

Katalitička oksidacija fenola uz zeolitni katalizator Cu/Y-5. 2. dio: Utjecaj postsintetske termičke i kemijske obrade

DOI: 10.15255/KUI.2013.033
KUI-6/2015
Izvorni znanstveni rad
Prispjelo 11. listopada 2013.
Prihvaćeno 4. veljače 2014.

K. Maduna Valkaj,^{a*} V. Mandić^b i A. Katovic^c

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

^b Zavod za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

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

|| Sažetak

Katalitička oksidacija zagađivala organskog podrijetla vodikovim peroksidom u vodenom mediju, poznata kao metoda CWPO (eng. *Catalytic Wet Peroxide Oxidation*), jedan je od postupaka kojim je moguće postići smanjenje organskog opterećenja otpadnih voda u praksi. U ovom radu zeolit Y-5 izabran je za nosač u koji je kao katalitički aktivna tvar ugrađen bakar. U radu je istražen utjecaj reakcijskih parametara te postsintetske kemijske i termičke obrade katalizatora na njegove katalitičke značajke: aktivnost i stabilnost. Katalizator Cu/Y-5 pripremljen je ionskom izmjenom protoniranog oblika komercijalnog zeolita Y-5. Radi poboljšanja njegovih katalitičkih značajki provedena je postsintetska kemijska (ispiranje sa H₂SO₄) i termička obrada (kalciniranje). Karakterizacija katalizatora Cu/Y-5 obuhvaćala je rendgensku difrakcijsku analizu na praškastom uzorku (PXRD) i elementnu analizu na atomskom apsorpcijskom spektrometru (AAS) te određivanje specifične površine, obujma pora i raspodjele obujma pora (standardna metoda BET). Aktivnost i stabilnost pripremljenih katalizatora ispitana je u reakciji oksidacije fenola vodikovim peroksidom u vodenoj otopini. Maseni udjel bakra na zeolitu bio je 3,46 % prije postsintetske obrade, odnosno 3,97 % nakon postsintetske termičke obrade te 0,94 % nakon postsintetske kemijske obrade. Eksperimentalni podatci dobiveni provođenjem katalitičkih testova testirani su sljedećim kinetičkim modelima za oksidaciju fenola $r_{\text{Ph}} = k_1 C_{\text{Ph}} C_{\text{HP}}$ i raspad vodikova peroksida $r_{\text{HP}} = k_2 C_{\text{HP}}$. Za procjenu kinetičkih parametara primijenjena je Nelder-Meadova metoda nelinearnog optimiranja. Oba postupka postsintetske obrade značajno su poboljšala stabilnost pripremljenog Cu/Y-5 katalizatora, dok je istodobno njegova aktivnost ostala nepromijenjena ili je poboljšana.

|| Ključne riječi

Katalitičko pročišćavanje otpadnih voda, oksidacija fenola, vodikov peroksid, bakar, zeoliti, postsintetska obrada, aktivnost i stabilnost katalizatora

Uvod

Industrijske otpadne vode predstavljaju posebnu opasnost za okoliš budući da nerijetko sadrže štetne i toksične tvari organskog i anorganskog podrijetla koje imaju izrazito negativan utjecaj na prijatelje takvih otpadnih voda.¹⁻³ Osim što prilikom razgradnje troše kisik iz vode, zagađivala organskog podrijetla mogu uzrokovati i akutno trovanje živih organizama, što ima kao posljedicu narušavanje osjetljive ravnoteže ekosustava. Zbog toga su kvaliteta industrijske otpadne vode i maksimalno dopuštene količine opasnih i toksičnih spojeva u vodama regulirane zakonskim propisima. Obrada industrijskih otpadnih voda u najvećem broju slučajeva podrazumijeva kombinaciju primarnih, sekundarnih i tercijarnih postupaka obrade koji uključuju različite fizikalne, kemijske i biološke metode obrade. U posljednjih nekoliko desetljeća povećao se broj znanstvenih istraživanja vezanih uz iznalaženje novih po-

stupaka s potencijalnom primjenom u procesima obrade industrijskih otpadnih voda. Biološki nerazgradive ili teško razgradive organske tvari, kao što su primjerice policiklički aromatski spojevi, fenoli, organometalni spojevi i pesticidi, koji se zbog svoje toksičnosti ne mogu ukloniti klasičnim postupcima, najčešće se uklanjaju kemijskim putem. Napredni i termički katalitički oksidacijski procesi u kapljevinu nove su i obećavajuće tehnologije obrade industrijskih otpadnih voda, čijem je razvoju i unapređenju posvećeno mnogo pažnje. Kada se oksidacija organskih onečišćenja provodi pri povišenim temperaturama i tlakovima, tada je riječ o termičkim oksidacijskim procesima u kapljevinu (eng. *Thermal Liquid Oxidation Processes* ili *Wet Oxidation Processes* – WO).⁴⁻⁷ U ovim procesima organska se tvar oksidira uz pomoć hidroksilnih radikala upotrebljavajući kisik, zrak, ozon, vodikov peroksid ili njihovu kombinaciju kao oksidacijsko sredstvo.⁸⁻¹² Nastajanje hidroksil radikala, koji su odgovorni za oksidaciju organskih tvari, ostvaruje se provođenjem reakcije pri povišenim temperaturama i tlakovima, uz UV, ultrazvučno i mikrovalno zračenje te uporabom katalizatora. Provođenje reakcije pri oštrijim

