

Katalitička oksidacija fenola uz zeolitni katalizator Cu/Y-5: 1. dio: Priprava i karakterizacija katalizatora

DOI: 10.15255/KUI.2013.032
KUI-1/2015
Izvorni znanstveni rad
Prispjelo 11. listopada 2013.
Prihvaćeno 4. veljače 2014.

K. Maduna Valkaj,^{a*} O. Witinne^a i A. Katovic^b

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

^b Department of Environmental and Chemical Engineering, University of Calabria,
Via Pietro Bucci, 87 036 Arcavacata di Rende (CS)

|| Sažetak

Potreba za uklanjanjem organskih nečistoća iz industrijskih otpadnih voda uvjetovala je razvoj novih, djelotvornih tehnologija s posebnim naglaskom na uštedu sirovina i energije te ekonomičnost procesa. Katalitička oksidacija organskih zagađenja vodikovim peroksidom u vodenom mediju, poznata kao metoda CWPO (eng. *Catalytic Wet Peroxide Oxidation*), jedan je od postupaka koji ispunjava navedene zahtjeve. Upotrebom vodikova peroksida, kao oksidacijskog sredstva, i pogodnog heterogenog katalizatora moguće je proces provoditi pri atmosferskom tlaku i temperaturi ispod 383 K. Zeoliti su zbog svojih specifičnih značajki (selektivnost prema veličini i obliku molekula, termička i kemijska stabilnost, neškodljivost živom svijetu) izrazito pogodni katalizatori za uporabu u selektivnim oksidacijskim procesima. Stoga su u ovom radu proučavani aktivnost, selektivnost i stabilnost katalizatora Cu/Y-5 u reakciji oksidacije fenola vodikovim peroksidom. Katalizator je pripremljen ionskom izmjenom protoniranog oblika komercijalnog zeolita. Karakterizacija katalizatora obuhvaćala je rendgensku difrakciju (XRD), pretražnu elektronsku mikroskopiju (SEM) i elementnu analizu atomskim apsorpcijskim spektrometrom (AAS), te određivanje specifične površine i obujma pora (standardna BET-metoda). Reakcija je provedena u šaržnom Parrovo reaktoru pri atmosferskom tlaku i temperaturama od 323 do 353 K. Katalizator je pripremljen u praškastom obliku, a maseni udjel bakra u zeolitu iznosio je 3,46 %. Početna koncentracija fenola u reakcijskoj otopini bila je 0,01 mol dm⁻³, a vodikova peroksida od 0,01 do 0,10 mol dm⁻³. Dobiveni eksperimentalni podaci testirani su sljedećim kinetičkim modelima za oksidaciju fenola $r_{ph} = k_1 c_{ph} c_{HP}$ i raspad vodikova peroksida $r_{HP} = k_2 c_{HP}$, a kinetički parametri procijenjeni su Nelder-Meadovom metodom nelinearnog optimiranja. Rezultati provedenih istraživanja pokazali su da je pri ispitivanim reakcijskim uvjetima primjenom postupka CWPO uz katalizator Cu/Y-5 moguće iz početne reakcijske smjese u potpunosti ukloniti fenol uz istodobno 54,5 %-tno smanjenje sadržaja ukupnog organskog ugljika.

|| Ključne riječi

Katalitičko pročišćavanje otpadnih voda, oksidacija fenola, vodikov peroksid, zeoliti, kinetička analiza

Uvod

Odlaganje opasnog i štetnog otpada u okoliš jedan je od najvećih izazova suvremene industrijske prakse. Posebna su opasnost toksične organske tvari koje su prisutne u otpadnim vodama, čvrstom otpadu i plinovima mnogih industrijskih procesa. Osim izravne opasnosti za ljudsko zdravlje i zdravlje drugih živih bića, njihovo nekontrolirano odlaganje dovodi do dugotrajnog onečišćenja okolnog zemljišta te nadzemnih i podzemnih voda. Kako su vode u ekološkom smislu najopterećeniji i najugroženiji, ali ujedno i najvažniji dio globalnog ekosustava, provode se brojna istraživanja s ciljem iznalaženja novih tehnologija za što djelotvornije čišćenje voda zagađenih organskim spojevima kao što su fenol i njegovi derivati. Fenol je izrazito toksičan spoj za koji se sumnja da ima mutagena i karcinogena svojstva, te je zbog toga zabranjeno nekontrolirano ispuštanje u okoliš svih otpadnih voda koje ga mogu sadržavati. U komercijalnim postrojenjima za obradu industrijskih otpadnih

voda koje sadrže toksične organske spojeve, fenol i fenolni spojevi najčešće se uklanjaju adsorpcijom, ekstrakcijom, destilacijom i biološkom obradom u procesima s aktivnim muljem.¹⁻³ Međutim većina efluenta koji potječu iz industrijskih procesa u kojima se upotrebljavaju fenolni spojevi sadrži više od 100 ppm fenola, što je prekoncentrirano za većinu klasičnih metoda obrade. Osim toga, postupci koji se temelje na uklanjanju zagađivala iz otpadne vode generiraju novi problem: kada se organska komponenta ne može regenerirati i vratiti u proizvodni proces, mora se ili spaljivati ili odlagati, što zahtijeva dodatne postupke obrade. U takvim je slučajevima pogodnije primijeniti postupak kojim će se organska tvar potpuno oksidirati ili prevesti u neškodljiv oblik. Kemijske metode obrade, primjerice katalitička oksidacija vodikovim peroksidom (eng. *Catalytic Wet Peroxide Oxidation*, CWPO) mogu ostvariti taj cilj.⁴⁻⁸ Ovaj heterokatalitički proces vrlo se uspješno provodi pri atmosferskom tlaku i temperaturama nižim od 373 K. Katalitička oksidacija uporabom oksidansa koji nije štetan, kao što je to primjerice vodikov peroksid, pokazala je zadovoljavajuću učinkovitost s obzirom na stupanj redukcije zagađivala. Stoga su se istraživanja vezana uz unaprjeđenje

* Autor za dopisivanje: Dr. sc. Karolina Maduna Valkaj
e-pošta: kmaduna@fkit.hr

i primjenu ove metode obrade otpadnih voda tijekom posljednjeg desetljeća pojačala. Akumulacija znanja vezanih za razvoj novih tehnologija uklanjanja fenola iz otpadnih voda nije važna samo za obradu fenolnih otpadnih voda već i ostalih toksičnih i biološki nerazgradljivih zagađivala poput policikličkih aromatskih spojeva, halogeniranih i organometalnih spojeva te pesticida.

