

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

不同反應條件下以擔體鈰觸媒催化濕式氧化反應處理含難
分解有機物廢水之最適條件評估

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEM93-04 子計畫 (8)

執行期間：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

計畫總主持人：陳世雄

共同主持人：林秀雄

計畫參與人員：陳煜斌

執行單位：環境工程與科學系

中華民國 94 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

不同反應條件下以擔體鈾觸媒催化濕式氧化反應處理含難分解有機物廢水之最適條件評估

An assessment of the suitable operating conditions for the $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyzed wet air oxidation of phenolic wastewater

計畫編號：CNEM93-04 子計畫 (8)

執行期限：93年1月1日至93年12月31日

總主持人：陳世雄 嘉南藥理學院環境工程與科學系 教授

子計畫主持人：林秀雄 嘉南藥理學院環境工程與科學系 教授

中文摘要

前此研究中已證實，高熱衝擊之 CeO_2 觸媒對於含酚廢水之濕式氧化反應(Wet Air Oxidation, WAO)具有很好之催化效能。但是 CeO_2 觸媒並不便宜，而且純 CeO_2 之單位質量活性位址較少，為減少觸媒使用量以降低成本，並藉由增加觸媒分散度以維持與 CeO_2 相當之活性，本研究首先利用初濕含浸法合成不同擔體之 CeO_2 擔體觸媒，並測試其對於含酚廢水WAO反應之催化效能，以篩選出最佳活性者。接下來，利用 O_2 程溫脫附(O_2 -TPD)與 H_2 程溫還原(H_2 -TPR)等方法，探討造成活性差異之原因。研究結果顯示，在所測試擔體中($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 、 TiO_2 、 $\text{AlPO}_4\cdot 5$ 、commercial CeO_2)，以 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 活性最佳，當反應溫度為 180°C ，添加 3.0g/L 含浸量 $20\text{wt.}\%$ 之 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒時，對於 1000ppm 含酚廢水2小時反應之轉化率可高達近 100% ，COD去除率亦達到約 80% 。再者， $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 活性較高，由 O_2 -TPD結果顯示是因為具有較多之可交換結構氧，而 H_2 -TPR結果則顯示其有較強之氧化反應活性位址，及較分散之 CeO_2 。另外，觸媒耐用性亦經由使用過觸媒之活性測試加以

評估，結果顯示因為積碳關係，造成觸媒活性大幅降低(2小時酚轉化率降至 37%)，此可由EDS結果加以證明；在空氣中重新煅燒觸媒以提高積碳去除率，可有效提高觸媒之再生成效(2小時酚轉化率 86%)。比較 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 與純 CeO_2 之催化成效，雖然前者較差，但在價格優勢下， $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 對於含酚廢水CWAO仍具可行性。

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、 O_2 -TPD、 H_2 -TPR、

Abstract

It has been shown that the $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst is a feasible alternative to CeO_2 for the catalytic wet air oxidation (CWAO) of phenol because it remains an effective catalyst and yet is cheaper to prepare. In this study, we found that the optimal cerium content in the $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst was $20\text{ wt.}\%$, regardless of catalyst loading. Furthermore, at 180°C , with a phenol concentration of 1000 mg L^{-1} , and an O_2 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. Because these percentages subsequently leveled off, it is suggested that 2 h is a suitable time over which to run the reaction. The efficacy of CWAO of phenol decreased as initial phenol concentration was raised (from 400 to 2500 mg L⁻¹), with the exception of phenol conversion after about 2 h, for which 400 mg L⁻¹ produced the lowest phenol conversion figure. 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.

Key: Phenolic wastewater, Catalytic wet air oxidation, CeO₂/γ-Al₂O₃, O₂-TPD、H₂-TPR

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，所以傳統的活性污泥法並不適合用來處理含酚廢水。在另一方面，對於含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。在我們以往的研究中已証實[5-6]，若將鈰鹽(CeCl₃•7H₂O)在較高之昇溫衝擊下煅燒，則所得氧化鈰觸媒對於酚類廢水有很好之去除效能。但鈰鹽(指CeCl₃•7H₂O)價格並不便宜，平均每合成1克CeO₂，約需美金0.679元。為降低觸媒原料成本與提高活性位址分散度，本研究利用初濕含浸法(incipient wetness impregnation)，合成擔體鈰觸媒，此類觸媒以鈰含量20wt.%之CeO₂/γ-Al₂O₃為例，每公克僅需約美金0.164元，顯著降低其合成成本。本文中，使用擔體鈰觸媒，對於含酚廢水之減廢，進一步探討下列主題：

