

利用擔體鈰觸媒催化含酚廢水之濕式氧化-最適鈰含量與最適操作條件之探討

Catalytic wet air oxidation of phenol by supported ceria catalyst-Searching for the optimal cerium amount and the optimal operating conditions

計畫編號：NSC 92-2211-E-041-005

執行期限：92年8月1日至93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

共同主持人：張棟江 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

計畫參與人員：陳煜斌 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

一、中文摘要

CeO₂/γ-Al₂O₃ 觸媒已經證實，對於含酚廢水催化濕式氧化反應(CWAO)有很好成效。本計畫繼續探求最適之氧化鈰含量，發現不論觸媒添加量多寡，最適含量均為20wt.%。另外，催化效能隨氧氣分壓增加而增加，尤其在0.5~1.5MPa時較明顯。固定20wt.%鈰含量，則在1000ppm酚濃度，1.0或1.5MPa氧氣分壓時，最適之觸媒添加量為3.0g/L，180°C、2小時反應時間，可達到100%酚轉化率及近80%TOC去除率。當酚濃度提高時(2000或2500ppm)，需要較高氧氣分壓，且最適觸媒添加量亦提高為4.0g/L。以2500ppm酚濃度為例，2.0MPa氧氣分壓時，180°C、4小時反應時間，可達到100%酚轉化率及近90%TOC去除率。

關鍵詞：CeO₂/γ-Al₂O₃、催化濕式氧化反應、含酚廢水、最適條件

Abstract

It has been shown that the CeO₂/γ-Al₂O₃ catalyst is effective for the catalytic wet air oxidation (CWAO) of phenol. In this study, we found that the optimal cerium content in the CeO₂/γ-Al₂O₃ catalyst was 20 wt.%, regardless of catalyst loading. Furthermore, at 180°C, with a phenol concentration of 1000 mg L⁻¹, and an O₂ partial pressure of 1.0 MPa or 1.5 MPa, the optimal catalyst loading was 3.0 g L⁻¹. The efficacy of

CWAO of phenol improved with O₂ partial pressure, although the effects of O₂ pressure were more significant between 0.5 MPa and 1.5 MPa than between 1.5 MPa and 2.0 MPa. After 2 h of reaction, approximately 100% phenol conversion and 80% total organic carbon (TOC) removal was recorded at 180°C, 1000 mg L⁻¹ of phenol and 3.0 g L⁻¹ of catalyst. Higher phenol concentrations require both catalyst loading and O₂ partial pressure to be increased to maintain high performance. For example, for 2000 mg L⁻¹ and 2500 mg L⁻¹ phenol, nearly 100% phenol conversion and 90% TOC removal after 4 h of reaction at 180°C required 4.0 g L⁻¹ of catalyst and 2.0 MPa..

Keywords: CeO₂/γ-Al₂O₃, Catalytic wet air oxidation, Phenolic wastewater, Optimal operating conditions.

二、緣由與目的

酚有許多不同來源，包括化學、製藥及石化等工業，很多以酚作為原料，或為其產物，因此含酚廢水排放量一直在增加，所造成問題也引起廣泛注意。含酚廢水除了在甚低濃度即具有令人難以忍受味道外，對於水中生物也有相當高之毒性，甚至在濃度低至50ppm時，就具有殺菌能力。因此，並不適合以傳統的活性污泥法處理含酚廢水。在另一方面，雖然薄膜分離法亦可處理此類廢水，但是因為廢水中含酚濃度不高，所以經薄膜分離法濃縮之

廢液，並無回收再利用之價值，排放前仍需進一步處理。所以，酚類廢水一般之處理方法仍以理化處理為主，特別是高級氧化程序(Advanced Oxidation Process, AOP)。

