

國立臺灣大學環境工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Environmental Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

雙金屬氧化物磁性觸媒合成並應用於

溼式催化氧化甲苯二胺

**Synthesis of Magnetic Binary Metal Oxide Catalyst
and Its Application on Wet Air Oxidation Process for
Decomposition of 2,4-Diaminotoluene**

黃昱文

Yu-Wen Huang

指導教授：張慶源 博士

Advisor: Ching-Yuan Chang, Ph.D.

中華民國九十九年七月

July, 2010

致謝

感謝張慶源老師於此兩年間耐心的溝通與指導，給予研究方向的修正與實驗方面的建議，亦感謝諸位口試委員提供的細節與討論。

謝謝家驥學長對於研究與實驗的指導，敏銳且鉅細靡遺的傾囊相授，使得實驗得以順利的進行。生活的過程中，感謝如秀、美琴及華宇的相伴，總能以歡笑蓋過疲憊，給予彼此精神上的鼓舞與激勵。謝謝同儕們於生活中陪伴的點點滴滴，閃瞬而過的美好與快樂深刻地在我心中畫出一幅幅動人的風景。

由衷感謝吳先琪老師在生活中的協助與肯定，使我們明白著更多的智識與學習是如何發生與進行，也因而相惜著短暫卻真誠無比的生活經歷。

最後，謝謝家人一路的伴隨與肯定，自由卻不放任的提醒我心中最初簡明的信念，書寫著心裡的那本書，不斷地讓自我歷練與處事能夠提升及圓融。

祝福那些曾經幫助過我與我幫助過的人們。平安、快樂。

黃昱文, 2010

中文摘要

本研究進行磁性微奈米觸媒之改質(Pt/ZrO₂/Fe₃O₄, Pt/ZM)及雙金屬氧化物磁性觸媒(Pt/TiO₂-ZrO₂/SiO₂/Fe₃O₄, Pt/T-ZSM)的合成，並應用於觸媒溼式催化氧化反應程序(catalytic wet air oxidation, CWAO)處理甲苯二胺(2,4-diaminotoluene, TDA)，進而比較磁性顆粒的添加及不同觸媒對於 WAO 程序降解 TDA 及其中間副產物的效能。

本實驗所製備之 Pt/ZM 及 Pt/T-ZSM 皆具有優良的比表面積(86.04 及 111.32 m² g⁻¹)，其飽和磁化量分別為 13.14 及 6.08 emu g⁻¹，鉑金屬含量為 2.59 與 1.75 wt. %。經由電子顯微鏡的觀察可知磁性觸媒粒徑皆小於 100 nm，且反應前後皆保有超順磁性之特性，顆粒皆能有效的以高梯度磁性分離機加以固液分離並回收。

於溼式氧化反應中可知溫度為主要的操作參數，溫度越高則提供越多的能量降解有機物質。系統中只要提供足夠的氧氣量即可有效降解 TDA 及其副產物，壓力及轉速之影響小於溫度。

本實驗之水樣體積為 500 mL，於 WAO 系統中反應三小時後，當溫度 T = 523 K，氧氣分壓 P_{O₂} = 1.38 MPa，轉速 N_r = 500 rpm，TDA 初始濃度 C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹ 時，TDA 降解效率(η_{TDA})及 TOC 礦化效率(η_{TOC})分別為 99 與 75%。由此可知 TDA 於高溫氧化的條件下能快速的降解及有效的礦化。在 CWAO 系統中添加 0.5 g Pt/T-ZSM 於前條件時，η_{TDA} 及 η_{TOC} 分別為 99 與 83%。若觸媒的選擇為 0.5 g Pt/ZM 時，在相同反應條件下，則 η_{TDA} 及 η_{TOC} 分別為 99 與 95% 以上。有此可知觸媒的添加能有效的降低反應的活化能，增進反應速率對於降解 TDA 及其中間副產物能提供較佳的催化氧化效果，使得系統能在相同時間獲致較高的礦化效率。以觸媒單位質量 Pt 之處理效能加以比較時，Pt/T-ZSM 與 Pt/ZM 礦化效率之比為 1.29。結果顯示雙金屬觸媒優於單金屬觸媒。

關鍵詞：雙金屬氧化物、磁性觸媒、溼式催化氧化、甲苯二胺、超順磁性

Abstract

This study focuses on the synthesis of magnetic binary metal oxide catalyst (Pt/TiO₂-ZrO₂/SiO₂/Fe₃O₄, Pt/T-ZSM) and the modified of magnetic catalyst (Pt/ZrO₂/Fe₃O₄, Pt/ZM). These magnetic particles are used in the catalytic wet air oxidation process (CWAO) for the decomposition of 2,4-diaminotoluene (TDA). The performances for the treatment of TDA via WAO and CWAO systems are investigated.

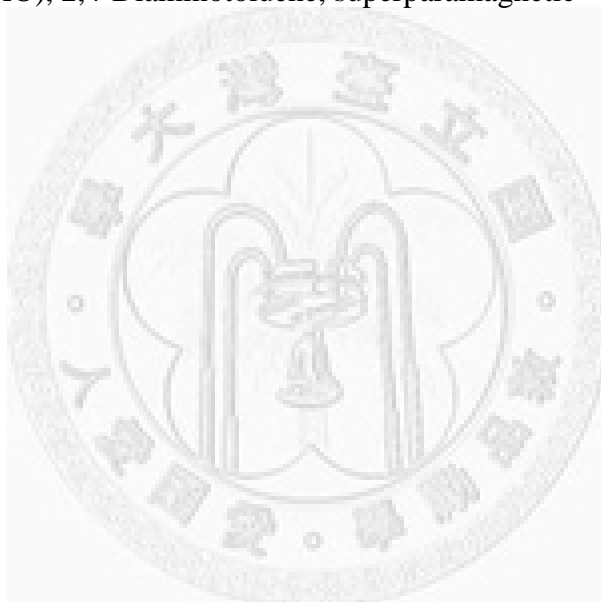
The characteristics of Pt/ZM and Pt/T-ZSM prepared in this work are with BET specific surface areas of 86.04 and 111.32 m² g⁻¹, saturation magnetizations of 13.14 and 6.08 emu g⁻¹ respectively, contents of platinum on the catalyst surface of 2.59 and 1.75 wt.%, diameters of particles are smaller than 100 nm. Further, the superparamagnetic properties of these catalyst are still held after the use in CWAO process.

In WAO system, the dominant operating parameter is temperature (T). The energy supply for the decomposition of contaminants increases with the increasing temperature. To ensure efficient oxidation, of course, the pressure of oxidant (P_{O2}) should be sufficient for the reaction.

After three hours reaction time (t) in WAO, as T = 523 K, P_{O2} = 1.38 MPa, stirring speed N_r = 500 rpm and initial concentration of TDA (C_{TDA0}) = 500 mg L⁻¹, the decomposition efficiency of TDA (η_{TDA}) and mineralization efficiency of TOC (η_{TOC}) are 99 and 75%, respectively. It shows that TDA is nearly decomposed at the condition of high temperature with enough oxidant. For the case with 0.5 g Pt/T-ZSM in CWAO, at the same conditions as above, η_{TDA} and η_{TOC} are 99 and 83%, respectively. In the same reaction conditions with 0.5 g Pt/ZM, η_{TDA} and η_{TOC} are 99

and 95%, respectively. Thus, as the magnetic catalysts are employed in the WAO system, the CWAO process can lower the activation energy of reaction, promoting the reaction rate and giving a higher η_{TOC} at the same reaction time. Comparing the performances per mass of Pt for the two catalysts, the ratio of values of η_{TOC} of Pt/T-ZSM to Pt/ZM is 1.29, indicating the oxidation ability of binary metal oxide catalysts Pt/T-ZSM is better than that of single metal oxide catalyst of Pt/ZM.

