

KATALITIČKA OKSIDACIJA FENOLNE OTPADNE VODE VODIKOVIM PEROKSIDOM

dr. sc. Karolina Maduna,
dipl. kem. ing.

Agencija za strukovno obrazovanje
i obrazovanje odraslih
Amruševa 4, Zagreb

dr. sc. Stanka Zrnčević,
red. prof. u miru

Sveučilište u Zagrebu,
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije
Marulićev trg 19, Zagreb
szmce@fkit.hr

Uporaba katalizatora u procesima obrade industrijskih otpadnih voda najdjelotvorniji je put za unaprjeđenje postojećih, ali i za razvoj novih djelotvornih tehnologija s posebnim naglaskom na uštedu sirovina i energije te ekonomičnost procesa. Katalitička oksidacija organskih zagađenja vodikovim peroksidom, poznata kao CWPO metoda, jedan je od inovativnih postupaka koji ispunjava navedene zahtjeve. Stoga je u ovom radu proučavana aktivnost i stabilnost kalciniranog Cu/X-1273 katalizatora u reakciji oksidacije fenola vodikovim peroksidom. Karakterizacija katalizatora obuhvaćala je rengensku difrakcijsku analizu (XRD), skenirajuću elektronsku mikrografiju (SEM), elementarnu analizu (AAS) te određivanje specifične površine standardnom BET metodom. Kinetička mjerenja provedena su pri atmosferskom tlaku, različitim temperaturama (323 K - 353 K), konstantnoj koncentraciji fenola ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) te vodikovog peroksida ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Masa katalizatora iznosila je $0,5 \text{ g dm}^{-3}$, dok se veličina zrna kretala od 0,03 do 1,0 mm. Eksperimentalni podatci testirani su sljedećim kinetičkim modelima za oksidaciju fenola $r_F = k_F c_F c_{VP}$ i raspad vodikova peroksida $r_{VP} = k_{VP} c_{VP} + k_F c_F c_{VP}$. Kinetički parametri procijenjeni su Nelder-Meadovom metodom nelinearnog optimiranja. Djelotvornost katalizatora praćena je preko konverzije fenola i vodikovog peroksida te skidanja bakra sa zeolitnog nosača. Na osnovi dobivenih rezultata zaključeno je da aktivnost i stabilnost katalizatora ovise o temperaturi, kao i o veličini zrna Cu/X-1273. U reakcijama u kojima su zrna katalizatora bila veća od 0,4 mm dolazi do izražaja unutarfazni otpor prijenosu tvari za molekulu fenola, što je potvrđeno i određivanjem energije aktivacije.

Ključne riječi: CWPO, oksidacija fenola, Cu/X-1273, kinetička analiza

1. UVOD

Dinamičan razvoj društva te sve veći pritisci na okoliš, a time i na vodu, postaju jedno od ključnih pitanja održivog razvoja. Tijekom proteklih 30 godina, nestašica vode i suše postale su sve izraženiji problem u mnogim dijelovima Europe. Posebno je kritičan jug Europe, koji se suočava s nedostatkom vode te istovremeno velikom potražnjom i nedovoljnim izvorima. Očekuje se da će klimatske promjene te porast količina zahvaćene vode stvoriti dodatni pritisak na vodne resurse (EEA, 2018.). Usto, utrošena voda u ovisnosti o načinu korištenja, biva onečišćena štetnim tvarima iz različitih izvora, što se očituje u pogoršanju pojedinih elemenata kakvoće, a moguće i trajnom negativnom utjecaju na vode.

Kako su vode u ekološkom smislu najopterećeniji i najugroženiji, ali ujedno i najvažniji dio globalnog ekosustava, poduzima se niz mjera i postupaka kojima se prirodno vodno bogatstvo nastoji zaštititi od daljnjeg zagađenja te poboljša sadašnje nepovoljno stanje. U Okvirnoj direktivi EU-a o zaštiti voda, obrada otpadnih voda jedan je od bitnih čimbenika za vraćanje vode u njen kružni tok bez štetnih posljedica za okoliš (2000/60/EZ). Stoga su se u posljednjih nekoliko desetljeća intenzivirala znanstvena istraživanja vezana uz unaprjeđenje postojećih te razvoj novih djelotvornih procesa za obradu industrijskih otpadnih voda koje sadrže za akvatični život toksične supstance.

Fenol i njegovi derivati su od posebnog interesa, budući su ovi potencijalno toksični, mutageni, kancerogeni i teratogeni spojevi prisutni u mnogim industrijskim otpadnim vodama, posebice u efluentima iz kemijske i farmaceutske industrije (Ibrahim et al., 2011.; de Moraes et al., 2012.; Mohammadi et al., 2015.; Zrnčević, 2016.). Većina efluenta koji potječu iz ovih industrijskih procesa sadrže visoke koncentracije fenola koji uzrokuju deaktivaciju mikroorganizama (Chiong et al., 2014.). Stoga se biološki nerazgradljive ili teško razgradljive organske tvari, koje se zbog svoje toksičnosti ne mogu ukloniti klasičnim postupcima, najčešće uklanjaju kemijskim putem. Napredni oksidacijski procesi (eng. Advanced Oxidation Processes, AOPs) su tipični kemijski postupci u kojima se nastali hidroksilni radikali rabe za degradaciju organskih spojeva (Rokhina i Virkutyte, 2011.; Wang i Xu, 2012.; Deng i Zhao, 2015.; Feng et al., 2015.; Maduna i Zrnčević, 2017.; Krishnan et al., 2017.; Maduna et al., 2018.). Stvaranje slobodnih hidroksil radikala posljedica je raspada oksidansa (zrak, kisik, ozon, vodikov peroksid ili njihova kombinacija) na katalizatoru ili uslijed djelovanja vanjskog izvora energije u obliku topline, UV i mikrovalnog zračenja te ultrazvuka. Pokazalo se da su brzine i dosezi reakcija oksidacije organskih tvari znatno veće u onim reakcijskim sustavima u kojima se koristi katalizator, za razliku od procesa u kojima je stvaranje hidroksilnih radikala ostvareno isključivo dovodom energije u sustav (Namkung et al., 2008.; Nikolopoulos et al., 2006.). Osim toga, kod katalitičkih procesa izvedba reaktora je znatno jednostavnija, a samim time je i proces ekonomičniji.