1. 不同單體對單體鈰觸媒催化含酚廢水CWAO反應之影響。
2. 利用觸媒鑑定(O₂程溫脫附, O₂-TPD與H₂程溫還原, H₂-TPR)，了解單體鈰觸媒活性差異之原因。
3. 觸媒耐用性與再生效能之評估。
4. 最佳單體鈰觸媒與純CeO₂觸媒比較。

二、實驗材料與方法

1、實驗材料

合成單體鈰觸媒所需鈰鹽(CeCl₃•7H₂O)、單體(AlPO₄-5除外)，以及合成AlPO₄-5所需原料、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，不再進一步純化。

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 (NIEA W520.50A)，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 (NIEA W517.50B)，分析溶液之 COD 值。
- (4) 含酚廢水之 CWAO 反應裝置，詳見參考論文 [5] 所列之實驗裝置。
- (5) 高壓反應釜：用以合成磷鋁分子篩觸媒。

3、實驗方法

(1) 觸媒合成：

單體鈰觸媒以初濕含浸法合成，所使用單體包括 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 、 TiO_2 、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 與 commercial CeO_2 ，鈰鹽含量為 20wt.%。上述單體中， $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 乃由本實驗室依 Messiona 等人 [7] 之方法，自行合成，其他則購自默克公司。觸媒合成時，將適量之 $\text{CeCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶於 7mL 去離子水，再將鈰鹽溶液加入 5g 擔體中。混合均勻後，於 110°C 烘箱內乾燥 24 小時，再依參考論文 [5] 中 $\text{CeO}_2\text{-A}$ 之煅燒流程製備而得。

(2) CWAO 反應之操作：

反應進行時，依所設定之條件加入 1000ppm 的酚溶液及不同單體鈰觸媒，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，以分析樣品之酚含量及 COD 數值。

(3) 觸媒鑑定

$\text{O}_2\text{-TPD}$ 與 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 乃利用 Micromeritics ASAP 2010 儀器分析，分析方法詳見參考論文 [5]。EDS 的測定則是委託成大貴儀中心，使用儀器為 Hitachi Model HF/2000 Field Emission

Transmission Electron Microscope。

(4) 觸媒再生

反應後觸媒先過濾分離後，以丙酮洗滌三次，再以新鮮觸媒製備時相同之條件煅燒。

三、結果與討論

1、最佳活性觸媒篩選

使用不同單體鈰觸媒，對於含酚廢水 CWAO 反應，處理效能有頗大差異，圖 1 顯示，所試觸媒中，以 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 活性最好， 180°C 時，反應 2 小時之酚轉化率將近 100%。活性次佳的是 $\text{CeO}_2/\text{AlPO}_4\text{-5}$ ，反應 3 小時可達九成以上酚轉化率。另外，對於含酚廢水之礦化，圖 2 亦顯示 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之 COD 去除率最高，2 小時反應可去除約 80% COD。同樣地， $\text{CeO}_2/\text{AlPO}_4\text{-5}$ 顯示次佳之 COD 去除成效。至於其他觸媒，則對於含酚廢水 CWAO 反應之催化成效均不佳。

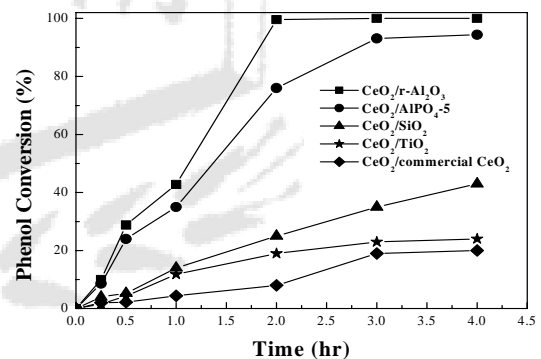


圖 1 不同單體鈰觸媒對於酚之去除結果。反應溫度： 180°C ；氧氣分壓： 1.5MPa ；鈰含量： $20\text{wt.}\%$ ；觸媒添加量： 3.0g/l 。

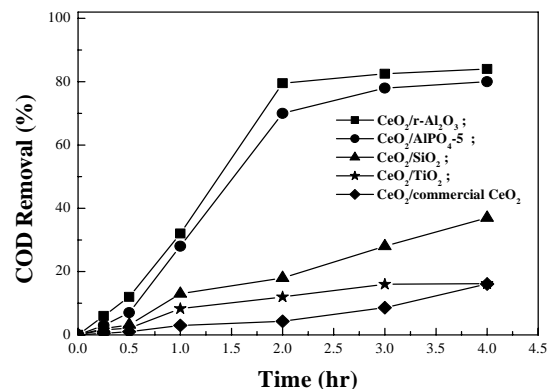


圖 2 不同單體鈰觸媒對於 COD 去除結果。
反應溫度：180°C；氧氣分壓：1.5MPa；
鈰含量：20wt.%；觸媒添加量：3.0g/l。

值得注意的是，雖然反應 2 小時，酚的轉化率已達 100%，但是在 2-4 小時，COD 去除率並未顯著增加。推測原因，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；觸媒表面積碳的現象，Grant and Judson King [8] 與 Cooney and Xi[9]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 3 所示，新鮮觸媒並未偵測出 C 元素的存在(圖 3(A))，使用過觸媒則明顯可看出 C 元素之波峰(圖 3(B))。