Prema dosadašnjim spoznajama, zeoliti modificirani bakrom kao katalitički aktivnom tvari imaju posebno dobre katalitičke značajke u usporedbi s ostalim tipovima heterogenih katalizatora.^{9–12} Stoga je, na osnovi literaturnih podataka te aktualnih trendova u istraživanju i razvoju katalitičkih oksidacijskih procesa za obradu industrijskih i komunalnih otpadnih voda, zeolit HY-5 izabran za nosač u koji je ugrađen bakar kao katalitički aktivna tvar. U ovom radu, prvom u seriji, prikazani su rezultati pripreve, karakterizacije te ispitivanja aktivnosti katalizatora Cu/Y-5 u reakciji oksidacije fenola vodikovim peroksidom u vodenoj otopini. Također je istražen i utjecaj reakcijskih parametara na katalitičke značajke: aktivnost, selektivnost i stabilnost katalizatora

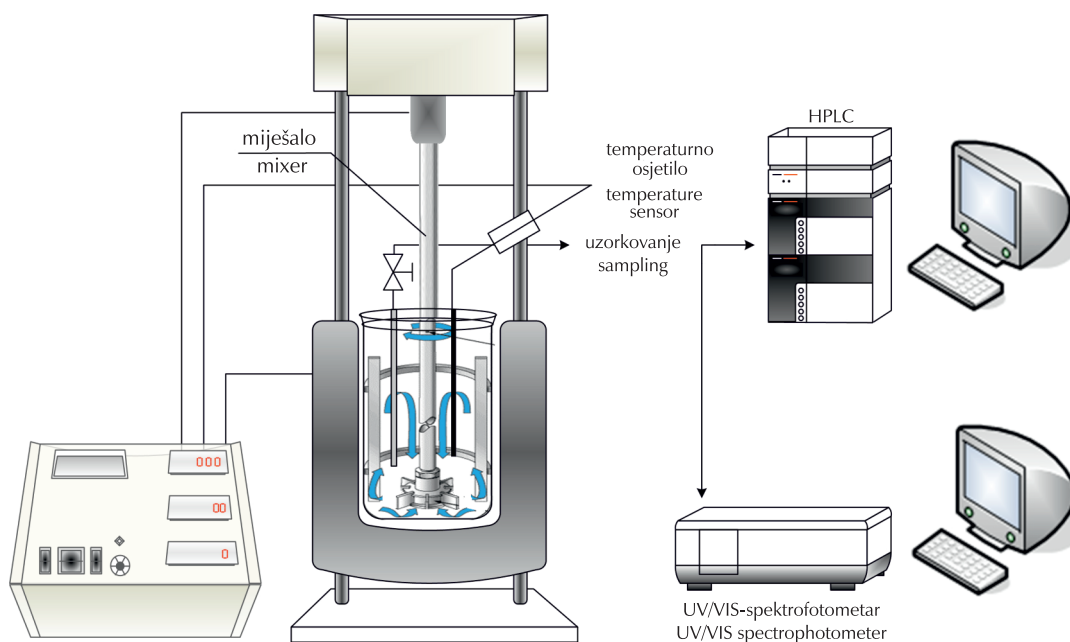
Eksperimentalni dio

Priprava i karakterizacija katalizatora

Katalizator Cu/Y-5 pripremljen je ionskom izmjenom komercijalnog zeolita HY-5 kationima bakra iz vodene otopine bakrova acetata.^{16,17} Komercijalni zeolit HY-5 nabavljen je od Süd-Chemie Germany u protoniranom obliku (H⁺). Prema podacima dobivenim od proizvođača omjer SiO₂/Al₂O₃ u zeolitu iznosio je 5,2, maseni udjel Na₂O manji od 0,18 %, a specifična površina 750 m² g⁻¹.

Tijekom pripreve katalizatora u prvom koraku zeolit je ispiran otopinom natrijeva nitrata koncentracije 1 mol l⁻¹ kako bi se preveo u oblik pogodniji za nanošenje katalitički aktivne komponente. Deset grama zeolita suspendirano je u 1 dm³ otopine NaNO₃ pri sobnoj temperaturi tijekom 24 h, nakon čega je suspenzija profiltrirana, a katalizator sušen tijekom noći pri 298 K. Druga faza obuhvaćala je ionsku izmjenu Na-oblika zeolita Y-5 kationima bakra iz vodene otopine bakrova acetata. U tu svrhu 10 g zeolita suspendirano je u 0,5 dm³ otopine Cu(CH₃COO)₂ koncentracije 0,015 mol l⁻¹ pri temperaturi 298 K tijekom 24 h, nakon čega je uslijedila filtracija i sušenje. Tijekom izmjene s kationima bakra kontroliran je pH otopine koji se nije znatnije mijenjao, a iznosio je 5,75. Dobiveni katalizator bio je u praškastom obliku i svijetloplave boje. Količina bakra na katalizatoru pripremljenom ionskom izmjenom preliminarno je izračunata iz razlike koncentracija otopina bakrova acetata prije i poslije ionske izmjene, određenih kompleksometrijskom metodom pomoću EDTA,¹⁸ a maseni udjel bakra iznosio je 3,53 %.

Katalizatoru su standardnom BET-analizom (adsorpcija N₂) instrumentom Micrometrics ASAP 2000 određeni obujam pora, srednji promjer pora te specifična površina. Programski softver obuhvaćao je analizu specifične površine metodom BET i Langmuirovom jednadžbom, analizu debljine sloja Harkins-Jurinom jednadžbom i raspodjelu veličine pora (Barett-Joyner-Halendeov model). Veličina kristalita, te morfologija i homogenost zrna katalizatora određeni su pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) na elektronskom mikroskopu FEG (*Field Emission Gun*) Quanta 200F FEI/Philips, a uvid u kristalnu strukturu i disperznost površine katalizatora dobiven je difrakcijom rendgenskih zraka difraktometrom Philips PW 1830 zračenjem CuK_α u



Slika 1 – Shematski prikaz eksperimentalnog sustava

Fig. 1 – Schematic representation of reaction system

području Braggovih kuteva 2θ od 5° do 40° brzinom smanjenja $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$. Količina katalitički aktivne tvari na katalizatoru određena je i elementnom analizom na uređaju AAS Perkin Elmer 3110.

Opis reaktora i izvedba mjerenja

Aktivnost pripremljenog katalizatora ispitana je u reakciji oksidacije fenola vodikovim peroksidom u vodenoj otopini. Reakcija je provedena u suspenzijskom kotlastom reaktoru obujma 200 cm^3 (4560 Mini Bench Top Reactor Parr Instruments) izrađenom od nehrđajućeg čelika. U reaktor su ugrađeni odbojnici (nepokretne lopatice) radi boljeg miješanja reakcijske smjese, a opremljen je sustavom za upravljanje i regulaciju procesnih varijabli: temperature, tlaka i broja okretaja miješala. Shematski prikaz aparature dan je na slici 1.

Početna koncentracija fenola iznosila je $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, a vodikova peroksida od $0,01$ do $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$. Vodena otopina fenola koja je sadržavala zadanu masu katalizatora zagrijavana je do radne temperature uz konstantno miješanje (200 okretaja u minuti). Nakon postizanja radne temperature, u reakcijsku smjesu dodan je vodikov peroksid, čime je reakcija započela. U određenim vremenskim intervalima iz reaktora je uziman uzorak reakcijske smjese za analitičko praćenje kemijskog sastava. Smanjenje koncentracije fenola praćeno je spektrofotometrom Shimadzu UV-1600PC 4-aminoantipirinskom metodom¹⁹ pri valnoj duljini 510 nm , a vodikova peroksida titrimetrijski modificiranom jodometrijskom metodom i spektrofotometrijski amonij-metavanadatnom metodom pri 450 nm .²⁰ Tijekom reakcije praćena je i promjena pH reakcijske otopine pH-metrom InoLab WTW opremljenom kombiniranom staklenom elektrodom. Kod pojedinih reakcija praćena je i promjena sadržaja ukupnog organskog ugljika reakcijske smjese analizatorom ugljika TOC-V CSN Shimadzu. Identifikacija međuprodukata reakcije određena je HPLC-analizom instrumentom Jasco 2080 HPLC pri sljedećim uvjetima: Lichrosorb RP18 $10 \mu\text{m}$, analitička kolona $25 \times 0,46 \text{ mm}$, protok mobilne faze (obujamski omjer metanol : voda = $20 : 80$, puferirano na pH 2,7) $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, obujam uzorka $20 \mu\text{l}$, detekcija detektorom UV/VIS pri valnoj duljini 215 nm . Identifikacija međuprodukata oksidacije fenola provedena je usporedbom vremena zadržavanja izdvojenih signala na kromatogramima s vremenima zadržavanja vanjskih standarda (tablica 1).

