

Fe³⁺、Co²⁺、Al³⁺強酸型樹脂觸媒對酚及 2,4-二硝基酚之氧化研究

洪睦雅 劉瑞美 許菁珊 陳世雄 李郁惠

吳文慈 吳碧蓮 蘇振毅 林建志

嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

摘 要

本研究乃是利用強酸型樹脂作為Fe³⁺、Co²⁺、Al³⁺觸媒之支持物，配合適當濃度之雙氧水進行觸媒氧化程序來處理具毒性之酚類化合物，探討不同樹脂觸媒對酚與2,4-二硝基酚之氧化效率，分析反應過程中pH值及污染物殘餘濃度之變化。經實驗結果顯示，以Fe³⁺、Co²⁺、Al³⁺樹脂觸媒與0.1 M H₂O₂在溫度80°C下，對500 mgL⁻¹的酚與2,4-二硝基酚溶液(pH=7)進行觸媒氧化反應，結果顯示強酸型鐵樹脂觸媒/雙氧水系統在反應十分鐘以內對酚及2,4-二硝基酚之氧化效率高達97%以上，且反應過程溶液之pH值有明顯之下降。而強酸型鋁樹脂觸媒對酚及2,4-二硝基酚之氧化反應中，pH值降為2~3，其氧化效率亦可高達99%，相較於強酸型鈷樹脂觸媒對酚及2,4-二硝基酚之氧化效率並不顯著，其效率僅分別為27%與42%。

關鍵詞：強酸型陽離子交換樹脂、觸媒、酚、2,4-二硝基酚、氧化作用

前 言

本研究針對在工業應用範圍甚廣且污染性極高之酚(phenol)及硝基酚(nitrophenol)類化合物進行高級氧化降解。酚及硝基酚均為芳香族化合物，具有毒性且分子量低，前者常被應用於樹脂、塑膠、纖維、皮革、橡膠與農業製造而後者則被應用於殺蟲劑、染料、顯影劑、炸藥製造等之相關工業的原料或其中間產物^(1,2,3)。這些污染物質可能因不慎流入土壤或水體而造成污染，進而亦將可能成為魚類及生物的致命毒害。

由於酚及2,4-二硝基酚分子量低且具有毒性，所以難以利用傳統式化學混凝法或生物處理法去除之，而在化學氧化法中所採用傳統且有效的Fenton法^(4,5,6,7)之處理程序中，則需配合化學混凝程序才能達到去除的效果，其沉降後的污泥仍需另外加以處理，因此增加處理上之成本，基於以上因素本研究利用強酸型樹脂支持不同金屬離子以製成Fe³⁺、Co²⁺、Al³⁺觸媒來改進Fenton法在處理程序上的

缺點，且可增加高級氧化程序的實用及經濟效率。故本研究利用強酸型樹脂固定鐵、鈷、鋁離子並利用 H_2O_2 氧化來處理酚及2,4-二硝基酚，樹脂觸媒氧化法⁽⁸⁾其操作方法及程序較簡單且能在短時間內有效的將酚及2,4-二硝基酚之污染降至最低，強酸型樹脂觸媒中其氧化原理係利用鐵離子(Fe^{3+})、鋁離子(Al^{3+})與鈷離子(Co^{2+})促進系統中之 H_2O_2 產生氫氧自由基($OH\cdot$)，由於自由基之超強氧化能力，可快速破壞酚類化合物之化學結構，並將大部分之有機污染物完全氧化而生成二氧化碳與水，在不加入混凝劑之情況下，進而快速達到酚及2,4-二硝基酚污染物去除之目的。並於實驗中針對各種強酸型觸媒來研究對酚類化合物之去除能力，並藉以了解其降解效果，有助於探討各類型樹脂觸媒處理之效率的可行性。

材料與方法

本實驗係以三種不同之金屬離子型樹脂觸媒分別對酚及2,4-二硝基酚(2,4-DNP)進行氧化反應。實驗中將二種酚化合物製備成水溶液，其中2,4-二硝基酚由於難溶於水，而易溶於苛性鹼，故需以NaOH溶解成黃色2,4-二硝基酚溶液。

