

# 嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

以氧化鈾觸媒催化酚類廢水濕式氧化反應之反應機制探討

計畫類別：個別型計畫                      整合型計畫

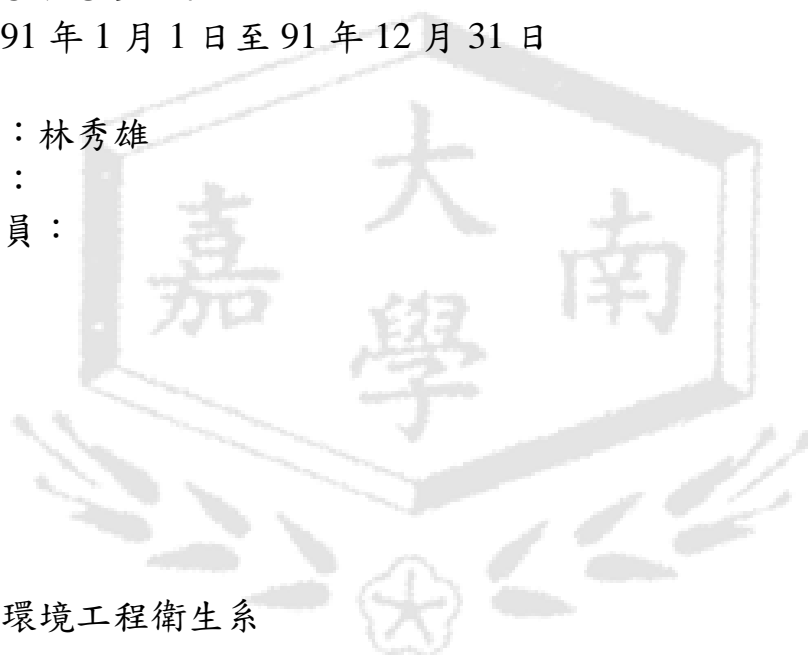
計畫編號：CNEU-91-17

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

以氧化鈾觸媒催化酚類廢水濕式氧化反應之反應機制探討

Study on Mechanism of CWAO of Phenolic Wastewater by CeO<sub>2</sub> Catalyst

計畫編號：CNEU-91-17

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：氧化鈾、觸媒催化濕式氧化反應、含酚廢水、反應機制)

廢水中難分解有機物，如酚類等，使用生物處理方法效能不高，回收亦不可行，而理化處理是另一選擇途徑；在理化處理中，濕式氧化反應已證明確實可行，並已有實廠操作範例。在已完成之研究中，利用 XRD、O<sub>2</sub>-TPD、H<sub>2</sub>-TPR 及含酚廢水 CWAO 反應，我們已證明製備過程中熱衝擊較大之氧化鈾觸媒，具有很好的氧化還原催化能力。本計畫中，為使含酚廢水 CWAO 減廢更具可行性，我們進一步針對反應之動力學進行探討，除了提出可能之反應機制外，亦推導出反應之初速率方程式，兩者驗證頗為吻合。因此，我們所提出之反應機制應屬合理；藉由此一反應機制，可以進行反應系統之設計及改良。

二、英文摘要：(Keywords: CeO<sub>2</sub> Catalyst, CWAO, Phenolic wastewater, Reaction mechanism)

The refractory organics in the wastewaters, such as phenolic compounds, can hardly be treated by conventional sewage method or be recovered. Alternatively, physico-chemical methods are more favorable, especially the catalytic wet air oxidation (CWAO). In our initial studies, via the characterization of catalyst by XRD, O<sub>2</sub>-TPD, H<sub>2</sub>-TPR and CWAO of phenol, we have proven that CeO<sub>2</sub> catalyst prepared under higher thermal impact exhibits excellent catalytic ability of redox reaction. In this study, to be more feasible for the application of CWAO of phenol-contained wastewaters by CeO<sub>2</sub> catalyst, the mechanism of CWAO was further investigated. A possible mechanism was proposed and an initial rate equation was deduced from the proposed mechanism. We have proven good correspondence between mechanism and initial rate equation thus concluding that the mechanism is reasonable. Via the mechanism, we may design and improve the treatment system of CWAO of

phenol-contained wastewater.