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

reakcijskim uvjetima doprinosi učinkovitosti ovih procesa, no samo do granice isplativosti vođenja procesa pri povišenim temperaturama i tlakovima. Uvođenje dodatnog izvora energije kako bi se pospješilo nastajanje hidroksilnih radikala, kao što je to UV ili mikrovalno zračenje, može unaprijediti proces čak i pri sobnoj temperaturi, no uporaba katalizatora koji će ubrzati reakciju kemijske oksidacije ili ublažiti reakcijske uvjete uz istodobno povećanje djelotvornosti, ekonomski je najprihvatljivija opcija. Stoga je u posljednjih desetak godina razvoj novih katalizatora za primjenu u procesima mokre oksidacije predmet intenzivnog znanstvenog istraživanja. Poseban naglasak u istraživanjima je na ispitivanju katalitičkih svojstava katalizatora te utjecaja reakcijskih parametara na aktivnost i stabilnost ispitivanih materijala. Katalitička (mokra) oksidacija organskih tvari vodikovim peroksidom (eng. *Catalytic Wet Peroxide Oxidation* – CWPO) posebno je atraktivna metoda kako s ekološkog tako i s ekonomskog stanovišta budući da je reakciju moguće provesti pri atmosferskom tlaku i temperaturama nižim od 353 K.^{1,6,12–14} Ovim postupkom se otopljen organska tvar oksidira uz pomoć hidroksilnih radikala koji nastaju raspadom vodikova peroksida na katalizatoru. Uporabom kapljevito oksidansa kao i vrlo aktivnih katalizatora reakciju je moguće provoditi pri znatno blažim uvjetima. Osim toga, vodikov peroksid je neselektivan i ekološki prihvatljiv oksidans, budući da se stajanjem spontano raspada na vodu i kisik i ne stvara štetne međuprodukte. Heterogeni katalizatori koji se sastoje od metalnog kationa impregniranog na nosač definirane strukture pokazali su se iznimno aktivnima u ovom procesu. Kationi prijelaznih metala, ponajprije bakra i željeza koji imaju ulogu katalitički aktivnih centara vrlo su djelotvorni u procesu oksidacije fenola. Kada se kao katalizator upotrebljavaju homogeni katalizatori, poput otopljenih soli željeza ili bakra, postupak je složeniji budući da je iz efluenta potrebno izdvojiti kapljeviti katalizator, što negativno utječe na ekonomičnost procesa.¹⁵ Nasuprot tome, uporaba heterogenih katalizatora pojednostavljuje izvedbu reaktora jer se oni lako odvajaju od reakcijske smjese jednostavnim fizičkim postupkom, primjerice filtracijom. Ipak, glavni je nedostatak heterogenih katalizatora u procesu CWPO njihova nestabilnost, koja je uzrokovana otpuštanjem katalitički aktivne tvari s nosača u reakcijsku otopinu (eng. *leaching*). Glavni zahtjevi pri mogućoj industrijskoj primjeni katalizatora su velika aktivnost i neselektivnost, otpornost na deaktivaciju te fizička, kemijska, mehanička i termička stabilnost.¹⁶ Istraživanja su najvećim dijelom usmjerena ispunjavanju tih zahtjeva, pri čemu je ispitivanje stabilnosti katalizatora od posebne važnosti. Stoga je jedan od temeljnih ciljeva provedenih istraživanja bilo izučavanje stabilnosti pripremljenih katalizatora. Osim toga, 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 bionerazgradivih zagađivala. Istraživanja koja se temelje na modelnom sustavu s fenolom mogu poslužiti kao indikativni pokazatelj uspješnosti primjene tih metoda i za druga zagađivala kao što su policiklički aromatski spojevi, halogenirani i organometalni spojevi te pesticidi.

Prema dosadašnjim spoznajama, zeoliti modificirani bakrom kao katalitički aktivnom tvari imaju posebice dobre katalitičke značajke u usporedbi s ostalim tipovima hetero-

genih katalizatora. 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 prethodnom radu,¹⁷ prvom u seriji vezanih članaka, 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 katalizatora. U ovom radu naglasak na znanstvenim istraživanjima bio je na razumijevanju međuovisnosti fizičkih, kemijskih i katalitičkih značajki pripremljenog katalizatora te izučavanju utjecaja postsintetske kemijske i termičke obrade na njegovu aktivnost i stabilnost u procesu CWPO: kako stabilnost katalitički aktivne tvari tako i stabilnost nosača katalizatora. Istražen je mehanizam deaktivacije katalizatora kao i mogućnosti povećanja njegove stabilnosti postsintetskom kemijskom i termičkom obradom.

Eksperimentalni dio

Katalizator Cu/Y-5 pripremljen je ionskom izmjenom protonskog oblika komercijalnog zeolita HY-5 (Süd-Chemie Germany, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,2$, $w(\text{Na}_2\text{O}) < 0,18\%$, $S \approx 750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) iz otopine bakrova acetata. Maseni udjel bakrovih kationa na katalizatoru iznosio je 3,46 %. Osnovne značajke pripremljenog katalizatora prije te nakon kemijske i termičke obrade prikazane su u tablici 1.

Tablica 1 – Fizičke i kemijske značajke katalizatora

Table 1 – Physical and chemical properties of prepared catalyst

Katalizator Catalyst	w(Cu)/%	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_p/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	d_p/nm
Cu/Y-5	3,46	742,44	0,36	1,91
Cu/Y-5-SK	0,94	—	—	—
Cu/Y-5-K773	3,97	703,45	0,36	2,05

Katalizatorima su standardnom analizom BET određeni obujam pora, srednji promjer pora te specifična površina (Micrometrics ASAP 2000). Uvid u kristalnu strukturu i disperznost površine katalizatora dobiven je difrakcijom rendgenskih zraka na praškastom uzorku (Philips PW 1830 difraktometar). Maseni udjel katalitički aktivne tvari na katalizatorima prije i nakon postsintetske obrade katalizatora određen je analizom AAS (AAS Perkin Elmer 3110). Postsintetska obrada pripremljenih katalizatora provodila se radi povećanja njihove aktivnosti i stabilnosti, a obuhvaćala je kemijsku obradu (ispiranje s H_2SO_4) ili termičku obradu (kalciniranje pri 773 K). Kemijska postsintetska obrada obuhvaćala je obradu sumpornom kiselinom koncentracije 0,2 mol l^{-1} s ciljem dealuminacije zeolitnog nosača,¹⁸ radi povećanja termičke i hidrotermičke stabilnosti Cu/Y-5 katalizatora. Postupak je trajao 180 minuta u prisutnosti H_2O_2 pri 353 K i pH = 3,2. Katalizator obrađen sumpornom kiselinom označen je kao Cu/Y-5-SK. Postsintet-

ska termička obrada provedena je u peći za kalciniranje Nabertherm pri 773 K tijekom 300 minuta,¹⁹ pri čemu se temperatura pri kojoj je katalizator kalciniran postizala postupnim zagrijavanjem brzinom 5 °C min⁻¹, a sam postupak provodio se u statičkim uvjetima radi uklanjanja/spaljivanja organskih spojeva iz katalizatora (zaostalih nakon sinteze) te povećanja njegove stabilnosti. Tijekom postsintetske obrade došlo je do gubitka 10 % mase uzorka u odnosu na početnu masu. Kalcinirani katalizator Cu/Y-5 označen je s Cu/Y-5-K773.

