

# 嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

觸媒濕式氧化反應處理水溶液中污染物之研究

計畫類別：個別型計畫                      整合型計畫

計畫編號：CN9647

執行期間：96年1月1日至96年12月31日

計畫主持人：陳煜斌

共同主持人：林秀雄

計畫參與人員：黃耀盛、游宗霖、楊雯涵、黃銘暉、賴昱儒

執行單位：環境工程與科學系

中華民國 97 年 2 月 29 日

# 嘉南藥理科技大學教師專題研究計畫成果報告

觸媒濕式氧化反應處理水溶液中污染物之研究

## A Study on Catalytic Wet Air Oxidation of Pollutants in Solution

計畫編號：CNEE9647

執行期限：96年1月1日至96年12月31日

計畫主持人：陳煜斌 嘉南藥理學院環境工程與科學系 助理教授

### 中文摘要

本研究利用 $\gamma$ 型三氧化二鋁( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )作為擔體，合成各種不同金屬觸媒，在添加過氧化氫之狀態下進行觸媒濕式過氧化反應(Catalytic Wet Peroxide Oxidation, CWPO)，藉由分析酚轉化率與COD去除率，評估各種觸媒對於含酚廢水濕式過氧化反應之催化效能。本研究所合成之金屬觸媒包括Cu、Mn、Co、Cr和Ni，添加量固定為5wt%。研究結果顯示以銅合成之觸媒作為觸發過氧化氫生成氫氧自由基(free radicals,  $\text{OH}\cdot$ )之效果最佳，在反應條件為：酚濃度500mg/L、觸媒添加量1.0g/L、過氧化氫添加量1200mg/L、起始pH=3、反應溫度40°C時，5wt%Cu/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒反應三小時之酚轉化率及COD去除率分別約80%及32%；為了增加觸媒之催化活性與耐用性，本研究合成含浸量為15-5wt%之Ce-Cu/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒，在觸媒添加量1.5g/L，過氧化氫1200ppm，反應溫度40°C，起始pH=3，酚濃度500mg/L之反應情況下，對酚之去除效率在3小時內可達90%以上，化學需氧量的去除率亦可達38%。使用過後之Ce-Cu/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒經再生後，重複測試並與新鮮觸媒作比較，其催化效率雖然降低，但再生效能優於銅擔體觸媒，故鈰-銅擔體觸媒比銅觸媒有較優之活性與耐用性。

關鍵字：擔體觸媒、觸媒濕式過氧化反應、含酚廢水、觸媒再生

### Abstract

Catalysts with various metals (Cu, Mn, Co, Cr and Ni) supported on  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  were used to implement the catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenolic wastewater. Via rates of phenol conversion and COD removal, performance of the catalysts was evaluated to screen for the optimal one. With fixed amount of metal (5wt%), the Cu/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  performed best because it catalyzes  $\text{H}_2\text{O}_2$  to create effective free radicals. At the conditions of 500mg/L phenol concentration, 1.0 g/L catalyst loading, 1200mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ , initial pH 3 and 40 °C, the phenol conversion and COD removal after 3 hrs reaction were 80% and 32%, respectively. On the other hand, the 15-5wt% Ce-Cu/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared in this study was found to be more active and durable than Cu/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst tested. At the conditions of 1.5 g/L catalyst loading, 1200mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ , initial pH 3 and 40 °C, 500mg/L phenol could attain 90% phenol conversion and 38% COD removal after 3hours CWPO reaction. Though the activity of regenerated catalysts, including

Ce-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, was lower than that of fresh ones, it was found that regenerated Ce-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> had higher performance than the regenerated Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst tested.

Keywords : Supported catalyst, Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO), Phenolic wastewater, Regenerated catalyst.