AOP 中濕式空氣氧化法(Wet Air Oxidation, WAO)，已經證實確實可行[1-4]，尤其添加觸媒之催化濕式空氣氧化法(Catalytic Wet Air Oxidation, CWAO)，可解決濕式氧化反應中必須高溫高壓操作之問題，反應溫度可降至 200°C 以下，氧氣壓力則降至 10MPa 以下，更增加其實用性。在我們以往的研究中[5-6]已証實，若將銻鹽($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)在較高之昇溫衝擊下煅燒，則所得氧化銻觸媒對於酚類廢水有很好之去除效能。此外，為降低觸媒成本，我們進一步製備擔體銻觸媒，藉由增加氧化銻分散度，減少銻鹽用量，降低銻鹽之花費。在本計畫之第一階段研究成果中，我們從使用不同擔體，篩選出最具活性之擔體銻觸媒為 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [7]。使用銻含量 20wt.% 之 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，雖然含酚廢水 CWAO 反應之催化成效較使用純氧化銻觸媒時略差，但前者價格只需約後者之三分之一，價格上優勢使得 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之使用仍具可行性。本文中，延續前此之成果，將進一步對於含酚廢水之減廢，探討下列主題：

1. 不同觸媒添加量時 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之最適銻含量。
2. 最適銻含量時，不同觸媒添加量影響。
3. 不同氧氣分壓對催化效能影響。

三、結果與討論

圖一至圖四結果顯示，不論觸媒添加量為 1.0、2.0、3.0 或 4.0g/L，最適銻含量均出現在 20wt.% 時。因此，後續研究即以此含量合成所需之觸媒。

圖五結果則顯示，若酚濃度為 1000ppm，氧氣分壓 1.5MPa，則 180°C 時最適觸媒添加量為 3.0g/L。之所以會出現最適觸媒添加量，乃因反應為自由基鏈鎖反應，觸媒在反應中同時扮演起始與終止二種角色所致。若改變氧氣分壓，則因自由基產生速率會受到影響，所以最適添加

量可能亦會改變。圖六結果顯示，即使氧氣分壓為 1.0MPa，最適添加量仍為 3.0g/L。

氧氣分壓的影響可在圖七中更明顯看出。圖七顯示，反應效能隨氧氣分壓增加而增加，不過當氧氣壓力由 1.5MPa 增為 2.0MPa 時，成效增加較不明顯，可能是反應由質傳控制變成反應控制所致。

圖八則是含酚濃度對反應效能的影響。隨濃度增加，轉化率隨之降低，但 400ppm 時，可能是反應後段自由基鏈鎖反應無法延續，所以酚轉化率反而是最低。另外，在高含酚濃度時，氧氣分壓亦需較高。圖九顯示，若氧氣壓力 1.5MPa，則高濃度時，由於自由基產生較多，所以最適添加量提高為 4.0g/L。在 180°C、氧氣分壓 1.5MPa，4.0g/L 操作條件下，4 小時 2500ppm 酚轉化率可達 100%，礦化率亦高達九成以上。

四、成果自評

1. 本計畫完成後，計發表二篇論文在國際知名期刊，分別是 *Appl. Catal. B* 及 *Chemosphere*，殊為難得。
2. 研究生及大學部學生，從訓練中獲益匪淺。

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. Lei, L., Hu, X., Chu, H. P., Chen, G. and Yue, P. L. "Catalytic wet air oxidation of dyeing and printing wastewater.", *Water Science and Technology*, Vol. 35, No. 4, pp. 311-319 (1997).
4. Matatov-Meytal, Y. I. and Sheintuch, M., "Catalytic abatement of water pollutants.", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 37, pp. 309-326 (1998).
5. 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).