Aktivnost pripremljenih katalizatora ispitana je u reakciji oksidacije fenola vodikovim peroksidom u vodenoj otopini prema postupku opisanom u prethodnom radu.¹⁷ Početna koncentracija fenola iznosila je 0,01 mol dm⁻³, a vodikova peroksida od 0,01 do 0,1 mol dm⁻³, a reakcije su provedene pri atmosferskom tlaku i u rasponu temperatura od 333 do 353 K. Tijekom reakcije spektrofotometrijski je praćena vremenska promjena koncentracije fenola i vodikova peroksida kao i promjena pH reakcijske otopine (spektrofotometar Shimadzu UV-1600PC). Kod pojedinih reakcija praćeno je smanjenje sadržaja ukupnog organskog ugljika (analizator ugljika TOC-V CSN Shimadzu), a identifikacija međuprodukata reakcije određena je analizom reakcijske smjese HPLC-om prema metodi navedenoj u prethodnom radu (instrument Jasco 2080 HPLC).¹⁷ Stabilnost katalizatora ispitivana je mjerenjem količine otpuštene katalitički aktivne tvari (bakra) s nosača (zeolita) tijekom reakcije. Osim praćenja stabilnosti katalitički aktivne tvari, pojedinim upotrijebljenim katalizatorima nakon reakcije određena je i stabilnost kristalne faze. U tu svrhu katalizatori su nakon reakcije izdvojeni iz otopine filtracijom i tijekom noći sušeni pri 298 K, nakon čega su ponovno karakterizirani radi praćenja stabilnosti nosača katalizatora.

Rezultati i rasprava

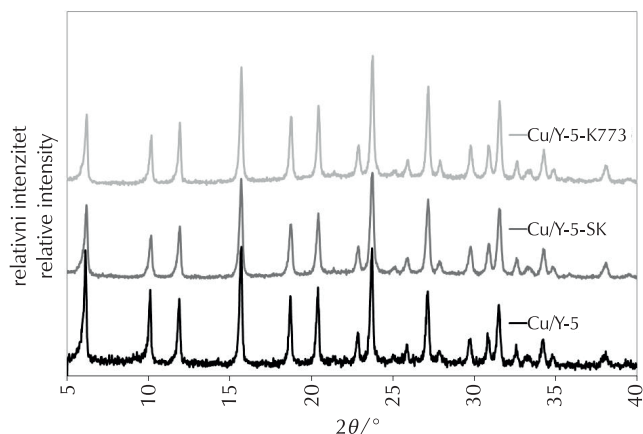
Utjecaj postsintetske obrade na fizičke i kemijske značajke Cu/Y-5 katalizatora

U tablici 1 prikazane su fizičke i kemijske značajke pripremljenih katalizatora prije i nakon postsintetske obrade. Količina bakra na katalizatoru pripremljenom ionskom izmjenom iznosila je 3,46 %. Prilikom ispiranja katalizatora sumpornom kiselinom dolazi do značajnog smanjenja količine bakra – katalitički aktivne tvari zeolitnog katalizatora Cu/Y-5. Nakon provedenog postupka količina bakra na katalizatoru iznosila je 0,94 %. Otpuštanje katalitički aktivne tvari s nosača posljedica je dealuminacije zeolita do koje dolazi djelovanjem kiseline na zeolitni nosač. Izlaskom određene količine aluminija iz strukture zeolita dolazi do porasta množinskog omjera Si/Al koji je izravno povezan s njegovom kiselosti, odnosno brojem kiselih centara koji djeluju kao katalitički aktivna mjesta. Porastom omjera Si/Al smanjuje se kiselost zeolita, što može negativno utjecati na njegovu aktivnost.^{20,21} S druge strane, manja količina aluminija u zeolitu trebala bi kao posljedicu imati povećanje termičke i kemijske stabilnosti katalizatora²⁰, što je bio i osnovni motiv za primjenu tog postupka postsintetske obrade. Činjenica da s dealuminacijom dolazi do značajnog smanjenja količine bakra na zeolitu, navodi na zaključak da je kod katalizatora pripremljenih ionskom izmjenom

priroda veze bakar-zeolit takva da je bakar uglavnom vezan za aluminij, odnosno negativno nabijene šupljine u zeolitnoj strukturi SiO₂-Al₂O₃,²² dok je manji dio bakra vezan i na aktivna mjesta koja se nalaze izvan kristalne strukture zeolita.

Termička obrada katalizatora pri 773 K nije značajno utjecala na fizičke i kemijske značajke zeolitnog katalizatora. Primijećeni gubitak na masi katalizatora do kojeg dolazi tijekom termičke postsintetske obrade posljedica je uklanjanja nečistoća iz pora katalizatora, spojeva zaostalih nakon sinteze te adsorbirane vode.²³ Nadalje, iz podataka prikazanih u tablici 1 može se zaključiti da postsintetska termička obrada nije značajnije utjecala ni na fizičke značajke katalizatora Cu-Y-5 budući da su izmjerene vrijednosti specifične površine, obujma pora te srednjeg promjera pora vrlo slične, odnosno unutar granica eksperimentalne pogreške analitičke metode.