## 一、前言

隨者工業日益發展，製程越來越複雜，所伴隨的是水污染問題日益嚴重，水中之污染物越來越難處理，傳統的生物處理法，已無法完全有效的處理並達到符合環保法規的排放水質要求。故必須更進一步的利用物理化學的方式，預先降解或再處理水中生物難以分解的污染物。因此突顯出高級氧化程序(Advanced Oxidation Processes, AOPs)之重要性。現今AOPs已受到各界的重視，並被廣泛的被探討與應用在實廠上。例如：應用於分解毒性物質、酚化合物<sup>(1)</sup>，染料廢水<sup>(2)</sup>，染整廢水<sup>(3)</sup>以及生物難分解之界面活性劑<sup>(4)</sup>等，這些研究皆顯示，AOPs對生物難以分解的污染物具高度處理能力。在各種不同的高級氧化程序中觸媒濕式過氧化反應(Catalytic Wet Peroxide Oxidation, CWPO)其降解污染物的機制，主要是利用加入天然或人工合成觸媒與過氧化物，於適當的操作條件下，在反應槽內產生具強氧化力與非選擇性之氫氧自由基(OH•)來氧化污染物。氫氧自由基具強大的氧化能力，可有效的將含氯、硝基之酚類化合物、四氯化碳、烯類及芳香族化合物等難分解之有機物<sup>(5)</sup>，反應礦化成二氧化碳、水或無機鹽類如氯離子等無害之最終產物。芬頓程序(Fenton process)則是藉由各種外加能源或觸媒之方式促使過氧化氫或臭氧產生自由基，藉由自由基強大的氧化能力，與有機分子作

用使其反應礦化，或與有機物產生連鎖自由基反應，將水中生物難以分解的污染物氧化，或將其由大分子分解成小分子，進而破壞其鍵結以達到礦化之目的。

傳統之芬頓法是以亞鐵離子(Fe<sup>2+</sup>)作為觸媒，來催化過氧化氫(Hydrogen peroxide)產生氫氧自由基，但此反應程序中最大之問題癥結為反應過後之污泥量過高，衍生出另一個處理之問題。因此，如何於反應過程中降低污泥產生量與操作之反應條件為本研究改良之主要目標，而其中以添加觸媒的觸媒濕式過氧化反應<sup>(6-9)</sup>，即是利用以擔體與金屬元素合成之觸媒來催化過氧化氫以產生氫氧自由基，並同時降低反應過程中之活化能，有效的促使反應在較溫和的條件下，即可將有機污染物有效的礦化，並可在極短之時間內，即可將生物難以分解的污染物或具毒性之有機物質去除，並不受到環境因素之影響，且因觸媒可回收再利用，產生之污泥量亦相對較少，是為極具發展潛力的處理方式。近年來，使用各種金屬與其氧化物合成觸媒，並運用於觸媒濕式氧化反應中的研究不斷的提出與發表，並且能成功的運用於處理各種生物難分解或有毒之有機物質，並能有效的改善傳統芬頓法最大之問題癥結污泥量過高之問題，但所添加之觸媒仍有金屬溶出造成的二次污染的問題、觸媒耐用不佳、觸媒表面積碳造成活性降低、觸媒再生技術之選擇與固液難分離等問題須加以克服與解決。

本研究是以 $\gamma$ 型三氧化二鋁( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)作為擔體並與不同之金屬元素(Cu、Mn、Co、Cr和Ni以及Ce-Cu)等合成為各種不同之觸媒，來探討觸媒催化過氧化氫對於含酚類廢水之降解效能。主要課題為：

1. 以不同金屬含浸於擔體所製備而成之觸媒對於水中之酚的降解反應。
2. 觸媒濕式過氧化反應中最佳操作條件(觸媒添加量、過氧化氫濃度與起始pH值變化)之篩選。

3. 觸媒反應過後重複回收再利用之耐用性與再生效率之探討。

## 二、實驗材料與方法

### 一、實驗方法

本研究之實驗採批次方式進行，實驗設備為觸媒濕式過氧化反應裝置，該裝置是在500mL之三口反應器中所進行。含酚廢液置入反應器中，由溫度控制器藉由恆溫水浴槽以控制反應溫度至設定溫度，依實驗控制條件之不同添加適量之觸媒與過氧化氫，再將pH電極置入反應器中並調整pH，之後再以瓶杯試驗機(Jar Tester)攪拌裝置設定轉速(200rpm)均勻混合，分別於不同時間(0、15、30、60、120及180min)取樣靜置30min後分析水樣中酚之殘留量、化學需氧量與觸媒重金屬溶出量等。