6. Lin, S. S., Chang, D. J., Wang, C. H. and Chen, C. C., "Catalytic wet air oxidation of phenol by CeO₂ catalyst – effect of reaction conditions.", *Water Research*, Vol. 37, No. 4, pp.793-800 (2003).
7. 陳煜斌, 林秀雄, 杜欣怡, 陳佳昌, 江俊彥, "以擔體氧化鈰觸媒催化含酚廢水濕式氧化反應-最佳觸媒篩選" 第二十八屆廢水研討會論文集(2003)。

六、圖表

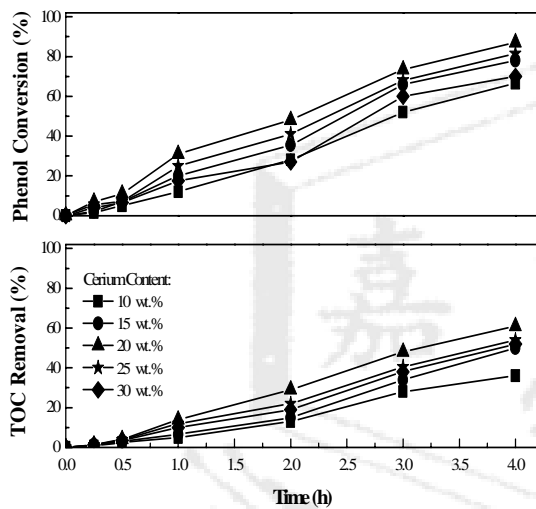


Fig. 1. Effect of cerium content on the performance of CeO₂/γ-Al₂O₃ at 1.0 g L⁻¹ catalyst loading. Phenol concentration = 1000 mg L⁻¹; O₂ partial pressure = 1.5 MPa; Reaction temperature = 180 °C.

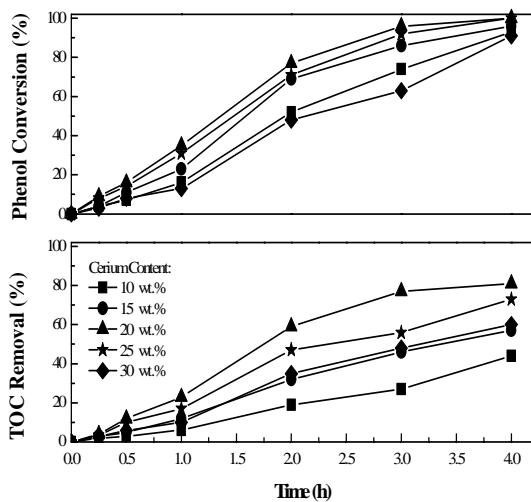


Fig. 2. Effect of cerium content on the performance of CeO₂/γ-Al₂O₃ at 2.0 g L⁻¹ catalyst loading. Phenol concentration = 1000 mg L⁻¹; O₂ partial pressure = 1.5 MPa; Reaction temperature = 180 °C.

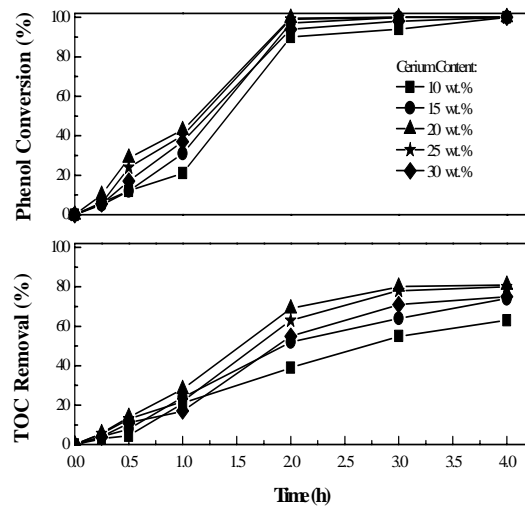


Fig. 3. Effect of cerium content on the performance of CeO₂/γ-Al₂O₃ at 3.0 g L⁻¹ catalyst loading. Phenol concentration = 1000 mg L⁻¹; O₂ partial pressure = 1.5 MPa; Reaction temperature = 180 °C.