Na slici 1 prikazani su PXRd-difraktogrami katalizatora ispitivanih u ovom radu. Kao što se može vidjeti iz grafičkog prikaza, svi katalizatori pokazuju karakteristične difraktogramme za tip zeolita FAU (Y) s vrlo uskim signalima i malom površinom ispod krivulje, što ukazuje na odsustvo amorfne faze, odnosno visok stupanj kristalnosti uzoraka.



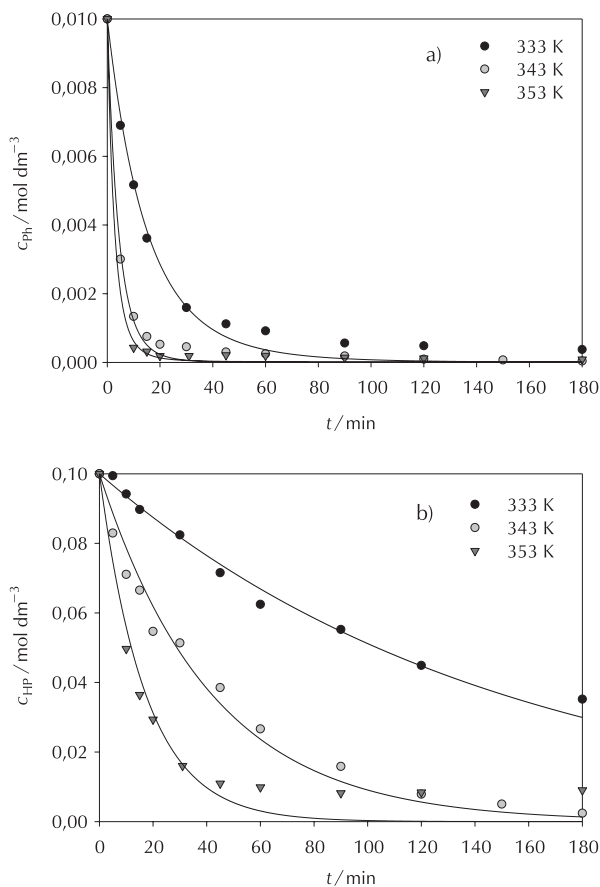
Slika 1 – PXRd difraktogram Cu/Y-5, Cu/Y-5-SK i katalizatora Cu/Y-5-K773

Fig. 1 – Powder X-ray diffraction patterns of Cu/Y-5, Cu/Y-5-SK and Cu/Y-5-K773 catalysts

Postsintetska termička obrada katalizatora Cu/Y-5 nije uzrokovala promjenu kristalnosti uzorka s obzirom na to da se oba difraktograma (Cu/Y-5 i Cu/Y-5-K773) vrlo dobro poklapaju kako u broju i rasporedu signala tako i u njihovoj intenzitetu. Kod katalizatora koji je nakon impregnacije bakra kemijski obrađivan sumpornom kiselinom (Cu/Y-5-SK) može se primijetiti minimalno smanjenje intenziteta signala, što ukazuje na činjenicu da je tijekom postupka obrade došlo do djelomičnog narušavanja njegove kristalne strukture. Ako uzmemo u obzir činjenicu da djelovanjem kiseline na zeolitni nosač dolazi do izlaska određene količine aluminija iz strukture zeolita, može se smatrati da je smanjenje intenziteta signala na difraktogramu katalizatora Cu/Y-5-SK posljedica dealuminacije zeolitnog nosača.

Ispitivanje aktivnosti katalizatora

Kao što se može vidjeti na slici 2, pri svim ispitivanim temperaturama konverzija fenola je nakon 180 minuta reakcije sa substehiometrijskom količinom oksidansa ($c_{\text{HP0}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) iznad 90 %, dok pri najvišoj reakcijskoj temperaturi dolazi do potpunog uklanjanja fenola već 20 minuta od početka reakcije.



Slika 2 – Utjecaj temperature na brzinu oksidacije fenola (a) i raspada vodikova peroksida (b) uz katalizator Cu/Y-5 ($c_{\text{Ph}} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{HP}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $w_{\text{Cu}} = 3,46 \%$, $\gamma_{\text{kat}} = 0,5 \text{ g dm}^{-3}$, točke – eksperimentalni podatci, linije – model)

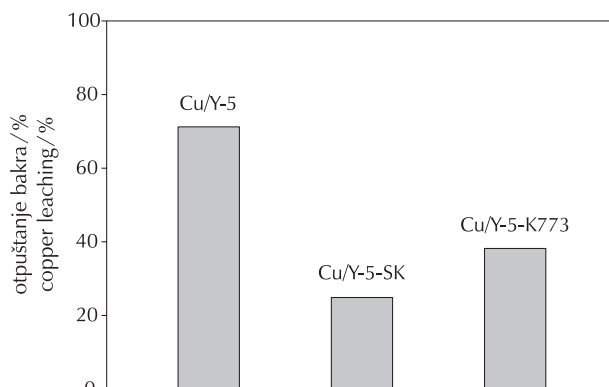
Fig. 2 – Influence of reaction temperature on phenol removal and hydrogen peroxide decomposition in CWPO reaction over Cu/Y-5 catalyst ($c_{\text{Ph}} = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{HP}} = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, $w_{\text{Cu}} = 3.46 \%$, $\gamma_{\text{kat}} = 0.5 \text{ g dm}^{-3}$, symbols – experimental data, lines – theoretical data)

Međutim pri istim reakcijskim uvjetima stabilnost katalizatora Cu/Y5 vrlo je mala. Analizom AAS utvrđeno je da tijekom reakcije oko 70 % bakra prijeđe s nosača katalizatora u reakcijsku otopinu u kojoj po završetku reakcije maseni udjel bakrovih iona iznosi oko 12 ppm. Tijekom preliminarnih istraživanja utvrđeno je kako do otpuštanja bakra s katalizatora Cu/Y-5 ne dolazi kada u sustavu nije prisutan fenol i kada se pH reakcijske otopine ne smanjuje. U reakciji raspada vodikovog peroksida bez prisutnosti fenola provedenoj pri 373 K, $c_{\text{HP}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $\gamma_{\text{kat}} = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$ samo se približno 3 % Cu otpušta s katalizatora.

