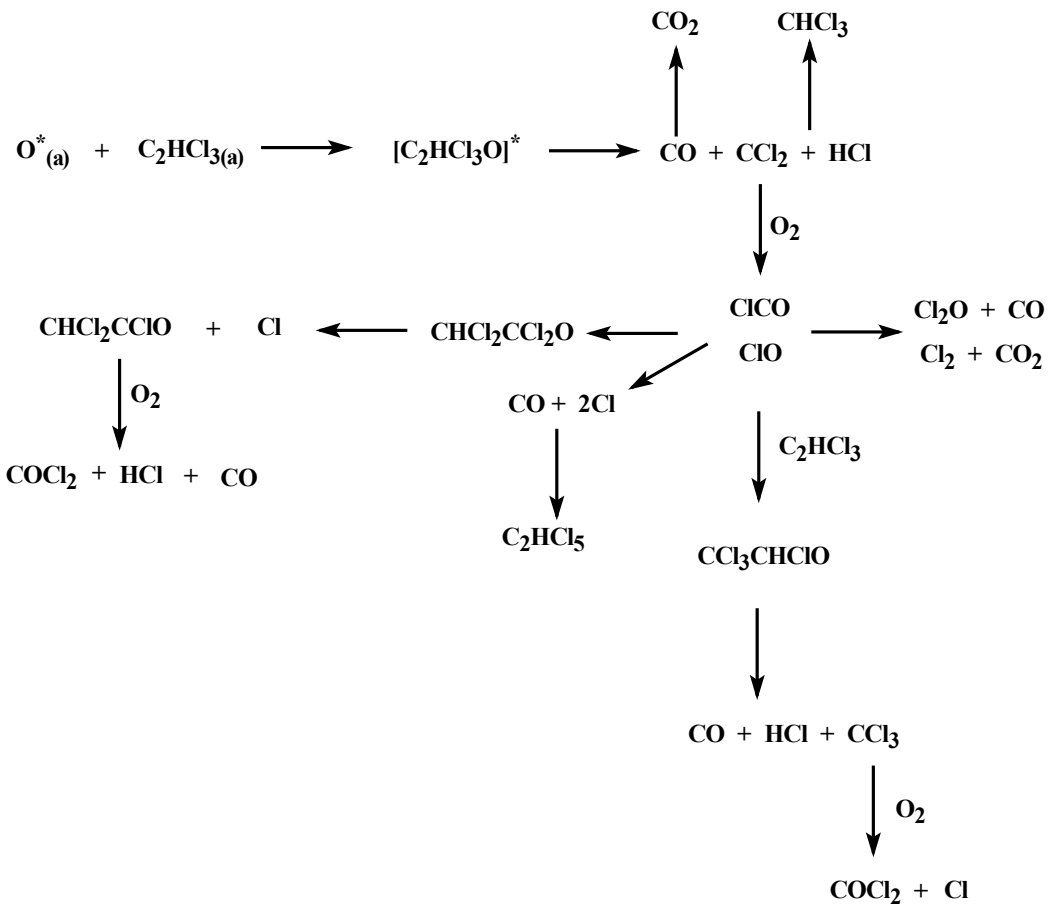
dezaktiválódik. Lichtin és Sadegi [41] benzol fotokatalitikus lebontása során azt tapasztalta, hogy a vízgőz gyorsítja a lebomlást. Turchi és Ollis [6] izopropanol fotokatalitikus lebontását vizsgálták vízgőz, illetve nehézvíz gőzének jelenlétében. Azt tapasztalták, hogy a reakciósebesség nem változik, ha az izopropanol H-atomjait deutériumra cserélik. Vízgőz helyett nehézvizet adva a rendszerhez jelentősen lecsökkent a reakciósebesség, amit azzal magyaráztak, hogy a sebességmeghatározó lépés az •OH/•OD gyök kialakulása. Kim és Hong [7] azt tapasztalták, hogy az izopropanol és az aceton fotokatalitikus lebomlását a vízgőz lassítja, toluolét gyorsítja, míg 1-butanol bomlásában nincs szignifikáns hatása. A TCE heterogén fotokatalitikus átalakulása során kis mennyiségben jelenlévő vízgőz nem változtatja meg a lebomlás sebességét, míg nagyobb mennyiségben sebességcsökkentő hatása érvényesül. Wang és munkatársai [42] eredménye szerint a TCE heterogén fotokatalitikus átalakulása során a víz inhibiál. A vízgőz inhibiáló hatását elsősorban a szerves anyaggal történő, a felületi aktív helyekért való versengésnek tulajdonítják, míg Linsenberger és munkatársai [43] feltételezik, hogy a vízgőz elősegíti az elektron és lyuk rekombinációját, ezáltal lassítja a lebomlás sebességét.

Az •OH-gyök által iniciált mechanizmus ellen szól az a kísérleti tény, hogy levegőtől (így vízgőztől is) elzárt katalizátor sok cikluson keresztül megőrzi aktivitását [44]. Néhány kutatócsoport azt tapasztalta, hogy vízgőz (az •OH-gyök forrás) hozzáadása a rendszerhez nem növeli, sőt csökkenti a kiindulási anyagok átalakulásának sebességét [7,42,45-46].

Fan és Yates [47] TCE lebontását végezték $^{18}O$ izotóp tartalmú oxigénnel és vízgőzzel. Azt tapasztalták, hogy a keletkező termékek $^{18}O$-t tartalmaznak. Hasonló izotópos vizsgálat [48] metil-klorid lebontása során igazolta, hogy a hidroxilgyök nem játszik szerepet a lebontásban, mert a $^{18}O$ izotóppal jelzett víz oxigénje nem jelent meg a termékekben.

Hwang és munkatársai [49] $^{1}H$-NMR vizsgálatokat végeztek a TCE heterogén fotokatalitikus átalakulása során száraz körülmények között, és azt tapasztalták, hogy a felületi OH-csoportokban nincs jelentős változás az átalakulás után, vagyis szerintük az •OH-gyök által iniciált reakciómechanizmus nem valószínű. Száraz körülmények között az •OH-gyök, mint aktív anyagféleség elhanyagolható szerepét azzal magyarázták [50], hogy a PCE és TCE lebomlási sebessége hasonló az átalakulás során, de ezek •OH-gyökkel való gázfázisbeli reakciósebessége között mintegy egy nagyságrendi különbség van. Dimetil-formamidos, vagy acetonitriles oldatban az $O_2^-$ és TCE, illetve PCE reakciósebességének aránya 1,7; míg a klórgyökkel való reakciósebességek aránya 2, vagyis szerintük az aktív oxigén iniciálja a lebomlást.

Driessen és munkatársai szerint [51] aktív oxigénből képződő gyök indítja a lebomlási mechanizmust (3. ábra).

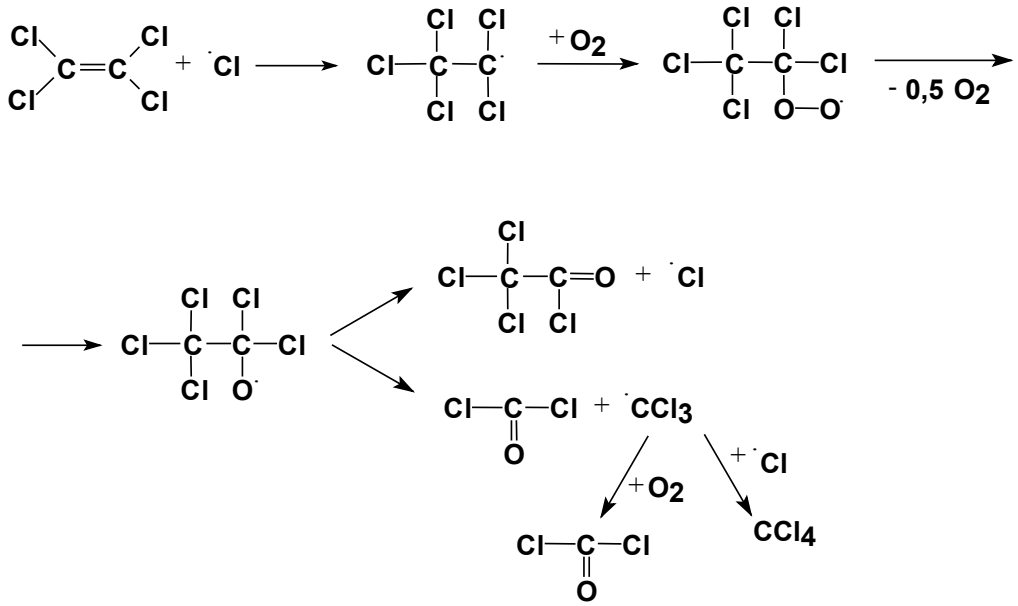



3. ábra: A TCE aktivált oxigén általi bomlása

Hasonló reakciómechanizmust javasoltak Li és munkatársai [52], Fan és Yates [47], valamint Driessen és munkatársai [53]. Azt azonban nem tárgyalják, hogy az aktív oxigén atomos vagy molekuláris állapotú.

Lu és munkatársai [54] $^{16}O_2$ és $^{18}O_2$-t adszorbeáltattak $TiO_2$ felületén és vizsgálták azok fotodeszorpcióját. Azt tapasztalták, hogy csak a molekulárisan adszorbeált oxigén fotodeszorbeálódik. Nincs $^{16}O^{18}O$ termék, vagyis a deszorpcióban nem vesz részt a rácsoxigén és a disszociatívan adszorbeálódott oxigén atom sem.

Klórozott etilének gázfázisú heterogén fotokatalitikus átalakulásának vizsgálata alapján klórgyökös reakciómechanizmust tételeznek fel Yamazaki-Nishida és munkatársai [55] (4. ábra). Avila és munkatársai [56], Sanchez és munkatársai [57], Hung és Marinas [58,59], valamint Larson és Falconer [60] is ilyen típusú reakciómechanizmust feltételeznek TCE heterogén fotokatalitikus lebontása során.




4. ábra: PCE Cl-gyök iniciálta bomlása

A kérdés azonban az, hogy hogyan keletkezik a klórgyök. Egyik elképzelés az – amint az előzőekben láttuk – hogy a szerves anyag és a hidroxilgyök reakciója révén [61-62]. Egy másik elképzelés szerint [63] a katalizátor felületén képződő oxigénatomok klórozott szerves anyagokkal való reakciója során klórgyök képződhet, esetleg a szerves anyag lebomlása során, a katalizátor felületén keletkező kloridion lehet a további klórgyök forrása.

Thüner és munkatársai [64] a PCE heterogén fotokatalitikus lebontásának eredményeit hasonlították össze a PCE klórral való fotokémiai reakciójának eredményeivel. Azt tapasztalták, hogy jó egyezés van a két típusú bontás termékeinek minősége és mennyisége között, amelyből arra következtettek, hogy hasonló típusú a mechanizmus, vagyis klóratom iniciálta a bomlás a heterogén fotokatalitikus lebontás során is. Bizonyítékul tekintették azt a tényt, hogy 25 °C-on a Cl-atom homogén gázfázisú reakciójának sebessége PCE-nel mintegy 200-szor nagyobb, mint a szerves anyag •OH-gyökkel való reakciósebessége. Hwang és munkatársai [65] szerint halogént nem tartalmazó anyagok lebomlási sebessége megnő olyan anyagok jelenlétében, melyek klórgyököt szolgáltatnak.

Egyesek [55] arra következtettek, hogy a klórgyök iniciálta láncreakció lejátszódása a kisebb fajlagos felületű katalizátorokon valószínű. Azt feltételezték, hogy amennyiben a katalizátor felülete nem elég nagy (a TCE és PCE gázfázisú heterogén fotokatalitikus lebomlásában alkalmazott $TiO_2$ fajlagos felülete kb. 44 $m^2/g$), úgy a klórgyök kilép a gázfázisba és onnan a felületen adszorbeált TCE és PCE molekulák nem adszorbeált molekularészleteivel addíciós

reakcióba lép. Elméleti számítások [66] azt mutatják, hogy a PCE •OH-gyökkel való reakciója termodinamikailag kedvezőbb, mint Cl-gyökkel. Így az •OH-gyököket tartalmazó felületet a klórgyök elhagyja, kilép a gázfázisba. A klórgyök gázfázisban való jelenlétének kimutatására végeztek e célból sikertelen kísérletet [67] TCE bontásakor $C_2H_4$, illetve $C_2H_6$ hozzáadásával, így azt a következtetést vonták le, hogy a klórgyök nem lép ki a gázfázisba, hanem a katalizátor felületén marad.

A klórgyökös mechanizmus további alátámasztására Lichtin és munkatársai [68] TCE és PCE együttes lebontását vizsgálták gázfázisban. Azt tapasztalták, hogy mindkét komponens lebomlási sebessége megnőtt tiszta bomlásukhoz lépest. Ezt a kísérleti tapasztalatot azzal magyarázták, hogy klórgyökös autokatalízis játszódik le a két vegyület együttes lebontásakor. Amama és munkatársai [45] gázfázisú TCE klór jelenlétében végzett fotokémiai és $TiO_2$ katalizátoron végzett fotokatalitikus lebontása során hasonló termékeloszlást tapasztalt, így a heterogén fotokatalízis reakciómechanizmusát is klórgyökön keresztül vezették le.

Ozaki és munkatársai [69] cisz-1,2-diklór-etilén gázfázisú fotokatalitikus bontását tanulmányozták. Átmeneti termékként CO-ot, fő termékként $CO_2$-ot és HCl-ot detektáltak. Kisebb hányadban diklór-acetil-klorid, 1,1,2,2-tetraklór-etán, diklór-metán, oxalil-klorid és foszgén keletkezett. Mindezen kísérleti eredményből arra következtettek, hogy a diklór-etilén bomlása, eltérően a TCE és PCE bomlásától, nem írható le klórgyökös mechanizmussal.

Vannak olyan kutatási eredmények is, amelyek azt mutatják, hogy számos szerves vegyület fotogenerált lyukkal való reakciója (közvetlen töltésátmenet) sokkal nagyobb jelentőségű, mint az •OH-gyökös folyamat. Liu és munkatársai [70] TCE gázfázisú heterogén fotokatalitikus átalakulása során közvetlen töltésátmenetet feltételeznek. Fontos azonban kiemelni, hogy ezen vegyületeknek nincs olyan H-atomjuk, melyek alkalmasak lehetnének a hidroxilgyök általi hidrogénabsztrakcióra.

Néhány szerző azt vallja, hogy a lebomlás során többféle gyök lehet a felelős az átalakulásért. Richard [71] eredményei szerint a 4-hidroxi-benzil-alkohol ZnO, illetve $TiO_2$ fotokatalizátorokon való lebomlásakor a fotogenerált lyuk és a hidroxilgyök is fontos szerepet játszik. Szerinte a két aktív anyagféleség különböző regioszelektivitással bír: a hidrokinon a lyuk által, a dihidroxi-benzil-alkohol •OH-gyökön keresztül, míg a 4-dihidroxi-benzaldehid mindkét anyagféleség által képződik. Ennek igazolására izopropil-alkoholt (•OH-gyökfogó) adott a rendszerhez és azt tapasztalta, hogy a dihidroxi-benzil-alkohol egyáltalán nem keletkezett, míg a 4-hidroxi-benzaldehid kisebb mértékben keletkezett, mint alkohol nélkül.

Kim és munkatársai [72] TCE, aceton, metanol és toluol gázfázisú heterogén fotokatalitikus lebontását tanulmányozták, és arra következtettek, hogy mind a klórgyök, mind az OH-gyök fontos szerepet játszik a szerves szennyezők lebomlási mechanizmusában.

Mindezeket bemutatva látható, hogy nincs egységes kép a szerves szennyezőanyagok heterogén fotokatalitikus átalakulásának értelmezésére. Sokszor még egyazon modellvegyület alkalmazásakor is különféle kísérleti körülmények között a különböző kutatócsoportok eltérő eredményeket kaptak [73-84]. TCE és PCE heterogén fotokatalitikus lebontása során azt tapasztalták, hogy kis kezdeti koncentrációknál a más szerzőknél átmeneti termékként szereplő diklór-acetil-klorid (DCAC) és triklór-acetil-klorid (TCAC) nem jelenik meg a gázfázisban, vagyis az átmeneti termék koncentrációja függ a lebontandó szerves anyag koncentrációjától. Néhány szerző TCE gázfázisú heterogén fotokatalitikus lebontása során nem tapasztalt DCAC képződést [50, 85]. Kim és munkatársai [86] arra a következtetésre jutottak, hogy a DCAC, mint az átalakulás fő intermediere nagy fajlagos felületű katalizátor alkalmazása esetén a felületen adszorbeálódik, majd ott tovább is alakul; feltehetően ez az oka, hogy egyes szerzők nem detektálták jelenlétét a gázfázisban. A katalizátor fajlagos felületének csökkentésével a DCAC koncentrációja nő a gázfázisban. Szintén nem tisztázott a fotokatalízis első reakciólépése sem. Eltéréseket tapasztaltak a vízgőz szerepére vonatkozóan különböző szerves szennyezők heterogén fotokatalitikus átalakulása során. Ezért fontosak a további, a mechanizmus leírására irányuló vizsgálatok.

# 3. Célkitűzés

A Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén működő környezetkémiai kutatócsoport levegő és vizek szerves szennyezőinek nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal való eltávolításának lehetőségeit tanulmányozza. A kutatócsoport vizsgálja ózonon alapuló oxidációs folyamatok, ultraibolya (UV) és vákuum-ultraibolya (VUV) fény, továbbá titán-dioxid fotokatalizátor alkalmazhatóságát főleg vizek mikroszennyezőinek eltávolításában. A két utóbbi módszer levegőtisztításban is használatos. Kutatómunkám a heterogén fotokatalízisre koncentrálódott.

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 gáz- és vizes fázisban egyaránt, nem született egységes kép a folyamatok reakciómechanizmusára vonatkozóan, valamint a lebontást befolyásoló körülmények (szubsztrátum, oxigén, vízgőz szerepe) sem tisztázottak, mint ahogy az már az irodalmi áttekintésemből is kiderült. 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 mechanizmusát. Munkám során klórozott etilének gáz fázisú heterogén fotokatalitikus lebontását tanulmányoztam. Modellvegyületként a tetraklór-etilént és a triklór-etilént 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 hatásának, továbbá a kiindulási anyagok és a reakciótermékek fotokatalizátoron való adszorpciója befolyásának megállapítása. A részletes és folyamatos termékanalízis, az átalakulás reakciókinetikai jellegzetességei, a már említett hatások, kémiai analógiák és evidenciák, és természetesen a szakirodalom felhasználásával konzisztens kémiai mechanizmust kívántam adni az átalakulások jellemzésére.

# 4. Alkalmazott anyagok, eszközök és módszerek

## 4.1. Anyagok

Fotokatalizátorként titán-dioxidot (Sigma Aldrich, Co) használtam, melynek 99,9 %-a anatáz módosulatú. A katalizátor fajlagos felületét (9,8 $m^2/g$) folyékony nitrogén adszorpciós méréssel határoztam meg -196 °C-on Nova 2000 típusú készülékkel az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken. A munka során nyújtott segítségért ezúton is köszönetemet fejezem ki a Tanszék munkatársainak.

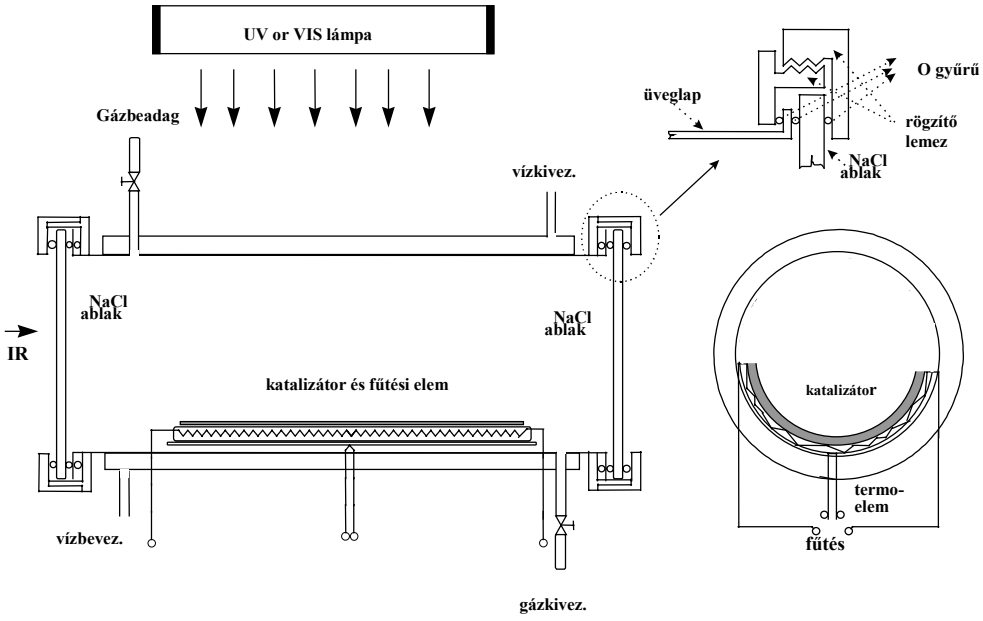
A méréseket atmoszférikus nyomáson, szobahőmérsékleten, száraz körülmények között hajtottam végre. Oxigént (Linde, 99,9995) és nitrogént (Linde, 99,995%) használtam hígítógázként. A vízgőz szerepének vizsgálatához Milli-Q RG (Millipore system) vizet használtam.

A PCE-t és TCE-t (Sigma Aldrich Co, >99%) további tisztítás nélkül használtam zömében 6 Torr (~ $3,5*10^{-4}$ $mol/dm^3$) koncentrációban. Ettől eltérés azon kísérletsorozatokban volt, melyekben a kiindulási anyag koncentrációjának szerepét vizsgáltam.

## 4.2. Eszközök, módszerek

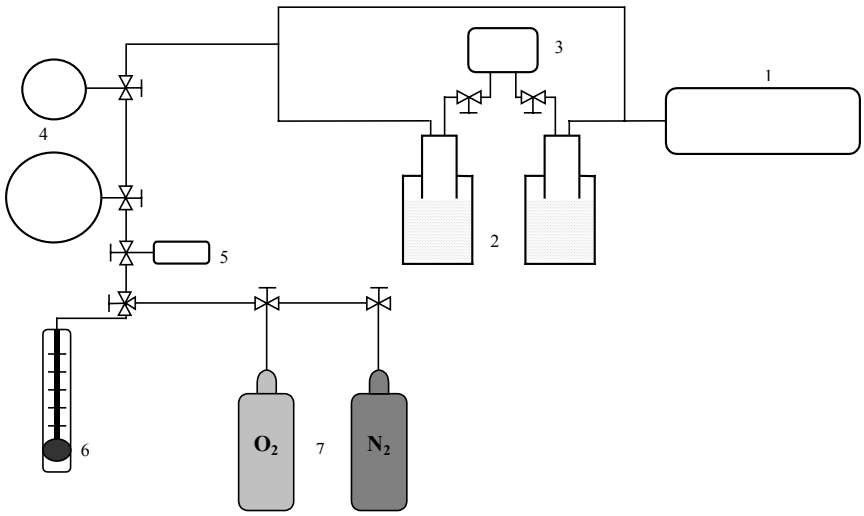
A fotokatalízishez használt UV-lámpa Philips gyártmányú (4W, F4 T5/BLB, max. emisszió 365 nm), melyet a reaktoron kívül, meghatározott (rögzített) távolságban helyeztem el. A katalizátorágyat érő fotonok száma másodpercenként (*photon flow*) többnyire $7,2*10^{-9}$ $molfoton/cm^2$ volt (A meghatározást Hatchard-Parker-féle kémiai aktinometriával végeztem [87]).

