

Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka

KUI – 16/2011
Prispjelo 15. listopada 2010.
Prihvaćeno 8. ožujka 2011.

F. Jović i V. Tomašić*

Zavod za reakcijsko inženjerstvo i katalizu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

Primjena fotokatalitičkih procesa u zaštiti okoliša novijeg je datuma i još uvijek je u začecima. Međutim ova problematika pobuđuje stalan interes znanstvene i stručne javnosti i može se očekivati da će u skoroj budućnosti fotokatalitički procesi, koji se smatraju naprednim oksidacijskim procesima, imati sve važniju ulogu u ukupnoj strategiji zaštite okoliša. U ovom radu dan je prikaz znanstvene i stručne literature vezane uz primjenu heterogene fotokatalize pri rješavanju problema u zaštiti zraka. Naglasak je dan na obradu onečišćenog zraka u zatvorenim prostorima, što se uglavnom svodi na smanjenje koncentracije različitih vrsta hlapljivih organskih spojeva u atmosferi koja nas svakodnevno okružuje, kao npr. u domaćinstvima, na radnim mjestima odnosno u postrojenjima kemijske industrije. Opisane su osnovne zakonitosti heterogene fotokatalize, uglavnom na fotokatalizatoru TiO_2 , i dane su definicije temeljnih pojmova. Detaljno je razmatran utjecaj različitih procesnih varijabli i parametara na ukupnu brzinu fotokatalitičkog procesa. Istaknut je problem deaktivacije najčešće proučavanog fotokatalizatora, TiO_2 , te su opisani uzroci i mehanizmi deaktivacije na odabranim primjerima. Cilj rada bio je pregled tehničkih aspekata vezanih uz primjenu heterogene katalize u zaštiti zraka, a pritom je velika pozornost posvećena različitim izvedbama fotoreaktora.

Ključne riječi: *Heterogena fotokataliza, hlapljivi organski spojevi, fotoreaktor, deaktivacija fotokatalizatora*

Uvod

U posljednjem se desetljeću heterogena fotokataliza intenzivno proučava, uglavnom u vezi s obradom otpadnih voda i onečišćenog zraka, kao metoda tzv. samočišćenja površina (engl. *self-cleaning of surfaces*), kao i s obzirom na potencijalnu primjenu u medicini te u pretvorbi energije.^{1–7} Prvi fotokatalitički proces opisali su *Fujishima i Honda*,⁸ a odnosio se na elektrolizu vode u fotoelektrokemijskom članku uz uporabu TiO_2 kao fotokatalizatora. Međutim primjeri komercijalne primjene i primjene fotokatalize u realnim sustavima još su uvijek zanemarivi u odnosu na znanstveni interes koji pobuđuje ova problematika. U dosadašnjim je istraživanjima pozornost istraživača uglavnom bila usmjerena na primjenu fotokatalize na vodene medije, a znatno manje na plinovitu fazu i zaštitu zraka.⁸ Posljednjih se godina interes istraživača naglo mijenja, što najbolje potvrđuje podatak da se trenutačno u literaturi može pronaći više od 120 patenata s tematikom koja se zasniva na fotokatalitičkoj obradi zraka.⁴

Uklanjanje onečišćujućih tvari iz zraka iznimno je važno područje primjene fotokatalize. To se odnosi na postupke obrade onečišćenog zraka u zatvorenim (engl. *indoor air*) i otvorenim prostorima (engl. *outdoor air*), obradu procesnih plinova te postupke obrade koji se zasnivaju na prolasku plina nosioca (najčešće zrak), koji sadrži neželjene spojeve, kroz spremnik kapljevine (najčešće voda).⁹ Prema dosa-

dašnjim saznanjima postoje velike mogućnosti poboljšanja svojstava postojećih fotokatalizatora, što je moguće postići na različite načine: primjenom različitih metoda pripreme (npr. solvotermička, sol-gel i mikroemulzijska metoda, elektrokemijska sinteza i dr. metode), optimiranjem parametara pripreme, modificiranjem sastava i površine fotokatalizatora dodatnim postupcima (npr. dopiranjem poluvodičkih materijala ionima različitih prijelaznih metala), predobradom fotokatalizatora (npr. postupcima sulfatiranja, redukcije vodikom te halogeniranjem), aktivacijom površine fotokatalizatora kemisorpcijom ili fizisorpcijom boja i metalnih kompleksa i sl.^{9–11}

Istraživanja vezana uz smanjenje onečišćenja zraka u zatvorenim prostorima uglavnom se odnose na fotokatalitičku razgradnju hlapljivih organskih spojeva.¹² Najvažniji predstavnici tih spojeva su različiti aromatski organski spojevi, alifatski ugljikovodici, uključujući parafine, olefine i klorirane olefine te spojevi koji sadrže kisikove atome, kao što su aldehidi, eteri, alkoholi i dr.³ Općenito emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu predstavlja najrašireniju i najraznovrsniju vrstu emisija u atmosferu nakon emisija suspendiranih čestica, a njihova emisija je najvećim dijelom rezultat proizvodnje i uporabe organskih kemikalija, uporabe otapala, boja i sličnih proizvoda. Emisija hlapljivih organskih spojeva rezultat je svakodnevnih aktivnosti u kućanstvima, može nastati kao rezultat crpenja i distribucije fosilnih goriva, cestovnog prometa, a može potjecati i iz različitih industrijskih postrojenja. Prema novijim istraživanjima daleko veći udjel smrtnosti, osobito u nerazvijenim zemljama odnosi se na onečišćenje zraka u zatvorenim pro-

* Autor za dopisivanje: prof. dr. sc. Vesna Tomašić, e-pošta: vtomas@fkit.hr

storima. U tom kontekstu često se govori o tzv. sindromu bolesti zgrada (engl. *sick building syndrome*, SBS). Obrada zraka u zatvorenim prostorima obično se provodi u uređajima kroz koje cirkulira zrak. Takvi uređaji obično sadrže ventilator ili zračnu pumpu, filter za uklanjanje čestica ili elektrostatski precipitator, izvor svjetla i fotokatalizator. U takvim se sustavima fotokatalizator nanosi na supstrat koji ima ili monolitnu izvedbu (da se smanji pad tlaka) ili tro-dimenzijisku poroznu strukturu. Primjeri fotokatalitičke obrade zraka u otvorenim prostorima uključuju nanošenje sloja fotokatalitičkog materijala na stijene, prometnice i konstruktivne elemente na građevinama. Nanošenje sloja TiO_2 na prometnice i u cementne materijale koji se upotrebljavaju pri gradnji građevina može znatno poboljšati kvalitetu zraka u okolišu, npr. uklanjanjem aromatskih spojeva poznatih kao BTEX (benzen, toluen, etilbenzen i ksilen)¹³ odnosno znatnim smanjenjem koncentracije NO_x (koncentracija niža 37 – 82 %). Ponekad je potrebno obraditi onečišćene plinove emitirane iz točkastih izvora na točno definiranim lokacijama. U takvim slučajevima obično je poznat spoj ili vrsta spojeva koje treba ukloniti i raspon njihovih koncentracija. U većini je slučajeva koncentracija onečišćujuće tvari emitirane iz industrijskih točkastih izvora znatno veća nego u ranije spomenutim područjima primjene. Primjeri obrade procesnih plinova uključuju obradu otpadnih plinova iz industrije celuloze i papira (koji sadrže niske koncentracije metanola) primjenom anularnog reaktora s nepokretnim slojem i fotokatalitičku razgradnju piridina (koji se često upotrebljava pri sintezi vitamina, lijekova i ostalih kemikalija) u fotokatalitičkom reaktoru uz TiO_2 na zeolitnom nosaču.¹⁴

U ovom radu dan je pregled znanstvene i stručne literature koja se odnosi na primjenu heterogene katalize pri rješavanju problema u zaštiti zraka. Zbog opsežnosti problematike i nemogućnosti da se spomenuta problematika u potpunosti obuhvati u jednom radu, u tekstu je dan naglasak na osnove heterogene fotokatalize i ključne kemijsko-inženjerske aspekte čije je razumijevanje nužno za daljnji razvoj fotokatalitičkih procesa. Da bi se u skladu s nastojanjima omogućila daljnja komercijalizacija tih procesa, potrebno je poznavanje izvedbe fotoreaktora. U radu su detaljno opisane različite izvedbe fotokatalitičkih reaktora ovisno o području njihove namjene. Cilj rada je prikazati trenutačna saznanja i najvažnija dostignuća te istaknuti prioritete budućih istraživanja s namjerom da se ostvare uvjeti za veću komercijalizaciju heterogeno kataliziranih procesa u području zaštite zraka.

Definiranje temeljnih pojmova

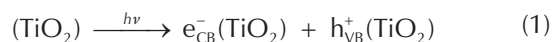
Pojam *fotokataliza* poznat je već dugi niz godina, ali je još uvijek tema rasprava. Biogeni fotokatalitički procesi, kao što su procesi do kojih dolazi tijekom prirodne fotosinteze, poznati su još od pretpovijesti, iako bez stvarnog poznavanja i razumijevanja kemijskih mehanizama rasta biljaka.¹⁵ Sam pojam "fotokataliza" uveden je oko 1930. godine.^{16,17} U početku je ovaj pojam podrazumijevao ukupnost pojava vezanih uz fotokemiju i katalizu, a privlačio je pažnju samo usko specijaliziranih znanstvenika. Međutim, s vremenom je interes za prirodnu fotosintezu i kemijske metode pretvorbe sunčeve energije postajao sve veći, što je olakšalo razumijevanje i razlikovanje pojmova fotokemije i katalize te

konačno dovelo do njihova proučavanja u različitim područjima kemije. Danas pojam *fotokatalizator* označava tvar koja, nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti. Fotokatalizator se regenerira nakon svakog ciklusa. Prema tome, fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima nazvanim fotokatalizatori. *Katalizirana fotoliza (fotoreakcija)* ili kataliza fotokemijske reakcije označava povećanje učinkovitosti fotokemijskih reakcija zbog neposredne ekscitacije (pobude) fotokemijski aktivnih reaktanata (koji se lako adsorbiraju) reakcijom tih reaktanata s tvarima koje djeluju kao katalizatori (promotori) kemijskih pretvorbi spomenutih reaktanata. Ako se početna fotoaktivacija zbiva na katalizatoru, a zatim fotoaktivirani katalizator reagira s adsorbiranom molekulom, tada govorimo o *aktiviranoj fotoreakciji*. U tom slučaju, heterogena fotokataliza izravno upućuje na poluvodičke fotokatalizatore ili na poluvodičke "fotoaktivatore". Fotoelektrokemijske pretvorbe zasnivaju se na istom fizičko-kemijskom djelovanju kao i u slučaju fotokatalize, samo što ulogu fotokatalizatora u fotoelektrokemijskim pretvorbama ima fotoelektroda, koja je poluvodič.

Fotoinducirani procesi intenzivno su proučavani s obzirom na velike mogućnost njihove praktične primjene. Unatoč razlikama u njihovim temeljnim značajkama i područjima primjene imaju ista obilježja. Poluvodiči se mogu pobuditi svjetlošću energije veće od energije zabranjene vrpce, pri čemu nastaju parovi elektron-šupljina. Ta se energija upotrebljava kao električna energija (solarne ćelije), kemijska (fotokemijska kataliza) ili se njome mijenja aktivna površina samog katalizatora (superhidrofilnost).¹⁵ Usprkos mnogim pokušajima pronalazjenja "idealnog" fotokatalizatora, titanijev dioksid (TiO_2) u anataznom obliku još uvijek je visoko na listi potencijalnih katalizatora koji se danas primjenjuju u fotokatalizi.

Teorijske osnove fotokatalize

Elektronsku strukturu poluvodiča čine popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). Te su dvije vrpce odijeljene energijskim područjem koje ne sadrži za elektrone dopuštene energijske nivoe, a naziva se zabranjena zona, E_g . Pri sobnoj je temperaturi malo elektrona termički pobuđeno iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu. Energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone. Određeni poluvodički materijali, npr. poluvodički oksidi i sulfidi prijelaznih metala, imaju sposobnost apsorpcije svjetlosti niže energije, a pripadni je E_g pri sobnoj temperaturi manji od 4 eV. Kada se poluvodički materijal, npr. TiO_2 , izloži djelovanju fotona energije $h\nu$, koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča (npr. cca 3,2 eV za anatazni oblik TiO_2), elektron e_{CB}^- se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaje šupljina, h_{VB}^+ :



Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpici i zaostale šupljine u valentnoj vrpici mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica ili može

nastupiti rekombinacija i oslobađanje energije. Na slici 1 dan je shematski prikaz fotokatalitičkog procesa na TiO_2 -katalizatoru.