Key words: Binary metal oxide, magnetic catalyst, catalytic wet air oxidation (CWAO), 2,4-Diaminotoluene, superparamagnetic



目錄

致謝.....	i
中文摘要.....	ii
Abstract.....	iii
目錄.....	v
圖目錄.....	vii
表目錄.....	ix
符號說明.....	x
第一章 緒論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究內容.....	2
1.3 研究目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	4
2.1 溼式氧化法.....	4
2.1.1 溼式氧化法原理.....	4
2.1.2 反應機制與反應動力學.....	6
2.1.3 反應操作因子的影響.....	7
2.1.4 觸媒溼式催化氧化法.....	9
2.2 甲苯二胺.....	9
2.3 磁性觸媒製備方法.....	10
2.3.1 化學共沉澱法.....	10
2.3.2 溶膠凝膠法.....	10
2.3.3 含浸法.....	12
2.3.4 水熱還原法.....	12
第三章 實驗材料與設備及研究方法.....	15
3.1 實驗材料.....	15
3.1.1 實驗藥品.....	15
3.1.2 實驗氣體.....	16
3.2 實驗設備及分析儀器.....	16
3.2.1 磁性顆粒合成設備.....	16
3.2.2 溼式氧化反應設備.....	17
3.2.3 分析儀器.....	17
3.3 觸媒製備方法及步驟.....	18
3.3.1 Pt/ZSM 合成步驟.....	19
3.3.2 Pt/ZM 合成步驟.....	24
3.4 溼式氧化反應.....	26
3.4.1 反應程序.....	26

3.4.2 反應設備.....	26
3.4.3 反應條件.....	30
3.5 樣品分析.....	32
3.5.1 觸媒特性分析.....	32
第四章 結果與討論.....	38
4.1 觸媒特性分析.....	38
4.1.1 顆粒形態.....	38
4.1.2 顆粒表面分析.....	39
4.1.3 元素定性及半定量分析.....	42
4.1.4 比表面積.....	45
4.1.5 晶型分析.....	53
4.1.6 磁滯曲線.....	56
4.2 溼式催化氧化反應程序降解 TDA	62
4.2.1 反應溫度的影響.....	62
4.2.2 攪拌速率的影響.....	64
4.2.3 反應壓力與氧氣量的影響.....	64
4.2.4 無氧溼式反應對 TDA 的影響	66
4.2.5 表面無鉑金屬之磁性觸媒.....	70
4.2.6 磁性鉑觸媒與雙金屬氧化物磁性鉑觸媒.....	77
4.3 觸媒耐久性分析.....	86
4.3.1 顆粒形態.....	86
4.3.2 磁滯曲線.....	92
4.3.3 晶形結構分析.....	92
第五章 結論與建議.....	98
5.1 結論.....	98
5.1.1 磁性觸媒之物理化學特性.....	98
5.1.2 溼式氧化反應程序.....	98
5.1.3 溼式氧化反應程序.....	99
5.2 建議.....	99
參考文獻.....	100
附錄 A. EDS 元素定性分析	A-1
附錄 B. 實驗數據.....	B-1
附錄 C. pH value	C-1
附錄 D. XRD 圖譜資料庫	D-1
附錄 E. 檢量線	E-1

圖目錄

Fig. 1-1 The schematic flow diagram of this study.....	3
Fig. 2-1 Schematic diagram for wet air oxidation	5
Fig. 2-2 Simplified kinetic model for wet air oxidation	8
Fig. 2-4 Dependence of hydrolysis and condensation rates on pH.....	14
Fig. 3-1 The flow diagram of preparation and analysis of magnetic catalysts	20
Fig. 3-2 The process flow diagram of synthesis of Pt/ZSM	21
Fig. 3-3 The process flow diagram of synthesis of Pt/ZM	25
Fig. 3-4 The process flow diagram of synthesis of Pt/T-ZSM	27
Fig. 3-5 The schematic diagram of thermal treatment processes.....	28
Fig. 3-6 The schematic diagram of wet air oxidation system	29
Fig. 3-7 The flow diagram of wet air oxidation experiments	33
Fig. 3-8 The characteristics of light adsorption of TDA.....	36
Fig. 4-1 The TEM micrographs of ZM and Pt/ZM.....	40
Fig. 4-2 The TEM micrographs of T-ZSM and Pt/T-ZSM.....	41
Fig. 4-3 The SEM micrographs of ZM and Pt/ZM.....	43
Fig. 4-4 The SEM micrographs of binary metal oxide magnetic catalyst	44
Fig. 4-5 The pH dependence of growth and condensation of silica particles during gel formation.....	46
Fig. 4-6 Gas adsorption and desorption of magnetic catalysts	52
Fig. 4-7 The X-ray diffraction of ZM particles.....	54
Fig. 4-8 The X-ray diffraction of Pt/ZM particles	55
Fig. 4-9 The X-ray diffraction of T-ZSM particles	57
Fig. 4-10 The X-ray diffraction of Pt/T-ZSM particles.....	58
Fig. 4-11 Magnetization curves of magnetic catalysts.....	60
Fig. 4-12 Magnetization curves of binary metal oxide magnetic catalysts.....	61
Fig. 4-13 Decomposition of TDA at various temperatures	63
Fig. 4-14 Decomposition of TDA at various rotating speeds	65
Fig. 4-15 Solubility of oxygen in water with varying pressure at various temperatures	67
Fig. 4-16 Decomposition of TDA via WAO at various oxygen partial pressures.....	68
Fig. 4-17 Decomposition of TDA via thermal pyrolysis at various temperatures	69
Fig. 4-18 Time variations of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWAO with 0.5 g ZM at various temperatures	71
Fig. 4-19 Comparison between WAO and CWAO with 0.5 g ZM for decomposition of TDA and TOC at various temperature	72
Fig. 4-20 Time variations of TDA and TOC for the decomposition of TDA via	

CWAO with 0.5 g T-ZSM at various temperatures.....	74
Fig. 4-21 Comparison between WAO and CWAO with 0.5 g T-ZSM for decomposition of TDA and TOC at various temperatures.....	75
Fig. 4-22 Comparison between cases using 0.5 g ZM and 0.5 g T-ZSM for decomposition of TDA and TOC at various temperatures.....	76
Fig. 4-23 Time variations of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWAO with 0.5 g Pt/ZM at various temperatures.....	78
Fig. 4-24 Comparison between WAO and CWAO with 0.5 g Pt/ZM for decomposition of TDA and TOC at various temperatures	79
Fig. 4-25 Comparison between cases using 0.5 g ZM and 0.5 g Pt/ZM for decomposition of TDA and TOC at various temperatures.....	81
Fig. 4-26 Time variations of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWAO with 0.5 g Pt/T-ZSM at various temperatures	82
Fig. 4-27 Comparison between WAO and CWAO with 0.5 g Pt/T-ZSM for decomposition of TDA and TOC at various temperatures.....	83
Fig. 4-28 Comparison between cases using 0.5 g T-ZSM and 0.5 g Pt/T-ZSM for decomposition of TDA and TOC at various temperatures.....	84
Fig. 4-29 Time variations of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWAO with 0.5 g Pt/ZSM at various temperatures	85
Fig. 4-30 Comparison between case using 0.5 g Pt/ZSM and 0.5 g Pt/ZM for decomposition of TDA and TOC at various temperatures.....	87
Fig. 4-31 Comparison between case using 0.5 g Pt/ZSM and 0.5 g Pt/T-ZSM for decomposition of TDA and TOC at various temperatures.....	88
Fig. 4-32 Comparison between case using 0.5 g Pt/T-ZSM and 0.5 g Pt/ZM for decomposition of TDA and TOC at various temperatures.....	89
Fig. 4-33 The TEM micrographs of Pt/ZM and Pt/ZM (used)	90
Fig. 4-34 The TEM micrographs of Pt/T-ZSM and Pt/T-ZSM (used).....	91
Fig. 4-35 The SEM micrographs of Pt/ZM and Pt/ZM (used)	93
Fig. 4-36 Magnetization curves of magnetic catalysts.....	94
Fig. 4-37 Magnetization curves of binary metal oxide magnetic catalysts.....	95
Fig. 4-38 The X-ray diffraction of Pt/ZM (used) and Pt/ZM.....	96
Fig. 4-39 The X-ray diffraction of Pt/T-ZSM (used) and Pt/T-ZSM	97