一、樹脂觸媒之製備

1. 樹脂選擇：選擇以強酸型(PUROLITE C-100 E)陽離子交換樹脂(離子交換容量：4.5 meq/kg/min，顆粒直徑：16-50 mesh, United Kingdom)作為本研究之觸媒支持物。
2. 樹脂清洗：取適量體積的樹脂，以丙酮充分攪拌清洗1~2次，再以太離子水洗淨至不再有丙酮殘留為止。
3. 樹脂觸媒製作方法：分別配製0.5 M氯化鐵($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)、氯化鈷($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)及氯化鋁($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)溶液後，再與洗淨之樹脂以10:1體積比充分混合後，置入混合容器中，以旋轉器在室溫下攪拌24小時，待完全混合後將樹脂倒入篩網(120mesh)以太離子水洗淨，置入105°C烘箱烘乾，並儲存於乾燥箱中備用。

二、氧化反應設備

反應係以混凝瓶杯試驗機(Jar Tester)控制溫度在80°C，轉速為150rpm下，來進行反應。瓶口置入pH電極(SUNTEX-2200)，以利記錄反應中pH值的變化。

三、樹脂觸媒氧化程序

本研究針對不同之反應時間、溫度、pH值及三種觸媒等作為操作變數。

1. 反應時間變化：取500 mg/L之2,4-二硝基酚或酚溶液置於圓底瓶杯中，加入各類型樹脂觸媒(0.5 g/100mL)及 H_2O_2 (0.1M)，於溫度80°C下，以HCl溶液及NaOH溶液調整反應溶液之pH值為7，反應中每隔10min取樣測其pH值與污染物殘餘濃度，反應時間為2小時。
2. 樹脂觸媒變化：分別加入三種不同類型之樹脂觸媒，強酸鈷、強酸鋁、強酸鐵，同三1.之步驟，反應中每隔10min取樣測其pH值與污染物殘餘濃度，反應時間為2小時。

在以上各反應條件之氧化過程中因生成之 Fe^{2+} 及殘留之 H_2O_2 會持續反應生成 $OH\cdot$ ，為獲致反應當時之pH值與污染物殘餘濃度，各採樣液均添加二氧化錳以終止反應，再以0.45 μ m濾膜過濾後，測其污染物殘餘濃度。

四、分析方法

1. 酚及2,4-二硝基酚之濃度測定：係以高效能液相層析儀(HPLC、JASCO PU-980)配合UV偵測器(JASCO UV-975)分析之，其靜相為C18填充之分離管柱⁽⁸⁾，流動相則為甲醇與水(65:35, v/v)之混合液，流速1.0 mL/min並以254 nm(酚)及320 nm(2,4-二硝基酚)作為偵測分析之波長⁽⁴⁾。
2. pH值測定：係以pH meter(SUNTEXSP-2200)量測反應中之pH值變化。
3. 樹脂觸媒對酚與2,4-二硝基酚之氧化效率計算如下：

$$\text{Oxidation efficiency (\%)} = 100 \times \{1 - (\text{concentration of phenol/2,4-DNP in solution at reaction time of 120 minutes / initial concentration of phenol/2,4-DNP in solution before oxidation})\}$$

結果與討論

一、強酸型鐵樹脂觸媒對酚的氧化作用

先前的研究中⁽⁸⁾應用弱酸型鐵樹脂觸媒對酚進行氧化反應，以溫度80°C、0.5 g mL⁻¹觸媒、0.1M H₂O₂之反應條件下，可獲致95%以上的酚氧化效率。本研究參考先前之反應條件，應用強酸型樹脂固定不同金屬離子以比較各類型樹脂對污染物之氧化效率。圖1為強酸型鐵樹脂觸媒對酚的觸媒氧化作用與反應期間之pH值變化，以pH值為7的500 mg/L酚溶液，氧化時間2小時內，每隔10分鐘採樣分析溶液之pH值與酚殘餘濃度。結果顯示，酚溶液之pH值於反應10分鐘時即由7.26降為1.84，直至反應終了，溶液之pH值仍維持在1.8左右，根據Alvarez等人⁽⁹⁾指出酚在觸媒氧化作用中，中間產物的生成會使反應系統的pH值有明顯的下降，於反應10分鐘後，酚濃度快速降至0 mg/L，氧化效率幾乎可達99%以上。相較於先前研究⁽⁸⁾中所應用的弱酸型鐵樹脂觸媒的氧化作用，強酸型鐵樹脂觸媒可更