### 三、研究方法

*CeO<sub>2</sub>* 觸媒合成：

利用  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ ，在較高熱衝擊下，合成所需之觸媒；合成步驟如圖一所示。

實驗操作與設備：

CWAO 反應乃是在高壓反應器 (autoclave) 中進行。反應進行時，依所設定之條件加入不同濃度的酚溶液及不同重量的  $CeO_2$ ，然後再將混合物加熱。當溫度昇至  $60^\circ C$  時，需通入氮氣，以排除溶液中的溶解氧；而在溫度到達設定點時，立即通入所需氧氣壓力，取樣分析，並將此時間訂為起始時間 ( $t = 0$ )。反應進行中，定時取樣，以分析樣品之酚含量及總有機碳 (TOC) 數值。反應設備如圖二所示。

### 成果

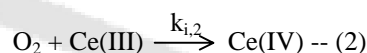
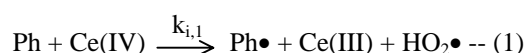
本計劃共完成下列成果：

- (一) 提出可能之含酚廢水 CWAO 反應機制。
- (二) 推導出理論之含酚廢水 CWAO 反應初速率方程式，以之驗證反應機制之合理性。
- (三) 反應機制與初速率方程式可作為系統設計與改良之參考。
- (四) 訓練工作人員觸媒合成與鑑定技術，並增進其對反應動力學之研究能力。

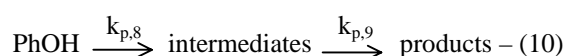
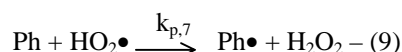
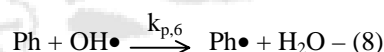
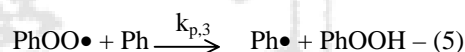
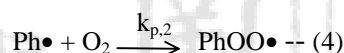
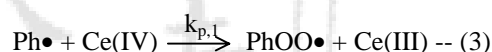
### 四、結論與討論

有機物之濕式氧化反應，一般多認為是經由自由基鏈鎖反應進行；對於含酚廢水之 CWAO 反應，我們亦假設其機制為自由基鏈鎖反應。參考文獻中類似的研究結果 [1-5]，我們所提出自由基鏈鎖反應之主要步驟如下：

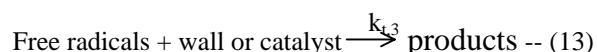
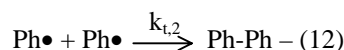
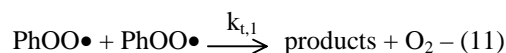
起始步驟：



推展步驟



終止步驟：



上列之反應式中，Ph 代表酚， $PhOO\bullet$  則代表過氧自由基。

在推導初速率方程式時，我們做如下

之假設：(一)酚主要是經由式(5)消耗；(二)反應時氧氣壓力維持一定；(三)自由基主要是經由式(11)消耗。因此起始與終止反應之速率可表示成：

$$R_i = k_{i,1} \times [\text{Ph}] \times W \quad (14)$$

$$R_t = k_{t,1} \times [\text{PhOO}\bullet]^2 \quad (15)$$

進一步假設系統中自由基濃度之暫態穩定成立，則

$$R_i = R_t \quad (16)$$

$R_i$  與  $R_t$  分別為起始與終止反應之速率，且

$$[\text{PhOO}\bullet] = (k_{i,1}/k_{t,1}) \times [\text{Ph}]^{1/2} \times W^{1/2} = k' \times [\text{Ph}]^{1/2} \times W^{1/2} \quad (17)$$

所以  $d[\text{Ph}]$

$$R_o = - \left( \frac{d[\text{Ph}]}{dt} \right) = k_{p,2} \times [\text{PhOO}\bullet] \times [\text{Ph}] \\ = k' \times k_{p,2} \times [\text{Ph}]^{3/2} \times W^{1/2} = k_2 \times [\text{Ph}]^{3/2} \times W^{1/2} \quad (18)$$

$R_o$  為反應之初速率。又式(18)可重組為：

$$R_o^2 = k_2^2 \times [\text{Ph}]^3 \times W^1 = k_2' \times [\text{Ph}]^3 \times W^1 \quad (19) \text{ 或}$$

$$\frac{R_o^2}{W} = k_2' \times [\text{Ph}]^3 \quad (20)$$

若將實驗所得反應初速率平方與分濃度三次方作圖，所得結果如圖三所示。圖三之結果顯示，相關係數大於 0.99，表示理論所得初速率方程式與實驗結果頗為吻合，亦即我們所提出之反應機制應屬合理。

