

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

利用含助催化劑擔體鈰觸媒催化含酚廢水濕式氧化反應—最適助
催化劑與最適再生方法之探討

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEE9503

執行期間：95 年 1 月 1 日至 95 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：賴重儒、李易聲、江政峰、王馨敏、王柔婷

執行單位：環境工程與科學系

中華民國 96 年 2 月 27 日

嘉南藥理科技大學教師專題研究計畫成果報告

利用含助催化劑擔體鈰觸媒催化含酚廢水濕式氧化反應—最適助催化劑與最適再生方法之探討

Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol by Adding Metal Promoter on Supported Ceria Catalyst—A Study on Optimal Promoter and Regenerated Method

計畫編號：CNEE9503

執行期限：95年1月1日至95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

本研究中使用初濕含浸法(incipient impregnation)，合成添加不同助催化劑之 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒，並藉由分析酚轉化率與TOC去除率，評估不同觸媒對於含酚廢水WAO反應之催化效能，以篩選出最適合添加之助催化劑，同時對於使用過之觸媒做再生方法評估，以製備活性及耐用性更好之觸媒。本研究所添加之助催化劑包括Mn、Mo、Cr、Fe(II)，添加量固定為5wt%，Ce含量則為15wt%。研究結果顯示，添加Mn時，對於1000ppm含酚廢水，在220°C、1.5MPa氧氣分壓及3g/l觸媒添加量下，4hr酚轉化率及COD去除率，分別約在95%及80%左右，催化效果已接近未添加助催化劑之 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (15wt%或20wt%鈰)觸媒。在180°C，其他反應條件相同之下，對於觸媒再生之測試，吾人發現添加之觸媒中，再生效率以添加Mn者較為理想，再生方法則以鹽酸再生之處理效能較佳，再生後幾乎完全可以達到原來之活性，顯示添加Mn之擔體鈰觸媒耐用性甚佳。

關鍵字：含酚廢水、濕式氧化反應、 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒、助催化劑、觸媒再生

Abstract

In this study, we prepared promoter-adding supported ceria catalysts to identify a cost-effective alternative to the pure CeO_2 catalyst. By using the incipient impregnation method, the $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst with addition of various promoters (Mn, Mo, Cr, and Fe(II)) was tested for CWAO of phenol. Via rate of phenol conversion and COD removal, performance of the catalysts was evaluated to screen for the optimal one. Moreover, various regeneration methods were also tested to identify the most efficient one to prepare an active and durable catalyst. With fixed amount of promoter (5wt%) and Ce species (15wt%), the results showed that $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was the most active one. At the condition of 1000 ppm phenol concentration, 220 °C, 1.5 MPa of O_2 pressure and 3.0 g/l the catalyst loading, the phenol conversion and COD removal after 4 hrs reaction were 95% and 80%, respectively. As for efficiency of regeneration, it was found that regenerated $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ had higher

performance than the other regenerated catalysts tested. Also note that treating the used catalyst with HCl solution could almost completely recover the $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ activity, the best one among the other regeneration methods.

Keywords : Phenolic wastewater, Catalytic wet air oxidation, $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Promoter, Regenerated catalyst.

一、前言

酚在化學、製藥及石化等工業，廣泛被用來作為原料，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。因此，文獻上雖然有不少關於生物處理含酚廢水的報導，但其處理濃度與處理速率卻不高，對於土地資源昂貴的台灣，並不十分適合。在另一方面，對於含酚或含其他不易分解污染物之廢水，雖然也可以利用薄膜分離方法加以處理，然而經過薄膜分離法濃縮之廢液，由於純度過低，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以理化處理為主，特別是高級氧化程序(Advanced Oxidation Process, AOP)。

在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。在我們以往的研究中已証實⁽⁵⁻⁹⁾，使用 CeO_2 或 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒，對於含酚廢水有很好的處理效能。前此研究中，以 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 取代 CeO_2 觸媒，乃因銻鹽(指 $\text{CeCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)價格並不便宜，平均每合成1克 CeO_2 ，約需美金0.679元，但是合成銻含量20wt%之

$\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒，每公克僅需約美金0.164元，製備成本可以大幅降低。不過，即使是 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒，製備成本仍屬偏高，尤其是觸媒的耐用性與再生效率不甚理想，更增加利用此類觸媒處理含難分解有機物廢水之限制。

