

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以 CeO_2 觸媒催化含酚廢水之濕式氧化反應-反應條件影響
及動力學探討

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2211-E-041-016-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

計畫主持人：林秀雄

共同主持人：陳世雄，張棟江

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 92 年 9 月 22 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

以 CeO₂ 觸媒催化含酚廢水之濕式氧化反應--反應條件影響
及動力學探討

Catalytic Wet Air Oxidation of Phenolic Wastewater Using
CeO₂ as the Catalyst--Study on the Effect of Reaction
Conditions and Reaction Kinetics

計畫編號：NSC 91-2211-E-041-016

執行期限：91 年 8 月 1 日至 92 年 7 月 31 日

主持人：林秀雄 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 教授

共同主持人：張棟江 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 教授

陳世雄 嘉南藥理科技大學環境資源與管理系 教

授

一、中文摘要(關鍵詞：觸媒添加量、氧氣壓力、反應溫度、酚及總有機碳轉化率)

使用高熱衝擊 CeO₂ 觸媒進行含酚廢水濕式氧化反應，當酚濃度為 400-2500 ppm，氧氣壓力為 0.5 或 1.0MPa 時，最適銻添加量為 1.0g/L，但在 1.5MPa 氧氣壓力時，最適銻添加量為 2.0g/L。另外，若酚濃度為 500 ppm，則不論氧氣壓力為何，最適銻添加量均為 2.0g/L。上述結果是由於自由基連鎖反應所造成。另外，當酚濃度低時(400 ppm)，氧氣壓力影響不顯著，但在較高濃度時，則氧氣壓力有很大影響，尤其

是對於總有機碳轉化率的影響更明顯。在 1.5MPa 氧氣壓力時，即使濃度為 5000 ppm，酚轉化率亦可達 80% 以上，CO₂ 選擇率亦高達 90% 以上。在溫度影響方面，達成 50% 酚轉化率所需時間隨溫度增加而減少。進一步對於動力學之研究顯示，初速率方程式為： $R_o = k_1 \times [Ph]^{1.3-1.4} \times W^{0.5-0.6} \times P_{O_2}^{0.9-1.1}$ ，與由反應機構推導之結果頗為吻合，後者為： $R_o = k_2 \times [Ph]^{1.5} \times W^{0.5}$ 。

Abstract (Keywords: Catalyst loading, oxygen pressure, reaction temperature, phenol and TOC conversion)

For catalytic wet air oxidation of phenolic wastewater, using CeO_2 as the catalyst, there appeared a maximum rate of phenol conversion and TOC conversion as the catalyst loading increased. With phenol concentrations in the range of 400 mg/L to 2500 mg/L and oxygen pressure of 0.5 MPa or 1.0 MPa, the optimal catalyst loading was 1.0 g/L, while it was 2.0 g/L at an oxygen pressure of 1.5 MPa. With a phenol concentration of 5000 mg/L, the optimal loading was 2.0 g/L for all oxygen pressures tested. Catalyst loading influences the reaction via the free-radical chain reaction involved in the catalytic wet air oxidation (CWAO) of phenol. Regarding oxygen pressures, at a phenol concentration of 400 mg/L, the influence of the tested pressures was negligible, while the effect was significant for higher concentrations of phenol. The effect of oxygen pressure on TOC conversion was more profound, especially at a higher phenol concentration. At a pressure of 1.5 MPa, the CO_2 selectivity was as high as 90% even for a concentration of 5000 mg/L. As was expected, increase of reaction temperature shortened the time taken to reach 50% phenol conversion. Furthermore, the kinetic study shows that initial rate equation is: $R_o = k_1 \times [\text{Ph}]^{1.3-1.4} \times W^{0.5-0.6} \times P_{\text{O}_2}^{0.9-1.1}$, while it is $R_o = k_2 \times [\text{Ph}]^{1.5} \times W^{0.5}$ based on the free-radical involved reaction mechanism.

