

# LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

Chem. Listy 93, 201 - 206 (1999)

## KATALYTICKÁ OXIDACE FENOLU PEROXIDEM VODÍKU

MARTIN MALÝ a VRATISLAV TUKAČ

*Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technická, Technická 5, 166 28 Praha 6*

Došlo dne 14.V.1998

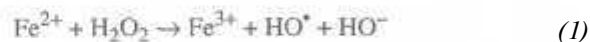
### Úvod

V mnoha průmyslových odpadních vodách se vyskytují biologicky obtížně odbouratelné nebo pro aktivní kaly biologických čistíren toxické látky. K jejich čištění lze využít několik následujících postupů:

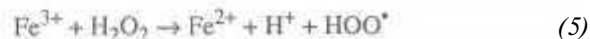
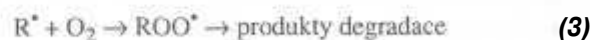
- chemické oxidace - silnými oxidačními činidly jako jsou ozon, chlor nebo Fentonovo činidlo<sup>1</sup>, zvláště vhodné pro velmi nízké koncentrace nečistot, tj. např. v pitné vodě,
- biologického čištění - které je limitováno toxicitou substrátů a je nevhodné pro vody s CHSK vyšším než 10 g.l<sup>-1</sup>,
- spalování - vhodné pro odpadní vody s CHSK vyšším než 100 g.l<sup>-1</sup>, je ale velmi energeticky náročné a může přinést negativní ekologický dopad z důvodu škodlivin vypouštěných do atmosféry,
- mokré oxidace - technologický postup známý přes 90 let, od 50. let průmyslově využívaný, který zejména v poslední době zaznamenal výrazná zlepšení vedoucí k celkové vyšší efektivitě procesu. Jeho princip spočívá buď v parciální oxidaci nečistot ve vodách na látky dále již biologicky rozložitelné nebo v totální oxidaci kyslíkem nebo vzduchem až na oxid uhličitý a vodu. Reakční podmínky klasické mokré oxidace jsou náročné, teploty dosahují až 325 °C a je potřebný tlak až 21 MPa. S výhodou lze proto využít katalyzátory umožňující výrazné zmírnění provozních podmínek - teplot pod 150 °C a tlaků pod 5 MPa - a tím i snížení investičních a provozních nákladů. Jsou používány zejména kataly-

zátory na bázi iontů Cu a Fe (případně s přidavkem dalších kovů jako Zn, Co, Mn), použity byly i ušlechtilé kovy jako Pt, Pd nebo Ru. Existující procesy katalytické mokré oxidace pracují nejčastěji právě s železnatými ionty jako katalyzátory - jako iniciátory tvorby radikálů jsou využívány např. chinony<sup>3</sup>. Debellefontaine a spol.<sup>4</sup> vyvinuli proces mokré oxidace homogenně katalyzované železnatými ionty s přidavkem peroxidu vodíku jako iniciátoru radikálového mechanismu oxidace. Tento postup vychází z Fentonovy reakce objevené před stolety. Při použití rozpustného Fe katalyzátoru a peroxidu vodíku lze mnoho organických látek velmi snadno oxidovat bez vysokých teplot a tlaků. Oxidační reakce je způsobena reaktivními hydroxylovými radikály generovanými v kyselém prostředí katalytickým rozkladem peroxidu vodíku. Ten se v přítomnosti železnatých iontů rozpadá na OH<sup>-</sup> a OH<sup>\*</sup>. Organické látky jsou pak atakovány vzniklými volnými hydroxylovými radikály. Reaktivita těchto radikálů je dvojnásobná oproti chloru, s oxidačním potenciálem ležícím mezi potenciály atomárního kyslíku a fluoru.