### 二、實驗設備及藥品

#### 1. 實驗設備

- (1).pH分析儀(SUNTEX pH/mV/TEMP. METER SP-701)。
- (2).BET比表面積分析儀(Micromeritics ASAP-2010型)：測量本實驗擔體觸媒之比表面積。
- (3).分光光度計(SHIMADZU UV-1201 UV/VIS spectrophotometer)：分析酚濃度及過氧化氫之濃度。
- (4).COD小管加熱爐(HACH COMPANY COD Reactor)。
- (5).原子吸收光譜儀(GBC AA908)：測量本實驗反應過程觸媒之銅溶出量。
- (6).高溫煅燒爐：可通空氣，用以製備及再生使用過觸媒。
- (7).含酚廢水之批次氧化反應系統裝置。

#### 2. 實驗藥品

- (1) 觸媒合成配置藥品： $\gamma$ -型三氧化二鋁 ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、硝酸銅 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸鉻 ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸鈷 ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸鎳 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸錳 ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )及氯化銻 ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )等藥品均

購自德國Merck公司，且均為試藥級，不須進一步純化。

- (2) 實驗及分析藥品：酚( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ )、碳酸氫鈉 ( $\text{NaHCO}_3$ )、磷酸二鉀 ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ )、磷酸二氫鉀 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )、鐵氰化鉀 ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ )、菲羅砷 ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{H}_2\text{O}$ )及氯化銅 ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )等為分析試藥級，購自歐洲的Panreac Quimica, SA藥廠。其他如4-氨基安替(4-aminoantipyrine 98%)為分析試藥級，ACROS ORGANICS，日本，氫氧化氨( $\text{NH}_4\text{OH}$ )為分析試藥級，日本試藥工業株式會社，日本。草酸鉀鈦 ( $\text{C}_4\text{K}_2\text{O}_9\text{Ti} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )為分析試藥級，Riedel-de Haen,SA，歐洲。

### 三、觸媒製備及再生方法

#### 1. 擔體觸媒製備方法：

本研究所使用之金屬觸媒，其含浸金屬重量百分比為5wt%，故擔體觸媒之製備是先依所需比例精秤待合成之金屬離子重量，與 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 擔體之重量，並以10g之去離子水攪拌1小時至均勻混合，混合期間有氣泡產生需加以去除，攪拌混合完成後，再將此觸媒前驅物移至煅燒爐內煅燒，其煅燒條件如下：

觸媒前驅物  $\longrightarrow$  200 °C 持溫一小時  $\longrightarrow$  取出研磨並降至室溫 (堆疊)  $\longrightarrow$  放入200 °C 高溫爐中 300 °C 持溫二小時  $\longrightarrow$  降至室溫

#### 2. 觸媒再生方法：

將反應過後的觸媒，利用抽氣過濾裝置予以固液分離後，收集固體並置於103~105°C下烘乾至恆溫，烘乾後的固體以丙酮溶劑清洗，每次約5mL的量，混拌後，再置入烘箱103~105°C下烘乾，反覆此清洗動作3次，最後將清洗完畢的再生觸媒前驅物，以表1的煅燒方式製備，在煅燒

時通入純空氣把在固體上的含碳有機物燃燒掉，等煅燒結束溫度降至室溫此固體觸媒即再生過後觸媒。

### 三、結果與討論

#### 一、空白試驗

為了瞭解單一物質的存在，影響含酚溶液的轉化或降解效率，本研究設計空白試驗來確認反應系統中之降解效率是否會因反應環境如觸媒單獨存在或氧化劑單獨存在時，即有轉化或降解產生。實驗結果顯示，於不添加任何觸媒只添加氧化劑(過氧化氫)時，如圖1(a)所示，在不同反應溫度操作下，含酚溶液不會因溫度之變化而明顯被過氧化氫所氧化而降解，於反應時間180分鐘後，含酚溶液中之酚濃度並無顯著之變化，甚至與初始濃度相同；另於不添加氧化劑只添加觸媒2g/L時，如圖1(b)所示，在不同反應溫度操作下，含酚溶液不會因溫度之變化而被金屬合成擔體觸媒所氧化或吸附而降解，於反應時間180分鐘後，含酚溶液中酚濃度僅略為下降。本實驗結果顯示出當單獨添加過氧化氫或單獨添加金屬擔體觸媒對於含酚溶液中之酚之降解效率並不理想。