二、緣由與目的

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[1-2]。在已完成之初步研究中，我們已證明製備過程中熱衝擊較大之氧化鈰觸媒，具有很好的氧化還原催化能力[3]。本期計畫中，為進一步提高含酚廢水 CWAO 反應之效能，我們將繼續探討反應條件，諸如觸媒添加量、酚濃度、氧氣壓力及反應溫度等，對於含酚廢水轉化率及礦化率的影響，從而歸納出最適之

操作條件。另外，經由動力學探討，可以推導出初速率方程式，並與假設自由基鏈鎖反應所導出之初速率式相驗證。

三、研究方法與成果

研究方法

3.1 氧化鈰觸媒合成：

使用 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 為鈰源，利用表一之燒條件製備高熱衝

3.2 CWAO 反應之進行

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。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。

3.3 酚濃度及 TOC 分析

酚濃度以 HPLC 分析，TOC 則以總有機碳分析儀分析。

3.4 動力學探討

由指數定律探討各項反應條件影響，推導初速率方程式，再與反應機構所推導之理論初速率式相驗證。

成果

本計劃共完成下列成果：

- (一) 獲得各項反應條件，如觸媒添加量、反應溫度及氧氣壓力等對於含酚廢水 CWAO 反應礦化效率影響之資訊，可歸納出最適之操作條件。
- (二) 推導出反應初速率方程式，可做為實際應用及催化效能改良之參考。
- (三) 由假設之自由基鏈鎖反應機構，推導出理論初速率式，並由實驗結果驗證反應機構之合理性。
- (四) 訓練工作人員觸媒合成技術，並增進其對濕式氧化反應及動力學研究能力。

四、結論與討論

由圖一(I)結果可知，最佳觸媒添加量隨著系統濃度改變。含酚濃度在 400 至 2500 ppm 時，添加 1.0 g/L 的 CeO_2 觸媒，可以獲得最佳酚去除效率，而如果酚濃度在

5000ppm 時，則添加 2.0g/L 才能得到最佳之酚去除效率。此結果是因為觸媒在自由基鏈鎖反應中，同時扮演起始與終結二種角色所致。圖一(II)則顯示觸媒添加量對於 TOC 去除率也有類似的影響。

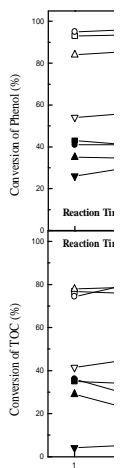
在氧氣壓力影響方面，圖二(I)顯示，在 0.5MPa 氧氣壓力下，去除效率較差，高濃度的反應中此現象更為明顯。而在高氧氣壓力下 (1.5MPa)，CeO₂ 觸媒有充足的溶氧進行氧化還原，使其保持催化活性，酚的去除效率也會提高。至於氧氣壓力對於 TOC 去除率的影響，圖二(II)結果顯示，高氧氣量(1.5MPa)時會使得含酚廢水中 TOC 的去除率提升許多，尤其是高濃度的系統中，例如 2500~5000ppm，當操作條件控制在 1.5MPa 下，TOC 去除效率會逐漸上升，顯示有越來越多的中間產物形成以及被礦化。在添加 2.0g/L 觸媒反應 3 小時後，5000mg/L 濃度之含酚廢水 TOC 可減少 70% 以上，而操作在 0.5MPa 氧氣壓力的反應中，卻較無明顯之 TOC 去除效率。

進一步探討反應溫度影響，圖三及圖四結果顯示提高溫度可以提高酚轉化速率及 TOC 去除率。由以上結果更可歸納出最適條件為：反應溫度 160°C，氧氣壓力在酚濃度為 400ppm 時僅需 1.0MPa，但在較高濃度時，則須 1.5MPa。在前述溫度壓力下，400ppm 之最適觸媒添加量為 1.0g/L，較高濃度時則為 2.0g/L。至於反應所需時間，400 及 1000ppm 為 2 小時，2500 及 5000ppm 則為 3 小時。

圖五至圖七顯示改變酚濃度、觸媒添加量及氧氣壓力對反應初速率之影響。由圖中結果可導出初速率方程式如下： $R_0 = k_1 \times [Ph]^{1.3-1.4} \times W^{0.5-0.6} \times P_{O_2}^{0.9-1.1}$ 。其中 R_0 表反應初速率， k_1 為速率常數， $[Ph]$ 、 W 及 P_{O_2} 則分別為酚濃度、觸媒添加量與氧氣壓力。另外，參考文獻中相關報導[4-5]，我們亦假設反應是自由基鏈鎖反應，由此亦可推導出理論之初速率方程式如下： $R_0 = k_2 \times [Ph]^{1.5} \times W^{0.5}$ 。圖八結果證明理論與實驗結果頗一致，亦即所假設之反應機制應屬合理。