A lebomlás során használt katalizátort egy hajlított kvarclemezre vittem fel vizes szuszpenzió formájában. A szuszpenziót 0,5 g $TiO_2$ 1 $cm^3$ Milli-Q RG vízben való elkeverése, majd 5 perces ultrahangos rázása után úgy vittem fel a kvarclemezre, hogy a szobahőmérsékleten való száradás után a 17 $cm^2$ felületű lemezen 0,1 g $TiO_2$ legyen. A katalizátort tartalmazó kvarclemezt az 5. ábrán bemutatott, a két végén NaCl-ablakkal lezárt gázcella [88] (120 $cm^3$ térfogatú) alsó részében egy fűthető üveglemezen helyeztem el, így a katalizátort magában a reaktorban kezeltem elő 200 °C-on, 1,5 órán át, vákuumban.




5. ábra: A reaktor vázlata

A reaktort a 6. ábrán bemutatott vákuumrendszerhez csatlakoztatva megvalósítható volt a




6. ábra: A vákuumrendszer
(1. Rotációs szivattyú, 2. Cseppfolyós $N_2$-nel töltött csapda, 3. Diffúziós szivattyú, 4. Gáztartályok, 5. Reaktor, 6. Nyomásmérő, 7. Gázpalackok)

reaktor vákuum alatt tartása a katalizátor előkezelése során, majd az előkezelést követően a megfelelő koncentrációjú gázelegy előállítása, ami úgy történt, hogy a megfelelő mennyiségű PCE/TCE beadagolása után az atmoszférikus nyomás eléréséig hígítógázt (zömében oxigént) adagoltam a reaktorba. A reaktor kialakítása lehetővé tette az IR-spektrofotométerhez való

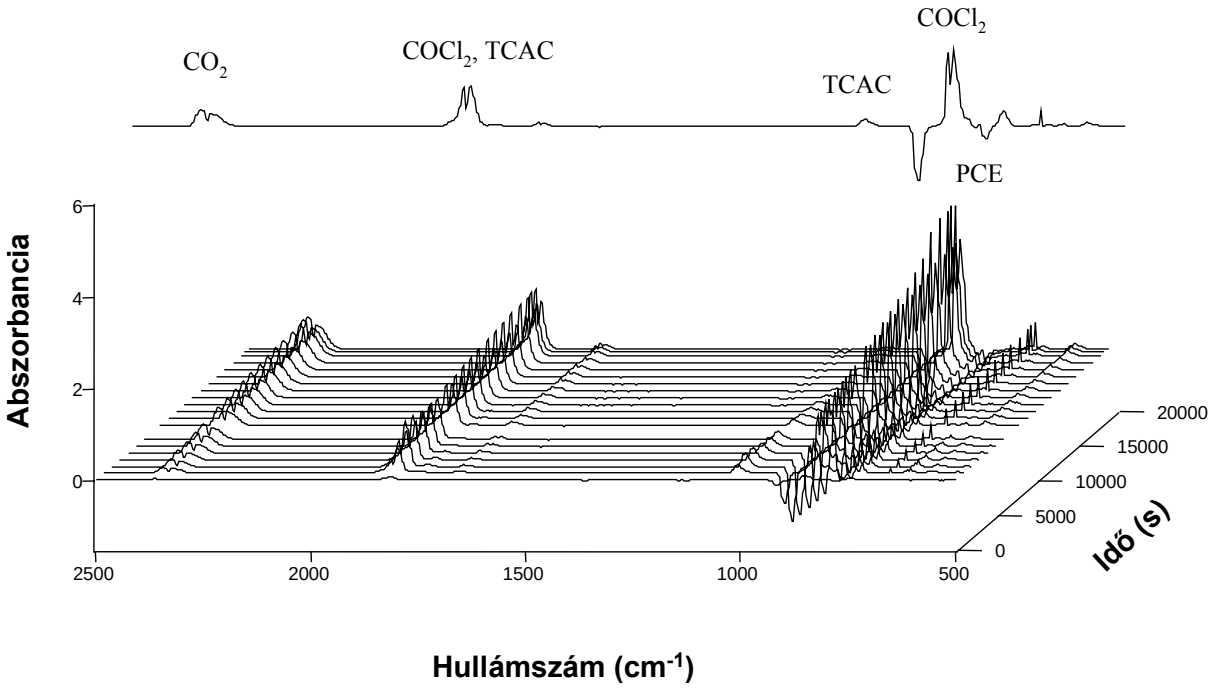
csatlakoztatását. A reaktor gázterének minőségi és mennyiségi analízisét BioRad FTS60A típusú készülékkel, infravörös spektroszkópiás technikával végeztem a következő paraméterek mellett: DTGS detektor,felbontás: 2 $cm^{-1}$,hullámszám tartomány: 400-4400 $cm^{-1}$, sebesség: 5 kHz, 64 scan átlagolás. A kvalitatív analízist az egyes vegyületekben előforduló rezgések helyének figyelembevételével készült spektrumatlasz segítségével végeztem el, a kvantitatív analízishez a tiszta vegyületek egyes rezgési sávjainak sáv alatti terület integrálértékét használtam (*II. táblázatban* vastaggal jelölt sávok maximumhelyei). A kalibráció alapjául szolgáló sávokat igyekeztem úgy megválasztani, hogy az adott hullámszám-tartományban csak egy anyaghoz tartozó rezgésnek legyen elnyelése. Egyes esetekben, ahol a rezgések nagyon közel estek egymáshoz, illetve átfedték egymást (mint például a TCAC esetén), korrekciót alkalmaztam, vagyis az adott hullámszám tartományban megjelenő másik anyag rezgési sávjának területjelét kivontam a meghatározandó anyag területjeléből. A válaszjelet (kalibrációs egyenest) a változó mennyiségben bemért tiszta anyagok spektrumának felvételével állapítottam meg.

II. Táblázat: A rezgési spektrumban megjelenő sávok maximumhelyei

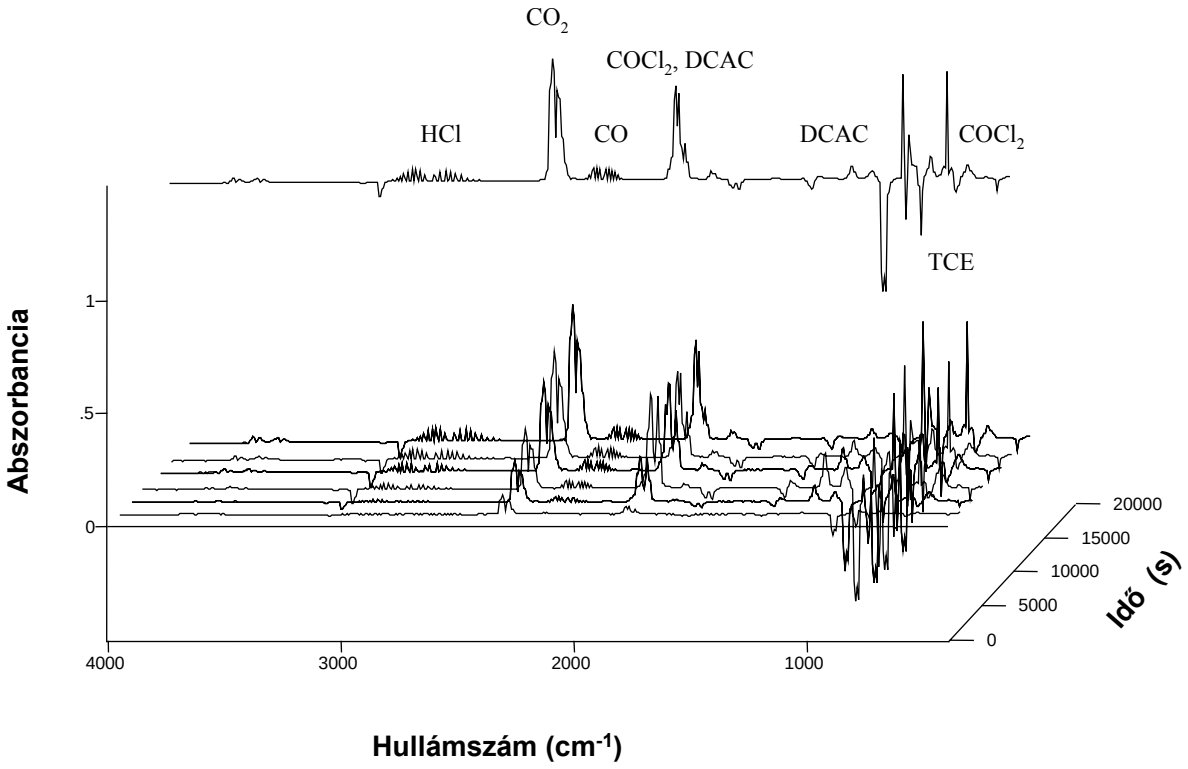
| **Vegyület** | **Hullámszámok ($cm^{-1}$)** |
|---|---|
| **PCE** | 779, **916** |
| **TCAC** | 506, 625, 746, 812, 844, **1026**, 1814 |
| **$COCl_2$** | **572**, 850, 1680, 1832 |
| **$CO_2$** | 667, **2361** |
| **CO** | **2100** |
| **TCE** | 454, 625, 783, 850, **946**, 1250, 2100 |
| **DCAC** | 586, 739, 798, 985, **1083**, 1225, 1788, 3541 |

Az adszorpciós egyensúly beállta után az UV-lámpa bekapcsolásával indítottam a kiindulási vegyület heterogén fotokatalitikus átalakítását. A spektrumfelvétel jellegzetessége, hogy az adszorpciós egyensúly beállta után, az átalakulás t=0 s időpontjában felvett gáztér spektrumára vonatkoztatva vettem fel a lebomlás adott időpillanatában a gáztér összetételére jellemző spektrumokat (7-8. ábrák). Ezért a t=0 s időpillanathoz viszonyítva a kiindulási anyag koncentrációja csökken, vagyis elnyelési sávjai a negatív abszorbancia-tartományba esnek, a keletkező termékek koncentrációja nő, vagyis rezgési sávjaik a pozitív abszorbancia-

tartományban jelennek meg. Ezen spektrumok és a tiszta anyagokra felvett kalibrációk felhasználásával számítható az egyes anyagféleségek koncentrációja.




7. ábra: A PCE átalakulásának jellemző spektrumsorozata




8. ábra: A TCE átalakulásának jellemző spektrumsorozata

A gázelegy állandó szobahőmérsékletét (25 ± 0,2 °C) a reaktort körülvevő vízköpenyben áramoltatott víz biztosította. A PCE heterogén fotokatalitikus lebontása során triklór-acetil-klorid (TCAC) képződött átmeneti termékként. Végtermékként foszgént ($COCl_2$) és szén-dioxidot ($CO_2$) azonosítottam. A TCE lebontása során diklór-acetil-klorid (DCAC) képződött átmeneti termékként, emellett szén-dioxidot, szén-monoxidot és foszgént tudtam azonosítani.
A klórozott etilének nagy mennyiségű vízgőz jelenlétében történő lebontása során keletkező tri- és diklór-ecetsav kvantitatív meghatározásához HPLC készülék (Merck-Hitachi L-7100) szolgált. Detektorként Merck-Hitachi L-4250 típusú UV-detektort használtam, az oszlop Grom-Resin ZH (8 mm× 250 mm) volt. Eluensként $9*10^{-3}$ mol/dm$^3$ kénsavat használtam, 0,8 ml/perc-es áramlási sebességgel. Az UV detektor hullámhosszúságát 206 nm-re állítottam be.
A gázfázisban keletkező klór mennyiségét KI-os oldatban való elnyeletés után, a képződő $I_2$ elnyelésével mértem meg esetenként.

# 5. Eredmények és értékelésük

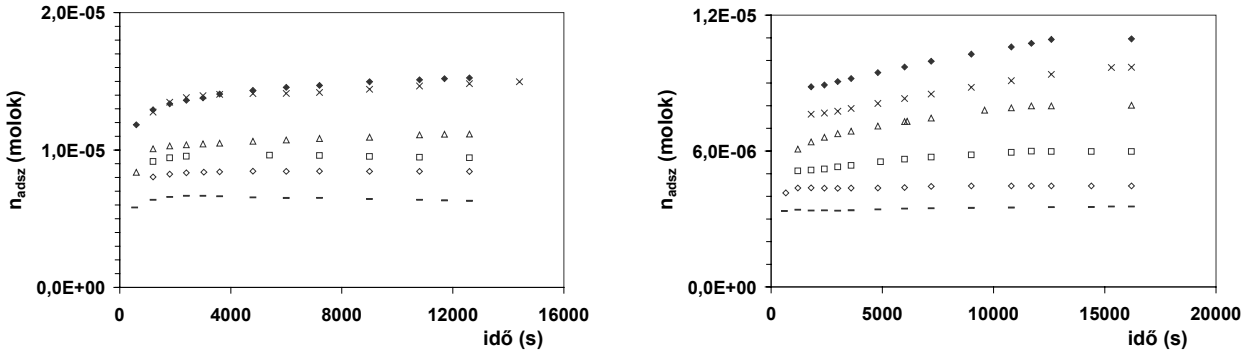
## 5.1. Adszorpció a katalizátor felületén

A heterogén fotokatalitikus folyamatok a katalizátor felületén játszódnak le. Az irodalmi áttekintésben is említettem, hogy a fotogenerált elektron-lyuk pár rekombinációjának visszaszorításához (a kívánatos kémiai átalakulás hatékonyabbá tétele érdekében) olyan folyamatoknak kell végbemenni, melyek a keletkező elektront és lyukat csapdázzák. Ahhoz, hogy ezek a folyamatok számottevő mértékben végbemehessenek a felületen, elektrondonor illetve –akceptor tulajdonságú anyagféleségek jelenléte szükséges. Érthető tehát, hogy a félvezető felületén lejátszódó adszorpciónak ebből a szempontból fontos szerepe lehet a heterogén fotokatalízis során.
A munka során elsőként a kiindulási vegyületek, valamint a keletkező termékek adszorpciós sajátságait vizsgáltam oxigén atmoszférában, megvilágítás nélkül, vízgőzt tartalmazó, illetve nem tartalmazó rendszerekben.

### 5.1.1. PCE adszorpciója a $TiO_2$ felületén

A folyamat tanulmányozásához elsőként ismert mennyiségű PCE-t adagoltam az előkezelt katalizátort tartalmazó, vákuum alatt lévő reaktorba, majd az atmoszférikus nyomás elérésig oxigént. A felületen adszorbeált anyagmennyiség számítása az ismert kiindulási koncentráció, reaktortérfogat, valamint az adszorpció adott idejénél felvett IR-spektrumból, a gázfázis

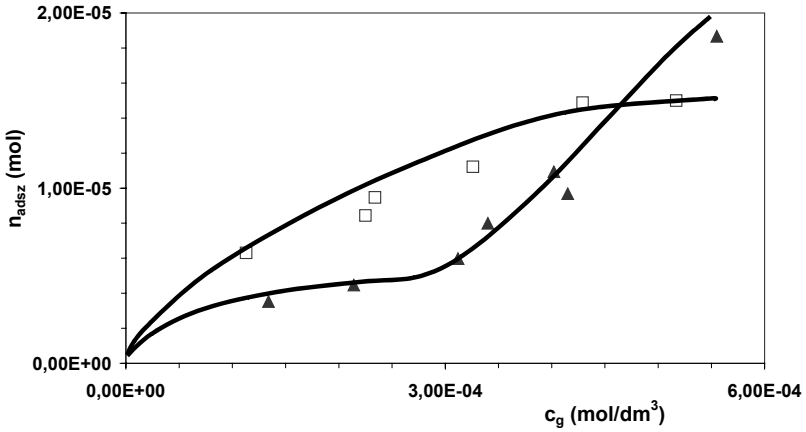
kvantitatív analízisével kapott eredmények felhasználásával történt. A módszerrel különböző kiindulási koncentrációkhoz ($1{,}13*10^{-4}$ – $5{,}17*10^{-4}$ mol/dm$^3$) így mért és számított anyagmennyiségeket a 9. ábrán mutatom be. Kiindulási időpontnak a PCE beadagolását tekintettem. Az ábráról is látható, hogy a rendszer már viszonylag rövid idő alatt (néhány 100 s) eléri a telítési értékhez közeli állapotot.




a. b.

9. ábra: PCE adszorpciója különböző kiindulási PCE koncentrációnál
a. száraz körülmények között: –: $1{,}13*10^{-4}$ mol/dm$^3$, ◇: $2{,}25*10^{-4}$ mol/dm$^3$, □ : $2{,}34*10^{-4}$ mol/dm$^3$, Δ : $3{,}26*10^{-4}$ mol/dm$^3$, x: $4{,}29 * 10^{-4}$ mol/dm$^3$, ♦: $5{,}17*10^{-4}$ mol/dm$^3$
b. $3{,}5*10^{-4}$ mol/dm$^3$ víz mellett: –: $1{,}34*10^{-4}$ mol/dm$^3$, ◇: $2{,}14*10^{-4}$ mol/dm$^3$, □ : $3{,}12*10^{-4}$ mol/dm$^3$, Δ : $3{,}40*10^{-4}$ mol/dm$^3$, x: $4{,}02*10^{-4}$ mol/dm$^3$, ♦: $5{,}55*10^{-3}$ mol/dm$^3$

A különböző kezdeti koncentrációkkal mért adszorpció időfüggéséből megszerkeszthető az adszorpciós görbe. A 10. ábra a PCE általam száraz körülmények között, illetve vízgőz adagolásával mért adszorpciós izotermáját mutatja. Az adszorpciós méréseket vízgőz adagolásával azért végeztem el, mivel vizsgálni kívántam a vízgőznek a PCE heterogén fotokatalitikus lebontására gyakorolt hatását is, és fontos volt ismerni, hogy van-e hatása a vízgőznek a PCE adszorpciójára. Száraz körülmények között a PCE adszorpciója Langmuir-típusú izotermával írható le, mely szerint az egyensúlyi gázfázis koncentrációjának függvényében ábrázolt felületi borítottság telítési görbét ad. A telítési értéket ($n_{adsz}=1{,}5*10^{-5}$ mol) kb. $4*10^{-4}$ mol/dm$^3$ egyensúlyi gázfázis koncentrációnál éri el. Langmuir-típusú adszorpciónál feltételezik, hogy az adszorpciós helyek egyenértékűek és egymástól függetlenek, vagyis a megkötődés ugyanolyan valószínűséggel történik olyan centrumokon, melynek szomszédai foglaltak, mint azokon, melyeknek nem, továbbá monomolekulás réteget ad az adszorpció.




10. ábra: A PCE adszorpciós izotermája □ vízgőzt nem tartalmazó gázelegyben; ▲: 3,5*10$^{-4}$ mol/dm$^3$ vízgőzt tartalmazó gázelegyben

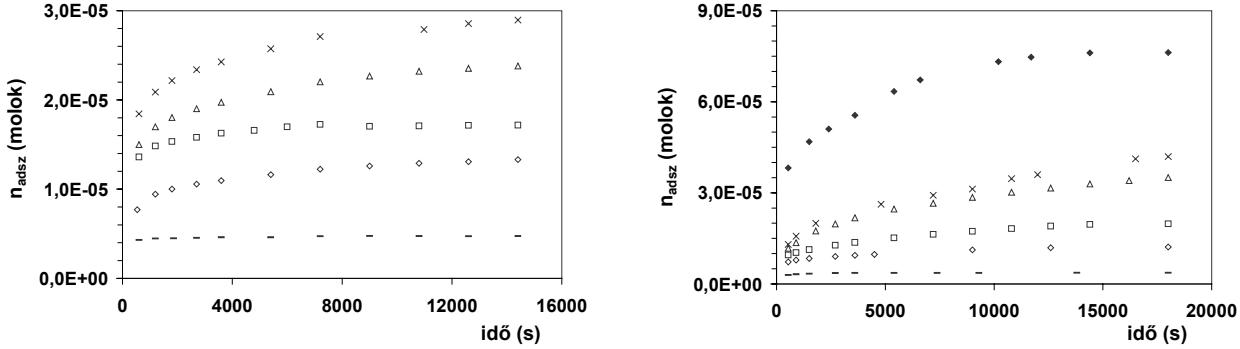
Vízgőz hozzáadására (3,5*10$^{-4}$ mol/dm$^3$) az adszorpció BET [89] jellegűvé válik. A BET izoterma jellemzője, hogy egy monomolekulás adszorpciós réteg kialakulását multimolekulás réteg kialakulása követi, ami az adszorbeált anyagmennyiség hirtelen növekedésében mutatkozik meg. Kisebb PCE koncentráció mellett ($c_g$ < 3*10$^{-4}$ mol/dm$^3$) az adszorpciós görbe a száraz körülmények között mért adszorpciós görbe alatt fut. Ez feltételezhetően azzal magyarázható, hogy a PCE mellett a víz is adszorbeálódik, csökkentve ezzel a PCE számára hozzáférhető aktív centrumokat. Ilyen jellegű kompetitív adszorpcióról más szerzők is beszámolnak[7,45,90] különböző klórozott etilének esetében.

### 5.1.2. TCE adszorpciója a $TiO_2$ felületén

A következőkben a TCE adszorpciójának vizsgálata során kapott eredményeket mutatom be. Az adszorpciós sajátságok meghatározása során nagyobb koncentrációtartományban (1,12*10$^{-4}$ – 2,09*10$^{-3}$ mol/dm$^3$) tudtam méréseket végezni (11. ábra), mint a PCE adszorpciójának vizsgálatakor, tekintettel arra, hogy a TCE gőznyomása szobahőmérsékleten jóval nagyobb (PCE gőznyomása 20 °C-on 11,7 Torr, míg a TCE gőznyomása 20 °C-on 56,8 Torr [91]).

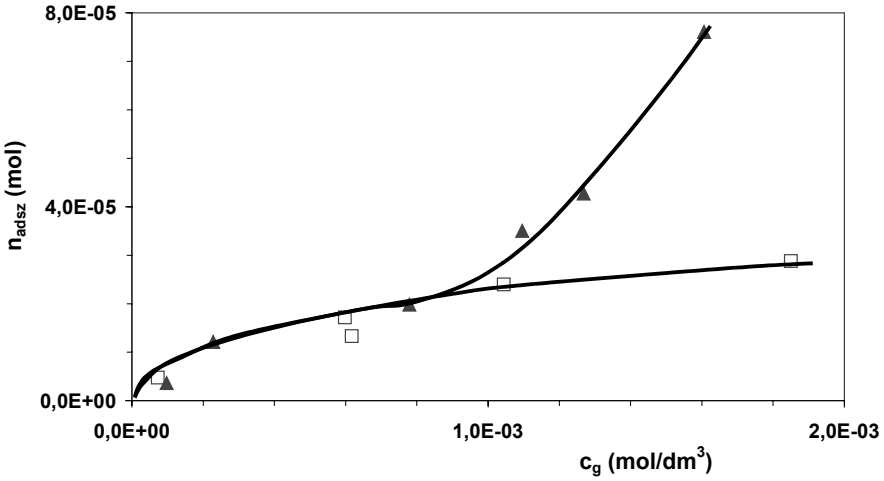
Vízgőzt nem tartalmazó gázelegyben –hasonlóan az előzőekben tárgyaltakhoz– a TCE adszorpciós görbéje leírható a Langmuir-típusú összefüggéssel (12. ábra), azonban a kapott egyensúlyi adszorbeált anyagmennyiség mintegy kétszerese a PCE-nel mérttel összehasonlítva. Demeestere és munkatársai [90] azt tapasztalták TCE titán-dioxid felületén

való adszorpciójának vizsgálatakor, hogy 1,67*10$^{-7}$ mol/dm$^3$ – 8,7*10$^{-5}$ mol/dm$^3$ kiindulási koncentráció tartományban az adszorbeált anyagmennyiség egyenesen arányos az egyensúlyi




a. b.