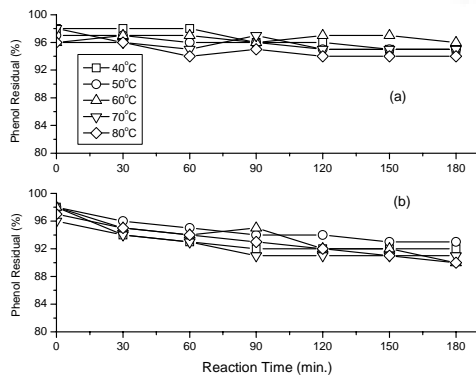


圖1(a)、添加過氧化氫800mg/L變化溫度對酚之影響，反應條件：酚500mg/L、觸媒添加量0g/L；

圖1(b)、添加5wt%Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒2g/L變化溫度對酚之影響，反應條件：酚500mg/L、過氧化氫添加量0g/L

#### 二、最佳金屬擔體觸媒篩選

為評估以不同金屬合成之擔體觸媒對酚異相催化降解之效率，本研究首先探討以不同金屬合成之擔體觸媒對酚降解之氧化活性，由圖2(a)可發現，以不同金屬元素(Cu、Mn、Co、Cr和Ni)合成之擔體觸媒，反應條件為：酚500mg/L、擔體觸媒添加量：1.0g/L、過氧化氫添加量1600mg/L、起始pH=3、反應溫度：40°C，於反應180分鐘後，對酚之異相催化降解效率，以銅金屬之擔體觸媒為最佳，於反應初期酚之轉化率即已達52%，而於反應終了酚之轉化率為78%；另外，對於含酚廢水之礦化，如圖2(b)所示，效率以銅金屬觸媒最佳，三小時反應可去除約30%之COD，次佳去除COD之效能者為Cr，而Mn、Co和Ni之金屬擔體觸媒幾乎沒有礦化反應，催化效能也不理想，由此得知銅觸媒可催化過氧化氫產生具強大氧化能力之氫氧自由基，再利用此一強大氧化能力與水中之酚類化合物反應，使酚類之環狀結構破壞而形成直鏈狀或較低分子量之產物。由於本研究所使用之所有觸媒對水中化學需氧量之去除效果均相當有限，吾人推論酚受到自由基之氧化而使環狀結構受到破壞開環，但要達完全礦化仍需再進一步氧化。