五、參考文獻

1. Hocevar, S., Krasovec, U. O., Orel, B., Arico, A. S. and Kim, H., "CWO of phenol on two differently prepared CuO-CeO₂ catalysts.", *Appl. Catal. B*, Vol. 28, pp. 113-125 (2000).
2. Hu, X., Lei, L., Chen, G. and Yue, P. L., "On the degradability of printing and dyeing wastewater by wet air oxidation.", *Water Research*, vol. 35, No. 8, pp. 2078-2080 (2001).
3. Lin, S. S., Chen, C. L., Chang, D. J. and Chen, C. C., "Catalytic wet air oxidation of phenol by various CeO₂ catalysts", *Water Research*, Vol. 36, No. 12, pp. 3009-3014 (2002).
4. Duprez, D., Delanoe, F., Barbier Jr, J., Isnard, P. and Blanchard, G. "Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media", *Catal. Today*, Vol. 29, pp. 317-322 (1996).
5. Lin, S. S. and Weng, H. S. "Liquid-phase oxidation of cyclohexane over CoAPO-5: Synergism effect of coreactant and solvent effect", *Appl. Catal. A*, Vol. 118, pp. 21-31 (1994).

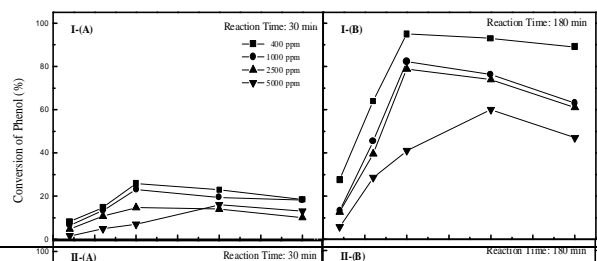


六、圖表

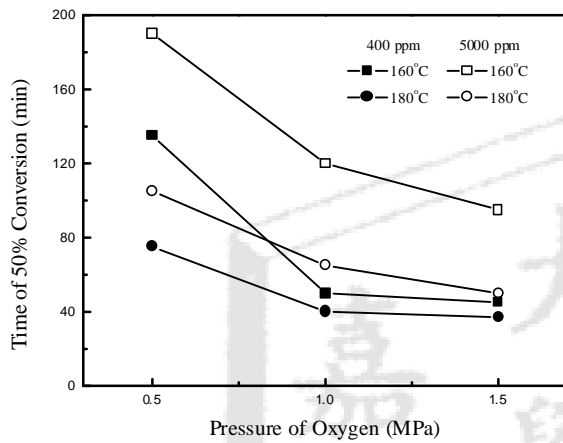
表一：CeO₂ 觸媒燒條

燒階	溫度範圍	升溫速率	持溫時間	備註
第一階段	30-200°C	4°C/min	1 小時	取出研磨，冷卻後再放入。
第二階段	200-300°C	4°C/min	2 小時	
第三階段	300-350°C	4°C/min	2 小時	

4

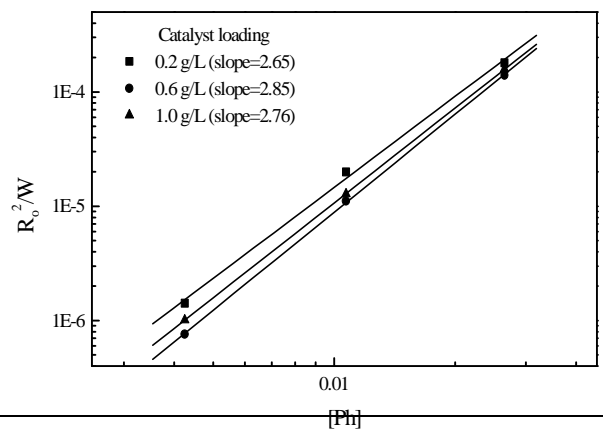
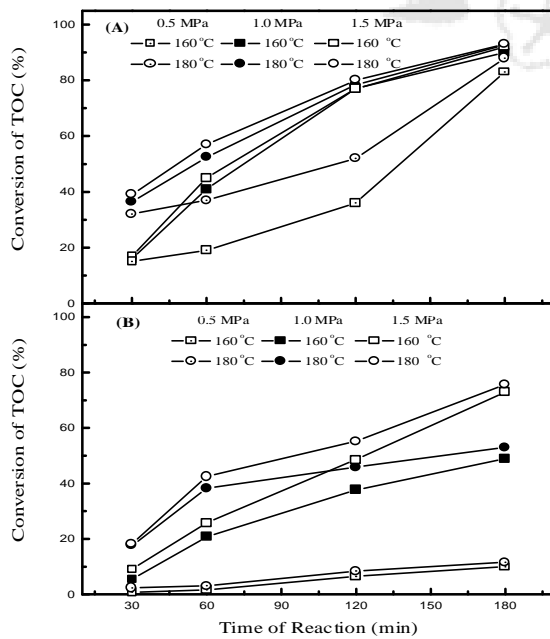