11. ábra: TCE adszorpciója különböző kiindulási TCE koncentrációnál
a. száraz körülmények között: –: 1,12*10$^{-4}$ mol/dm$^3$, ◇: 7,28*10$^{-4}$ mol/dm$^3$, □ : 7,41*10$^{-4}$ mol/dm$^3$, Δ : 1,28*10$^{-3}$ mol/dm$^3$, x: 1,85 * 10$^{-3}$ mol/dm$^3$
b. 3,5*10$^{-4}$ mol/dm$^3$ víz mellett: –: 1,28*10$^{-4}$ mol/dm$^3$, ◇: 3,29*10$^{-4}$ mol/dm$^3$, □ : 9,44*10$^{-4}$ mol/dm$^3$, Δ : 1,62*10$^{-3}$ mol/dm$^3$, x: 1,39 * 10$^{-3}$ mol/dm$^3$, ♦: 2,44*10$^{-3}$ mol/dm$^3$




12. ábra: A TCE adszorpciós izotermája □ vízgőzt nem tartalmazó gázelegyben; ▲: 3,5*10$^{-4}$ mol/dm$^3$ vízgőzt tartalmazó gázelegyben

gázfázis koncentrációjával, vagyis a Langmuir-típusú görbe telítési szakaszát még nem érték el. Ez az eredmény jó összhangban van az előbb elmondottakkal.

A másik különbség a két vizsgált vegyület adszorpciós sajátságai között az, hogy kisebb koncentrációban jelenlévő TCE esetében a vízgőznek nincs szignifikáns hatása a TCE adszorpciójára, míg a vízgőz a PCE adszorpcióját jelentősen csökkenti, mint azt az előzőekben bemutattam. A nagyobb koncentrációban TCE-t ($c_g$>9*10$^{-4}$ mol/dm$^3$) tartalmazó

gázelegyben a TCE adszorpciója ugrásszerűen megnő. Feltételezhetően ez is egy többmolekulás adszorpciós réteg kialakulásának köszönhető.

### 5.1.3. PCE és TCE heterogén fotokatalitikus lebomlása során keletkező termékek adszorpciója a $TiO_2$ felületén

A PCE átalakulása során keletkező triklór-acetil-klorid (TCAC) adszorpciója jelentős mértékű, összehasonlítva a PCE adszorpciójával. $1{,}1*10^{-4}$ mol/dm$^3$ kiindulási koncentráció mellett az egyensúlyi gázfázis koncentrációja $2{,}66*10^{-5}$ mol/dm$^3$, ami azt mutatja, hogy tiszta katalizátorfelületen a beadagolt TCAC több, mint 75%-a adszorbeálódik. Hasonlóan jó adszorpciós sajátsággal bír a TCE lebomlása során keletkező diklór-acetil-klorid (DCAC) is, $1{,}1*10^{-4}$ mol/dm$^3$ kiindulási koncentráció mellett az adszorpciós egyensúly beállta után $3{,}32*10^{-5}$ mol/dm$^3$ a gázfázisbeli koncentráció, vagyis ilyen körülmények között a DCAC mintegy 70%-a adszorbeálódik a felületen.

A mindkét anyag bomlásában képződő foszgén és a szén-dioxid adszorpciója kicsiny mértékű. $2{,}91*10^{-4}$ mol/dm$^3$ kiindulási koncentráció mellett a foszgénnek mintegy 5%-a, $2{,}26*10^{-4}$ mol/dm$^3$ kiindulási koncentráció mellett a szén-dioxidnak kevesebb, mint 1%-a kötődik meg a felületen.

### 5.1.4. A vizsgált anyagok adszorpciójára kapott eredmények összefoglalása

A heterogén fotokatalízis során alkalmazott titán-dioxid felületén zajló adszorpciós folyamatokat tanulmányozásával megállapítottam:

*1) A PCE adszorpcióját vízgőzt nem tartalmazó gázelegyben Langmuir jellegű görbe írja le. Vízgőz ($3{,}5*10^{-4}$ mol/dm$^3$) jelenléte kisebb PCE ($c_g < 3*10^{-4}$ mol/dm$^3$) koncentrációk mellett csökkenti a PCE adszorpcióját (kompetitív adszorpció), nagyobb PCE koncentrációk mellett a valószínű multimolekulás BET jellegű adszorpció miatt az adszorbeált mennyiség ugrásszerűen megnövekszik.*

*A TCE adszorpciója vízgőz nélkül Langmuir típusú, az egyensúlyi adszorbeált anyag-mennyiség mintegy kétszerese a PCE-re kapott értéknek. Vízgőz ($3{,}5*10^{-4}$ mol/dm$^3$) jelenléte kisebb TCE koncentrációk ($c_g > 9*10^{-4}$ mol/dm$^3$) mellett gyakorlatilag nem változtatja meg a TCE adszorpcióját, nagyobb TCE koncentrációk mellett jelentősen megnő az adszorbeált TCE mennyisége.*

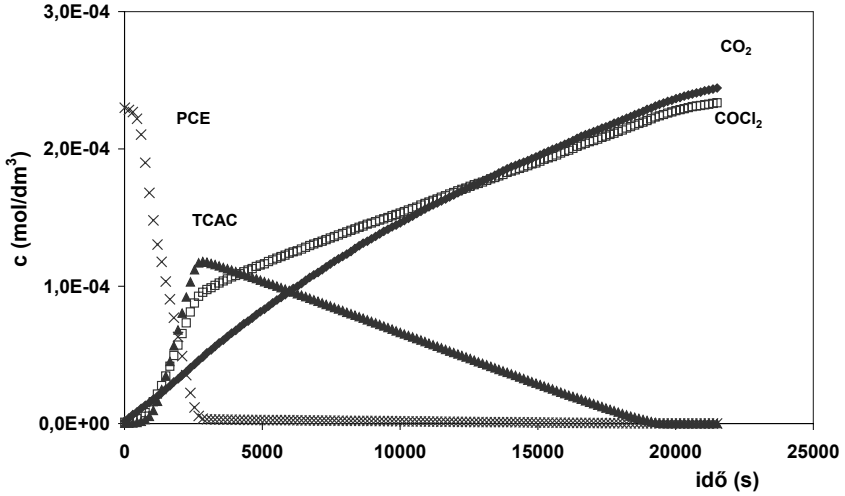
*A PCE, illetve TCE heterogén fotokatalitikus lebomlása során átmeneti termékként képződő triklór-acetil-klorid (TCAC), illetve diklór-acetil-klorid (DCAC) adszorpciója jelentős*

*mértékű, 1,1*10$^{-4}$ mol/dm$^3$ beadagolási koncentráció mellett hozzávetőleg 75% adszorbeálódik a felületen.*
*A szén-dioxid és a foszgén adszorpciója kismértékű, 2-3*10$^{-4}$ mol/dm$^3$ kiindulási koncentrációnál 1-5% adszorbeálódik.*

## 5.2. A modellvegyületek heterogén fotokatalitikus átalakulása

### 5.2.1. A PCE heterogén fotokatalitikus átalakulása

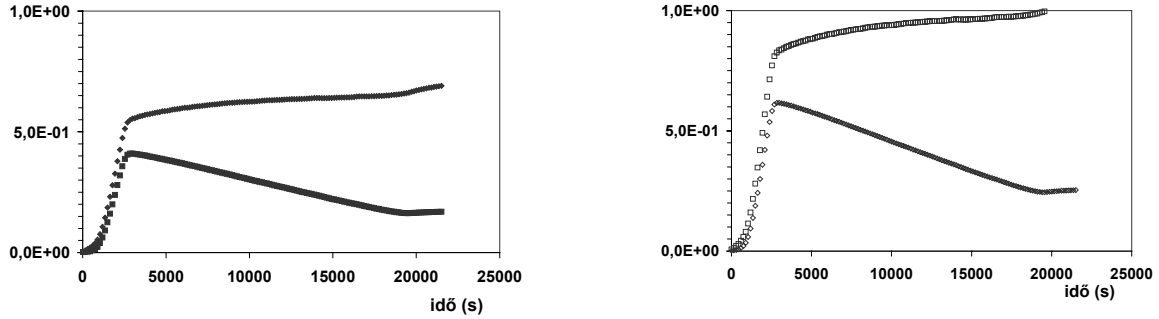
A reaktorban a gázelegy megvilágítás nélkül, vagy megvilágítással, de fotokatalizátor nélkül nem változtatja meg az összetételét. Nem tudtam kimutatni átalakulást olyan, megvilágított és katalizátort tartalmazó gázelegyben sem, ami nem tartalmazott oxigént.
A PCE fotokatalitikus átalakulása során IR-spektrofotometriás analízissel triklór-acetil-klorid (TCAC), foszgén és szén-dioxid képződését tudtam kimutatni. Ezen komponensek koncentrációját a kiindulási anyaggal együtt az átalakulás bármely szakaszában mérni tudtam. Egy jellegzetes kinetikai görbét mutatok be a 13. ábrán.




13. ábra: A PCE lebomlása száraz körülmények között oxigénatmoszférában ($c_o$= 3,46*10$^{-4}$ mol/dm$^3$)

Az ábra tanúsága szerint a lebomlás egy indukciós periódussal indul, melynek fizikai (adszorpció), illetve (a későbbiekben tárgyalandó) kémiai okai lehetnek. Ez az indukciós periódus megjelenik a TCAC és a $COCl_2$ felhalmozódási görbéjén is, bár a $COCl_2$ esetén valamivel rövidebbnek mutatkozik. A TCAC koncentrációja maximumot ér el gyakorlatilag annál a reakcióidőnél, ahol a PCE eltűnik a gázfázisból, majd csökken, és teljesen eltűnik a

gázfázisból további megvilágítás hatására. A $COCl_2$ képződési görbéjén egy töréspont figyelhető meg; a lebomlás első szakaszában, amikor a PCE még jelen van a gázfázisban, felhalmozódása gyorsabb, majd a kiindulási vegyület lebomlása után lassúbb a felhalmozódása. A szén-dioxid keletkezése monoton jellegű, koncentrációja a TCAC gázfázisból való eltűnése után is nő. Ennek valószínű oka, hogy a felületen erősen adszorbeálódott TCAC még jelen van a rendszerben, amely lebomlása további széndioxid keletkezéséhez vezet. Annak eldöntésére, hogy a lebomlás során egyéb, nem detektált termék jelentős mennyiségű képződése kizárható legyen, mérlegszámításokat végeztem a mért anyagok és a kiindulási anyagban lévő szén- és klórtartalom alapján (14. ábra).

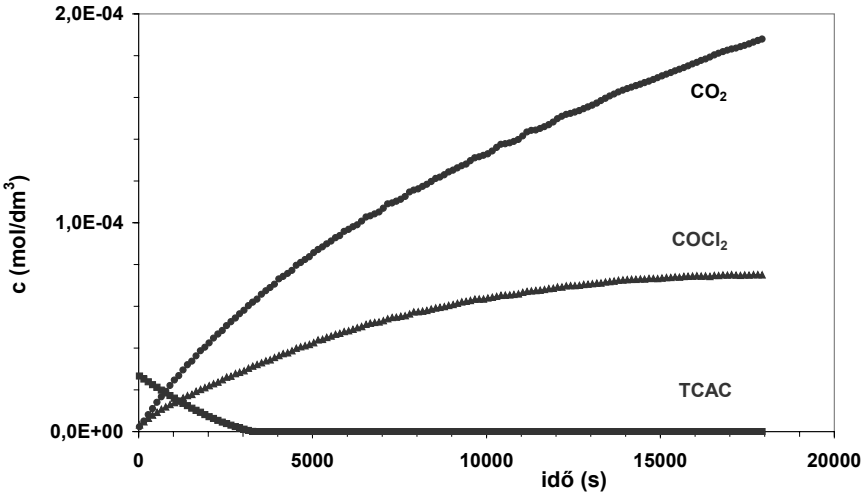



a. b.

14. ábra: PCE ($c_o$= 3,46*$10^{-4}$ mol/$dm^3$) lebomlásának mérlegei
a. ■: szénmérleg, ♦: klórmérleg a beadagolt PCE mennyiségére vonatkozóan; b. □: szénmérleg, ◇: klórmérleg a PCE gázfázisbeli kezdeti mennyiségére vonatkozóan

Kétféle számítást is végeztem: az egyik esetben a vonatkoztatási alap a bemért anyagmennyiség, a másik esetben a gázfázisban mért (adszorpció által csökkentett) anyagmennyiség volt. Szénmérleget a termékekben mért összes szénatom száma és a beadagolt PCE-ben lévő szénatomok számának hányadosaként definiáltam. A klórmérleg a detektált termékek összes klóratom száma és a kiindulási anyag klóratom számának hányadosát jelenti. Az ábra azt mutatja, hogy az átalakulás során egyéb klórtartalmú vegyület(ek) keletkezik(nek), mely(ek) nem detektálható(ak) FT-IR spektroszkópia segítségével. A 6 órás megvilágítás után kapott gázelegyet vízben elnyelettem, majd KI-oldat hozzáadásával felszabaduló $I_2$ spektrofotometriás analízisével a keletkező klór (~ 4,7*$10^{-4}$ mol/$dm^3$) azonosítható volt.

A bemutatott eredményekből is látszik, hogy a TCAC a PCE bomlásának köztiterméke. Célszerűnek látszott megvizsgálni (néhány kísérlet erejéig) a TCAC heterogén fotokatalitikus bontását. A TCAC lebomlása során azt tapasztaltam, hogy $COCl_2$ és $CO_2$ keletkezik, mintegy 1:2 arányban (15. ábra). Ez a kísérleti eredmény azt támasztja alá, hogy a PCE lebomlása

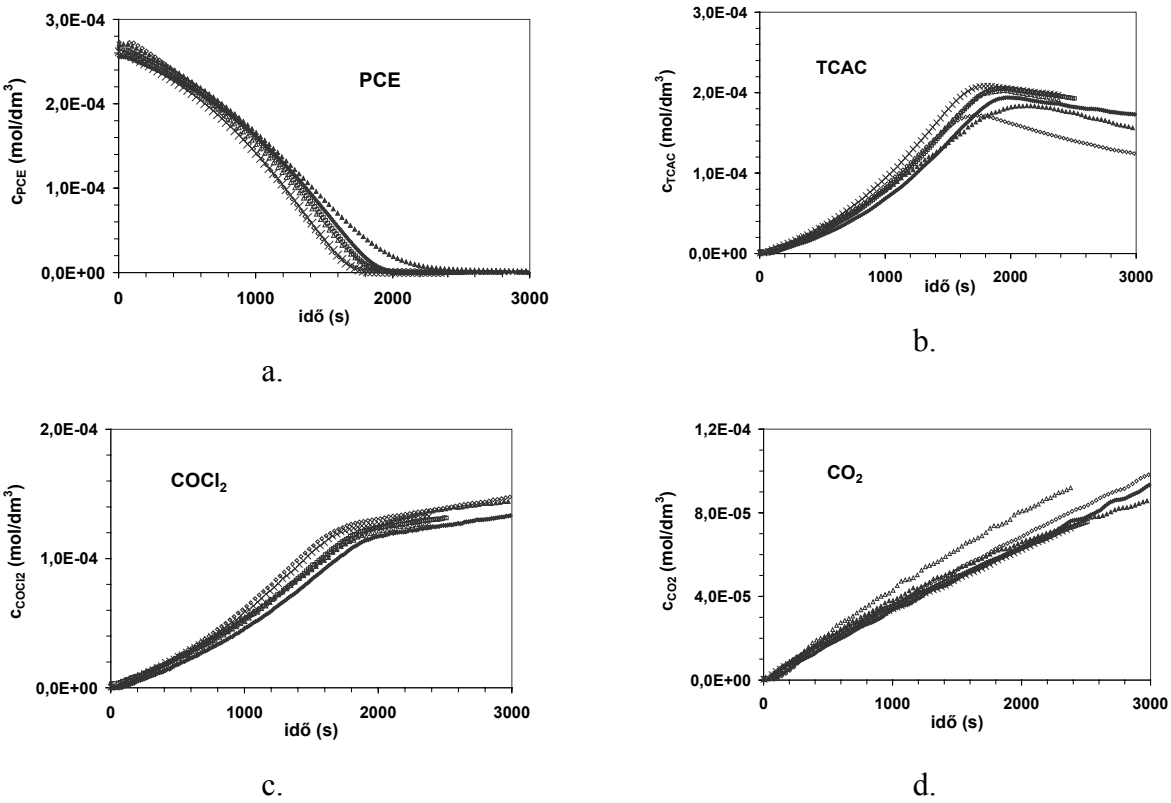



15. ábra: A TCAC heterogén fotokatalitikus lebomlása szárazon, oxigénatmoszférában ($c_o$= $1,10*10^{-4}$ mol/dm$^3$)

során a keletkező $COCl_2$ a PCE bomlás első szakaszában elsősorban a PCE-ből közvetlenül keletkezik. Fontos megállapítás, hogy a TCAC lebomlása nem indul indukciós periódussal. Ez azt is igazolja, hogy a PCE lebontásának kezdetén jellemző indukciós periódusért csak kismértékben lehet az adszorpciót felelőssé tenni, hiszen a TCAC lényegesen nagyobb mennyiségben adszorbeálódik, mint a PCE. Fukami és munkatársai [92] PCE heterogén fotokatalitikus lebomlása során azt tapasztalták, hogy a lebomlás kezdeti szakaszában (néhány perc) nem történik átalakulás. Ezt a kísérleti eredményt azzal magyarázták, hogy a katalizátor aktivitása kezdetben kicsi. A lebomlás előtt megvilágítva a katalizátort (preillumináció) és elvégezve hasonló körülmények között a lebomlást, az indukciós peridus hossza felére csökkent. További csökkenést nem tapasztaltak hosszabb idejű preillumináció hatására sem.
Zanini és Argüello [93] trifluoro-acetil-klorid ($CF_3COCl$) gázfázisú heterogén fotokatalitikus lebontását vizsgálták. A bomlás termékei vízgőz jelenlétében $CF_2O$, $CO_2$ és HCl, vagyis a szubsztituált acetil-kloridok szubsztituált alkil-csoportjából alakul ki a keletkező foszgén jellegű vegyület (ld. 5.3. fejezet).

### 5.2.1.1. Reprodukálhatóság

A mérések megbízhatóságának megállapításához, és annak eldöntésére, hogy a $TiO_2$ katalizátor felületi OH-csoportjainak lehet-e szerepe a lebomlásban, ugyanazon katalizátoron többször is lebontottam az anyagot. Az egyes lebontások előtt a katalizátort 1,5 órán keresztül, 200 °C-on vákuumban előkezeltem. Az előkezelt és többször (10 reakcióciklusban) használt katalizátor aktivitása nem változott jelentősen (16. ábra), ami azt igazolja, hogy a




16. ábra: A PCE heterogén fotokatalitikus lebomlásának vizsgálata 10 katalizátor cikluson keresztül (1. mérés: ♦ ; 2.mérés: □ ;4.mérés: Δ ; 5. mérés: x ; 7. mérés: ◇ ; 10. mérés: ▲)

PCE heterogén fotokatalitikus átalakulása során a katalizátor nem szenved irreverzibilis változást. Igazolja továbbá azt is, hogy a katalizátor felületi OH-csoportjainak nem lehet jelentős szerepük az átalakulásban. A tizedik ciklusig ugyanis lényegesen több anyag alakult át, mint ami a katalizátorral ekvivalens mennyiség, és a ciklusok között a katalizátor a környezetéből nem tudott vizet felvenni. Bizonyos kutatócsoportok más típusú vegyületek heterogén fotokatalitikus átalakulásának tanulmányozása során kapott eredményeikben a katalizátor dezaktiválódásáról számolnak be. Toluol esetében Maira és munkatársai [94] a nem reaktív intermedierek erős adszorpciós sajátságaival magyarázzák a katalizátor aktivitásának csökkenését.

### 5.2.1.2. A PCE kiindulási koncentrációjának hatása heterogén fotokatalitikus átalakulására

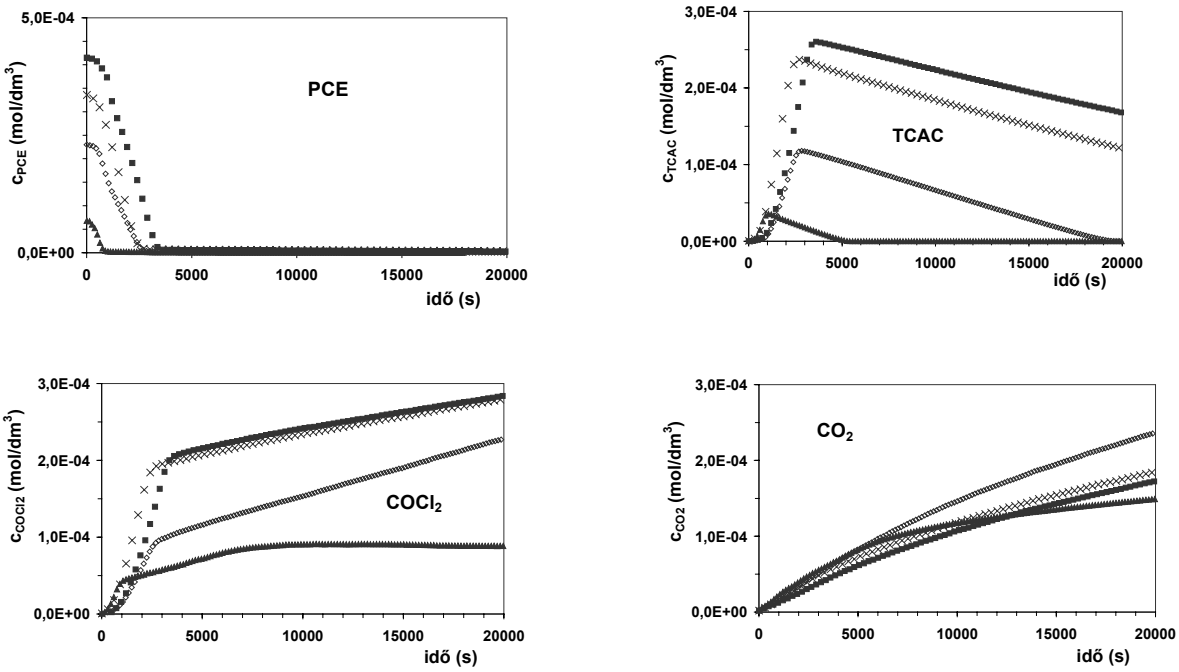
A PCE heterogén fotokatalitikus átalakulása során kapott kísérleti eredményeim egyik fontos megállapítása volt, hogy a PCE nem bomlik megvilágított félvezető és oxigén nélkül. A PCE kiindulási koncentrációja szerepének megállapításához olyan gázkeverékeket állítottam elő,

mely meghatározott mennyiségű PCE-t ($1{,}08*10^{-4}$ – $5{,}59*10^{-4}$ mol/dm$^3$) tartalmazott atmoszférikus nyomású oxigénben, vízgőz nyomok kizárásával.

A PCE lebomlási görbék (17.a. ábra) szinte párhuzamosan futnak egymással lebomlásának előrehaladott stádiumában, ami azt mutatja, hogy a lebomlás sebessége alig függ a PCE kezdeti koncentrációjától. A PCE gázfázisból való eltűnésének ideje és az indukciós periódus hosszúsága is arányosan változik a PCE kezdeti koncentrációjával.

A TCAC felhalmozódási görbéjén az látszik, hogy a PCE-t különböző koncentrációban tartalmazó rendszerekben keletkező TCAC felhalmozódási sebességei alig térnek el egymástól. Érdemes azt is megjegyezni, hogy a TCAC lebomlásának sebessége (a PCE eltűnése után) sem nagyon függ aktuális koncentrációjától.