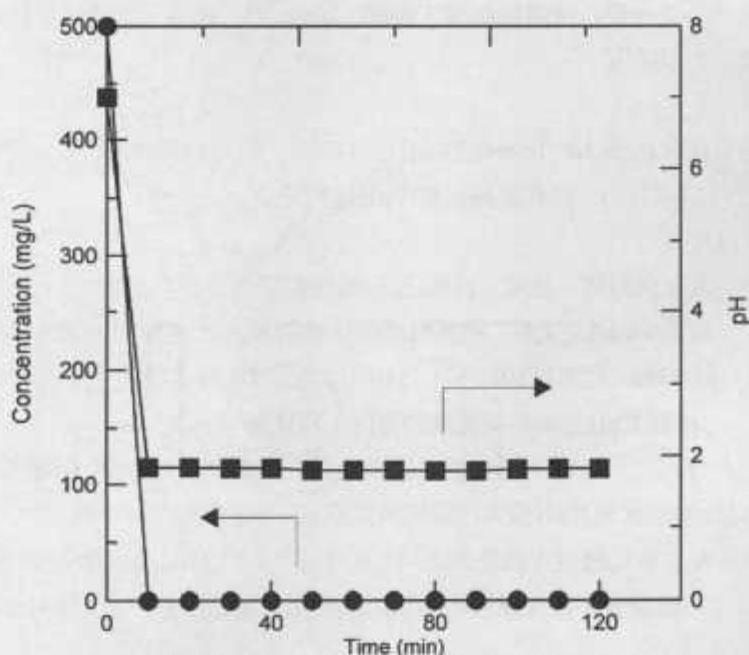


圖1 強酸型鐵樹脂觸媒對酚之氧化效率與pH值的變化

快速地將酚氧化，在反應過程中，酚溶液始終維持於極酸性的條件，對氫氧自由基(OH·)之產生有利，然而在酸性環境中是否可能造成樹脂觸媒上之金屬離子溶出，則有待進一步之探討。初步可知強酸型鐵樹脂觸媒/過氧化氫反應系統對高濃度之酚具有極為快速之氧化能力，且因將鐵離子交換固定於強酸型樹脂表面，氧化反應中並無懸浮性固體產生故不需再進行混凝處理。

二、強酸型鋁樹脂觸媒對酚的氧化作用

近十年來，非均相的觸媒處理程序(heterogeneous catalytic process)在水處理程序之應用頗受重視，其反應是利用金屬觸媒(如： TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 等)，於高溫高壓之反應器中處理有機污染物⁽¹⁰⁾，為克服觸媒系統的嚴苛反應條件，本研究選以 Al^{3+} 固定於強酸型樹脂上製成觸媒，添加適量的過氧化氫，探討其對酚的氧化作用與反應期間之pH值變化，結果示於圖2，為利於比較各觸媒之氧化效率，反應條件與前述之強酸型鐵樹脂觸媒相同。結果顯示，酚溶液之起始pH值為7，當加入強酸型鋁樹脂觸媒與過氧化氫反應10分鐘後，酚溶液之pH值降為5.18，其下降幅度較強酸型鐵樹脂觸媒的氧化反應和緩，當反應至120分鐘時，其pH值降至2.86，由圖可知，反應時間愈長，pH值越低。於反應10分鐘時，酚之氧化效率為4.8%，反應至70分鐘時，氧化效率可達87%，而反應至80分鐘即可達99%之酚氧化效率。顯示在強酸型樹脂表面固定 Al^{3+} 配合過氧化氫之添加，仍具有氧化酚的能力，唯其反應速率較為緩慢，但因反應過程中pH值變化較為和緩，故對強酸型鋁樹脂觸媒的金屬溶出影響較少，未來將進一步了解反應過程中的金屬溶出現象以評估樹脂觸媒之再利用性。