表目錄

Table 2-1. Physicochemical characteristics of 2,4-diaminotoluene.....	13
Table 3-1. The operating conditions of TDA analysis on HPLC	35
Table 4-1. The weight percentage of elements of various magnetic catalysts by SEM/EDS.....	47
Table 4-2. The weight percentage of elements of magnetic catalysts and binary metal oxide catalysts by SEM/EDS	48
Table 4-3. The weight percentage of elements of magnetic catalysts and binary metal oxide catalysts by SEM/EDS	49
Table 4-4. Characteristics of various magnetic particles	51
Table 4-5. Saturation magnetization of various magnetic catalysts.....	59



符號說明

BDDT: Brunauer, Deming, Deming, Teller; Brunauer et al.

BET: Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller.

BOD: Biochemical oxygen demand.

C_{TDA} : Concentration of TDA, mg L^{-1}

COD: Chemical oxygen demand

CWAO: Catalytic wet air oxidation process

DMP: Dimethyl phthalate

EDS: X-ray energy dispersive spectrometer

HPLC: High performance liquid chromatography

M: Magnetic core, Fe_3O_4

N_r : Rotating speed, rpm

P_{O_2} : Partial pressure of oxidant, MPa

PID: Proportional integrate-derivative controller

PTFE: Polytetrafluoroethylene

Pt/T-ZSM: Magnetic particles, $\text{Pt/TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{/SiO}_2\text{/Fe}_3\text{O}_4$

Pt/ZM: Magnetic particles, $\text{Pt/ZrO}_2\text{/Fe}_3\text{O}_4$

Pt/ZSM: Magnetic particles, $\text{Pt/ZrO}_2\text{/SiO}_2\text{/Fe}_3\text{O}_4$

SEM: Scanning electron microscope

SM: Magnetic particles, $\text{SiO}_2\text{/Fe}_3\text{O}_4$

SQUID: Superconducting quantum interference devices

t_0 : The time at beginning

t_r : The time at beginning of oxidation reacts

T-ZSM: Magnetic particles, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{/SiO}_2\text{/Fe}_3\text{O}_4$

TDA: Concentration of 2,4-diaminotoluene

TDA₀: Initial concentration of 2,4-diaminotoluene

TDI: Toluene diisocyanate

TEM: Transmission electron microscopy

TEOS: Tetraethyl orthosilicate

TOC: Concentration of total organic carbon

TOC₀: Initial concentration of TOC

WAO: Wet air oxidation process

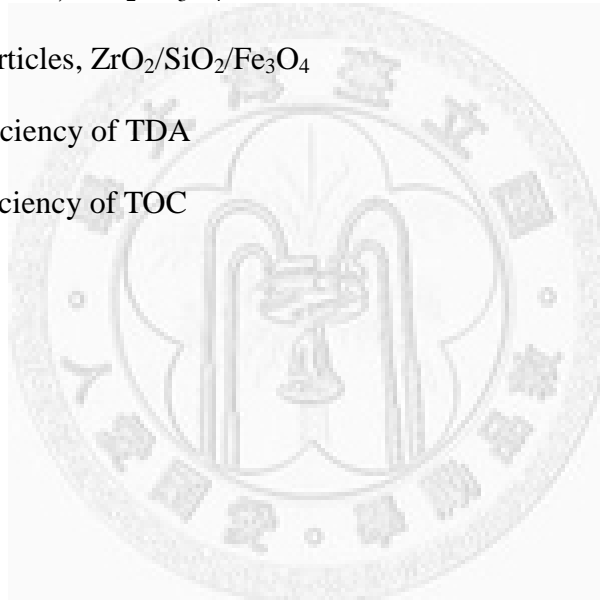
XRD: X-ray diffraction

ZM: Magnetic particles, ZrO₂/Fe₃O₄

ZSM: Magnetic particles, ZrO₂/SiO₂/Fe₃O₄

η_{TDA}: Removal efficiency of TDA

η_{TOC}: Removal efficiency of TOC



第一章 緒論

1.1 研究背景

傳統廢水處理單元中常選用異相觸媒做為催化反應的添加劑，其優點為可再生重複使用，且不會隨著反應而變質或造成二次污染。微奈米觸媒之開發與應用已行之有年，高比表面積與活性位置對於反應催化效果有顯著提升，於系統單元中添加此類觸媒可增加質量傳輸效率與吸附量。且其合成方法與技術漸趨成熟，因此觸媒微粒化為目前主要的應用趨勢，但由於此類觸媒的粒徑微小不易沉降，若使用過濾法亦無法有效的回收且容易造成過濾系統的阻塞使得觸媒無法再生利用，於此，本研究欲合成具有超順磁性的微奈米觸媒，並於觸媒擔體外層進行改質使得催化效能提升。於觸媒回收上僅需外加磁場即可有效收集顆粒，不會造成環境的二次污染且能重複使用。

超順磁性微奈米觸媒的特性為不外加磁場的情況下，藉由攪拌即能夠有效的散佈於反應系統中，顆粒彼此不因殘磁性而相互吸引，充分的與反應物接觸並且進行催化反應。合成具有高飽和磁化量、顆粒尺寸微小、高機械強度與耐久性的磁性顆粒為本研究的主要目標。

本實驗以 Fe_3O_4 為磁性核心，在磁核外層包裹及披覆不同的氧化物，並在磁性擔體上燒結鉑金屬以利反應的催化氧化效能。除了磁性觸媒的合成與改質外，本研究亦合成具有雙金屬氧化物之磁性觸媒，探討雙金屬氧化物與單一金屬氧化物的磁性觸媒於催化氧化效果上的異同。

於反應上，本研究選擇甲苯二胺 (2,4-diaminotoluene, TDA) 做為反應目標污染物，TDA 常出現於 PU 製程的污染廢水中、顯影劑、染髮劑、紡織染整廢水中，其揮發性低且水解作用不明顯，為上述污染系統中高濃度的有機物質，因其毒性與特性已被列管為毒性化學物質。

本研究欲利用溼式氧化法 (wet air oxidation, WAO) 來處理此類高濃度的有機廢水，WAO 為一高溫高壓的密閉反應系統，常利用氧氣或空氣做為氧化劑的

來源，其高溫 (398-593 K) 供給系統能量進而分解有機或無機物質，而高壓 (0.5-20 MPa) 能夠使反應溶液保持液相不氣化並提高系統溶氧量。再者，可利用本研究所合成之磁性顆粒做為觸媒的添加，藉由溼式催化氧化反應程序 (catalytic wet air oxidation, CWAO) 來降低反應的活化能並利用觸媒的催化氧化效果來提升對於 TDA 及中間副產物的降解效能。

1.2 研究內容

本研究以磁性觸媒的改質與合成並應用於溼式催化氧化反應程序處理高濃度有機廢水為主軸。首先將進行不同磁性顆粒的合成，利用化學共沉澱法製備磁核 Fe_3O_4 ，以溶膠凝膠法合成不同氧化物包裹磁核，再利用含浸法製備具有鉑金屬的磁性觸媒。合成後的磁性觸媒將進行各種物理化學的特性分析，且應用在溼式催化氧化反應程序後再次探討觸媒特性是否改變。

而溼式催化氧化反應程序可分成兩部分，首先探討單純以溼式氧化反應程序對於 TDA 與其中間副產物的降解情形，其操作條件有反應溫度、反應壓力、攪拌速率等，探討最適條件及其反應機制。再者，利用不同磁性觸媒的添加來瞭解 CWAO 程序對於降解 TDA 及其副產物的效能，並與傳統溼式氧化反應進行降解效能的比較。實驗初步架構如 Fig. 1-1 所示。