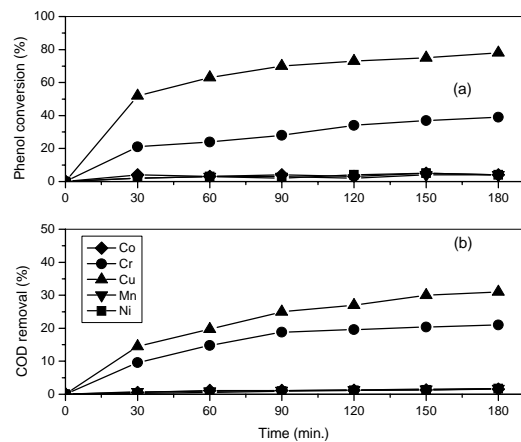


圖2、添加不同金屬合成觸媒對酚降解效率(a)及礦化效率(b)之影響，反應條件：酚500mg/L、擔體觸媒添加量：1.0g/L、過氧

化氫添加量1600mg/L、起始pH=3、反應溫度：40°C

### 三、擔體觸媒添加量對含酚溶液反應效能之比較

由先前之金屬擔體觸媒篩選得知添加5wt%Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒對含酚溶液之活性最佳，所以後續研究皆以此一觸媒進行觸媒濕式過氧化反應。由圖3可清楚的看出，當過氧化氫加藥量固定為1600mg/L時，5wt%Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒之添加量由0.25g/L提升到2.0g/L，在相同的條件下反應180分鐘後，圖3(a)酚之分解效率隨著觸媒添加量之增加而增加，當觸媒添加量在超過1.0g/L時，酚的轉化率的提升即不明顯，因此由圖中可得到此反應之觸媒添加量以1.0g/L之觸媒添加量為較佳，故並不需添加過多之觸媒，即可獲得相近之處理效能，此可以節省觸媒用量，以降低成本。另外由圖3(b)得知，添加高於1.0g/L之觸媒量對於化學需氧量之去除亦無法獲得更佳之處理效率，意味著氫氧自由基隨觸媒添加量之增加而增加，但是當添加量增加至某一限值以上，其分解效率呈現平緩，表示反應之氫氧自由基生成量達到一穩定之狀態，即氫氧自由基之生成量並不會隨著觸媒添加量的增加而增加。此一結果亦與文獻<sup>(10-11)</sup>相符，顯示觸媒添加量的多寡與反應效能不是呈現相對的關係。

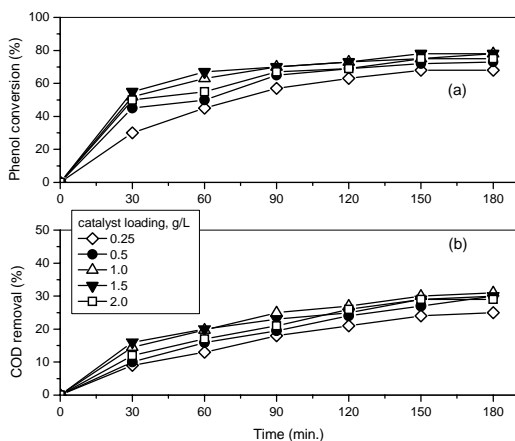


圖3 5wt%Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒添加量對酚降

解效率(a)及礦化效率(b)之影響，反應條件：酚500mg/L、過氧化氫添加量1600mg/L、起始pH=3、反應溫度：40°C

### 四、過氧化氫添加量對含酚溶液反應之效能比較

由上述之實驗結果得知，本研究之觸媒添加量在1.0g/L即可獲得良好之處理效能，節省成本考量下，後續研究將以1.0g/L之觸媒添加量進行反應測試。由圖4(a)可清楚的看出，當觸媒之添加量固定為1.0g/L時，過氧化氫之添加量由400mg/L提升到1600mg/L，在相同的條件下反應180分鐘後，過氧化氫最佳添加量約為1200mg/L，加入過多之過氧化氫對於反應效能提升有限，亦可能產生後續二次污染及處理問題；此外由圖4(b)可發現，增加過氧化氫添加量對於化學需氧量之去除並無法獲得顯著之提升，因此當添加量增加至某一限值以上，其分解效率呈現平緩，表示氫氧自由基生成量達到一穩定之狀態，即氫氧自由基之生成量並不會隨著加藥量的增加而增加。

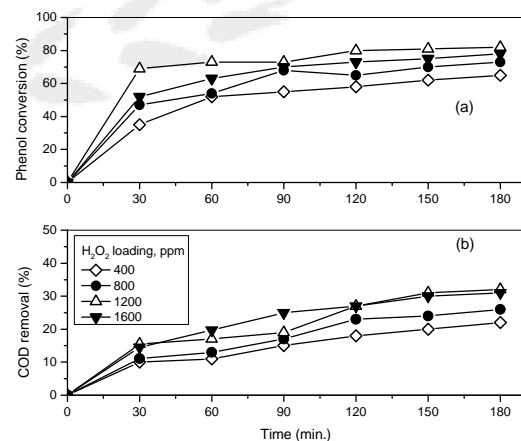


圖4 過氧化氫添加量對酚降解效率(a)及礦化效率(b)之影響，反應條件：酚500mg/L、5wt%Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒添加量1.0g/L、起始pH=3、反應溫度：40°C