綜上所述，缺乏具活性與耐用性之觸媒，乃成為CWAO發展之主要障礙。近年來，利用擔體氧化銅作為觸媒，對於酚類之氧化，有不錯之催化成效⁽¹⁰⁻¹¹⁾。同時，其他過渡金屬，如鋅、鈷及錳等，亦被嘗試添加在擔體氧化銅中作為促進劑，在酚的濕式氧化反應中，也呈現良好之觸媒活性⁽¹²⁻¹⁴⁾。上述這些擔體觸媒，雖然催化效能不錯，卻仍然有金屬溶出之問題，因此還是需要再發展更穩定之觸媒。本研究中，吾人藉由在 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中添加不同金屬(Mn、Cr、Fe(II)及Mo)作為助催化劑，嘗試篩選出最能提高觸媒活性以及耐用性或再生效能者，期能進一步提高此類觸媒應用於處理含難分解有機物廢水之可行性。

二、實驗材料與方法

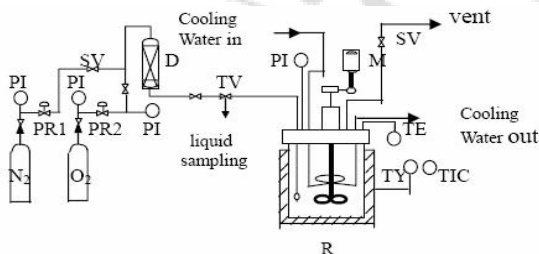
一、實驗方法

合成擔體銻觸媒所需銻鹽($\text{CeCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、擔體($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)，以及助催化劑所需金屬鹽類、反應所需酚、觸媒再生用之溶劑與酸液與其他分析所需試劑，均購自Merck公司，且均為試藥級，均不再進一步純化。首先，反應進行時，依所設定之條件加入酚溶液及添加不同助金屬之擔體氧化銻觸媒，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。

二、實驗設備及藥品

1. 實驗設備

- (1). 磁石攪拌機 (CORNING Stirrer/Hot Plate)
- (2). pH分析儀 (SUNTEX pH/mV/TEMP. METER SP-701)
- (3). 分光光度計 (SHIMADZU UV-1201 UV/VIS spectrophotometer)
- (4). COD小管加熱爐 (HACH COMPANY COD Reactor)
- (5). 全光譜分析儀 (HITACHI U-1500 UV/VIS spectrophotometer)
- (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CWAO反應裝置，詳見圖.1，其流程如下：實驗依控制條件加入固定濃度之酚溶液，添加適量觸媒後，將反應器鎖緊避免外洩，再由鋼瓶引出氣體經過壓力閥(PR)調整後，流經乾燥器(D)，進入反應槽(R)中。反應槽內裝一變速馬達(M)所傳送之四葉攪拌器；兩支J-Type的熱電偶(TE)，一支供外面加熱爐(TY)控溫用，另一支與溫度指示器(TIC)相接，指示內部反應溫度。



(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. 實驗設備圖

2. 實驗藥品

- (1). 氯化銻試劑 ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
- (2). 硝酸亞錳試劑 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- (3). 硫酸亞鐵試劑 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
- (4). 硝酸鉻試劑 ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
- (5). 三氧化鉬 (MoO_3)
- (6). 丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)
- (7). 鹽酸 (HCl)

(8). 硝酸 (HNO_3)

(9). 酚試劑 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$)

(10). γ -型三氧化二鋁 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

三、觸媒製備及再生方法

1. 觸媒製備方法：

固定擔體($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)的克數為10克，再分別取金屬鹽類及銻鹽的克數，使其為5wt%及15wt%的比例，再將金屬鹽類及銻鹽添加少許的水溶解，將溶解後的鹽類溶液倒至擔體上，予以充份的混合約15~20分鐘，最後把混拌完成的觸媒前驅物移至煅燒爐內煅燒，煅燒方式如下：

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，烘乾後的固體以溶劑(丙酮)或酸液(e.g. HCl與 HNO_3 pH調至2)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，以煅燒新觸媒的方式煅燒，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、最佳助催化劑篩選

添加不同助催化劑之擔體銻觸媒，對於含酚廢水CWAO反應，處理效能如圖2所示。圖2a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Mn作為助