1.3 研究目的

本研究將進行磁性觸媒的改質與合成並應用於溼式催化氧化分解 TDA，探討觸媒的添加與否對於降解情形的影響，並進行觸媒特性分析與樣品分析。其主要研究目的的分述如下。

1. 磁性觸媒的合成與製備，並分析其物理化學特性。
2. 探討溼式氧化反應降解 TDA 之最適操作條件。
3. 觸媒溼式催化氧化分解 TDA 之效能分析與探討。
4. 瞭解溼式催化氧化反應程序對於去除 TDA 及其副產物的影響與機制。

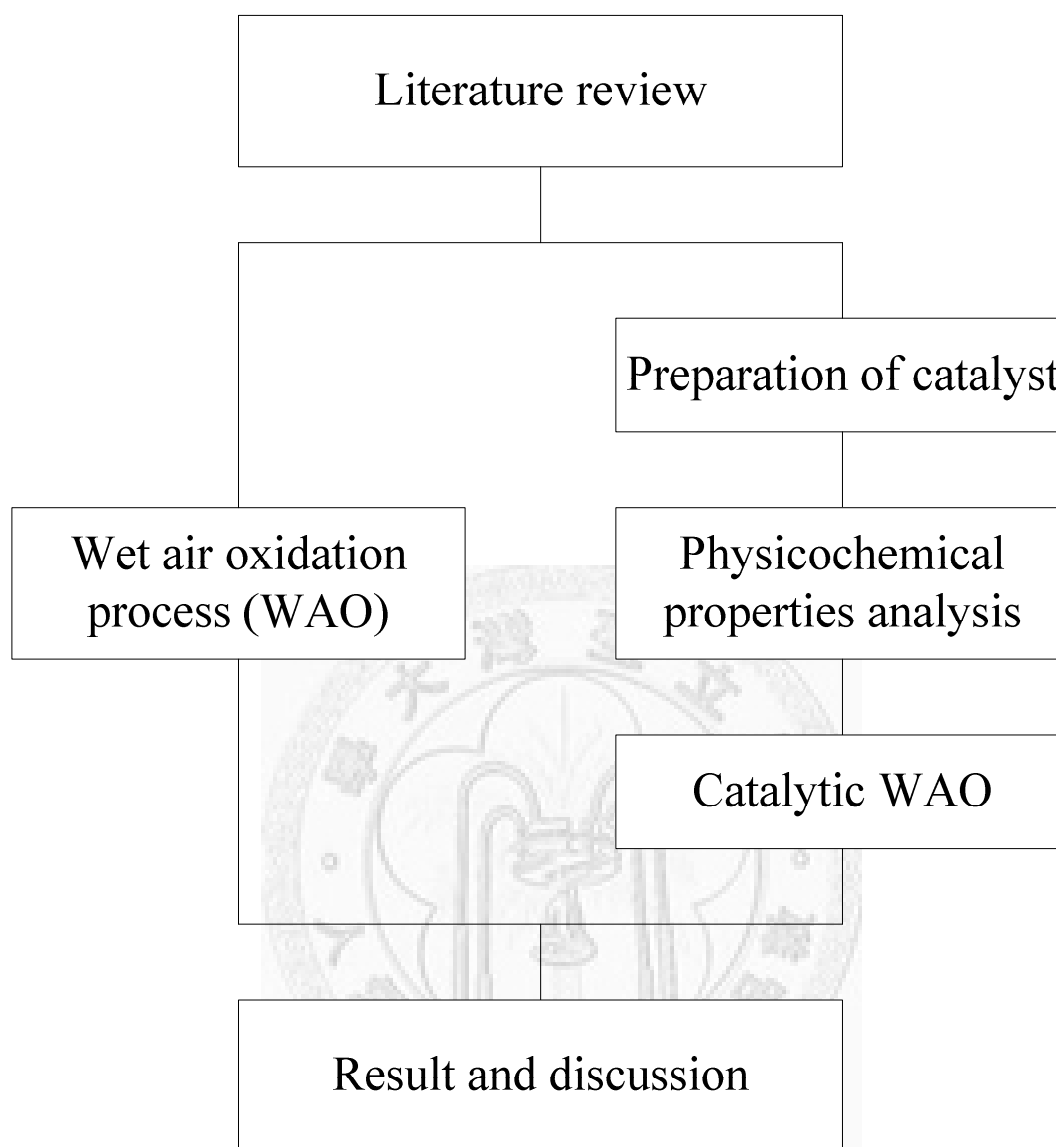


Fig. 1-1. The schematic flow diagram of this study.

第二章 文獻回顧

2.1 溼式氧化法

2.1.1 溼式氧化法原理

溼式氧化法為在高溫及高壓的反應條件下，於混合均勻的液相系統中藉由氧化劑的通入來達到氧化去除水中有機物的效果。一般而言，操作溫度的範圍為 398-593 K，操作壓力的範圍為 0.5-20 MPa。其中氧化劑的來源主要為空氣或氧氣，一般皆以氣態氧作為通入系統的工作氣體。

反應時使用高溫的主要目的為提供系統反應的能量，並加快氧化的反應速率使得反應時間得以縮短。而高壓的目的為維持反應液體為液相狀態，不因高溫導致液體蒸發或逸散，並且可以增加工作氣體於溶液中的溶解度，使得液相中的溶氧較佳。於液相中能增加有機物與氧化劑的接觸使其反應性與熱傳效果優於氣相(陳詩韻，2008)。

在溼式氧化反應中，其目標為將有機物氧化分解成為 H_2O 與 CO_2 。而在降解有機物的過程中，大分子的物質藉由高溫高壓氧化作用將其分解成較小分子的有機物。若要將此類低碳鏈的有機物質(例如：乙酸、酮類、乙醛等)完全降解則需要提供更高的反應能量，因此，傳統的溼式氧化反應無法有效將有機廢水完全礦化成 CO_2 及 H_2O 。溼式氧化反應對於有機物的降解反應機制如 Fig. 2-1 所示，而其單元的優點如下所述。

WAO 常用於處理較高濃度的有機廢水，尤其是廢水量過大且不適合燃燒者及化學需氧量(Chemical oxygen demand, COD)過高的廢水，一般較常應用的 COD 範圍約為 20-200 $g L^{-1}$ 。溼式氧化反應亦可應用於處理具有高污染、高毒性之廢水，氧化反應後可以大幅減低 COD 與生化需氧量(Biochemical oxygen demand, BOD)值，適合做為生物處理的前處理單元。WAO 多為批次反應，反應結束後不會有二次污染及氣體逸散的可能性，且其反應所產生的能量可以提供熱回收。