### 五、觸媒再生效能評估

#### 1. 不同觸媒添加量之再生效能

在觸媒耐受性評估方面，如圖5所示，我們可發現反應過後經再生擔體觸媒與新鮮擔體觸媒比較，催化活性有明顯降低，其造成催化效能降低之主要原因，推估可能是因為反應過後之觸媒表面因積碳而阻塞，經再生程序後無法完全清除，造成催化效能降低；另一方面可能之原因為，反應中溶出銅金屬離子，造成觸媒表面活性位址減少，而影響催化效能，此推估仍需更進一步之鑑定方能加以證實。由圖中亦可看出，以不同觸媒添加量測試中，觸媒添加量越高催化效能降低的越明顯，推估其原因可能是因為，雖然自由基之產生量與活性位址成正比，但當氫氧自由基生成量達到一穩定之狀態，氫氧自由基之生成量並不會隨著觸媒添加量的增加而增加，當反應系統中觸媒遠大於過氧化氫時，此時反應所產生的氫氧自由基會再與觸媒反應而消耗，而降低系統之氧化能力。若引用先前文獻<sup>(12)</sup>所定義之觸媒再生效率(Regeneration Efficiency,  $RE_{Ph}$  (%) 或  $RE_{COD}$  (%))，以圖7之1.5g/L觸媒添加量而言，其 $RE_{Ph}$ 為33.3%而 $RE_{COD}$ 為45%，皆未達50%以上，顯示此觸媒之耐受性與再生方法仍有改善空間。

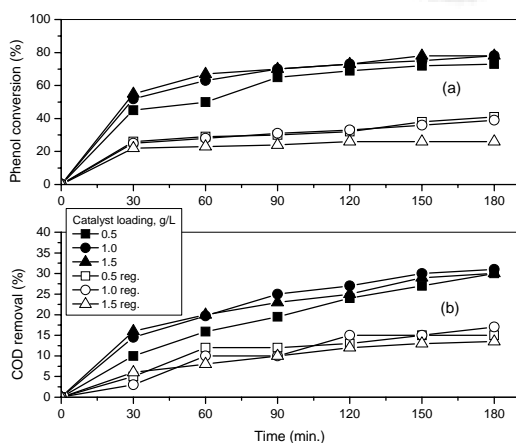


圖5 新鮮(實心)與再生(空心)觸媒對酚降解效率(a)及礦化效率(b)之影響，反應條件：酚500mg/L、5wt%Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒、過氧化氫添加量1200mg/L、起始pH=3、反應溫度：40°C

## 2. 15-5wt%Ce-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒之活性與再生效能

由前述結果得知，5wt%Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒之耐用性不佳，故本研究於5wt%Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>擔體觸媒中添加15wt%鈰金屬，利用氧化鈰具儲存與釋放晶格氧之特性，來增加對觸媒之催化活性，藉以提升反應之效能與耐用性。圖6(a)為酚轉化率隨時間變化情形，結果顯示在所使用觸媒中，以添加1.5g/L之15-5wt%Ce-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒活性最佳，反應3hr之酚轉化率即將近90%，催化效能較5wt%Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒高(3hr始達79%酚轉化率)；另由圖6(b)亦顯示1.5g/L之Ce-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒之COD去除率最高，三小時反應即可去除約38%之COD。從圖8可發現反應過後經再生擔體觸媒與新鮮擔體觸媒比較催化活性雖有降低，但降幅較5wt%Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>小甚至與新鮮之觸媒相近，經計算其 $RE_{Ph}$ 為74.4%而 $RE_{COD}$ 為70%(對1.5g/L觸媒添加量而言)，再生後仍維持與新鮮觸媒相近之活性，顯示其二次使用之耐用性與再生效能均比5wt%Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒還佳。