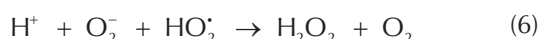
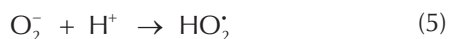
Kada dođe do fotoekscitacije elektrona (slika 1a), nastali par $e_{\text{CB}}^- - h_{\text{VB}}^+$ može reagirati na različite načine. Može sudjelovati u prijenosu naboja na specije adsorbirane na međupovršini poluvodiča i otopine ili plinovite faze. Ako je poluvodič inertan, tj. kemijski neaktivan, a stalan je prijenos naboja na adsorbirane molekule, dolazi do egzotermnog procesa koji nazivamo heterogenim fotokatalitičkim procesom. Prvi korak u heterogenoj fotokatalizi na poluvodičima je nastajanje parova elektron–šupljina unutar poluvodiča. Elektron i šupljina mogu nakon ekscitacije reagirati na nekoliko načina. Rekombinacija se može dogoditi na površini poluvodiča (slika 1d), unutar poluvodiča (slika 1e) ili do nje pak može doći oslobađanjem topline. Fotoinducirani elektron ili šupljina mogu migrirati na površinu poluvodiča. Na površini elektron može reducirati elektron-akceptore (kisik ili voda) (slika 1c), a šupljina može primiti elektron od molekule donora koja se oksidira (voda) (slika 1b). Proces prijenosa elektrona je učinkovitiji ako su molekule adsorbirane na površinu poluvodiča. Vjerojatnost i brzina prijenosa naboja za elektrone i šupljine ovisi o energijskim granicama valentne i vodljive vrpce te o redoks-potencijalu adsorbirane molekule.¹⁸ Dva su osnovna načina na koja mogu nastati hidroksilni radikali: reakcijom šupljine s adsorbiranom molekulom vode ili s hidroksilnim ionom na površini TiO_2 :



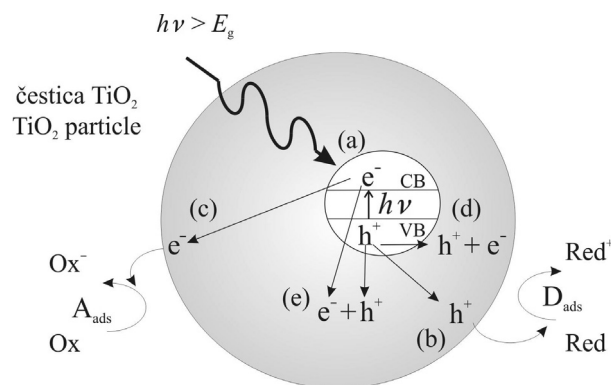
Molekularni kisik također može djelovati kao elektron-akceptor prilikom prijenosa elektrona:



Nastali superoksidi mogu biti uključeni u sljedeće reakcije:



Fotolizom vodikova peroksida mogu nastati dodatni hidroksilni radikali. U razgradnji organskih spojeva hidroksilni je radikal primarni oksidans, a kisik u velikoj koncentraciji može spriječiti rekombinaciju parova elektron–šupljina. U slučaju potpune fotokatalitičke oksidacije konačni produkti su CO_2 i H_2O . Heterogena poluvodička kataliza uglavnom se zasniva na TiO_2 , ali postoje i drugi poluvodički materijali koji se proučavaju kao potencijalni fotokatalizatori.^{1,2,7,18} U literaturi se navode dva osnovna mehanizma fotokatalitičkih reakcija. Prema jednom od pretpostavljenih mehanizama, šupljine valentne vrpce poluvodičkog katalizatora izravno reagiraju s organskim spojevima, a prema drugom mehanizmu hlapljive organske spojeve oksidiraju hidroksilni radikali vezani na površini.⁷ Prema mišljenju većine istraživača do fotokatalitičke oksidacije dolazi na površini poluvodiča (Langmuir-Hinshelwoodovi mehanistički modeli), a prema drugim tumačenjima pretpostavlja se da hidroksilni radikali difundiraju u masu fluida, gdje reagiraju sa spojevima koji se razgrađuju (Eley-Ridealovovi mehanistički modeli).⁹



Slika 1 – Glavni procesi u čestici poluvodiča TiO_2 : (a) nastajanje para elektron–šupljina, (b) oksidacija adsorbirane molekule D , (c) redukcija adsorbirane molekule A , (d) rekombinacija na površini čestice, i (e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice

Fig. 1 – Main processes occurring on a semiconductor particle: (a) electron–hole generation; (b) oxidation of adsorbed molecule D ; (c) reduction of adsorbed molecule A ; (d) electron–hole recombination at particle surface and (e) in bulk, respectively

Kinetika heterogene fotokatalitičke reakcije

Pri proučavanju kinetike u heterogenim fotokatalitičkim sustavima primjenjuju se osnovna razmatranja koja vrijede i za uobičajene reakcijske sustave s čvrstim katalizatorima uz uvažavanje određenih specifičnosti fotokatalitičkih sustava. Prema tome, polazi se od činjenice da se čvrsti katalizator (tj. fotokatalizator) praktički ne mijenja tijekom reakcije, a pojava adsorpcije odnosno kemisorpcije je nužan proces na reakcijskom putu fotokatalitičke reakcije. Iz toga slijedi da eksperimentalno istraživanje kinetike takvih reakcija uključuje određivanje reakcijskog područja, brzine reakcije na površini fotokatalizatora te ukupne brzine kao rezultante svih sudjelujućih procesa, što podrazumijeva reakciju na površini fotokatalizatora i odgovarajuće fizičke procese prijenosa. Prijenos tvari, bez obzira radi li se o međufaznom (prijenos iz mase fluida do površine fotokatalizatora) ili unutarfaznom prijenosu tvari (prijenos kroz pore fotokatalizatora), može u osnovi određivati ukupnu brzinu razgradnje onečišćivala. Međutim u većini eksperimenata u kojima se primjenjivala fotokataliza za pročišćavanje zraka nađeno je da procesi unutarfaznog prijenosa ne ograničavaju ukupnu brzinu kao najsporiji stupanj (*rate-determining step*, RDS), izuzetak su fotoreaktori koji sadrže nepokretan sloj fotokatalizatora koji dolazi u obliku agregata ili zrna većih dimenzija. Kako se fotoreakcija ne zbiva u masi fluida nego na granici faza plin/krutina, prijenos tvari međufaznom difuzijom (koji uvijek prethodi kemijskoj reakciji) može utjecati na adsorpciju molekula na površini katalizatora, a samim time i određivati ukupnu brzinu reakcije. Prema tome, važno je poznavati čimbenike koji mogu utjecati na kinetiku prijenosa. To mogu biti sljedeći čimbenici: priroda reaktanta i medija (fluida) kroz koji se reaktant prenosi (najčešće zrak), temperatura i hidrodinamika (odnosno debljina graničnog sloja i način prijenosa kroz taj sloj). Utjecaj prirode reaktanta i fluida kroz koji se reaktant prenosi uglavnom je sadržan u koeficijentu molekulske difuzije. Činjenica da je koeficijent molekulske difuzije za plin znatno veći (red veličine 10^{-5}) od odgovarajućeg koeficijenta molekulske difuzije za kapljevину (red veličine 10^{-9}) ukazuje da međufazni proces

nije ograničavajući stupanj pri fotokatalitičkoj obradi zraka. Temperatura nema značajan utjecaj na brzinu međufazne difuzije jer se fotokatalitičke reakcije uglavnom provode na sobnoj temperaturi. Smanjenje debljine graničnog sloja postiže se odgovarajućim izvedbama fotoreaktora kojima se intenzivira miješanje faza te radom pri većim brzinama strujanja fluida.

Specifičnost heterogenog fotokatalitičkog sustava proizlazi iz same izvedbe fotoreaktora koja uključuje prisutnost izvora svjetlosti, različitih vrsta plinovitih reaktanata (plinovite onečišćujuće tvari, vodena para, kisik) i poluvodičkog fotokatalizatora. Da bi se osigurala zadovoljavajuća učinkovitost takvog sustava i željeni stupanj razgradnje onečišćivala, vrlo je važno osigurati dobar kontakt između različitih sudionika u sustavu. Heterogena fotokataliza uključuje fotoaktivaciju poluvodičkog katalizatora, a primjena odgovarajućeg izvora svjetlosti omogućava nastajanje parova elektron–šupljina, koji imaju ključnu ulogu u mehanizmu fotokatalitičke reakcije. Postoji izravna korelacija između vrste spoja koji se razgrađuje, relativne vlažnosti i stupnja pokrivenosti površine fotokatalizatora molekulama reaktanata.^{15,19,20}

Općenito, heterogeni fotokatalitički sustav uključuje sljedeće stupnjeve:

- Prijenos reaktanata iz mase fluida međufaznom difuzijom do površine katalizatora: između mase fluida i međufazne površine javlja se gradijent koncentracije zbog trošenja reaktanata i nastajanja produkata na površini katalizatora. Prijenos tvari, ukoliko se zanemari konvekcijski prijenos, opisuje se međufaznom difuzijom.
- Adsorpcija UV-zračenja na površini fotokatalizatora i nastajanje parova elektron–šupljina.
- Fizička adsorpcija ili kemisorpcija barem jednog reaktanta na aktivnom centru. Pritom se kidaju međumolekulske veze i stvaraju veze s aktivnim centrom na površini katalizatora.
- Reakcija na površini fotokatalizatora: ovaj stupanj uključuje složeni mehanizam reakcije, nastajanje prijelaznih (aktiviranih) kompleksa kao i konačnih produkata.
- Desorpcija produkata s površine katalizatora: da bi se mogao obnoviti ciklus djelovanja katalizatora, nužno je da se nastali produkti desorbiraju s površine i na taj način aktivne centre na površini učine dostupnima za adsorpciju molekula reaktanata.
- Prijenos produkata s površine katalizatora u masu fluida međufaznom difuzijom.

Pod pojmom kinetički model obično se podrazumijeva matematička funkcija koja opisuje ovisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja i parametrima.²¹ Pritom treba razlikovati modele ukupne brzine (makrokinetičke modele) koji su izvedeni uz pretpostavku da na reakcijskom putu postoje utjecaji fizičkih procesa prijenosa tvari (i topline), odnosno među- i unutarfazna difuzija. Za slučaj da je reakcija na površini katalizatora najsporiji stupanj, izvedeni kinetički model bit će odraz prave kinetike katalitičke reakcije. U tom slučaju brzina reakcije ovisi o brzini adsorpcije tvari na površini te o brzini reakcije između adsorbiranih molekula reaktanata. Obično je brzina adsorpcije mnogo veća od brzine reakcije na površini, što znači da se postiže adsorpcijska ravnoteža. *Hougen* i *Watson* su na osnovi te

predodžbe predložili kinetičke modele uz sljedeće osnovne pretpostavke: (a) brzina površinske reakcije proporcionalna je količini adsorbiranih reaktanata, kao što je u homogenim sustavima brzina proporcionalna koncentracijama i (b) površinske koncentracije mogu se izraziti parcijalnim tlakovima u fluidu poznavajući model adsorpcije. Kako je u suštini za katalitičko djelovanje bitan samo monosloj adsorbiranih reaktanata, to se uobičajeno pretpostavlja Langmuirov model. U slučaju da se postiže adsorpcijska ravnoteža, veza između količine adsorbirane tvari na površini katalizatora i parcijalnog tlaka te tvari u fluidu dana je sljedećim izrazom:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} \quad (7)$$

Reakcija fotokatalitičke oksidacije može se u najjednostavnijem slučaju prikazati kao nastajanje produkta P iz reaktanta A:



Uz pretpostavku adsorpcije navedenih molekula, brzina kemijske reakcije proporcionalna je pokrivenosti površine katalizatora molekulama reaktanta i jednaka je:

$$r_A = k_A' \theta_A \quad (9)$$

Ukoliko se udjeli adsorbiranih tvari, reaktanta A i produkta P izraze parcijalnim tlakovima u fluidu primjenjujući pritom Langmuirov model adsorpcije, dobiva se odgovarajući *Hougen-Watsonov* model:

$$r_A = \frac{k_A' K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_P p_P} \quad (10)$$

Veličine K_A , K_P , u jed. (10) ovisne su o temperaturi, a njihova temperaturna ovisnost može biti vrlo složena. Uobičajeno se primjenjuje sljedeći izraz koji opisuje ovisnost ravnotežne konstante adsorpcije o temperaturi:

$$K_A = A e^{-\Delta H/RT} \quad (11)$$

Polazeći od pretpostavke o mogućim različitim iznosima ravnotežne konstante adsorpcije za reaktant odnosno produkt, jed. (10) može imati različite funkcijske oblike koji su navedeni u tablici 1.

U slučaju da je adsorpcija određene molekule zanemariva, taj se član neće pojaviti u nazivniku u izrazu za brzinu reakcije. Tako u slučaju jake adsorpcije produkta P dolazi do znatnog usporenja reakcije produktom (tj. do inhibicije reakcije), pa se u tom slučaju kinetički model može prikazati jed. (12):

$$r_A = \frac{k_A' K_A p_A}{K_P p_P} \quad (12)$$

S druge strane, uz pretpostavku da je adsorpcija produkta P neznatna u usporedbi s adsorpcijom reaktanta A, jedn. (10) poprima sljedeći oblik:

$$r_A = \frac{k_A' K_A p_A}{1 + K_A p_A} \quad (13)$$

Kako se parcijalni tlak komponenti može izraziti njihovim koncentracijama primjenjujući pritom jednadžbu stanja

T a b l i c a 1 – Brzine reakcije s obzirom na stupanj koji određuje ukupnu brzinu (RDS)

T a b l e 1 – Reaction rates according to rate determining step (RDS)

Dominantan član u nazivniku (jed. 10)	Izraz za brzinu kemijske reakcije	Ukupna konstanta brzine	Ukupna energija aktivacije
Dominating term in denominator (eq. 10)	Expression for chemical reaction rate	Overall rate constant	Overall activation energy
1	$r_A = k'_A K_A p_A$	$k'_A K_A$	$E + \Delta H_A$
$K_A p_A \gg K_P p_P$	$r_A = k'_A$	k'_A	E
$K_A p_A < K_P p_P$	$r_A = \frac{k'_A K_A p_A}{K_P p_P}$	$\frac{k'_A K_A}{K_P}$	$E + \Delta H_A - \Delta H_P$

plina, to se u Hougen-Watsonovim modelima, umjesto parcijalnih tlakova, mogu upotrebljavati odgovarajuće koncentracije tvari u plinskoj fazi. U graničnom slučaju kad je konstanta adsorpcije reaktanta vrlo mala, odnosno kad je $K_A p_A \ll 1$, Hougen-Watsonov model, jed. 13, poprima jednostavniji oblik modela za reakciju prvog reda, jed. (14),

$$r_A = k_A p_A = k_A c_A RT \quad (14)$$

gdje je $k_A = k'_A K_A$. S obzirom da opažena konstanta brzine reakcije k_A ovisi o k'_A te o K_A , manja ravnotežna konstanta adsorpcije odgovarajućeg onečišćivača ne dovodi uvijek i do sporije razgradnje tog onečišćivača.²² Uz male koncentracije reaktanta (tj. kad je $K_A p_A \ll 1 + K_P p_P$) brzina reakcije postaje prvog reda s obzirom na reaktant, a pri povišenim koncentracijama reaktanta (kad je $K_A p_A \gg 1 + K_P p_P$) postaje nultog reda. Pri vrlo visokim koncentracijama sva su katalitička aktivna mjesta zasićena reaktantom ($\theta_A = 1$), pa je brzina reakcije jednaka umnošku broja katalitičkih mjesta i konstante brzine reakcije, k'_A . Osim najjednostavnijeg modela površinske reakcije, jed. (13), mogući su drugi složeniji oblici, što ovisi o pretpostavljenom mehanizmu, odnosno o predodžbi reakcijskog puta kojim reaktanti prelaze u produkte. U otpadnim plinovima često se nalazi više različitih spojeva koje je potrebno ukloniti fotokatalitičkom razgradnjom, a isto tako tijekom obrade takvih smjesa mogu nastati različiti međuprodukti. U najjednostavnijem slučaju to se može opisati kompetitivnom adsorpcijom dviju ili više komponenata na jednom aktivnom centru na površini katalizatora:

$$r_A = \frac{k'_A K_A p_A}{(1 + K_A p_A + \sum_i K_i p_i)} \quad (15)$$

Ovisnost fotokatalitičke reakcije o procesnim varijablama

Brzina fotokatalitičke kemijske reakcije ovisi o brojnim čimbenicima od kojih su najvažniji sljedeći: značajke reaktanta i njihova početna koncentracija, relativna vlažnost, koncentracija kisika, katalizator i način njegove izvedbe,

temperatura te intenzitet i vrsta zračenja. Presudan utjecaj na brzinu i ukupnu učinkovitost fotokatalitičke oksidacije ima vrsta poluvodičkog fotokatalizatora.^{15,19,20}

