

【11】證書號數：I264416

【45】公告日：中華民國95(2006)年10月21日

【51】Int. Cl.⁷： C01B31/08

發明

全 13 頁

【54】名稱：處理酚及含酚廢水之活性碳觸媒及其製備方法

PREPARING METHOD OF CATALYTIC ACTIVATED CARBON FOR TREATMENT OF PHENOL AND PHENOLIC WASTEWATER

【21】申請案號：093106594

【22】申請日：中華民國93(2004)年3月12日

【11】公開編號：200530122

【43】公開日：中華民國94(2005)年9月16日

【72】發明人：陳世雄 CHEN, SHIH HSIUNG；劉瑞美 LIOU, REY MAY

【71】申請人：嘉南藥理科技大學 CHIA NAN UNIVERSITY OF PHARMACY AND SCIENCE
臺南縣仁德鄉二仁路1段60號

【74】代理人：劉建忠

1

2

[57]申請專利範圍：

1. 一種活性碳觸媒的製備方法，以椰殼為原料，先經前處理，再以硫酸亞鐵為活化劑，採取濕含浸方式讓硫酸亞鐵附於椰殼纖維素上，然後將含浸過硫酸亞鐵溶液的椰殼進行熱裂解程序，得到活性碳觸媒成品。
2. 依據申請專利範圍第1項所述之活性碳觸媒的製備方法，其中，椰殼材料之前處理可分為四個階段：a、破碎：所使用的塊狀椰殼原料，先以破碎機破碎；b、篩選：將已破碎的椰殼以過篩機過篩，篩選其大小；c、水洗：先以一般自來水反覆洗淨，再以蒸餾水沖洗數次；d、乾燥：將步驟c之椰殼置於103 ± 2°C烘箱中烘烤乾燥。
3. 依據申請專利範圍第1項所述之活性碳觸媒的製備方法，其中，以硫酸亞鐵濕含浸椰殼原料之操作係採取高溫震盪加熱的方式，讓硫酸亞鐵

能快速且均勻附於椰殼纖維素結構上，以得到最佳製備效果。

4. 依據申請專利範圍第1項所述之活性炭觸媒的製備方法，其中，所進行的熱裂解程序係在固定式熱裂解反應器中操作，並先以固定流量通入高純度的氮氣，固定速率升溫，停留一定時間後，改通入二氧化碳，續以相同的升溫速率繼續升溫到所需之熱裂解溫度，並停留一定時間。
5. 依據申請專利範圍第4項所述之活性炭觸媒的製備方法，其中，熱裂解溫度最佳條件在 850~950°C 之間。
6. 依據申請專利範圍第4項所述之活性炭觸媒的製備方法，其中，通入二氧化碳的流量以介於 800~1000ml/min 之間為佳。
7. 依據申請專利範圍第4項所述之活性炭觸媒的製備方法，其中，熱裂解過程中的升溫速率在 2.5°C/min 時有較佳孔隙結構。
8. 依據申請專利範圍第4項所述之活性炭觸媒的製備方法，其中，經過熱裂解過程後，活性炭觸媒表面二價鐵之硫酸亞鐵氧化成具三價鐵之三氧化二鐵活性炭觸媒。
9. 一種處理酚及含酚廢水之活性炭觸媒的製備方法，以椰殼為原料，先經前處理，再以硫酸亞鐵為活化劑，採取濕含浸方式讓硫酸亞鐵附於椰殼纖維素上，然後將含浸過硫酸亞鐵溶液的椰殼進行熱裂解程序，得到活性炭觸媒成品，再以所製備出的活性炭觸媒用於對含酚廢水溶液進行吸附作用，並與過氧化氫進行氧化反應，將含酚廢水溶液氧化降解成水及二氧化碳。
10. 依據申請專利範圍第9項所述之處理酚及含酚廢水之活性炭觸媒的製

備方法，其中，椰殼材料之前處理可分為四個階段：a、破碎：所使用的塊狀椰殼原料，先以破碎機碎；b、篩選：將已破碎的椰殼以過篩機過篩，篩選其大小；c、水洗：先以一般自來水反覆洗淨，再以蒸餾水沖洗數次；d、乾燥：將步驟c之椰殼置於 103 ± 2°C 烘箱中烘烤乾燥。