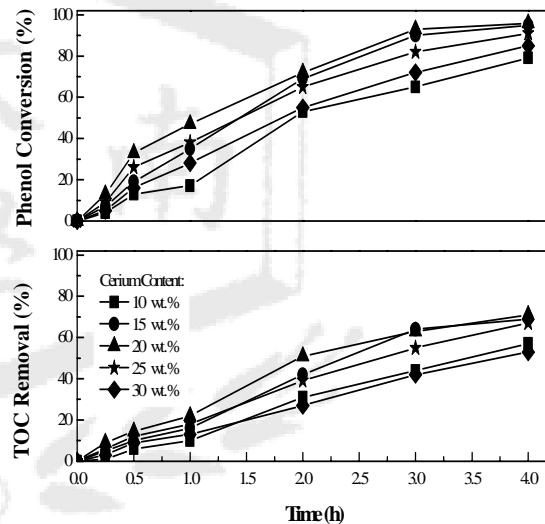


Fig. 4. Effect of cerium content on the performance of CeO₂/γ-Al₂O₃ at 4.0 g L⁻¹ catalyst loading. Phenol concentration = 1000 mg L⁻¹; O₂ partial pressure = 1.5 MPa; Reaction temperature = 180 °C.

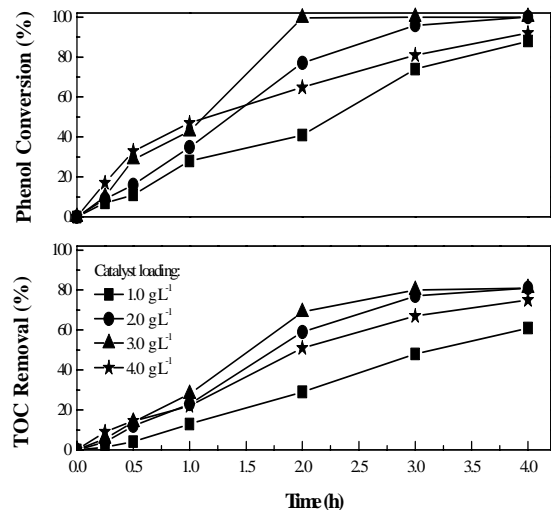


Fig. 5. Effect of catalyst loading on the performance of CWAO of phenol.

Phenol concentration = 1000 mg L⁻¹; O₂ partial pressure = 1.5 MPa;
Reaction temperature = 180 °C; cerium content = 20 wt. %.

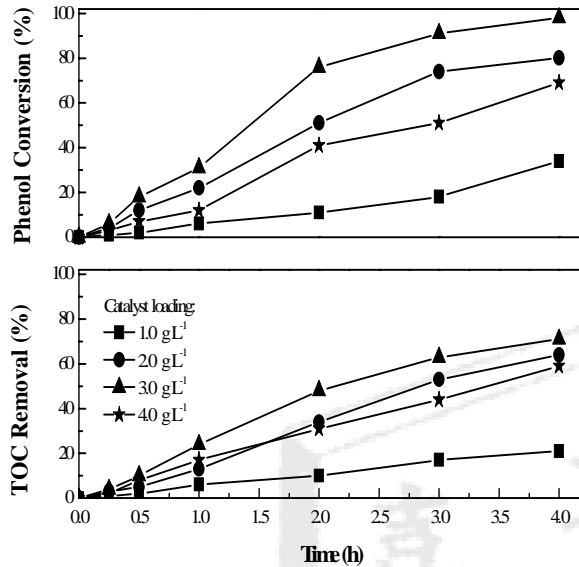


Fig. 6. Effect of catalyst loading on the performance of CWAO of phenol.

Phenol concentration = 1000 mg L⁻¹; O₂ partial pressure = 1.0 MPa;
Reaction temperature = 180 °C; cerium content = 20 wt. %.