Vlastní Fentonovu reakci lze vyjádřit takto<sup>5</sup>:



Po přidavku organického substrátu reagují vzniklé organické radikály i s rozpuštěným kyslíkem za nízké teploty a rychlost oxidace je velmi vysoká. Současně dochází i k regeneraci železnatých iontů:



Rozsah oxidace je závislý na poměru koncentrace peroxidu vodíku k organickému substrátu, zatímco rychlost oxidace je určena počáteční koncentrací železnatých iontů

a teplotou. Přitom potřebné množství  $\text{Fe}^{2+}$  je malé. Reakce je však silně exotermní, takže peroxid musí být přidáván velmi opatrně, aby se zabránilo výraznému přehřátí<sup>1</sup>. Také dávkování peroxidu vzhledem k jeho rozkladu je třeba optimalizovat<sup>6</sup>.

Souhrnně lze tedy konstatovat, že destrukce organického substrátu je možné dosáhnout při zajištění dostatečně dlouhé doby reakce, vhodné teploty a správné koncentrace peroxidu vodíku. Meziprodukty oxidace, kterými jsou nižší organické kyseliny (šřavelová, malonová, jantarová, octová) jsou však vůči další oxidaci značně odolné<sup>7</sup>.

Cílem práce bylo stanovit vliv množství dávkovaného peroxidu vodíku a katalyzátoru na míru odbourávání fenolu a porovnání katalyzátorů na bázi železa a aktivního uhlí.

## Experimentální část

### Použité chemikálie a katalyzátory

Pro provedené experimenty byly použity chemikálie p.a. čistoty: fenol (Reactivul Bukurešť), benzochinon (Reachim, SSSR), hydrochinon (Lachema, Brno), kyselina maleinová (Reachim, SSSR), kyselina šřavelová (Lachema, Brno), 30 % peroxid vodíku (Penta Praha), methanol (Penta Praha) a destilovaná voda (VŠCHT Praha). Jako katalyzátory byly použity komerční výrobek aktivní uhlí Chemviron Carbon WS4AWD (specifický povrch  $1\,049\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , SRN),  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  - kaly z Bechampovy redukce (Synthesia Pardubice),  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Lachema Brno).

### Reakční podmínky

Experimenty byly prováděny ve skleněné baňce o objemu 500 ml, umístěné v termostatu, opatřené míchadlem, přikapávačkou na peroxid vodíku, teploměrem a sondou na odběr vzorků. Reakce byly prováděny většinou při teplotě  $60\text{ }^\circ\text{C}$  a za atmosférického tlaku. Počáteční koncentrace fenolu byla vždy  $5\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Celkové množství peroxidu vodíku bylo cca o 30 % vyšší oproti stechiometrické spotřebě pro oxidaci na oxid uhličitý a vodu (100 ml). Množství použitého katalyzátoru se pohybovalo od 0,05 g do 0,5 g. Pro vybraný katalyzátor (Fe kaly a  $\text{FeSO}_4$ ) byly také provedeny experimenty při  $30\text{ }^\circ\text{C}$  a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  a s různým množstvím peroxidu vodíku (75, 38, 10 a 1 ml svrchu uvedeného 30 % roztoku).

## Analytické metody

Vzorky reakční směsi byly analyzovány metodou HPLC s UV detektorem typu diode-array při vlnové délce 254 nm, s mobilní fází 40 % obj. methanolem ve vodě o průtoku  $0,6\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  a na stacionární fázi Separon SGX C 18,  $7\text{ }\mu\text{m}$ . U vybraných vzorků byla stanovena chemická spotřeba kyslíku (CHSK) standardní dichromanovou metodou<sup>8</sup>. Protože analýza CHSK je ovlivněna přítomností jak  $\text{Fe}^{2+}$  iontů, tak zejména působením  $\text{H}_2\text{O}_2$ , kterého byl v reakční směsi přebytek, nebyly její hodnoty použity při dalším vyhodnocení.