Značajke reaktanata i njihova početna koncentracija

Pri razvoju odgovarajućeg fotokatalitičkog procesa za pročišćavanje otpadnih plinova potrebno je voditi računa o tome da procesni plinovi obično sadržavaju smjesu različitih spojeva.²³ Kao što je istaknuto u uvodnom dijelu, dosadnja istraživanja fotokatalitičke oksidacije organskih spojeva uglavnom su se provodila u kapljevitom, a tek u manjoj mjeri u plinovitoj fazi.²⁴ U ovom je radu posebna pozornost posvećena fotokatalitičkoj razgradnji hlapljivih organskih spojeva u plinskoj fazi kao potencijalnom procesu za pročišćavanje zraka, posebice u zatvorenim prostorima.^{2,5,6} Mnogi organski spojevi mogu se razgraditi na TiO₂-fotokatalizatoru uz sudjelovanje molekularnog kisika i/ili vode.^{23,25} U istraživanjima koja se bave ovom tematikom nalaze se različite modelne molekule kao predstavnici hlapljivih organskih spojeva, a vrlo često je modelna komponenta toluen. Razlog tome je što se toluen mnogo primjenjuje u kemijskoj i petrokemijskoj industriji, a i sastojak je benzina.²⁶ U istraživanjima koja se bave fotokatalizom u zaštiti zraka najviše interesa je posvećeno sljedećim spojevima: etilen,^{27,28} izopropanolu,²² butanu,²² heptanu,²⁹ heksanu,^{30–32} acetonu,³³ metanolu,³³ etanolu,³⁴ butan-1-olu,³⁵ benzenu,^{36–39} toluenu,^{22,29,33,36,37,40–44} acetaldehidu,⁴⁵ butil-acetatu,⁴⁶ dimetilformamidu (DMF),⁴⁷ butanaminu,³⁵ trikloroetilenu (TCE),^{22,33,37,48–50} kloroformu,³⁷ diklormetanu,³⁷ ugljikovu tetrakloridu³⁷ i dikloroctenoj kiselini.⁵¹ U literaturi se navodi da pri fotokatalitičkoj oksidaciji mogu nastati i brojni međuprodukti od kojih su neki opasniji od početnih molekula. Primjerice pri fotokatalitičkoj oksidaciji toluena mogu nastati čak 74 različita spoja.²³ Općenito vrijedi pravilo da se fotokatalitički mogu razgraditi oni organski spojevi koji se mogu odgovarajuće adsorbirati na površinu fotokatalizatora. To se odnosi na većinu organskih spojeva, što i objašnjava veliki interes za razvoj fotokatalitičkih procesa u cilju zaštite okoliša. Fotokatalitička razgradnja molekula koje sadrže aromatski prsten ovisi o supstitucijskoj skupini na aromatskom prstenu. U literaturi se navodi podatak da se nitrofenol znatno jače adsorbira na površinu fotokatalizatora od fenola, što objašnjava i njegovu bržu razgradnju.²⁰ Pri razgradnji kloriranih aromatskih spojeva monoklorirani fenol se brže razgrađuje od di- ili triklorirane molekule. Općenito, molekule koje imaju skupinu koja odvlači elektrone aromatskoj skupini, kao npr. u nitrobenzenu i benzojevoj kiselini, jače se adsorbiraju na površinu TiO₂ u odnosu na molekule koje imaju skupine koje doniraju elektrone.⁵² U literaturi se može naći podatak da se manje reaktivne molekule brže adsorbiraju, što ponekad dovodi do početne deaktivacije fotokatalizatora.³⁰ Međutim, tijekom reakcije spomenute molekule se oksidiraju i desorbiraju s površine katalizatora. Postoji i povezanost između veličine molekule i broja aktivnih centara nužnih za njihovu adsorpciju na površinu katalizatora. Primjerice adsorpcija malih organskih molekula, kao što su aceten i etilen, na rutilnom i anataznom obliku TiO₂-fotokatalizatora, događa se umetanjem tih molekula na slobodna mjesta (na kojima su bila dva atoma kisika) u obliku polariziranih kovalentnih Ti–C-veza koje čine strukturu sličnu *trans*-butadienu.⁵³ S druge strane, karboksilatni ioni se na fotokatalizator adsorbiraju vezama s kisikovim atomima na pet mjesta koordiniranih oko atoma titanija.⁵⁴

Brzina razgradnje odgovarajućeg onečišćivala obično se smanjuje povećanjem njegove ulazne koncentracije. To se može objasniti na više načina:

(a) postoji ograničen broj katalitički aktivnih mjesta na površini katalizatora; pri velikim koncentracijama polaznih reaktanata sva su slobodna mjesta na površini katalizatora popunjena i daljnje povećanje ulazne koncentracije reaktanta ne utječe na konverziju,^{11,42}

(b) postoji dinamička ravnoteža između nastajanja parova elektron–šupljina i njihove reakcije s organskom komponentom; svaki od navedenih stupnjeva može biti najsporiji, pa kao takav ograničavati ukupnu brzinu; pri malim početnim koncentracijama kemijska reakcija s organskim spojem određuje ukupnu brzinu pa zbog toga konverzija raste s porastom koncentracije; pri velikim koncentracijama procesi nastajanja i migracije parova elektron–šupljina postaju dominantni, a brzina konverzije se počinje smanjivati s porastom koncentracije ili može ostati konstantna,^{55,56}

(c) međuprodukti nastali tijekom fotokatalitičke reakcije mogu se adsorbirati na površini fotokatalizatora, i na taj način zauzeti aktivne centre prijeko potrebne za adsorpciju reaktanata.^{44,56,57}

Relativna vlažnost

Molekule vode sudjeluju u fotokatalitičkom procesu kao kompetitivni adsorbensi, izvori hidroksilnih radikala te kao produkti reakcije.⁵⁸ Stoga relativna vlažnost može osjetno utjecati na učinkovitost fotokatalitičkih procesa, a u nekim slučajevima (npr. trikloretilen) može čak utjecati na mehanizam razgradnje.³ U realnim sustavima mogu se javiti problemi jer sustavi za pročišćavanje zraka rade u uvjetima u kojima je teško utjecati na relativnu vlažnost.

Utjecaj vodene pare na kinetiku fotokatalitičke reakcije u plinovitoj fazi ovisi o njezinoj koncentraciji, vrsti organskog spoja koji se fotooksidira i procesnim veličinama.⁵⁹ Tijekom fotokatalitičke reakcije potrebno je osigurati obnavljanje hidroksilnih radikala zbog njihove potrošnje reakcijom. Pri radu u uvjetima male relativne vlažnosti postoji ravnoteža između adsorpcije vode na površini katalizatora i potrošnje hidroksilnih radikala reakcijom. S povišenjem relativne vlažnosti može biti poremećena spomenuta ravnoteža jer može doći do kompetitivne adsorpcije molekula vode na aktivne centre nužne za adsorpciju reaktanata. Iako su mnogi autori proučavali utjecaj relativne vlažnosti na ukupnu brzinu fotooksidacije različitih organskih spojeva, interpretacije utjecaja relativne vlažnosti na učinkovitost fotokatalitičkih reakcija se jako razlikuju.^{28,36,43,44,59,60} Prema nekim tumačenjima u području malih početnih koncentracija hlapljivih organskih spojeva vlaga djeluje kao promotor, dok u području visokih koncentracija hlapljivih organskih spojeva vlaga inhibira fotokatalitičku reakciju. Prema tome vrlo je važno odrediti optimalnu vrijednost relativne vlažnosti.³³ Treba napomenuti da povećani udjel vlage može dovesti do rekombinacije parova elektron–šupljina, što također uzrokuje smanjenje učinkovitosti fotokatalitičke reakcije zbog smanjenja broja aktivnih centara.⁶¹

Koncentracija kisika

Molekula kisika je jak elektrofil i povećanje koncentracije kisika vjerojatno smanjuje mogućost nepoželjnih rekombi-

nacija. No rad pri velikim koncentracijama kisika dovodi do smanjenja ukupne brzine reakcije zbog hidroksiliranja površine TiO₂, što inhibira adsorpciju reaktanata na aktivne centre katalizatora. Kako se reakcije fotokatalitičke razgradnje hlapljivih organskih spojeva uobičajeno provode pri standardnim uvjetima, obično je koncentracija kisika stalna.³⁵

Katalizator i način njegove izvedbe

Brzina fotorazgradnje povećava se primjenom veće količine katalizatora zbog veće aktivne površine koja se može iskoristiti za adsorpciju i fotokatalitičku reakciju. Prilikom rada s većim količinama TiO₂ može doći do nastajanja manje reaktivnih radikala HO₂ iz znatno reaktivnijih radikala HO• što rezultira smanjenjem brzine fotorazgradnje. Ako je katalizator nanesen kao imobilizirani sloj na čvrstu podlogu, postoji optimalna debljina tog sloja. Deblji slojevi su pogodniji za oksidaciju, no povećanjem debljine katalitičkog sloja povećava se otpor prijenosu tvari kroz katalizator, što istodobno pogoduje i rekombinaciji.

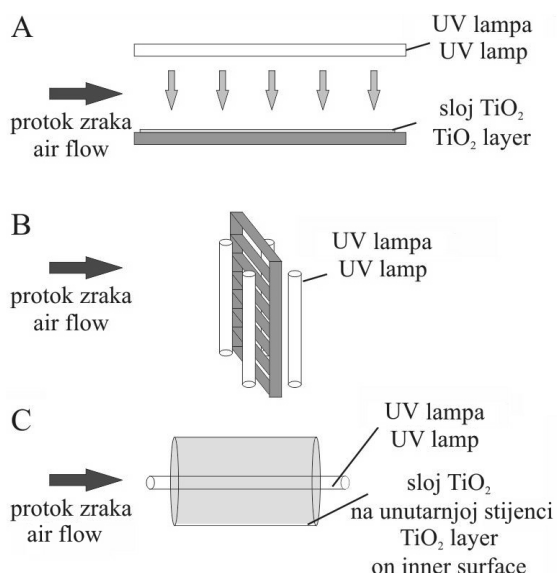
Adhezija fotokatalitičkog materijala na odgovarajući supstrat bila je tema brojnih istraživanja. U znanstvenoj literaturi se uglavnom opisuje metoda impregnacije kao način nanošenja fotokatalitičkog materijala na porozni supstrat ili vlaknastu strukturu (izrađenu od oksida, polimera, metala ili čak papira). Debljina takvog sloja je obično vrlo mala, međutim s vremenom se javljaju problemi vezani uz loše prijanjanje i oštećenje katalitičkog sloja. Najčešće se pripremaju filmovi TiO₂ koji se nanose na odgovarajuće supstrate primjenom prekursora na bazi organotitanata te uporabom sol–gel–metode i naknadne toplinske obrade pri povišenim temperaturama. U literaturi se može naći detaljan opis različitih metoda koje se primjenjuju za pripremu sloja fotokatalizatora.⁴ Fotokatalitička obrada zraka u reaktorima s fluidiziranim (vrtložnim, uzvitlanim) slojem može biti prilično otežana ukoliko se pokušavaju fluidizirati vrlo sitne čestice katalizatora (npr. Degussa P25). Zbog toga se često provodi fluidizacija s većim česticama na koje se nanosi sloj fotokatalizatora. U tom slučaju mogu se javiti problemi vezani uz habanje katalizatora. Taj problem pokušava se riješiti uporabom kompozitnih čestica koje se sastoje od smjese Al₂O₃ i TiO₂.

Temperatura

Temperatura nema znatan utjecaj na brzinu fotokatalitičke oksidacije zbog male energije aktivacije (nekoliko kJ mol⁻¹) koju imaju takve reakcije u usporedbi s uobičajenim kemijskim reakcijama. Temperatura može utjecati na prijenos elektrona na molekule kisika te na brzine desorpcije međuprodukata i supstrata, koje su manje na nižim temperaturama. S obzirom na način izvedbe fotokatalitičkih reaktora i njihovu primarnu namjenu u području zaštite zraka fotokatalitičke reakcije koje se provode u plinskoj fazi uglavnom se provode na sobnoj temperaturi.