Stoga se može zaključiti da je smanjenje sadržaja bakra na katalizatoru posljedica smanjenja pH reakcijske otopine zbog nastanka međuprodukata oksidacije fenola – organskih kiselina niske molekulske mase (posebice oksalne kiseline) s kojima metalni kationi u otopini stvaraju stabilne komplekse.²⁴

Zbog prisutnosti bakrovih kationa u reakcijskoj otopini nakon provedene reakcije važno je utvrditi je li opažena aktivnost katalizatora rezultat katalitičkog djelovanja bakra na katalizatoru (heterogena kataliza) ili se može povezati s djelovanjem bakra prisutnog u otopini (homogena kataliza). Prijašnje analize sličnog reakcijskog sustava²⁵ pokazale su da kationi bakra koji su zaostali u reakcijskoj otopini nakon provedbe reakcije nisu katalitički aktivni. Ovaj podatak ukazuje na činjenicu da je bakar otpušten s nosača inaktiviran u reakcijskoj otopini, najvjerojatnije zbog stvaranja stabilnog kompleksa s oksalnom kiselinom koja nastaje kao međuprodukt reakcije te ne doprinosi aktivnosti heterogenog katalizatora.²⁴

Radi poboljšanja stabilnosti katalizatora u procesu CWPO provedena je kemijska i termička obrada katalizatora. Na slici 3 je prikazana stabilnost katalizatora Cu/Y-5 prije i nakon postsintetske obrade s obzirom na otpuštanje katalitički aktivne tvari – bakra.

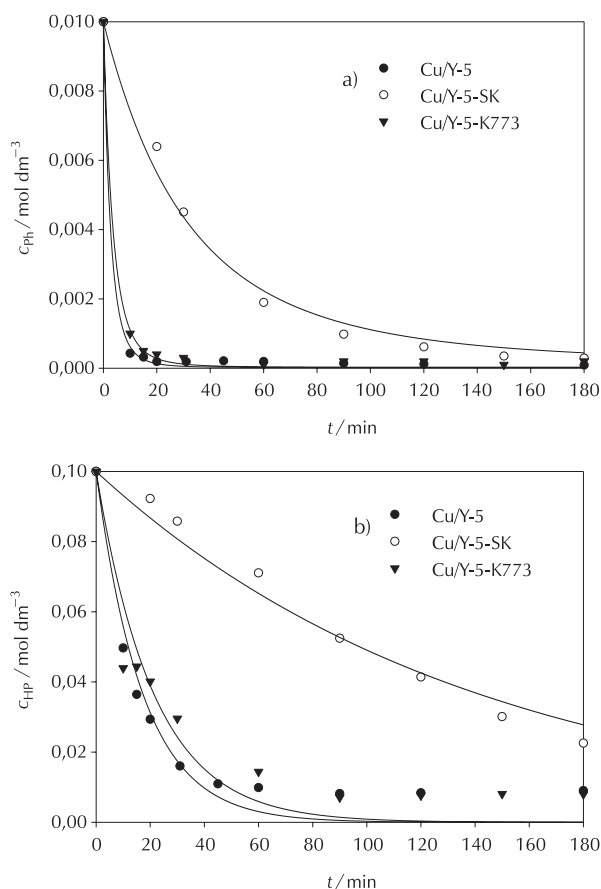


Slika 3 – Utjecaj postsintetske obrade katalizatora Cu/Y-5 na stabilnost katalizatora s obzirom na otpuštanje bakra ($T = 353 \text{ K}$, $c_{\text{Ph}} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{HP}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{kat}} = 0,5 \text{ g dm}^{-3}$)

Fig. 3 – Influence of postsynthesis treatment on stability of Cu/Y-5 catalyst in terms of copper leaching ($T = 353 \text{ K}$, $c_{\text{Ph}} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{HP}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{kat}} = 0,5 \text{ g dm}^{-3}$)

Kao što se može vidjeti iz prikazanih rezultata, postsintetska obrada katalizatora povoljno utječe na stabilnost katalizatora, što je jače izraženo kod katalizatora koji su nakon pripreve podvrgnuti kemijskoj obradi sumpornom kiselinom. U tom se slučaju udjel skinutog bakra smanjio sa 71,2 na 24,9 %, što predstavlja značajno poboljšanje.

Na slici 4 prikazan je utjecaj postsintetske obrade na aktivnost katalizatora u reakciji oksidacije fenola vodikovim peroksidom.



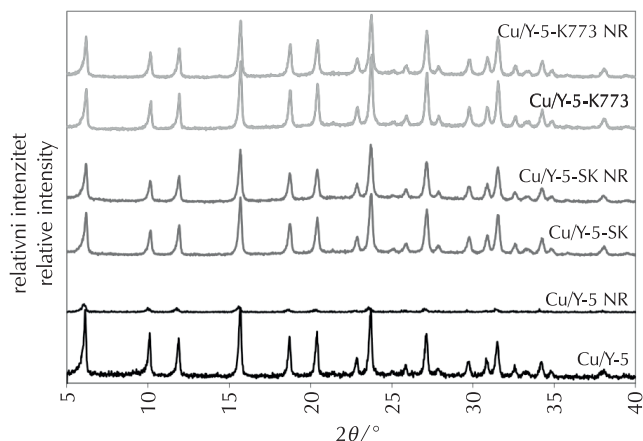
Slika 4 – Utjecaj postsintetske obrade katalizatora Cu/Y-5 na aktivnost katalizatora u procesu CWPO: a) oksidacija fenola i b) raspad vodikova peroksida ($T = 353$ K, $c_{Ph} = 0,01$ mol dm $^{-3}$, $c_{HP} = 0,1$ mol dm $^{-3}$, $\gamma_{kat} = 0,5$ g dm $^{-3}$, točke – eksperimentalni podatci, linije – model)