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. Heterogeni katalizatori kod kojih je nosač definirane strukture impregniran katalitički aktivnom tvari (metalni kation) pokazali su se iznimno aktivnim u CWPO procesima (Inchaurrondo et al., 2012.; Kurian et al., 2012.; Kaale i Katima, 2013.; Huang et al., 2015.; Blanco et al., 2014.; Wittine et al., 2014.; Maduna Valkaj et al., 2018.). U usporedbi s ostalim tipovima heterogenih katalizatora, zeoliti modificirani bakrom kao katalitički aktivnom tvari imaju posebice dobre katalitičke značajke u obradi otpadnih voda koje sadrže toksične organske tvari. Stoga je u radu ispitan utjecaj temperature i veličine zrna kalciniranog Cu/13X katalizatora na njegovu aktivnost i stabilnost u procesu obrade fenolne otpadne vode vodikovim peroksidom.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Priprema katalizatora. Katalizator Cu/X pripremljen je ionskom izmjenom natrijskog oblika komercijalnog X zeolita (13X-APG Molsiv UOP Italy, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,2$, $w_{\text{N}_2\text{O}} = 20$ tež. %) prema postupku opisanom u radu Maduna Valkaj et al. (2011.). Specifična površina katalizatora iznosila je $498,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volumen pora $0,33 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, srednji promjer pora $1,98 \text{ nm}$, a koncentracija bakra $3,58$ tež. %. Kako bi se spriječio skidanje bakra sa zeolitnog nosača, odnosno povećala njegova stabilnost, katalizator je tijekom 8 sati kalciniran pri 1273 K (oznaka katalizatora: Cu/X-1273). Da bi se ispitao utjecaj veličine zrna katalizatora na njegove katalitičke značajke, Cu/X je usitnjen, a frakcije različitih veličina dobivene su prosijavanjem kroz standardna sita. Pri tome se usitnjavanje zrna provodilo nakon nanošenja katalitički aktivne tvari i termičke obrade katalizatora.

Karakterizacija katalizatora. Specifična površina, volumen pora i raspodjela veličina pora određeni su standardnom BET metodom uporabom uređaja Micromeritics ASAP 2000. Na osnovi količine adsorbiranog dušika određena je specifična površina katalizatora prije i nakon termičke obrade. Raspodjela veličina pora izračunata je iz desorpcijskih izoterma prema Barrett-Joyner-Halendevoj metodi, dok je srednja veličina pora izračunata pomoću izraza $d_{\text{psr}} = 4 V_p/S$. Uvid u kristalnu strukturu i disperznost površine dobiven je difrakcijom X-zraka na praškastom uzorku uporabom Philips PW 1800 difraktometara s CuK α zračenjem u području Braggovih kutova $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$ i brzinom snimanja $0,020 \text{ s}^{-1}$. Morfologija i homogenost zrna katalizatora određena je skenirajućom rendgenskom mikroskopijom (SEM- FEG Quanta 200F FEI/Philips), dok je maseni udio bakra, tj. katalitički aktivne tvari na zeolitnom nosaču prije i nakon

Tablica 1. Fizičke i kemijske značajke nekalciniranog i kalciniranog katalizatora.

UZORAK	d_{cr} , mm	$d_{c, sr}$, mm	w_{Cu} , %	S , $m^2 g^{-1}$	V_p , $cm^3 g^{-1}$	$d_{p, sr}$ nm
Cu/X	$\geq 1,000$	1,0000	3,58	564	0,27	1,91
Cu/X-1273-A*	$\geq 1,000$	1,0000	3,58	8,5	0,01	4,72
Cu/X-1273-B	0,630-1,000	0,8150	3,58	-	-	-
Cu/X-1273-C	0,400-0,630	0,5150	3,58	-	-	-
Cu/X-1273-D	0,250-0,400	0,3250	3,58	-	-	-
Cu/X-1273-E	0,160-0,250	0,2050	3,58	8,9	0,01	4,70
Cu/X-1273-F	0,100-0,160	0,1300	3,58	-	-	-
Cu/X-1273-G	0,063-0,100	0,0815	3,58	-	-	-
Cu/X-1273-H	0-0,063	0,0315	3,58	9	0,01	4,44

*oznake A-H u nazivu katalizatora se odnose na različite veličine čestica katalizatora

postsintetske obrade katalizatora te u reakcijskoj smjesi određen AAS analizom (AAS Perkin Elmer 3110).

Određivanje aktivnosti i selektivnosti katalizatora. Oksidacija fenola vodikovim peroksidom u vodenoj otopini izučavana je u kotlastom (eng. *Batch reactor*) Parrovom reaktoru izrađenom od nehrđajućeg čelika, radnog volumena 200 cm^3 opremljenog s kontrolnom jedinicom za upravljanje i vođenje procesnih parametara (temperature, tlaka i broja okretaja mješala). Shematski prikaz aparature i detaljni opis mjerenja naveden je u radu Maduna Valkaj et al. (2015.). Kinetička mjerenja provedena su pri atmosferskom tlaku, različitim temperaturama (323 K – 353 K), konstantnoj koncentraciji fenola (0,01 mol dm^{-3}) i vodikovog peroksida (0,1 mol dm^{-3}). Masa Cu/X-1273 katalizatora iznosila je 0,5 g dm^{-3} , dok se veličina zrna kretala od 0,03 do $\geq 1,000$ mm.

Aktivnost katalizatora je praćena mjerenjem vremenske promjene koncentracije reaktanata (fenola i vodikovog peroksida) tijekom reakcije, dok je stabilnost katalizatora ispitivana mjerenjem količine skinute katalitički aktivne tvari (bakra) sa zeolitnog nosača.