Intenzitet i vrsta zračenja

Izvor svjetlosti jedan je od najvažnijih dijelova fotokatalitičkog sustava. Nažalost, vrlo je česta situacija da izvedba pa čak i veličina fotoreaktora koji se rabe pri istraživanjima ovisi o komercijalno dostupnim izvorima zračenja. Obrada



Slika 2 – Shematski prikaz mogućih izvedbi fotokatalitičkih reaktora s obzirom na protok reakcijske smjese, položaj UV-lampe i smještaj katalizatora: (a) tip reaktora s ravnom pločom, (b) sačasti monolitni tip reaktora i (c) cijevni (anularni) reaktor

Fig. 2 – Scheme representation of possible photocatalytic reactor configuration with respect to the flow of reaction mixture, the position of UV lamp and catalyst placement: (a) flat-plate reactor, (b) honeycomb monolith reactor and (c) tubular (annular) reactor

onečišćenog zraka u zatvorenim prostorima obično se provodi umjetnim svjetlom, dok se za obradu onečišćenog zraka na otvorenim prostorima koristi sunčeva svjetlost. Ako se kao izvor svjetlosti primjenjuje sunčevo zračenje, potrebno je upotrebljavati posebne izvedbe reaktora.⁹

Fotokatalitička reakcija bitno ovisi o apsorpciji UV-zračenja na površini TiO_2 -katalizatora.^{5,9} S porastom intenziteta zračenja raste i brzina razgradnje. Priroda i vrsta zračenja ne utječu na reakcijski mehanizam.²⁰ Drugim riječima, širina zabranjene vrpce ne utječe na fotokatalitičku razgradnju ako je valna duljina zračenja dovoljna za svjetlosnu pobudu, tj. $h\nu > E_g$. Samo 5 % prirodnog sunčevog svjetla ima energiju dovoljnu za uspješnu fotoindukciju. Svjetlosna energija se najčešće gubi refleksijom, transmisijom i pretvorbu u toplinu, a takvi gubici su neizbježni pri fotokatalitičkoj razgradnji. S obzirom na tip reaktora upotrebljavaju se i različite lampe, npr. klasične ili cijevne halogene lampe, te lampe kompleksnijih oblika, npr. U-profila.⁶² Osim izvora zračenja bitan je i položaj lampe (slika 2), posebice s obzirom na smještaj katalizatora u reaktoru, jer je bitno osigurati jednoliku osvjetljenost ukupne površine fotokatalizatora.⁶³

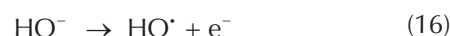
Ponekad se upotrebljava sustav od nekoliko paralelno smještenih lampi i/ili koncentrata zračenja u obliku paraboličkih zrcala da bi se postigla bolja i homogena osvjetljenost katalitičkog sloja.⁶⁴ Općenito se razlikuju dva načina rada fotokatalitičkih reakcija s obzirom na intenzitet UV-zračenja. Prvi način rada odnosi se na intenzitet do 25 mW cm^{-2} , a drugi na veće intenzitete. U prvom režimu parovi elektron–šupljina troše se znatno brže kemijskim reakcijama nego rekombinacijom, a u drugom načinu rada dominantna je rekombinacija. Kako je širina zabranjene zone poluvodičkih fotokatalizatora od 2,8 do 3,2 eV, najprikladnija valna duljina

zračenja nalazi se u UV-području. Obično se upotrebljavaju UV-lampe kontinuiranog zračenja u dijelu spektra UV-A s maksimumom valne duljine između $\lambda = 300$ i 370 nm. Međutim primjenjuju se i živine lampe koje emitiraju uglavnom u području UV-C (200 – 280 nm). Živine lampe se mogu podijeliti na četiri osnovne skupine: niskotlačne, srednjetačne, visokotlačne i specijalne izvedbe. Osim živine lampe postoje i druge vrste lampi, kao što su Xe-lučna (300–800 nm), Hg-lučna i Hg-Xe-lampa.

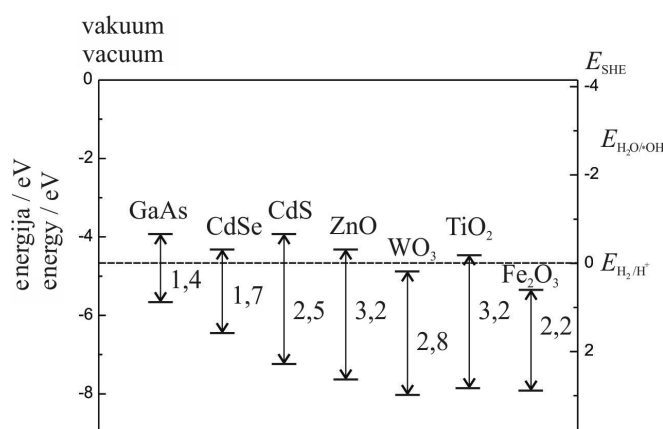
Učinkovitost fotokatalitičkih reaktora često se povezuje s kvantnim učinkom ili kvantnim iskorištenjem. U brojnim radovima pokušava se modelirati raspodjela snage zračenja na površini katalizatora, uzimajući u obzir apsorpciju i raspršenje svjetlosti te dubinu prodiranja svjetlosti.⁴

Fizičko-kemijske i katalitičke značajke fotokatalizatora

Sposobnost poluvodičkog katalizatora (fotokatalizatora) da sudjeluje u reakcijama prijenosa fotoinduciranog elektrona na adsorbirane molekule na katalitičkoj površini ovisi o položaju energetske vrpce poluvodiča te o redukcijskom potencijalu adsorbirane molekule. Redoks-potencijal molekule, koja je akceptor elektrona i pripadnog reduciranog redoks-para mora biti pozitivniji od potencijala vodljive vrpce poluvodiča. Vrijedi i obrnuto, redukcijski potencijal molekule donora mora biti negativniji od potencijala valentne vrpce poluvodiča. Prvi kriterij koji mora imati poluvodički fotokatalizator da bi razgradio organske spojeve jest da ima redoks-potencijal veći od potencijala para $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^\cdot$. Za reakciju koja je opisana izrazom (16):



redoks-potencijal iznosi $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^\cdot}^\ominus = -2,8 \text{ V}$. Poluvodički materijali koji su prikladni za takav vid fotoekscitacije prikazani su na slici 3.⁷ Skala energije na lijevoj strani dana je u usporedbi s vakuumskim nivoom, a na desnoj skali je prikazana usporedba sa standardnom vodikovom elektrodom (SHE). Vrijednosti su izvedene iz potencijala ravnih vrpca u dodiru s vodenim elektrolitom pri $\text{pH} = 1$.



Slika 3 – Širine zabranjene zone, E_g za različite poluvodiče^{1,15,22} u vodenom elektrolitu pri $\text{pH} = 1$

Fig. 3 – Bandgaps, E_g for various semiconductors^{1,15,22} in aqueous electrolyte at $\text{pH} = 1$

Širina zabranjene zone poluvodiča, E_g , označava energijski prag optičke apsorpcije materijala koji određuje granicu apsorpcijskog spektra valne duljine, λ_0 . Za primjenu u poluvodičkoj fotokatalizi najprikladnije je sunčevo zračenje (vidljivi i UV-dio spektra), pa se prema tome kao najpogodniji materijali za katalitičku primjenu izdvajaju: TiO_2 ($E_g = 3,2$ eV), WO_3 ($E_g = 2,8$ eV), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($E_g = 3,1$ eV) i ZnO ($E_g = 3,2$ eV). Do sada se kao najprihvatljiviji katalitički materijal u zaštiti okoliša pokazao TiO_2 zbog prednosti koje posjeduje u odnosu na druge materijale, kao što su velika fotokatalitička aktivnost, biološka i kemijska inertnost, stabilnost i otpornost na koroziju, dostupnost i prihvatljiva cijena.¹⁵ Zbog pogodnog indeksa loma upotrebljava se i kao antirefleksijska prevlaka u silicijskim solarnim ćelijama.

Fotokatalitičku aktivnost pokazuju dva kristalna oblika TiO_2 : anatazni i rutilni. Anatazni oblik ima zabranjenu zonu od 3,23 eV, što odgovara apsorpciji elektromagnetskog zračenja u UV-dijelu spektra ($\lambda = 384$ nm), a rutilni od 3,02 eV ($\lambda = 411$ nm). Anatazni oblik se pokazao znatno aktivnijim. Unatoč tome, rutilni oblik ima određene prednosti u odnosu na anatazni, koji pri valnim duljinama iznad 385 nm pokazuje velik pad aktivnosti zbog deaktivacije. Treća kristalna forma TiO_2 , brukitna, nema primjenu u fotokatalizi.

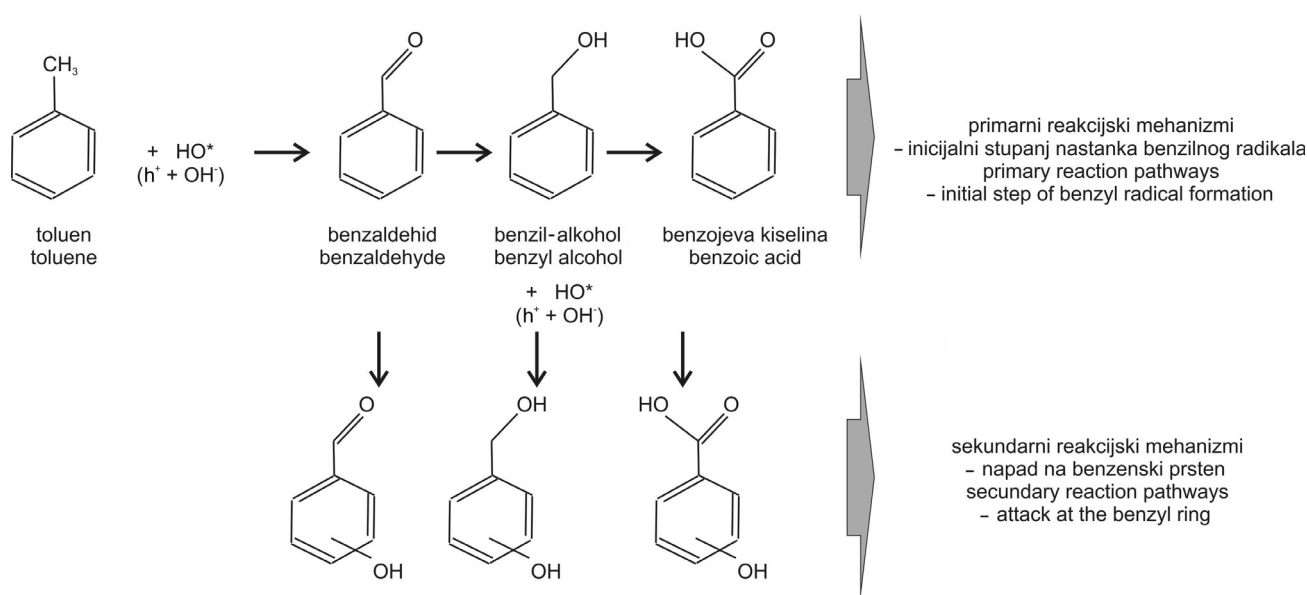
Deaktivacija TiO_2 – uzročnici i mehanizam deaktivacije

Eksperimentalno je utvrđeno da nakon učestale upotrebe TiO_2 katalizatora dolazi do potpunog pada njegove aktivnosti, tj. do njegove deaktivacije. Na deaktivaciju TiO_2 obično ukazuje i promjena boje katalitičkog sloja, od bijele do blijede žuto-smeđe. Podatci o deaktivaciji objavljeni su u brojnim radovima,^{15,36,44,65} a nađeno je da je deaktivacija katalizatora posebice izražena kad se upotrebljavaju aromatski spojevi kao modelne komponente.²⁹ Rezultati XRD-mjerenja pokazuju da prilikom deaktivacije ne dolazi do promjena u osnovnoj kristalnoj strukturi TiO_2 -katalizatora.⁶⁶

Detaljnije informacije o deaktivaciji TiO_2 -katalizatora mogu se dobiti FTIR-spektroskopijom uzoraka katalizatora prije i nakon uočene deaktivacije.^{43,57,67}

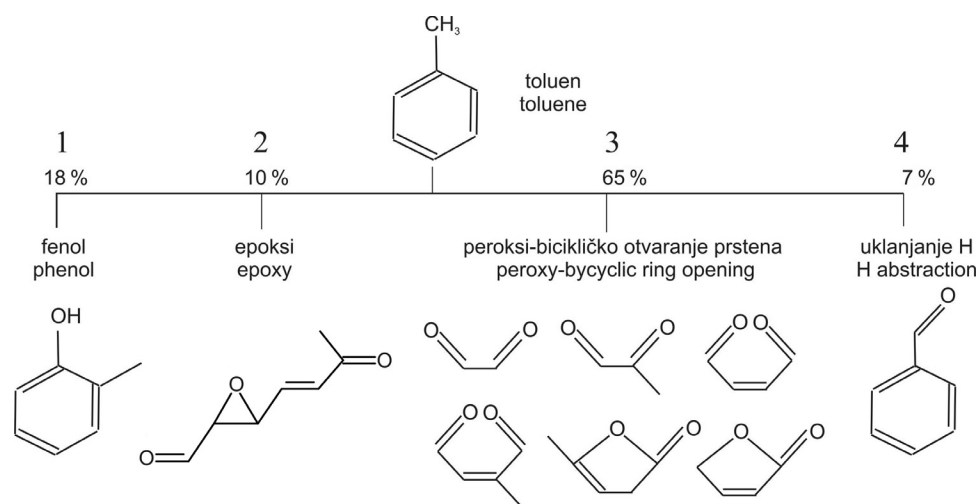
Tijekom reakcije TiO_2 može biti deaktiviran zbog vezanja određenih molekula na površini katalizatora. Te molekule mogu biti međuprodukti fotokatalitičke reakcije koji se adsorbiraju na aktivne centre. Prema literaturnim saznanjima nakon fotokatalitičke oksidacije toluena pojavljuju se brojni signali u FTIR-spekttru u rasponu valnih brojeva $\tilde{\nu} = 1900 - 1100$ cm^{-1} .^{43,57,67} Primjerice prilikom proučavanja FTIR-spektara TiO_2 -katalizatora deaktiviranog tijekom fotokatalitičke oksidacije toluena ustanovljeno je da se neki signali mogu povezati s adsorpcijom benzaldehida i benzojeve kiseline koji su mogući međuprodukti oksidacije toluena. Na slici 4 prikazan je pretpostavljeni mehanizam koji objašnjava nastajanje spomenutih međuprodukata.