## Pracovní postup

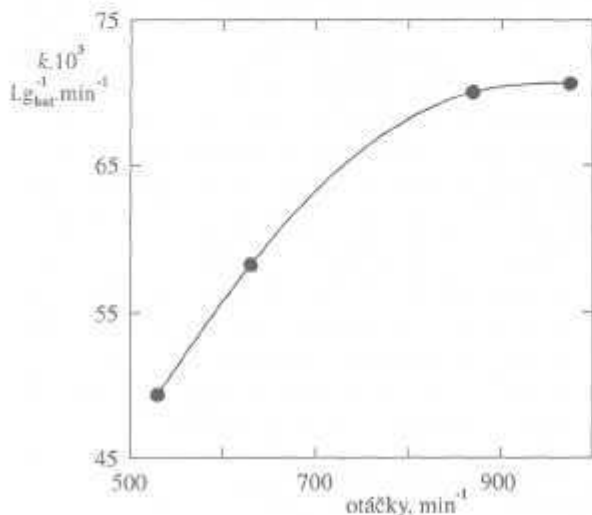
Skleněná baňka (500 ml) s 250 ml roztoku fenolu o koncentraci  $5\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  byla umístěna do termostatu s vodou o teplotě  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (případně  $30\text{ }^\circ\text{C}$  nebo  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ) a po vytemperování roztoku na požadovanou teplotu byl odebrán první vzorek. Poté byl přidán katalyzátor a jednorázově nadávkováno příslušné množství 30% peroxidu vodíku a spuštěno míchadlo. Doba reakce byla měřena od okamžiku spuštění míchadla. Vzorky byly odebírány v určitých časových intervalech a po případném odfiltrování suspenze katalyzátoru analyzovány na HPLC kapalinovém chromatografu. Koncentrace zbytkového fenolu a oxidačních intermediátů byly vypočteny z kalibračních rovnic. Přítomné nižší karboxylové kyseliny - mravenčí, octová, maleinová, šřavelová - byly stanoveny společně jako moly karboxylových kyselin. U jednotlivých vzorků bylo také změněno pH.

## Výsledky a diskuse

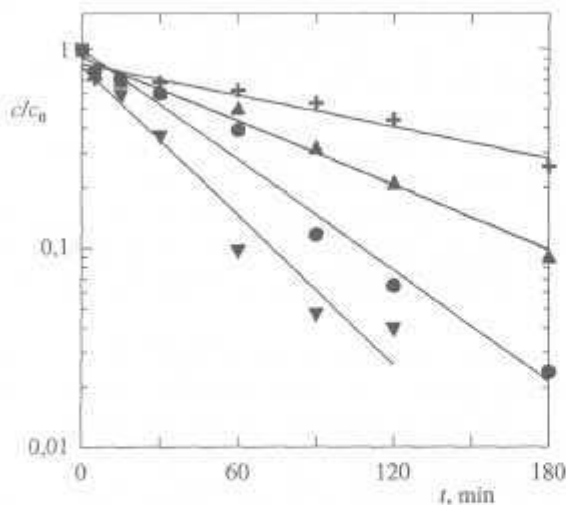
Tato studie byla věnována oxidačnímu odbourání fenolu jako modelového substrátu s použitím peroxidu vodíku. K rozkladu peroxidu na aktivní radikály byly použity jako katalyzátory jak Fe kaly - tvořené hydroxidem železitým z Bechampovy redukce - tak ve vodě rozpustný  $\text{FeSO}_4$ . Jako třetí katalyzátor rozkladu peroxidu vodíku bylo pro srovnání vybráno aktivní uhlí Chemviron Carbon. Nejprve bylo třeba vymezit kinetickou oblast, kde rychlosti oxidace závisí pouze na chemických reakcích, sledováním závislosti reakční rychlosti na intenzitě míchání. Ze závislosti rychlostní konstanty (pro reakci 1. řádu vůči fenolu) na otáčkách míchadla uvedené na obrázku 1 je zřejmé, že oblast nad

hodnotou  $900 \text{ min}^{-1}$  lze považovat za kinetickou, a proto byly nejvyšší možné otáčky  $975 \text{ min}^{-1}$  zvoleny jako pracovní pro veškeré ostatní experimenty.