Rezultati i rasprava

Karakterizacija katalizatora

Fizičke značajke nosača (HY-5) i katalizatora (Cu/Y-5) navedene su u tablici 2 iz koje se može vidjeti da ugradnja bakra u kristalnu rešetku zeolita u manjoj mjeri utječe na fizičke značajke katalizatora.

Uvođenjem bakra u kristalnu rešetku zeolita dolazi do smanjenja specifične površine i obujma pora, što ukazuje na vjerojatnost da se dio bakra vezao na aktivna mjesta koja se nalaze u porama katalizatora. Nadalje, kako je srednji promjer pora manji od 2 nm to je potvrda da katalizator Cu/Y-5 ima mikroporoznu strukturu.

Tablica 1 – Vremena zadržavanja međuprodukata oksidacije fenola vodikovim peroksidom (HPLC-analiza; analitička kolona Lichrosorb RP18 $10 \mu\text{m}$, $25 \times 0,46 \text{ mm}$, protok mobilne faze $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (ψ (metanol : voda) = $20 : 80$), puferirana na pH = 2,7 fosfatnim puferom $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$), obujam uzorka $20 \mu\text{l}$, detekcija na detektoru UV/VIS pri valnoj duljini 215 nm)

Table 1 – Retention times of phenol oxidation intermediates (HPLC analysis; Lichrosorb RP18 $10 \mu\text{m}$, $25 \times 0,46 \text{ mm}$ analytical column, mobile phase flow $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (ψ (methanol : water) = $20 : 80$, buffered at pH = 2,7 with phosphate buffer $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$), injection volume $20 \mu\text{l}$, UV/VIS detection at 215 nm)

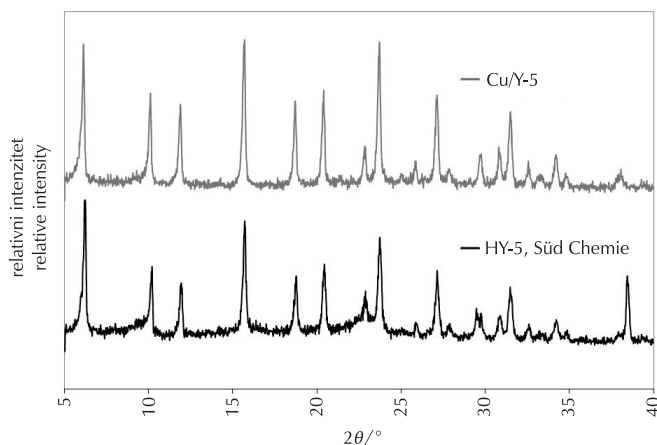
Međuprodukt Intermediate	Vrijeme zadržavanja/ Retention time/min
oksalna kiselina oxalic acid	2,597
maleinska kiselina maleic acid	3,194
octena kiselina acetic acid	3,911
fumarna kiselina fumaric acid	4,583
hidrokinon hydroquinone	5,383
p-benzokinon p-benzoquinone	8,512
katehol catechol	9,300
fenol phenol	17,890

Tablica 2 – Fizičke i kemijske značajke katalizatora

Table 2 – Physical and chemical properties of prepared catalyst

Katalizator Catalyst	$w_{\text{Cu}}/\%$	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_{\text{p}}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	d_{p}/nm
HY-5	—	758,63	0,38	1,96
Cu/Y-5	3,46	742,44	0,36	1,91

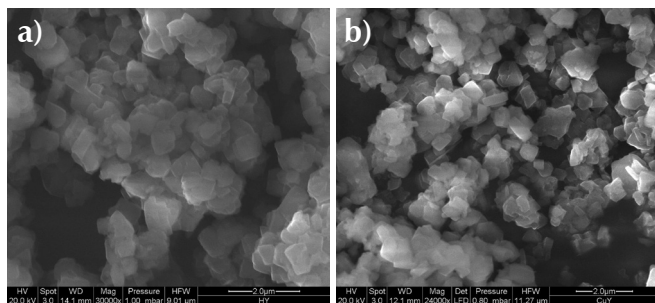
Na slici 2 prikazan je rendgenski difraktogram katalizatora ispitivanog u ovom radu. Kao što se može vidjeti iz grafičkog prikaza, i nosač i katalizator pokazuju karakteristične difraktograme za tip zeolita FAU (Y) s vrlo uskim pikovima i malom površinom ispod krivulje, što ukazuje na odsustvo amorfne faze, odnosno visok stupanj kristalnosti uzorka. Uvođenje bakra u kristalnu strukturu zeolita HY-5 nije uzrokovalo promjenu kristalnosti uzorka s obzirom na to da se oba difraktograma vrlo dobro poklapaju kako u broju i rasporedu pikova tako i u njihovu intenzitetu. Također se na katalizatoru koji sadrži bakar ne primjećuje pojava novih pikova zbog čega se može pretpostaviti da se bakar vezao uglavnom unutar pora zeolita.^{21,22}



Slika 2 – Rendgenski difraktogram zeolita HY-5 i katalizatora Cu/Y-5

Fig. 2 – X-ray diffraction patterns of HY-5 zeolite and Cu/Y-5 catalyst

Na slici 3 prikazane su SEM-snimke komercijalnog zeolita HY-5 koji je upotrijebljen kao nosač, te katalizatora Cu/Y-5 pripremljenog ionskom izmjenom. Može se vidjeti da ugradnja bakra u nosač ne utječe na morfologiju i veličinu kristalita koja se kreće od $\approx 0,4$ do $1,1 \mu\text{m}$, a struktura im poprma oblik pravilnog oktaedra. Također se može uočiti pojava aglomeracije sitnijih kristalita. Ovi su rezultati u skladu s rezultatima dobivenim mjerenjem fizičkih značajki katalizatora (obujma pora).