U literaturi se navodi da slijed elementarnih reakcijskih stupnjeva pri fotokatalitičkoj oksidaciji toluena uključuje uklanjanje vodika u metilnoj skupini što dovodi do nastanka benzilnog radikala.^{23,36} Smatra se da je prvi stupanj reverzibilni prijenos elektrona s toluena na TiO_2 prilikom kojeg se stvara aromatski radikalski kation. Pretpostavlja se da je to spor stupanj, nakon kojeg slijedi brza izmjena protona koji se oslobađaju iz radikalskog kationa, pri čemu nastaje benzilni radikal. Ovaj mehanizam potvrđuje podatak da je energija disocijacije atoma vodika na metilnoj skupini za radikalski kation manja nego ona kod toluena, koja iznosi $E_d = 117$ kJ mol^{-1} . Paralelna reakcija, uklanjanje atoma vodika pomoću radikala HO^\bullet uglavnom nije dominantan reakcijski put pri fotokatalitičkoj oksidaciji organskih onečišćavala u plinovitoj fazi.³⁶ Površinski benzilni radikal može reagirati s molekulom kisika, pri čemu nastaje benzilperoksidni radikal, ili pak može reagirati s drugom molekulom toluena, inicirajući reakciju polimerizacije, što je pokazano prilikom fotokatalitičke oksidacije toluena u aerosolu.²³ Benzilperoksidni radikali mogu međusobno reagirati u tetroksid. Tetroksid se raspada u benzaldehid, benzil-alkohol i molekule



Slika 4 – Primarni i sekundarni reakcijski putevi pri fotokatalitičkoj oksidaciji toluena

Fig. 4 – Primary and secondary toluene photocatalytic oxidation pathways

Slika 5 – Reakcijski mehanizam fotooksidacije toluena¹⁰⁸Fig. 5 – Toluene photo-oxidation reaction mechanism¹⁰⁸

larni (tzv. Russellova reakcija). Benzilperoksidni radikal također može reagirati s hidroperoksidnim radikalom, pri čemu nastaje monoalkil-tetroksid, koji se razgrađuje u benzaldehid, molekularni kisik i vodu (reakcija slična Russellovoj). Benzaldehid se lako oksidira u benzojevu kiselinu, posebice uz sudjelovanje O_2 i UV-zračenja. Reakcijski put je konzistentan i uključuje tri glavna međuprodukta: benzaldehid, benzil-alkohol i benzojevu kiselinu. Sekundarni reakcijski put spomenutih intermedijera uključuje elektrofilni napad hidroksilnih radikala na aromatski prsten (slika 4), pri čemu nastaju pripadajući monohidroksilirani izomeri (hidroksibenzaldehid, hidroksibenzojeva kiselina i hidroksibenzil-alkohol). Male količine spomenutih hidroksiliranih međuprodukata u reakcijskoj smjesi potvrđuju da primarna inicijalna adicija OH na aromatski prsten nije dominantan mehanizam u ovom fotokatalitičkom sustavu.³⁶

Pretpostavljeni mehanizam razgradnje toluena prikazan je na slici 5. Prvi tip produkta je prikazan reakcijskim putem 1, koji slijedi adiciju OH, pri kojoj nastaju produkti prema prikazanom slijedu (kao npr. metil-*p*-benzokinon). Reakcijski put 4 zasniva se na uklanjanju vodikova atoma s metilne skupine, pri čemu nastaje benzaldehid, kao što je prethodno objašnjeno, a zatim slijedi daljnja adicija radikala HO[•] ili O_2 na aromatski prsten. Dominantni reakcijski put vodi prema nastajanju hidroksicikloheksadienil-peroksidnog radikala. Furanoni i γ -dikarbonili²³ su vjerojatni sporedni produkti iz glioksala i metilglioksala, koji nastaju kao primarni produkti pri razgradnji peroksi-bicikličkih radikala. Slijedna oksidacija γ -dikarbonila rezultira nastajanjem maleanhidrida i anhidrida limunske kiseline. Epoksi-spoj je također mogući međuprodukt, ali nema eksperimentalne potvrde spomenutog reakcijskog puta.⁶⁸

O mogućnosti reaktivacije katalitičkog sloja postoje različita mišljenja. Neki autori uspjeli su TiO_2 -katalizator djelomično reaktivirati (70 – 75 % početne aktivnosti) izlaganjem katalizatora struji zraka (i vodene pare u trajanju od šest sati) i UV-zračenju tijekom 16 sati.⁶⁹ Pritom nikad nije dobivena početna bijela boja katalizatora. U nekim radovima navodi se da ponekad ne pomaže ni izlaganje katalizatora protoku zraka, vlage i UV-zračenju.^{30,33,68} Također je ustanovljeno da je fotokatalizator moguće reaktivirati na povišenim tempe-

raturama, tj. pri temperaturama većim od 420 °C.⁴³ Nađeno je da su učinkovitiji procesi reaktivacije koji se temelje na obradi katalizatora u kapljevinama, kao što su uvođenje spreja H_2O_2 ili H_2O uz UV-zračenje, od procesa koji se provode u plinovitoj fazi, uz povećani udjel vlage ili O_2 .⁴⁷ Na deaktivaciju se može utjecati i promjenom sastava katalizatora. Neki autori smatraju da različiti anioni, kao npr. sulfat ili klorid mogu usporiti deaktivaciju katalizatora.^{10,29} Također se dodatkom oksida, silicija^{29,45} ili cirkonija^{70–73} može poboljšati otpornost TiO_2 prema deaktivaciji i produljiti vijek njegove katalitičke aktivnosti.

Reaktivacija katalizatora podrazumijeva oksidaciju produkata koji blokiraju aktivne centre na površini katalizatora ili regeneraciju hidroksilnih radikala, a može se ostvariti na različite načine:¹⁵

- termičkom reaktivacijom, tj. zagrijavanjem katalizatora na temperaturu nužnu za razgradnju međuprodukata,
- fotokatalitičkom reaktivacijom primjenjujući istodobno UV-zračenje i izlaganje vlažnom zraku (razgradnja međuprodukata pri fotokatalitičkoj oksidaciji ksilena, toluena, benzena, cikloheksana, cikloheksena) ili čistom zraku (razgradnja međuprodukata pri fotokatalitičkoj oksidaciji butan-1-ola),⁵⁷
- strujom vlažnog zraka preko katalitičke površine (onečišćenja izazvana spojevima dušika i sumpora),
- reaktivacijom ozonom u atmosferi vodene pare,
- ispiranjem alkalnim otopinama.

Treba napomenuti da se u literaturi ponekad pogrešno upotrebljavaju pojmovi *reaktivacija* i *regeneracija* katalizatora. U pravilu, reaktivacija katalizatora provodi se u onom slučaju kad je reaktivirani katalizator jeftiniji od svježeg, a sam postupak reaktivacije bitno ovisi o vrsti deaktivacije. S druge strane, regeneracija katalizatora je postupak koji je ekonomičan samo za katalizatore na bazi plemenitih metala, a sastoji se u tome da se metalni katalizator kemijski raščini te se za pripremu novog katalizatora upotrijebi metal izdvojen iz otopine ili koncentrirana otopina soli.⁷⁴

Zbog široke zabranjene zone TiO_2 -fotokatalizator (anatazni i rutilni oblik) uglavnom apsorbira fotone UV-zračenja.

Kako sunčeva svjetlost sadrži samo malu količinu UV zračenja, a i svjetiljke u kućama emitiraju uglavnom svjetlost vidljivog spektra, posljednjih godina se nastoji promijeniti prag apsorpcije TiO_2 (uglavnom anataza) iz UV-područja prema vidljivom dijelu spektra.⁹ Ovi napori uključuju različite postupke, kao što su: dopiranje TiO_2 spojevima metala,^{72,75,76} uparivanje TiO_2 s bliskim poluvodičima,^{77,78} dopiranje TiO_2 kationima⁷⁹ i anionima⁸⁰ i dr. Posljednjih nekoliko godina najviše pozornosti privlači dopiranje nemetali- ma i pritom je postignut pomak apsorpcije TiO_2 u vidljivi dio spektra.^{81,82}

Opće značajke i podjela fotokatalitičkih reaktora za obradu zraka

Postoje različite izvedbe fotoreaktora, a odabir odgovarajućeg tipa ovisi o eksperimentalnim uvjetima i području primjene. Fotoreaktori koji se rabe za obradu zraka mogu se podijeliti na različite načine, npr. s obzirom na geometriju, način rada te prema smještaju fotokatalizatora u samom reaktoru i protoku plina u odnosu na smještaj katalizatora. S obzirom na geometriju uobičajeni tipovi fotoreaktora opisani u znanstvenim publikacijama i u patentima su cijevni, anularni i pločasti.^{3,4,81–83} S obzirom na način rada dijele se na šaržne reaktore i protočne tipove reaktora. S obzirom na vrstu fotokatalizatora i njegov smještaj unutar reaktora postoji čitav niz različitih izvedbi reaktora (nepokretan ili pokretan sloj). Najranije su se počeli upotrebljavati reaktori s nepokretnim slojem i reaktori s vrtložnim slojem, koji su obično imali oblik cijevi. Vjerojatno najviše primjenjivani su paralelno-pločasti tipovi te različite izvedbe monolitnih fotoreaktora. Međutim postoje i reaktori s nepokretnim slojem, plazma-reaktori, reaktori s permeabilnim slojem, itd. Treba napomenuti da se pri fotokatalitičkoj obradi zraka u zatvorenim prostorima upotrebljavaju i neuobičajene izvedbe uređaja koje uključuju fotokatalitičke površine, kao što su stijenke i prozori koji na vanjskoj površini nose sloj fotokatalizatora. Rad takvih uređaja zasniva se na prirodnoj konvekciji ili cirkulaciji zraka pomoću sustava za kondicioniranje, odnosno pomoću ventilatora. Izvor zračenja u takvim sustavima može biti uobičajeni izvor svjetla (npr. fluorescentna lampa s malim udjelom UV-fotona) ili sunčevo zračenje.

Najveći izazov pri dizajniranju fotokatalitičkih sustava sastoji se u konstruiranju takvih uređaja koji će omogućiti obradu relativno velikih protoka onečišćenog zraka uz dodatne zahtjeve, kao što su mali pad tlaka, zadovoljavajuća izloženost katalizatora izvoru elektromagnetskog zračenja i mogućnost učinkovitog kontakta između smjese različitih reaktanata i katalizatora.⁶ Prema tome, izvedba fotoreaktora vrlo je složena, ovisno o procesu za koji se želi primijeniti, a od čimbenika koji bitno utječu na izvedbu posebno treba istaknuti: (a) zahtjev za postizanjem odgovarajuće interakcije između zračenja, katalizatora i reakcijske smjese, (b) izvor i položaj UV-zračenja, (c) vrstu katalizatora, raspodjelu i način njegova nanošenja unutar reaktora.

TiO_2 -fotokatalizator se obično nanosi na čvrstu podlogu, bilo nepokretnu bilo pokretnu.⁸⁴ Uobičajeni primjeri izvedbi fotokatalizatora uključuju: tanki film TiO_2 , koji se nanosi na stijenku reaktora (npr. na unutarnju stijenku vanjske cijevi ili na vanjsku stijenku unutarnje cijevi anularnog reaktora), sloj TiO_2 koji se nanosi na poroznu vlaknastu podlogu

(npr. nanoporozni silikat⁷⁷ ili netkana tekstilna vlakna),⁵⁰ enkapsulirani TiO_2 (npr. na zeolitima),⁸⁵ TiO_2 koji se nanosi na snop optičkih vlakana³⁸ i dr. Općenito, TiO_2 -fotokatalizator može biti smješten u reaktoru u obliku nepokretnog sloja (tanki sloj na stijenkama, posebne izvedbe monolitnog sloja i sl.) te o obliku fluidiziranog sloja. U posljednjih nekoliko godina u brojnim radovima opisuju se različite izvedbe laboratorijskih fotokatalitičkih reaktora, a prema načinu rada mogu se podijeliti na kotlaste reaktore (koji su manje zastupljeni) i protočne reaktore (s jednim ili više prolaza).³ Pojedini istraživači bavili su se intenzifikacijom procesa radi izbjegavanja ograničenja postojećih izvedbi fotoreaktora, što se uglavnom svodilo na poboljšanje prijenosa fotona^{86,87} i prijenosa tvari.²⁶

Kotlasti reaktori (uključujući sustave s recirkulacijom)

Kotlasti se reaktori često upotrebljavaju u laboratorijskim eksperimentima, najčešće za proučavanje kinetike reakcije ili za određivanje učinkovitosti fotokatalizatora u početnim fazama istraživanja.⁸⁸ Njihove stvarne mogućnosti primjene za obradu zraka na industrijskoj razini vrlo su ograničene, međutim mogu se upotrebljavati za određivanje kinetike reakcija. U literaturi⁸³ se u skupinu kotlastih fotokatalitičkih reaktora ubrajaju i kotlasti reaktori s recirkulacijom, koji su po svom načinu rada slični protočnim kotlastim reaktorima, bilo u stacionarnom bilo u nestacionarnom radu. Kod fotokatalitičkih reakcija dolazi do smanjenja otpora prijenosu tvari međufaznom difuzijom s porastom omjera recirkulacije, što dovodi do porasta brzine reakcije, jer su međufazna difuzija i kemijska reakcija slijedni procesi. Kada je omjer recirkulacije dovoljno velik u odnosu na brzinu fotokatalitičke reakcije, a konverzija reaktanata po jednom prolasku kroz reaktor mala, tada se takav reaktor po svojim značajkama približava kotlastom reaktoru.⁸⁹ Kod reaktora s recirkulacijom obično se postiže homogena raspodjela reaktanata i produkata unutar samog reaktora, što omogućava dobivanje pouzdanih kinetičkih rezultata i objašnjava primjenu takvih izvedbi reaktora u eksperimentalnim istraživanjima.

U literaturi se navodi da se kotlasti reaktori s recirkulacijom komercijalno primjenjuju kao sastavni dio uređaja za smanjenje onečišćenja zraka u prostorijama.^{90–92} Takvi uređaji se odlikuju malim radnim obujmom (najviše nekoliko litara), što je za nekoliko redova veličine manje od obujma zraka u okolnom prostoru (npr. u sobi, vozilu ili zrakoplovu). Reaktor može biti samostojeći ili je dio većeg sustava (obično je to klima-uređaj), a omogućava smanjenje kontinuiranih emisija onečišćujućih tvari iz konstrukcijskih materijala i kratkotrajnih naleta emisija onečišćivala.