A $COCl_2$ felhalmozódási görbéi szintén igazolják a korábbiakban is említetteket, azaz, hogy az átalakulás első szakaszában gyors, majd a PCE lebomlása után viszonylag lassú a $COCl_2$ felhalmozódása. A töréspont eléréséig a különböző kiindulási PCE koncentrációkhoz tartozó $COCl_2$ felhalmozódási sebességek alig térnek el egymástól. A TCAC lebomlása után a $COCl_2$ koncentrációja telítési értéket ér el.



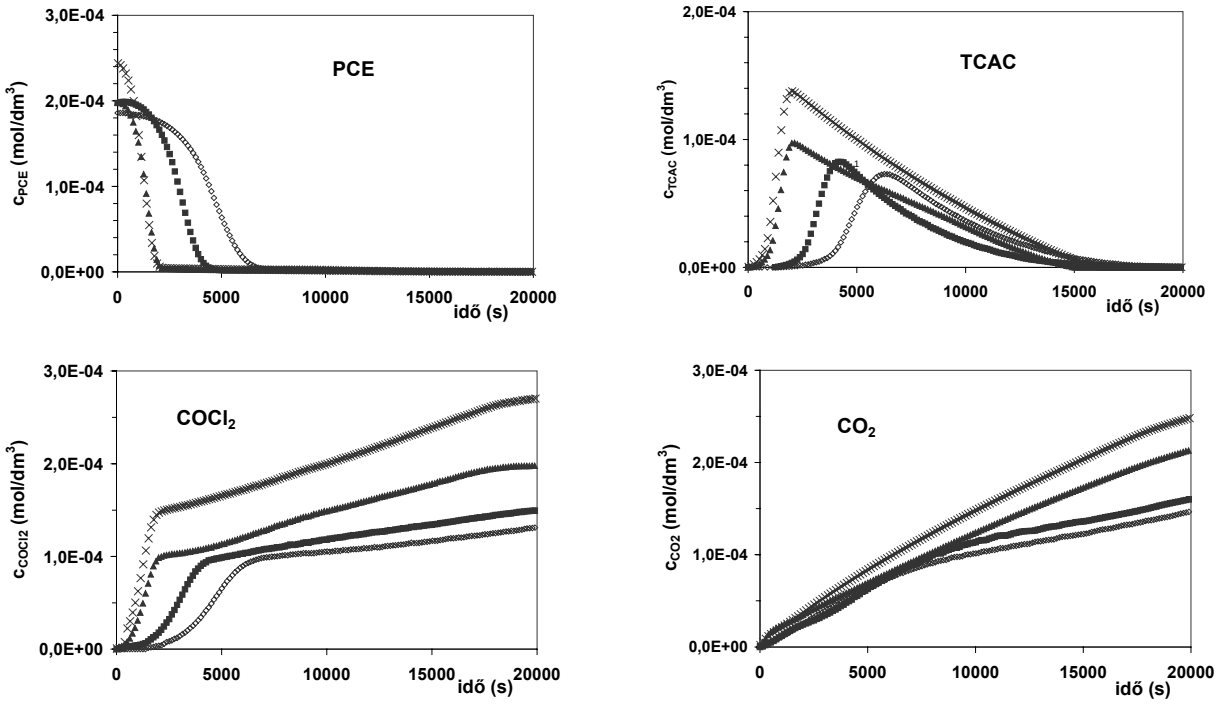

17. ábra: A PCE heterogén fotokatalitikus lebomlása és a termékek felhalmozódása a kezdeti koncentráció függvényében
(▲: $1{,}08 * 10^{-4}$ mol/dm$^3$, ◇: $3{,}46*10^{-4}$ mol/dm$^3$, x: $4{,}72*10^{-4}$ mol/dm$^3$, ■: $5{,}59*10^{-4}$ mol/dm$^3$)

A $CO_2$ felhalmozódási görbéje monoton jellegű. A PCE kiindulási koncentrációjának nincs jelentős hatása a képződött szén-dioxid mennyiségére az átalakulás első szakaszában.

### 5.2.1.3. Oxigén koncentrációjának hatása a PCE heterogén fotokatalitikus átalakulására

Az oxigén hatásának vizsgálatakor állandó ($3{,}46*10^{-4}$ mol/dm$^3$) koncentrációban PCE-t mértem be az előkezelt katalizátort tartalmazó reaktorba, majd választott mennyiségű oxigént ($0 – 2{,}11*10^{-2}$ mol/dm$^3$) adagoltam hozzá. Az atmoszférikus nyomást nitrogén hozzáadásával értem el. A rendszer ebben az esetben sem tartalmazott vízgőzt.

Oxigént nem tartalmazó rendszerben a PCE heterogén fotokatalitikus átalakulása nem megy végbe. Ez az eredmény nem meglepő, hiszen ahhoz, hogy a félvezető katalizátor fotogenerált pozitív töltésű hibahelyein végbemenjen a töltésátadás, szükséges a vezetési sávba jutó elektronok csapdázása. Erre a célra – a gyakorlati alkalmazást tekintve– szinte kizárólag az oxigén alkalmas.

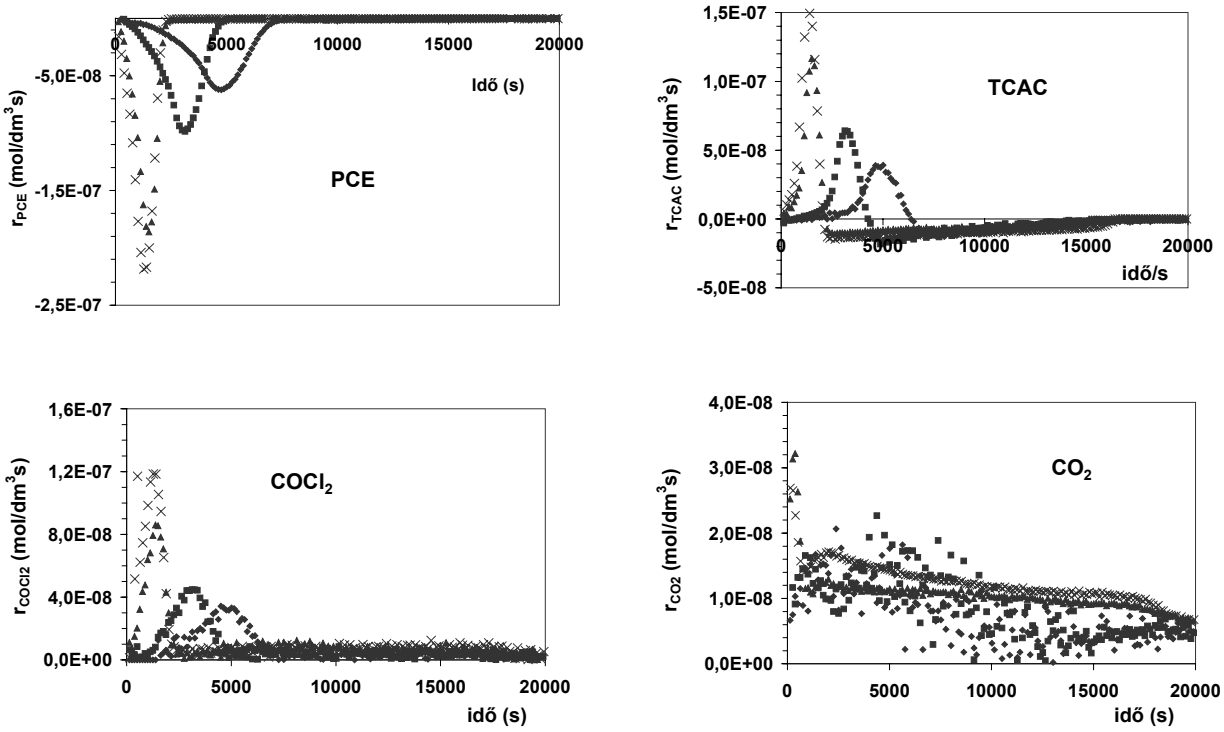



18. ábra: PCE heterogén fotokatalitikus átalakulása és a termékek felhalmozódása az oxigénkoncentráció függvényében
(◇: $5{,}98*10^{-4}$ mol/dm$^3$, ■: $3{,}85*10^{-3}$ mol/dm$^3$, ▲: $6{,}29 * 10^{-3}$ mol/dm$^3$, x: $2{,}11*10^{-2}$ mol/dm$^3$)

A 18. ábrán bemutatott koncentráció-reakcióidő görbék is tanúsítják, hogy az oxigénkoncentráció növelésével a PCE lebomlási és a termékek felhalmozódási ideje lerövidül, azaz a bomlási illetve felhalmozódási sebességek növekednek.

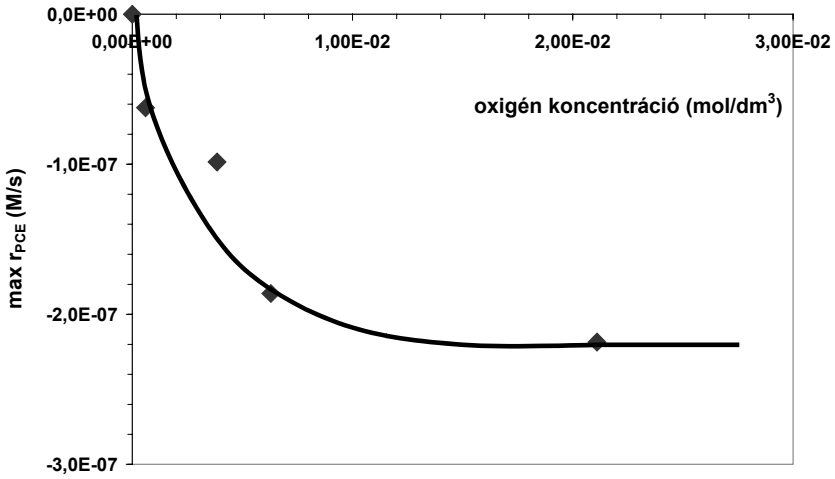
A mérési technikából adódóan lehetőség volt arra, hogy a komponensek fogyásának illetve felhalmozódásának pillanatnyi sebességével arányos értékeket számíthattam jó közelítéssel. Tekintettel arra, hogy az anyag átalakulása során a gázfázisban lévő komponensek

koncentrációját – a mérési technikából adódóan – tetszőleges gyakorisággal mérhettem, a két egymás után mért koncentráció különbségének ($\Delta c_t$) és a két mérés között eltelt idő ($\Delta t$) különbségének hányadosa elhanyagolható eltéréssel a reakciósebességet adja. Az oxigén koncentrációjának növelésével az így számított PCE lebomlási sebesség egy bizonyos határig nő (19. ábra).




19. ábra: Számított lebomlási és felhalmozódási sebességek a PCE heterogén fotokatalitikus lebomlása során különböző oxigénkoncentrációk mellett
(♦: $5{,}98*10^{-4}$ mol/dm$^3$, ■: $3{,}85*10^{-3}$ mol/dm$^3$, ▲: $6{,}29 * 10^{-3}$ mol/dm$^3$, x: $2{,}11*10^{-2}$ mol/dm$^3$)

Az oxigénkoncentráció további növelése (> $6{,}3*10^{-3}$ mol/dm$^3$) nem növeli jelentősen a PCE lebomlási sebességét. A lebomlás sebessége telítést ér el $2{,}11*10^{-2}$ mol/dm$^3$ oxigént tartalmazó gázelegyben (atmoszférikus nyomáson levegőben). A kísérleti eredmények jó összhangban vannak Yamazaki [66] és munkatársai eredményével. Tekintettel arra, hogy a reakciósebességek maximumgörbe szerint változnak a reakcióidő függvényében, ezért a szokványos, formális reakciókinetikai kezelés nehezen alkalmazható. Az átalakulási sebesség oxigén függésének jobb megismeréséhez azonban kipróbáltam egy formalizmust. Nevezetesen megnéztem a maximális átalakulási sebesség oxigénkoncentrációtól való függését (20. ábra), és azt tapasztaltam, hogy ez formálisan megfelel a Langmuir-Hinshelwood féle formalizmusnak.




20. ábra: A PCE lebomlási sebességének maximuma az oxigénkoncentráció függvényében

Érdemes figyelmet fordítani erre a kísérleti eredményre. Egyrészt azt mutatja, hogy kellően nagy oxigénkoncentráció mellett nem az oxigén általi elektron befogás az átalakulás sebesség-meghatározó folyamata. Másrészt a gyakorlati alkalmazás szempontjából is jelentőséggel bír, ugyanis a levegő oxigéntartalmának megfelelő oxigénkoncentráció (~$8{,}8*10^{-3}$ mol/$dm^3$) mellett a PCE lebomlási sebességének maximuma a görbe telítési szakaszánál van. Ez azt jelenti, hogy kellő sebességgel bomlik a PCE levegőn, nem szükséges az oxigénkoncentráció további növelése a lebomlási sebességének fokozásához.

Az indukciós periódus hossza jelentősen megnő az oxigén koncentrációjának csökkentésével. Ez a tapasztalat azt támasztja alá, hogy az indukciós periódus létének elsősorban kémiai okai vannak, és kisebb mértékben felelhet ezért a termékek adszorpciója. Valószínűsíthető, hogy az oxigénből elektronbefogás után keletkező gyökök a felületen elreagálnak a PCE-ből képződő anyagféleségekkel.

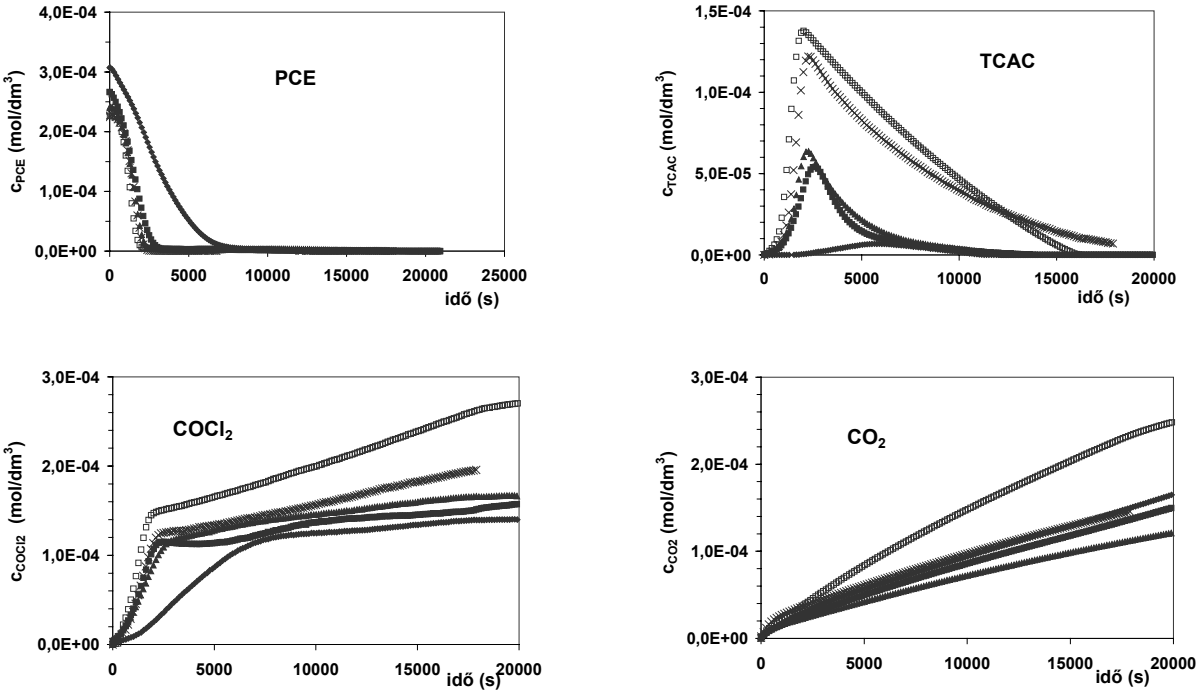
A TCAC felhalmozódási görbéin is látható ez az indukciós periódus. A lebomlás kezdetén gyakorlatilag nulla a TCAC képződési sebessége, majd lassan indul a felhalmozódás. Maximális a felhalmozódás sebessége akkor, amikor a PCE is elérte a maximális lebomlási sebességét. A PCE gázfázisból való eltűnése után a TCAC lebomlásának sebessége gyakorlatilag független aktuális koncentrációjától és a rendszerben jelenlévő oxigén koncentrációtól (a TCAC sebességi görbék a „negatív” tartományban szinte együtt futnak).

A foszgén felhalmozódási sebessége szintén maximumot ér el, amikor a PCE lebomlási sebessége is maximális. Az átalakulási folyamat további szakaszában lényegesen kisebb sebességgel keletkezik, mint amikor PCE is jelen van a rendszerben.

A szén-dioxid felhalmozódási sebessége nem mutat jelentős változásokat a PCE lebomlás során. Kis oxigénkoncentrációk mellett nyomnyi mennyiségű szén-tetrakloridot ($CCl_4$), illetve szén-monoxidot (koncentrációja néhányszor $10^{-6}$ mol/dm$^3$) sikerült még azonosítani további termékként.

### 5.2.1.4. Vízgőz koncentrációjának hatása a PCE heterogén fotokatalitikus átalakulására

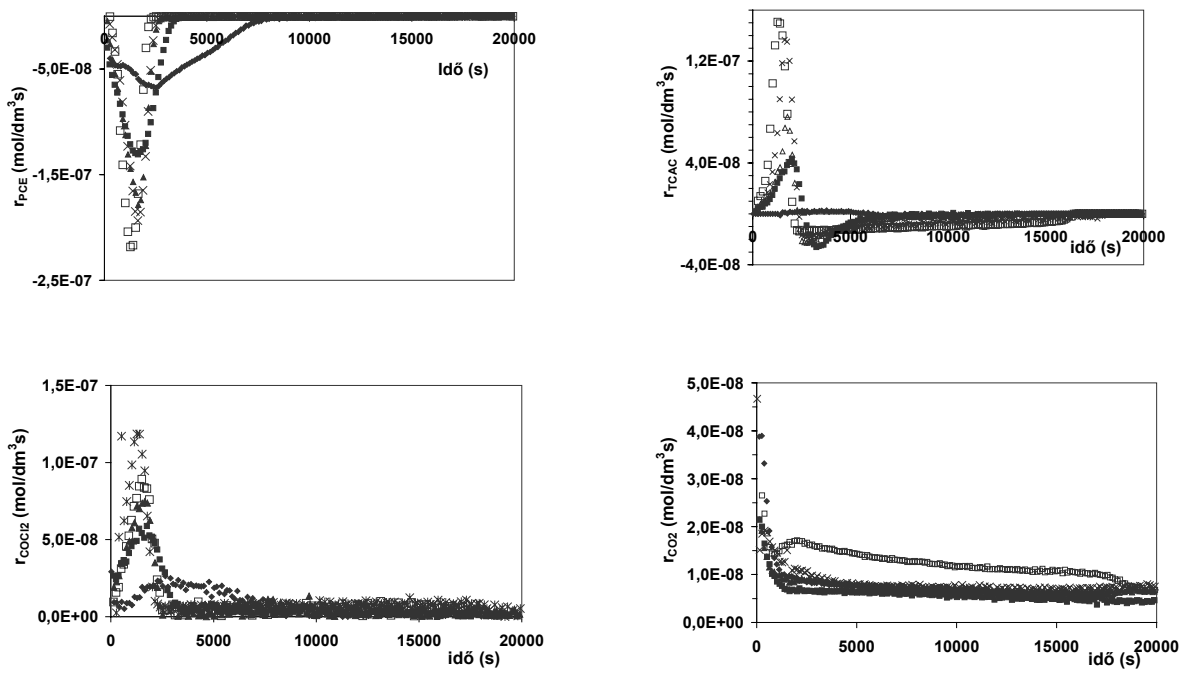
Munkám következő részében tanulmányoztam a vízgőz hatását a PCE lebontására. Az előre megválasztott vízgőzkoncentrációt ($8{,}22*10^{-5}$ – $7{,}10*10^{-4}$ mol/dm$^3$) tartalmazó kiindulási gázelegy $3{,}47*10^{-4}$ mol/dm$^3$ PCE-t tartalmazott oxigénatmoszférában. A mért koncentráció-reakcióidő görbéket a 21. ábrán mutatom be.




21. ábra: A PCE heterogén fotokatalitikus átalakulása és a termékek felhalmozódása különböző vízgőztartalmú gázelegyekben
(□: szárazon, x: $8{,}22*10^{-5}$ mol/dm$^3$, ▲: $2{,}17*10^{-4}$ mol/dm$^3$, ■: $4{,}34*10^{-4}$ mol/dm$^3$ , ♦: $7{,}10 * 10^{-4}$ mol/dm$^3$)

A vízgőz mennyiségének növelésével – az előzetes várakozással ellentétben – csökken a PCE lebomlási sebessége (22.a. ábra). Ez a reakciósebesség-csökkentő hatás különösen nagyobb vízkoncentrációk esetén jelentős. Ez a kísérleti eredmény azt jelenti, hogy az OH-gyök, melynek forrása a rendszerben jelenlévő víz, nem játszik fontos szerepet a PCE lebontásában. Hasonló következtetésre jutott Fan és Yates [95] TCE gázfázisú heterogén fotokatalitikus vizsgálatok során. $^{18}$O-izotóppal jelzett oxigéngázt és $^{16}$O-izotópot tartalmazó vízgőz

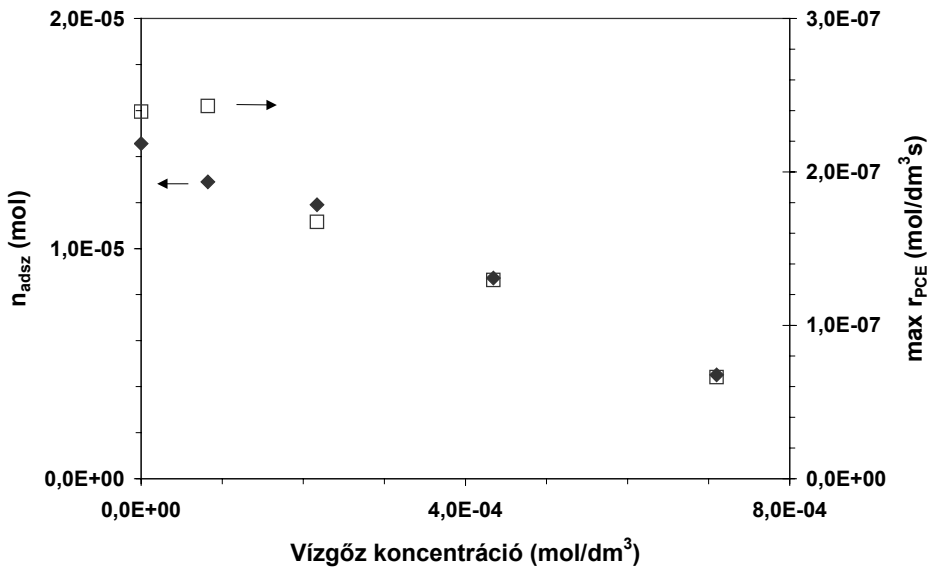
jelenlétében a TCE lebontásának termékei (DCAC, $COCl_2$, CO) csak $^{18}O$ izotópot tartalmaztak eredményeik szerint.




