

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

## 不同製備方法與添加促進劑對奈米級氧化鈾或擔體氧化鈾 觸媒催化含酚廢水濕式氧化反應效能之影響(1/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2211-E-041-005-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系(所)

計畫主持人：林秀雄

共同主持人：陳煜斌，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 94 年 5 月 24 日



# 不同製備方法與添加促進劑對奈米級氧化鈾或擔體氧化鈾觸媒催化含酚廢水濕式氧化反應效能之影響(1/2)

## Effect of varying preparation method and/or adding promoter on the effectiveness of nano-CeO<sub>2</sub> or nano-supported CeO<sub>2</sub> catalyst for catalyzing WAO of phenol

計畫編號：NSC 93-2211-E-041-005

執行期限：93 年 8 月 1 日至 94 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、陳煜斌嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

### 一、中文摘要

前此研究中已證實，高熱衝擊之 CeO<sub>2</sub> 對含酚廢水濕式氧化反應 (Wet Air Oxidation, WAO) 具有很好的催化效能，且氧化鈾觸媒之催化活性與 CeO<sub>2</sub> 晶體顆粒結構及大小有很大關聯。因此，我們將以不同製備方法(過氧化氫還原法、沉澱法、草酸溶膠法、聚丙稀酸溶膠法等)來製備奈米級的 CeO<sub>2</sub> 觸媒進行含酚廢水的催化反應。由研究結果可以看出，在不同製備方法中，以 A 製備方法(過氧化氫還原法)所合成出來的氧化鈾觸媒活性為最好，在 180 °C、1.5MPa 氧氣分壓下，反應 2 小時酚(濃度 1000 mg L<sup>-1</sup>)的轉化率和 COD 去除率都將近 100%，活性其次的是 C 方法製備出的氧化鈾觸媒。我們在進一步探討最佳活性觸媒(A 觸媒)在最適觸媒添加量的研究中，當酚濃度為 1000ppm，反應溫度在 180 °C，氧氣壓力為 1.5MPa 下，最適值為 1.0g/L，不同濃度及壓力下的最適值有待進一步探討。在後續的研究中，我們將提高濃度來測試 A 觸媒之最高涵容濃度及測試最佳操作溫度等，並將探討添加促進劑之影響。此外，觸媒再生後的效能以及耐用性亦將利用一些常見的觸媒鑑定方法來加以探討。

**關鍵詞：**製備方法、奈米級 CeO<sub>2</sub>、濕式氧化反應、含酚廢水。

### Abstract

It has been shown that the high thermal impact CeO<sub>2</sub> catalyst is effective for catalyzing wet air oxidation (WAO) of phenol. Moreover, activity of catalyst is significantly affected by the size and structure of CeO<sub>2</sub> crystal. Therefore, in this study, various preparing method, including redox reaction in hydrogen peroxide, precipitation method, sol-gel method with citric acid and sol-gel method with poly acrylic acid (designated as method A, B, C and D, respectively) are going to be tested to synthesize the nano scale CeO<sub>2</sub> catalyst. Afterwards, CWAO of phenol and characterization of catalyst will be implemented to screen for the optimal preparation method. Results of phenol oxidation show that the catalyst prepared by method A is the most active. At 180°C, with a phenol concentration of 1000 mg L<sup>-1</sup>, and an O<sub>2</sub> partial pressure of 1.5 MPa, the phenol conversion and COD removal are both nearly 100%. Furthermore, at the same reaction conditions, the optimal catalyst loading is 1.0 g L<sup>-1</sup>. In the following studies, other reaction conditions and effectiveness of catalyst regeneration will be further investigated via CWAO of phenol and characterization of catalyst.

**Keywords:** Preparation method, nano-CeO<sub>2</sub>, Catalytic wet air oxidation, Phenolic wastewater.

### 二、緣由與目的

酚在化學、製藥及石化等工業，廣泛被用來做為原料，因此其產量一直在增加。含酚廢水具有令人難以忍受的味道，而且對於水中生物具相當高之毒性，在濃度低至 50ppm 時，就具有殺菌能力，所以傳統的活性污泥法並不適合用來處理含酚類廢水。在另一方面，對於含不易分解之污染物之廢水，雖然也可以利用薄膜分離法加以處理，然而對於酚類廢水，由於含酚濃度不夠，所以經薄膜分離法濃縮之廢液，並無法回收再利用，仍然需進一步處理。因此，酚類廢水一般之處理方法仍然以理化處理為主，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]。特別是添加觸媒之催化濕式空氣氧化法 (Catalytic Wet Air Oxidation, CWAO)，可使反應溫度降至 200°C 以下，氧氣壓力降至 10MPa 以下，更增加其可行性。