催化劑之觸媒(Ce-Mn-15-5)活性最佳，180°C，觸媒添加量3.0g/l時，反應4hr之酚轉化率即將近55%，催化效能較未添加觸媒時高(4hr始達7%酚轉化率)。活性次佳的則是添加Mo之觸媒(Ce-Mo-15-5)，反應4小時可達約40%酚轉化率。至於添加其他金屬之觸媒，催化效能較不理想，4hr之酚轉化率僅約20~30%左右。另外，對於含酚廢水之礦化，圖2b亦顯示Ce-Mn-15-5之COD去除率最高，4小時反應即可去除約50%之COD，而添加其他助催化劑之觸媒去除COD值之效能依次為Cr、Mo、Fe(II)。從圖中也發現，使用Ce-Mn-15-5做為觸媒，其COD去除率隨時間增加仍持續增加，並未有如使用Ce-Cu觸媒⁽¹⁵⁾時，會趨於定值之現象。此一差異，可能是使用Ce-Mn-15-5時，因為酚轉化率不是很高，所以產生聚合的可能亦較小；另外，也可能是反應路徑比較不利生成簡單酸，所以Ce-Cu觸媒之礦化率較高，吾人認為前一因素比較可能，後續研究中將使用以溶劑或酸液清洗觸媒做觸媒再生效能之評估，並使用EDS證明觸媒表面積碳與觸媒活性的相關性。

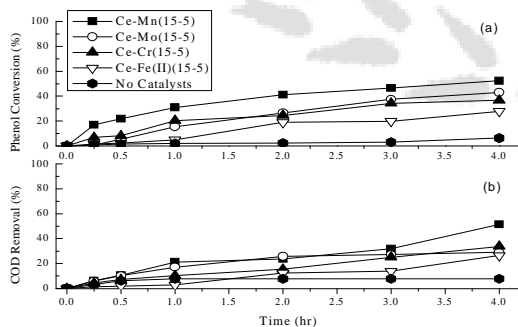


圖 2 添加不同助催化劑擔體鈰觸媒對酚轉化率(a)與 COD 之去除率(b)

反應溫度：180°C；氧氣分壓：1.5MPa；觸媒添加量：3.0g/l。

二、反應溫度對去除率之影響

接下來吾人探討在CWAO下反應溫度對去除效率之影響，此部分使用Ce-Mn-15-5觸媒，反應條件為氧氣分壓：1.5MPa、觸媒添加量：3.0g/l等，反應溫度自160°C至

220°C做改變，並比較使用過之Ce-Mn-15-5觸媒(反應溫度180°C)活性之差異，其處理效率如圖3所示。圖3a結果顯示酚轉化率隨反應溫度之增加而增加，於220°C時，反應4小時之酚轉化率即將近95%，處理效率頗佳；圖3b顯示COD之去除率亦隨反應溫度之增加而增加，於4小時反應即可去除約80%之COD，此催化效能除了比180°C時之去除效率約提升一倍外，並已接近未添加助催化劑之CeO₂/γ-Al₂O₃之觸媒。此外，圖3也顯示於反應溫度180°C下以使用過且未再生之Ce-Mn-15-5觸媒做CWAO反應之酚轉化與COD去除之結果，從圖中顯示其處理效能甚至低於新鮮之Ce-Mn-15-5觸媒於反應溫度160°C之結果。由上述可知反應溫度之增加對於CWAO之酚轉化率或COD去除率有正面之效應，且使用過Ce-Mn-15-5觸媒若未經再生，則活性衰減頗為顯著。本研究經以ICP儀器偵測金屬溶出量，發現使用新鮮觸媒反應4小時後，Mn溶出量約357ppm，使用過後而未再生的觸媒反應4小時後，Mn溶出量是測不到數值，由此可得知金屬的溶出是在使用新鮮觸媒出現，而使用過的觸媒則不會溶出。

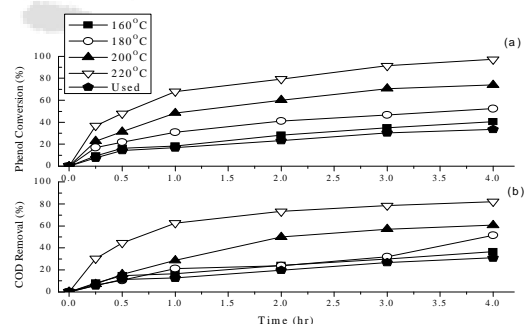


圖 3 Ce-Mn-15-5 擔體鈰觸媒之反應溫度對酚轉化率(a)與 COD 之去除率(b)