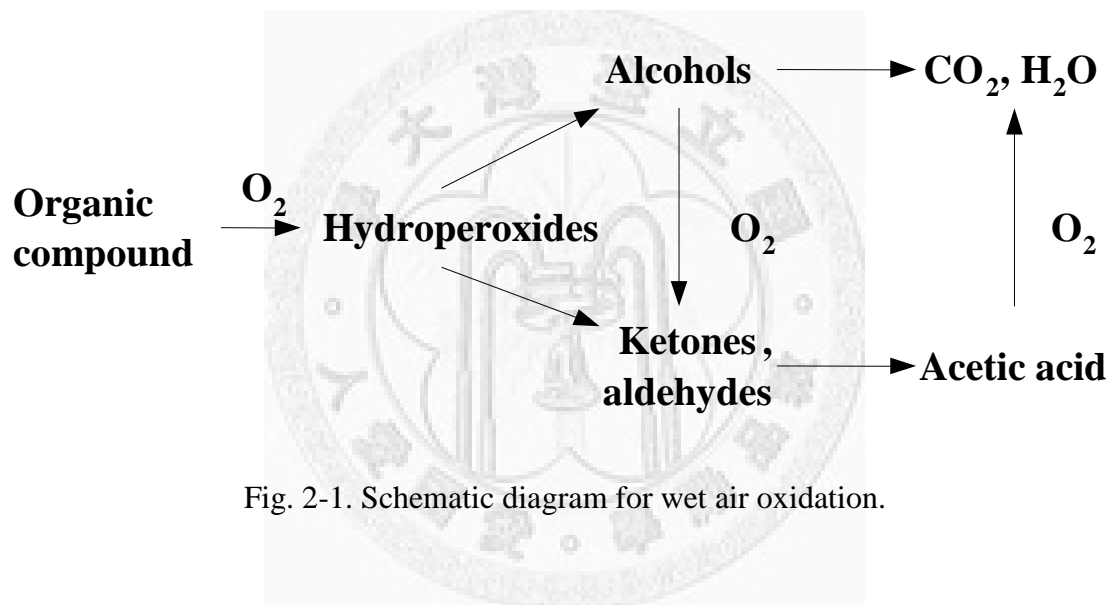
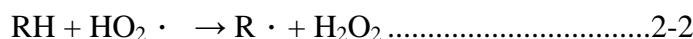
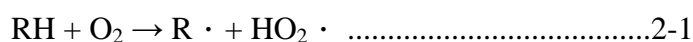


Fig. 2-1. Schematic diagram for wet air oxidation.

2.1.2 反應機制與反應動力學

溼式氧化分解有機物之反應機制的提出 (Li et al., 1991)，使得可以利用簡易的方程式來描述其有機物在氧化過程中的反應途徑，並瞭解可能產生的氧化反應。其有機物之自由基反應如式 2-1 至 2-6 所示。



示中 R 為有機物的官能基，當氧化反應進行時會先破壞較弱鍵結的 C-H 鍵結而形成 R·，而所產生的 HO₂· 會再與有機物反應生成 H₂O₂。於溼式氧化反應中所提供的高溫條件下，H₂O₂ 將與同相或異相物質 M 反應，快速的分解生成 HO· 氫氧自由基。反應系統中，HO₂· 與 HO· 的濃度遠小於 O₂ 及 H₂O₂，因此氫鍵的失去被視為主要的反應速率因子。當有機物自由基 R· 與氧氣進行反應時會產生有機過氧化物，而其不穩定的狀態常導致大分子破壞而形成短鏈且較低碳數的副產物。經由式 2-7 及 Fig. 2-2 (Li et al., 1991) 可以瞭解到溼式氧化之反應途徑與副產物生成現象。

$$\frac{[\text{A+B}]}{[\text{A+B}]_0} = \frac{k_2}{k_1+k_2-k_3} e^{-k_3 t} + \frac{(k_1-k_3)}{k_1+k_2-k_3} e^{-(k_1+k_2)t} \dots\dots\dots 2-7$$

式中 A+B 為溶液中初始之總有機碳(Total organic carbon, TOC)值，其中 k₁、k₂、k₃ 為三種途徑所影響的反應速率常數。隨著系統溫度的上升，k₁ 與 k₃ 會上升使得反應能順利的由 A 或 B 氧化成最終產物之 C 狀態 (Li et al., 1991)。當 k₂ 為系統中較重要的反應速率常數時，則溼式氧化過程中將會產生較多難分解的低碳數有機物 (例如：乙酸)。

Figure 2-2 中，A 為反應前的有機物及反應所生成較易分解的不穩定中間產物，B 為難分解的有機副產物，C 為氧化後之最終產物。一般而言，C 為 H₂O 與 CO₂，而 A、B、C 常以 TOC 濃度表示之。

2.1.3 反應操作因子的影響

溼式氧化系統中的反應速率與其反應溫度、氧化劑多寡、反應壓力、攪拌速率等因子有關，以下將針對不同操作條件來探討其變化對於溼式氧化反應的影響。

1. 反應溫度

WAO 為一高溫高壓的氧化反應，當系統提供較高的溫度，其氧化與熱解的效果也越佳，當外界供給的能量越多使得反應得以較快的進行。文獻中以 433、453、473、493 K 做為氧化水中甲基丙烯酸甲酯的操作條件，得知當溫度越高可以提供熱解與氧化的能量越多，對於污染物去除的效率與速率皆較佳 (吳憶伶，2009)。

2. 反應壓力

溼式氧化反應中，壓力的大小取決於氧化劑通入的多寡，而壓力也將決定氧氣的溶解度，並使高溫反應時能維持液相。氧化劑於液相中的含量多寡將影響溼式氧化的反應，而系統的總壓為其飽和蒸汽壓與氧化劑的總合。文獻中利用不同氧化劑量降解鄰苯二甲酸二甲酯(Dimethyl phthalate, DMP)，發現所通入的四種壓力對於分解 DMP 沒有太大的影響，液相中只要存在足夠的溶氧即可有效的達到相同的去除效率，過量的氧化劑並無益處 (陳詩韻，2008)。

3. 攪拌速率

系統中的攪拌能使溶液均質、熱量分布均勻、溶氧效率提高且供給較佳的質量傳輸效果。文獻中以 300、500、700 rpm 的攪拌速率進行溼式氧化分解 DMP 的實驗發現其中以 500 rpm 為最佳操作條件，過高的轉速使得系統中的速度梯度降低，反而無法提供良好的混合效果 (陳詩韻，2008)。

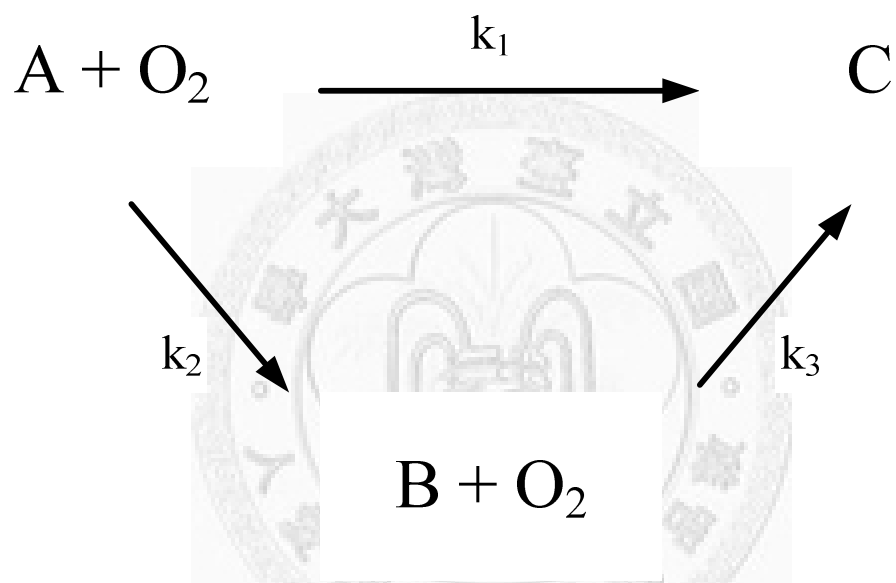


Fig. 2-2. Simplified kinetic model for wet air oxidation. A and B: Organic carbon, C: carbon dioxide.