Smanjenje koncentracije vodikovog peroksida praćeno je spektrofotometrijski Shimadzu UV-1600PC spektrofotometrom amonij-metavanadatnom metodom pri valnoj duljini 450 nm, a fenola 4-aminoantipirinskom metodom pri 510 nm.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Tijekom pripreve i postsintetske obrade katalizatora korištene su različite metode njihove karakterizacije s ciljem razumijevanja međuzavisnosti aktivnosti i stabilnosti katalizatora te njegovih fizičkih i kemijskih značajki.

3.1. Karakterizacija katalizatora

U tablici 1 prikazane su fizičke i kemijske značajke svježeg i kalciniranog katalizatora različitih veličina čestica.

Može se uočiti da se termičkom obradom katalizatora znatno smanjuje specifična površina i volumen pora katalizatora, budući se ovim postupkom mijenja kristalna struktura katalizatora kao što je pokazala XRD

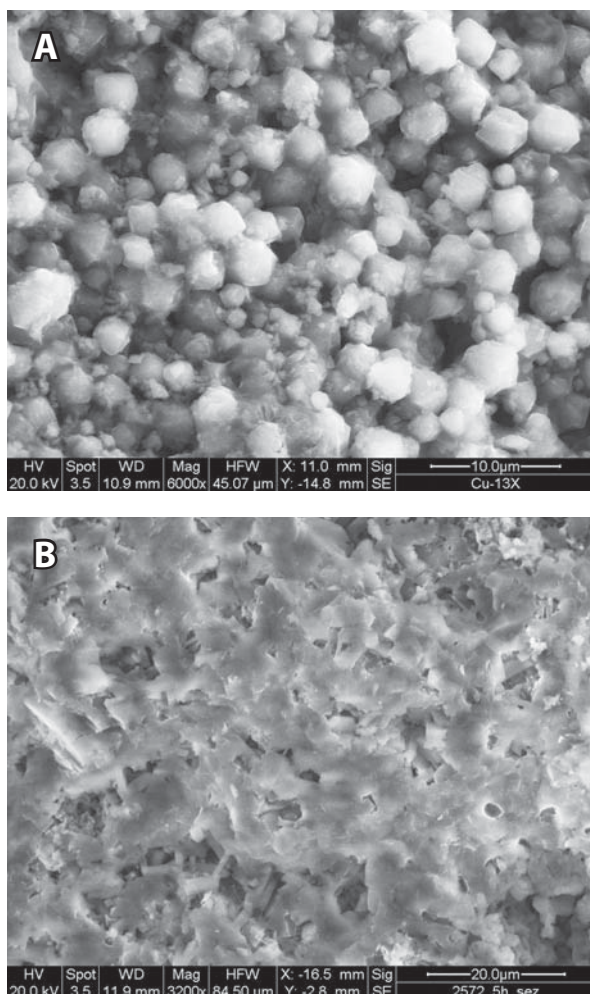
analiza (Maduna Valkaj et al., 2015.). Pri tom nastaju nove temperaturno stabilne faze poput magnezijevog silikata, bakrovog oksida, anortoklasa ($Na_{0,85}K_{0,14}AlSi_3O_8$) te andezina ($Na_{0,685}Ca_{0,347}Al_{1,46}Si_{2,54}O_8$). Također se može vidjeti da usitnjavanje katalizatora u manjoj mjeri utječe na njegove fizičke značajke, dok se termičkom obradom i usitnjavanjem ne mijenja udio bakra u zeolitu.

SEM snimke također pokazuju da je kalciniranjem katalizatora pri 1273 K došlo do znatnih promjena njegovin morfoloških značajki (slika 1). Čestice nekalciniranog Cu/X katalizatora pokazuju morfologiju zaobljenih oktaedara promjera od 2 do 5 μm . Međutim, termičkom obradom katalizatora dolazi do potpunog gubitka morfoloških značajki karakterističnih za sitnu skupinu zeolita. Posljedično dolazi i do promjene raspodjele veličine pora katalizatora od mikroporoznog (Cu/X) ka mezoporoznom (Cu/X-1273) području (Maduna Valkaj et al., 2018.).

3.2. Aktivnost i stabilnost katalizatora

Kod heterogeno-katalitičkih reakcija koje se provode u šaržnom reaktoru kritična točka procesa je izdvajanje katalizatora iz reakcijske smjese. Vrijeme filtracije bit će to kraće što su zrna katalizatora veća. Međutim, s porastom veličine zrna raste i otpor prijenosu tvari u unutrašnjost katalizatora. Stoga je potrebno odrediti optimalnu veličinu katalizatora kod kojih će brzina filtracije biti najveća, a unutarfazni otpor prijenosu tvari najmanji.

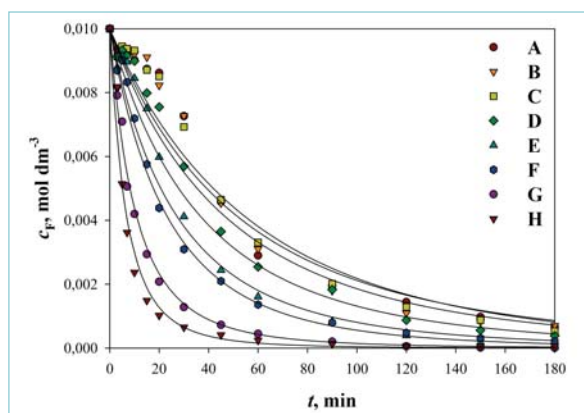
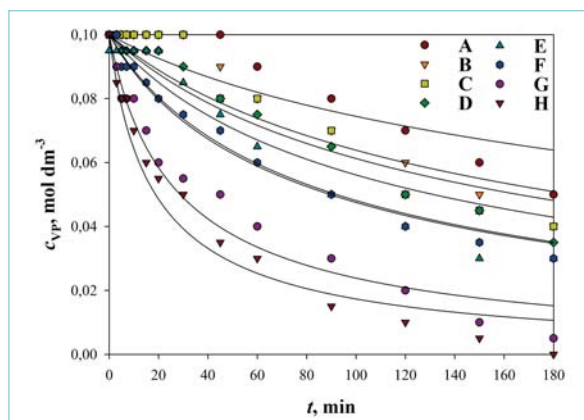
Na slici 2 prikazan je tipičan primjer utjecaja veličine čestica Cu/X-1273 katalizatora na brzinu oksidacije fenola i raspad vodikovog peroksida kada je reakcija provedena pri najvišoj temperaturi (353 K). Može se vidjeti da s porastom veličine zrna katalizatora opada brzina obje reakcije. Pad aktivnosti uzrokovan povećanjem otpora prijenosu tvari očituje se i u pojavi indukcijskog perioda koji je izraženiji u procesu raspada vodikovog peroksida. Naime, s porastom veličine zrna katalizatora raste i dužina difuzijskih putova, a samim time opada pristupačnost katalitičkim centrima na kojima se odvija raspad vodikovog peroksida do hidrosil radikala koji su odgovorni za oksidaciju fenola.