在我們之前的研究成果中 [5-8]，氧化鈰或擔體氧化鈰觸媒之催化活性與煅燒時熱衝擊大小、 $\text{CeO}_2$  晶體顆粒大小及  $\text{CeO}_2$  在擔體表面分散度有很大關聯。

因此，我們將嘗試不同製備方法來製備  $\text{CeO}_2$  觸媒，包括過氧化氫還原法(方法 A) [9]、沉澱法(方法 B) [9]、草酸溶膠法(方法 C) [10] 及聚丙烯酸溶膠法(方法 D) [11] 等，用這些方法製備奈米級  $\text{CeO}_2$  觸媒，對於含酚廢水之減廢，進一步探討下列主題：

1. 不同製備方法鈰觸媒對含酚廢水 CWAO 反應之影響。
2. 篩選出最佳觸媒添加量及操作溫度。
3. 利用觸媒鑑定 (BET、XRD、 $\text{O}_2$ -TPD、 $\text{H}_2$ -TPR)，了解  $\text{CeO}_2$  觸媒活性差異之原因。

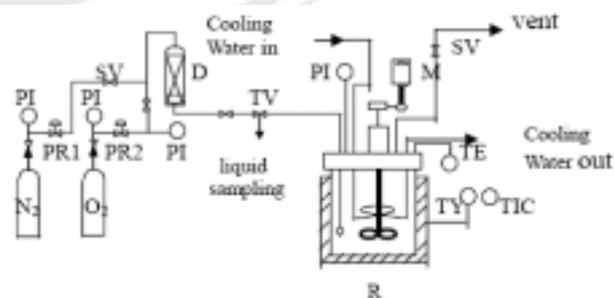
### 三、實驗材料與方法

#### 3-1、實驗材料

合成觸媒所需鈰鹽 ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、過氧化氫 (35%  $\text{H}_2\text{O}_2$ )、氨水 ( $\text{NH}_3$ )、草酸、聚丙烯酸 (poly acrylic acid; PAA) 等合成原料及反應所需酚與其他分析所需試劑，均購自默克公司，且均為試藥級，不需再進一步純化。

#### 3-2、主要分析項目及儀器設備

- (1) pH 值：以 pH 計 (Suntex SC-170) 量測
- (2) 酚濃度：以環保署公告之比色法 (NIEAW520.50A)，配合分光光度計 (Shimadzu UV-1210) 分析酚殘留量。
- (3) 化學需氧量 (COD)：以環保署公告之密閉迴流滴定法 (NIEAW517.50B)，分析溶液之 COD 值。
- (4) 可通空氣，用以再生使用含酚廢水之 CWAO 反應裝置，詳見圖.1 所列之實驗設備。
- (5) 高溫鍛燒爐過觸媒。



(PI) 壓力計; (PR) 壓力閥; (D) 乾燥器; (R) 反應器; (M) 變速馬達; (TV) 三向閥; (SV) 止流閥; (S) 攪拌器; (TIC) 溫控器; (TE) 熱電偶; (TY) 加熱器。

圖 1 CWAO 反應裝置圖。

#### 3-3、實驗方法

##### (1)、觸媒的製備

$\text{CeO}_2$  觸媒分別依下列 A、B、C、D 四種方法製備：

方法 A：將  $0.5\text{M CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  與 35%  $\text{H}_2\text{O}_2$  依 3:1 體積比充分混合，混合物加熱至 110°C，定溫維持 4 小時，再將此溶液升溫

至 500°C 煅燒 4 小時。

方法 B：0.5M $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶液中逐滴加入 1.0M  $\text{NH}_3$  水溶液，充分攪拌並量 pH 值，直至 pH=9.0。此時溶液中形成凝膠狀黃白色沉降物，將其與溶液分離，每次以約二倍體積 R.O.水洗滌，共洗滌二次，然後於 110°C 將沉降物烘乾 4 小時，再於 500°C 煅燒 4 小時。

方法 C：0.5M $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  與 0.5M 草酸(螯合劑)混合以形成溶膠(sol-gel)；混合時金屬離子與草酸之莫耳數比 1：1。前述溶膠先於 80°C 蒸發 4 小時，再於 110°C 烘乾 4 小時，所得觸媒前驅物仍以 500°C 煅燒 4 小時。