5. 依據申請專利範圍第9項所述之處理酚及含酚廢水之活性炭觸媒的製備方法，其中，以硫酸亞鐵濕含浸椰殼原料之操作係採取高溫震盪加熱的方式，讓硫酸亞鐵能快速且均勻附於椰殼纖維素結構上，以得到最佳製備效果。
10. 11. 依據申請專利範圍第9項所述之處理酚及含酚廢水之活性炭觸媒的製備方法，其中，所進行的熱裂解程序係在固定式熱裂解反應器中操作，並先以固定流量通入高純度的氮氣，固定速率升溫，停留一定時間後，改通入二氧化碳，續以相同的升溫速率繼續升溫到所需之熱裂解溫度，並停留一定時間。
15. 12. 依據申請專利範圍第9項所述之處理酚及含酚廢水之活性炭觸媒的製備方法，其中，熱裂解溫度最佳條件在 850~950°C 之間。
20. 13. 依據申請專利範圍第12項所述之處理酚及含酚廢水之活性炭觸媒的製備方法，其中，熱裂解過程中的升溫速率在 2.5°C/min 時有較佳孔隙結構。
25. 14. 依據申請專利範圍第12項所述之處理酚及含酚廢水之活性炭觸媒的製備方法，其中，通入二氧化碳的流量以介於 800~1000ml/min 之間為佳。
30. 15. 依據申請專利範圍第12項所述之處理酚及含酚廢水之活性炭觸媒的製備方法，其中，熱裂解過程中的升溫速率在 2.5°C/min 時有較佳孔隙結構。
35. 16. 依據申請專利範圍第12項所述之處理酚及含酚廢水之活性炭觸媒的製
- 40.

備方法，其中，經過熱裂解過程後，活性碳觸媒表面二價鐵之硫酸亞鐵氧化成具三價鐵之三氧化二鐵活性碳觸媒。

圖式簡單說明：

第一圖係酚之分子結構與直徑示意圖

第二圖係常用氧化物之氧化電位表

第三圖係 Fenton 試劑對酚氧化降解路徑圖

第四圖係 O_3/H_2O_2 系統氧化有機化合物降解路徑圖

第五圖係活性碳之孔隙構造模型示意圖

第六圖係活性碳表面官能基示意圖

第七圖係酸性表面含氧官能基示意圖

第八圖係觸媒含浸之步驟圖

第九圖係本發明活性碳觸媒製備之過程示意方塊圖

第十圖係固定式熱裂解反應器示意圖

第十一圖係本發明以不同含量之活性碳觸媒對酚氧化轉換率圖

第十二圖係本發明以不同含量之活性碳觸媒對酚氧化 COD 之轉化率圖

第十三圖係本發明以不同劑量之 M5-AC 對酚之氧化轉化率圖

5. 第十四圖係本發明以不同劑量之 M5-AC 對酚氧化之 COD 轉化率圖

第十五圖係本發明以 M5-AC 對不同濃度酚之氧化降解圖

10. 第十六圖係本發明以 M5-AC 對不同濃度酚之 COD 氧化圖

第十七圖係本發明以 M5-AC 對酚在不同濃度過氧化氫之氧化圖

第十八圖係本發明以 M5-AC 對酚在不同濃度過氧化氫之氧化 COD 圖

15. 第十九圖係本發明以 M5-AC 對酚在不同反應溫度之氧化圖

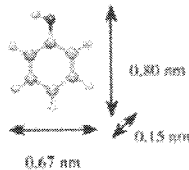
第二十圖係本發明以 M5-AC 對酚在不同反應溫度之氧化 COD 圖

20. 第二十一圖係本發明以 M5-AC 對酚之氧化效能穩定性試驗圖

第二十二圖係本發明以 M5-AC 對酚之氧化效能 COD 穩定性試驗圖

第二十三圖係本發明活性碳觸媒廢水氧化示意圖

25. 第二十四圖係本發明活性碳觸媒處理酚及含酚廢水之過程示意圖



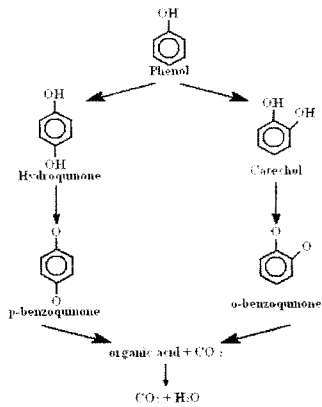
Phenol [C_6H_5OH] (MW: 94)