Slika 1: SEM snimke nekalciniranog (A) i kalciniranog (B) Cu/X katalizatora

Također se može vidjeti da je utjecaj veličine čestica katalizatora veći na brzinu oksidacije fenola nego na brzinu raspada vodikovog peroksida. Vodikov peroksid kao manja molekula (0,15 nm) lakše difundira u unutrašnjost zrna, gdje se u nedostatku organskih molekula troši na nepoželjne reakcije koje obuhvaćaju disocijaciju peroksida, spontani raspad na vodu i kisik te reakcije u kojima vodikov peroksid sudjeluje kao potrošač (eng. *scavenger*) hidroksilnih radikala (Liotta et al., 2009.). Fenol kao veća molekula (0,59 nm) zbog unutarfaznog otpora prijenosu tvari, se uglavnom adsorbira i oksidira bliže vanjskoj površini zrna, gdje je i koncentracija katalitički aktivne tvari veća. Naime, kalciniranjem Cu/X katalizatora dolazi do migracije katalitički aktivne tvari (bakra) prema vanjskoj površini zrna, kao što je pokazano u radu Granato et al. (2008.).

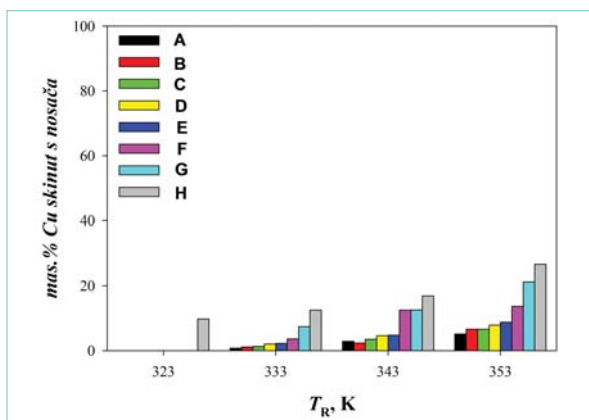
Stabilnost različitih veličina Cu/X-1273 katalizatora ispitana je provođenjem oksidacije fenola vodikovim peroksidom pri različitim temperaturama (slika 3). U reakcijama u kojima se rabio katalizator većih dimenzija zrna došlo je do postepenog pada njegove aktivnosti (slika 2), što je utjecalo na porast stabilnosti katalizatora prema otpuštanju bakra (slika 3). Pri tome su razlike u stabilnosti različitih veličina zrna katalizatora jače



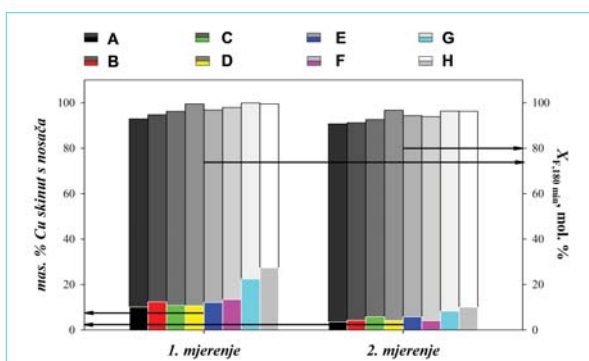
Slika 2: Utjecaj veličine čestica Cu/X-1273 katalizatora na vremensku promjenu koncentracije fenola i vodikovog peroksida ($T = 353$ K, $m_{\text{KAT}} = 0,5$ g dm^{-3} , $c_{\text{F0}} = 0,01$ mol dm^{-3} , $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,1$ mol dm^{-3} , $w_{\text{Cu}} = 3,58$ mas. %, točke - eksperimentalni podaci, linije - model)

izražene provođenjem reakcije pri višim temperaturama. Naime, pri višim temperaturama pucanje O-O veze u molekuli vodikovog peroksida te nastajanje hidroksilnih radikala je lakše i brže, što uzrokuje i bržu oksidaciju fenola (Subbaramaiah et al., 2013.). Pri tom nastaju i veće koncentracije niskomolekularnih organskih kiselina posebice fumarne, maleinske i oksalne koje su u najvećem broju slučajeva (uz CO_2 i H_2O koji nastaju mineralizacijom) i glavni produkti reakcije. Pri tom oksalna kiselina stvara s bakrom stabilan kompleks – bakar oksalat, zbog čega dolazi do skidanja bakra sa zeolitnog nosača (Santos et al. 2002.). Također se može vidjeti da stabilnost katalizatora opada sa smanjenjem veličine zrna Cu/X-1273. U tom slučaju utjecaj difuzije na brzinu reakcije je manji, brzina reakcije je veća, a samim time i brzina nastajanja organskih kiselina koje utječu na stabilnost katalizatora.