Protočni reaktori

Protočni tipovi reaktora obično se upotrebljavaju kad postoji kontinuirani izvor onečišćenja. Ovi tipovi reaktora pogodni su za obradu procesnih plinova, čime se smanjuju njihove emisije u atmosferu. U takvim slučajevima potrebno je kontinuirano praćenje i mjerenje procesnih tokova, odnosno potrebno je imati informacije o sastavu i koncentraciji onečišćujućih tvari u ulaznoj struji. Protočni reaktori često se upotrebljavaju u laboratorijskim istraživanjima, pri čemu se izlazna struja kontinuirano mjeri plinskromatografskim metodama (GC-MS, GC-FID, GC-TCD), te FTIR-spektroskopijom.^{27,33,35,93}

Uobičajene izvedbe fotokatalitičkih reaktora

a) Cijevni reaktori

Cijevni fotoreaktori ubrajaju se u najpopularnije fotokatalitičke reaktore, što je vjerojatno rezultat njihove jednostavne izvedbe. Osnovna im je značajka da onečišćeni plin prolazi uzduž cijevi koja sadrži katalizator u nekom od mogućih oblika: tanki sloj na stijenci, fluidizirane čestice, monolitni oblik ili u praškastom obliku na odgovarajućem nosaču. Postoje različite izvedbe cijevnih reaktora, kao što su reaktori s praškastim slojem TiO_2 (najčešće Degussa P25) deponiranim na porozni nosač, reaktori s vrtložnim slojem, cijevni reaktori s deponiranim slojem na unutarnjoj stijenci, reaktori ispunjeni nepokretnim slojem koji se sastoji od zrna fotokatalizatora, plazma-reaktori, monolitni cijevni reaktori, cijevni reaktori s permeabilnim stijenka i dr. Detaljan opis navedenih vrsta reaktora može se naći u literaturi.⁹⁴ U tekstu koji slijedi bit će opisane dvije izvedbe cijevnih reaktora koje pobuđuju najveći interes istraživača.

Monolitni cijevni reaktor

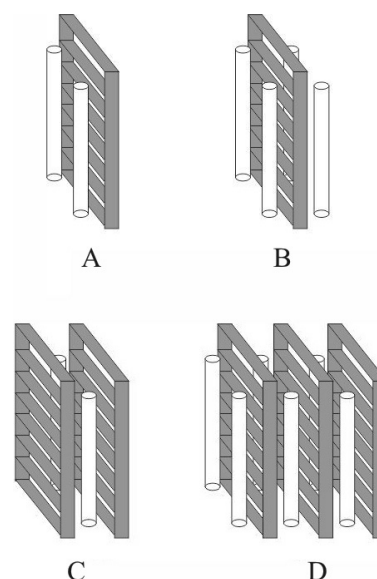
Sačasti ili monolitni reaktori primarno su razvijeni za obradu ispušnih plinova iz automobila, ali su kasnije našli svoju primjenu i u drugim sustavima (npr. selektivna katalitička redukcija NO_x i dr.).^{5,95,96} Takvi reaktori sastoje se od više paralelnih kanala čiji su promjeri reda veličine milimetra. Prednosti monolitne izvedbe katalizatora/reaktora su mali pad tlaka te velik omjer površine katalizatora i ukupnog volumena reaktora. Nedostatak im je nemogućnost dobrog osvjetljenja katalitičkog sloja. Shematski prikaz monolitnog cijevnog reaktora dan je na slici 6.^{62,97} Kao što je prikazano, u reaktoru se može nalaziti jedan ili više slojeva monolitnih katalizatora, a između slojeva su smještene UV-lampe. Za uspješan rad takvog fotokatalitičkog sustava ključan je odnos položaja lampe, fotokatalizatora i načina prolaska reakcijske smjese kroz reaktor, jer o tome ovisi ukupna učinkovitost sustava.⁶³

Reaktor s fluidiziranim slojem fotokatalizatora

Uporaba reaktora s fluidiziranim (vrtložnim ili uzvitlanim) slojem omogućava obradu velikih količina ulaznog plina.^{49,98} Sama izvedba osigurava mali pad tlaka u reaktoru i djelotvoran kontakt čvrstog katalizatora i plinovitih reaktanata pod djelovanjem UV-zračenja.⁹⁹ Primjer reaktora s fluidiziranim slojem fotokatalizatora dan je na slici 7.¹⁰⁰ Poprečni presjek vrha reaktora je za 125 % veći od presjeka donjeg dijela, a ovakva izvedba sprječava mogućnost odnošenja katalitičkih čestica u izlaznoj struji plina. Da bi se osigurala jednolika osvjetljenost fluidiziranog sloja, upotrebljavaju se kvarcni filtri, dok se zrcalna kutija koja okružuje reaktor upotrebljava da bi se spriječio gubitak svjetlosti i povećala učinkovitost reflektiranjem svjetla.

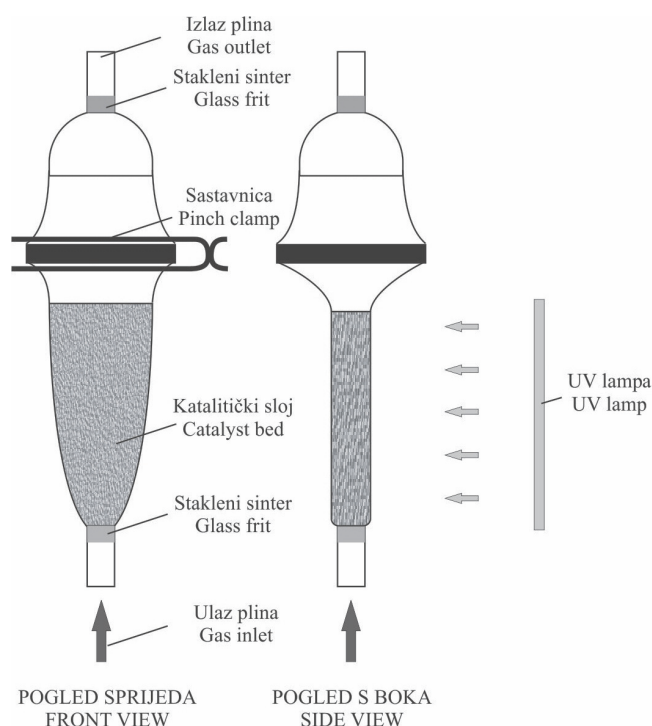
b) Anularni reaktori

Anularni reaktor, koji predstavlja posebnu vrstu cijevnih reaktora, sastoji se od dva koncentrična (najčešće staklena) cilindra, pri čemu reakcijska smjesa (onečišćeni plin) prolazi kroz prostor između spomenuta dva cilindra. Tanak sloj katalizatora obično se nanosi na unutarnju stijenku vanjskog cilindra, a jednoliko ozračenje reaktora ostvaruje se upora-



Slika 6 – Shematski prikaz različitih položaja UV-lampe i fotokatalizatora u monolitnoj izvedbi fotoreaktora

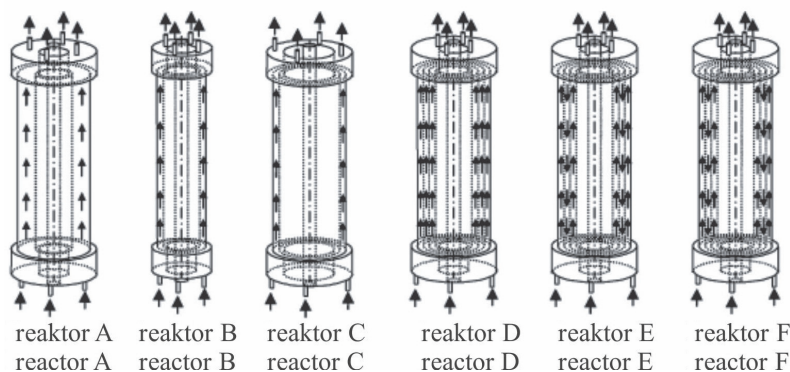
Fig. 6 – Scheme showing the various arrangements of UV lamps and photocatalytic materials used in honeycomb monolith reactor



Slika 7 – Shematski prikaz reaktora s fluidiziranim slojem katalizatora

Fig. 7 – Scheme of fluidized bed photoreactor

bom centralno postavljene UV-lampe, koja je smještena u unutarnjem cilindru.³⁹ Izvedbe anularnih fotokatalitičkih reaktora slične su izvedbama prethodno opisanih cijevnih fotoreaktora, a uključuju anularni cijevni reaktor s vrtložnim slojem, reaktor sa slojem fotokatalizatora nanosen na unutarnjoj stijenci vanjske cijevi ili na vanjskoj stijenci unutarnje



Slika 8 – Fotokatalitički reaktori. (A) anularni reaktor za velika vremena zadržavanja, (B i C) anularni reaktor za mala vremena zadržavanja; (D) multianularni reaktor s paralelnim tokom, (E i F) multianularni reaktor sa serijskim tokom.

Fig. 8 – Photocatalytic reactors. (A) annular reactor for high residence time, (B) and (C) annular reactor with low residence time; (D) multi-annular parallel flow reactor, (E) and (F) multi-annular series flow reactor.

cijevi reaktora, reaktor s nepokretnim slojem te anularni reaktor s permeabilnim stijenkama.^{5,101} Postoje i tzv. multi-anularni reaktori, pri čemu se na svaku stijenku nanosi fotokatalizator, a između cijevi prolazi reakcijska smjesa. Koncentrični cilindri se obično izrađuju od borosilikatnog stakla, koje je propusno za UV-zračenje. Različite izvedbe uobičajenih i multianularnih izvedbi reaktora prikazane su na slici 8.¹⁰² UV-lampa(e) može se nalaziti unutar ili izvan reaktora.

Foto-CREC-reaktor

Primjer anularnog reaktora je foto-CREC-reaktor za obradu zraka. Naziv reaktora izveden je prema imenu laboratorija u kojem su ga konstruirali *de Lassa i sur.* (eng. *Chemical Reactor Engineering Center, CREC*).¹⁰³ Spomenuta izvedba sastoji se od Venturijeve sekcije (reaktorski dio) koja omogućava mali pad tlaka i jednoliku raspodjelu zračenja na fotokatalizatoru, što rezultira velikom aktivnošću.¹⁰³ Venturijeva sekcija sastoji se od kvadratno pletenih optičkih vlakana koja su impregnirana fotokatalitičkim materijalom. Parabolični reflektori su izvedeni tako da je žarište UV-zračenja optimalno smješteno u reaktorskom dijelu.

c) Pločasti fotoreaktori

Ovu izvedbu reaktora karakterizira tanak sloj fotokatalizatora koji se nanosi na ravan ili valovit ("cik-cak") nosač, obično izrađen od stakla ili metala, tako da je tok onečišćenog zraka paralelan s pločom fotokatalizatora.^{28,104,105} Izvor UV-zračenja može biti smješten unutar ili izvan reaktora, pri čemu u reaktor prodire kroz staklo prozora. Staklo je postavljeno tako da ulazni i izlazni tok reakcijske smjese postiže ujednačen i potpuno razvijen tok uz ploču fotokatalizatora. Pločasti tipovi reaktora vrlo su jednostavni za izradu i analizu i zbog toga se često upotrebljavaju za dobivanje kinetičkih podataka prijeko potrebnih pri modeliranju složenijih sustava, primjerice anularnog reaktora.^{106,107}

Zaključna razmatranja i prioriteta budućih istraživanja

U radu je dan opsežan pregled znanstvene i stručne literature s ciljem sagledavanja osnovnih zakonitosti na kojima se zasniva heterogena fotokataliza i dobivanja uvida u poten-

cijalna područja primjene fotokatalitičkih procesa u zaštiti zraka. Interes za ovu problematiku u novije vrijeme postaje sve veći, što potvrđuje ukupan broj znanstvenih radova i patenata objavljenih u literaturi. Unatoč tome, u praksi se može naići tek na rijetke primjere komercijalnih procesa koji se zasnivaju na principima heterogene fotokatalize. Postoji više objašnjenja takvog stanja. Jedno od mogućih objašnjenja je složenost sustava vezanih uz zaštitu zraka te specifičnosti sustava, ovisno o tome radi li se o obradi zraka otvorenih ili zatvorenih prostora, obradi procesnih plinova ili o nekom drugom području razmatranja. Poznato je da onečišćeni zrak najčešće sadrži velik broj različitih onečišćivala, koja mogu doći u plinovitom ili u čvrstom stanju, pri tom je često čestice potrebno prethodno odvojiti prije uklanjanja plinovitih onečišćenja. Za razliku od fotokatalize u vodenom mediju, gdje se promjenom pH otopine može utjecati na površinski naboj i na taj način potaknuti adsorpcija željene komponente na površinu fotokatalizatora, na adsorpciju onečišćivala iz plinske faze utječe se znatno teže. Nadalje, plinoviti organski spojevi koji dopijevaju u okolni zrak dolaze u širokom rasponu koncentracija (često i pri promjenjivim koncentracijama ovisno o uvjetima nastajanja), što također utječe na oblik i izvedbu odgovarajućeg procesa za njihovo uklanjanje. Jedan od ključnih problema koji otežava veću komercijalizaciju heterogene fotokatalize je nedostupnost informacija o fotoreaktorima i ostalim uređajima koji se primjenjuju u zaštiti zraka zbog straha proizvođača takve opreme od tržišne konkurencije. Informacije o primjenskim aspektima heterogene fotokatalize uglavnom se mogu dobiti pregledom patentne literature. Ne treba zanemariti ni činjenicu da se dugo vremena smatralo da problemi u zaštiti zraka nisu prioritetni, kao npr. problemi vezani uz obradu otpadnih voda. Srećom, u novije vrijeme to shvaćanje se bitno promijenilo. Prema očekivanjima, fotokatalitički će procesi dobivati na važnosti u budućim strategijama zaštite okoliša, a posebice pri zaštiti zraka. Da bi se takva nastojanja ostvarila potrebna su daljnja istraživanja koja će, između ostalog, omogućiti ostvarenje sljedećih ciljeva:

- poboljšanje aktivnosti postojećih i razvoj novih tipova fotokatalizatora, koji će omogućiti razgradnju specifičnih onečišćivala u širokom rasponu radnih uvjeta,
- poboljšanje adhezije fotokatalitičkog sloja na odgovarajući nosač i razvoj novih metoda pripreme fotokatalizatora,

- poboljšanje adsorptivnosti onečišćivala na površini fotokatalizatora, kao bitnog čimbenika za postizanje velike brzine razgradnje,
- sprječavanje nastajanja neželjenih međuprodukata i rješavanje problema deaktivacije fotokatalizatora, a samim time i njegove stabilnosti,
- smanjenje osjetljivosti fotokatalizatora na promjenu relativne vlažnosti,
- izvedba fotoreaktora i ostalih fotokatalitičkih uređaja koji će omogućiti bolje međudjelovanje reaktanata, fotokatalizatora i odgovarajućeg izvora zračenja,
- pomak u vidljivi dio spektra i uporaba sunčeve energije za fotoaktivaciju katalizatora,
- razvoj odgovarajućih matematičkih modela koji će omogućiti dimenzioniranje i projektiranje fotoreaktora i dr.