圖一：觸媒添加量對酚及 TOC 轉化率影響。
反應溫度：160°C；氧氣壓力：1.0MPa。

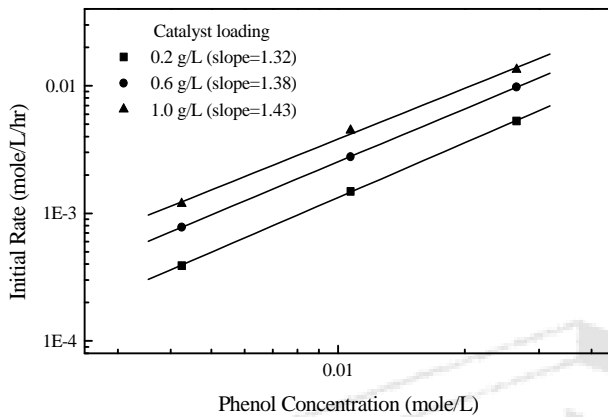


圖二：氧氣壓力對酚及 TOC 轉化率影響。
反應溫度：160°C。

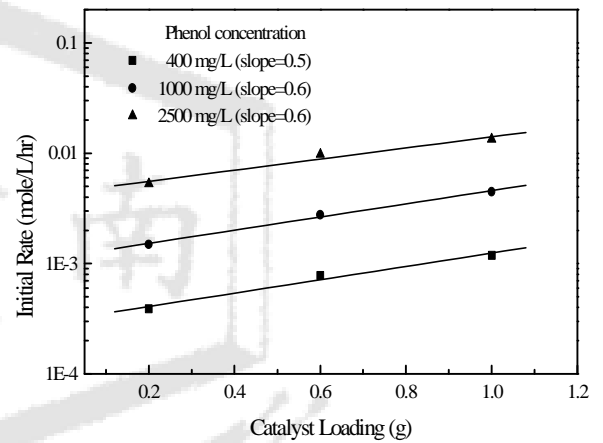
圖三：不同溫度對 50% 酚轉化時間之影響。
觸媒添加量：2.0g/L。



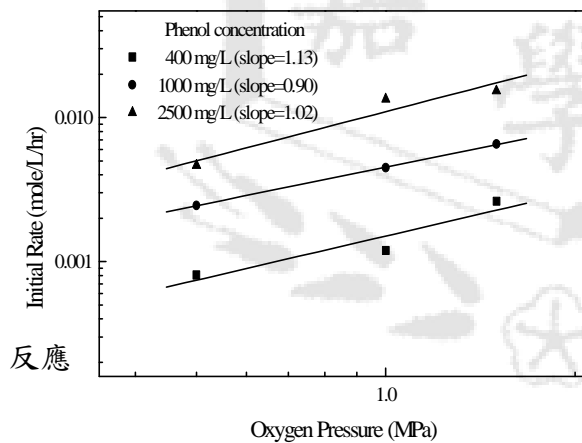
圖四：反應溫度對 TOC 去除率影響。
 (A) 400ppm；(B) 5000ppm；2.0g/L。



圖五：酚濃度對初速率影響。
 反應溫度：160°C；氧氣壓力：1.0MPa。



圖六：觸媒添加量對初速率影響。
 反應溫度：160°C；氧氣壓力：1.0MPa。



圖七：氧氣壓力對初速率影響。
 溫度：160°C。

圖八：理論與實驗初速率結果比較。

