

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

利用含鐵之非晶相及中孔洞觸媒催化含難分解有機物廢水
之類-芬頓反應程序

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEM93-04 子計畫 (9)

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

利用含鐵之非晶相及中孔洞觸媒催化含難分解有機物廢水之類- 芬頓反應程序

Wet peroxide oxidation of phenol by Fenton-like process over amorphous, micro- and mesoporous materials

計畫編號：CNEM93-04 子計畫 (9)

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

本研究嘗試將鐵合成在不同的氧化矽擔體上(非結晶型及含中間孔洞型的材料),以評估上述觸媒在溫和條件下催化含酚廢水類芬頓(Fenton-like)反應之活性及耐用性。反應程序中反應條件為:溫度=100°C;壓力=0.1MPa。催化效能藉由反應期間檢測酚及TOC轉化率、副產物(芳香族化合物和酸)的分配情形及觸媒溶出程度加以評估。鐵物種之性質及週遭環境與合成路徑有很大關聯,對於催化效能亦有顯著的影響。本研究顯示結晶狀的鐵氧化物覆蓋在含中間孔隙的SBA-15材料擔體上,具有最具潛力之觸媒活性、耐用性及氧化的功效

關鍵字: 類芬頓反應、鐵成分、中孔洞、SBA-15、沸石、含酚廢水。

Iron supported materials were prepared via following some methodology of synthesis and using various SiO₂ supports (amorphous and mesostructured materials). Activity and durability of these materials were evaluated on heterogeneous Fenton-like processes for the removal of

phenol under mild reaction conditions (T=100 °C, P=0.1 MPa). Their catalytic performance were monitored in terms of phenol and total organic carbon (TOC) conversions, by-products distribution (aromatic compounds and carboxylic acids) and degree of metal leached into the aqueous solution. The nature and environment of iron species are strongly dependent on the synthetic route, which dramatically influence on their catalytic behaviors. Crystalline iron oxide species supported over mesostructured SBA-15 materials have demonstrated to be the most interesting catalytic systems according to its activity and oxidant efficiency.

Keywords: Fenton-like reaction, SBA-15, heterogeneous catalysts, zeolites, phenolic wastewater.

一、前言

在過去 20 年間,芬頓技術的成長是為去除河川廢水中的污染物,而刺激處理技術的發展乃是由於愈趨嚴格的法規。芬頓均相反應的基礎是溶解鐵離子於含有過

氧化氫水溶液中[1-3]，此方法已廣泛的使用在河川廢水的氧化處理。然而，芬頓反應主要的缺點是必須控制在 pH=3~5 的範圍及均相系統中觸媒回收的問題。曾有文獻嘗試固定鐵物種，將其覆蓋在不同的擔體上，尋求在一寬的 pH 範圍中，具有活性及水熱穩定性的催化物質。

在酸性溶液中，以及過氧化氫存在之條件下，含鐵沸石已被證明對於酚之去除具有卓越的催化活性[4-5]，而且可以用來處理其他難處理的有機化合物[6-7]。Pillared clays 亦曾以鐵物種修改，使用在處理酚類廢水[8-10]。然而，對於其他材料的延伸，例如：含中間孔隙的材料或金屬氧化物，則需要去探索其在觸媒氧化程序的應用。依此方向，Crowther 和 Larachi [11]最近的研究是將不同的鐵覆蓋在 MCM-41 及 HMS 中間結構材料上，進行酚之觸媒濕式過氧化氫氧化反應(CWPO)。這研究的結果顯示觸媒的活性和耐用性與合成步驟有很大的關聯。

本論文主要目的是評估和比較以不同方式覆蓋鐵物種在不同的矽結構上，觸媒對於含酚廢水 CWPO 反應的活性及耐久性。結晶狀的鐵氧化物被合成覆蓋在非晶相矽和中孔洞結構之 SBA-15 擔體上，此外，鐵物種亦被添加於矽同晶相取代之 SBA-15 和 MFI 矽酸鹽。最後，吾人亦製備不同鐵含量之非結晶型混合觸媒 $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 氧化物。以上所有觸媒活性的檢測是由分析酚及 TOC 轉化率加以評估。選擇酚作為反應物，乃因酚廢水是化學工廠常見的污染物，其特性為毒性高及難以被生物所分解。

二、實驗材料與方法

2.1 觸媒的製備

Fe-SBA-15 的製備是使用高濃度的鐵溶劑($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Aldrich)和二氧化矽(tetraethoxysilicate; Aldrich)在酸的條件及