第一圖

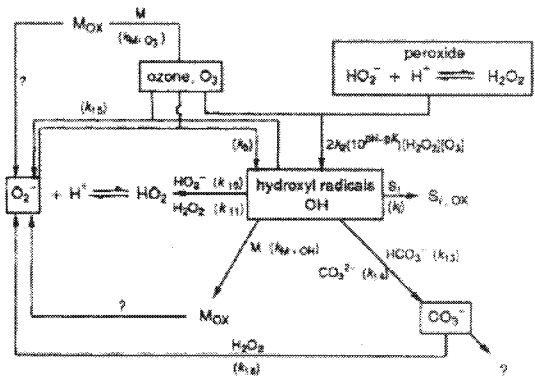
(4)

Species	oxidation potential (V)
fluorine	3.03
hydroxyl radical	2.80
atomic oxygen	2.42
ozone	2.07
hydrogen peroxide	1.78
perhydroxyl radical	1.70
permanganate	1.68
hypobromous acid	1.59
chlorine dioxide	1.57
hypochlorous acid	1.49
hypoiodous acid	1.45
chlorine	1.36
bromine	1.09
iodine	0.54

第二圖

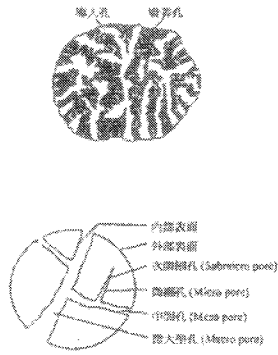


第三圖

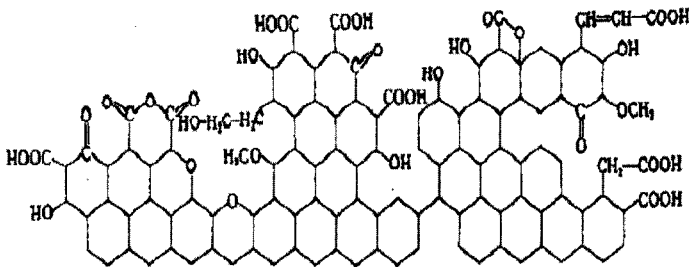


第四圖

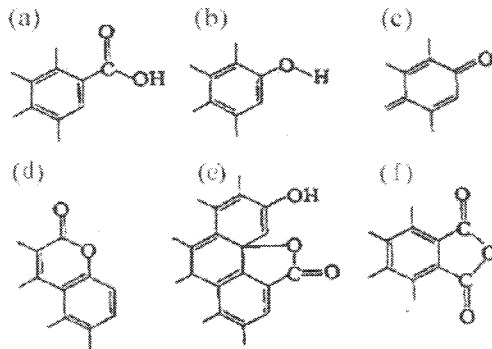
(5)



第五圖



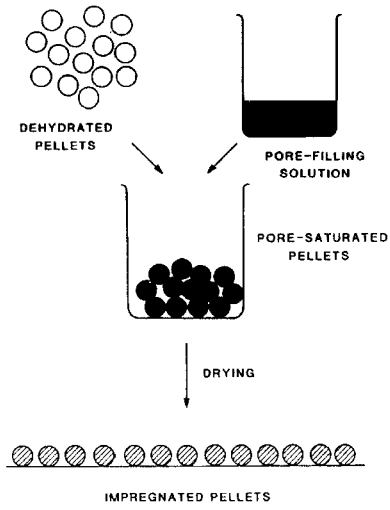
第六圖



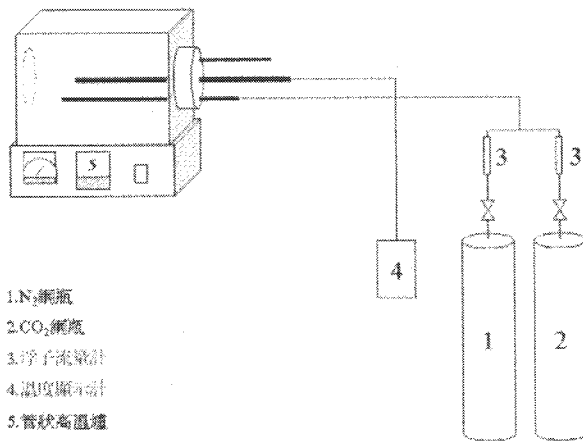
(a)carboxyl, (b)phenolic, (c)quinonoid, (d)normal lactone, (e)fluorescein-type lactone, (f)anhydride originating from neighbouring carboxyl group

