

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

利用擔體銻觸媒催化酚類廢水濕式氧化反應之動力學研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEV-91-16

執行期間：91 年 1 月 1 日至 91 年 12 月 31 日

計畫主持人：林秀雄

共同主持人：

計畫參與人員：

執行單位：環境工程衛生系

中華民國 92 年 2 月 27 日

嘉南藥理科技大學教師專題研究計畫成果報告

利用擔體鈰觸媒催化酚類廢水濕式氧化反應之動力學研究

Study on Kinetics of CWAO of Phenolic Wastewater Catalyzed by supported CeO₂ Catalyst

計畫編號：CNEU-91-16

執行期限：91年1月1日至91年12月31日

主持人：林秀雄 嘉南藥理學院環境工程衛生系 副教授

一、中文摘要(關鍵詞：擔體氧化鈰、 觸媒催化濕式氧化反應、含酚廢 水、動力學)

含酚廢水排放量日益增加，且在甚低濃度即有臭味及生物毒性，所以是污染防治之重要課題。處理含酚廢水，因其具生物毒性，傳統之活性污泥法並不適合，而回收再利用亦因濃度太低而不可行，所以處理上仍以理化方法為主；在理化程序中，觸媒催化之濕式氧化反應 (Catalytic Wet Air Oxidation, CWAO)，文獻報導確實可行。我們在之前研究中已證明高熱衝擊之氧化鈰 (CeO₂) 觸媒確實有效的在較溫和的環境下催化含酚廢水之 CWAO 反應。本研究繼續運用高熱衝擊之氧化鈰觸媒當作活性觸媒配合含浸擔體，合成出擔體鈰觸媒，應用於濕式氧化反應催化酚類廢水，並且利用 Power Law 公式求得最佳反應之動力學模式：

$$R_0 = k_1 \times W^{0.5-0.6} \times [Ph]^{1.3-1.4} \times P_{O_2}^{0.9-1.1}。$$

二、英文摘要：(Keywords: Supported CeO₂ Catalyst, CWAO, Phenolic wastewater, Kinetics)

Using a supported CeO₂ catalyst prepared from CeCl₃•7H₂O and Al₂O₃ and calcined under high thermal impact, the catalytic wet air oxidation (CWAO) of phenol was effectively implemented. With initial phenol concentrations of between (400 and 2500) mg/L, and at a temperature of 160 °C, the rate of phenol conversion increased with increased catalyst loading (0.2 g/L to 1.0 g/L) and oxygen pressure (0.5 Mpa to 1.5 MPa). The effect of phenol concentration, catalyst loading, and oxygen pressure on the initial rate of phenol conversion was evaluated in a kinetic study. The initial rate equation derived from kinetic study is:

$$R_0 = k_1 \times W^{0.5-0.6} \times [Ph]^{1.3-1.4} \times P_{O_2}^{0.9-1.1}。$$

where k₁ is a rate constant, and [Ph], W and P_{O₂} refer to phenol concentration, catalyst loading and oxygen pressure, respectively.

三、研究方法

1. CWAO 反應操作

實驗設備如下圖一所示。觸媒濕式

氧化反應是在高壓反應器中進行，由 Parr Model 4842 Temperature Controllers 控制溫度。高壓反應器材質為 Type 316 Stainless Steel，實驗依控制條件加入不同濃度自行配製之含酚溶液，與添加適量擔體鈰觸媒。升溫至 60°C 時通入氮氣去除溶液中之溶氧，當溫度到達設定溫度時通入氧氣至預設壓力，定義此時為起始時間 (t=0)，再定時取樣分析。分析項目包括利用環保署公告之酚類比色法【1】與分光光度計 (SHTMADZU UV-1201 UV/VIS spectrophotometer) 分析樣品中酚之殘存量；利用 pH 分析儀 (SUNTEX pH/mV/TEMP. METER SP-701) 測定 pH 值之變化等。