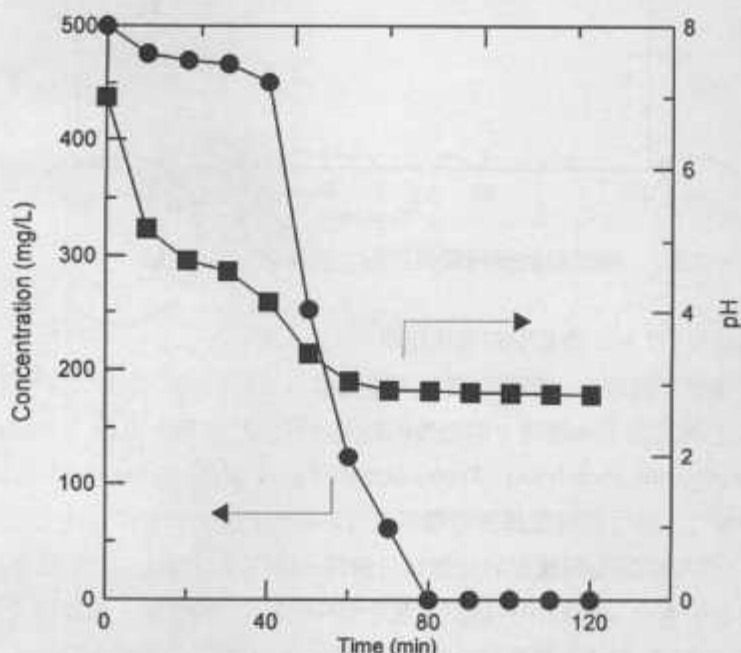


圖2 強酸型鋁樹脂觸媒對酚之去除效率與pH值的變化

三、強酸型鈷樹脂觸媒對酚的氧化作用

Matatov-Meytal與Sheintuch(1997)利用 CoO 與 NiO 等金屬氧化物作為觸媒，以空氣作為氧化劑，於 $240\text{--}300^\circ\text{C}$ 下對酚與氯酚有良好的處理效果⁽¹¹⁾。本研究亦嘗試將鈷離子交換固定於強酸型樹脂表面

·評估其對酚的氧化能力，由圖3可知，酚的起始溶液之pH值為7.27，加入強酸型鈷樹脂觸媒與過氧化氫反應10分鐘後，酚溶液之pH值降為5.97，反應至120分鐘時，pH值則降至3.36左右，由圖可知，此反應之pH值下降情形較強酸型鐵及鋁樹脂觸媒和緩。在酚殘餘濃度測定方面，於反應10分鐘後，酚之氧化效率為8.6%，然延長反應至120分鐘，酚之氧化效率僅達27%，其去除效果並不理想，顯示強酸型鈷樹脂觸媒對酚之去除效率不佳。綜合以上之結果，比較此三種觸媒對酚之氧化效率，其大小順序為：強酸型鐵樹脂觸媒 > 強酸型鋁樹脂觸媒 > 強酸型鈷樹脂觸媒。