第七圖

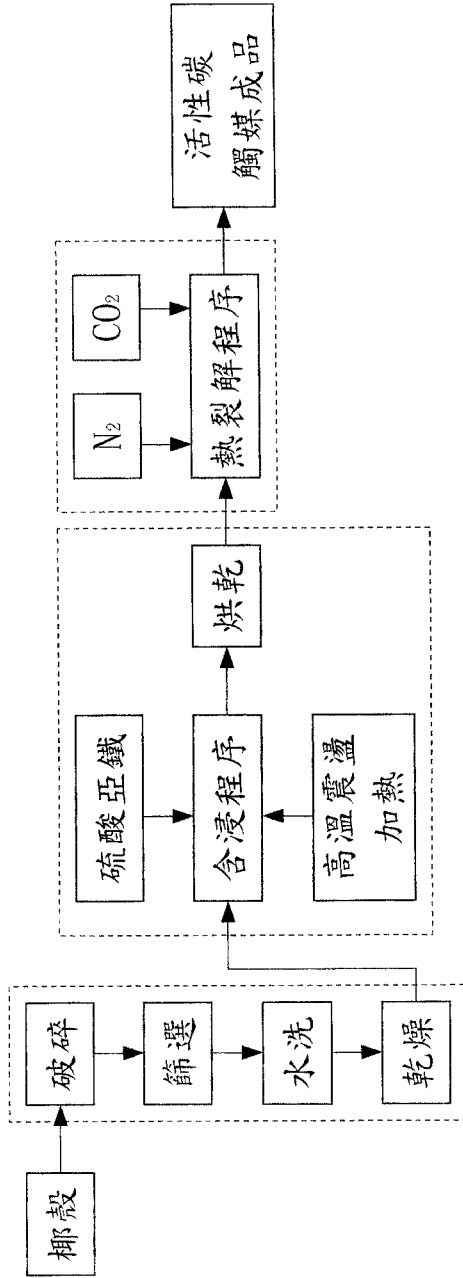
(6)



第八圖

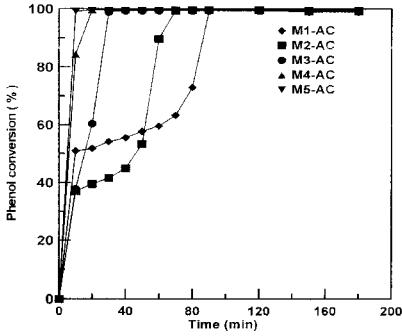


第十圖



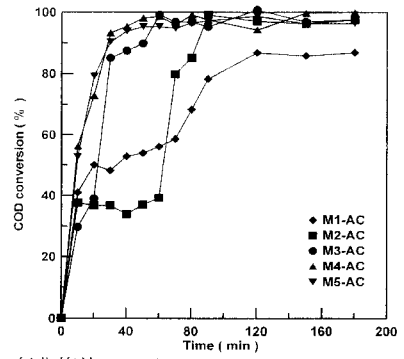
第九圖

(8)



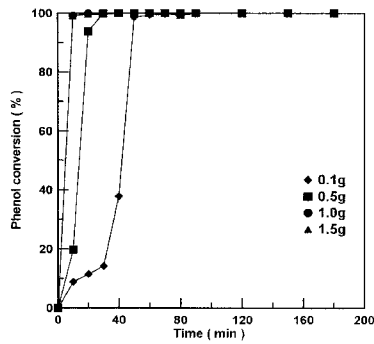
氧化條件：catalyst dosage：3g/L；
phenol/H₂O₂ molar ratio：0.026；
phenol：500mg/L、0.5L；
Temperature：85℃；
Time：180min

第十一圖



氧化條件：catalyst dosage：3g/L；
phenol/H₂O₂ molar ratio：0.026；
phenol：500mg/L、0.5L；
Temperature：85℃；
Time：180min

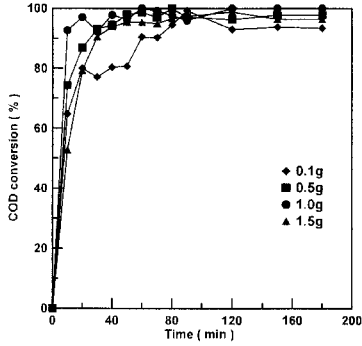
第十二圖



氧化條件：catalyst：M5-AC；
phenol/H₂O₂ molar ratio：0.026；
phenol：500mg/L、0.5L；
Temperature：85℃；
Time：180min