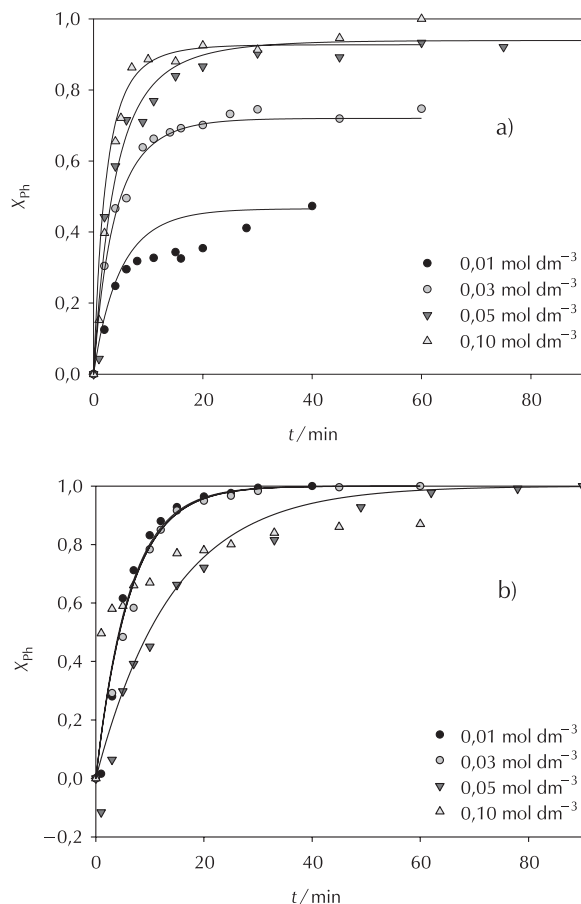
Slika 3 – SEM-snimci a) zeolita HY-5 i b) katalizatora Cu/Y-5

Fig. 3 – Electron micrographs (SEM) of a) HY-5 zeolite and b) Cu/Y-5 catalyst

Ispitivanje aktivnosti, selektivnosti i stabilnosti katalizatora

Preliminarnim mjerenjima, tijekom kojih je ispitivan utjecaj brzine okretanja miješala i mase katalizatora u reaktoru, utvrđeno je da međufazna i unutarfazna difuzija ne utječu na brzinu reakcije, što znači da se reakcija oksidacije fenola vodikovim peroksidom provodi u kinetičkom području.²³ Također je nađeno da zeolit H-Y5 (koji ne sadrži katalitički aktivnu komponentu) ne pokazuje katalitičku aktivnost u procesu CWPO s obzirom na to da su nakon 180 minuta reakcije konverzije obaju reaktanata bile gotovo identične onima u slučaju kada je reakcija provedena bez katalizatora. Konverzija fenola iznosila je 5 %, a vodikova peroksida 10 % pri sljedećim reakcijskim uvjetima: $c_{\text{Ph}} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{HP}} = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{H-Y5}} = 0,5 \text{ g dm}^{-3}$, $T = 353 \text{ K}$.

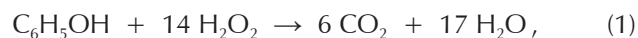
Na slici 4 prikazan je tipični primjer utjecaja početne koncentracije H_2O_2 na konverziju fenola i vodikova peroksida kada je reakcija provedena na katalizatoru Cu/Y-5 pri 353 K.



Slika 4 – Utjecaj početne koncentracije vodikova peroksida na konverziju fenola (a) i vodikova peroksida (b) uz katalizator Cu/Y-5 ($c_{\text{F}} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $w_{\text{Cu}} = 3,46 \%$, $\gamma_{\text{kat}} = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$, $T = 353 \text{ K}$, točke – eksperimentalni podaci, linije – model)

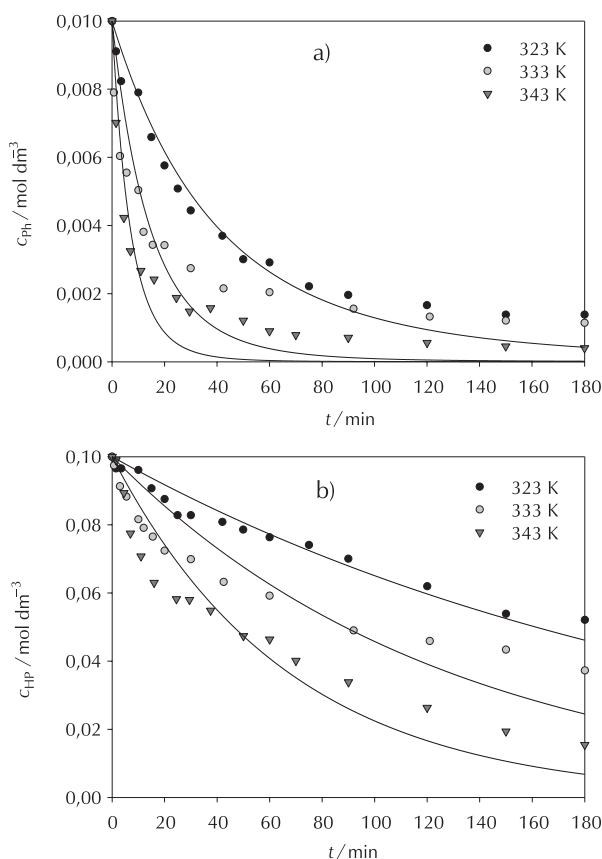
Fig. 4 – Influence of initial oxidant concentration on phenol removal (a) and hydrogen peroxide decomposition (b) in CWPO reaction over Cu/Y-5 catalyst ($c_{\text{F}} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $w_{\text{Cu}} = 3,46 \%$, $\gamma_{\text{kat}} = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$, $T = 353 \text{ K}$, symbols – experimental data, lines – theoretical data)

Na slici se može vidjeti da s porastom početne koncentracije vodikova peroksida raste brzina oksidacije fenola uz istodobno postizanje veće konverzije u kraćem vremenskom periodu. Također se može uočiti da porast koncentracije vodikova peroksida ima veći utjecaj na brzinu oksidacije fenola nego na brzinu raspada peroksida. Ako tijekom reakcije prikazane izrazom (1) dolazi do potpune oksidacije fenola,



moguće je izračunati stehiometrijsku količinu vodikova peroksida potrebnog za oksidaciju fenola. Dakle, 14 molova peroksida potrebno je za oksidaciju 1 mola fenola. Stoga se na slici 4 može vidjeti da do potpune oksidacije fenola dolazi u slučaju kada se upotrebljava približno stehiome-

trijaska količina peroksida, dok je kod substehiometrijskih količina, vrijeme potrebno za oksidaciju znatno dulje.



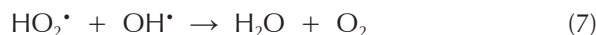
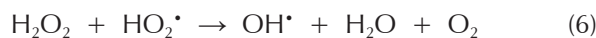
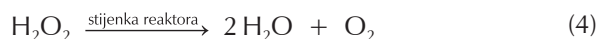
Slika 5 – Utjecaj temperature na brzinu oksidacije fenola (a) i raspada vodikova peroksida (b) uz katalizator Cu/Y-5 ($c_F = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{HP}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $w_{\text{Cu}} = 3,46 \%$, $\gamma_{\text{kat}} = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$, točke – eksperimentalni podaci, linije – model)

Fig. 5 – Influence of reaction temperature on phenol removal (a) and hydrogen peroxide decomposition (b) in CWPO reaction over Cu/Y-5 catalyst ($c_{\text{Ph}} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{HP}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $w_{\text{Cu}} = 3,46 \%$, $\gamma_{\text{kat}} = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$, symbols – experimental data, lines – theoretical data)

Aktivnost, selektivnost i stabilnost katalizatora u velikoj mjeri ovise o radnoj temperaturi, stoga je u radu ispitan utjecaj temperature na brzinu oksidacije fenola i raspad vodikova peroksida. Kao što se može vidjeti sa slike 5, porast temperature ima velik utjecaj na brzinu reakcija s obzirom na to da se pri višim temperaturama značajno ubrzava reakcija raspada vodikova peroksida, pri čemu se stvaraju i veće količine hidroksilnih radikala, što kao posljedicu ima bržu i potpuniju oksidaciju fenola. Također se može zamijetiti da su brzina i intenzitet raspada vodikova peroksida više ovisni o promjeni temperature od reakcije oksidacije fenola. Rezultati analize TOC u skladu su s rezultatima prikazanim na slici 5 budući da konverzija ukupnog organskog ugljika raste s porastom temperature pri kojoj se provodi reakcija. U reakciji oksidacije fenola vodikovim peroksidom uz $\gamma_{\text{kat}} = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$, $c_{\text{Ph},0} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ i $c_{\text{HP},0} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ konverzije ukupnog organskog ugljika iznosile su 26,5 % pri $T = 323 \text{ K}$, odnosno 54,5 % pri

$T = 353 \text{ K}$. Nakon provedene reakcije konverzija fenola je potpuna samo pri provođenju reakcije pri najvišoj temperaturi, dok se istodobno udjel vodikova peroksida u reakcijskoj smjesi smanji ispod 20 %. U slučajevima, kada se reakcija provodi sa substehiometrijskom količinom vodikova peroksida te provođenjem reakcija pri nižim temperaturama, razlike između izreagirano fenola i vodikova peroksida još su veće.