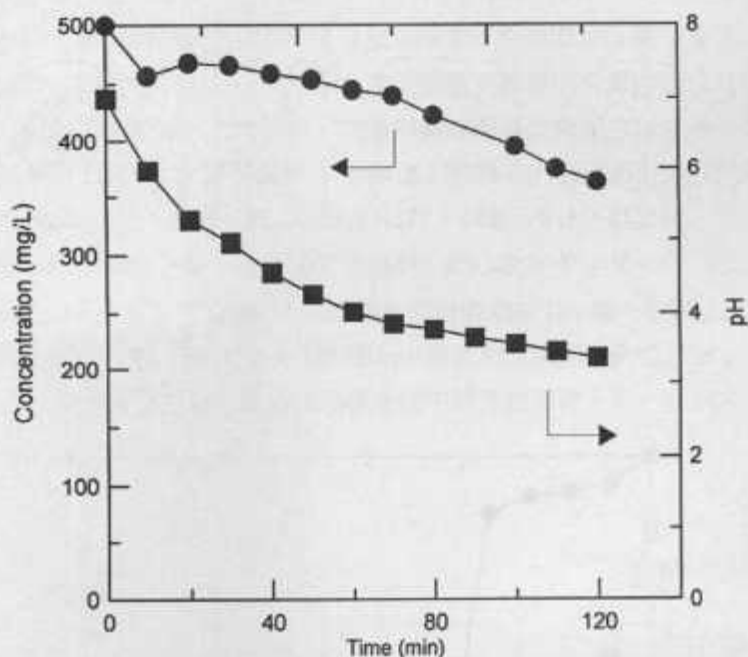


圖3 強酸型鈷樹脂觸媒對酚之去除效率與pH值的變化

四、強酸型鐵樹脂觸媒對2,4-二硝基酚的氧化作用

硝基酚經常存在於工業廢水、都市與農業廢棄物中，並可能因不慎導入而對環境產生極大之衝擊，當硝基酚進入土壤及地下水體時，需很長的時間才能自然降解，文獻⁽³⁾中指出，以過氧化氫光分解作用(hydrogen peroxide photolysis)、Fenton試劑與光Fenton(photo-Fenton)可有效去除硝基酚。參考前述之氧化反應條件，應用強酸型鐵樹脂觸媒進行2,4-DNP溶液(pH7)之氧化作用，氧化時間進行2小時。由圖4顯示，強酸型鐵樹脂觸媒於反應10分鐘時，pH值即明顯地由7下降至1.81，因酸性環境下可加速氫氧自由基的產生，故於10分鐘即已氧化93%的2,4-二硝基酚，反應20分鐘後，2,4-二硝基酚之氧化效率更可高達97%以上，延長氧化時間對於2,4-二硝基酚溶液之濃度均無大幅波動，此反應與圖1之結果相似，顯示強酸型鐵樹脂觸媒與過氧化氫對於2,4-二硝基酚亦有很高的氧化能力，於極短時間內對於2,4-二硝基酚具有極高之氧化效率，然而反應時之pH值控制對觸媒之活性與再利用性影響甚大，未來將進一步進行探討。

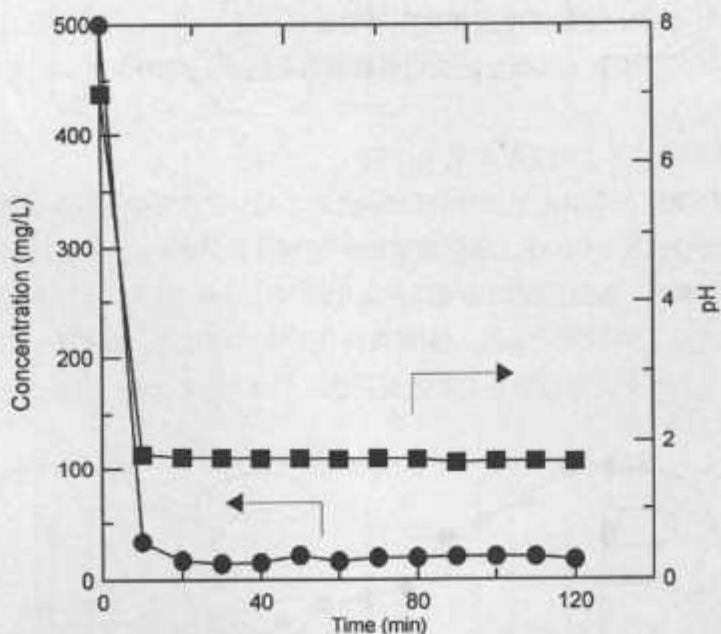


圖4 強酸性鐵樹脂觸媒對2,4-二硝基酚之去除效率與pH值的變化

五、強酸性鋁樹脂觸媒對2,4-二硝基酚的氧化作用

應用相同之反應條件，將強酸性鋁樹脂觸媒與0.1M過氧化氫添加於500 mg/L的2,4-DNP溶液中，測定反應過程中2,4-DNP的殘餘濃度與溶液之pH值變化，結果顯示於圖5，反應10分鐘時，2,4-DNP溶液的pH值快速由7下降為3.83，反應60分鐘後則降至3.0左右，然隨氧化時間增長，2,4-DNP溶液的pH值之變化不大。由2,4-DNP的殘餘濃度變化來看，強酸性鋁樹脂觸媒催化過氧化氫產生氫氧自由