Može se pretpostaviti da će problematika opisana u ovom radu i dalje poticati zanimanje znanstvene i stručne javnosti, što će vjerojatno rezultirati i većom komercijalizacijom fotokatalitičkih procesa i dizajniranjem novih fotoreaktora. Na putu prema tom cilju važnu ulogu će imati primjena kemijskog reakcijskog inženjerstva, razumijevanje osnova radijacijskog prijenosa te primjena temeljnih znanja nužnih za poboljšanje postojećih i razvoj novih fotokatalizatora, za što će biti potrebno poznavanje kemije i fizike materijala, kao i srodnih znanstvenih disciplina.

Popis simbola List of Symbols

A	– Arrheniusova predeksponencijalna značajka, s^{-1} – Arrhenius pre-exponential factor, s^{-1}
c_A	– koncentracija reaktanta, mol dm^{-3} – reactant concentration, mol dm^{-3}
E_d	– energija disocijacije, kJ mol^{-1} – dissociation energy, kJ mol^{-1}
E_g	– širina zabranjene zone, eV – band gap, eV
E_{MS}^{\ominus}	– standardni redoks-potencijal, V – standard redox potential, V
e_{CB}^-	– elektron u vodljivoj vrpici – electron in conductive bond
ΔH	– reakcijska entalpija, kJ mol^{-1} – enthalpy of reaction, kJ mol^{-1}
h	– Planckova konstanta, $6,626 \cdot 10^{-34}$ J s – Planck constant, $6,626 \cdot 10^{-34}$ J s
$h\nu$	– energija zračenja, eV – quant of energy, eV
h^+	– šupljina – hollow
h_{VB}^+	– šupljina u valentnoj vrpici – hollow in valent bond
K_A, K_P, K_i	– ravnotežna konstanta adsorpcije naznačene komponente, Pa^{-1} – equilibrium adsorption constant of indicated component, Pa^{-1}
k_A	– konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda, min^{-1} – pseudo-first order reaction rate constant, min^{-1}

k_A'	– konstanta brzine reakcije, $\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$ – reaction rate constant, $\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$
p_A, p_P, p_i	– parcijalni tlak naznačene komponente, Pa – partial pressure of indicated component, Pa
R	– opća plinska konstanta, $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ – gas constant, $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
r_A	– brzina reakcije, Pa min^{-1} – reaction rate, Pa min^{-1}
T	– temperatura, K – temperature, K
θ_A	– pokrivenost površine adsorbiranom komponentom A – fractional surface coverage of adsorbed component A
λ	– valna duljina, nm – wavelength, nm
ν	– frekvencija zračenja, s^{-1} – radiation frequency, s^{-1}
$\tilde{\nu}$	– valni broj, cm^{-1} – wavenumber, cm^{-1}

Literatura References

1. A. Mills, S. L. Hunt, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photoch. Photobio. A* **108** (1997) 1–35.
2. A. Mills, S.-K. Lee, A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications, *J. Photoch. Photobio. A* **152** (2002) 233–247.
3. Y. Paz, Composite Titanium Dioxide Photocatalysts and the "Adsorb & Shuttle" Approach: A Review, *Solid State Phenom.* **162** (2010) 135–162.
4. Y. Paz, Application of TiO_2 photocatalysis for air treatment: Patents'overview, *Appl. Catal.* (2010) 448–460
5. G. B. Raupp, A. Alexiadis, M. M. Hossain, R. Changrani, First-principles modeling, scaling laws and design of structured photocatalytic oxidation reactors for air purification, *Catal. Today* **69** (2001) 41–49.
6. J. Zhao, X. Yang, Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, *Build. Environ.* **38** (2003) 645–654.
7. M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* **95** (1995) 69–96.
8. A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* **37** (1972) 37–38.
9. D. Chatterjee, S. Dasgupta, Review: Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *J. Photoch. Photobio. C* **6** (2005) 186–205.
10. U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.* **48** (2003) 53–229.
11. A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.* **63** (2008) 515–582.
12. S. Wang, H. M. Ang, M. O. Tade, Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art, *Environ. Int.* **33** (2007) 694–705.
13. A. Strini, S. Cassese, L. Schiavi, Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor, *Appl. Catal. B-Environ.* **61** (2005) 90–97.

14. J. M. Stokke, D. W. Mazyck, C. Y. Wu, R. Sheahan, Photocatalytic oxidation of methanol using silica-titania composites in a packed-bed reactor, *Environ. Prog.* **25** (2006) 312–318.
15. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Ch.* **32** (2004) 33–177.
16. V. N. Parmon, V. S. Zakharenko, Photocatalysis and photosorption in the Earth's atmosphere, *CATTECH* **5** (2001) 96–115.
17. V. Parmon, A. V. Emeline, N. Serpone, Glossary Of Terms In Photocatalysis And Radiocatalysis, *Int. J. Photoenergy* **4** (2002) 91–131.
18. X. Chen, Synthesis and investigation of novel nanomaterials for improved photocatalysis, Ph.D. thesis, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, 2005.
19. A. K. Coker, Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design, Gulf Publishing Company, 2001.
20. U. I. Gaya, A. H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *J. Photoch. Photobio. C* **9** (2008) 1–12.
21. Z. Gomzi, Kemijski reaktori, Zagreb, HINUS, 1998.
22. A. Bouzaza, C. Vallet, A. Laplanche, Photocatalytic degradation of some VOCs in the gas phase using an annular flow reactor: Determination of the contribution of mass transfer and chemical reaction steps in the photodegradation process, *J. Photoch. Photobio. A* **177** (2006) 212–217.
23. J. F. Hamilton, P. J. Webb, A. C. Lewis, M. M. Reviejo, Quantifying small molecules in secondary organic aerosol formed during the photo-oxidation of toluene with hydroxyl radicals, *Atmos. Environ.* **39** (2005) 7263–7275.
24. H. de Lasa, B. Serrano, M. Salaices, Photocatalytic Reaction Engineering, Springer, London, 2005.
25. R. M. Alberici, W. F. Jardim, Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide, *Appl. Catal. B-Environ.* **14** (1997) 55–68.
26. S. Dezhi, C. Sheng, J. S. Chung, D. Xiaodong, Z. Zhibin, Photocatalytic degradation of toluene using a novel flow reactor with Fe-doped TiO₂ catalyst on porous nickel sheets, *Photochem. Photobiol.* **81** (2005) 352–357.
27. S. Yamazaki, S. Tanaka, H. Tsukamoto, Kinetic studies of oxidation of ethylene over a TiO₂ photocatalyst, *J. Photoch. Photobio. A* **121** (1999) 55–61.
28. T. N. Obee, S. O. Hay, Effects of Moisture and Temperature on the Photooxidation of Ethylene on Titania, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 2034–2038.
29. C. Xie, Z. Xu, Q. Yang, N. Li, D. Zhao, D. Wang, Y. Du, Comparative studies of heterogeneous photocatalytic oxidation of heptane and toluene on pure titania, titania-silica mixed oxides and sulfated titania, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **217** (2004) 193–201.
30. X. Deng, Y. Yue, Z. Gao, Gas-phase photo-oxidation of organic compounds over nanosized TiO₂ photocatalysts by various preparations, *Appl. Catal. B-Environ.* **39** (2002) 135–147.
31. C. Wu, Y. Yue, X. Deng, W. Hua, Z. Gao, Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations, *Catal. Today* **93–95** (2004) 863–869.
32. P. Zhang, J. Liu, Photocatalytic degradation of trace hexane in the gas phase with and without ozone addition: kinetic study, *J. Photoch. Photobio. A* **167** (2004) 87–94.
33. S. B. Kim, H. T. Hwang, S. C. Hong, Photocatalytic degradation of volatile organic compounds at the gas-solid interface of a TiO₂ photocatalyst, *Chemosphere* **48** (2002) 437–444.
34. A. V. Vorontsov, V. P. Dubovitskaya, Selectivity of photocatalytic oxidation of gaseous ethanol over pure and modified TiO₂, *J. Catal.* **221** (2004) 102–109.
35. F. Benoit-Marquié, U. Wilkenhöner, V. Simon, A. M. Braun, E. Oliveros, M.-T. Maurette, VOC photodegradation at the gas-solid interface of a TiO₂ photocatalyst Part I: 1-butanol and 1-butylamine, *J. Photoch. Photobio. A* **132** (2000) 225–232.
36. O. d'Hennezel, P. Pichat, D. F. Ollis, Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCl pretreated TiO₂: by-products and mechanisms, *J. Photoch. Photobio. A* **118** (1998) 197–204.
37. G.-M. Zuo, Z.-X. Cheng, H. Chen, G.-W. Li, T. Miao, Study on photocatalytic degradation of several volatile organic compounds, *J. Hazard. Mater.* **B128** (2006) 158–163.
38. W. Wang, Y. Ku, Photocatalytic degradation of gaseous benzene in air streams by using an optical fiber photoreactor, *J. Photoch. Photobio. A* **159** (2003) 47–59.
39. J.-F. Wu, C.-H. Hung, C.-S. Yuan, Kinetic modeling of promotion and inhibition of temperature on photocatalytic degradation of benzene vapor, *J. Photoch. Photobio. A* **170** (2005) 299–306.
40. H. Ge, G. Chen, Q. Yuan, H. Li, Gas phase catalytic partial oxidation of toluene in a microchannel reactor, *Catal. Today* **110** (2005) 171–178.
41. J. Jeong, K. Sekiguchi, K. Sakamoto, Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO₂ catalyst: comparison of three UV sources, *Chemosphere* **57** (2004) 663–671.
42. N. Keller, E. Barraud, F. Bosc, D. Edwards, V. Keller, On the modification of photocatalysts for improving visible light and UV degradation of gas-phase toluene over TiO₂, *Appl. Catal. B-Environ.* **70** (2007) 423–430.
43. L. Cao, Z. Gao, S. L. Suib, T. N. Obee, S. O. Hay, J. D. Freihauty, Photocatalytic Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO₂ Catalysts: Studies of Deactivation and Regeneration, *J. Catal.* (2000) 253–261.
44. R. Mendez-Roman, N. Cardona-Martinez, Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene, *Catal. Today* **40** (1998) 353–365.
45. E. Obuchi, T. Sakamoto, K. Nakano, Photocatalytic decomposition of acetaldehyde over TiO₂/SiO₂ catalyst, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 1525–1530.
46. V. Keller, P. Bernhardt, F. Garin, Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO₂, Pt/TiO₂ and WO₃/TiO₂ catalysts, *J. Catal.* **215** (2003) 129–138.
47. C.-P. Chang, J.-N. Chen, M.-C. Lu, H.-Y. Yang, Photocatalytic oxidation of gaseous DMF using thin film TiO₂ photocatalyst, *Chemosphere* **58** (2005) 1071–1078.
48. K. Demeestere, A. D. Visscher, J. Dewulf, M. V. Leeuwen, H. V. Langenhove, A new kinetic model for titanium dioxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas-phase, *Appl. Catal. B-Environ.* **54** (2004) 261–274.
49. T. H. Lim, S. D. Kim, Photocatalytic degradation of trichloroethylene (TCE) over TiO₂/silica gel in a circulating fluidized bed (CFB) photoreactor, *Chem. Eng. Process.* **44** (2005) 327–334.
50. Y. Ku, C.-M. Ma, Y.-S. Shen, Decomposition of gaseous trichloroethylene in a photoreactor with TiO₂-coated nonwoven fiber textile, *Appl. Catal. B-Environ.* **34** (2001) 181–190.
51. C. S. Zalazar, C. A. Martin, A. E. Cassano, Photocatalytic intrinsic reaction kinetics. II: Effects of oxygen concentration on the kinetics of the photocatalytic degradation of dichloroacetic acid, *Chem. Eng. Sci.* **60** (2005) 4311–4322.
52. G. Palmisano, M. Addamo, V. Augugliaro, T. Caronna, A. D. Paola, E. G. Lopez, V. Loddo, G. Marcy, L. Palmisano, M. Schiavello, Selectivity of hydroxyl radical in the partial oxidation of aromatic compounds in heterogeneous photocatalysis, *Catal. Today* **122** (2007) 118–127.