22. ábra: Számított lebomlási és felhalmozódási sebességek a PCE heterogén fotokatalitikus lebomlása során különböző vízgőzkoncentrációk mellett
(□: szárazon, x: $8{,}22*10^{-5}$ mol/dm$^3$, ▲: $2{,}17*10^{-4}$ mol/dm$^3$, ■: $4{,}34*10^{-4}$ mol/dm$^3$ ,
♦: $7{,}10 * 10^{-4}$ mol/dm$^3$)

Érdekes lehet annak értelmezése is, hogy a vízgőz miért csökkenti a PCE lebomlását. A PCE vízgőz jelenétében végbemenő adszorpcióját az 5.1.1 fejezetben bemutattam. $3{,}47*10^{-4}$ mol/dm$^3$ kiindulási PCE koncentrációnál ($n_{adsz}$=$1{,}21*10^{-5}$ mol, $c_g$=$2{,}46*10^{-4}$ mol/dm$^3$) a vízgőz gátolja a PCE adszorpcióját a katalizátor felületén. A 23. ábra a vízgőznek a PCE adszorpciójára (bal oldali tengely) és lebomlásának sebességére (jobb oldali tengely) gyakorolt hatását mutatja. A jó korreláció azt igazolja, hogy a vízgőz reakciósebességre gyakorolt hatását az adszorpción keresztül fejti ki, és valószínűleg nem a reakciómechanizmust változtatja meg. Ooka és munkatársai [96] TCE heterogén fotokatalitikus lebontása során a vízgőz inhibiáló hatását mutatták ki a lebomlás sebességére, amit a víz adszorpciós folyamatokra kifejtett gátló hatásával magyaráztak.

Az OH-gyök nem kitüntetett szerepére már egy korábban bemutatott kísérleti tényből is lehetett gyanakodni. Az a tapasztalat ugyanis, hogy a katalizátor több (tíz) ciklus után is megőrzi aktivitását (úgy, hogy közben víz nem jutott hozzá), azt igazolja, hogy a felületi OH-csoportoknak nem lehet kitüntetett szerepük, ugyanis azoknak néhány PCE lebomlási ciklus




23. ábra: Vízgőz hatása a PCE adszorpciójára és a lebomlás sebességének maximumára

alatt el kellene fogyniuk a felületről. A termékeloszlás 8,22*10$^{-4}$ mol/dm$^3$ vízgőz jelenlétében hasonló, mint száraz körülmények között. A relatív nedvességtartalom további növelésével megváltozik a termékeloszlás. Legjelentősebben a keletkező TCAC mennyisége csökken.

Kim és munkatársai [97] a TCE gázfázisú heterogén fotokatalitikus bomlásának vizsgálatai szerint nagy vízgőz koncentráció mellett a DCAC-ot nem tudták detektálni. Arra következtettek, hogy amennyiben megfelelő mennyiségű víz van jelen a katalizátor felületén, úgy a TCE heterogén fotokatalitikus átalakulása során képződő DCAC rögtön diklór-ecetsavvá (DCAA) alakul, ezért a gázfázisban az acetil-klorid származék nem detektálható. Ennek alapján a vízgőzt nagy koncentrációban tartalmazó rendszerben a PCE heterogén fotokatalitikus átalakítása során kapott reakcióelegyet vízzel extraháltam, majd az oldatot folyadékkromatográfiásan analizáltam. Triklór-ecetsav (TCAA) képződését mutattam ki, melynek koncentrációja hasonló tartományba esett (mintegy 15 %-os eltérés), mint a vízgőzt nem tartalmazó kiindulási gázelegyben keletkező TCAC koncentrációja. A TCAA gőznyomása (1 Torr 51,0 °C-on [91]) sokkal kisebb, mint hasonló körülmények között a TCAC-é, ezért gázfázisú analízise gyakorlatilag nem megvalósítható.

Valószínűsíthetően a keletkező, de FT-IR technikával nem azonosított TCAA okozza a szén- és klórmérlegben kapott hiányt, melyről Itoh és munkatársai is beszámolnak [61].

A keletkező $COCl_2$ mennyisége is mintegy felére csökken a vizsgált legnagyobb vízgőz koncentráció mellett a száraz körülmények között kapott mennyiségéhez viszonyítva. A

foszgén valószínűleg elhidrolizál, melyet az IR-spektrumon megjelenő HCl rezgés is bizonyít. A $CO_2$ mennyisége alig csökkent a vízgőz koncentrációjának növekedésével.

### 5.2.1.5. PCE heterogén fotokatalitikus átalakulására kapott eredmények összefoglalása

*1) Megvilágított félvezetőn oxigén jelenlétében van csak átalakulás. Reprodukálhatósági mérések azt igazolták, hogy a fotokatalizátorként használt $TiO_2$ több cikluson keresztül is megőrzi aktivitását. A PCE átalakulása során TCAC, $COCl_2$, $CO_2$ képződik. A TCAC átmeneti termék a PCE lebontása során, annak további átalakulása $COCl_2$ és $CO_2$ termékeket eredményez, amit a tiszta TCAC lebontásával igazoltam. A $COCl_2$ zömében a lebomlás első szakaszában (PCE lebomlásáig) keletkezik, a lebomlás második szakaszában (ahol a TCAC bomlása jelentős) kisebb a felhalmozódásának sebessége. A $CO_2$ 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 $COCl_2$ felhalmozódási sebességére az indukciós periódus utáni szakaszban. A TCAC és $COCl_2$ mennyisége nő a PCE kezdeti koncentrációjának növelésével. A PCE kezdeti koncentrációja a lebomlás első szakaszában nincs hatással a $CO_2$ képződési sebességére és a képződött mennyiségére sem.*

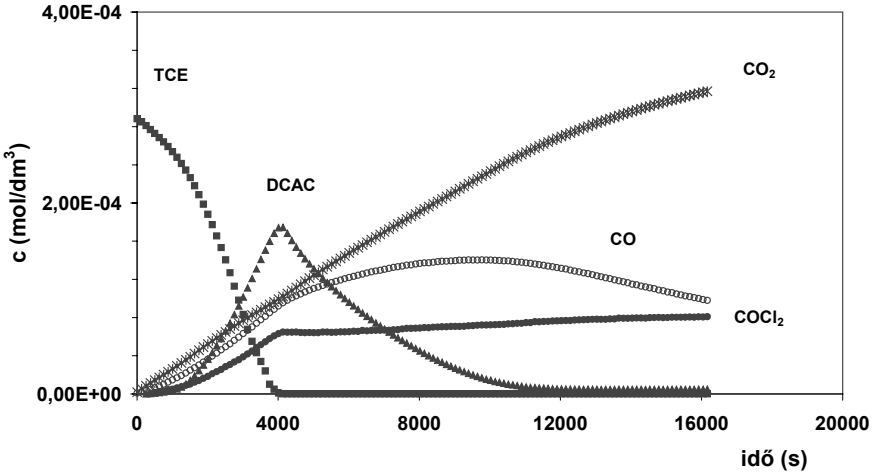
*Az oxigén koncentrációjának növelése egy adott (a levegő összetételének megfelelő) határértékig növeli a PCE lebomlási sebességét. Gyakorlati alkalmazás szempontjából fontos megállapítás, hogy a PCE levegőn mérhető lebomlási sebessége számottevően nem kisebb a tiszta oxigénatmoszférában mérhető lebomlási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

*3) Vízgőz hozzáadása a rendszerhez csökkenti a PCE lebomlási sebességét. Jó korreláció van a vízgőz hatására kialakuló adszorpció csökkenése 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 triklór-ecetsavat (TCAA) mértem a vízgőzt nem tartalmazó rendszerben mért TCAC koncentrációjához hasonló mennyiségben.*

## 5.2.2. A TCE heterogén fotokatalitikus átalakulása

A PCE heterogén fotokatalitikus lebomlásánál alkalmazotthoz hasonló körülmények között megvizsgáltam a triklór-etilén (TCE) lebomlását is. Ennek vizsgálata abból a szempontból is érdekes volt, mert a két egyébként sok szempontból hasonló jellegű vegyület termikus bomlása során nagyon eltérő kinetikával alakul át. Az eltérés oka az, hogy a TCE tartalmaz H-atomot is, ami reakciókinetikai szempontból más tulajdonságot ad az anyagnak.

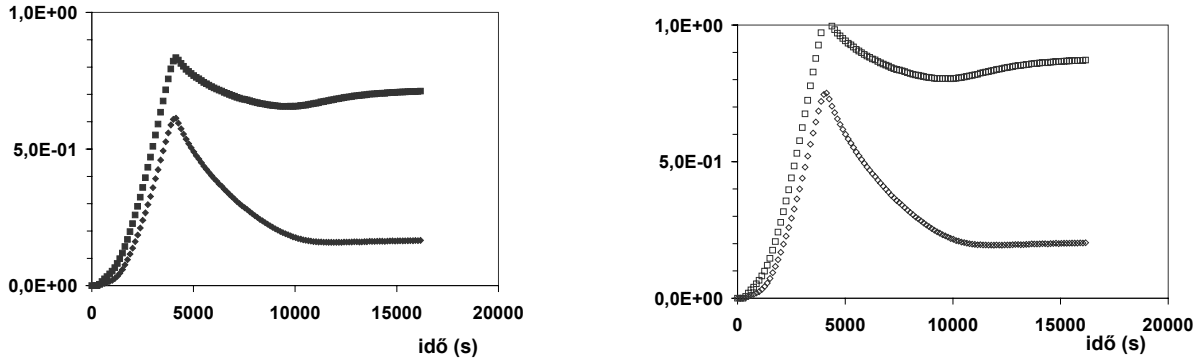
A vizsgálatok kezdetén megállapítottam, hogy a TCE – hasonlóan a PCE-hez – csak akkor alakul át, ha a gázfázisban van oxigén, valamint katalizátor és megvilágítás együttesen. Egy jellegzetes kinetikai görbét mutat a 24. ábra. A TCE heterogén fotokatalitikus átalakulása során




24. ábra: A TCE lebomlása vízgőzmentes oxigénatmoszférában ($c_o$= 3,55*$10^{-4}$ mol/$dm^3$)

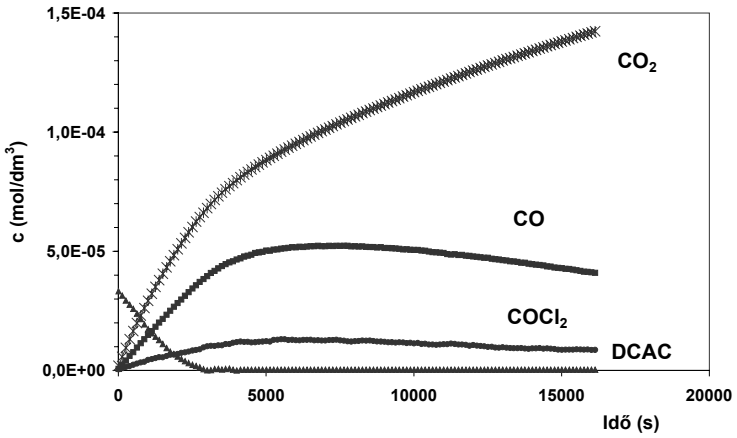
diklór-acetil-kloridot (DCAC), $COCl_2$-t, $CO_2$-ot, és CO-ot mértem mennyiségileg IR-technikával. A DCAC átmeneti termék a TCE lebomlásában (hasonlóan a TCAC-hoz a PCE lebontásában). A PCE és TCE lebomlási termékelosztását összehasonlítva az állapítható meg, hogy közel azonos mennyiségekből a keletkező $COCl_2$ mintegy harmada, a $CO_2$ kb. másfélszerese, a klórozott acetil-klorid 20%-kal több a TCE lebontása során, mint a PCE átalakulásakor. A PCE lebomlásakor nem képződött CO, míg a TCE átalakuláskor igen. A CO szintén átmeneti terméknek tekinthető, noha fogyása sokkal később kezdődik, mint a DCAC bomlása. A CO koncentráció a DCAC elfogyása után kezd csökkenni. A TCE lebontásakor HCl és $Cl_2$ képződést is detektáltam; mennyiségük kb. egy nagyságrenddel kisebb, mint a fenti termékeké. A beadagolt TCE mennyiségére vonatkoztatott szén és

klórmérleget számítva (25. ábra) azt tapasztaltam, hogy az átalakulás első szakaszában számított szénmérleg a további megvilágítás hatására csökken. A klórmérlegben már nagyobb




25. ábra: TCE ($c_o$= 3,55*$10^{-4}$ mol/$dm^3$) lebomlásának mérlegei
a. ■: szénmérleg, ♦: klórmérleg a beadagolt TCE mennyiségére vonatkozóan
b. □: szénmérleg, ◇: klórmérleg a TCE gázfázisbeli mennyiségére vonatkozóan)

a hiány, de az előbb említett tendencia itt is megjelenik. Egy kicsit jobb a helyzet, ha a mérlegeket az adszorpciós egyensúly beállta után a gázfázisban mért TCE mennyiségére számítottam ki. Ez azonban a TCE-nek a katalizátor felületén való adszorpciója miatt érthető. Egy kísérletsorozat erejéig megvizsgáltam a DCAC heterogén fotokatalitikus lebontását tiszta oxigénatmoszférában száraz körülmények között (26. ábra). Az volt megállapítható, hogy belőle kisebb mennyiségben $COCl_2$, nagyobb mennyiségben CO és $CO_2$ keletkezik. A keletkező szén-monoxid a DCAC gázfázisból való eltűnése után, további megvilágítás hatására fogy, valószínű, hogy szén-dioxiddá alakul. A lebomlás során kicsiny koncentrációban HCl és $Cl_2$ is keletkezik.

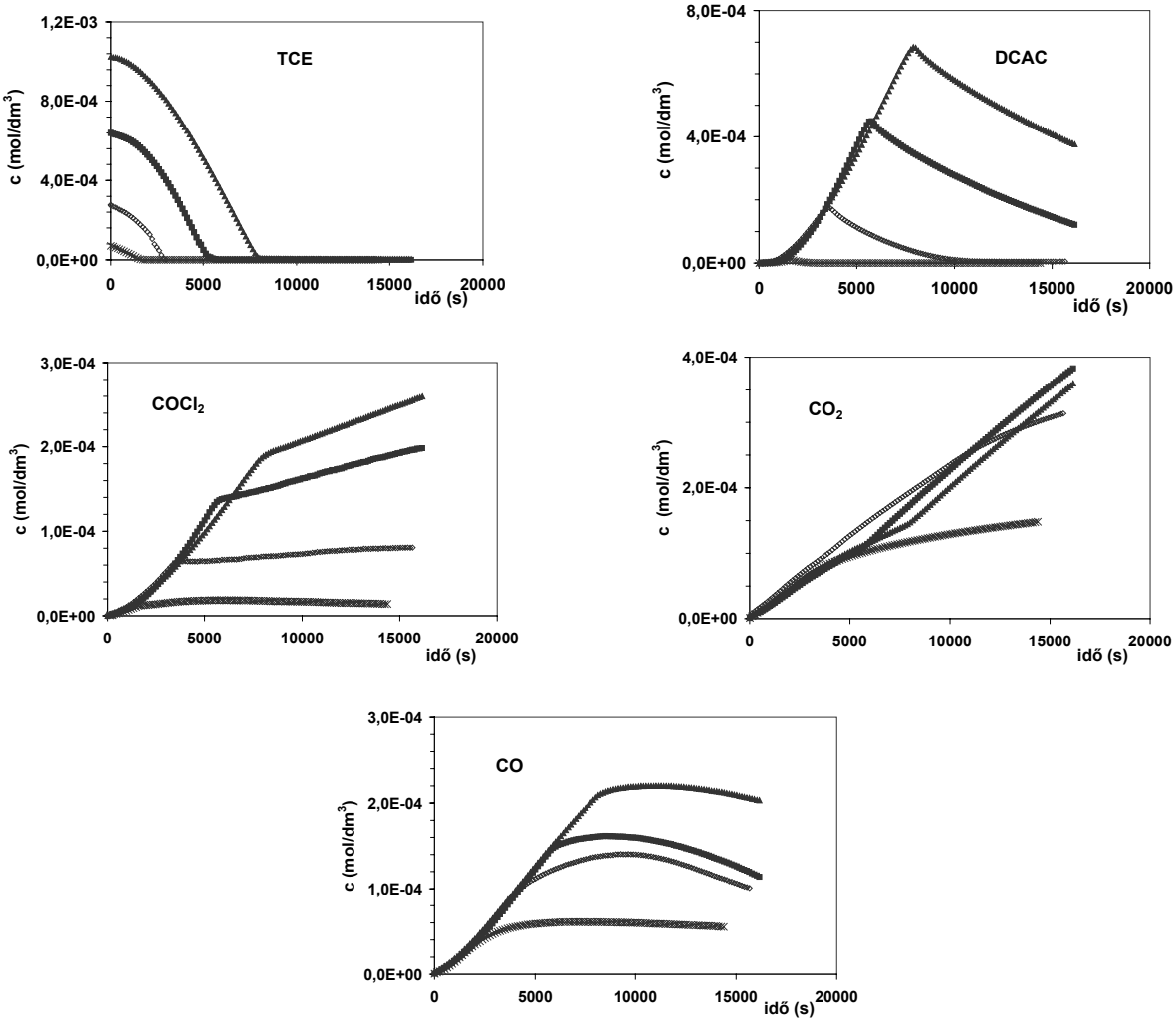



26. ábra: A DCAC heterogén fotokatalitikus lebontása tiszta oxigénben száraz körülmények között ($c_o$=1,10*$10^{-4}$ mol/$dm^3$)

A TCE heterogén fotokatalitikus lebomlása során képződő $COCl_2$ felhalmozódási görbéjén (24. ábra) megfigyelhető töréspont utáni nagyon lassú felhalmozódásnak valószínű oka, hogy a TCE gázfázisból való eltűnésekor az elbomló DCAC kis mennyiségű $COCl_2$-t is produkál.

### 5.2.2.1. A TCE kiindulási koncentrációjának hatása heterogén fotokatalitikus átalakulására

Tiszta oxigénatmoszférában, vízgőz nélküli különböző kezdeti koncentrációjú ($1{,}12*10^{-4}$ – $1{,}24*10^{-3}$ mol/dm$^3$) gázkeverékekben vizsgáltam a TCE lebomlását (27. ábra). Megállapítható volt, hogy a TCE koncentrációjának növelésével a lebomláshoz szükséges megvilágítási idő növekedett.




27. ábra: A TCE heterogén fotokatalitikus lebomlása és a termékek felhalmozódása a kezdeti koncentráció függvényében
(x: $1{,}12 * 10^{-4}$ mol/dm$^3$, ◇: $3{,}55*10^{-4}$ mol/dm$^3$, ■: $7{,}28*10^{-4}$ mol/dm$^3$, ▲: $1{,}24*10^{-3}$ mol/dm$^3$)

Érdemes megemlíteni, hogy (a kezdeti koncentrációval növekedő) indukciós periódus után a TCE lebomlás sebessége (a koncentráció-idő görbék meredeksége) alig függ a TCE kezdeti és aktuális koncentrációjától. Kis kiindulási TCE koncentráció mellett ($c_o$=1,12*$10^{-4}$ mol/$dm^3$) DCAC csak nyomokban jelenik meg a gázfázisban. Ennek valószínű oka, hogy a keletkező DCAC a felületen adszorbeálódik, illetve átalakul. Hasonló tapasztalatot írt le Dibble és Raupp is [85]. Kim és munkatársai [97] nagy fajlagos felületű és fotokatalitikus aktivitású $TiO_2$-dal végrehajtott gázfázisú TCE lebontásakor nem tapasztaltak DCAC képződést, amit azzal magyaráztak, hogy az keletkezésekor azonnal tovább is alakul $COCl_2$-né, $CO_2$-dá és HCl-dá.

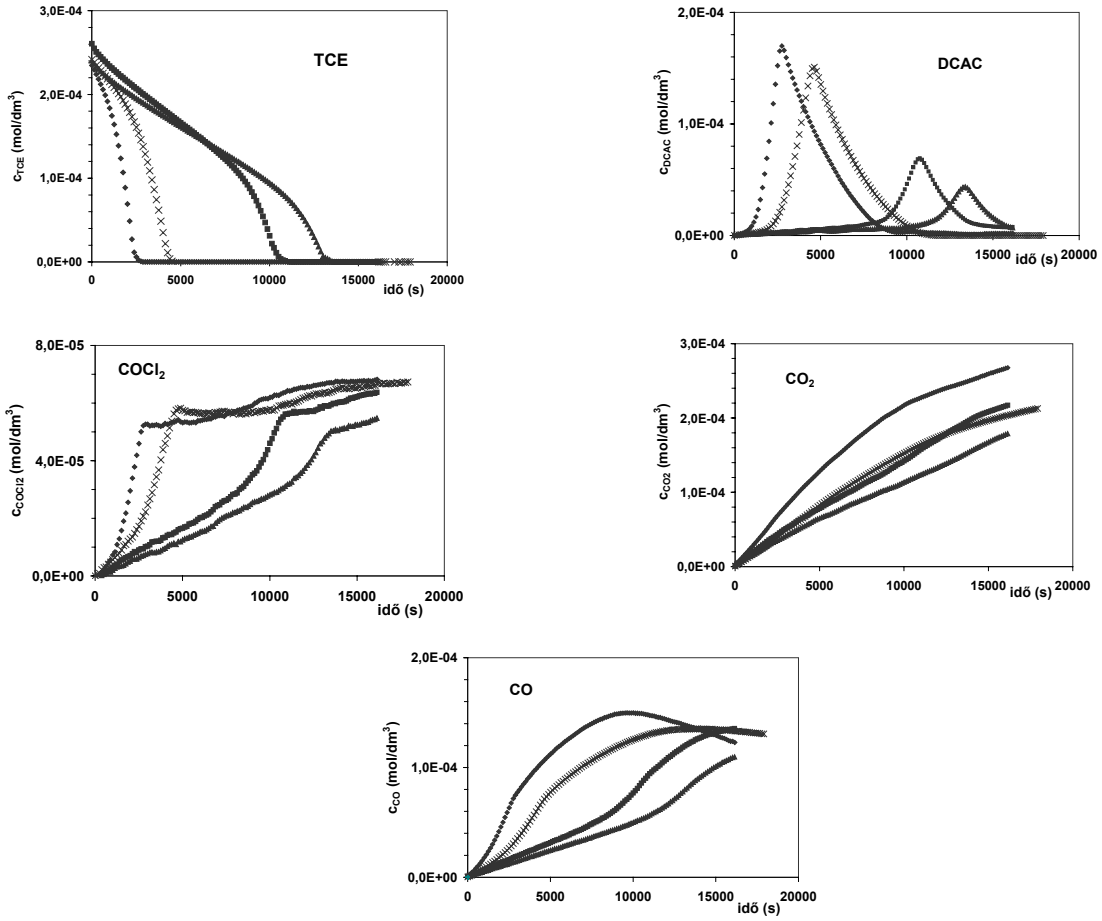
A DCAC felhalmozódási görbéi kapcsán érdemes megjegyezni, hogy az anyag maximális koncentrációjának értéke nagyobb mértékben növekszik, mint ahogy a TCE kezdeti koncentrációja nő. Valószínűsíthető, hogy a DCAC jó adszorpciós tulajdonságai miatt a felületen megkötődik és ott egy része tovább is alakul, anélkül, hogy a gázfázisban teljes mennyiségében megjelenne, mint ahogy azt a korábbiakban is említettem. A foszgén és a szén-monoxid felhalmozódási görbéin is megjelenik egy törés a TCE gázfázisból való elfogyásakor. További megvilágítás hatására felhalmozódási sebességük csökken, illetve a DCAC gázfázisból való elfogyása után a CO is fogy. A 27. ábrán az is jól látható, hogy a különböző koncentrációjú TCE-t tartalmazó gázelegyekben a keletkező DCAC, $COCl_2$ és CO felhalmozódási görbéi együtt futnak a maximális koncentrációjuk eléréséig. Ez azt az állítást támasztja alá, hogy a kezdeti koncentráció nincs hatással a keletkező termékek felhalmozódásának sebességére (hasonlóan a PCE vizsgálatakor kapott eredményekhez).

A szén-dioxid felhalmozódásának sebességét lényegesen nem változtatja meg a TCE elfogyása, illetve a DCAC fogyásának megindulása.