První část práce pak byla věnována vlivu množství a typu použitého katalyzátoru na průběh oxidace v kinetické oblasti. Experimenty se všemi třemi katalyzátory byly postupně prováděny s navážkami 0,05; 0,1; 0,2 a 0,5 g. Katalyzátory byly buď suspendovány (Chemviron Carbon, Fe kaly) nebo rozpuštěny ( $\text{FeSO}_4$ ) v reakční směsi. Ze

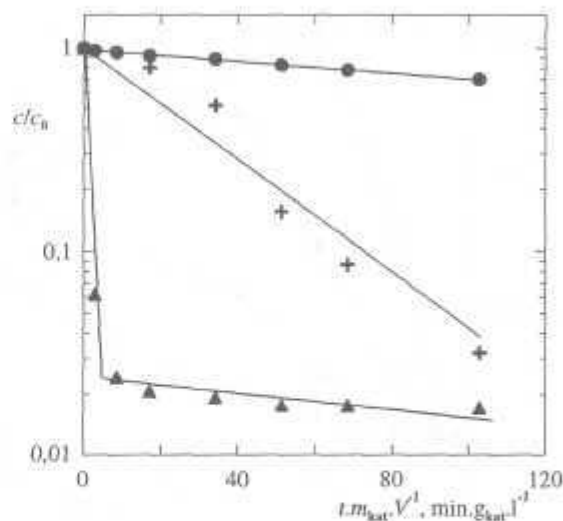


Obr. 1. Závislost rychlostní konstanty pro reakci 1. řádu na otáčkách. Podmínky reakce:  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ , atmosférický tlak,  $C_{\text{F0}} = 5 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ ml}$ , katalyzátor Fe kaly,  $m_{\text{kat}} = 0,2 \text{ g}$



Obr. 2. Závislost relativní koncentrace fenolu na čase pro různé navážky katalyzátoru. Podmínky reakce:  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ , atmosférický tlak,  $C_{\text{F0}} = 5 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ ml}$ , 0,05 g katalyzátor (+), 0,1 g (•), 0,2 g (◦), 0,5 g T

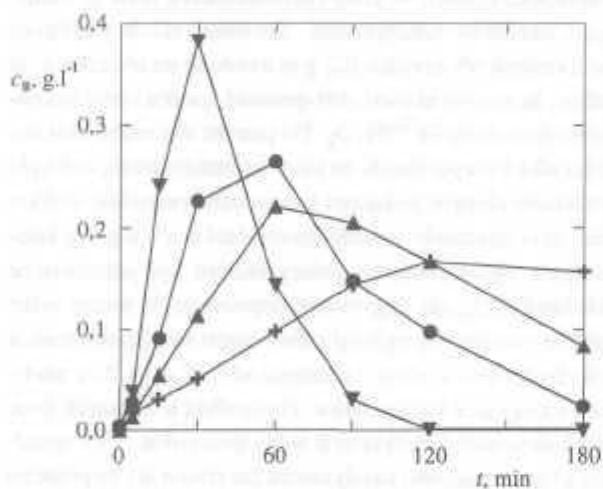
závislosti úbytku koncentrace fenolu na čase v případě použití Fe kalů uvedené na obrázku 2 je zřejmé, že se vzrůstající navážkou roste i rychlost odbourávání fenolu charakterizovaná směrnici koncentrační závislosti. Stejný efekt byl pozorován v případě jak Chemviron Carbonu, kdy byly dosaženy jen nízké konverze fenolu, tak  $\text{FeSO}_4$  (prakticky 100 % konverze fenolu bylo se všemi navážkami tohoto katalyzátoru dosaženo už po 15 minutách reakce). To jen potvrzuje skutečnost, že reakce skutečně probíhají v kinetické oblasti, ve které rychlost reakce roste se vzrůstající navážkou katalyzátoru. Srovnání všech použitých katalyzátorů při navážce 0,2 g je uvedeno na obrázku 3. Je patrné, že systém aktivní uhlí-peroxid vodíku nemůže konkurovat systému  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Při použití aktivního uhlí dochází také k sorpci fenolu na povrchu katalyzátoru, což bylo potvrzeno slepým pokusem bez použití peroxidu vodíku. Množství naadsorbovaného fenolu činí cca 0,6 g/l g katalyzátoru. Neaktivnějším katalyzátorem byl jednoznačně shledán  $\text{FeSO}_4$ , ale negativním doprovodným jevem velké reakční rychlosti je teplotní ohřev směsi na počátku reakce pohybující se o vzrůsty v rozmezí od  $3 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $8 \text{ }^\circ\text{C}$  v závislosti na navážce katalyzátoru. Tento efekt u ostatních dvou méně aktivních katalyzátorů nelze pozorovat. Vliv množství a typu použitého katalyzátoru lze sledovat i na průběhu koncentrací oxidačních produktů - tj. hydrochinonu, benzochinonu a karboxylových kyselin. Lze pozorovat určitý vztah mezi množstvím těchto látek vzniklých při oxidaci a typem a navážkou katalyzátoru. Jako příklad pro doku-