方法 D：形成溶膠的方法與方法 C 相似，但螯合劑改為聚丙稀酸(poly acrylic acid；PAA)。在所形成溶膠中緩慢加入適量之 1.0M 硝煙，直至 pH=3.0。後續蒸發與乾燥步驟同方法 C，所得觸媒前驅物仍以 500°C 煅燒 4 小時。

## (2)、CWAO 反應之操作

反應進行時，依所設定之條件加入固定濃度的酚溶液及不同方法製備的鈾觸媒，然後再將混合物加熱。當溫度升至 60°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，以分析樣品之含酚濃度及 COD 值。

## (3)、觸媒鑑定

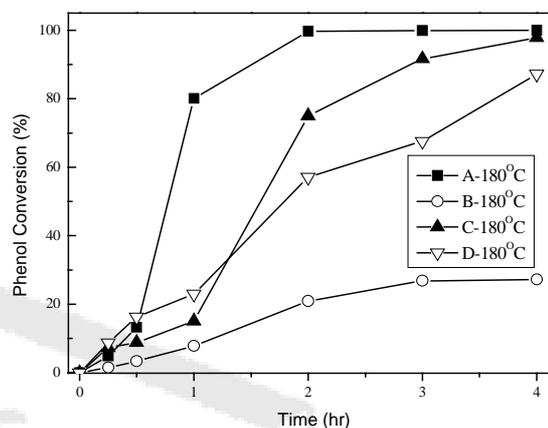
$\text{O}_2$ -TPD 與  $\text{H}_2$ -TPR 乃利用 Micromeritics ASAP 2010 儀器分析，分析方法詳見參考論文 [5]。

## 四、結果和討論

### 4-1、最佳活性觸媒之篩選

使用不同製備方法製備之氧化鈾觸

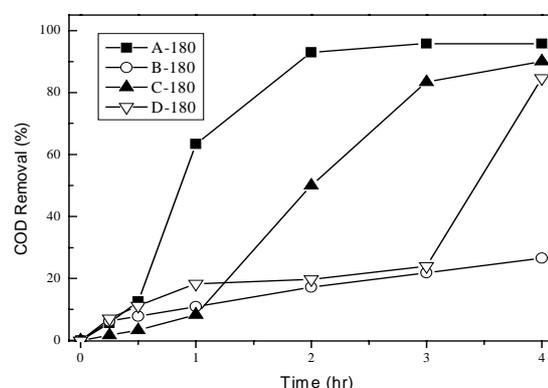
媒，對於含酚廢水 CWAO 反應，處理效能有很大差異。由圖二顯示，以 A 方法製備出的觸媒活性最好，在 180°C 反應 2 小時之酚轉化率將近 100%。活性其次的是以 C 方法製備的氧化鈾觸媒，反應 3 小時約可達 90% 以上的酚轉化率。