#### 5.2.2.2. Oxigén koncentrációjának hatása a TCE heterogén fotokatalitikus átalakulására

Az oxigén szerepének vizsgálatához olyan gázkeverékeket állítottam elő, mely mindig azonos koncentrációjú (3,49*$10^{-4}$ mol/$dm^3$) TCE-t, és változó koncentrációjú oxigént (0 – 7,58*$10^{-3}$ mol/$dm^3$) tartalmazott és vízgőzt nem. A mért kinetikai görbékből (28. ábra) – a PCE esetében bemutatottakhoz hasonlóan – számolt TCE lebomlási, illetve a termékek felhalmozódási sebességei a 29. ábrán láthatók.

A TCE lebomlása ekkor is indukciós periódussal indul, mint ahogy az a bemutatott mérési eredményekből is kitűnik.. A lebomlási sebességek maximális értékei azoknál a



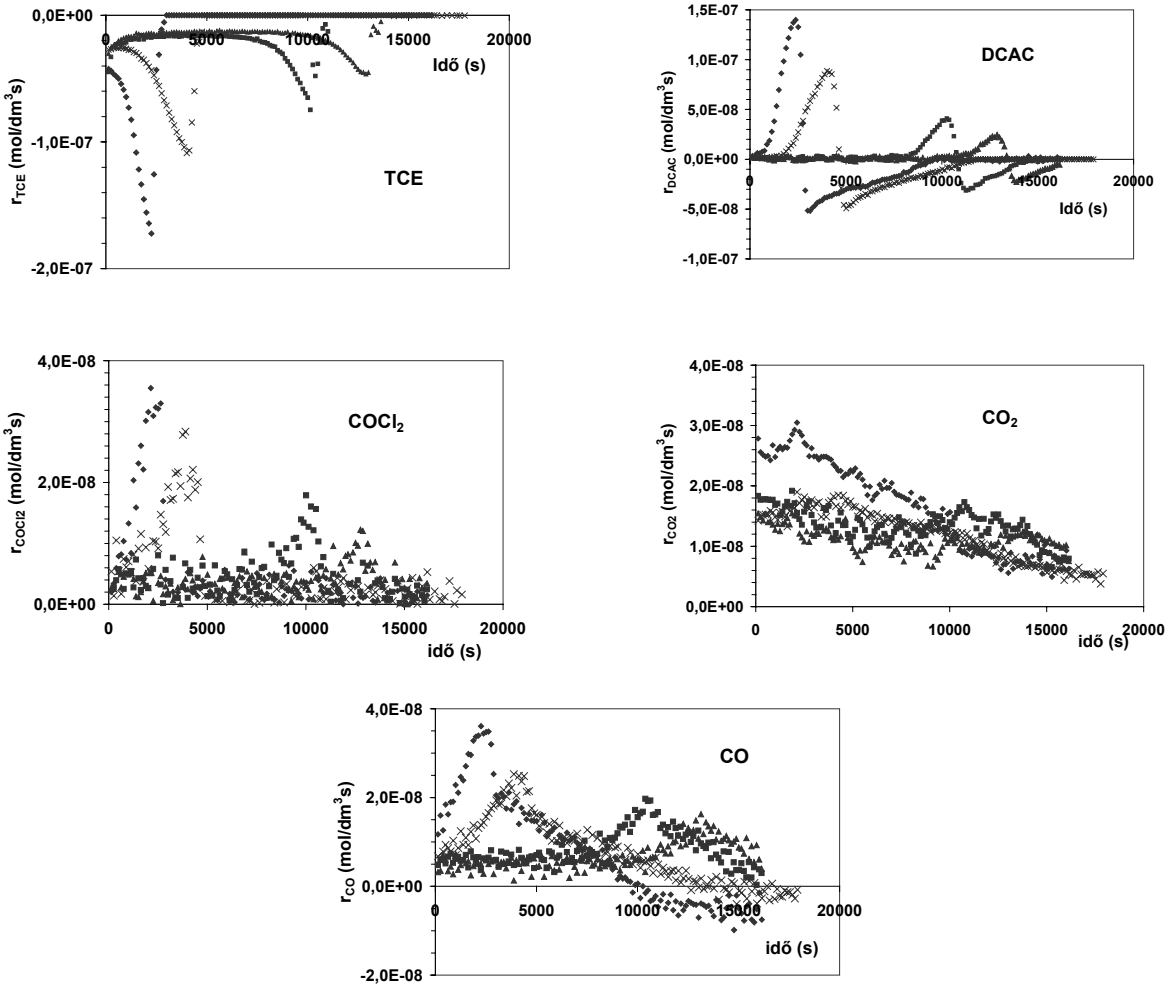

28. ábra: A TCE heterogén fotokatalitikus átalakulása és a termékek felhalmozódása az oxigénkoncentráció függvényében
(▲: 5,83*10$^{-4}$ mol/dm$^3$, ■: 1,75*10$^{-3}$ mol/dm$^3$, x: 4,67 * 10$^{-3}$ mol/dm$^3$, ♦: 7,58*10$^{-3}$ mol/dm$^3$)

konverzióknál vannak, ahol a TCE gázfázisú koncentrációja a kezdeti koncentrációjának mintegy 5%-a.

A DCAC, a $COCl_2$ és a CO felhalmozódási sebességének is ezeknél a koncentrációknál van maximuma. Az oxigén koncentrációjának növelésével nő a TCE lebomlási sebessége egy adott határértékig ($c_{O2}$=7,58*10$^{-3}$ mol/dm$^3$). További oxigén koncentráció növelés nem növeli a lebomlás sebességét (hasonlóan a PCE átalakulása során tapasztaltakhoz).

Kisebb oxigénkoncentráció mellett nyomnyi mennyiségű kloroform ($CHCl_3$) és pentaklór-etán ($C_2HCl_5$) is keletkezik, ezzel párhuzamosan a DCAC, $CO_2$, $COCl_2$ mennyisége csökken.

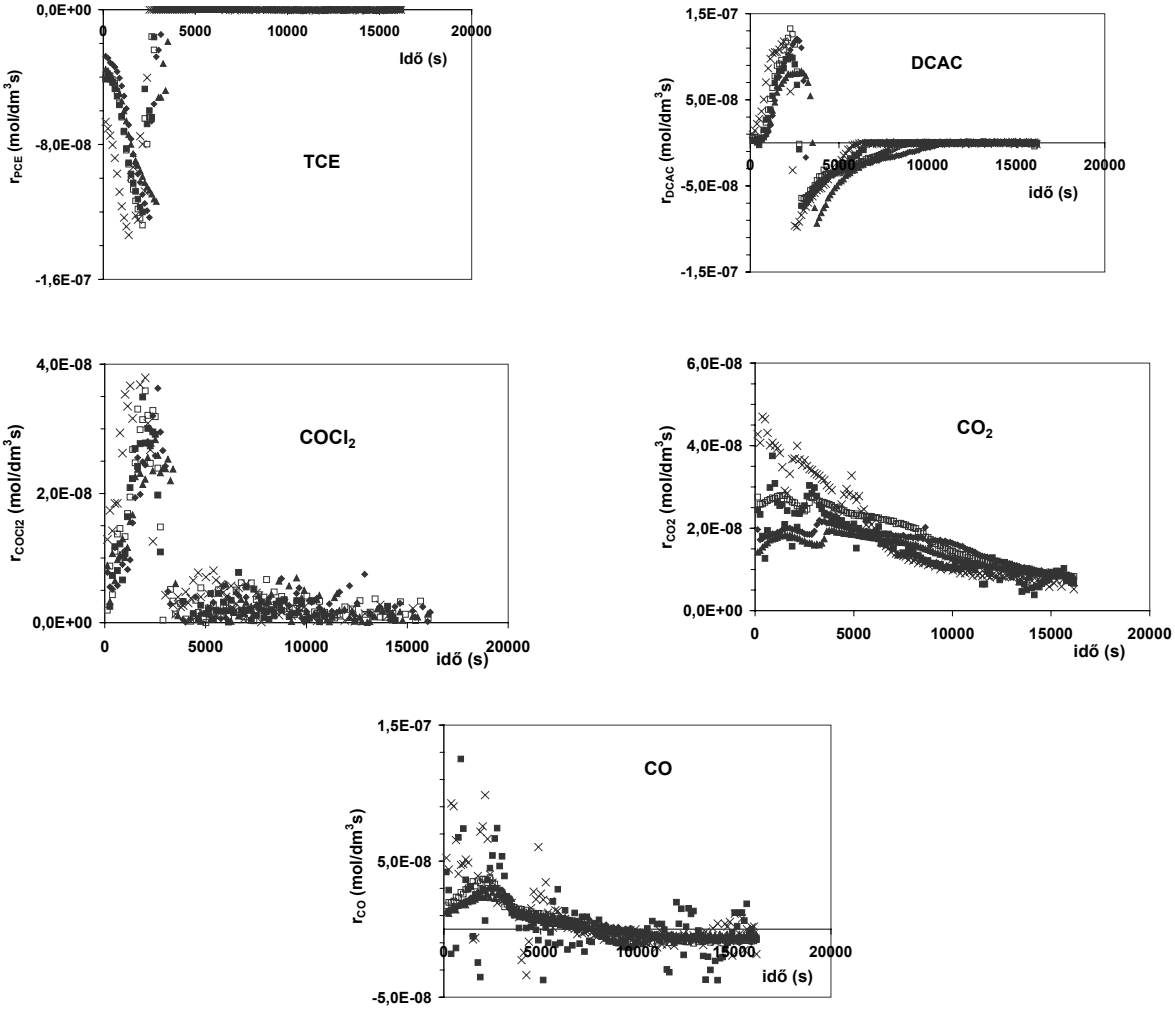
Hasonlóan a PCE bomlásakor a TCAC-nál tapasztaltakhoz, a DCAC lebomlásának sebessége (a TCE gázfázisból való elfogyása után) gyakorlatilag független aktuális koncentrációjától, illetve a bemért TCE kezdeti mennyiségétől.




29. ábra: A számított lebomlási és felhalmozódási sebességek TCE heterogén fotokatalitikus lebomlása során különböző oxigénkoncentrációk mellett
(▲: 5,83*10$^{-4}$ mol/dm$^3$, ■: 1,75*10$^{-3}$ mol/dm$^3$, x: 4,67 * 10$^{-3}$ mol/dm$^3$, ♦: 7,58*10$^{-3}$ mol/dm$^3$)

### 5.2.2.3. Vízgőz koncentrációjának hatása a TCE heterogén fotokatalitikus átalakulására

A munka ezen részében 3,22*10$^{-4}$ mol/dm$^3$ koncentrációjú TCE lebontását vizsgáltam atmoszférikus oxigén nyomáson 1,08*10$^{-4}$ – 6,46*10$^{-4}$ mol/dm$^3$ vízgőz hozzáadásával. Ilyen koncentrációtartományban a vízgőznek nincs szignifikáns hatása a TCE lebomlási sebességére, mint ahogy az a 30. ábrán is látszik. Az adszorpciós vizsgálatok során azt tapasztaltam, hogy 9,44*10$^{-4}$ mol/dm$^3$ kezdeti koncentrációig ($c_g$=7,79*10$^{-4}$ mol/dm$^3$; $n_{adsz}$=1,98*10$^{-5}$ mol) a víznek nincs jelentős hatása a TCE adszorpciójára. Ez a kísérleti eredmény is alátámasztja, hogy az OH-gyöknek a TCE bontásában sincs jelentős szerepe, mint ahogy azt a PCE bomlásánál is tapasztaltam.




30. ábra: A számított lebomlási és felhalmozódási sebességek TCE heterogén fotokatalitikus lebomlása során különböző vízgőzkoncentrációk mellett (□: szárazon, ♦: $1{,}08*10^{-4}$ mol/dm$^3$, x: $3{,}23 * 10^{-4}$ mol/dm$^3$, ■: $4{,}30*10^{-4}$ mol/dm$^3$, ▲: $6{,}46*10^{-4}$ mol/dm$^3$ $H_2O$)

A vízgőz mennyiségének növelésével a DCAC felhalmozódási sebessége sem változik jelentősen. A képződő DCAC és $COCl_2$ nagyobb vízgőz koncentráció mellett kevesebb, feltehetően hidrolízisük miatt.

### 5.2.2.4. TCE heterogén fotokatalitikus átalakulására kapott eredmények összefoglalása

*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.*

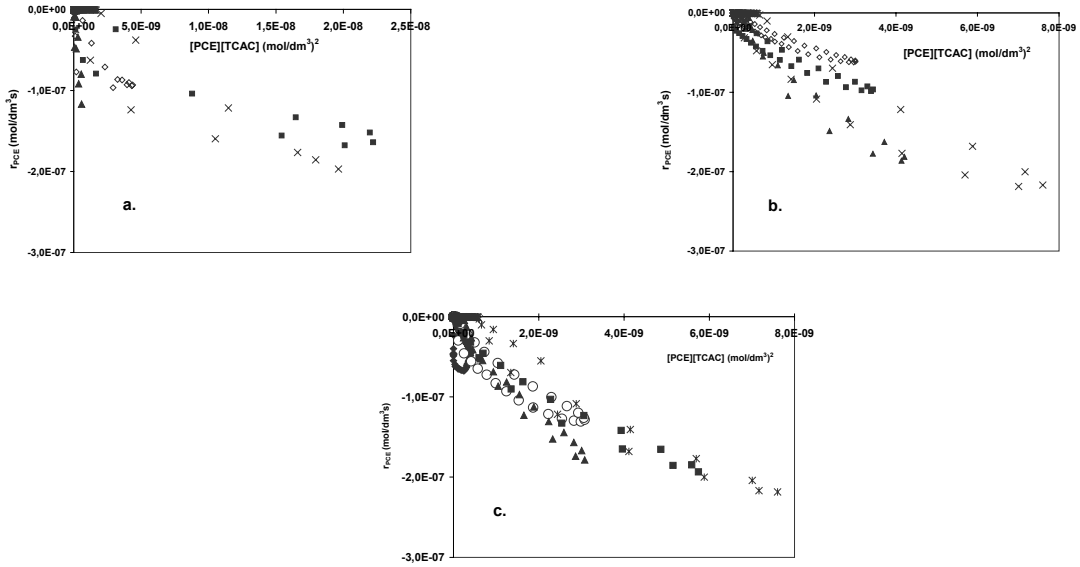
*A vízgőz koncentrációjának növelése nem befolyásolja számottevően a TCE lebomlási sebességét. Vízgőz jelenlétében a keletkező DCAC és $COCl_2$ mennyisége csökken, feltehetően azok hidrolízise miatt.*

## 5.3. Reakciómechanizmusok

A bemutatott kísérleti eredmények, irodalmi hivatkozások és kémiai evidenciák alapján a PCE és TCE lebomlásának reakciómechanizmusát valószínűsítem a következőkben.

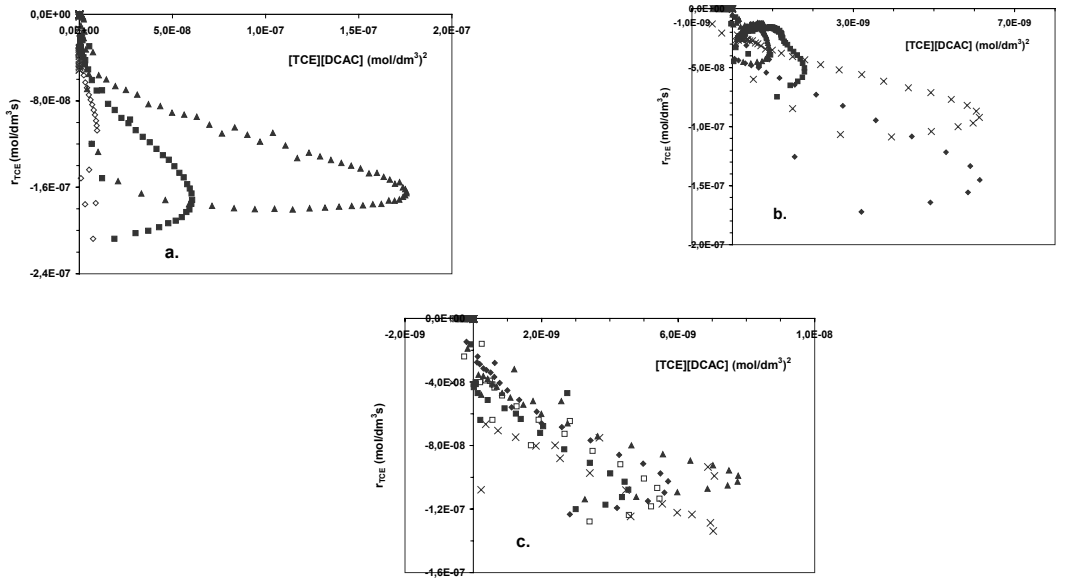
Mind a PCE, mind a TCE lebomlása során azt tapasztaltam, hogy a bomlás sebessége annál a reakcióidőnél éri el maximális értékét, melynél az etilénszármazékok már csak kis hányadban vannak jelen és a belőlük képződő TCAC illetve DCAC koncentrációja maximumának közelében van. Főként kis oxigéntartalmú rendszerekben szembetűnő, hogy a lebomlás nagyon lassan indul el, majd hirtelen megnövekszik, és ezzel párhuzamosan a klórozott acetil-kloridok felhalmozódási sebessége is. A sebességi görbék ezen jellegzetes sajátságaiból arra következtettem, hogy a keletkező TCAC/DCAC iniciálja a PCE/TCE lebomlását. A kiindulási anyag és a belőle keletkező acetil-klorid származék között lejátszódó bimolekuláris reakció valószínűsítésére megvizsgáltam a PCE bomlási sebességét a PCE és TCAC aktuális koncentrációja szorzatának függvényében, illetve a TCE lebomlási sebességének függését a TCE és DCAC koncentráció szorzattól (31-32. ábra). Az ábrák is jól szemléltetik, hogy a lebomlási sebesség csaknem lineárisan változik a klórozott etilének és a klórozott acetil-kloridok koncentrációszorzatától. Érdemes megjegyezni, hogy ez a koncentrációszorzat csak az átalakulás kezdeti szakaszán növekszik monoton a reakcióidővel, a bomlás előrehaladott szakaszában ugyanis ismételten csökken. A kisebb eltérések ebből adódóan az adszorpciós-deszorpciós folyamatok időigényével magyarázhatóak.

A reakciómechanizmus felállításában a vízgőz hatásának ismerete is fontos járulékot jelentett. A lebomlások során azt tapasztaltam, hogy a vízgőz kémiai hatása elhanyagolható az alkalmazott reakciókörülmények között. Ez a tapasztalat megkérdőjelezte az OH-gyök szerepét a folyamatokban.




31. ábra: A PCE lebomlási sebessége a [PCE]*[TCAC] koncentrációszorzat függvényében

a. Különböző kezdeti PCE koncentrációknál (▲: 1,08 * $10^{-4}$ mol/dm$^3$, ◇: 3,46*$10^{-4}$ mol/dm$^3$, x: 4,72*$10^{-4}$ mol/dm$^3$, ■: 5,59*$10^{-4}$ mol/dm$^3$)
b. Különböző $O_2$ koncentrációknál (◇: 5,98*$10^{-4}$ mol/dm$^3$, ■: 3,85*$10^{-3}$ mol/dm$^3$, ▲: 6,29 * $10^{-3}$ mol/dm$^3$, x: 2,11*$10^{-2}$ mol/dm$^3$)
c. Különböző vízgőzkoncentrációknál (□: szárazon, x: 8,22*$10^{-5}$ mol/dm$^3$, ▲: 2,17 * $10^{-4}$ mol/dm$^3$, ■: 4,34*$10^{-4}$ mol/dm$^3$, ♦: 7,10*$10^{-4}$ mol/dm$^3$ $H_2O$)




32. ábra: A TCE lebomlási sebessége a [TCE]*[DCAC] koncentrációszorzat függvényében

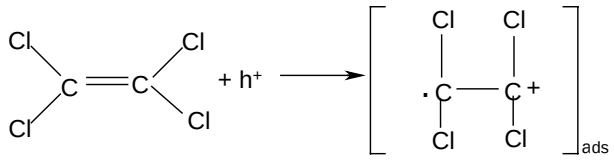
a. Különböző kezdeti TCE koncentrációknál (x: 1,12 * $10^{-4}$ mol/dm$^3$, ◇: 3,55*$10^{-4}$ mol/dm$^3$, ■: 7,28*$10^{-4}$ mol/dm$^3$, ▲: 1,24*$10^{-3}$ mol/dm$^3$)
b. Különböző $O_2$ koncentrációknál (▲: 5,83*$10^{-4}$ mol/dm$^3$, ■: 1,75*$10^{-3}$ mol/dm$^3$, x: 4,67 * $10^{-3}$ mol/dm$^3$, ♦: 7,58*$10^{-3}$ mol/dm$^3$)
c. Különböző vízgőzkoncentrációknál (□: szárazon, ♦: 1,08*$10^{-4}$ mol/dm$^3$, x: 3,23 * $10^{-4}$ mol/dm$^3$, ■: 4,30*$10^{-4}$ mol/dm$^3$,▲: 6,46*$10^{-4}$ mol/dm$^3$ $H_2O$)

További kísérleti igazolás az OH-gyök elhanyagolható szerepére vonatkozóan, hogy a katalizátor nem dezaktiválódott 10 katalitikus ciklus során úgy, hogy minden bontási ciklus előtt a katalizátort előkezeltem (1,5 óra, vákuum, 200 °C-on), és nem érintkezett (vízgőz tartalmú) levegővel. Ez igazolta, hogy a mások által előszeretettel feltételezett •OH-gyökök még a felületi hidroxilcsoportokból sem keletkezhetnek.

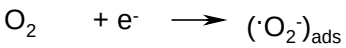
Mindezen, korábban részletesen bemutatott kísérleti eredmény alapján meggyőzően tárgyalható a reakciómechanizmus, részletesen a PCE modellvegyület példájával a továbbiakban. A folyamat első lépése a senki által nem vitatott elektron-lyuk pár képződés, ami a katalizátor megvilágításának hatására jön létre:

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2\,(e^- + h^+) \qquad (15)$$

A gerjesztést egy töltésátadási folyamat követi a felületen adszorbeálódó anyagokra:

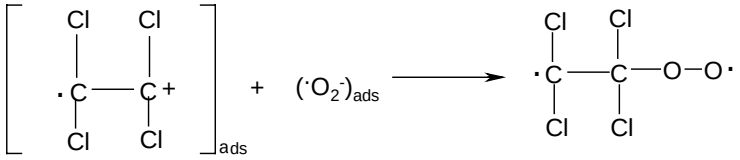



(16)



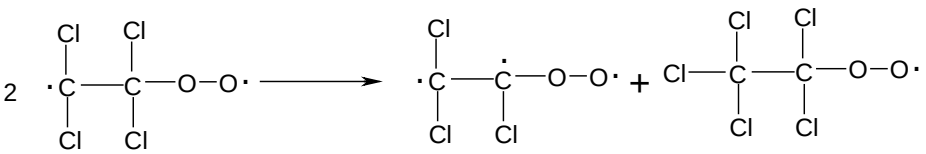

(17)

Tekintettel arra, hogy a folyamatban keletkező szuperoxid-gyökionból ($^{\cdot}O_2^-$) termékek keletkezését nem tudtuk kimutatni, feltételezhető, hogy az elreagál a katalizátor felületén a másik képződő gyökionnal a



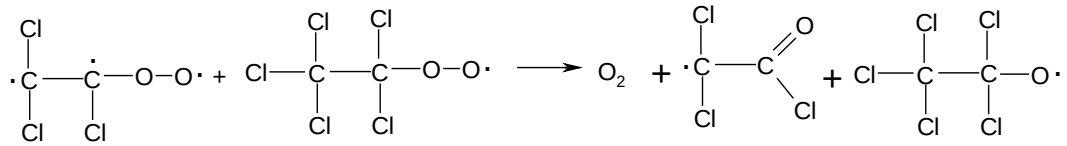

(18)

lépésben egy biradikálist képezve. A gyökök valószínűleg nagy felületi koncentrációinak figyelembevételével szinte bizonyosan végbemennek gyök-gyök reakciók. Tekintettel a TCAC képződésre plauzibilis a Cl-atom átviteli reakció



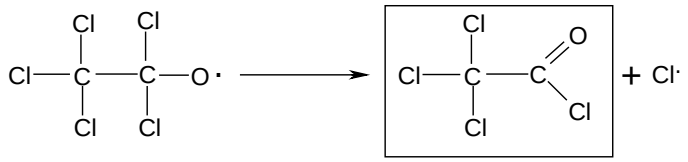

(19)

amit követ a peroxigyökök kémiájában jól ismert Russel-típusú reakció [98-99].