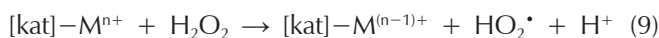
Ovakvo ponašanje reakcijskog sustava navodi na zaključak da dio prisutnog vodikova peroksida nije iskorišten za oksidaciju fenola i produkata njegove oksidacije, nego se troši i na nepoželjne reakcije koje obuhvaćaju disocijaciju peroksida, spontani raspad na vodu i kisik, raspad peroksida na stjenkama reaktora te reakcije u kojima vodikov peroksid sudjeluje kao potrošač (eng. scavenger) hidroksilnih radikala:^{24–26}



Kako bi se ispitala selektivnost katalizatora, reakcijska je smjesa analizirana primjenom visokodjelotvorne tekućinske kromatografije. Analizom HPLC utvrđeno je da oksidacijom fenola uglavnom nastaju hidrokinon i katehol te organske kiseline niske molekulske mase. Pri višim temperaturama oksidacija aromatskih spojeva (fenola, katehola i hidrokinona) je potpunija, što potvrđuje i konverzija ukupnog organskog ugljika. Treba spomenuti da su navedeni rezultati dobiveni upotrebom 71,4 % vodikova peroksida u odnosu na količinu potrebnu za postizanje potpune oksidacije organskog onečišćivača. Od organskih kiselina niske molekulske mase u najvećoj mjeri dolazi do nastajanja maleinske, fumarne, oksalne i octene kiseline koje predstavljaju smetnju daljnjem nastavku procesa oksidacije. Pokazalo se da su ti spojevi pri blagim reakcijskim uvjetima vrlo stabilni te da stvaraju stabilne komplekse s katalitički aktivnom metalnom komponentom katalizatora (Cu^{2+} ionima), te tako smanjuju njegovu stabilnost u ovim procesima.²⁷ Nadalje, što je katalizator aktivniji, tj. što se reakcija provodi pri višoj temperaturi, konverzija fenola je veća, pri čemu međuprodukti reakcije nastaju u većim koncentracijama. Nastajanje organskih kiselina tijekom reakcije dovodi do smanjenja pH reakcijske smjese, koji se ovisno o aktivnosti katalizatora smanjuje od početne vrijednosti 6 do konačne vrijednosti ≈ 3 . Budući da se pH otopine smanjuje ovisno o tome koliko nastaje organskih kiselina, niži pH reakcijske smjese ukazuje na veću aktivnost i selektivnost katalizatora, što je izraženije provođenjem reakcije pri višoj temperaturi. Istraživanje stabilnosti katalitički aktivne tvari na nosaču pokazalo je da je otpuštanje bakrovih kationa s katalizatora u reakcijsku smjesu uvijek prisutno kada su međuprodukti reakcije organske kiseline i kada dolazi do znatne promjene pH otopine.

Kinetička analiza

Oksidacija aromatskih ugljikovodika složen je proces koji se odvija lančanim radikalnim mehanizmom u više koraka. Većina autora²⁸⁻³⁴ smatra da u prvom koraku nazvanom *inicijacija* dolazi do adsorpcije vodikova peroksida na aktivna mjesta katalizatora, pri čemu se inicira nastajanje visokoreaktivnih hidroksilnih radikala:



Nastali hidroksilni radikali zatim reagiraju s organskom molekulom u otopini (*propagacijski korak*), pri čemu nastaju hidroperoksilni, organski i organski peroksilni radikali te organski međuprodukti koji reagiraju međusobno i s hidroksilnim radikalima. Pojačavanju učinka ovog stupnja reakcije doprinosi činjenica da je hidroksilni radikal vrlo reaktivan i neselektivan, stoga će se paralelno odvijati oksidacija svih organskih tvari prisutnih u reakcijskoj smjesi. Daljnjom oksidacijom nastaju niskomolekulske organske kiseline, što dovodi do sniženja pH reakcijskog sustava. U najvećoj mjeri dolazi do nastajanja oksalne, maleinske, fumarne i octene kiseline koje se znatno sporije oksidiraju jer su otpornije na oksidacijsko djelovanje hidroksilnih radikala. Do *terminacije* reakcije oksidacije dolazi zbog stvaranja konačnih produkata reakcije te zbog gubitka vodikova peroksida u sporednim reakcijama i raspada hidroksilnih

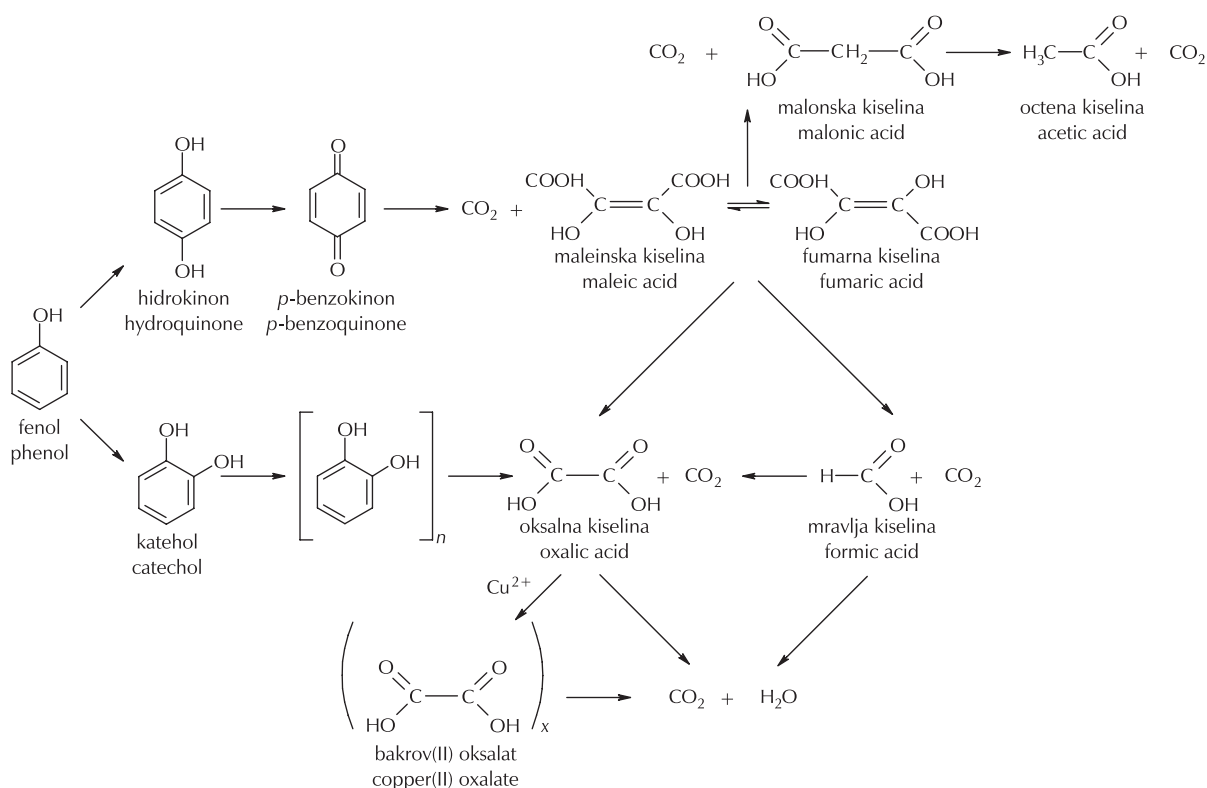
radikala.³⁵⁻³⁷ Kako djelotvornost uklanjanja organskih spojeva ovisi o koncentraciji hidroksilnih radikala, najbolji se rezultati dobivaju ako su svi stvoreni radikali utrošeni na reakciju s organskim spojevima, a ne na sporedne reakcije. Reakcijski put oksidacije fenola vodikovim peroksidom na katalizatoru koji sadrži katione Cu^{2+} kao katalitički aktivnu tvar prikazan je na slici 6.