Zanimljivi rezultati dobiveni su ispitivanjem stabilnosti zrna Cu/X-1273 katalizatora tijekom ponovljenog ciklusa mjerenja. Katalizator je nakon reakcije profiltriran, ispran destiliranom vodom i osušen pri 298 K, nakon čega je ponovo rabljen u reakciji. Iako se konverzija fenola tijekom ponovljenih reakcija ne mijenja, može se zamijetiti lagan porast stabilnosti katalizatora, budući se količina bakra skinutog s nosača vidno smanjuje tijekom ponovljenog eksperimenta (slika 4). Ovi rezultati pokazuju da tijekom reakcije



Slika 3: Utjecaj temperature i veličine čestica Cu/X-1273 katalizatora na skidanje bakra ($m_{\text{KAT}} = 0,5 \text{ g dm}^{-3}$, $c_{\text{FO}} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{VPO}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $w_{\text{Cu}} = 3,58 \text{ mas. \%}$)



Slika 4: Stabilnost bakra na nosaču tijekom ponavljanja eksperimenta uz Cu/X-1273 katalizator različitih dimenzija zrna ($T = 353 \text{ K}$, $m_{\text{KAT}} = 0,5 \text{ g dm}^{-3}$, $c_{\text{FO}} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{VPO}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $w_{\text{Cu}} = 3,58 \text{ mas. \%}$)

prvenstveno dolazi do otpuštanja bakra koji je slabije vezan na kristalnu rešetku zeolita (*extraframework* bakar), a koji očito u manjoj mjeri doprinosi aktivnosti katalizatora.

3.3. Kinetička analiza

Katalitička oksidacija fenola vodikovim peroksidom u vodenom mediju odvija se lančanim radikalnim mehanizmom. Vodikov peroksid se na katalizatoru raspada,

pri čemu nastaju hidroksilni radikali odgovorni za oksidaciju fenola i međuprodukata reakcije. Ova složena reakcija se može pojednostavljeno prikazati izrazom (1) koji je osnova za izvođenje kinetičkog modela CWPO procesa



Na osnovi ranijih istraživanja (Maduna Valkaj et al., 2015.) za oksidaciju fenola i brzinu raspada vodikovog peroksida predloženi su sljedeći kinetički modeli

$$-\frac{dc_{\text{F}}}{dt} = k_{\text{F}} \cdot c_{\text{F}} \cdot c_{\text{VP}} \quad (2)$$

$$-\frac{dc_{\text{VP}}}{dt} = k_{\text{VP}} \cdot c_{\text{VP}} + k_{\text{F}} \cdot c_{\text{F}} \cdot c_{\text{VP}} \quad (3)$$

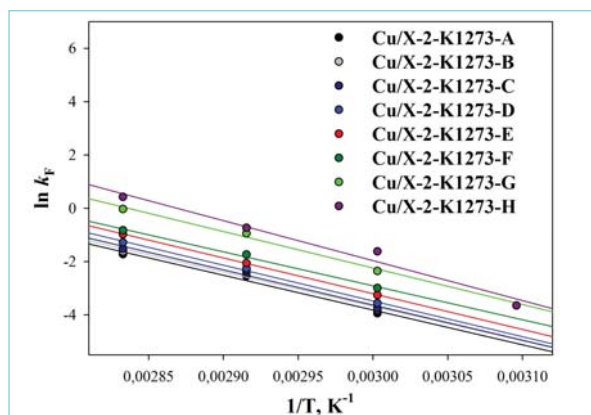
Diferencijalne jednadžbe (2) i (3) rješavane su Runge-Kuttovom metodom IV, dok su kinetički parametri procijenjeni Nelder-Meadovom metodom nelinearnog optimiranja. Vrijednosti kinetičkih parametara te vrijednosti srednjih kvadratnih odstupanja između eksperimentalno dobivenih i teorijski izračunatih vrijednosti dane su u tablici 2.

Kao što se može vidjeti iz tablice 2 te sa slike 2 na kojoj su grafički prikazani eksperimentalni (točke) i teoretski (linija) podatci, slaganje modela s eksperimentom je zadovoljavajuće. To se posebice odnosi na reakciju oksidacije fenola, dok je slaganje eksperimentalnih podataka s izračunatim teorijskim vrijednostima kinetičkog modela za raspad vodikova peroksida nešto slabiji. 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 njegovom nedjelotvornom trošenju u reakcijskom sustavu.

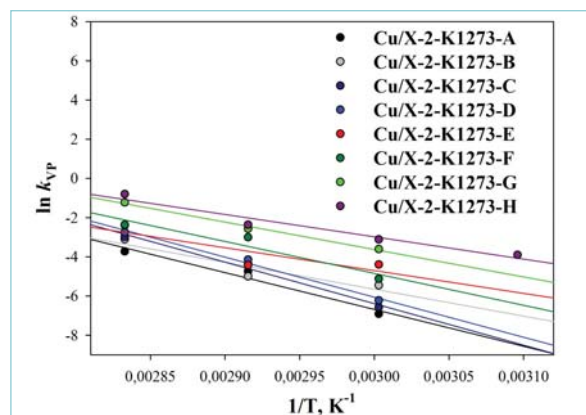
Iz grafičkog prikaza ovisnosti logaritma k_{F} i k_{VP} o recipročnoj vrijednosti temperature može se odrediti

Tablica 2. Procijenjeni kinetički parametri za reakcije provedene na različitim veličinama zrna katalizatora i pri različitim temperaturama ($m_{\text{KAT}} = 0,5 \text{ g dm}^{-3}$, $c_{\text{FO}} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{VPO}} = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, $w_{\text{Cu}} = 3,58 \text{ mas. \%}$)