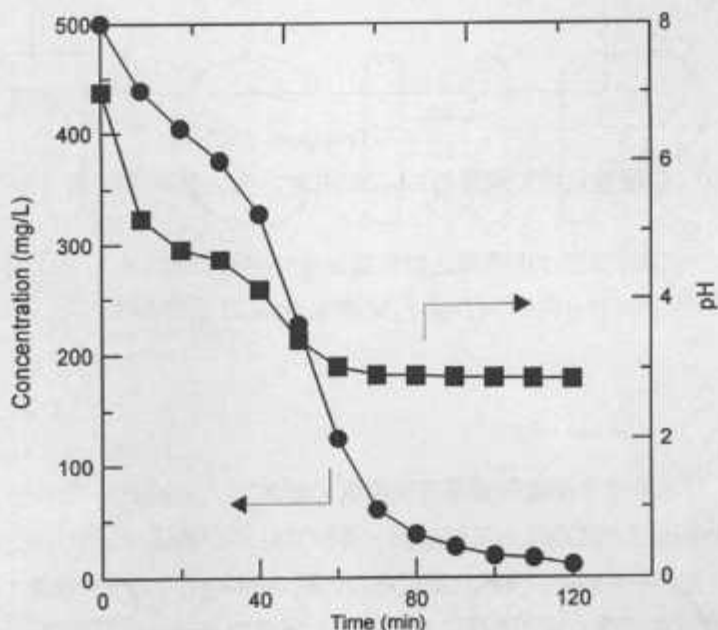


圖5 強酸性鋁樹脂觸媒對2,4-二硝基酚之去除效率與pH值的變化

基之速率較慢，故2,4-DNP的殘餘濃度自氧化作用開始即緩慢下降，至反應時間為80分鐘後，趨近於最大去除率並保持於平緩狀態，強酸型鋁樹脂觸媒雖氧化時間較強酸型鐵樹脂觸媒長，但氧化效率也可高達98%。

六、強酸型鈷樹脂觸媒對2,4-二硝基酚的氧化作用

將強酸型鈷樹脂觸媒與過氧化氫添加於500mg/L的2,4-DNP溶液中，氧化時間進行2小時。反應過程中強酸型鈷樹脂觸媒對2,4-DNP之氧化效率與pH值變化示於圖6，由實驗結果得知，相較於強酸型鐵及強酸型鋁樹脂觸媒，強酸型鈷樹脂觸媒在氧化時間10分鐘後，溶液pH值由7降為5.04，而在氧化時間40分鐘後，溶液之pH值變化甚緩，pH值維持在3.45~4.07之間，而在2,4-DNP的氧化效率方面，隨氧化時間增加，其氧化反應緩慢且去除效果甚低，於氧化時間2小時其最終氧化率只達到42%。