U ovom radu reakcija potpune oksidacije fenola prikazana je jednadžbom 1 uzeta je kao osnova za izvođenje kinetičkih modela, a preliminarne kinetičke analize pokazale su da je brzina oksidacije fenola približno prvog reda s obzirom na koncentraciju fenola i vodikova peroksida, dok je brzina raspada vodikova peroksida približno prvog reda s obzirom na koncentraciju vodikova peroksida. Kinetički modeli ispitivanog reakcijskog sustava mogu se prikazati sljedećim izrazima:

$$r_F = k_1 C_{Ph} C_{HP} \quad (11)$$

$$r_{VP} = k_2 C_{HP} \quad (12)$$

Eksperimentalni podaci testirani su predloženim kinetičkim modelima izmijenjenom diferencijalnom metodom koja se sastoji u istodobnom numeričkom rješavanju sustava diferencijalnih jednadžbi i procjeni parametara matematičkog modela procesa³⁸. Diferencijalne jednadžbe rješavane su Runge-Kuttovom metodom IV, dok je procjena parametara modela provedena Nelder-Meadovom metodom nelinear-



Slika 6 – Reakcijski put oksidacije fenola vodikovim peroksidom na Cu^{2+} -katalizatoru²⁸

Fig. 6 – Reaction pathway of phenol oxidation process with hydrogen peroxide over Cu^{2+} bearing catalysts²⁸

Tablica 3 – Kinetički parametri za reakcije provedene na katalizatoru Cu/Y-5
 Table 3 – Kinetic parameters of CWPO over Cu/Y-5 catalyst

$C_{0,HP}$ mol dm ⁻³	k_1 dm ³ mol ⁻¹ min ⁻¹				k_2 min ⁻¹			
	323 K	333 K	343 K	353 K	323 K	333 K	343 K	353 K
0,01	0,664	3,899	5,296	6,932	0,012	0,031	0,077	0,143
SD · 10 ³	4,7	9,6	10,9	7,2	4,7	9,6	10,9	7,2
0,03	0,355	0,969	3,554	6,659	0,006	0,022	0,071	0,157
SD · 10 ³	4,9	10,9	14,1	3,3	4,9	10,9	14,1	3,3
0,06	0,288	0,481	1,314	4,213	0,005	0,009	0,033	0,085
SD · 10 ³	7,8	13,1	11,8	9,4	7,8	13,1	11,8	9,4
0,10	0,252	0,068	1,416	4,081	0,004	0,008	0,015	0,157
SD · 10 ³	7,6	18,5	16,3	24,2	7,6	18,5	16,3	24,2

ne regresije. Kao kriterij slaganja (funkcija cilja) primijenjen je korijen srednjeg kvadratnog odstupanja između eksperimentalno dobivenih i teorijski izračunatih vrijednosti. Vrijednosti kinetičkih parametara te vrijednosti srednjih kvadratnih odstupanja dane su u tablici 3.

Kao što se vidi na slikama 4 i 5, dobiveno je relativno dobro slaganje eksperimentalnih podataka (točke) s pretpostavljenim kinetičkim modelima (puna linija). Također se može uočiti da kinetički model za oksidaciju fenola vrlo dobro opisuje ponašanje sustava, dok je slaganje eksperimentalnih podataka s izračunatim teorijskim vrijednostima kinetičkog modela za raspad vodikova peroksida nešto slabije, posebice pri višim početnim koncentracijama vodikova peroksida (0,06 i 0,10 mol dm⁻³). Mogući razlog slabijeg slaganja leži u mehanizmu raspada vodikova peroksida. Osim što se vodikov peroksid troši u reakciji s fenolom, dio oksidansa sudjeluje i u reakcijama prikazanim jednadžbama (2) – (7) koje doprinose njegovom nedjelotvornu trošenju u reakcijskom sustavu. Iz tablice 3 može se vidjeti da konstante brzine oksidacije fenola i raspada vodikova peroksida rastu s porastom temperature i smanjenjem koncentracije vodikova peroksida koji je dodan u reakcijsku smjesu. Iz ovisnosti konstanta brzine reakcije o temperaturi moguće je izračunati energiju aktivacije koja za reakciju oksidacije fenola iznosi 86,0 kJ mol⁻¹, a raspada vodikova peroksida 107,6 kJ mol⁻¹, što se slaže s literaturnim podacima za procese CWPO.

Zaključak

U radu je ispitan utjecaj temperature i koncentracije vodikova peroksida na brzinu oksidacije fenola i raspada vodikova peroksida na katalizatoru Cu/Y-5. Pripremljeni katalizator Cu/Y-5 pokazuje karakteristične značajke za tip zeolita Y (FAU), što je potvrđeno analizama XRD, BET i SEM. Nakon 180 minuta od početka reakcije, konačni produkti oksidacije fenola vodikovim peroksidom su hidrokinon i katehol te maleinska, fumarna, octena i oksalna kiselina.

Analiza stabilnosti katalizatora Cu/Y-5 u reakciji oksidacije fenola vodikovim peroksidom s obzirom na otpuštanje katalitički aktivne tvari i stabilnost nosača katalizatora tema je sljedećeg rada u seriji, u kojem je istražen mehanizam deaktivacije katalizatora te mogućnost povećanja stabilnosti pripremljenog katalizatora kroz postsintetsku kemijsku i termičku obradu. Brzine oksidacije fenola i raspada vodikova peroksida rastu s povećanjem temperature, odnosno smanjenjem početne koncentracije vodikova peroksida. Predloženi kinetički modeli dobro se slažu s eksperimentalnim podacima, pri čemu je oksidacija fenola prvog reda s obzirom na koncentraciju fenola i vodikova peroksida, a brzina raspada vodikova peroksida prvog reda s obzirom na koncentraciju vodikova peroksida. Izračunate energije aktivacije za oksidaciju fenola i raspada vodikova peroksida iznose 86,0 kJ mol⁻¹, odnosno 107,6 kJ mol⁻¹, što se slaže s literaturnim podacima za procese CWPO.