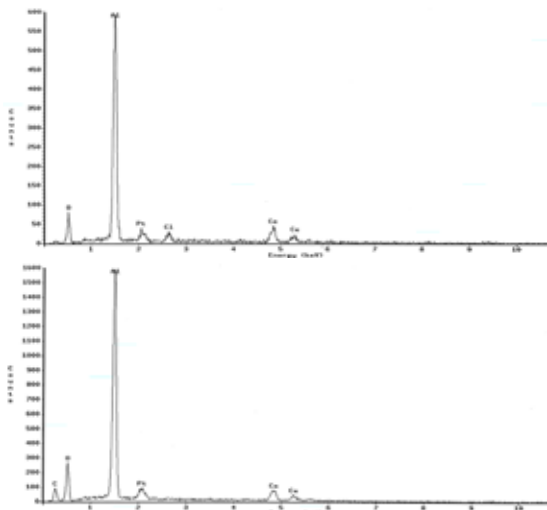


圖 3 新鮮與使用過觸媒之 EDS 圖譜。
(A) 新鮮觸媒；(B) 使用過觸媒。

對於使用過觸媒，我們採取丙酮洗滌與空氣中重新煅燒方式再生。圖 4 顯示，未經再生觸媒其催化活性顯著下降(4 小時酚轉化率 38%)，而經再生後觸媒，反應 4 小時之酚轉化率可恢復至 86%，再生成效尚可。

對於 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 活性較其他單體鈰觸媒優異之原因，我們進一步以 O_2 -TPD 與 H_2 -TPR 加以驗證。

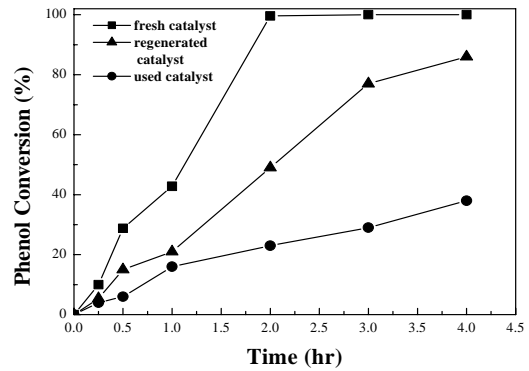


圖 4 新鮮、使用過與再生觸媒催化活性比較。

反應溫度：180°C；氧氣分壓：1.5MPa；
鈰含量：20wt.%；觸媒添加量：3.0g/l。

圖 5 顯示，在未預吸附氧氣情形下， $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 有最高之氧氣脫附量，脫附溫度也較低。另外， $\text{CeO}_2/\text{AlPO}_4\text{-5}$ 也有明顯之 O_2 脫附，但脫附溫度高出許多。至於其他單體鈰觸媒，則 O_2 脫附量並不明顯。依據 Yao[10] 以及我們之前的研究[5]，此類脫附氧(capping oxygen)乃是 CeO_2 中可交換結構氧，也是氧化還原活性所在位置。因此， $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 活性位址最多，也最容易進行氧化還原，其次則是 $\text{CeO}_2/\text{AlPO}_4\text{-5}$ ，與酚減廢成效一致。

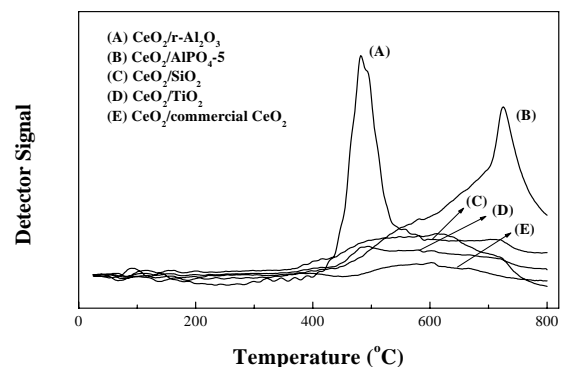


圖 5 不同單體鈰觸媒之 O_2 -TPD 圖譜。
鈰含量：20wt.%；觸媒量：0.5g。

至於 H_2 -TPR 結果，圖 6 顯示 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

有最多之 H_2 消耗量，其次是 $CeO_2/AlPO_4-5$ 。在相同鈰含量下，較高之 H_2 消耗量表示 CeO_2 之分散度較高，活性位址也較多，所以催化效能也較好，與前述酚CWAO反應及 O_2 -TPD結果均相吻合。