53. S. Köppen, W. Langel, Adsorption of small organic molecules on anatase and rutile surfaces: a theoretical study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 1907–1915.
54. L. Osterlund, A. Mattsson, Surface characteristics and electronic structure of photocatalytic reactions on TiO₂ and doped TiO₂ nanoparticles, *Proc. of SPIE* **6340** (2006); doi: 10.1177/12.680304.
55. E. Barraud, F. Bosc, D. Edwards, N. Keller, V. Keller, Gas phase photocatalytic removal of toluene effluents on sulfated titania, *J. Catal.* **235** (2005) 318–326.
56. K. L. Yeung, S. T. Yau, A. J. Maira, J. M. Coronado, J. Soria, P. L. Yue, The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO₂, *J. Catal.* **219** (2003) 107–116.
57. A. J. Maira, J. M. Coronado, V. Augugliaro, K. L. Yeung, J. C. Conesa, J. Soria, Fourier Transform Infrared Study of the Performance of Nanostructured TiO₂ Particles for the Photocatalytic Oxidation of Gaseous Toluene, *J. Catal.* **202** (2001) 413–420.
58. G. Martra, S. Coluccia, L. Marchese, V. Augugliaro, V. Loddo, L. Palmisano, M. Schiavello, The role of H₂O in the photocatalytic oxidation of toluene in vapour phase on anatase TiO₂ catalyst: A FTIR study, *Catal. Today* **53** (1999) 695–702.
59. L. Zhang, W. A. Anderson, S. Sawell, C. Moralejo, Mechanistic analysis on the influence of humidity on photocatalytic decomposition of gas-phase chlorobenzene, *Chemosphere* **68** (2007) 546–553.
60. Y. Zhang, R. Yang, R. Zhao, A model for analyzing the performance of photocatalytic air cleaner in removing volatile organic compounds, *Atmos. Environ.* **37** (2003) 3395–3399.
61. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.* **95** (1995.) 735–758.
62. J. Taranto, D. Frochot, P. Pichat, Photocatalytic air purification: Comparative efficacy and pressure drop of a TiO₂-coated thin mesh and a honeycomb monolith at high air velocities using a 0.4 m³ close-loop reactor, *Sep. Purif. Technol.* **67** (2009) 187–193.
63. J. Taranto, D. Frochot, P. Pichat, Modeling and optimizing irradiance on planar, folded, and honeycomb shapes to maximize photocatalytic air purification, *Catal. Today* **122** (2007) 66–77.
64. T. Sano, N. Negishi, K. Takeuchi, S. Matsuzawa, Degradation of toluene and acetaldehyde with Pt-loaded TiO₂ catalyst and parabolic trough concentrator, *Sol. Energy* **77** (2004) 543–552.
65. M. Lewandowski, D. F. Ollis, Extension of a Two-Site transient kinetic model of TiO₂ deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics: concentration variations and catalyst regeneration studies, *Appl. Catal. B-Environ.* **45** (2003) 223–238.
66. V. Tomasic, F. Jovic, Z. Gomzi, Photocatalytic oxidation of toluene in the gas phase: Modelling an annular photocatalytic reactor, *Catal. Today* **137** (2008) 350–356.
67. A. S. Vuk, R. Jese, M. Gaberscek, B. Orel, G. Drazic, Structural and spectroelectrochemical (UV-vis and IR) studies of nanocrystalline sol-gel derived TiO₂ films, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **90** (2006) 452–468.
68. J. Z. Yu, H. E. Jeffries, Atmospheric photooxidation of alkylbenzenes. 2. Evidence of formation of epoxide intermediates, *Atmos. Environ.* **31** (1997) 2281–2287.
69. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Weinheim, Wiley-VCH, 1997.
70. M. D. Hernandez-Alonso, I. Tejedor-Tejedor, J. M. Coronado, J. Soria, M. A. Anderson, Sol-gel preparation of TiO₂-ZrO₂ thin films supported on glass rings: Influence of phase composition on photocatalytic activity, *Thin Solid Films* **502** (2006) 125–131.
71. M. C. Hidalgo, G. Colon, J. A. Navio, M. Macias, V. V. Kriventsov, D. I. Kochubey, M. V. Tsodikov, EXAFS study and photocatalytic properties of un-doped and iron-doped ZrO₂-TiO₂ (photo-) catalysts, *Catal. Today* **128** (2007) 245–250.
72. S. Liu, Y. Wang, Z. Xiu, M. Lu, C. Yu, Preparation and photocatalytic properties of La-doped TiO₂/ZrTiO₄ heterogeneous thin films, *J. Alloy. Compd.* **425** (2006) 274–277.
73. J. A. Navio, G. Colon, J. M. Herrmann, Photoconductive and photocatalytic properties of ZrTiO₄. Comparison with the parent oxides TiO₂ and ZrO₂, *J. Photoch. Photobio. A* **108** (1997) 179–185.
74. S. Zrnčević, *Kataliza i katalizatori*, Zagreb, HINUS, 2005.
75. M. Kang, S.-J. Choung, J. Y. Park, Photocatalytic performance of nanometer-sized Fe_xO_y/TiO₂ particle synthesized by hydrothermal method, *Catal. Today* **87** (2003) 87–97.
76. C. He, D. Shu, Y. Xiong, X. Zhu, X. Li, Comparison of catalytic activity of two platinumised TiO₂ films towards the oxidation of organic pollutants, *Chemosphere* **63** (2006) 183–191.
77. M. Kang, W.-J. Hong, M.-S. Park, Synthesis of high concentration titanium-incorporated nanoporous silicates (Ti-NPS) and their photocatalytic performance for toluene oxidation, *Appl. Catal. B-Environ.* **53** (2004) 195–205.
78. Y. M. Wang, S. W. Liu, Z. Xiu, X. B. Jiao, X. P. Cui, J. Pan, Preparation and photocatalytic properties of silica gel-supported TiO₂, *Mater. Lett.* **60** (2006) 974–978.
79. J. Zhu, Z. Deng, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, J. Huang, L. Zhang, Hydrothermal doping method for preparation of Cr³⁺-TiO₂ photocatalysts with concentration gradient distribution of Cr³⁺, *Appl. Catal. B-Environ.* **62** (2006) 329–335.
80. S. Sakthivel, M. C. Hidalgo, D. W. Bahnemann, S.-U. Geissen, V. Murugesan, A. Vogelpohl, A fine route to tune the photocatalytic activity of TiO₂, *Appl. Catal. B-Environ.* **63** (2006) 31–40.
81. R. Asahi, T. Morikawa, Nitrogen complex species and its chemical nature in TiO₂ for visible-light sensitized photocatalysis, *Chem. Phys.* **339** (2007) 57–63.
82. R. Khan, S. W. Kim, T.-J. Kim, C.-M. Nam, Comparative study of the photocatalytic performance of boron-iron Co-doped and boron-doped TiO₂ nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* **112** (2008) 167–172.
83. Y. Paz, Photocatalytic Treatment of Air: From Basic Aspects to Reactors, u H. I. de Lasa, B. S. Rosales (ur), *Advances in Chemical Engineering*, Vol. 36, Photocatalytic Technologies, Elsevier, 2009., str. 289–336.
84. A. E. Cassano, O. M. Alfano, Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors, *Catal. Today* **58** (2000) 167–197.
85. H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, Removal of indoor pollutants under UV irradiation by a composite TiO₂-zeolite sheet prepared using a papermaking technique, *Chemosphere* **50** (2003) 79–83.
86. T. V. Gerven, G. Mul, J. Moulijn, A. Stankiewicz, A review of intensification of photocatalytic processes, *Chem. Eng. Process.* **46** (2007) 781–789.
87. M. Furman, S. Corbel, G. Wild, O. Zahraa, Photocatalytic reaction intensification using monolithic supports designed by stereolithography, *Chem. Eng. Process.* **49** (2010) 35–41.
88. A. Queffeuilou, L. Geron, E. Schaer, Prediction of photocatalytic air purifier apparatus performances with a CFD approach using experimentally determined kinetic parameters, *Chem. Eng. Sci.* **65** (2010) 5067–5074.
89. F. Shiraishi, M. Nagano, S. Wang, Characterization of a photocatalytic reaction in a continuous-flow recirculation reactor system, *J. Chem. Technol. Biot.* **81** (2006) 1039–1048.
90. M. Lewandowski, D. F. Ollis, Halide acid pretreatments of photocatalysts for oxidation of aromatic air contaminants: rate enhancement, rate inhibition, and a thermodynamic rationale, *J. Catal.* **217** (2003) 38–46.

91. M. Lewandowski, D. F. Ollis, A Two-Site kinetic model simulating apparent deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics on titanium dioxide (TiO₂), *Appl. Catal. B-Environ.* **43** (2003) 309–327.
92. M. Lewandowski, D. F. Ollis, Extension of a Two-Site transient kinetic model of TiO₂ deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics: concentration variations and catalyst regeneration studies, *Appl. Catal. B-Environ.* **45** (2003) 223–238.
93. P. Monneyron, M.-H. Manero, J.-N. Foussard, F. Benoit-Marquie, M.-T. Maurette, Heterogeneous photocatalysis of butanol and methyl ethyl ketone – characterization of catalyst and dynamic study, *Chem. Eng. Sci.* **58** (2003) 971–978.
94. A. O. Ibhaddon, I. M. Arabatzis, P. Falaras, D. Tsoukleris, The design and photoreaction kinetic modeling of a gas-phase titania foam packed bed reactor, *Chem. Eng. J.* **133** (2007) 317–323.
95. P. Du, J. T. Carneiro, J. A. Moulijn, G. Mul, A novel photocatalytic monolith reactor for multiphase heterogeneous photocatalysis, *Appl. Catal. A-Gen.* **334** (2008) 119–128.
96. C. Nicolella, M. Rovatti, Mathematical modeling of monolith reactors for photocatalytic oxidation of air contaminants, *Chem. Eng. J.* **69** (1998) 119–126.
97. M. M. Hossain, G. B. Raupp, S. O. Hay, T. N. Obee, Three-dimensional developing flow model for photocatalytic monolith reactor, *AIChE J.* **45** (1999) 1309–1321.
98. K. Sekiguchi, K. Yamamoto, K. Sakamoto, Photocatalytic degradation of gaseous toluene in an ultrasonic mist containing TiO₂ particles, *Catal. Commun.* **9** (2008) 281–285.
99. O. Prieto, J. Feroso, R. Irusta, Photocatalytic Degradation of Toluene in Air Using a Fluidized Bed Photoreactor, *Int. J. Photoenergy* (2007) ID 32859.
100. J. A. Dibble, G. B. Raupp, Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated air streams, *Environ. Sci. Technol.* **26** (1992) 492–495.
101. D. W. Clarke, J. C. Joseph, J. P. Ferris, The Design and Use of a Photochemical Flow Reactor: A Laboratory Study of the Atmospheric Chemistry of Cyanoacetylene on Titan, *Icarus* **147** (2000) 282–291.
102. G. E. Imoberdorf, A. E. Cassano, H. A. Irazoqui, O. M. Alfano, Simulation of a multi-annular photocatalytic reactor for degradation of perchloroethylene in air: Parametric analysis of radiative energy efficiencies, *Chem. Eng. Sci.* **64** (2007) 1138–1154.
103. S. Romero-Vargas Castrillón, H. Ibrahim, H. de Lasa, Flow-field investigation in a photocatalytic reactor for air treatment (Photo-CREC-air), *Chem. Eng. Sci.* **61** (2006) 3343–3361.
104. I. Salvadó-Estivill, D. M. Hargreaves, G. L. Puma, Evaluation of the intrinsic photocatalytic oxidation kinetics of indoor air pollutants, *Environ. Sci. Technol.* **6** (2007) 2028–2035.
105. G. L. Puma, I. Salvadó-Estivill, T. N. Obee, S. O. Hay, Kinetics rate model of the photocatalytic oxidation of trichloroethylene in air over TiO₂ thin films, *Sep. Purif. Technol.* **67** (2009) 226–232.
106. F. Taghipour, M. Mohseni, CFD Simulation of UV Photocatalytic Reactors for Air Treatment, *AIChE J.* **51** (2005) 3039–3047.
107. M. Mohseni, F. Taghipour, Experimental and CFD analysis of photocatalytic gas phase vinyl chloride (VC) oxidation, *Chem. Eng. Sci.* **59** (2004) 1601–1609.
108. V. Wagner, M. E. Jenkin, S. M. Saunders, J. Stanton, K. Wirtz, M. J. Pilling, Modelling of the photooxidation of toluene: conceptual ideas for validating detailed mechanisms, *Atmos. Chem. Phys.* (2003) 89–106.

Napomena glavnog urednika:

Autori ovog rada nisu prihvatili sve sugestije metrologa.

SUMMARY

Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Application for Treatment of Polluted Air*F. Jović and V. Tomašić**

The use of heterogeneous photocatalysts for the abatement of environmental problems has received increased attention during the last three decades. The photocatalyst used in most of these studies was titanium dioxide. This fact relates to the unique physical and chemical properties of titanium dioxide and similar semiconductor materials, such as ZnO, MgO, WO₃, Fe₂O₃, CdS, etc. that may be utilized for a wide range of potential applications. Specifically, upon ultraviolet irradiation these materials exhibit photocatalytic activity that enables the oxidative destruction of a wide range of organic compounds and biological species on their surface. In addition, these materials may also exhibit photocatalytically induced superhydrophilicity that converts the hydrophobic character of the surface to hydrophilic when exposed to UV light. This causes the formation of uniform water films on the surface of these materials, which prevents the adhesion of inorganic or organic components and thus retains a clean surface on the photocatalyst. Photocatalytic materials may be deployed on surfaces of various substrates, such as glass, ceramics or metals to provide layers that exhibit photocatalytic activity when they are exposed to light. Excitation of a photocatalyst leads to the creation of electrons and holes in the semiconductor material. Furthermore, these electrons and holes interact with molecules adsorbed on the semiconductor and can induce charge transfer process that results in the degradation of the adsorbate. The commercial potentials of heterogeneous photocatalysis are huge, including medical applications, application in the field of architecture (particularly for the cultural heritage purposes, facade paints, etc.), automotive and food industries (cleaner technologies, non-fogging glass and mirrors, product safety), textile and glass industry, as well as in environmental protection (water and air purification and disinfection). After the discovery that the photocatalytic degradation of organic compounds is generally more efficient in the gas phase than in the liquid phase, and the fact that the treatment cost may be significantly lower than that of the water phase photocatalytic treatment, the scientific interest has shifted towards the application of photocatalysis for air treatment. This paper describes the basics of heterogeneous photocatalysis, mainly on TiO₂ and the application of photocatalytic processes for air treatment purposes. Review of more interesting practical application of heterogeneous photocatalysis for the treatment of polluted air is presented. Special efforts are made to describe the technical aspects of the photocatalytic processes and to characterize different photocatalytic reactors in use for air treatment.

*Faculty of Chemical Engineering and Technology,
Dept. of Reaction Engineering and Catalysis,
Marulićev trg 19,
10 000 Zagreb, Croatia*

*Received October 15, 2010
Accepted March 8, 2011*