Popis simbola i kratica

List of symbols and abbreviations

- c – množinska koncentracija, mol dm⁻³
– amount concentration, mol dm⁻³
- d_p – srednji promjer pora, nm
– average pore diameter, nm
- k – konstanta brzine kemijske reakcije, dm³ mol⁻¹ min⁻¹, min⁻¹
– reaction rate constant, dm³ mol⁻¹ min⁻¹, min⁻¹
- r – brzina reakcije, mol m⁻³ s⁻¹
– reaction rate, mol m⁻³ s⁻¹
- S_{BET} – specifična površina prema modelu BET, m² g⁻¹
– specific surface area after BET model, m² g⁻¹
- SD – srednje kvadratno odstupanje
– mean quadratic deviation
- T – temperatura, K
– temperature, K

t	– vrijeme, min – time, min
V_p	– obujam pora, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ – pore volume, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
w	– maseni udjel, % – mass fraction, %
X	– konverzija – conversion
γ_{kat}	– masena koncentracija katalizatora u suspenziji, g dm^{-3} – catalyst mass concentration in suspension, g dm^{-3}
θ	– difrakcijski kut, ° – diffraction angle, °
ψ	– obujamski omjer – volume ratio
AAS	– atomska apsorpcijska spektrometrija – atomic absorption spectrometry
BET	– Brunauer-Emmet-Teller
CWPO	– katalitička oksidacija peroksidom u vodi – catalytic wet peroxide oxidation
FEG	– emisija elektrona poljem – field emission gun
HP	– vodikov peroksid – hydrogen peroxide
HPLC	– visokodjelotvorna tekućinska kromatografija – high-performance liquid chromatography
Ph	– fenol – phenol
SEM	– skenirajuća elektronska mikroskopija – scanning electron microscopy
TOC	– ukupni organski ugljik – total organic carbon
UV/VIS	– ultraljubičasto i vidljivo zračenje – ultraviolet-visible spectral region
XRD	– rendgenska difrakcija – X-ray diffraction

Literatura

References

1. G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, C. Arrighi, Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments, *J. Haz. Mat.* **160** (2008) 265–288, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.045>.
2. The NALCO Water Handbook, 2nd Edition, F. N. Kremmer (ed.), McGraw Hill, New York (1988).
3. D. W. Sundstrom, H. E. Klei, Wastewater Treatment, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs (1979).
4. P. R. Gogate, A. B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions, *Adv. Environ. Res.* **8** (2004) 501–551, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7).
5. P. R. Gogate, A. B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods, *Adv. Environ. Res.* **8** (2004) 553–597, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00031-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00031-5).
6. O. Lefebvre, R. Moletta, Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review, *Water Res.* **40** (2006) 3671–3682, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2006.08.027>.
7. N. S. Inchaurredo, P. Massa, R. Fenoglio, J. Font, P. Haure, Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol at moderate temperature using a high-load supported copper catalyst, *Chem. Eng. J.* **198-199** (2012) 426–434, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.103>.
8. N. Inchaurredo, J. Cechini, J. Font, P. Haure, Strategies for enhanced CWPO of phenol solutions, *Appl. Catal.* **B111-112** (2012) 641–648, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.019>.
9. G. Ovejero, J. L. Sotelo, F. Martinez, L. Gordo, Novel heterogeneous catalysts in the wet peroxide oxidation of phenol, *Water Sci. Technol.* **44/5** (2001) 153.
10. K. Fajerwerg, H. Debellefontaine, Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide using heterogeneous catalysis Fe-ZSM-5: A promising catalyst, *Appl. Catal.* **B10** (1996) 229, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373\(96\)00041-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(96)00041-0).
11. S. Zrnčević, Z. Gomzi, CWPO: An environmental solution for pollutant removal from wastewater, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 6110, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ie049182m>.
12. J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majeste, J. Tatibouet, A. Papayannakos, Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays, *Appl. Catal.* **B27** (2000) 225, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00170-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00170-3).
13. O. P. Taran, S. A. Yashnik, A. B. Ayusheev, A. S. Piskun, R. V. Prihod'ko, Z. R. Ismagilov, V. V. Goncharuk, V. N. Parmon, Cu-containing MFI zeolites as catalysts for wet peroxide oxidation of formic acid as model organic contaminant, *Appl. Catal.* **B140-141** (2013) 506–515, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.050>.
14. K. Maduna Valkaj, A. Katović, S. Zrnčević, Catalytic properties of Cu/13X zeolite based catalyst in catalytic wet peroxide oxidation of phenol, *Ind. Eng. Chem. Res.* **50** (2011) 4390–4397, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ie102223g>.
15. K. Maduna Valkaj, O. Wittine, K. Margeta, T. Granato, A. Katović, S. Zrnčević, Phenol oxidation with hydrogen peroxide using Cu/ZSM5 and Cu/Y5 catalysts, *Pol. J. Chem. Tech.* **3** (13) (2011) 28–36.
16. V. Tomašić, Neposredna katalitička razgradnja dušikovog monoksida na Cu/ZSM5 zeolitima, Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (1999).
17. L. O. Öhman, B. Ganemi, E. Björnbom, K. Rahkama, R. L. Keiski, J. Paul, Catalyst preparation through ion-exchange of zeolite Cu-, Ni-, Pd-, CuNi- and CuPd-ZSM-5, *Mater. Chem. Phys.* **73** (2002) 263–267, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00391-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00391-1).
18. G. Shwarzenbach, H. Flaschka, H. Irving, Complexometric Titrations, Methuen and Co., London (1969).
19. ASTM D-1783-Standard, ASTM Book of Standards Part 23 (1968).
20. R. F. Pupu Nogueira, M. C. Oliveira, W. C. Paterlini, Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate, *Talanta* **66** (2005) 86–91, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2004.10.001>.
21. A. Chen, X. Ma, H. Sun, Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM-5 zeolites, *J. Haz. Mat.* **156** (2008) 568–575, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.059>.
22. M. O. Adebajo, M. A. Long, R. L. Frost, Spectroscopic and XRD characterization of zeolite catalysts active for the oxidative methylation of benzene with methane, *Spectrochim. Acta, Part A* **60** (2004) 791–799, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00302-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00302-0).