(20)

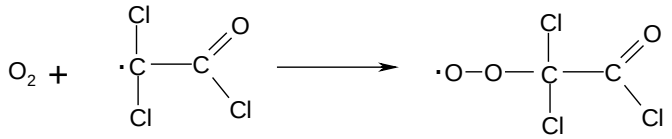
Az így képződő oxigyök a forrása a képződő TCAC-nak a



(21)

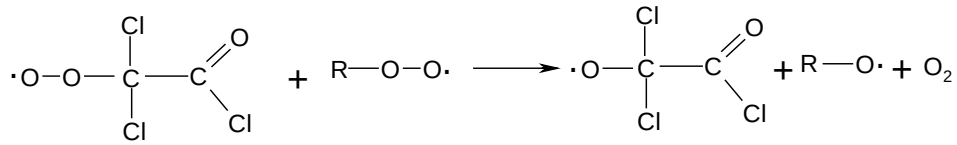
reakcióban (az áttekinthetőség kedvéért az analizált termékeket bekeretezem).

A keletkező, másik C-atom központú gyök reagál a jelenlévő oxigénnel



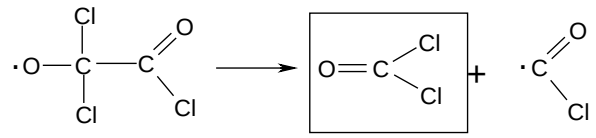
(22)

majd egy Russel-típusú reakcióban átalakul



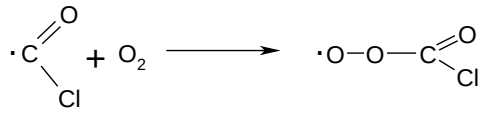
(23)

oxigyökké és ez az oxigyök egy



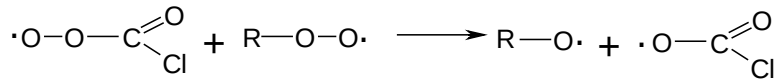
(24)

unimolekuláris lépésben $COCl_2$ képez. Az itt keletkező gyök egy $O_2$ addíciós lépés



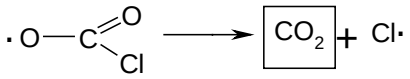
(25)

után a már ismert Russel reakcióban



(26)

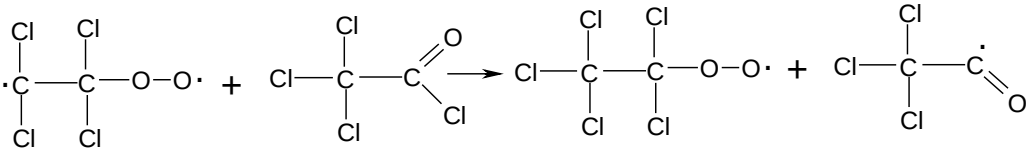
ismét egy oxigyököt képez, ami a



(27)

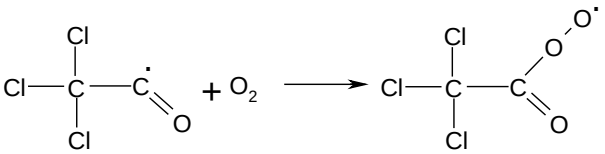
reakcióban szétesik és szén-dioxid keletkezik.

Az előző fejezetben tárgyaltak szerint az átalakulás autokatalitikus jellegű. Kémiai szempontból ez jól értelmezhető azzal, hogy a folyamatindító lépésben a PCE-ből képződő kettős gyök (biradikális) reakcióba lép a felületen szintén adszorbeálódó TCAC-dal a



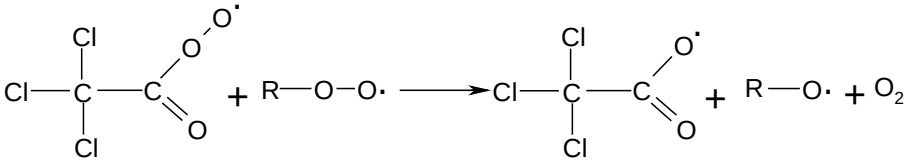
(28)

reakcióban. A képződő gyök oxigén addíció



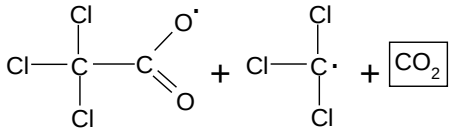
(29)

és Russel reakció



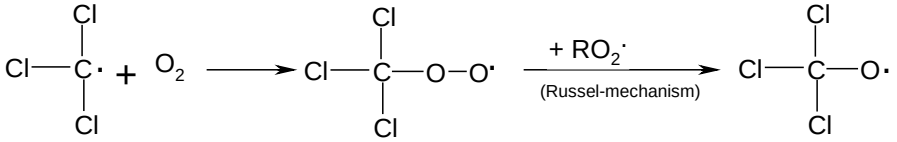
30)

után

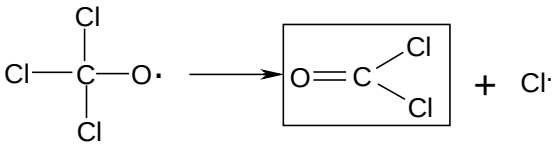


(31)

szétesik. Az itt keletkező gyök a már ismertetettek szerint

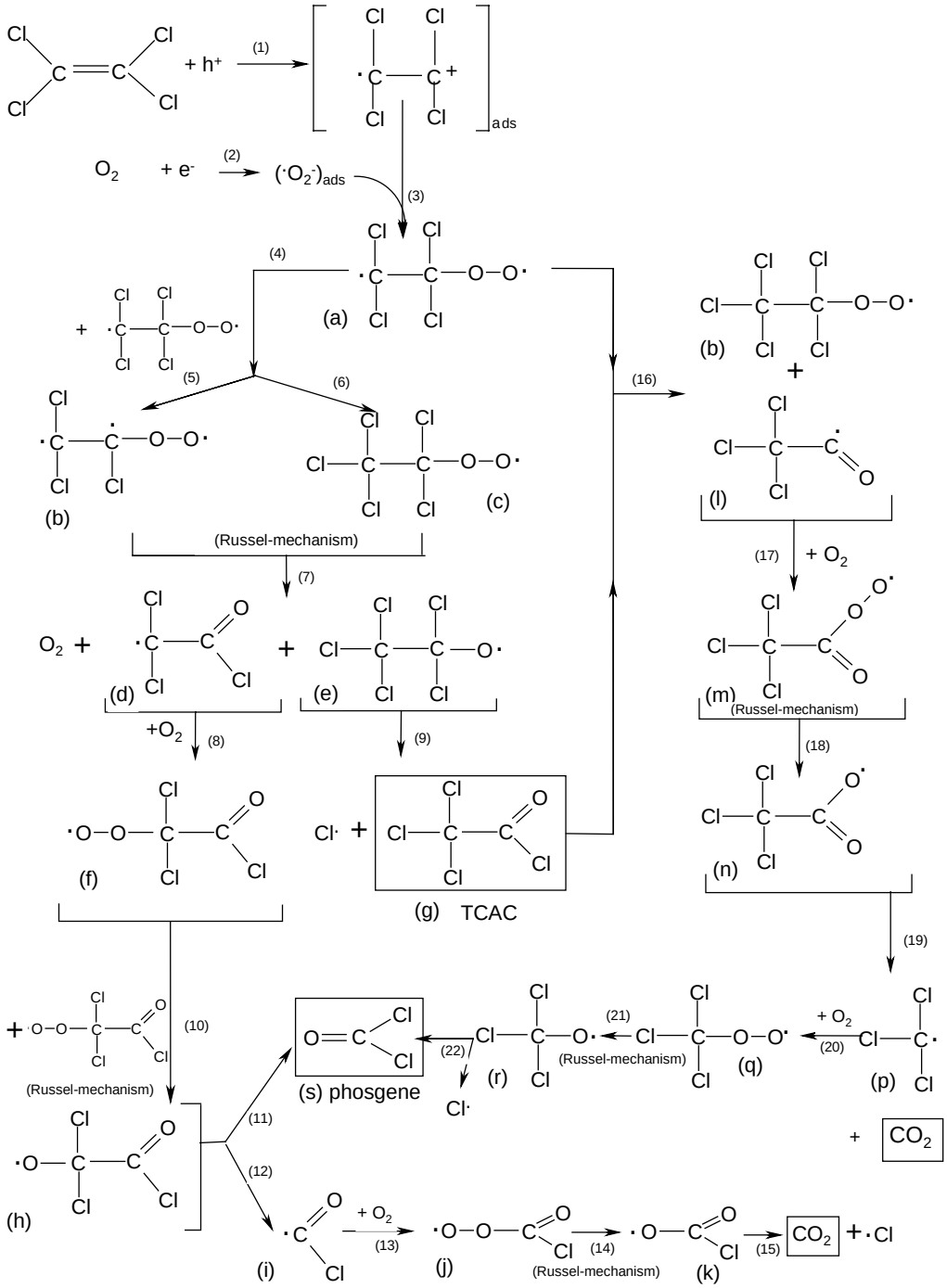


(32)



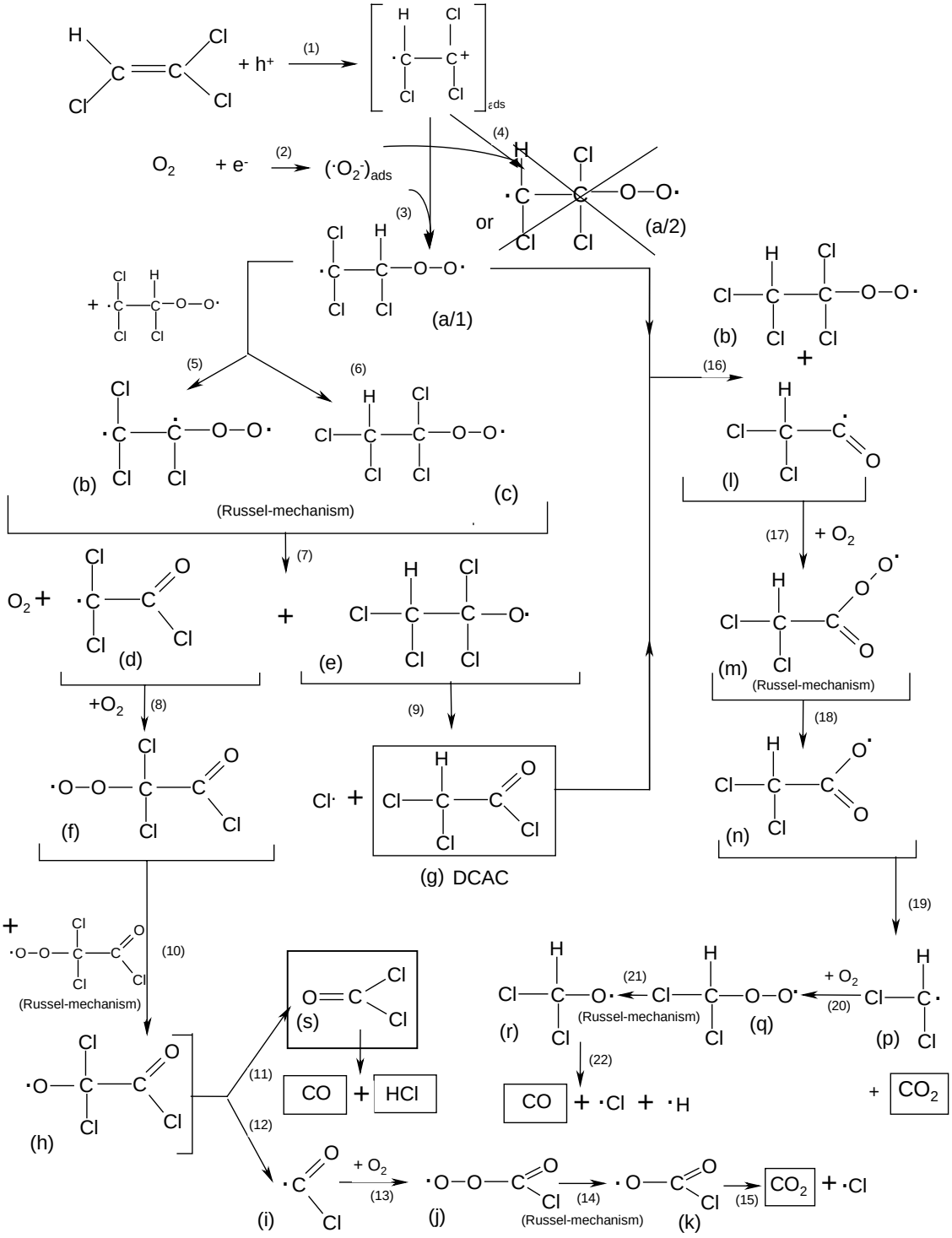
(33)

további átalakulásokban termeli a foszgént és a szén-dioxidot. Ezen utóbbi reakciósor a PCE elfogyása után is értelmezi a TCAC bomlását. Itt és a korábbi lépésekben keletkező Cl-gyök rekombinációs lépésben vagy klórt termel, vagy addícionálódik a PCE-re és bekapcsolódik az átalakulási folyamatokba. Igazolja ezt az is, hogy a keletkező klórgyök kis oxigénkoncentráció mellett a $CCl_3$-gyökkel elreagálva a kis mennyiségben képződő és analizált $CCl_4$-ot adja. A 33. ábrán összefoglalom a fent részletezetteket.




33. ábra: A PCE bomlására valószínűsített reakciómechanizmus vázlata

A 34. ábrán a TCE-re kísérleti tapasztalatok alapján, a fentiek analógiájára megadott bomlásmechanizmus nagyon hasonlít a PCE-re részletesen tárgyalthoz. Említésre érdemes




34. ábra: A TCE bomlására valószínűsített reakciómechanizmus vázlata

eltérés abból adódik, hogy a lyuk és elektron befogásával (1 és 2 reakció) képződő részecskék (3 és 4) rekombinációjában a szuperoxidgyök a H-atom felőli kettős kötésre addícionálódik.
Ez azon elméleti számítások alapján [36,55] is valószínűsíthető, amit a TCE-re való Cl-addícióra végeztek el. A képződő biradikális (a/1) H-atom elvonás után (5 és 6 reakció) hasonló típusú gyököt képez, mint a PCE bomlásában. A TCE bomlása lényegesen a dikloro-metoxi-gyök (r) reakcióiban különbözik a PCE bomlásától. A dikloro-metoxi-gyök bomlásának végterméke ugyanis szén-monoxid.
A javasolt mechanizmus jó egyezésben van a mért termékeloszlásokkal és kinetikai jellegzetességekkel mind a TCE, mind a PCE bomlásánál. Értelmezi a kiindulási gázelegy összetételének (oxigén, vízgőz, kiindulási anyag) változtatásával tapasztalt hatásokat, a PCE és TCAC illetve a TCE és DCAC kölcsönhatásait, a köztitermékek átalakulását, illetve a végtermékek felhalmozódását. A továbbiakban érdemes lehet célzott kísérleteket végezni a javasolt mechanizmus bizonyos részleteinek igazolására.

# 6. Összefoglalás

Munkám során halogéntartalmú szénhidrogének, mint antropogén eredetű légszennyezők közül a tetraklór-etilén és a triklór-etilén gázfázisú heterogén fotokatalitikus átalakulását és reakciókinetikai viselkedését tanulmányoztam. Vizsgálataim során feltártam a folyamatok eddig még nem tisztázott kémiai és reakciókinetikai sajátságait. A kiindulási anyagok, illetve keletkező termékeinek adszorpciós sajátságait, az átalakítandó anyagok kezdeti koncentrációjának, a reakcióelegyben lévő oxigén és vízgőz koncentrációjának a reakciósebességre gyakorolt hatását vizsgáltam részletesen. Az így kapott kísérleti eredmények, irodalmi hivatkozások és kémiai evidenciák alapján kémiai mechanizmust javasoltam a vizsgált két modellvegyület (PCE és TCE) fotokatalitikus átalakulására. A javasolt reakciómechanizmus magyarázatot ad a rendszerek sajátságos reakciókinetikai viselkedésére, általánosítható, és más rendszerre is alkalmazható.

A következő új, tudományos eredménynek számító megállapításokat tettem:

A PCE és TCE adszorpciója a vizsgált $TiO_2$ felületén vízgőztől mentes gázelegyből Langmiur-típusú adszorpciós izotermával jellemezhető. A TCE nagyobb mennyiségben adszorbeálódik a felületen, mint a PCE. Vízgőz jelenlétében mindkét vegyület BET típusú adszorpciós izotermával jellemezhető. Vízgőz hatására kisebb PCE koncentrációknál visszaszorul a PCE adszorpciója, nagyobb PCE koncentrációknál többmolekulás réteg kialakulása miatt jelentősen megnő a PCE megkötődése a katalizátor felületén. Kisebb TCE koncentrációknál a vízgőz nincs szignifikáns hatással az etilénszármazék adszorpciójára. Nagyobb TCE koncentrációknál ebben az esetben is többmolekulás adszorpciós réteg alakul ki. A bomlásban képződő klórozott acetil-kloridok adszorpciója jelentősebb, mint a klórozott etiléneké. A foszgén és szén-dioxid adszorpciója elhanyagolható mértékű a többi jelenlévő komponens megkötődéséhez viszonyítva.

A PCE lebontása során TCAC, $COCl_2$ és $CO_2$ képződését mutattam ki, míg TCE lebontásakor a megfelelő klórozott acetil-klorid (DCAC) $COCl_2$ és $CO_2$ mellett CO is képződött. A PCE és TCE kezdeti koncentrációjának hatása a lebomlás sebességére elhanyagolható az észlelt indukciós periódus után. Az oxigén koncentrációjának növelésével növelhető a lebomlás sebessége egy határértékig, ami gyakorlatilag a levegő oxigénkoncentrációjának felel meg. Kis mennyiségű oxigén jelenlétében $CCl_4$, illetve $CHCl_3$ keletkezik a PCE, illetve TCE lebontása során. A vízgőz a vizsgált koncentrációtartományban kismértékben csökkenti a PCE

lebomlási sebességét a kompetitív adszorpció miatt, a TCE adszorpciójára, és annak lebomlási sebességére nincs hatással.

Az általam valószínűsített reakciómechanizmus szerint a fénnyel gerjesztett félvezető felületén szeparálódó töltések közvetlenül mennek át a felületen adszorbeált anyagokra (oxigén és szubsztrátum), majd az így kialakuló gyökök további reakciói vezetnek többszöri oxigénfelvétellel az anyagok lebomlásához. A PCE és a TCAC, illetve a TCE és a DCAC kölcsönösen gyorsítják egymás átalakulását.

# 7. Irodalom


[1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **37** (1972) 238.

[2] M.A. Fox, M.T. Dulay, *Chem. Rev.*, **93** (1993) 341.

[3] H.P. Boehm, *Disc. Faraday Soc.*, **52** (1971) 264.

[4] N. Serpone, E. Pelizzetti, *Photocatalysis. Fundamentals and Applications, Willey & Sons, New York*, (1989) 342 p.

[5] O.I. Micic, Y. Zhang, K.R. Cromac, A.D. Trifunac, M.C. Thurnauer, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 7277.

[6] C.S. Turchi, D.F. Ollis, *J.Catal.*, **122** (1990) 178.

[7] S.B. Kim, S.C. Hong, *Appl.Catal.B.Environ.*, **35** (2002) 305.

[8] H.J. Chen, O. Zahara, M. Bouchy, F.Thomas, J.Y. Bottero, *J.Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **85** (1995) 179.

[9] S. Hager, R. Bauer, *Chemosphere*, **38** (1999) 1549.

[10] S. Yamazaki, T. Tanimura, A. Yoshida, K. Hori, *J.Phys.Chem.A*, **108** (2004), 5183.

[11] G. Lu, A. Linsenberger, J.T. Yates, *J. Phys.Chem*, **102**, (1995) 11.

[12] C. Minero, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **38** (1995) 421.

[13] C. Minero, E. Pelizetti, S. Malato, J. Blanco, *Solar Energy*, **56** (1996) 421.

[14] R. Terzian, N. Serpone, *J.Photochem.Photobiol A.Chem.*, **89** (1995) 163.

[15] N. Negishi, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Chem. Lett.*, (1995) 841.

[16] H. Janagy, Y. Ohko, T. Hishiki, K. Ajito, A. Fujishima, *Appl. Surf. Sci.*, **113** (1997) 426.

[17] S. Matshusita, T. Miwa, A. Fujishima, *Chem. Lett.*, (1996) 925.

[18] Y. Kikutchi, K. Shunada, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **106** (1997) 51.

[19] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, *Chem.Rew.*, **95** (1995) 69.

[20] W. Choi, M.R. Hoffmann, *Environ.Sci.Technol.*, **29** (1995) 1646.

[21] A.L. Pruden, D.F. Ollis, *J.Catal.*, **82** (1983) 404.

[22] S. Ahmed, D.F. Ollis, *Solar Energy*, **32** (1984) 597.

[23] Y. Zang, J.C. Crittenden, D.W. Hand, D.L. Perram, *Environ.Sci.Technol.*, **28** (1994) 435.

[24] W.H. Glaze, J.F. Kenneke, J.L. Ferry, *Environ.Sci.Technol.*, **27** (1993) 177.

[25] R.W. Matthews, *J.Catal.*, **111** (1988) 264.

[26] H. Al-Ekabi, N. Serpone, *J.Phys.Chem.*, **92** (1988) 5726.

[27] C.S. Turchi, D.F. Ollis *J. Catal.* **119** (1989) 483.

[28] J.C. Crittenden, J. Liu, D.W. Hand, D.L. Perram, *Water Resarch* **31** (1997) 429.

[29] G. Martra, S.Coluccia, L. Marchese, V. Argugliano, V. Loddo, L. Palmisano, M. Schiavello, *Catal.Today*, **53** (1999) 695.

[30] M. Anpo, T. Shima, Y. Kubokawa, *Chem. Lett.*, (1985) 1799.

[31] M. Halmann, A.J. Hunt, D. Spath, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **26** (1992) 1.

[32] Y. Mao, C. Schoneich, K.D. Asmus, *J.Phys.Chem.*, **95** (1991) 10080.

[33] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, *Environ.Sci.Technol.*, **25** (1991) 494.

[34] L.A. Phillips, G.B. Raupp, *J.Mol.Catal.*, **77** (1992) 297.

[35] M. W. Tausch, C. Mundt, V. Kehlenbeck, *Praxis der Naturwissenschaft: Chemie*, 4/40, (1991)

[36] S. Yamazaki-Nishida, S. Cevera-March, K.J. Nagano, M. A. Anderson, K. Hori, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 15814.

[37] V. Argügliaro, S. Coluccia, V. Loddo, L. Marchese, G. Martra, L. Palmisano, M. Schiavello, *Appl Catal. B. Environ.*, **20** (1999) 15.

[38] L.B. Tichenor, J.L. Graham, T. Yamada, P.H. Taylor, J.Peng, X. Hu, P. Marshall *J.Phys.Chem.A.* **104** (2000) 1700.

[39] T. Ibusuki, K. Takeuchi, *Atmos. Environ.* **20** (1986) 1711.