Pluronic 123 模版下合成，在靜止的條件下 100°C 合成 24 小時(S-1)。把前面的步驟稍微改變一下以製備不同觸媒，即 pH=3.5 (S-2)和 pH=7 (S-3)。最後再把烘乾完成的前驅物於含空氣的條件下 550°C 煅燒 5 小時。

非結晶型混合 $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 氧化物製備是用溶膠法，酸性的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合鹼性的 TPAOH(Alfa)製備出不同 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 莫爾數比 80(S-4)及 50(S-5)之觸媒。另外，欲將鐵離子覆蓋在沸石材料上，則是將鐵涵蓋在矽酸鹽類的前驅物並置於 TPAOH(20wt%)水溶液中，使用之加工模式與合成 Fe-SBA-15(S-1)一樣，製備出之觸媒編為 S-6，若是與非結晶混合氧化物結合(S-4, S-5)結合則編號為 S-7 與 S-8。之後將合成的觸媒固液分離清洗幾次後，於 110°C 烘乾一整夜，然後置於 550°C 在有空氣的條件下煅燒 7 小時。

2.2 觸媒鑑定

觸媒鑑定是使用常見的分析技術(X-ray、BET、DR UV-VIS、TEM)，金屬是使用 ICP-AES 測量。X-ray 是使用 Philips X-Pert ($\text{Cu K}\alpha$)範圍由 $2\theta=0.5^\circ\sim 90^\circ$ 每 0.02° 收集一次。 N_2 等溫吸脫附曲線，是在 77K 測量，使用 Micromeritics Tristar300 系統。DR UV-VIS 是在室溫下使用 Varian-Cary 500 分光光度器，波長是由 200~600nm。TEM 微縮照片是使用 JEOL JEM-200 FX 電子顯微鏡在 200kv 下操作。鐵離子的分析測量是使用 ICP-AES 在 Varian Vista 系統中測定。

表 1.顯示觸媒的物化特性及鐵離子的負荷，XRD 光譜結果亦總結在表.1。在表 1.可以明顯看到在觸媒(S-1、S-2、S-3)中，提高 pH 值所合成出來的觸媒，比表面積(BET)是逐漸的減少，相對的鐵涵蓋在擔

表 1 觸媒的物化特性及鐵離子負荷

Sample	Type of material	XRD angle		Fe content, wt%	S _{BET} (m ² /g)
		Low	High		
S-1	Fe-SBA-15	Yes	No	12	715
S-2	Crystalline Oxide/SBA-15	Yes	Yes	16	468
S-3	Crystalline Oxide/SiO ₂		Yes	22	295
S-4	Amorphous	No	No	2.1	873
S-5	Amorphous	No	No	3.7	800
S-*6	Fe-Silicalite	No	Yes	1.4	425
S-7	Fe-Silicalite	No	Yes	2.1	417
S-8	Fe-Silicalite	No	Yes	3.7	387

體上的含量是增加的，推斷可能是 Fe-SBA-15 在高 pH 值長時間下，促進結晶化的現象，而使中間孔隙逐漸消失。在 TEM 也顯示相似的結果，S-2、S-3 的粒徑分布在 30~300nm。

2.3 觸媒的試驗

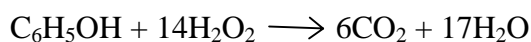
觸媒濕式過氧化氫法(CWPO)是操做在一高壓玻璃反應器(100mL)，攪拌速度 350rpm，觸媒添加量為 0.6/L，加溫至 100°C 時，一次添加 H₂O₂(5.1g/L)及酚(1.0g/L)，反應過程中監控酚及 TOC 及 H₂O₂ 轉化率，產物的部分，使用 HPLC 量測酚及 H₂O₂ 轉化率和酚之不完全礦化之定量分析。TOC 測量是用 TOC -V Shimadzu，鐵離子過濾後使用 ICP-AES 分析，數據收集是 Varian Vista 系統。

三、結果與討論

3.1 酚類廢水之 CWPO 反應活性

圖.1 是顯示不同觸媒反應之 TOC 減少率，即反應 10 分鐘後及 90 分鐘後芳香族化合物及酸的殘留 TOC 濃度。催化試驗一開始過氧化氫濃度為 5.1g/L，

酚完全礦化的方程式如下：



在反應 10 分鐘後，除了添加沸石的觸媒(S6~S8)外，幾乎是完全去除酚(芳香族化合物)。在反應 90 分鐘後，觸媒(S6~S8)仍保持高 TOC 濃度和微量的芳香族化合物和多的酸量。這可能歸因於內部微粒分散的問題，起源於有限的沸石孔隙大小。