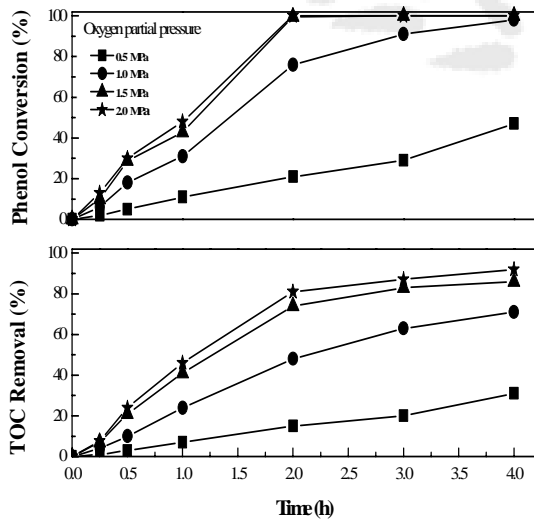


Fig. 7. Effect of O₂ partial pressure on the performance of CWAO of phenol.

Phenol concentration = 1000 mg L⁻¹; cerium content = 20 wt. %;
Reaction temperature = 180 °C; catalyst loading = 3.0 g L⁻¹.

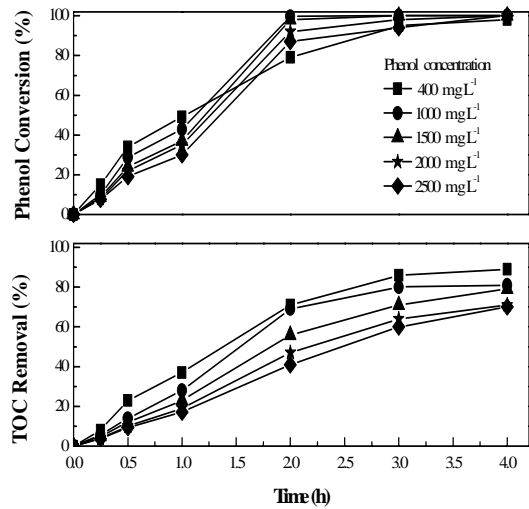


Fig. 8. Effectiveness of CWAO of phenol at various phenol concentrations.

O₂ partial pressure = 1.5 MPa; cerium content = 20 wt. %;
Reaction temperature = 180 °C; catalyst loading = 3.0 g L⁻¹.

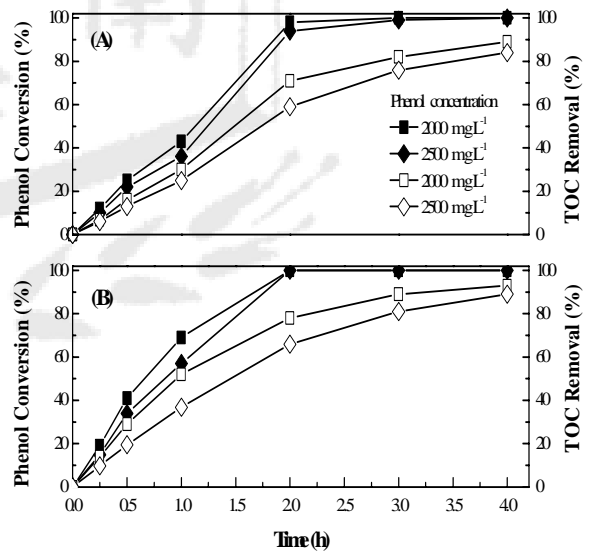


Fig. 9. Effect of increasing catalyst loading and/or O₂ partial pressure on performance of CWAO of phenol at higher phenol concentrations.

Solid symbol: phenol conversion; Open symbol: TOC removal.

(A) O₂ partial pressure = 1.5 MPa; cerium content = 20 wt. %;

Reaction temperature = 180 °C; catalyst loading = 4.0 g L⁻¹.

(B) O₂ partial pressure = 1.5 MPa; cerium content = 20 wt. %;

Reaction temperature = 180 °C; catalyst loading = 4.0 g L⁻¹.