氧氣分壓：1.5MPa；觸媒添加量：3.0g/l，使用過之觸媒反應溫度為180°C。

三、再生效能評估

1. 不同助催化劑觸媒之再生效能評估

從圖3得知觸媒在使用過後其活性會降

低，其處理效能不如新鮮觸媒，為測試觸媒之耐用性，本研究以有機溶劑丙酮清洗使用過之觸媒來再生，並在煅燒時通入純空氣把在固體上的含碳有機物燃燒掉，以增加觸媒之耐用程度。由實驗結果得知，Ce-Mn-15-5觸媒酚轉化率之再生效率以及COD去除率之再生效率分別接近91%及86%，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甚佳。至於Ce-Cr-15-5觸媒雖有甚高之觸媒再生效率，但其新鮮觸媒之活性不佳。而Ce-Fe-15-5觸媒之觸媒再生效率未達50%，除處理效能不佳外，其耐用性也不甚理想。

2. 不同再生方法對再生效率之影響

由前述結果，可知添加Mn做為助催化劑時，有利於觸媒耐用性與提升再生效能。因此，本研究探討不同之觸媒再生方法，包括利用有機溶劑(丙酮)及酸液(鹽酸或硝酸)清洗使用過之觸媒，以評估不同再生方式對去除率之影響以篩選出最佳之再生方法。研究結果顯示，對於Ce-Mn-15-5擔體鈰觸媒，以酸液清洗之再生方法，其處理效能優於以丙酮再生法；而酸液再生法中，又以鹽酸再生者優於硝酸再生者，如圖4所示。值得一提的是，以鹽酸再生之處理效能甚至比新鮮之Ce-Mn-15-5觸媒還佳，推斷其原因如下：一、添加Mn金屬為助催化劑，對擔體氧化鈰觸媒而言是抑制其活性而非增加其活性；二、添加Mn金屬為助催化劑的觸媒，由於金屬顆粒較大，在觸媒製備過程中將氧化鈰觸媒的活性位址點覆蓋，而再生觸媒則因為Mn金屬的溶出加上酸洗再生，而把覆蓋在氧化鈰觸媒上的Mn給洗掉，因此活性位址點增加，以上兩點可以說明再生過後的觸媒活性要優於新鮮觸媒的活性。

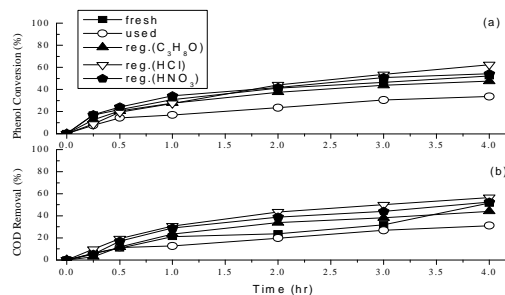
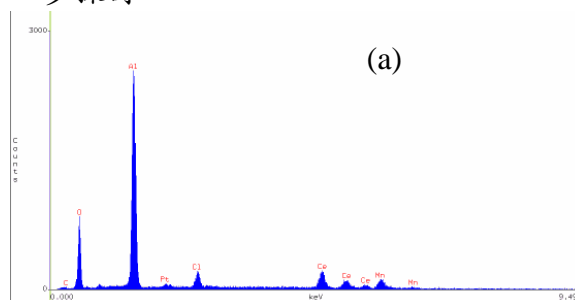


圖4 Ce-Mn-15-5擔體鈰觸媒之不同再生方法對酚轉化率(a)與COD之去除率(b) 氧氣分壓：1.5MPa；觸媒添加量：3.0g/l，使用過之觸媒反應溫度為180°C

3. 觸媒表面之積碳與觸媒活性之關係

由於使用過之觸媒活性低於新鮮與再生觸媒，另外由圖3顯示，在反應4小時，酚的轉化率超過90%，但COD去除率並未超過80%。推測其原因，一方面可能是溶液中累積甚難分解的醋酸，另一因素，則可能是觸媒表面積碳，以致活性降低所致。有關觸媒表面積碳的現象，Grant and Judson King⁽¹⁶⁾與Cooney and Xi⁽¹⁷⁾也有類似的報導。本研究中，我們嘗試使用EDS證明觸媒表面積碳的現象。如圖5所示，新鮮觸媒偵測出C元素的量極少，重量百分比僅佔6.1% (圖5(a))，使用過觸媒則明顯可看出C元素之波峰(圖5(b)，箭頭指處)，其重量百分比高達33.6%，而經丙酮再生後之觸媒，其積碳量則明顯下降(圖5(c))，重量百分比降為14.4%。故由EDS圖可證明，觸媒活性與觸媒表面積碳之多寡有關，表面積碳愈少，其活性愈佳。至於將酸洗再生之觸媒，其活性變化之原因，有賴後續進一步探討。