2.1.4 觸媒溼式催化氧化法

傳統的溼式氧化反應無法完全有效的將水中的有機物質礦化成 H_2O 及 CO_2 ，反應的最終產物常是低碳鏈的有機酸，若要分解此類有機物質則需要提供更高的能量與反應時間才可有效的去除。因此為改善能源與時間上的消耗，常以觸媒添加的方式來改善溼式氧化反應的缺點。

系統中添加異相觸媒將可降低反應的活化能，且觸媒具有許多活性吸附位置可做為有機物吸附的承載。而異相觸媒能夠提供穩定性的維持且具有可回收的特性，不會因反應過後而造成二次污染與毒性。在持續攪拌的氧化過程中所造成的反應環境使得觸媒必須選擇高機械強度、高耐用性的異相觸媒。而觸媒表面若含有貴重金屬，則活性金屬將對於污染物質具有一定的選擇性及催化氧化的效果。一般常用的貴重金屬有鉑、銀、鈀等。觸媒添加使得反應途徑的改變，其降解反應的方程式如式 2-8 至 2-10 所示。



2.2 甲苯二胺

甲苯二胺常為工業製程上所產生的副產物，其來源主要來自各種人為的產品製造程序。其用途，一般常用於照片顯影劑的製作、紡織業者染料製造時所產生的中間產物、染髮劑中複合成分之一，亦於合成人造皮革的製程上產生 2,4-甲苯二異氰酸鹽 (2,4-Toluene diisocyanate, TDI)，而 TDI 常用於合成人造皮革 (Polyurethanes, PU) 材料。

一般甲苯二胺於環境中的存在大多為相關化合物及產品生產時所造成的外洩量。因為甲苯二胺的揮發性比水低，且水解作用並不明顯，因此生物分解作用為最有可能的環境流佈機制。TDA 已被國內環保署列管為毒性化學物質，一般人類可能的口服致死劑量為 $50-500 \text{ mg kg}^{-1}$ ，相當於一個體重 70 公斤的成人攝入

一茶匙的劑量。

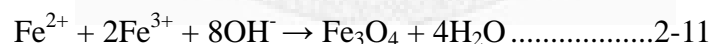
TDA 容易因高溫而產生反應變質，在中性或鹼性的溶液中將很快氧化成深色的產物。其物理化學特性如 Table 2-1 所示。文獻 (Watanabe, 1989)指出利用雙氧水於室溫下氧化水中 TDA，當反應持續兩天後分析其水樣可以瞭解其中間產物與反應過程所產生的化合物，氧化反應機制如 Fig. 2-3 所示。以生物方法降解水中 TDA 時，菌種馴化的程度及接種的多寡會影響生物分解的程度 (Pesce and Munderlin, 1997)。而在高級氧化處理方面，在臭氧濃度為 34.65 mg L^{-1} ，進氣流量為 1.94 L min^{-1} 下，反應三十分鐘後即可將 TDA 完全轉化，但於反應四小時後 TOC 僅去除 25% (吳仲平，2002)。

2.3 磁性觸媒製備方法

2.3.1 化學共沉澱法

化學共沉澱法 (Chemical coprecipitation)是將金屬鹽類水溶液依特定化學比例與鹼性溶液混合，使得產生兩種金屬氫氧化物共同沉澱，而經由加熱的轉化過程後成為氧化物，此方法能製備粒徑分布窄但較為均勻的顆粒。

理論上 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 之莫耳數比為 1:2，當系統添加足夠的鹼液時即可生成一莫耳的 Fe_3O_4 ，其理論方程式如式 2-11 所示。



在相同的反應條件下，利用添加不同的鹼液來探討對於 Fe_3O_4 飽和磁化量大小的影響 (Gribanov et al., 1990)，由實驗可得知添加氨水為水解劑者可得最大飽和磁化量，其原因為若利用強鹼溶液做為水解劑時會形成大量錯離子，生成無磁性的氫氧化物沉澱，而氨水 pH 值位於 8-10，能有效生成高磁化量的產物。

2.3.2 溶膠凝膠法

溶膠凝膠法 (Sol-gel method)是將無機鹽類溶於水或有機溶劑中所混合均勻的溶液，置於其中的膠體顆粒將利用溶質與溶劑間的反應而形成凝膠狀態，經過加熱後則可形成固體物或其它氧化物質 (閻子峰，2004)。

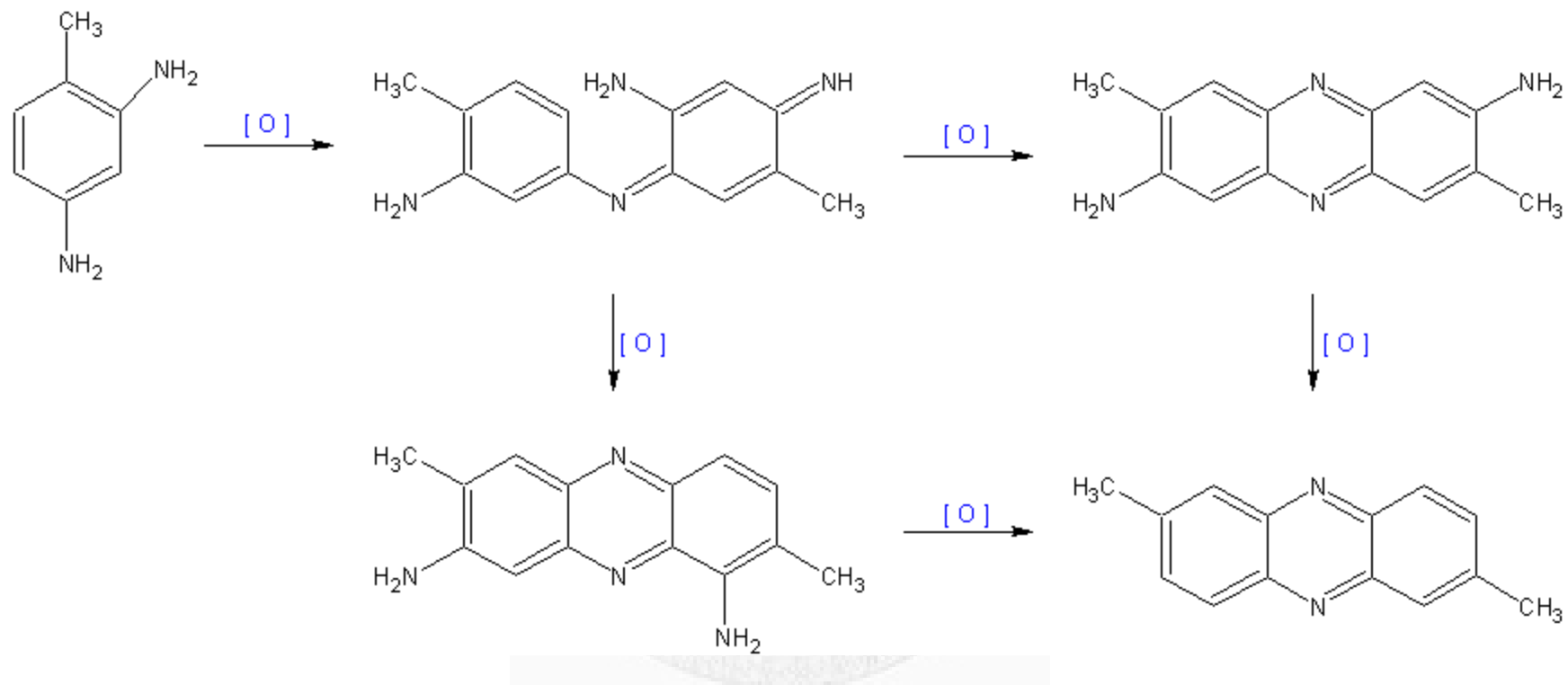


Fig. 2-3. Reaction mechanism of TDA With Hydrogen peroxide (Watanabe, 1989).