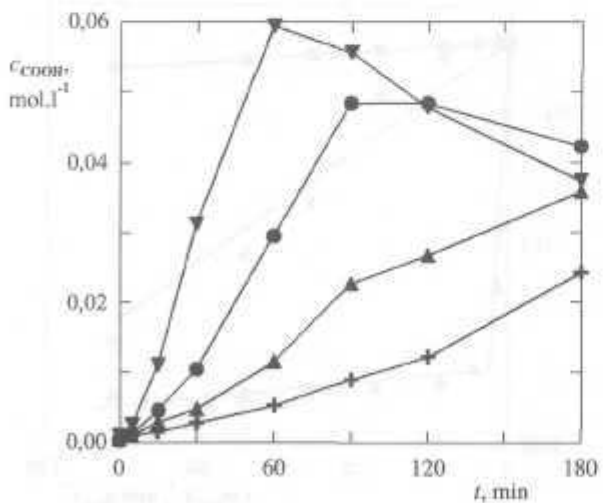
Obr. 3. Závislost relativní koncentrace fenolu na časové souřadnici pro různé typy katalyzátoru. Podmínky reakce:  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ , atmosférický tlak,  $C_{\text{F0}} = 5 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ ml}$ ,  $m_{\text{kat}} = 0,2 \text{ g}$ , Fe kaly +,  $\text{FeSO}_4$  •, Chemviron Carbon ◦

mentaci tohoto tvrzení byl vybrán benzochinon. Chování této látky se liší nejen podle typu katalyzátoru, ale i podle velikosti navážky. Jako ilustrační příklad byla zvolena koncentrační závislost benzochinonu na čase při oxidaci katalyzované Fe kaly. Množství vzniklého benzochinonu bylo v tomto případě nejvyšší ze všech sledovaných katalyzátorů.

Z obrázku 4 je vidět, že rychlost vzniku i zániku benzochinonu roste se vzrůstající navážkou. Dochází vždy ke



Obr. 4. Závislost koncentrace benzochinonu na čase pro různé navážky katalyzátoru. Podmínky reakce:  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , atmosférický tlak,  $C_{\text{F0}} = 5\text{ g.l}^{-1}$ ,  $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 100\text{ ml}$ ,  $0,05\text{ g}$  katalyzátor (Fe kaly)  $\square$ ,  $0,1\text{ g}$   $\blacktriangle$ ,  $0,2\text{ g}$   $\bullet$ ,  $0,5\text{ g}$   $\blacktriangledown$



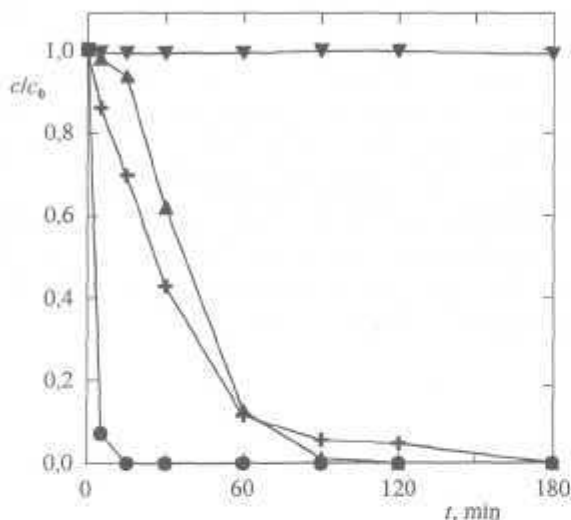
Obr. 5. Závislost koncentrace karboxylových kyselin na čase pro různé typy katalyzátoru. Podmínky reakce:  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , atmosférický tlak,  $C_{\text{F0}} = 5\text{ g.l}^{-1}$ ,  $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 100\text{ ml}$ ,  $0,05\text{ g}$  katalyzátor (Fe kaly)  $\square$ ,  $0,1\text{ g}$   $\blacktriangle$ ,  $0,2\text{ g}$   $\bullet$ ,  $0,5\text{ g}$   $\blacktriangledown$