$d_{\text{c}}, \text{ mm}$	333 K			343 K			353 K		
	$k_{\text{F}}, \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$k_{\text{VP}}, \text{ min}^{-1}$	RMSD	$k_{\text{F}}, \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$k_{\text{VP}}, \text{ min}^{-1}$	RMSD	$k_{\text{F}}, \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$k_{\text{VP}}, \text{ min}^{-1}$	RMSD
0–0,063	0,1981	0,0446	0,0192	0,4818	0,0942	0,0300	1,5314	0,4516	0,0748
0,063–0,100	0,0952	0,0272	0,0262	0,3897	0,0772	0,0261	0,9720	0,2950	0,0305
0,100–0,160	0,0501	0,0060	0,0227	0,1766	0,0498	0,0227	0,4368	0,0943	0,0208
0,160–0,250	0,0386	0,0124	0,0187	0,1282	0,0120	0,0224	0,3773	0,0918	0,0287
0,250–0,400	0,0285	0,0020	0,0190	0,1047	0,0160	0,0161	0,2781	0,0643	0,0269
0,400–0,630	0,0234	0,0014	0,0209	0,0967	0,0130	0,0220	0,2193	0,0509	0,0275
0,630–1,000	0,0221	0,0043	0,0253	0,0918	0,0068	0,0263	0,1975	0,0450	0,0316
$\geq 1,000$	0,0195	0,0001	0,0159	0,0785	0,0088	0,0219	0,1787	0,0242	0,0361



Slika 5: Temperaturna ovisnost logaritma konstanti brzina oksidacije fenola i raspada vodikovog peroksida u reakcijama provedenim s Cu/X-2-K1273 katalizatorom različitih veličina zrna ($d_c = 0-1,0$ mm, $m_{KAT} = 0,5$ g dm⁻³, $c_{F0} = 0,01$ mol dm⁻³ i $c_{VP0} = 0,10$ mol dm⁻³)



energija aktivacije, a njihovom usporedbom se može zaključivati o aktivnosti katalizatora. U slučaju da je unutarfazni prijenos tvari najsporiji proces, izračunata E_a bit će jednaka polovici energije aktivacije za istu reakciju u kinetičkom području, a ukupna brzina reakcije obrnuto proporcionalna veličini zrna katalizatora (Zrnčević, 2006.).

Ovisnost konstanti brzina reakcije, k_F i k_{VP} o temperaturi pri provođenju reakcija na različitim veličinama zrna Cu/X-1273 katalizatora prikazana je na slici 5, dok su brojčane vrijednosti za energiju aktivacije navedene u tablici 3.

Sa slike 5 se može vidjeti da logaritmi konstanti brzine oksidacije fenola i raspada vodikovog peroksida linearno rastu s porastom temperature. Linearna ovisnost u ispitivanom rasponu temperatura ukazuje na primjenjivost predloženih kinetičkih modela (Zrnčević, 2006.).

Može se vidjeti da je energija aktivacije za reakciju oksidacije fenola najveća kada je reakcija provedena na najsitnijim zrnima te da opada sa povećanjem veličine zrna katalizatora (tablica 3). Kako omjer energije aktivacije određene u kinetičkom području ($d_c = 0,063$ mm) i energije aktivacije u difuzijskom području ($d_c > 0,4$ mm) iznosi od 0,83 do 0,87, može se zaključiti da u reakcijama u kojima je katalizator veći od 0,4 mm dolazi do izražaja unutarfazni otpor prijenosu tvari. U tom slučaju eksperimentalno određena energija aktivacije je prividna E_a . S druge strane energija aktivacije za reakciju raspada vodikovog peroksida ne ovisi o veličini zrna katalizatora, budući je vodikov peroksid znatno manja molekula od fenola. Stoga se može pretpostaviti da otpor unutarfaznoj difuziji molekula vodikovog peroksida i hidroksil radikala ne utječe na brzinu raspada vodikovog peroksida.

4. ZAKLJUČAK

U radu je istražen utjecaj temperature i veličine zrna kalciniranog Cu/X-1273 katalizatora na njegovu aktivnost i stabilnost u reakciji oksidacije fenolne otpadne vode vodikovim peroksidom. Na osnovi dobivenih rezultata moguće je zaključiti da termička obrada katalizatora utječe na njegove morfološke te kemijske i fizičke značajke.

Nađeno je da porastom reakcijske temperature raste brzina oksidacije fenola i raspada vodikovog peroksida,

Tablica 3. Energija aktivacije za reakcije provedene uz Cu/X-2-K1273 katalizator različitih veličina zrna ($d_c = 0-1,0$ mm, $m_{KAT} = 0,5$ g dm⁻³, $c_{F0} = 0,01$ mol dm⁻³ i $c_{VP0} = 0,10$ mol dm⁻³)

KATALIZATOR	d_c , mm	E_a	
		OKSIDACIJA FENOLA	RASPAD VODIKOVOG PEROKSIDA
Cu/X-2-K1273-A	≥ 1,000	108,5	126,2
Cu/X-2-K1273-B	0,630–1,000	107,3	114,0
Cu/X-2-K1273-C	0,400–0,630	109,6	135,9
Cu/X-2-K1273-D	0,250–0,400	111,4	169,9
Cu/X-2-K1273-E	0,160–0,250	113,4	96,8
Cu/X-2-K1273-F	0,100–0,160	115,9	135,3
Cu/X-2-K1273-G	0,063–0,100	117,7	116,3
Cu/X-2-K1273-H	0,000–0,063	124,7	94,7

tj. raste njegova aktivnost, dok stabilnost katalizatora opada. Pri višim temperaturama raste brzina nastajanja međuprodukata reakcije, a time i njihova koncentracija, što dovodi do deaktivacije katalizatora uzrokovane skidanjem bakra sa zeolitnog nosača.

U reakcijama u kojima su zrna katalizatora veća od 0,4 mm došao je do izražaja unutarfazni otpor prijenosu tvari, što je i potvrđeno određivanjem energije aktivacije za reakciju oksidacije fenola. S druge strane, energija aktivacije za reakciju raspada vodikovog peroksida ne ovisi o veličini zrna katalizatora, budući je vodikov peroksid znatno manja molekula od fenola. Stoga se može pretpostaviti da otpor unutarfaznoj difuziji molekula vodikovog peroksida i hidroksil radikala ne utječe na brzinu raspada vodikovog peroksida.