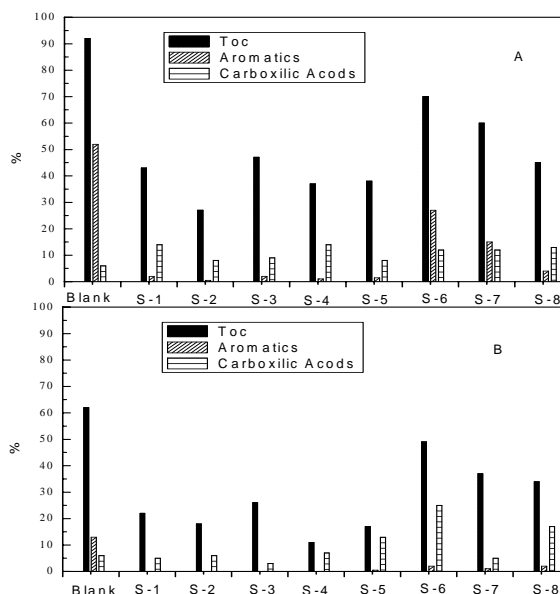


圖 1.不同觸媒反應之 TOC 減少率
(A)10 分鐘；(B)90 分鐘

在擔體為 SBA-15 為基礎的觸媒，S-2 比 S-1 及 S-3 有比較顯著的活性，僅 10 分鐘的反應就可以達到 70%的 TOC 轉化率和芳香族化合物完全降解的效能。SBA-15 存在時似乎比較不會影響到觸媒活性位址，與 MCM-41 和 HMS 種類相比較，還是比較期待 SBA-15 的氧化性質。觀察非晶相 xerogels 和沸石的觸媒，反應 90 分鐘後酸的 TOC 比 10 分鐘後酸的 TOC 含量還來的高，推斷可能是中孔材料(mesostructured materials)導致增強難處理酸類產生。

氧化程序中一個重大的缺點是使用之氧化劑 H₂O₂ 需要較高花費。基於這個理由，芬頓的一個重要程序，主要是消耗氧化劑去降解高 TOC 的有機物，盡可能用最低的 H₂O₂ 量去氧化。圖.2 顯示不同觸媒的氧化效率對過氧化氫的比值，正確的說，反應 10 分鐘和 90 分鐘過氧化氫和 TOC 去除率的比值。鐵含蓋在矽酸鹽類的觸媒氧化物效率相對其他觸媒低，特別是在一長的反應時間。S-2 觸媒在一開始的反應時間證明是最好的氧化效能。這事實必須歸因於增加氧化劑產物加入到反應中的液相。

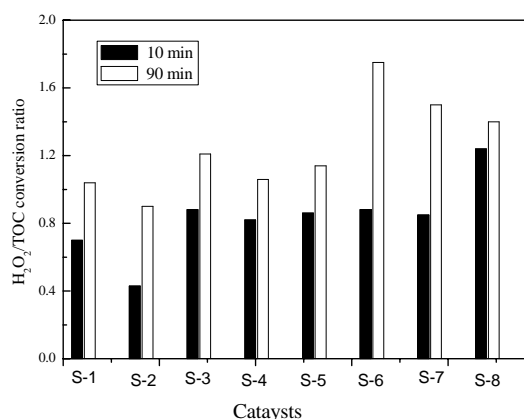


圖.2 不同觸媒氧化效率對過氧化氫比值

3.2 觸媒在酚類廢水之CWPO反應之耐久性

觸媒在 CWPO 系統中在氧化劑及酸性的條件下觸媒結構的問題是一重要的考量因素。圖 3.顯示，S-1~S-8 觸媒反應 90 分鐘後，觸媒上的鐵離子 wt% 及溶液中所含的鐵離子濃度。很明顯的 S-1 溶出的量是相較於 S-2、S-3(在高 pH 合成出來)溶出量要來的多，結構上可由 XRD 證明。結晶之氧化物種，可由 DR UV-VIS 圖譜觀察，結果顯示，鐵成分轉移到高鍵吸收，對於金屬溶出於水溶液中有很強抵抗力。

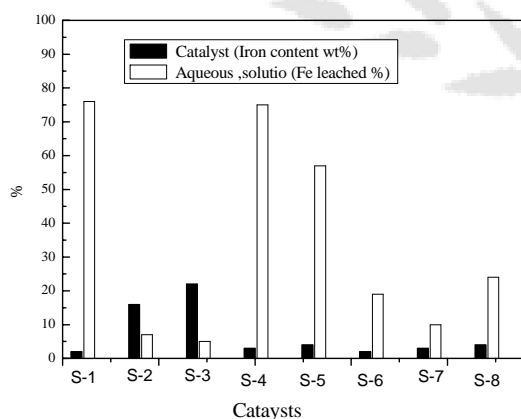


圖 3. 反應 90 分鐘後，觸媒及溶液中鐵離子濃度

在非結晶的混合 SiO₂-Fe₂O₃ 氧化物觸媒，顯示在反應 90 分鐘後有明顯的鐵離子溶出。Fe-SBA-15(S-1)、非結晶的混合 SiO₂-Fe₂O₃ 氧化物觸媒(S-4、S-5)的溶出結果，促使我們比須再去找增強觸媒材料