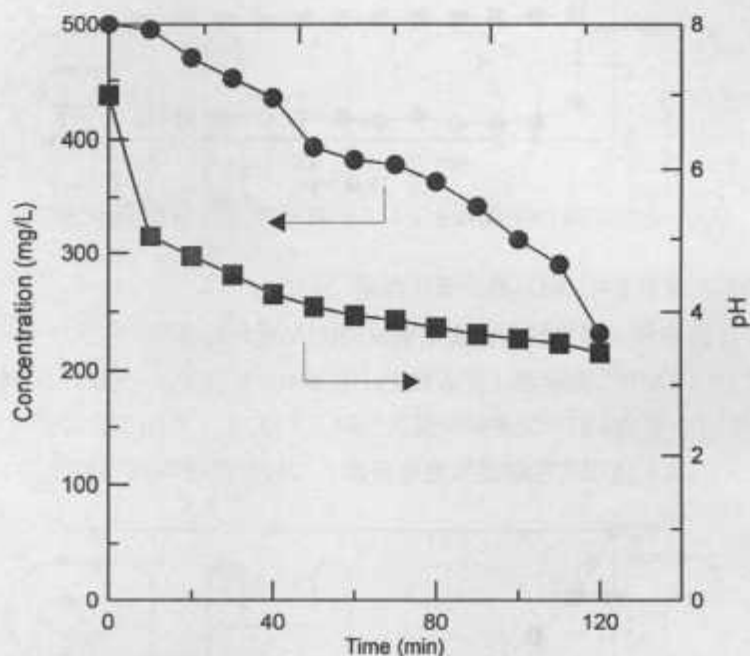


圖6 強酸型鈷樹脂觸媒對2,4-二硝基酚之去除效率與pH值的變化

將反應過程中污染物殘餘濃度與時間之變化關係進行回歸分析，利用擬一階動力式(pseudo-first order kinetic)⁽³⁾計算出50%(T_{1/2})與90%(T_{90%})污染物氧化率之反應時間、以及反應速率常數(rate constant, k₁)。

$$dC_{phenol/2,4-DNP}/dt = -k_1 C_{phenol/2,4-DNP}$$

結果示於表1，顯示強酸型鐵樹脂觸媒可快速氧化酚與2,4-二硝基酚，而強酸型鋁樹脂觸媒於反應70分鐘已可氧化90%以上的酚與2,4-二硝基酚，強酸型鈷樹脂觸媒於反應120分鐘後仍無法將50%的酚與2,4-二硝基酚氧化，由其速率常數之高低亦可判斷各類型觸媒之反應速率，以整體氧化系統而言，添加三種樹脂觸媒與過氧化氫至酚與2,4-二硝基酚溶液中進行氧化效率評估，反應中溶液之pH

值均呈現酸性狀況，有利於樹脂觸媒催化過氧化氫產生自由基，溶液pH值下降情形與污染物去除效率有一致的趨勢。綜合前述之結果，本研究中所製備之觸媒對酚及2,4-DNP之氧化效率大小順序為強酸型鐵 > 強酸型鋁 > 強酸型鈷樹脂觸媒。

表1 強酸型樹脂觸媒對酚及2,4-二硝基酚之 $T_{1/2}$ 、 $T_{90\%}$ 及反應速率常數

Compound	Catalyst	[H ₂ O ₂] (M)	T _{1/2} (min)	T _{90%} (min)	k ₁ (s ⁻¹)
Phenol	Fe	0.1	<10	<10	>50
Phenol	Co	0.1	>120	>120	1.90×10 ⁻³
Phenol	Al	0.1	50	70	2.20×10 ⁻³
2,4-DNP	Fe	0.1	<10	<10	11.4×10 ⁻²
2,4-DNP	Co	0.1	>120	>120	3.50×10 ⁻³
2,4-DNP	Al	0.1	50	70	9.50×10 ⁻³

T_{1/2}：有機污染物之氧化效率達50%所需之反應時間

T_{90%}：有機污染物之氧化效率達90%所需之反應時間

k₁：反應速率常數

結 論

1. 強酸型鐵樹脂觸媒對酚及2,4-二硝基酚之氧化效率甚高，反應10分鐘內之氧化效率為90%以上。
2. 強酸型鋁樹脂觸媒對酚及2,4-二硝基酚之氧化效果亦很明顯，然氧化反應速率較強酸型鐵樹脂觸媒小，於反應70分鐘內仍可氧化90%的污染物。
3. 強酸型鈷樹脂觸媒於反應120分鐘後對酚及2,4-二硝基酚之氧化效率只達到27%及42%，其氧化效果並不理想。
4. 不同類型之強酸型樹脂觸媒對酚類及2,4-二硝基酚之氧化效率，依序為強酸型鐵樹脂觸媒 > 強酸型鋁樹脂觸媒 > 強酸型鈷樹脂觸媒。
5. 本研究亦對其他參數，例如Fe³⁺、NO₃⁻、H₂O₂、COD等進行實驗，以利日後更進一步探討反應中之操作因子對污染物降解作用之影響以了解該反應系統之反應機制。