Fig. 4 – Influence of postsynthesis treatment on activity of Cu/Y-5 catalyst in CWPO process: a) phenol oxidation and b) hydrogen peroxide decomposition ($T = 353$ K, $c_{Ph} = 0.01$ mol dm $^{-3}$, $c_{HP} = 0.1$ mol dm $^{-3}$, $\gamma_{kat} = 0.5$ g dm $^{-3}$, symbols – experimental data, lines – theoretical data)

Na slici može se vidjeti da je aktivnost stabilnijeg katalizatora Cu/Y-5-SK nešto manja u odnosu na reakciju uz katalizator Cu/Y-5. Dealuminacija kristalne rešetke katalizatora Cu/Y-5 do koje dolazi zbog djelovanja sumporne kiseline dovodi do smanjenja broja negativno nabijenih aktivnih mjesta zeolita na koja se vežu kationi bakra. Gubitak aktivnih mjesta i bakra očituje se u njegovoj manjoj aktivnosti u reakciji oksidacije fenola. Međutim, unatoč tome, uporabom katalizatora Cu/Y-5-SK stupanj oksidacije povećava se za deset posto, s 54,4 na 64,2. Na temelju ovih zapažanja može se zaključiti da, kada je raspad oksidansa na katalizatoru sporiji, dolazi i do sporijeg stvaranja hidroksilnih radikala koji se u tom slučaju učinkovitije troše na oksidaciju međuprodukata reakcije (katehola, hidrokina i niskomolekulskih organskih kiselina) te da se manji dio vodikova peroksida gubi u sporednim reakcijama. Stoga se može zaključiti da postsintetska obrada katalizatora sumpornom kiselinom pozitivno utječe na njegovu aktivnost i stabilnost.

Postsintetska termička obrada također je utjecala na poboljšanje katalitičkih značajki katalizatora Cu/Y-5. Sa slike 3 se može vidjeti da je došlo do znatnog poboljšanja stabilnosti katalizatora s obzirom na otpuštanje katalitički aktivne komponente budući da je u reakciji provedenoj uz katalizator Cu/Y-5-K773 udjel bakra koji je izašao iz strukture zeolita smanjen gotovo upola; sa 71,2 na 38,2 %. Istodobno, njegova je aktivnost u reakciji oksidacije fenola vodikovim peroksidom ostala nepromijenjena (slika 4) uz stupanj oksidacije 48,9 %.

Osim stabilnosti katalitički aktivne tvari na nosaču, za ponovnu uporabu katalizatora važna je i stabilnost samog nosača. Na slici 5 prikazani su difraktogrami upotrijebljenih katalizatora Cu/Y-5, Cu/Y-5-SK i Cu/Y-5-K773. Na temelju difraktograma može se zaključiti kako postsintetska kemijska i termička obrada povoljno utječu na stabilnost zeolitnog nosača. Difraktogrami upotrijebljenih i neupotrijebljenih katalizatora Cu/Y-5-SK i Cu/Y-5-K773 vrlo se dobro poklapaju kako u broju i rasporedu signala tako i u intenzitetu. Za razliku od katalizatora Cu/Y-5, kojemu se tijekom reakcije narušava kristalna struktura (značajno smanjenje intenziteta signala s obzirom na neupotrijebljeni katalizator), katalizatorima koji su bili podvrgnuti postsintetskoj kemijskoj i termičkoj obradi potvrđena je stabilnost nosača katalizatora.



Slika 5 – Usporedba PXRD-difraktograma katalizatora Cu/Y-5: sintetiziranog, te kemijski i termički obrađenog, prije i nakon reakcije (NR)

Fig. 5 – Comparison of PXRD diffractograms of Cu/Y-5 catalysts: as made, after chemical and thermal treatment, before and after reaction (NR)

Kinetički modeli ispitivanog reakcijskog sustava mogu se prikazati sljedećim izrazima:

$$r_{Ph} = k_1 c_{Ph} c_{HP} \quad (1)$$

$$r_{HP} = k_2 c_{HP} \quad (2)$$

Eksperimentalni podatci (množinske koncentracije fenola i vodikova peroksida) obrađeni su uporabom računala primjenom algoritma izmijenjene diferencijalne metode koja se sastoji u istodobnom numeričkom rješavanju sustava di-

ferencijalnih jednadžbi i procjeni parametara matematičkog modela procesa.²⁶ Diferencijalne jednadžbe rješavane su Runge-Kuttovom metodom IV, dok je procjena parametara modela provedena Nelder-Meadovom metodom nelinearne regresije.^{27–29} Kao kriterij slaganja (funkcija cilja) primijenjen je korijen srednjeg kvadratnog odstupanja između eksperimentalno dobivenih i teorijskih vrijednosti. Vrijednosti kinetičkih parametara te vrijednosti srednjih kvadratnih odstupanja dane su u tablici 2. Kao što se vidi sa slika prikazanih u raspravi i podataka iz tablice 2, dobiveno je 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. Može se pretpostaviti da se vodikov peroksid ne troši samo u reakciji s fenolom već i u sporednim reakcijama (reakcija s međuproduktima, disocijacija vodikova peroksida, raspad na stijenci katalizatora), koje doprinose njegovu nedjelotvornom trošenju u reakcijskom sustavu.