圖二 不同製備方法之氧化鈾觸媒之酚轉化率；反應溫度：180 度 C；酚濃度：1000ppm；觸媒添加克數：1.0g/L

另外在含酚廢水之礦化，由圖三之結果顯示，以 A 方法製備出的觸媒之 COD 值去除率最高，在 2 小時反應可去除約 100% 的 COD 值。

同樣地，以 C 方法製備的氧化鈾觸媒其 COD 去除率為次佳。至於其他方法製備的氧化鈾觸媒，則對含酚廢水 CWAO 反應之催化成效不佳。

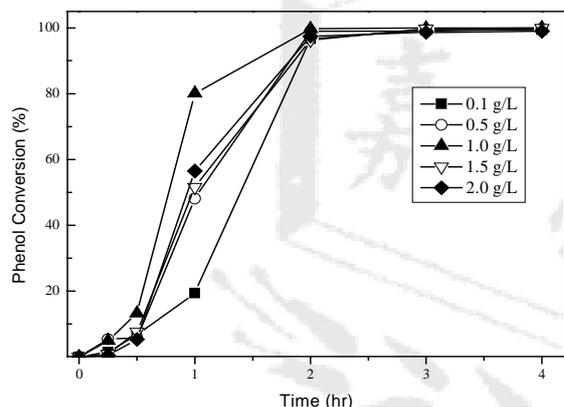


圖三 不同製備方法之氧化鈾觸媒之 COD 去除率；反應溫度：180 度 C；酚濃度：1000ppm；觸媒添加克數：1.0g/L

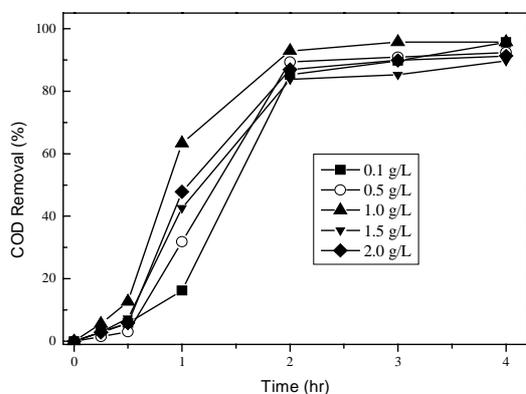
#### 4-2、觸媒添加量對催化效能之影響

由上述結果顯示 A 製備方法的氧化鈣觸媒其活性最佳，我們進一步以 A 觸媒來繼續探討不同觸媒添加量之效能比較，由圖四顯示，在觸媒添加量 1.0g/L 反應 1 小時之酚轉化率約可達 80%，其於觸媒添加克數均沒有很高之酚轉化率，但在反應 2 小時後，所有觸媒添加克數皆能達到約 100% 的轉化率。

在圖五之 COD 去除率也有相似的結果，在反應 1 小時，觸媒添加量 1.0g/L 的 COD 去除率約有 60%，其於的 COD 去除率皆不是很高，在反應 3 小時後，觸媒添加量 1.0g/L 之 COD 去除率已可達到約 100% 的 COD 去除率。



圖四 A 製備方法觸媒不同克數酚之轉化率；反應溫度：180 度 C；酚濃度：1000ppm；添加觸媒克數：0.1~2.0g/L



圖五 A 製備方法觸媒不同克數之 COD 去除率；反應溫度：180 度 C；酚濃度：1000ppm；添加觸媒克數：0.1~2.0g/L

在先前的研究中有提及，有機物質之濕式氧化反應一般均認為是自由基鏈鎖反應 [12-13]，觸媒在反應中，扮演著起始步驟產生自由基的角色。但若是固體觸媒，則觸媒本身亦同時扮演自由基終結之角色。

當觸媒添加量低時，自由基終結速率低於產生速率，所以反應速率隨觸媒添加量增加而增加。但當觸媒添加量繼續增加時，自由基終結速率高於產生速率，此時增加觸媒量，反而會使反應速率下降，因此觸媒添加量有一最適值。

圖四與圖五顯示，不論是在酚轉化率及 COD 去除率，此一最適值均是出現在 1.0g/L 觸媒添加量時。不過，當反應物濃度改變或是氧氣壓力不同時，由於自由基產生速率與終結速率之消長，最適觸媒添加量可能會隨之改變，此有待後續進一步探討。

#### 五、結論

由研究結果可以看出，不同製備方法中，以 A 製備方法(過氧化氫還原法)所合成出來的氧化鈣觸媒活性為最好，在 180°C 反應 2 小時下酚的轉化率和 COD 去除率都將近 100%，活性其次的是 C 方法製備出的氧化鈣觸媒。

在進一步探討(A 觸媒)最適觸媒添加量的研究中，我們發現在酚濃度為 1000ppm，反應溫度在 180°C，氧氣壓力為 1.5MPa 下，最適值為 1.0g/L，此有待探討不同濃度及壓力下的最適值。

在後續的研究中，我們將提高濃度來測試 A 觸媒之最高涵容濃度及測試最佳操作溫度等，並將探討添加促進劑之影響。此外，觸媒再生後的效能以及耐用性亦將利用一些常見的觸媒鑑定方法來加以

探討。

## 六、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-CeO<sub>2</sub> 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 CeO<sub>2</sub> 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 CeO<sub>2</sub> catalysts 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，"以擔體氧化鈾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)。
8. 陳煜斌，林秀雄，杜欣怡，史宗傑，林彥伸，張博超，"以 CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒催化含酚廢水濕式氧化法反應-鈾含量與觸沒添加量影響"
9. Djuricic B. and Pickering S. (1999) *J. Eur. Ceram. Soc.*,19,1925
10. Kuang W., Fan Y. and Chen Y. (1999) *J. Colloidal Interface sci.*,215,364.
11. Chen D. H. and He X. R. (2001) *Mater. Res. Bull.*,36,1369.
12. Lin, S. S. and Weng, H. S., "Liquid-phase oxidation of cyclohexane over CoAlPO<sub>4-5</sub>: Synergism effect of

coreactant and solvent effect." *Appl. Catal. A*, Vol. 118, pp. 21-31(1994)

13. 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)