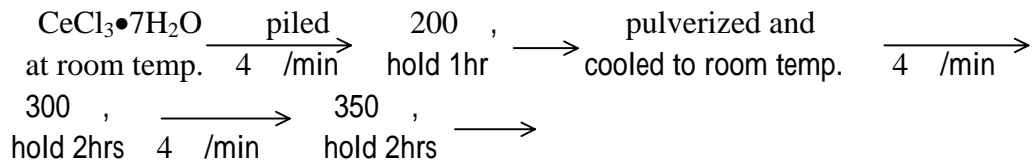
## 五、參考文獻：

1. 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**,

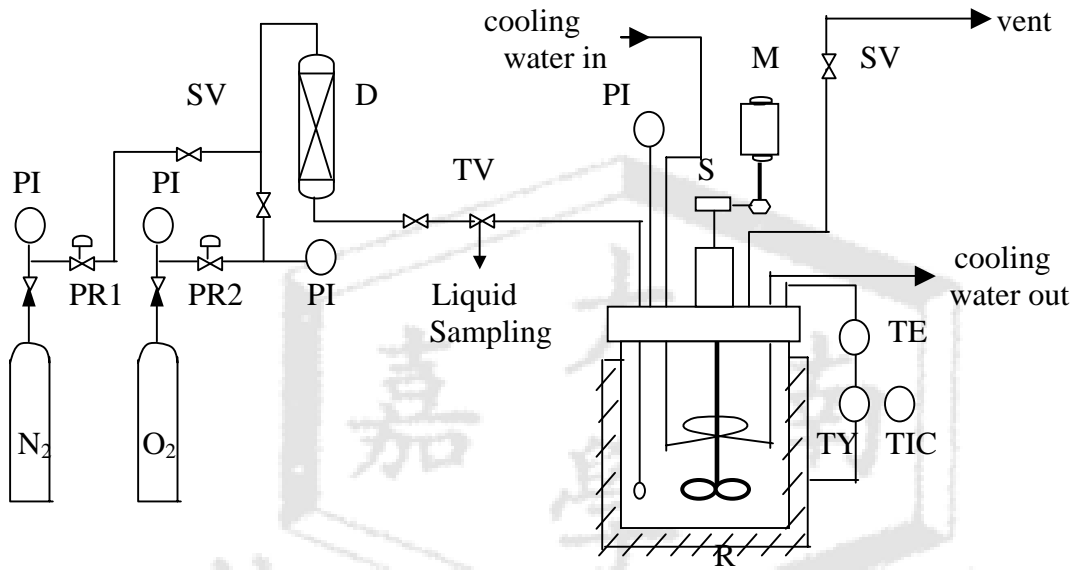
53(14), 2575-2586.

2. 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.
3. 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.
4. Pintar, A.; Levec J. Catalytic Oxidation of Organics in Aqueous Solutions. *J. Catal.* **1992**, 135, 345-357.
5. 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.

六、圖表：

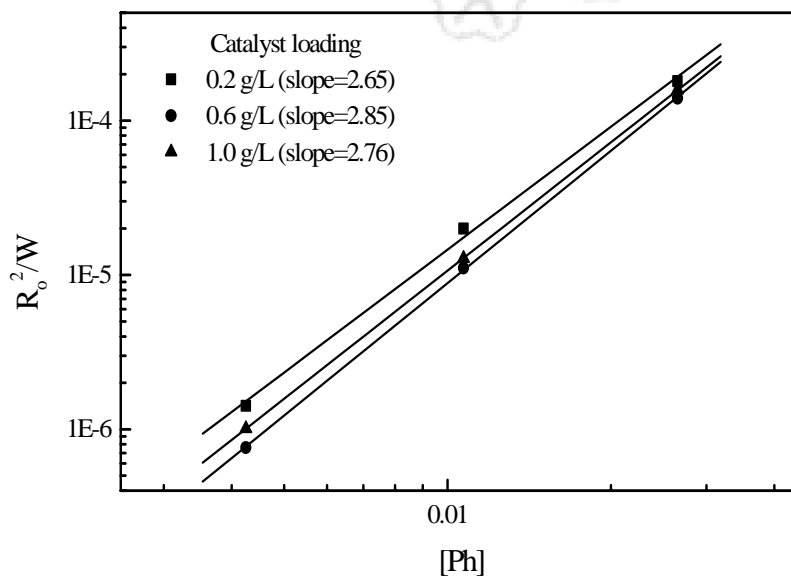


圖一：氧化鈰觸媒製備流程圖。



圖二：CWAO 實驗裝置圖

(PI): pressure indicator; (PR): pressure regulator; (D): dryer; (R): reactor; (M): variable-speed motor; (TV): three-way valve; (SV): shut-off valve; (S): stirrer; (TIC): temperature indicator and controller; (TE): thermocouple and (TY): heater.



圖三：實驗結果與理論初速率之對應關係。