當溶質與溶劑形成水解反應 (hydrolysis)的同時也將伴隨著不同程度的縮合反應 (condensation)，而其中的影響因子取決於反應系統中 pH 值的大小 (Karlin, 2002)，如 Fig. 2-4 所示。

在不同的 pH 條件下具有不同的催化效果，因此將影響到顆粒的大小、形態與結構上的不同。以酸性溶液做為催化劑時產生親電子性攻擊，水解反應將大於縮合反應，此時磁性觸媒會形成單一粒徑較大的顆粒。若以鹼性溶液做為催化劑時產生氫氧根離子之親核性攻擊，此時縮合反應大於水解反應，顆粒形態將以小顆粒聚集的方式存在。

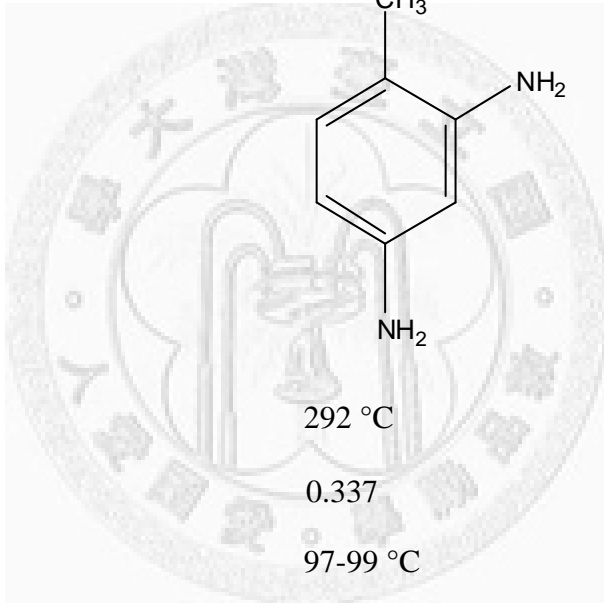
2.3.3 含浸法

含浸法 (Impregnation)為一相當簡易的觸媒合成方式。早期常使用於奈米金觸媒的合成，常以氯酸金屬鹽類做為前驅物質，與製備材料均勻混合後沉降，再經由脫水與乾燥的過程後送入高溫爐鍛燒並利用氫氣還原貴金屬使之活化。此製備方法簡單省能，但其缺點為製備後的觸媒粒徑較不均，且貴金屬分佈不夠均質。

2.3.4 水熱還原法

水熱法 (Hydrothermal)是於一密閉的系統中，以水溶液均勻的與觸媒接觸，並利用高溫的方式進行反應，於反應中通入氫氣進行貴金屬的還原，其優點能更有效的使觸媒與氫氣接觸進而還原貴金屬 (吳憶伶，2009)。

Table 2-1. Physicochemical characteristics of 2,4-diaminotoluene

英文名	2,4-Diaminotoluene
中文名	甲苯二胺 (二氨基甲苯)
俗名	TDA
狀態	無色或棕色針狀固體
分子量	122.17
化學式	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$
結構式	
沸點	292 °C
log K _{ow}	0.337
熔點	97-99 °C
蒸氣壓 at 20 °C	5.52×10^{-5} mmHg
水中溶解度	7.47 g L ⁻¹
LD50	325 mg Kg ⁻¹ (鼠, 口服)
容許濃度(TWA)	0.005 ppm

LD50: 半致死劑量(Lethal dose, 50%)

TWA: 容許濃度(Time weighted average)

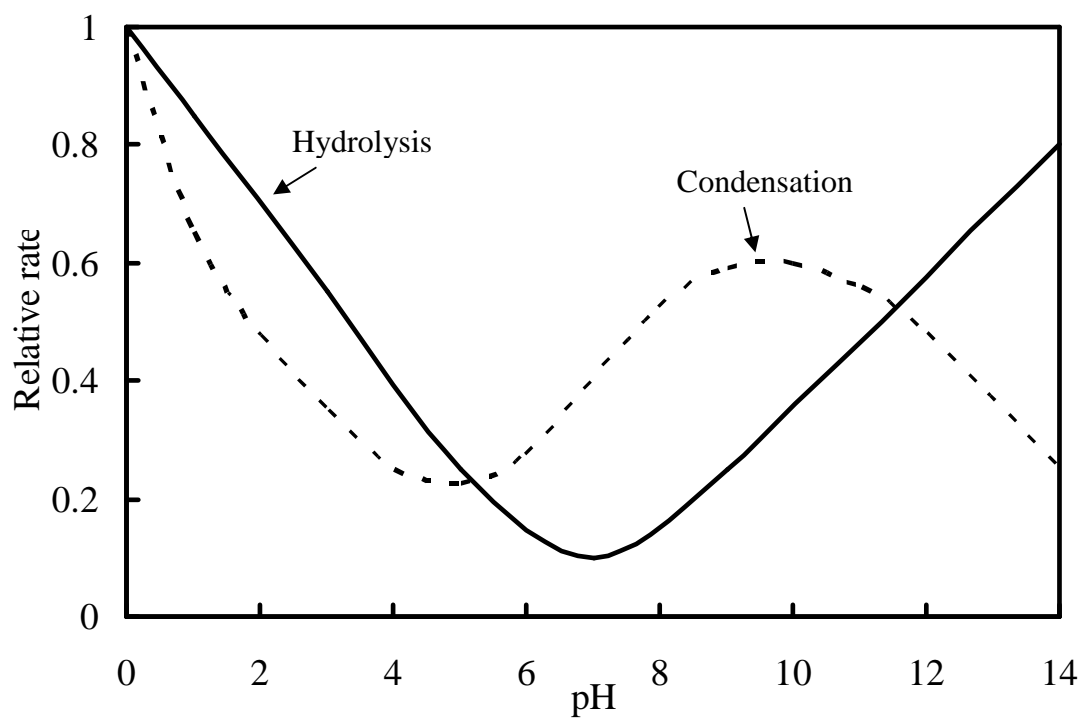


Fig. 2-4. Dependence of hydrolysis and condensation rates on pH.

第三章 實驗材料與設備及研究方法

本研究以微奈米等級之磁性顆粒為載體製備氧化觸媒並應用於溼式氧化系統中以分解水中甲苯二胺及其氧化副產物。

本實驗主要架構可分為三部分:首先為磁性觸媒的製備與改質;其次為探討以溼式氧化程序對於降解目標污染物的最佳反應條件;最後為結合磁性顆粒催化氧化 TDA 及其副產物,並比較不同觸媒對於系統及反應的優序。實驗材料與設備、分析儀器、觸媒製備步驟及實驗操作等細節分述如後。

3.1 實驗材料

3.1.1 實驗藥品

1. 氯化鐵: Iron(III) chloride-6-hydrate, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, reagent grade, Merck KGaA, Darmstadt, Germany.
2. 氯化亞鐵: Iron(II) chloride tetrahydrate, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, reagent grade, Merck KGaA, Darmstadt, Germany.
3. 氨水: Ammonium hydroxide, NH_4OH , 25%, reagent grade, Merck KGaA, Darmstadt, Germany.
4. 異丙醇: Isopropylalcohol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, 99.9%, reagent grade, Merck, KGaA, Darmstadt, Germany.
5. 四乙基氧矽: Tetraethylorthosilicate, TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 99%, reagent grade, Merck KGaA, Darmstadt, Germany.
6. 特丁鋯醇: Zirconium(IV) tert-butoxide, $\text{Zr}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_4$, 99%, reagent grade, Aldrich, Steinheim, Germany.
7. 硝酸: Nitric acid, HNO_3 , reagent grade, Merck KGaA, Darmstadt, Germany.
8. 六氯鉑酸: Chloroplatinic acid hexahydrate, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, reagent grade,

Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany.

9. 甲苯二胺: 2,4-Diaminotoluene, $C_7H_{10}N_2$, 98%, reagent grade, Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany.
10. 硫酸: Sulfuric acid, H_2SO_4 , 99%, reagent grade, Nihon Shiyaku, Osaka, Japan.
11. 氰甲烷: Acetonitrile, CH_3CN , 99%, reagent grade, Merck, Darmstadt, Germany.
12. 過硫酸鈉: Sodium Peroxodisulfate, $Na_2S_2O_8$, reagent grade, Nacalai Tesque Inc., Kyoto, Japan.
13. 磷酸: Phosphoric acid, H_3PO_4 , reagent grade, J.T.Baker, Phillipsburg, New Jersey, USA.
14. pH標準溶液: Buffer solution, pH 7.00, Phosphate, J.T.Baker, Phillipsburg, New Jersey, USA.
15. pH標準溶液: Buffer solution, pH 4.00, Phthalate, J.T.Baker, Phillipsburg, New Jersey, USA.