23. C. Perego, S. Peratello, Experimental methods in catalytic kinetics, *Catal. Today* **52** (1999) 133–145, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00071-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00071-1).
24. M. Kurian, S. Sugunan, Wet peroxide oxidation of phenol over mixed pillared montmorillonites, *Chem. Eng. J.* **115** (2006) 139, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2005.08.010>.
25. R. Aravindhan, N. N. Fathima, R. R. Rao, B. U. Nair, Wet oxidation of acid brown dye by hydrogen peroxide using heterogeneous catalyst Mn-salen-Y zeolite: A potential catalyst; *J. Hazardous Mater.* **B138** (2006) 152–159, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.052>.
26. S. Chou, C. Huang, Decomposition of hydrogen peroxide in a catalytic fluidized-bed reactor; *Appl. Catal. A: Gen.* **185** (1999) 237–245, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00140-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00140-4).
27. K. Maduna Valkaj, A. Katovic, V. Tomašić, S. Zrnčević, Characterization and activity of Cu/ZSM5 catalysts for the oxidation of phenol with hydrogen peroxide, *Chem. Eng. Technol.* **31** (2008) 398–403, doi: <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.200700354>.
28. A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodriguez, F. Garcia-Ochoa, Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase, *Appl. Catal.* **B39** (2002) 97–113, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00087-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00087-5).
29. H. Ohta, S. Goto, H. Teshima, Liquid-Phase Oxidation of Phenol in a Rotating Catalytic Basket Reactor, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **19** (1980) 180–185, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/i160074a008>.
30. D. Duprez, F. Delanoë, J. Barbier Jr., P. Isnard, G. Blanchard, Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media, *Catal. Today* **29** (1996) 317–322, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00298-7](http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861(95)00298-7).
31. A. Alejandre, F. Medina, A. Fortuny, P. Salagre, J. E. Sueiras, Characterization of copper catalysts and activity for the oxidation of phenol aqueous solutions, *Appl. Catal.* **B16** (1998) 53, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)00062-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00062-3).
32. J. L. Sotelo, G. Ovejero, F. Martinez, J. A. Melero, A. Milieni, Catalytic wet peroxide oxidation of phenolic solutions over a LaTi_{1-x}Cu_xO₃ perovskite catalyst; *Appl. Catal. B: Environ.* **47** (2004) 281–294, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.007>.
33. J. N. Park, J. Wang, K. Y. Choi, W. Y. Dong, S. I. Hong, C. W. Lee, Hydroxylation of phenol with H₂O₂ over Fe²⁺ and/or Co²⁺ ion-exchanged NaY catalyst in the fixed-bed flow reactor, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **247** (2006) 73, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2005.11.037>.
34. J. S. Choi, S. S. Yoon, S. H. Jang, W. S. Ahn, Phenol hydroxylation using Fe-MCM-41 catalysts, *Catal. Today* **111** (2006) 280, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.037>.
35. F. J. Rivas, S. T. Kolaczkowski, F. J. Beltran, D. B. McLurgh, Hydrogen Peroxide Promoted Wet Air Oxidation Of Phenol: Influence Of Operating Conditions And Homogeneous Metal Catalysts, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **74** (1999) 390, doi: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199905\)74:5<390::AID-JCTB64>3.0.CO;2-G](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199905)74:5<390::AID-JCTB64>3.0.CO;2-G).
36. K. Okawa, K. Suzuki, T. Takeshita, K. Nakano, Degradation of chemical substances using wet peroxide oxidation under mild conditions, *J. Haz. Mat.* **127** (2005) 68, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.024>.
37. A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, F. Garcia-Ochoa, Kinetic model of wet oxidation of phenol at basic pH using a copper catalyst, *Chem. Eng. Sci.* **60** (2005) 4866–4878, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2005.04.015>.
38. Z. Gomzi, *Kemijski reaktori*, Hinus, Zagreb (1998).

EXTENDED ABSTRACT

Catalytic Oxidation of Phenol over Zeolite Based Cu/Y-5 Catalyst:
Part 1: Catalyst Preparation and CharacterizationKarolina Maduna-Valkaj,^{a*} Ozren Wittine,^a and Andrea Katovic^b

The necessity to remove organic pollutants from the industrial wastewater streams has forced the development of new technologies that can produce better results in terms of pollutant removal and process efficiency in combination with low investment and operating costs. One of the new emerging processes with a potential to fulfil these demands is catalytic wet peroxide oxidation, commonly known as the CWPO process. The oxidative effect of the hydrogen peroxide is intensified by the addition of a heterogeneous catalyst that can reduce the operating conditions to atmospheric pressure and temperatures below 383 K. Zeolites, among others, are especially appealing as catalysts for selective oxidation processes due to their unique characteristics such as shape selectivity, thermal and chemical stability, and benign effect on nature and the living world. In this work, catalytic activity, selectivity and stability of Cu/Y-5 zeolite in phenol oxidation with hydrogen peroxide was examined. Catalyst samples were prepared by ion exchange method of the protonic form of commercial zeolite. The catalysts were characterized with powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and AAS elemental analysis, while the adsorption techniques were used for the measurement of the specific surface area. The catalytic tests were carried out in a stainless steel Parr reactor in batch operation mode at the atmospheric pressure and in the temperature range from 323 to 353 K. The catalyst was prepared in powdered form and the mass fraction of the active metal component on the zeolite was 3.46 %. The initial concentration of phenol solution was equal to 0.01 mol dm⁻³ and the concentration of hydrogen peroxide ranged from 0.01 to 0.10 mol dm⁻³. The obtained experimental data was tested to a proposed kinetic model for phenol oxidation $r = k_1 c_F c_{VP}$ and hydrogen peroxide decomposition $r_{HP} = k_2 c_{HP}$. The kinetic parameters were estimated using the Nelder-Mead method of nonlinear regression. On the basis of the obtained results of characterization process and conducted catalytic tests, the following can be observed. Zeolite structure of the prepared catalyst was confirmed through powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy and adsorption techniques. Their catalytic performance was monitored in terms of phenol and total organic carbon (TOC) conversions, hydrogen peroxide decomposition, by-product distribution and degree of copper leached into the aqueous solution. The obtained experimental results indicate that in the space of 180 minutes, the use of these catalysts allows almost total elimination of phenol and significant removal of total organic carbon content with the use of small amounts of catalyst (0.1 g dm⁻³) and substoichiometric level (71.4 %) of oxidant required for complete oxidation of organic pollutant. The main product among aromatics was catechol, followed by hydroquinone and benzoquinone, which exhibited the typical pattern for a series reaction scheme. The distribution of carboxylic acids was as follows: maleic, fumaric, acetic and oxalic acids. These low-molecular carboxylic acids and aromatic compounds were responsible for the TOC that remained after almost complete removal of phenol. Moreover, one of the most interesting options was to use CWPO as a pre-treatment prior to biological treatment, for simple organic acids that are highly biodegradable. During the reactions, destabilization of the catalyst was observed in terms of leaching of copper from zeolite into the reaction mixture, but the previous investigations of similar catalytic systems showed that the activity of the solid catalyst was not due to the homogeneous contribution of the copper leached from the catalyst, but was more likely due to the activity of the heterogeneous catalyst. Further investigations on the mechanism of catalyst destabilization and methods of stabilization are the subject of the following article in the series. The proposed kinetic model adequately fits the experimental data. The rate of phenol oxidation and hydrogen peroxide decomposition increases with the increase in reaction temperature and decrease in initial concentration of hydrogen peroxide. The rate of phenol oxidation is first order toward the concentration of phenol and first order toward the concentration of H₂O₂. The rate of H₂O₂ decomposition is first order toward the concentration of H₂O₂. Activation energy in phenol oxidation was 86.0 kJ mol⁻¹ for phenol oxidation, and 107.6 kJ mol⁻¹ for hydrogen peroxide decomposition, which is in accordance with previously published results.

Keywords*Catalytic wastewater purification, oxidation of phenol, hydrogen peroxide, zeolites, kinetic analysis*

^a Department of Reaction Engineering and Catalysis, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

^b Department of Environmental and Chemical Engineering, University of Calabria, Via Pietro Bucci, 87 036 Arcavacata di Rende (CS)

Original Scientific Paper
Received October 11, 2013
Accepted February 4, 2014