vzniku maxima koncentrace, toto maximum se v čase posunuje směrem k nižším hodnotám se stoupající navážkou katalyzátoru. Stejný efekt - tj. nárůst koncentrace benzochinonu s rostoucí navážkou katalyzátoru byl pozorován také při použití málo aktivního Chemviron Carbonu a maxima nebylo během reakce vůbec dosaženo. Naproti tomu při použití velmi aktivního katalyzátoru  $\text{FeSO}_4$  bylo pozorováno maximum koncentrace benzochinonu již při nejnižší navážce katalyzátoru a při použití  $0,5\text{ g}$  katalyzátoru nebyl benzochinon chromatograficky vůbec detegován. Z těchto pozorování lze učinit dva závěry. Za prvé - Fe kaly a  $\text{FeSO}_4$  katalyzují nejen vznik benzochinonu, ale i jeho následné odbourávání a za druhé - při použití systému  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  je reakce díky vysoké aktivitě tohoto katalyzátoru natolik rychlá, že stadium oxidačních meziproductů nelze vůbec zachytit. Pro stejné podmínky lze diskutovat i koncentrační průběhy karboxylových kyselin. Celkové množství vzniklých kyselin bylo nejmenší při užití málo aktivního Chemviron Carbonu a byl pozorován stálý nárůst jejich koncentrace v čase, protože během trvání experimentu nedošlo ani k dosažení maxima benzochinonu. S rostoucí navážkou katalyzátoru rostlo také celkové množství kyselin. Při katalýze Fe kaly a  $\text{FeSO}_4$  byly koncentrace zhruba srovnatelné. Při použití jak Fe kalů (při vyšších navážkách  $0,2$  a  $0,5\text{ g}$ ), tak  $\text{FeSO}_4$  došlo k dosažení maxima koncentrace a poté k jejímu poklesu. To znamená, že tyto katalyzátory jsou schopny katalyzovat nejen vznik, ale i následné odbourávání karboxylových kyselin. Dále se oxidující kyselinou je s největší pravděpodobností kyselina mravenčí, protože zbylé přítomné kyseliny - octová, maleinová a šťavelová - jsou podle dostupných literárních zdrojů za podmínek Fentonovy reakce dále neoxidovatelné. Obrázek 5 představuje vliv navážky katalyzátoru (Fe kaly) na oxidaci karboxylových kyselin. Počáteční hodnoty pH reakční směsi se pohybovaly v rozmezí  $4-5$ , pH vzorků odebíraných během reakce leželo v intervalu  $1,8-2,5$ . Posun do kyselé oblasti je způsoben právě přítomností vznikajících karboxylových kyselin.

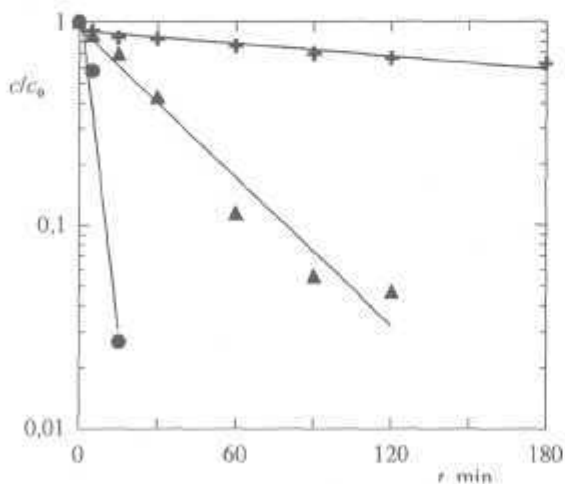
Experiment provedený pro srovnání také se síranem železitým při  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se  $100\text{ ml}$  peroxidu v množství odpovídajícím  $0,5\text{ g}$   $\text{FeSO}_4$  potvrdil literární zmínky o existenci redox rovnováhy mezi  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  ionty. Průběh pokusu i koncentrační závislost fenolu na čase byly identické s průběhem pokusu katalyzovaným  $\text{FeSO}_4$ .