[40] A.J. Maira, K.L. Yeung, J. Soria, J.M. Coronado, C. Belver, C.Y. Lee,V. Argugliano, *Appl. Catal.B. Environ.*, **29** (2001) 327.

[41] N.N. Lichtin, M. Sadegi, *J.Photochem.Photobiol.A.Chem.*, **113** (1998) 81.

[42] K.H. Wang, H.H. Tsai, Y.H. Hsieh, *Appl.Catal.B.Environ.*, **17** (1998) 313.

[43] A. Linsenberger, G. Lu, J.T. Yates, *Chem.Rev.,* **95** (1995) 735.

[44] W. Holden, A. Marcellino, D. Valic, A. C. Weedon, In *Photocatalític Purification and Treatment of Air*, D.F. Ollis, H. Al-Ekabi, Eds.; Elsevier Science Publisher, New York, (1993) 393.

[45] P.B. Amama, K. Itoh, M. Murabayashi, *J.Mol.Catal.A*, **176** (2001), 165.

[46] L.A. Dibble, G.B. Raupp, *Environ.Sci.Technol.*,**26** (1992), 492.

[47] J. Fan, J.Y. Yates, *J.Am.Chem.Soc.*, **118** (1996) 4686.

[48] G. Lu, A. Linsenbigler, J.T. Yates, *J. Phys.Chem.*, **99** (1995) 7626.

[49] S. Hwang, C. Petrucci, D. Raftery, *J.Am.Chem.Soc.*, **119** (1997) 7877.

[50] S. Kutsuna, Y. Ebihara, K. Nakamura, T. Ibusuki, *Atmos.Environ.* **27A** (1993) 599.

[51] M. D. Driessen, A.L. Goodman, T.M. Miller, G.A. Zaharias, V.H. Grassian, *J.Phys.Chem.B*, **102** (1998) 549.

[52] G.H. Li, H.L. Ma, W.Z. An, *Chines Chemical Letters*, **11** (2000) 31.

[53] D.M. Driesen, T.M. Miller, V.H. Grassian *J. Mol. Catal. A. Chem.* **131** (1998) 149.

[54] G. Lu, A. Linsebigler, J.T. Yates, *J.Chem.Phys.*, **102** (1995) 4657.

[55] S. Yamazaki-Nishida, X. Fu, M.A. Anderson, K. Hori, *J.Photochem.Photobiol.A.Chem.*, **97** (1996) 175.

[56] P. Avila, A. Bahamonde, J. Blanco, B. Sanchez, A.I. Cordona, M. Romero, *Appl.Catal.B.Environ.* **17** (1998) 75

[57] B. Sanchez, A.I. Cardona, M. Romero, P. Avila, A. Bahamonde, *Cat. Today,* **54** (1999) 369.

[58] C.H. Hung, B.J. Marinas, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 562.

[59] C.H. Hung, B.J. Marinas, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 1440.

[60] S.A. Larson, J.L. Falconer *Appl. Catal. B. Environ.* **4** (1994) 325.

[61] N. Itoh, S. Kutsuna, T. Ibusuki, *Chemosphere*, **28** (1994), 2029.

[62] K. Kirchner, D. Helf, P. Ott, S. Vogt, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **94** (1990) 77.

[63] M.R. Nimlos, W.A. Jacoby, D.M. Blake, R.D. Noble, C.A. Koval, *Environ.Sci.Technol.* **27** (1993) 732.

[64] L.P. Thüner, I. Barnes, K.H. Becker, T.J. Wallington, L.K. Christensen, J.J. Orlando, B. Ramacher, *J.Phys.Chem.A.*, **103** (1999), 8657.

[65] S.J. Hwang, C. Petrucci, D. Raftery, *J.Am.Chem.Soc.*, **120** (1998) 4388.

[66] S. Yamazaki, H. Tsukamoto, K. Araki, T. Tanimura, I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, *Appl.Catal.B.Environ.* **33** (2001) 109.

[67] W.A. Jacoby, M.R. Nimlos, D.M. Blake, *Environ.Sci. Technol*. **28** (1994) 1661.

[68] N.N. Lichtin, M. Avudaithal, E. Berman, A. Grayfer, *Solar Energy*, **56** (1996) 377.

[69] S. Ozaki, L. Zhao, T. Amemiya, K. Itoh, M. Murabayashi, *Appl.Catal.B.Environ.*, **52** (2004) 81.

[70] H.L. Liu, S. Cheng, J. Zhang, C. Cao, W. Jiang, *Chemosphere*, **35** (1997) 2881.

[71] C. Richard, *J.Photochem.Photobiol.A.Chem.*, **72** (1993),179.

[72] S.B. Kim, H.T. Hwang, S.C. Hong, *Chemosphere*, **48** (2002) 437.

[73] R.M. Alberici, W.F. Jardim, *Appl. Catal. B. Environ.* **14** (1995) 55.

[74] O. d'Hennezel, D.F. Ollis, *J. Catal.* **167** (1997) 118.

[75] D.F. Ollis, C.Y. Hsiao, L. Budiman, C.L. Lee, *J. Catal.* **88** (1984) 89.

[76] A. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates *Chem. Rev.* **95** (1995) 735.

[77] J. Peral, X. Dominech, D.F. Ollis, *J. Chem. Technol. Biotech.* **70** (1997) 117.

[78] Y. Luo, D. F. Ollis, *J. Catal.* **163** (1996) 1.

[79] S. Hager, R. Bauer, G. Kudielka, *Chemosphere.* **41** (2000) 1219.

[80] K. Y. Jung, S.B. Park *J. Photochem. Photobiol. A. Chem* **127** (1999) 117.

[81] J.S. Kim, H.K. Joo, T.K. Lee, K. Itoh, M. Murabayashi *J. Catal.* **194** (2000) 484.

[82] K.H. Wang, J.M. Jehug, Y.H. Hsieh, C.Y. Chang *J. Hazard. Materials* **B90** (2002) 63.

[83] P.B. Amama, K. Itoh, M. Murabayashi *Appl. Catal. B. Environ* **993** (2002) 993.

[84] M. Kulazynski, J.G. van Ommen, J. Trawczynki, J. Walendziewski *Appl. Catal. B. Environ.* **36** (2002) 239.

[85] L.A. Dibble, G.B. Raupp*, Catal.Letter*, **4** (1990) 345.

[86] J.S. Kim, K.Itoh, M. Murabayashi, *Chemosphere*, **36** (1998) 483.

[87] C.G. Hatchard, C.A. Parker, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A235** (1956) 518.

[88] A. Dombi, Z.A. Fekete, I. Kiricsi, *Appl Catal.A.General*, **193** (2000) L5.

[89] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1938) 309.

[90] K. Demeestere, J. Dewulf, H. Van Langenhove, B. Secru, *Chem. Eng. Sci*. **58** (2003) 2255.

[91] J. H. Perry, *Vegyészmérnökök kézikönyve, Műszaki Könyvkiadó, Budapest* (1968)

[92] N. Fukami, M. Yosida, B.D Lee, K. Taku, M. Hosomi, *Chemosphere*, **42** (2001) 345.

[93] C. P. Zanini, G.A. Argüello, *J.Mol.Catal.A.*, **159** (2000) 347.

[94] A. J. Maira, K. L. Yeung, C.Y. Lee, D.L. Yue, C.K. Chan, *J. Catal.* **192** (2000) 185.

[95] J. Fan, J. T. Yates, *J. Phys.Chem.*,**98** (1994) 10621.

[96] C. Ooka, H. Yoshida, K. Suzuki, T. Hattori, *Appl. Catal.A.*, 260 (2004) 47

[97] J.S. Kim, K. Itoh, M. Murabayashi, *Chemosphere*, **36** (1998) 483.

[98] C. Von Sonntag, H.P. Schuchmann: *Angev Chem. Int. Ed. Engl*. **30** (1991) 1229.

[99] X. Fang, X. Pan, A. Rahmann, H.P. Schuchmann, C. Von Sonntag, *Chem. Eur. J.* **1** (1995) 423.

# Köszönetnyilvánítás

Megköszönöm Dr. Kiss Tamás professzor úrnak, hogy a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken lehetővé tette disszertációm elkészítését.

Köszönetet mondok Dr. Dombi András docensnek, hogy témavezetőként koordinálta és segítette a munkámat.

Köszönöm Dr. Fekete Zoltánnak az IR-mérési technika elsajátításában nyújtott nagy segítségét, és Dr. Berkesi Ottónak a felmerülő technikai problémák megoldásában nyújtott közreműködését.

Köszönet illeti az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék munkatársait, hogy lehetővé tették a munkám során használt katalizátor jellemzőinek meghatározását, és méréseim során értékes tanácsokkal láttak el.

Külön köszönet illeti Dr. Ilisz Istvánt, aki mind elméleti, mind gyakorlati tanácsaival nagyban előremozdította munkámat.

Köszönöm Dr. László Zsuzsannának, Dr. Wittmann Gyulának, Alapi Tündének és Kacsala Katalinnak, hogy segítették a munkámat.

Köszönetet mondok a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék minden dolgozójának.

Végül köszönöm barátaimnak és családomnak, hogy kitartásukkal és szeretetükkel mindvégig mellettem álltak és támogattak.

# 8. Summary

The heterogeneous photocatalytic degradation of chlorinated organic compounds on $TiO_2$ catalyst is the study of many research groups. In spite of very intensive research and publication activity, full details of the chemical mechanism and reaction kinetic behavior involved in these heterogeneous photocatalytic processes not available either in the gas phase or in the liquid phase. Most research has the aim of finding the optimal reaction conditions; the total decomposition of chlorinated ethenes can be attained, but the reaction mechanism remains unclear.

We have studied the effects of the concentrations of oxygen, water and substrates on the photocatalytic decompositions of perchloroethene (PCE) and trichloroethene (TCE). Consideration of the distributions of intermediates and products, the kinetic characteristics of the decomposition and the previous results allowed us to propose detailed chemical mechanisms for the catalytic transformations of TCE and PCE.

The reactions were carried out in an *in situ* photocatalytic reactor, at atmospheric pressure and room temperature, with $1 \cdot 10^{-4}$- $1 \cdot 10^{-3}$ M PCE or TCE in oxygen gas. In the investigation of the effect of the oxygen concentration, nitrogen was applied as diluting gas. Irradiation of the gas mixtures began 1 h after they had been transferred to the reactor. A mercury vapor lamp (Philips, 4W, type F4 T5/BLB) with maximum emission at 365 nm measured in chemical actinometry method was used. The radiation intensity was about $7.2 \cdot 10^{-9}$ molphotons/cm$^2$/s.

Analysis of the gas phase was performed by taking gas-phase IR spectra with a BioRad FTS60A IR spectrometer and a DTGS detector with 2 cm$^{-1}$ resolution; data collected over the range 400-4000 cm$^{-1}$ at a rate of 5 kHz. Each spectrum was recorded by averaging 64 scans. Qualitative and quantitative analyses were carried out by the measurement of absorbances and integration of the areas of peaks (calibration curves).

## Adsorption

It is generally accepted that gas-phase heterogeneous photocatalytic degradation processes take place essentially on the surface of the catalyst, and the extents of adsorption of all components can therefore play an important role in the photodegradation process. Adsorption measurements were carried out in a reactor containing the pretreated (200 °C, 1.5 h, vacuum)

catalyst without illumination. After vaporization of the desired amount of substrate in the reactor, oxygen was added to reach atmospheric pressure.

For a description of the adsorption characteristics of the organic compounds, the most commonly applied Langmuir model was used. The process of adsorption of PCE under dry conditions can be characterized with this model. Water vapor addition ($c_{water}$=3.5*$10^{-4}$ mol/$dm^3$) strongly influences the adsorption of PCE at lower PCE concentration (c<3*$10^{-4}$ mol/$dm^3$); its adsorption is probably obstructed by water, i.e. competitive adsorption between $H_2O$ and PCE molecules takes place on the catalyst surface. On increase of the PCE concentration in the gas phase, the amount of PCE adsorbed on the surface is higher, suggesting the formation of a multilayer (BET adsorption).

The adsorption of TCE under dry conditions can also be characterized by the Langmuir model. The threshold amount of TCE is about 2 times higher than in the case of PCE. At lower TCE concentrations ($c_g$<9*$10^{-4}$ mol/$dm^3$), water vapor ($c_{water}$=3.5*$10^{-4}$ mol/$dm^3$) does not have a significant effect on the amount of TCE adsorbed. At higher TCE concentrations, the amount adsorbed is much higher in the presence of water vapor than under dry conditions (BET adsorption isotherm).

The adsorption of trichloroacetyl chloride (TCAC) and dichloroacetyl chloride (DCAC) formed during the photocatalytic degradation of PCE and TCE is important. About 75% of the TCAC or DCAC is adsorbed on the catalyst surface at an initial concentration of 1.1 *$10^{-4}$ mol/$dm^3$.

Amount of $CO_2$ and $COCl_2$ adsorbed are less than those of chlorinated ethenes and acetyl chlorides. About 1-5% of these materials is adsorbed on the surface at an initial concentration of 2-3*$10^{-4}$ mol/$dm^3$.

## Heterogeneous photocatalytic degradation of model compounds

No transformation was measured in the absence of irradiated semiconductor and oxygen. The reproducibility measurement justified that the activity of the photocatalyst persist after more than 10 measurements.

TCAC was produced as intermediate, and $COCl_2$ and $CO_2$ as final products during the photocatalytic degradation of PCE. The further degradation of TCAC produced $COCl_2$ and $CO_2$. $COCl_2$ is formed mostly in the first stage of PCE degradation (when PCE is present in the gas phase); on further irradiation (when the degradation of TCAC is significant), its production rate is lower. The rate of production of $CO_2$ is monotonous. The degradation of

PCE begins with an induction period. The adsorption processes do not have a significant influence on the induction period.

The degradation curves of TCE also indicate an induction period. The products of degradation of TCE are DCAC, $COCl_2$, $CO_2$ and CO. DCAC is an intermediate of the photocatalytic degradation of TCE; during its degradation a small amount of $COCl_2$ and mostly $CO_2$ and CO are formed.

The rate of degradation of PCE and the rate of accumulation of products were practically independent of the initial concentration of PCE after the induction period. The concentrations of TCAC and $COCl_2$ formed increased on increase of the initial concentration of PCE; the amount of $CO_2$ was enhanced only slightly in this stage of PCE decomposition.

The rates of degradation of PCE and TCE increased with increasing initial oxygen concentration up to a certain level (up to the oxygen concentration in air). The decomposition rates of the investigated substrates were practically the same in pure oxygen and in air. This finding is of importance in environmental applications.

The addition of water vapor to the initial gas mixture decreased the rate of degradation of PCE. There was a good correlation between the amount of PCE adsorbed and the rate of degradation of PCE in the presence of water vapor. On increase of the concentration of water in the gas phase, the measured amounts of TCAC and $COCl_2$ in the gas phase decreased, because of their hydrolysis. In the presence of a very high concentration of water ($7.1*10^{-4}$ $mol/dm^3$) trichloroacetic acid (TCAA) was formed, in the same concentration as the TCAC formed in the gas mixtures under dry conditions.

The addition of water vapor had no significant effect on the rate of degradation of TCE. In gas mixtures containing water vapor, the amounts of DCAC and $COCl_2$ formed were lower, because of their hydrolysis.

## Proposed reaction mechanism

It was established that the intermediates TCAC and DCAC initiate the degradation of PCE or TCE. Based on the results mentioned above, previous results and chemical evidence, reaction mechanisms are proposed for the decompositions of PCE (Fig. 1) and TCE (Fig. 2), as there are given schematically on pages 59 and 60.

The main features of the proposed reaction mechanisms are as follows:

Direct charge transfer occurs on the surface of the semiconductor from the photogenerated electrons and holes to the adsorbed molecules (PCE/TCE and oxygen). The radical-ions

formed in these charge-transfer steps react with each other, followed by rearrangement of the molecules, on addition of the oxygen molecule, and intermediates and products are formed by

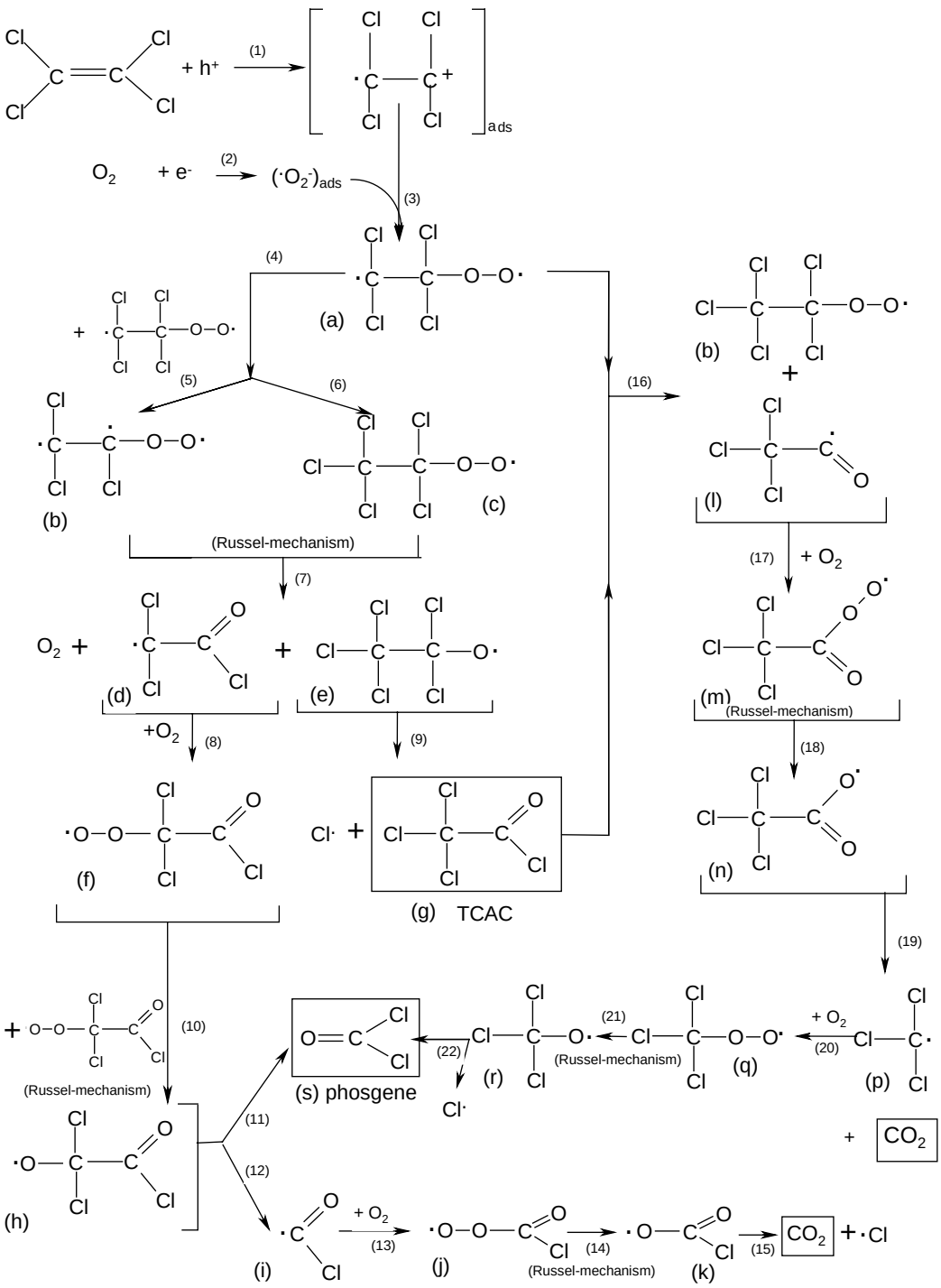



Fig. 1. Proposed reaction mechanism for degradation of PCE

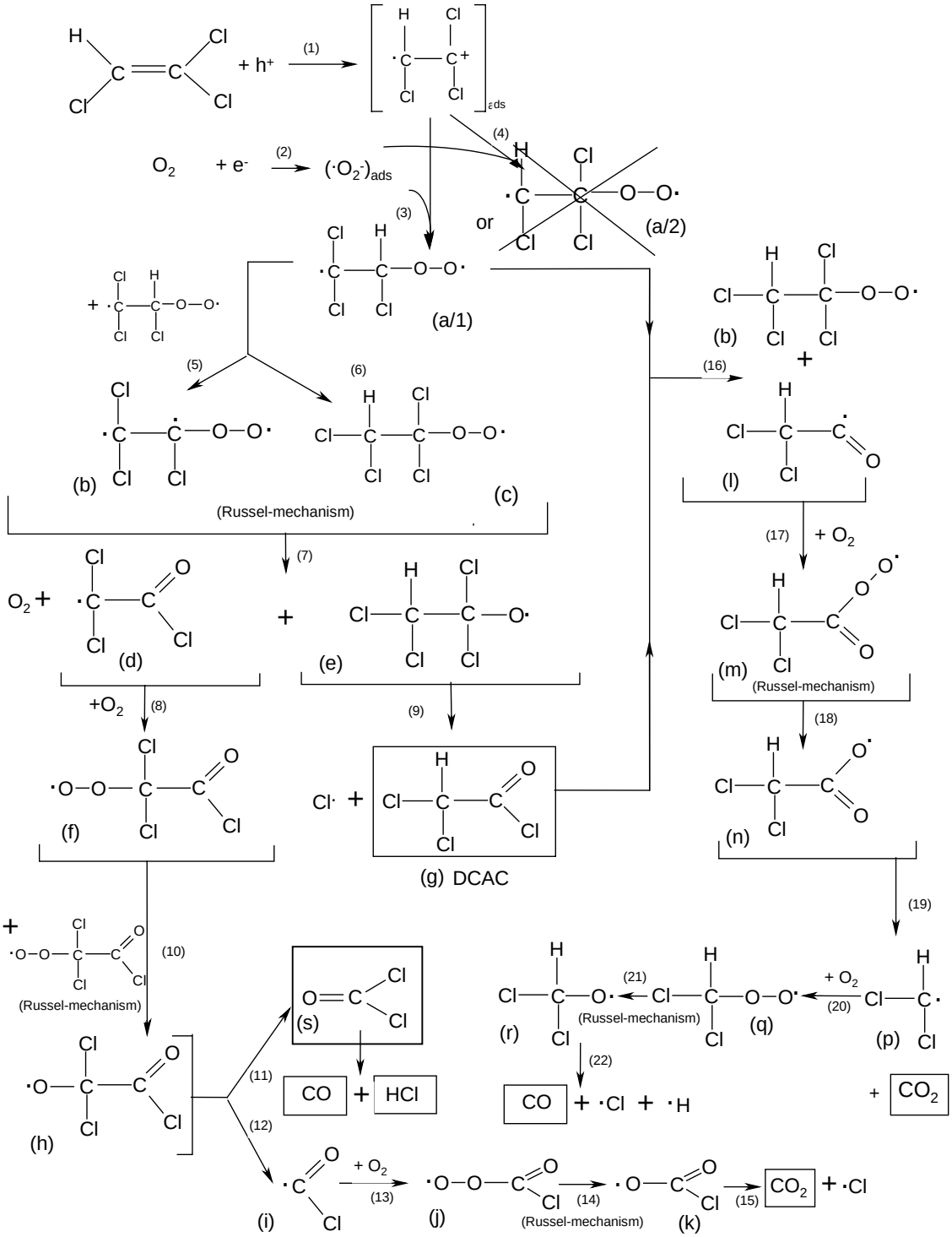



Fig. 2. Proposed reaction mechanism for degradation of TCE

decomposition of the oxygen-containing radicals. The intermediates TCAC or DCAC produced participate in the degradation chain, and accelerate the decomposition of PCE or TCE.

**Doktori (Ph. D.) értekezés**

# Klórozott etilének heterogén fotokatalitikus lebontása

**Hegedűs Márta**

Témavezető: Dr. Dombi András

Környezettudományi Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem

Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Szeged

2004