耐用性的方法。DR UV-VIS 結果進一步顯示鐵離子-矽酸鹽(S-6, S-7 及 S-8)的圖譜，是符合一開始的前驅物(S-1)的圖譜。沸石材料的圖譜證明是有效的受到聚集沒有損失(表.1)在結晶化的期間。這影響在使用 Fe-SBA-15 為前驅物減少的更為明顯。DR UV-VIS 光譜的數據可以推斷不同環境的鐵離子在不同材料上有不同的耐久度。

3.3 觸媒上與溶出的鐵離子貢獻比較

最後測試觸媒的鐵離子是否會溶出。將添加 S-2 觸媒反應的殘留液過濾，此後，再重新添加 H₂O₂ 及酚進行再一次的反應，圖 4.顯示 S-2 觸媒、過濾液、空白(Blank)的 TOC 轉化率，結果顯示過濾液的反應是類似空白反應，所以證明說，主要是由觸媒上的鐵離子在做用，而非溶出的鐵離子在作用。

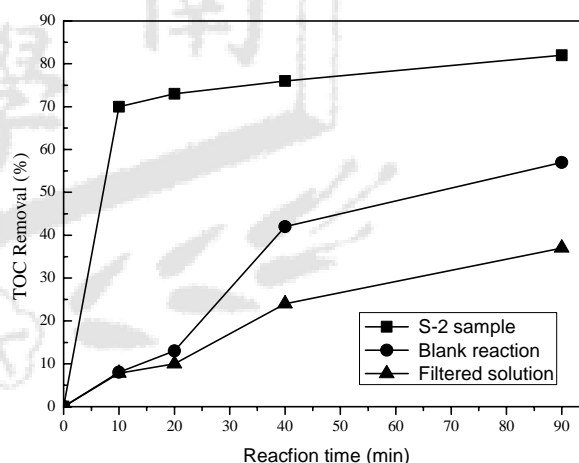


圖 4. S-2 觸媒、過濾液及空白溶液(Blank)的 TOC 轉化率

四. 結論

鐵離子覆蓋在觸媒上處理含酚廢水之 CWPO 反應的活性和耐久性，是取決不同的觸媒合成技術。反應結果發現，鐵結晶型/SBA-15 觸媒(S-2)，在溫和的條件下可以完全去除芳香族化合物，TOC 亦減少 82%。同樣地，使用 H₂O₂ 可達一個高的轉化率，和伴隨著觸媒鐵離子低溶出的現

象。因此，在系統中添加新的觸媒去反應，是可將有機污染物高效率的去除。

五. 參考資料

1. Edwards, J.O. Curci, R., 1992, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
2. Falcon, M., Fajewerg, K., Foussard, J.N., Puech-Costes, E., Maurette, M.T., Debellefontaine, H., 1995, *Eviron. Technol.*, 16, 501-513.
3. De Laat, J., Gallar, H., 1999, *Eviron. Sci. Technol.*, 33(16), 2726-2732.
4. Fajerwerg, K., Castan, T., Foussard, J-N., Perrad, Debellefontaine, A., 2000, *Eviron. Technol.*, 21(3), 337-344.
5. Ovejero, G., Sotelo, J.L., Martinez, F., Melero, J.A., Gordo, L., 2001, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 3921-3928.
6. Larachi, F., Levesque, S., Sayari, A., 1998, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 73(2), 127-130.
7. Centi, G., Perathoner, S., Torre, T., Verduna, M. G., 2000, *Catal. Today*, 55(1-2), 61-69.
8. Barrault, J., Bouchoule, C., Echachoui, K., Frini-Srasra, N., Trabelsi, M., Bergaya, F., 1998, *Appl. Catal. B:Environ.*, 15(3-4), 269-274.
9. Barrault, J., Abdellaoui, M., Bouchoule, C., Majeste, A., Tatibouet, J.M., Louloudi, A., Papayannakos, N., Gangas, N. H., 2000, *Appl. Catal., B:Environ.*, 27(4), L225-L230.
10. Guelou, E., Barrault, J., Fournier, J., Tatibouët, J-M, 2003, *Appl. Catal. B:Environ.*, 44,1-8.
11. Crowther, N., Larachi, F. 2003, *Appl. Catal. B:Environ.*, 46, 293-305.