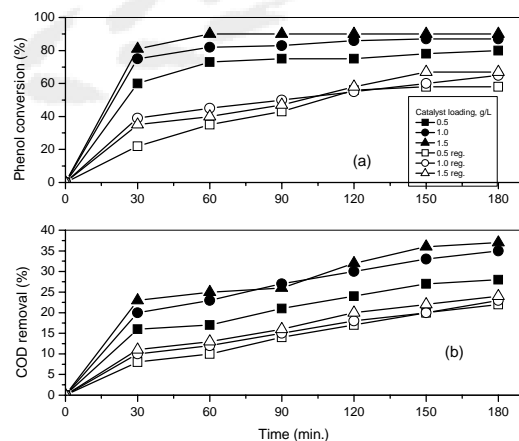


圖6 新鮮(實心)與再生(空心)觸媒對酚降解效率(a)及礦化效率(b)之影響，反應條件：酚500mg/L、15-5wt%Ce-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒、過氧化氫添加量1600mg/L、起始pH=3、反應溫度：40°C

## 四、結論

本研究所合成之金屬擔體觸媒，包括Cu、Mn、Co、Cr和Ni，結果顯示以銅擔體觸媒之催化效果最佳，該觸媒之添加量與反應物以及過氧化氫之添加量與反應物皆有最適之比例，此外本反應之pH值需控制在酸性條件下才有最佳之效能。銅擔體觸媒之耐用性不佳，其再生效能低於鈰-銅擔體觸媒，若單獨比較活性，後者亦優於前者。在後續研究時，將著重在探討鈰-銅擔體觸媒之含浸比例、不同再生方式、酚濃度變化以及反應溫度等，對於酚類廢水轉化率及礦化率的影響，另經由觸媒表面鑑定工作，了解影響觸媒活性之機制，做為後續觸媒研發與改良之依據。

## 五、參考文獻

1. Lunar L., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D. and Nickel U., "Degradation of photographic developers by Fenton reagent: Condition optimization and kinetics for metal oxidation", *Wat. Res.*, 34(6), 1791-1802, 2000.
2. Kang, S. F., Liao, C. H. and Hung, H. P., "Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions", *J. of Hazardous Material.*, 1365, 317-333, 1999.
3. Balanosky E., Herrera F., Lopez A. and Kiwi J., "Oxidation degradation of textile waste water modeling reactor performance", *Wat. Res.*, 34(8), 582-596, 2000.
4. Lin, S. H., and Lin, C. M. and Leu, H. G., "Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation", *Wat. Res.*, 33(7), 1735-1741, 1999.
5. Lindsey M. E. and Tarr M. A. "Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide", *Chemosphere*, 41, 409-417, 2000.
6. Mantzavinos D., Hellenbrand R., Livingston A.G. and Metcalfe I.S., "Reaction Mechanisms and Kinetics of Chemical Pretreatment of Bioresistant Organic Molecules by Wet Air Oxidation.", *Water Sci. Tech.*, 35(4):119-127, 1997.
7. Eftaxias A., Fonta J., Fortuny A., Giralt J., Fabregat A and Stuber F., "Kinetic modeling of catalytic wet air oxidation of phenol by simulated annealing", *Applied Catalysis B: Environmental*, 33:175-190, 2001.
8. Sotelo J.L., Ovejero G., Mart'ínez F., Melero J.A. and Milieni A., "Catalytic wet peroxide oxidation of phenolic solutions over a  $\text{LaTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental* 47:281-294, 2004.
9. Hocevar, S., Krasovec, U. O., Orel, B., Arico, A. S. and Kim, H., "CWO of phenol on two differently prepared  $\text{CuO-CeO}_2$  catalysts", *Appl. Catal. B*, Vol. 28, pp. 113-125, 2000.
10. Chen, I. P., Lin, S. S., Wang, C. H. and Chang S. H., "CWAO of Phenol Using  $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  with Promoter - Effectiveness of Promoter Addition and Catalyst Regeneration", *Chemosphere*, 66, pp. 172-178, 2007
11. 陳佳昌，"以觸媒濕式氧化反應處理難分解有機物質之研究"。嘉南藥理科技大學環境工程衛生系碩士論文，2003。
12. Chen, I. P., Chang S. S., Wu Y. C. and Yen T. L., "Study on Catalytic Wet Air Oxidation Of Phenol by Adding Metal Promoter on Supported Ceria Catalyst",



Chia Nan Annual Bulletin, vol.31,  
136-146, 2005.