Konečně druhá část práce sledovala vliv použitého množství peroxidu vodíku na průběh oxidace a stupeň degradace fenolu. Tyto experimenty byly katalyzovány Fe

kaly a  $\text{FeSO}_4$  a jsou v grafické formě shrnuty na obrázku 6. Při použití Fe kalů je vidět rychlejší pokles koncentrace fenolu na počátku reakce při větším množství peroxidu vodíku. U velmi aktivního  $\text{FeSO}_4$  byly průběhy poklesu koncentrace výchozího fenolu pro 10, 75 a 100 ml 30 % peroxidu vodíku téměř identické, protože toto množství odpovídalo nebo převyšovalo stechiometrii pro oxidaci



Obr. 6. Závislost relativní koncentrace fenolu na čase pro různé množství peroxidu vodíku. Podmínky reakce:  $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ , atmosférický tlak,  $C_{\text{F}0}=5\text{ g.l}^{-1}$ ,  $V(\text{H}_2\text{O}_2)=100\text{ ml}$ ,  $m_{\text{kat}}=0,5\text{ g}$ , Fe kaly (100 ml) +, Fe kaly (75 ml) A,  $\text{FeSO}_4$  (100 ml) •,  $\text{FeSO}_4$  (1 ml) T



Obr. 7. Závislost relativní koncentrace fenolu na čase pro různé teploty. Podmínky reakce: atmosférický tlak,  $C_{\text{F}0}=5\text{ g.l}^{-1}$ ,  $V(\text{H}_2\text{O}_2)=100\text{ ml}$ , katalyzátor Fe kaly,  $m_{\text{kat}}=0,5\text{ g}$ ,  $30\text{ }^\circ\text{C}$  +,  $60\text{ }^\circ\text{C}$  A,  $80\text{ }^\circ\text{C}$  •

fenolu na hydrochinon. Pouze při použití 1 ml peroxidu došlo po jeho vyreagování k praktickému zastavení oxidace.

Vliv teploty na rychlost oxidace a stupeň degradace fenolu je ilustrován na obrázku 7. Experimenty s Fe kaly byly provedeny při teplotách  $30\text{ }^\circ\text{C}$  a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  a pracovních otáčkách  $975\text{ min}^{-1}$  se 100 ml peroxidu vodíku. Na základě těchto pokusů byly vypočteny hodnoty rychlostních konstant pro reakci 1. řádu vůči fenolu -  $2,3 \cdot 10^{-3}\text{ l.g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  při  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2,01 \cdot 10^{-2}\text{ l.g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  při  $60\text{ }^\circ\text{C}$  a  $1,5 \cdot 10^{-1}\text{ l.g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  při  $80\text{ }^\circ\text{C}$  - a byla získána hodnota zdánlivé aktivační energie -  $72,9\text{ kJ.mol}^{-1}$ .

## Závěr

Provedené experimenty prokázaly použitelnost oxidovadel železitých kalů z Bechampovy redukce jako katalyzátoru oxidace fenolu peroxidem vodíku. Tyto kaly nejsou tak aktivní jako klasický síran železnatý, ale ve srovnání s aktivním uhlím umožňují dosáhnout dostatečné konverze oxidace. Méně aktivní katalyzátor může být také výhodnější z hlediska nároků na řízení teploty a bezpečnost procesu.