Predloženi kinetički modeli za oksidaciju fenola i raspad vodikovog peroksida ($r_F = k_F \cdot c_F \cdot c_{VP}$ i $r_{VP} = k_{VP} \cdot c_{VP} + k_F \cdot c_F \cdot c_{VP}$) se dobro slažu s eksperimentalnim podacima. To se posebice odnosi na reakciju oksidacije fenola, 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 njegovom nedjelotvornom trošenju u reakcijskom sustavu.

POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICA

AAS	atomska apsorpcijska spektroskopija
C_F	koncentracija fenola, mol dm ⁻³
C_{VP}	koncentracija vodikovog peroksida, mol dm ⁻³
d_p	promjer pora katalizatora, m
d_c	promjer čestice, m
E_A	energija aktivacije, kJ mol ⁻¹
k_F	konstanta brzine oksidacije fenola, dm ³ mol ⁻¹ min ⁻¹

k_{VP}	konstanta brzine raspada vodikovog peroksida, dm ³ mol ⁻¹ min ⁻¹
m_{KAT}	masa katalizatora po jedinici volumena kapljevine, g dm ⁻³
RMSD	korijen srednjeg kvadratnog odstupanja
S	specifična površina katalizatora, m ² g ⁻¹
SEM	skenirajuća elektronska mikroskopija
T	temperatura, K
t	vrijeme, min
V_p	volumen pora, cm ³ g ⁻¹
w_{Cu}	maseni udio bakra na katalizatoru, mas. %
X_F	konverzija fenola, mol. %
XRD	rentgenska difrakcija ■

LITERATURA

- Blanco M.; Martinez A.; Marcaide A.; Aranzabe E.; Aranzabe A. (2014.): Heterogeneous Fenton catalyst for the efficient removal of azo dyes in water. *American Journal of Analytical Chemistry*, 5, 490-499.
- Chiong T.; Lau S.Y.; Khor E.H.; Danquah M.K. (2014.): Enzymatic approach to phenol removal from wastewater using peroxidases. *OA Biotechnology*, 10, 3-9.
- de Moraes P.; Stoichev T.; Basto M.C.P.; Vasconcelos M.T.S.D. (2012.): Extraction and pre-concentration techniques for chromatographic determination of chlorophenols in environmental and food samples. *Talanta*, 89, 1-11.
- Deng Y.; Zhao R. (2015.): Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, 1, 167-176.
- European Environmental Agency (2018.): European waters-Assessment of status and pressures 2018, *EEA Report No 7/2018*.
- Feng Y.B.; Hong L.; Liu A.L.; Chen W.D.; Li G.W.; Chen W.; Xia X.H. (2015.): High-efficiency catalytic degradation of phenol based on the peroxidase-like activity of cupric oxide nanoparticles. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12, 653-660.
- Granato T.; Katović A.; Maduna Valkaj K.; Zrnčević S. (2008.): Zeolite based ceramics as catalysts for WHPCO of phenol and poly-phenols. *Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges; Proceedings of 4th International FEZA Conference*; Gedeon, A., Massiani, P., Babonneau, F. (Eds.), Paris, Elsevier B.V., p. 1171-1175.
- Huang K.; Xu Y.; Wang L.; Wu D. (2015.): Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of simulated phenol wastewater by copper metal-organic frameworks. *RSC Advances*, 5, 32795-32803
- Ibrahim M.S.; Ali H.I.; Taylor K.E.; Biswas N.; Bewtra J.K. (2011.): Enzyme catalyzed removal of phenol from refinery waste water. *Water Environment Research*, 73, 165-172.
- Inchaurredo N.; Cechinia J.; Fontb J.; Haurea P. (2012.): Strategies for enhanced CWPO of phenol solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111-112, 641-648.
- Kaale L.D.; Katima J.H.Y. (2013.): Performance of activated carbons in the catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of maleic acid. *Journal of Engineering and Technology Research*, 5, 189-199.
- Krishnan S.; Rawindran H.; Sinnathambi C.M.; and J W Lim J.W. (2017.): Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Volume 206, conference 1 -11.
- Kurian M.; Eldhose A.; Thasleenabi R. M. (2012.): Mild temperature oxidation of phenol over rare earth exchanged aluminum pillared montmorillonites. *International Journal of Environmental Research*, 6, 669-676.
- Liotta, L. F.; Gruttadauria M.; Di Carlo G.; Perrini, G.; Librando V. (2009.): Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 588-606.
- Maduna Valkaj K.; Katović A.; Zrnčević S. (2011.): Catalytic properties of Cu/13X zeolite based catalyst in catalytic wet peroxide oxidation of phenol. *Industrial Engineering Chemistry and Research*, 50, 4390-4397
- Maduna Valkaj K.; Wittine O.; Katović A. (2015.): Katalitička oksidacija fenola uz zeolitni katalizator Cu/Y5. 1. dio. *Kemija u industriji*, 64, 1-10
- Maduna Valkaj K.; Kaselj I.; Smolković J.; Zrnčević S.; Kumar N.; Murzin D. Y. (2015.a): Catalytic wet peroxide oxidation of olive oil mill wastewater over zeolite based catalyst. *Chemical Engineering Transaction*, 43, 853-858.
- Maduna K.; Zrnčević S. (2017.): Katalitička obrada fenolnih otpadnih voda. *Hrvatske vode*, 25 (2017.) 149-158.
- Maduna K.; Kumar N.; Aho A.; Wärnå J.; Zrnčević S.; Murzin D.Yu. (2018.): Kinetics of catalytic wet peroxide oxidation of phenolics in olive oil mill wastewaters over copper catalysts. *ACS Omega*, 3, 7247-7260.
- Mohammadi S.; Kargari A.; Sanaeepur H.; Abbassian K.; Najafi A.; Mofarrah E. (2015.): Phenol removal from industrial wastewaters: a short review. *Desalination and Water Treatment*, 53, 2215-2234.
- Namkung K.C.; Burgess A.E.; Bremne D.H.; Staines H. (2008.): Advanced Fenton processing of aqueous phenol solutions: A continuous system study including sonication effects. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 171-176.
- Nikolopoulos A.N.; Igglessi-Markopoulou O.; Papayannakos N. (2006.): Ultrasound assisted catalytic wet peroxide