2. 氧化鈰觸媒之製備

觸媒之鈰鹽來源是由含結晶水的氯化鈰 ($CeCl_3 \cdot 7H_2O$, ACROS ORGANICS)，以加熱速率為 4°C/min、高熱衝擊的煅燒方式製備而成。煅燒前將氯化鈰集中堆積，由室溫加熱至 200°C，持溫 1 小時，此時 $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ 會轉變成白色的 $CeCl_3$ ，將其取出高溫爐，研磨至細粉狀，並冷卻至室溫，再集中堆積置入 200°C 之高溫爐中，造成高熱衝擊效應，繼續加熱至 300°C，並持溫 1 小時，再升溫至 350°C，持溫 2 小時之後，自然冷卻至室溫。最後研磨過篩後置於乾燥皿中儲存。

3. 擔體鈰觸媒~初濕含浸法 (Incipient wetness impregnation method)

先將擔體置於 110°C 烘箱內乾燥 24 小時，去除其中之雜質與水份。精秤金屬鹽類並溶解於適量去離子水中，水容積之計算需考慮擔體的孔洞體

積以及擔體顆粒間之空隙體積。之後再將過量之金屬鹽類水溶液平均噴灑於擔體上，使原先乾燥之擔體達到完全潤濕，含浸後置於 110°C 烘箱內乾燥 24 小時，經研磨使粒徑在 140~220mesh 之間後，放入高溫爐煅燒。

3-1 含浸金屬重量百分比計算方法

$$\left(\frac{Ce}{CeO_2}\right) \times X(g) = \left[\frac{Y}{Y + Support(g)}\right] = Nwt\%$$

X：所預含浸之金屬鹽類重量

Y：以增加後之總量重量百分比

Support：所預含浸之擔體重量

N：預含浸之重量百分比

成果

本計劃共完成下列成果：

- (一) 提出可能之含酚廢水 CWAO 反應動力學模式。
- (二) 推導出理論之含酚廢水 CWAO 反應初速率方程式，初速率方程式可作為系統設計與改良之參考。
- (三) 訓練工作人員擔體觸媒合成與鑑定技術，並增進其對反應動力學之研究能力。

四、結論與討論

我們利用最初 15 分鐘轉化率計算其反應初速率和動力學反應，圖二中，最初速率與酚濃度對數圖中，觸媒量的變化其斜率各為 1.32、1.38 及 1.43 等直線，顯示出酚不只被觸媒吸附與氧化，還會被其他反應物質所氧化、分解，此一結果亦符合其他學者之研究【2-6】。

圖三顯示最初反應速率與觸媒量變化的對數關係圖，對酚濃度的變化，斜率為 0.5 到 0.6，此一結果符合我們

之前相關的研究【7-8】。圖四表示最初反應速率大多依賴氧氣壓力的變化，推測高壓反應器中氧氣的傳輸擴散程度與速率決定了最初氧化的初速率。經由圖二至圖四的反應結果，我們可獲得一動力學模式如下：

$$R_0 = k_1 \times W^{0.5-0.6} \times [Ph]^{1.3-1.4} \times P_{O_2}^{0.9-1.1}$$

其中 R_0 為反應初速率，單位為 mole/L/hr； k_1 為反應常數； W 是觸媒添加量； $[Ph]$ 表示酚的濃度變化； P_{O_2} 為氧氣壓力的變化。

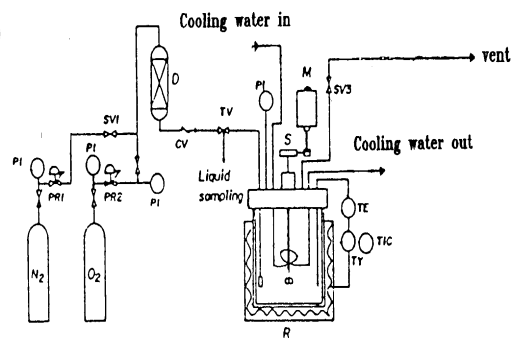
五、參考文獻：

1. 水中總酚檢測方法—分光光度計法 -NIEA W521.50A
2. Rivas, F.J.; Kolaczowski, S.T.; Beltran, F.J.; McLurgh, D.B. Development of a Model for the Wet Air Oxidation of Phenol Based on a Free Radical Mechanism. Chem. Eng. Sci. 1998, 53(14), 2575-2586.
3. Duprez, D.; Delanoe, F.; Barbier Jr, J.; Isnard, P.; Blanchard, G. Catalytic Oxidation of Organic Compounds in Aqueous Media Catal. Today 1996, 29, 317-322.
4. Sadana, A.; Katzer, J.R. Involvement of Free Radicals in the Aqueous-Phase Catalytic Oxidation of Phenol over Copper Oxide. J. Catal. 1974, 35, 140-152.
5. Pintar, A.; Levec J. Catalytic Oxidation of Organics in Aqueous Solutions. J. Catal. 1992, 135, 345-357.
6. Fortuny, A.; Ferrer, C.; Bengoa, C.;