參考文獻

1. N. C., Saha, Bhunia and A. Kaviraj., "Toxicity of phenol to fish and aquatic ecosystems", Bull. Environ. Contam. Toxicol. 63: 195-202, 1999.
2. G. G. Hawley., "The Condensed Chemical Dictionary, 8th Ed". Nostrand Reinhold Company, New York, 318, 1971.
3. A. Goi., M. Trapido., "Hydrogen Peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study", Chemosphere 46: 913-922, 2002.
4. R. O. Jr., Dunn and J. F., Scamehorn, "Use of Micelle-enhanced ultrafiltration on remove dissolved organic from Aqueous Stream", Sep. Sci. Tech., 20: 257-284, 1985.

5. A. Pintar and J. Levec, "Catalytic liquid-phase oxidation of phenol over a Pt/TiO₂", *Wat. Res.* 31: 3116-3124, 1997.
6. 康世芳、林春雲、廖志祥, "Fenton法氧化2,4-二硝基酚動力學之研究"。第二十二屆廢水處理技術研討會論文集, pp. 282-289, 1997。
7. 董正鈺、陳秋玫、王玫驊, "利用亞鐵離子催化過氧化氫處理硝基酚水溶液反應行為之研究"。第十九屆廢水處理技術研討會論文集, pp. 185-189, 1994。
8. 陳世雄、劉瑞美、許菁珊、洪睦雅, "高分子樹脂-鐵觸媒應用於酚溶液之特性"。嘉南學報, 27, pp. 57-67, 2001。
9. P. M., Alvarez, D., McLurgh and P., Plucinski, "Copper oxide mounted on activated carbon as catalyst for wet air oxidation of aqueous phenol.2. catalyst stability", *Ind. Eng. Chem. Res.* 41: 2153-2158, 2002.
10. K., Pirjanniemi and M., Sillanpaa, "Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review" *Chemosphere* 48: 1047-1060, 2002.
11. Y. I., Matatov-Meytal and M., Sheintuch, "Abatement of pollutants by adsorption and oxidat catalytic regeneration" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36: 4374-4380, 1997.

ABSTRACT

Oxidation of Phenol and 2,4-Dinitrophenol by Fe^{3+} , Co^{2+} , Al^{3+} -Resin Catalysts

M. Y. Hung, R. M. Liou, C. S. Hsu, S. H. Chen, U. H. Lee,
W. T. Wu, B. L. Wu, J. E. Su and J. J. Lin

*Department of Environmental Engineering and Health,
Chia-Nan University of Pharmacy and Science,
Tainan, Taiwan 71710, R.O.C.*

ABSTRACT

Three types of resin catalysts using strong-acidic cation exchange resin as support were prepared to perform the catalytic oxidation. Their oxidation efficiencies of phenol and 2,4-dinitrophenol by Fe^{3+} , Co^{2+} , and Al^{3+} resin-catalysts/ H_2O_2 were observed. The batch experiments were carried out with the different types of catalyst (0.5 g/100mL phenol or 2,4-dinitrophenol solution) in 500 mg L^{-1} phenol or 2,4-dinitrophenol aqueous solution (pH7) at 80°C in a bath reactor (100 rpm). The result was found that the Fe^{3+} -resin catalyst/ H_2O_2 oxidation process could be obtained more than 97% of phenol and 2,4-dinitrophenol conversion within 10 minutes, the pH value significantly decreased during the oxidation. The pH values of phenol or 2,4-dinitrophenol aqueous solution decreased to range 2-3 in the period of Al^{3+} -resin catalyst/ H_2O_2 reaction, over 99% conversion could be obtained. The conversion ratio of phenol and 2,4-dinitrophenol by Co^{2+} -resin catalyst/ H_2O_2 reaction were 27 and 42%, respectively.

Key words: strong acidic cation exchange resin, catalyst, phenol, 2,4-dinitrophenol, oxidation.