Tablica 2 – Kinetički parametri za reakcije provedene na katalizatorima Cu/Y-5, Cu/Y-5-SK i Cu/Y-5-K773

Table 2 – Kinetic parameters of CWPO over Cu/Y-5, Cu/Y-5-SK and Cu/Y-5-K773 catalysts

Katalizator Catalyst	$k_1 /$ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$	$SD \cdot 10^3$	k_2 / min^{-1}	$SD \cdot 10^3$
Cu/Y-5				
333 K	0,674	6,6	0,007	6,6
343 K	2,355	6,9	0,024	6,9
353 K	3,665	9,0	0,059	9,0
Cu/Y-5-SK	0,308	9,5	0,007	9,5
Cu/Y-5-K773	2,767	1,0	0,047	1,0

Zaključak

U radu je ispitan utjecaj postsintetske kemijske i termičke obrade na aktivnost i stabilnost katalizatora Cu/Y-5 u procesu katalitičke oksidacije fenola vodikovim peroksidom u vodenom mediju. Pokazalo se da su oba postupka obrade katalizatora kao posljedicu imala značajno poboljšanje stabilnosti katalizatora, kako stabilnosti katalitički aktivne tvari tako i stabilnosti nosača. Katalizatori podvrgnuti kemijskoj i termičkoj obradi znatno su otporniji na otpuštanje bakra tijekom reakcije s katalizatora u reakcijsku otopinu. Istodobno je aktivnost obaju katalizatora ostala vrlo dobra ili je čak i poboljšana s obzirom na stupanj oksidacije organskog opterećenja početne otopine. Tijekom 180 minuta reakcije i primjenom zeolitnih katalizatora s bakrom kao katalitički aktivnom tvari moguće je u potpunosti ukloniti fenol iz reakcijske otopine uz substehiometrijsku količinu vodikova peroksida. Nakon ovih istraživanja otvara se prostor za budući rad na ovoj problematici s naglaskom na detaljnija ispitivanja katalitičkih značajki katalizatora pod-

vrnutih postsintetskoj kemijskoj i termičkoj obradi. Osim toga, s obzirom na činjenicu da je ovim procesom moguće u potpunosti ukloniti toksični fenol, otvara se prostor za istraživanja učinkovitosti primjene ovih katalizatora u procesu s realnom otpadnom vodom zagađenom fenolnim spojevima. Dobri rezultati na modelnim otopinama ukazuju na mogućnost integracije procesa katalitičke oksidacije vodikovim peroksidom u postojeća postrojenja za obradu industrijskih otpadnih voda zagađenih fenolom. Proces CWPO bi u tom slučaju mogao poslužiti kao predtretman za biološki stupanj obrade, budući da bi se neki od organskih međuprodukata reakcije, poput octene kiseline, mogli iskoristiti kao supstrat u procesu aerobne ili anaerobne oksidacije.

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, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$, min^{-1} – reaction rate constant, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$, min^{-1}
r	– brzina reakcije, $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ – reaction rate, $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
S	– specifična površina, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ – specific surface area, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
S_{BET}	– specifična površina prema modelu BET, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ – specific surface area after BET model, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
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, %
γ_{kat}	– masena koncentracija katalizatora u suspenziji, g dm^{-3} – catalyst mass concentration in suspension, g dm^{-3}
θ	– difrakcijski kut, ° – diffraction angle, °
AAS	– atomska apsorpcijska spektrometrija – atomic absorption spectrometry
BET	– Brunauer-Emmet-Teller
CWPO	– katalitička oksidacija peroksidom u vodi – catalytic wet peroxide oxidation
HP	– vodikov peroksid – hydrogen peroxide
HPLC	– visokodjelotvorna tekućinska kromatografija – high-performance liquid chromatography
NR	– nakon reakcije – after reaction
Ph	– fenol – phenol

- PXRD – rengdenska difrakcijska analiza na praškastom uzorku
– powder X-ray diffraction
- TOC – ukupni organski ugljik
– total organic carbon
- UV – ultraljubičasto zračenje
– ultraviolet spectral region
- WO – oksidacija u vodi
– wet oxidation processes

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, (ur.), 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. S. Espulgas, J. Giménez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodríguez, Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation, *Water Res.* **36** (2002) 1034–1042, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00301-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00301-3).
6. L. F. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, Perrini, V. Librando, Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity, *J. Haz. Mat.* **162** (2009) 588–606, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.115>.
7. A. Pintar, Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents, *Catal. Today* **77** (2003) 451–465, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00385-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00385-1).
8. D. Zou, Y. Chi, J. Dong, C. Fu, F. Wang, M. Ni, Super-critical water oxidation of tannery sludge: Stabilization of chromium and destruction of organics, *Chemosphere* **93** (2013) 1413–1418, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.009>.
9. B. A. Wols, C. H. M. Hofman-Caris, Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water, *Water Res.* **46** (2012) 2815–2827, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.036>.
10. X. Ning, H. Chen, J. Wu, Y. Wang, J. Liu, M. Lin, Effects of ultrasound assisted Fenton treatment on textile dyeing sludge structure and dewaterability, *Chem. Eng. J.* **242** (2014) 102–108, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.064>.
11. R. Carta, F. Desogus, The enhancing effect of low power microwaves on phenol oxidation by the Fenton Process, *J. Environ. Chem. Eng.* **1** (2013) 1292–1300, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.022>.
12. J. Qian, K. Wang*, Q. Guan, H. Li, H. Xu, Q. Liu, W. Liu, B. Qiu, Enhanced wet hydrogen peroxide catalytic oxidation performances based on CuS nanocrystals/reduced graphene oxide composites, *Appl. Surf. Sci.* **288** (2014) 633–640, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.086>.
13. M. Munoz, Z. M. de Pedro, J. A. Casas, J. J. Rodriguez, Combining efficiently catalytic hydrodechlorination and wet peroxide oxidation (HDC–CWPO) for the abatement of organochlorinated water pollutants, *Appl. Catal. B* **150–151** (2014) 197–203, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.029>.
14. M. I. Pariente, J. A. Siles, R. Molina, J. A. Botas, J. A. Melero, F. Martínez, Treatment of an agrochemical wastewater by integration of heterogeneous catalytic wet hydrogen peroxide oxidation and rotating biological contactors, *Chem. Eng. J.* **226** (2013) 409–415, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.081>.
15. A. Urriaga, M. J. Abellán, J. A. Irabien, I. Ortiz, Membrane contactors for the recovery of metallic compounds Modelling of copper recovery from WPO processes, *J. Membr. Sci.* **257** (2005) 161–170, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2004.10.046>.
16. K. Pirkanniemi, M. Sillanpää, Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review, *Chemosphere* **48** (2002) 1047–1060, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00168-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00168-6).
17. K. Maduna Valkaj, O. Witinne, A. Katovic, Katalitička oksidacija fenola uz zeolitni katalizator Cu/Y-5: 1. dio: Priprava i karakterizacija katalizatora, *Kem. Ind.* **64** (1-2) (2015) 1–10, doi: <http://dx.doi.org/10.15255/KUI.2013.032>.
18. J. A. Melero, G. Calleja, F. Martínez, R. Molina, M. I. Pariente, Nanocomposite Fe₂O₃/SBA-15: An efficient and stable catalyst for the catalytic wet peroxidation of phenolic aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* **131** (2007) 245–256, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2006.12.007>.
19. T. Granato, A. Katović, K. Maduna Valkaj, S. Zrnčević, Zeolite based ceramics as catalysts for WHPCO of phenol and poly-phenols, u: A. Gédéon, P. Massiani, F. Babonneau (ur.), Zeolites and related materials: Trends, targets and challenges, Proceedings of the 4 International FEZA Conference, Paris, France, 2–6 September 2008, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **174** Part B, 2008., str. 1171–1174.
20. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Vol. 1, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (ur.), WCH A Wiley Company, Weinheim, 1997.
21. C. H. Bartholomew, R. J. Farrauto, Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, 2. izd., John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2006.
22. R. Bulánek, B. Witchlerová, Z. Sobalík, Tichý, Reducibility and oxidation activity of Cu ions in zeolites Effect of Cu ion coordination and zeolite framework composition, *Appl. Catal., B* **31** (2001) 13–25, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00268-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00268-X).
23. G. Liu, P. Tian, J. Li, D. Zhang, F. Zhou, Z. Liu, Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-34 synthesized using diethylamine as a template, *Micropor. Mesopor. Mat.* **111** (2008) 143–149, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.07.023>.
24. A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodriguez, F. Garcia-Ochoa, Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase, *Appl. Catal., B* **39** (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).
25. 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>.
26. Z. Gomzi, Kemijski reaktori, Hinus, Zagreb, 1998.
27. J. A. Nelder, R. Mead, *Comput J.* **7** (1965) 308, doi: <http://dx.doi.org/10.1093/comjnl/7.4.308>.
28. D. M. Himmelblau, Process Analysis by Statistical Methods, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 1970.
29. J. H. Mathews, K. K. Fink, Numerical Methods Using Matlab, 4. izd., Prentice-Hall Inc., 2004.