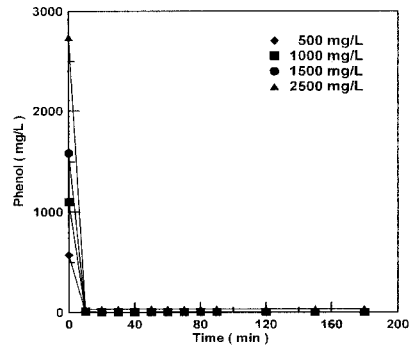
第十三圖

(9)



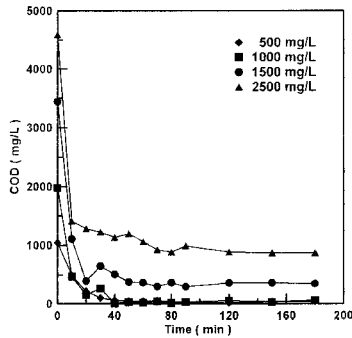
氧化條件：catalyst：M5-AC；
phenol/H₂O₂ molar ratio：0.026；
phenol：500mg/L、0.5L；
Temperature：85℃；
Time：180min

第十四圖



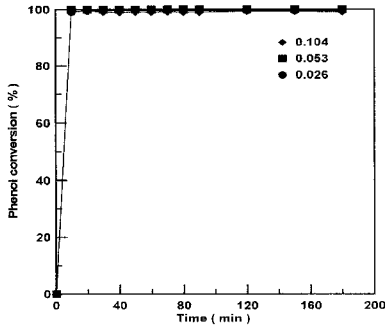
氧化條件：catalyst：M5-AC、3g/L；
phenol/H₂O₂ molar ratio：0.026；
phenol：500mg/L、0.5L；
Temperature：85℃；
Time：180min

第十五圖



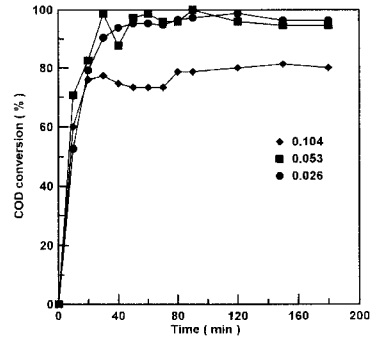
catalyst：M5-AC、3g/L；
phenol/H₂O₂ molar ratio：0.026；
phenol：500mg/L、0.5L；
Temperature：85℃；
Time：180min

第十六圖



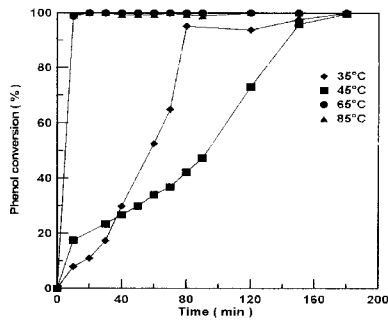
氧化條件：catalyst：M5-AC、3g/L；
phenol：500mg/L、0.5L；
Temperature：85°C；
Time：180min

第十七圖



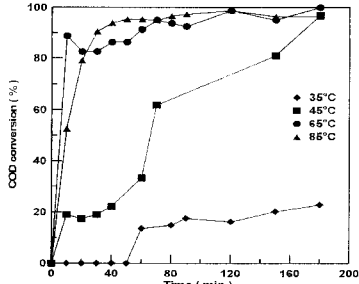
catalyst：catalyst：M5-AC、3g/L；
phenol：500mg/L、0.5L；
Temperature：85°C；
Time：180min

第十八圖



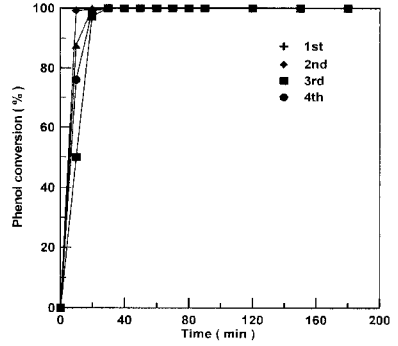
氧化條件：catalyst：M5-AC、3g/L；
phenol/H₂O₂ molar ratio：0.026；
phenol：500mg/L、0.5L；
Time：180min