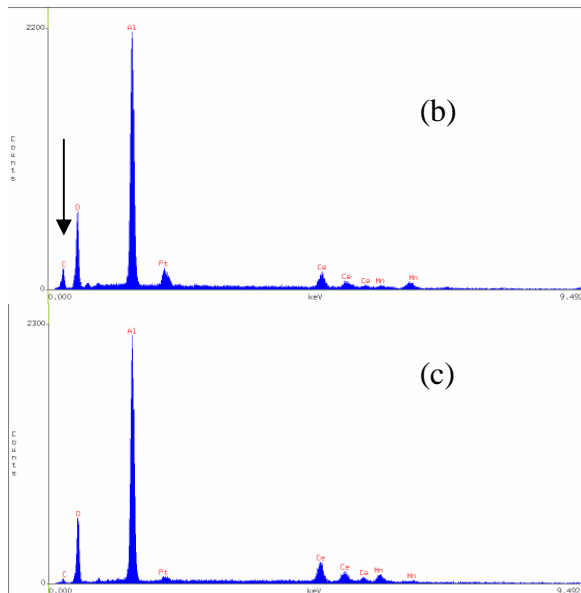


圖 5 新鮮、使用過與再生後 Ce-Mn-15-5 擔體鈰觸媒之 EDS 圖譜(a) 新鮮觸媒；(b) 使用過觸媒；(c)以丙酮再生後之觸媒

四、結論

含不同助催化劑之擔體鈰觸媒對於含酚廢水之CWAO反應催化效能，以添加Mn做為助催化劑者，在220°C下其催化效果已接近未添加助催化劑之CeO₂/γ-Al₂O₃ (15wt%或20wt%鈰)之觸媒，此外，本研究也證實，Ce-Mn觸媒有較佳之觸媒耐用性，其再生效能也很優異，若以降低觸媒製備成本的角度來看，其可取代較昂貴之鈰鹽或擔體鈰觸媒。在後續研究時，將著重在探討助催化劑含量、觸媒添加量、酚濃度、氧氣壓力以及反應溫度等，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. 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. Chang, D. J., Lin, S.S., Wang, S.P. and Ho W.L., "Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol Using CeO₂ as the Catalyst. Kinetic Study and Mechanism Development." Environ. Sci. Health A Vol. 37(7), pp. 1241-1252, 2002.
8. Chen, I. P., Lin, S. S., Wang, C. H., Chang, L. and Chang, J. S., "Preparing and characterization an optimal supported ceria catalyst for the catalytic wet air oxidation of phenol", Appl. Catal. B Vol. 50, pp. 49-58, 2004.
9. Chang, L., Chen, I.-P., Lin, S.-S., "An assessment of the suitable operating conditions for the CeO₂/γ-Al₂O₃ catalyzed wet air oxidation of phenol", Chemosphere, 58(4), pp485-492, 2005.
10. Sadana, A. and Katzer J. R. "Catalytic Oxidation of Phenol in Aqueous

- Solution over Copper Oxide”, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 13(2), pp. 127-134, 1974.
11. Wu, Q., Hu, X., Yue, P.L., Zhao, X.S. Lu, G.Q., “Cooper/MCM-41 as catalyst for the wet oxidation of phenol”, *Appl. Catal. B: Vol. 32*, pp. 151-156, 2001.
 12. Imamura S., “Catalytic and Noncatalytic Wet Oxidation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(5), pp. 1743-1753, 1999.
 13. Pintar A. and Levec J. “Catalytic Liquid-phase Oxidation of Refractory Organics in Waste Water. A Kinetic Investigation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, pp. 3070-3077, 1994.
 14. Pintar A. and Levec J. “Catalytic Liquid-phase Oxidation of Phenol Aqueous Solution”, *Chem. Eng. Sci.*, 47, pp. 2395-2400, 1992.
 15. 陳煜斌、張世燊、史宗傑、袁禾、吳雨春、顏聰力，不同助催化劑對 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒催化含酚廢水濕式氧化反應效能評估，第二十九屆廢水處理技術研討會，台南，2004
 16. Grant, T. M. and Judson King, C., “Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 23, pp. 264-271, 1990.
 17. Cooney, D. O. and Xi, Z., “Activated carbon catalyzes reactions of phenolics during liquid-phase adsorption”, *AIChE Journal*, Vol. 40, No. 2, pp. 361-364, 1994.