## Seznam použitých symbolů

$c/c_0$	relativní koncentrace fenolu
$c_B$	koncentrace benzochinonu [ $\text{g.l}^{-1}$ ]
$c_{\text{COOH}}$	koncentrace karboxylových kyselin vyjádřená v molech COOH na liter [ $\text{mol.l}^{-1}$ ]
$c_F$	koncentrace fenolu [ $\text{g.l}^{-1}$ ]
$k$	rychlostní konstanta pro reakci 1.řádu vůči fenolu [ $\text{l.g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ]
$m_{\text{kat}}$	hmotnost katalyzátoru [g]
mol COOH	koncentrace karboxylových kyselin (karboxylových skupin) ( $\text{mol.l}^{-1}$ )
$P$	tlak [kPa]
$t$	čas [min]
$t \cdot m_{\text{kat}} \cdot V^{-1}$	modifikovaná časová souřadnice [ $\text{min.g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$ ]
$T$	teplota [ $^\circ\text{C}$ ]
$V$	objem dávkovaného peroxidu vodíku [ml]

*Autoři děkují grantové agentuře České republiky za finanční podporu poskytnutou v rámci grantu č. GA ČR 104/96/0456.*

## LITERATURA

1. Bidga J. R.: Chem. Eng. Prog. 1995,62.
2. Mishra V. S., Mahajani V. V., Joshi J. B.: Ind. Eng. Chem. Res. 34, 2 (1995).
3. Horak O.: Chem.-Ing.-Tech. 62, 555 (1990).
4. Debellefontaine H., Chakchouk M., Foussard J. N., Tissot D., Striolo P.: Environ. Pollut. 92, 155 (1996).
5. Prousek I, Ivanová E., Kocmaníková M.: Chem. Listy 97,48(1997).
6. Fajerweg K., Foussard J. N., Debellefontaine H.: Appl. Catal., B 10, L229 (1996).
7. Falcon M., Fajerweg K., Foussard J. N., Puech-Costes E., Maurette M. T., Debellefontaine H.: Environ. Technol. 16, 501 (1995).
8. Randall T. L., Knopp P. V.: J. Water Pollut. Control Fed. 52, 2117, (1980).

## M. Malý and V. Tukač (Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague): Catalytic Oxidation of Phenol with Hydrogen Peroxide

The influence of the catalyst used on the oxidation of an aqueous solution of phenol with hydrogen peroxide was investigated. For catalysts based on ferrous sulfate, ferric hydroxide and active carbon, the influence of stoichiometric excess of hydrogen peroxide and of the amount of the catalyst on the rate of oxidation was studied. The experiments were carried out at atmospheric pressure at 30-80 °C in a thermostated glass flask. Phenol and its oxidation products were determined by HPLC analysis: in selected samples the determination of the chemical oxygen consumption was performed by the dichromate method. Fe(II) ions seem to be the most active catalyst, followed by the Fe(OH)<sub>3</sub> slurries. In addition to oxidation, phenol was also adsorbed on active carbon.



Fig. 1. Influence of catalyst concentration on the rate of phenol oxidation. Conditions: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0.01 mol/L, [Phenol] = 0.01 mol/L, T = 30 °C, p = 101.3 kPa.

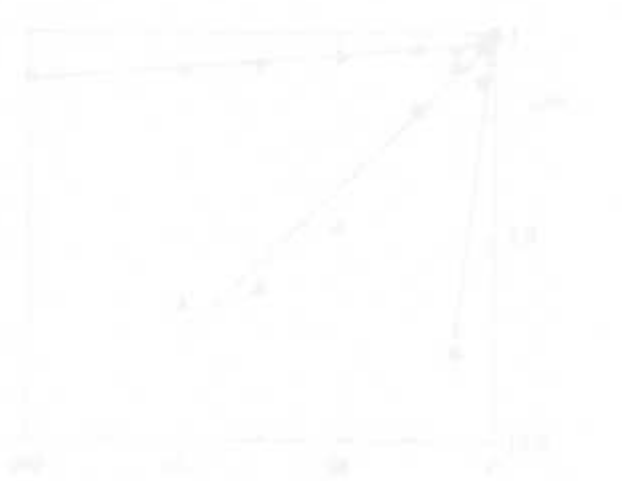


Fig. 2. Influence of the amount of catalyst on the rate of phenol oxidation. Conditions: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0.01 mol/L, [Phenol] = 0.01 mol/L, T = 30 °C, p = 101.3 kPa.