第十九圖



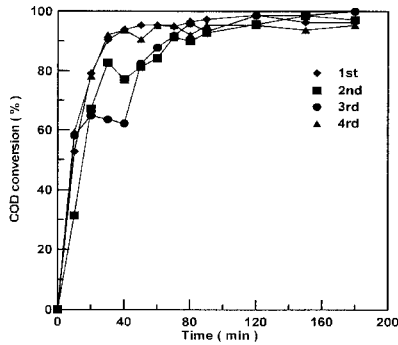
氧化條件：catalyst：M5-AC、3g/L；
phenol/H₂O₂ molar ratio：0.026；
phenol：500mg/L、0.5L；
Time：180min

第二十圖



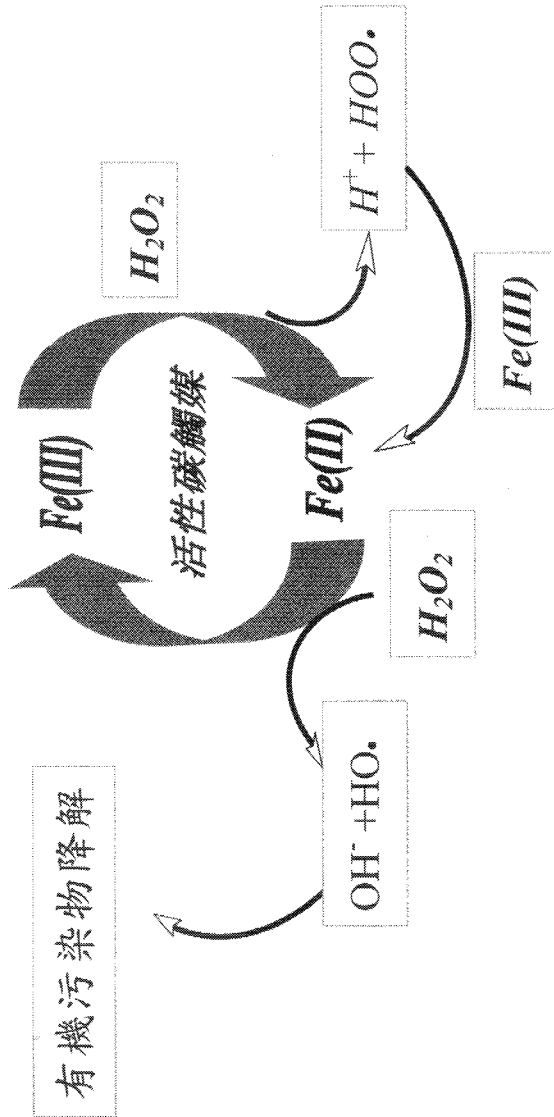
氧化條件：catalyst dosage：M5-AC、3g/L；
phenol/H₂O₂ molar ratio：0.026；
phenol：500mg/L、0.5L；
Temp：85°C；
Time：180min

第二十一圖

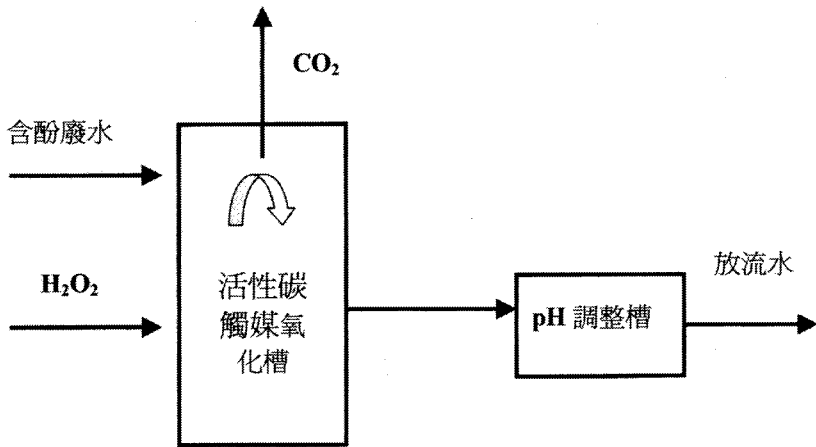


氧化條件：catalyst：M5-AC、3g/L；
phenol/H₂O₂ molar ratio：0.026；
phenol：500mg/L、0.5L；
Time：180min

第二十二圖



第二十三圖



第二十四圖