Font, J.; Fabregat, A. Catalytic Removal of Phenol from Aqueous Phase Using Oxygen or Air as Oxidant. Catal. Today 1995, 24, 79-83.

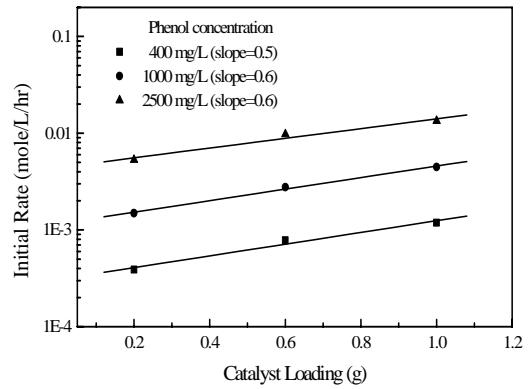
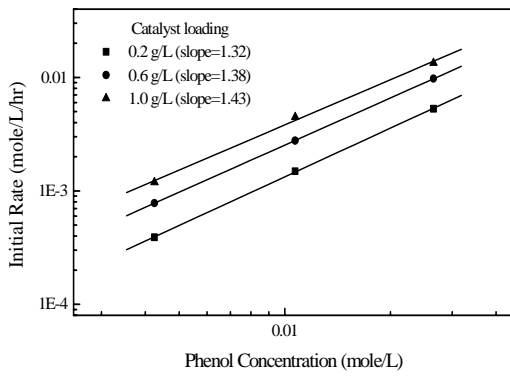
7. Lin, S.S.; Chen, M.T.; Chang, D.J.; Chen, C.C. Wet Air Oxidation of a Direct Dye Solution Catalyzed by CoAlPO₄-5. Performance Assessment and Kinetic Study. J. Environ. Sci. Health A 2001, 36(10), 2055-2068.
8. Lin, S.S.; Went, H.S. Liquid-phase Oxidation of Cyclohexane Using CoAPO-5 as the Catalyst. Appl. Catal. A 1993, 105, 289-308.
9. Lin, S.S.; Chen, C.L.; Chang, D.J.; Chen, C.C. Catalytic wet air oxidation of phenol by various CeO₂ catalysts. Water Res., 2002, 36, 3009-3014.

六、圖表：



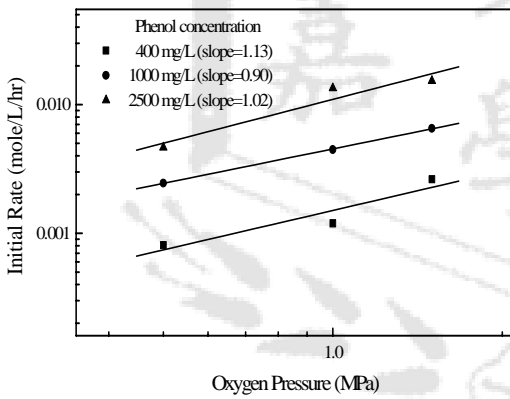
(PI)壓力計；(PR)壓力閥；(D)乾燥器；(R)反應器；(M)變速馬達；(TV)三向閥；(SV)止流閥；(S)攪拌器；(TIC)溫控器；(TE)熱電偶；(TY)加熱器。

圖一：濕式氧化反應實驗裝置圖



圖二：酚轉化之初速率與酚濃度之關係
Reaction temp.: 160 °C; P_{O₂}: 1.0 MPa.

圖三：酚轉化之初速率與觸媒添加量之關係
Reaction temp.: 160 °C; P_{O₂}: 1.0 MPa.



圖四：酚轉化之初速率與氧氣壓力變化之關係
Reaction temp.: 160 °C;
Catalyst loading: 1.0 g/L.