EXTENDED ABSTRACT

Catalytic Oxidation of Phenol Over Cu/Y-5 Zeolite Based Catalyst.
Part 2: Influence of Postsynthesis Thermal and Chemical TreatmentKarolina Maduna-Valkaj,^a Vilko Mandić,^b and Andrea Katovic^c

The most important and the most vulnerable part of the global ecosystem are surface waters. To this day, numerous scientific investigations have been conducted in to develop new technologies for most effective purification of wastewaters polluted with organic compounds such as phenol and its derivatives. Catalytic wet peroxide oxidation, known as the CWPO process, is one of the methods that can be used for the minimization of organic pollution in practice. With the use of a catalyst (homogeneous or heterogeneous), the process can be successfully operated under mild conditions with low energy consumption (atmospheric pressure and temperatures below 353 K). Zeolites modified with copper possess good catalytic properties when compared to the other types of heterogeneous catalysts tested in CWPO reaction. Based on the literature overview and actual trends in scientific research concerning development of new catalytic oxidation processes for treatment of wastewaters burdened with organic pollutants, Y-5 FAU type of zeolite was selected as catalyst support for copper cations. In this paper, second in a series, investigated was the influence of reaction parameters, synthesis and postsynthesis chemical and thermal treatment of the prepared catalyst on its catalytic properties. The catalyst was prepared by ion exchange method of the protonic form of commercial zeolite. In order to obtain the catalyst with optimum catalytic properties, chemical (H₂SO₄ wash) and thermal postsynthesis treatment (calcination) was conducted. The catalysts were characterized with powder X-ray diffraction (PXRD) and AAS elemental analysis, while the adsorption techniques were used for the measurement of the specific surface area. Activity and stability of such prepared catalysts was tested in catalytic wet peroxide oxidation of phenol in aqueous medium. The mass fraction of the active metal component on the zeolite was 3.46 %, 3.97 % and 0.94 % before and after postsynthesis thermal and chemical treatment, respectively. The postsynthesis treatment had a profound positive impact on the stability of both the catalytically active component and the support of the catalyst. At the same time, its activity in the CWPO process remained very good or had even improved. With the use of a copper bearing zeolite based catalyst, the complete removal of phenol is obtained even when substoichiometric quantity of oxidant is used. Bearing that in mind, future research will be oriented towards the application of these catalysts in the CWPO process with industrial grade effluents that contain phenol and other phenolic compounds. Good results on model phenolic wastewaters are indicative of its possibly successful integration into the existing industrial and municipal wastewater treatment facilities. CWPO process could be, for example, coupled with the biological treatment in order to reduce the toxicity of the phenolic effluent prior to aerobic/anaerobic digestion. In that case, some of the by-products of CWPO phenol oxidation, such as acetic acid, could be used as a substrate.

The obtained experimental data was tested to a proposed kinetic model for phenol oxidation $r_{Ph} = k_1 C_{Ph} C_{HP}$ and hydrogen peroxide decomposition $r_{HP} = k_2 C_{HP}$. The kinetic parameters were estimated using the Nelder-Mead method of nonlinear regression. Good accordance between the experimental (dots) and theoretical data (lines) was obtained. The kinetic model used for hydrogen peroxide decomposition showed somewhat less compliance with the experimental data. This can be attributed to the fact that hydrogen peroxide present in the reactor participates not only in the oxidation of phenol molecules but in other reactions such as oxidation of intermediates, hydrogen peroxide dissociation, decomposition on the reactor wall, which contributes to its ineffective dispense in this reaction system.

Keywords

Catalytic wastewater purification, oxidation of phenol, hydrogen peroxide, copper, zeolites, post-synthesis treatment, catalyst activity and stability

^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 Inorganic Chemical Technology and Non-Metals, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

^c 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