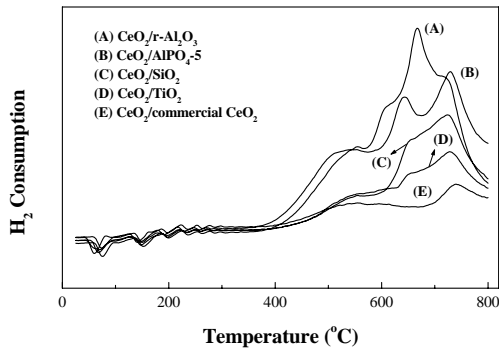


圖 6 不同單體鈰觸媒之 H_2 -TPR 圖譜。
鈰含量：20wt.%；觸媒量：0.5g。

2、與純 CeO_2 觸媒比較

本文最後進一步比較 $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 與純 CeO_2 觸媒，對於含酚廢水減廢之效能，藉以評估使用 $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 之可行性。圖7、8之結果顯示，使用 $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 觸媒時，反應溫度必須在 $180^\circ C$ ，才有較佳之處理成效；至於使用純 CeO_2 觸媒，即使反應溫度僅為 $160^\circ C$ ，減廢效能亦較使用 $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 時略加。不過，如前所提，純 CeO_2 製備成本高出許多，所以在價格優勢下， $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 觸媒仍具催化含酚廢水CWAO反應之可行性。

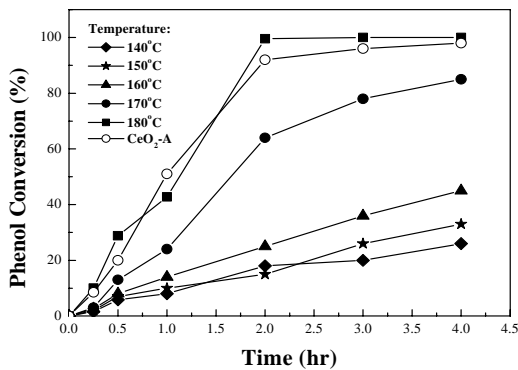


圖 7 不同溫度與使用 $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 及純

CeO_2 之酚轉化率。氧氣分壓：1.5MPa；
 CeO_2 反應溫度： $160^\circ C$ ；
鈰含量：20wt.%；觸媒添加量：
 $CeO_2/\gamma-Al_2O_3 \sim 3.0g/l$ ，純 $CeO_2 \sim 2.0g/l$

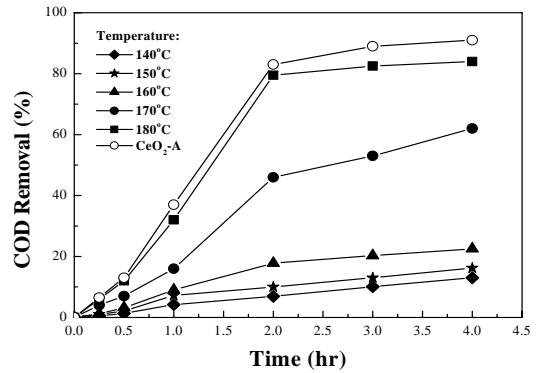


圖 8 不同溫度與使用 $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 及純 CeO_2 之 COD 去除率。氧氣分壓：1.5MPa；
 CeO_2 反應溫度： $160^\circ C$ ；
鈰含量：20wt.% 觸媒添加量：
 $CeO_2/\gamma-Al_2O_3 \sim 3.0g/l$ ，
純 $CeO_2 \sim 2.0g/l$ 。

四、結論

不同單體鈰觸媒對於含酚廢水之 CWAO 反應催化效能，以 $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 最佳，其次是 $CeO_2/AlPO_4-5$ 。 O_2 -TPD 與 H_2 -TPR 顯示可交換結構氧與 CeO_2 分散度，亦是 $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 最佳， $CeO_2/AlPO_4-5$ 其次，與催化活性一致。使用過觸媒可能因表面積碳而使活性顯著降低，比較使用過與新鮮觸媒 EDS 圖譜可證明這一點。最後，經與純 CeO_2 觸媒比較，雖然 $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 活性略差，但其價格優勢使其仍具可行性。

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. Messina, C. A., Lok, B. M. and Flanigen, E. M., *U.S. Patent 4,544,143* (1985).
8. 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).
9. 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).
10. Yao, H. C. and Yao, Y. F., "Ceria in automotive exhaust catalysts, I. Oxygen storage", *Journal of Catalysis*, Vol. 86, pp. 254- 265 (1984).