- oxidation of phenol: kinetics and intraparticle diffusion effect. *Ultrasonics Sonochemistry*, 13, 92–97.
- Rokhina E.V.; Virkutyte J. (2011.): Environmental application of catalytic processes: Heterogeneous liquid phase oxidation of phenol with hydrogen peroxide. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41, 125–167.
- Santos A.; Yustos P.; Quintanilla A.; Rodriguez S.; Garcia-Ochoa F. (2002.): Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase; *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 97–113.
- Subbaramaiah, V.; Srivastava, V. C.; Mall, D. (2013.): Catalytic wet peroxidation of pyridine bearing wastewater by cerium supported SBA-15. *Journal of Hazardous Materials*, 248–249, 355–363.
- Wang J.L.; Xu L.J. (2012.): Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42, 251–325.
- Wittine O.; Maduna Valkaj K.; Zrnčević S. (2014.): Obrada fenolne otpadne vode katalitičkim oksidacijskim procesima. *Hrvatske vode*, 22, 287–296.
- Zrnčević S. (2006.): Eksperimentalne metode ispitivanja katalizatora, *Kemija u industriji*, 55, 321–332.

Catalytic oxidation of phenol in wastewater using hydrogen peroxide

Abstract. The use of catalysts in the processes of industrial wastewater treatment is the most effective manner both to improve the existing and to develop new efficient technologies, with a special emphasis on saving raw materials and energy as well as cost-effectiveness of the process. Catalytic oxidation of organic pollution using hydrogen peroxide is known as the CWPO method, an innovative procedure that fulfils the mentioned requirements. This paper, therefore, explores the activity and stability of calcined Cu/X-1273 catalyst in the phenol oxidation reaction with hydrogen peroxide. The catalyst characterization included x-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM), elementary analysis (AAS) and determination of specific surface area by the standard BET method. Kinetic measurements were carried out at atmospheric pressure, different temperatures (323 K - 353 K) and constant concentrations of phenol (0.01 mol dm⁻³) and hydrogen peroxide (0.1 mol dm⁻³). The catalyst mass equalled 0.5 g dm⁻³, with the grain size ranging from 0.03 to 1.0 mm. Experimental data were tested using the following kinetic models for phenol oxidation: $r_F = k_F c_F c_{VP}$ and for decomposition of hydrogen peroxide: $r_{VP} = k_{VP} c_{VP} + k_F c_F c_{VP}$. The kinetic parameters were assessed by the Nelder-Mead method of nonlinear optimization. The catalyst efficiency was monitored through phenol and hydrogen peroxide conversion and copper removal from the zeolite support. Based on obtained results, it was concluded that the activity and stability of the catalyst depend both on temperature and Cu/X-1273 grain size. In the reactions in which catalyst grains were larger than 3.25 mm, there was a marked interphase resistance in the transfer of matter for the phenol molecule, which was also confirmed by determining the activation energy.

Key words: CWPO, phenol oxidation, Cu/X-1273, kinetic analysis

Katalitička Oxidacija des phenolhaltigen Abwassers mit Wasserstoffperoxid

Zusammenfassung. Die Verwendung von Katalysatoren in der Behandlung des Industrieabwassers ist die wirksamste Lösung zur Verbesserung von bestehenden und Entwicklung von neuen und effektiven Technologien mit dem Schwerpunkt auf Rohstoff- und Energieschonung sowie Prozesswirtschaftlichkeit. Die Beseitigung von organischen Verschmutzungen durch die katalytische Nassoxidation mit Wasserstoffperoxid, anders bekannt als die CWPO (catalytic wet peroxide oxidation) Methode, wird als innovatives Verfahren betrachtet, das die genannten Anforderungen erfüllt. So wurden in dieser Arbeit die Aktivität und die Stabilität des kalzinierten Cu/X-1273-Katalysators in der Oxidation von Phenol mit Wasserstoffperoxid untersucht. Die Charakterisierung des Katalysators schließt die Röntgenbeugungsanalyse (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (SEM), Atomsabsorptionsspektrometrie (AAS) und Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode ein. Die kinetischen Messungen wurden bei atmosphärischem Druck, unterschiedlichen Temperaturen (323 K - 353 K) sowie konstanter Konzentration an Phenolen (0,01 mol dm⁻³) und Wasserstoffperoxid (0,1 mol dm⁻³) durchgeführt. Die Katalysatormasse war 0,5 g dm⁻³, während die Korngröße zwischen 0,03 und 1,0 mm variierte. Die Versuchsergebnisse wurden anhand folgender kinetischen Modellen zur Oxidation von Phenol $r_F = k_F c_F c_{VP}$ und Zersetzung von Wasserstoffperoxid $r_{VP} = k_{VP} c_{VP} + k_F c_F c_{VP}$ geprüft. Die kinetischen Parameter wurden unter Verwendung des Nelder-Mead-Verfahrens zur Optimierung nichtlinearer Funktionen geschätzt. Die Leistungsfähigkeit des Katalysators wurde durch die Phenol- und Wasserstoffperoxidumwandlung sowie die Entfernung von Kupfer vom zeolithischen Träger untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die Aktivität und die Stabilität des Katalysators von der Temperatur und der Korngröße abhängen. In den Reaktionen mit Korngrößen über 3,25 mm kam es zum Widerstand gegen den Stofftransport im Falle des Phenolmoleküls, was auch durch die Bestimmung der Aktivierungsenergie bestätigt wurde.

Schlüsselwörter: katalytische Nassoxidation mit Wasserstoffperoxid (CWPO), Oxidation von Phenol, Cu/X-1273-Katalysator, kinetische Analyse