3.1.2 實驗氣體

1. 氧氣: O_2 , 99.99%, San Fu Chemical Co. Ltd., Taipei, Taiwan.
2. 氮氣: N_2 , 99.99%, San Fu Chemical Co. Ltd., Taipei, Taiwan.
3. 氫氣: H_2 , 99.99%, San Fu Chemical Co. Ltd., Taipei, Taiwan.

3.2 實驗設備及分析儀器

3.2.1 磁性顆粒合成設備

1. 加熱攪拌裝置: Thermal plate stirrers, Series 730, PMC Co., Ltd., Dubuque, IO, USA.
2. 超音波震盪器: Ultrasonic cleaner, 104 H, NEY, Jamestown, NY, USA.
3. 紅外線低溫乾燥設備
4. 烘箱: Oven, DOS60, Deng Yng, Taipei, Taiwan.

5. 程式控制型高溫爐: Furnace, DF-40, Deng Yng, Taipei, Taiwan.
6. 攪拌裝置: Stirrer, G-100RT, Shin Kwang, Taipei, Taiwan.
7. 導電度計: Conductivity meter, LF320, WTW Co. Ltd., Weilheim, Germany.

3.2.2 溼式氧化反應設備

1. 反應槽: Reactor , A 600 mL bench top reactor with magnetic drive, PTFE gasket, Alloy 600, 115V variable, Speed motor 1/8 hp, 2000 psi gage, and 4848EB PID controller, Parr Instrument Company, Moline, Illinois, USA.
2. 轉速顯示模組: Tach display module, TDM, Parr Instrument Company, Moline, Illinois, USA.
3. 壓力顯示模組: Pressure display module, PDM, Parr Instrument Company, Moline, Illinois, USA.
4. 冷凝裝置: Reflux take-off condenser, RTC, 材質: T316, Parr Instrument Company, Moline, Illinois, USA.
5. 攪拌裝置: Gas entrainment stirrer with removable baffle set, GS, 材質: T316, Parr Instrument Company, Moline, Illinois, USA.
6. 觸媒床: Static catalyst basket, SB, 材質: T316, Parr Instrument Company, Moline, Illinois, USA.

3.2.3 分析儀器

1. 總有機碳分析儀: Total organic carbon analyzer, Model 1010-Wet oxidation, O-I Analytical, College Station, Texas, USA.
2. 高效能液相層析儀: High performance liquid chromatography, 1200 Series Binary LC System, Agilent Technologies, Santa Clara, California, USA.
3. 比表面積分析儀: Specific Surface Area & Pore Size Distribution Analyzer by Gas Adsorption Method, ASAP 2010, Micromeritics, Norcross, GA, USA.
4. X光粉末繞射儀: X-ray powder diffraction, PANalytical, X' Pert PRO, Almelo,

The Netherlands.

5. X光能量散譜儀: X-ray energy dispersive spectrometer, EDS, LEO 1530, Cambridgeshire, UK.
6. 超高解析可變真空場發射掃描式電子顯微鏡: FEI Ultra-High Resolution with low vacuum, FE-SEM, Nova Nano SEM 230, FEI, Hillsboro, Oregon, USA.
7. 穿透式電子顯微鏡: Transmission Electron Microscope, Hitachi H-7100, Tokyo, Japan.
8. 穿透式電子顯微鏡: Transmission Electron Microscope, JEOL JSM-1200EX II, Akishima, Japan.
9. 超導量子干涉磁量儀: Superconducting QUantum Interference Device, SQUID, MPMS7, Quantum Design, San Diego, California, USA.

3.3 觸媒製備方法及步驟

本研究欲製備具超順磁性之微奈米觸媒，以達到在各種反應系統中能擁有足夠的催化及吸附效果進而降低污染排放。此類觸媒具有較高的比表面積與活性位置，因其粒徑微小提供較佳的質量傳輸效能，也因磁核外層披覆多種金屬氧化物提供更多的吸附位置及吸附量，而顆粒最外層的貴金屬因分子量大並含有較多電子軌域提供更多的活性位置使之進行催化反應。本研究欲合成出具有高機械強度及耐酸鹼之異相觸媒。其顆粒大小接近微奈米尺度，核心具有超順磁性之特點，無外加磁場時藉由攪拌能夠均勻的散佈於反應系統中，待反應結束後利用外加磁場的方式可順利的回收磁性顆粒，其回收損失小於5%，不僅提供好的反應性及催化性，更擁有良好的回收效率，不會對環境造成二次污染。

本實驗將合成製備三種不同的鉑金屬微奈米觸媒，分別為Pt/ZSM (Pt/ZrO₂/SiO₂/Fe₃O₄), Pt/ZM (Pt/ZrO₂/Fe₃O₄), Pt/T-ZSM (Pt/TiO₂-ZrO₂/SiO₂/Fe₃O₄) 藉以不同條件及成份來比較各款觸媒特性及其催化效能。

首先，Pt/ZSM製備延續前一年度之方式合成(吳憶伶，2009)，製備完成後進

行物理化學特性之分析，瞭解磁性顆粒的組成結構及各種性質，另一方面添加觸媒進入WAO系統中，可瞭解對於有機物的吸附及催化氧化效果。接著探討Pt/ZSM觸媒減少二氧化矽層是否可提高比表面積、縮小顆粒尺寸等優勢且仍能夠提供足夠的機械強度與耐酸鹼之特性，因而進行觸媒的改質製備出Pt/ZM。最後再探討以SM為擔體合成雙金屬氧化物於其上，以二氧化鋁及二氧化鈦包裹SM，期望因雙金屬氧化物各別提供之吸附位置及電位差能供給反應系統更多的催化效果與吸附能力，其觸媒製備與分析之流程圖如Fig. 3-1所示，各觸媒合成詳述如下。

3.3.1 Pt/ZSM合成步驟

此觸媒先以化學共沉澱法 (chemical coprecipitation)製備具有磁性之觸媒核心、再以溶膠凝膠法 (sol-gel method)包覆各層氧化物於磁核上，最後以含浸法 (impregnation method)將磁性顆粒含浸於六氯鉑酸，經過燒結後以水熱還原法通入氫氣使還原成零價鉑觸媒。合成後的觸媒，部分進行溼式氧化反應，部分進行物理化學特性分析，詳細合成步驟如下，其流程圖由Fig. 3-2所示。

1. 化學共沉澱法製備磁核 (Fe_3O_4 , M)

將固定比例之 FeCl_3 及 FeCl_2 在特定溫度及鹼性條件下反應生成 Fe_3O_4 ，視為磁性顆粒核心，其操作步驟如下。

- (1) 取500 mL去離子水，將其中400 mL置於1 L之特殊三角錐形瓶反應槽中，並利用鐵氟龍管或玻璃管深入液面下持續通入氫氣，將溫度探針與曝氣管以夾子固定於瓶口，以400 rpm的速率攪拌並設定升溫至358 K。
- (2) 將23.5 g氯化鐵(FeCl_3)與 8.6 g氯化亞鐵(FeCl_2)置於共同燒杯混合，加入前述所剩餘之100 mL去離子水攪拌使之溶解，並於溫度升至343 K時以漏斗輔助加入反應槽中。(藥品配置時須注意氯化亞鐵是否變質，應為淡綠色粉末，若結塊且呈現橘紅色則已受潮氧化，不敷使用。)
- (3) 準備28 mL之25%氨水 (可於溫度升至353 K左右準備)，待溫度升至358 K時以漏斗輔助快速加入反應槽中，並以500 rpm轉速攪拌3 min，此時

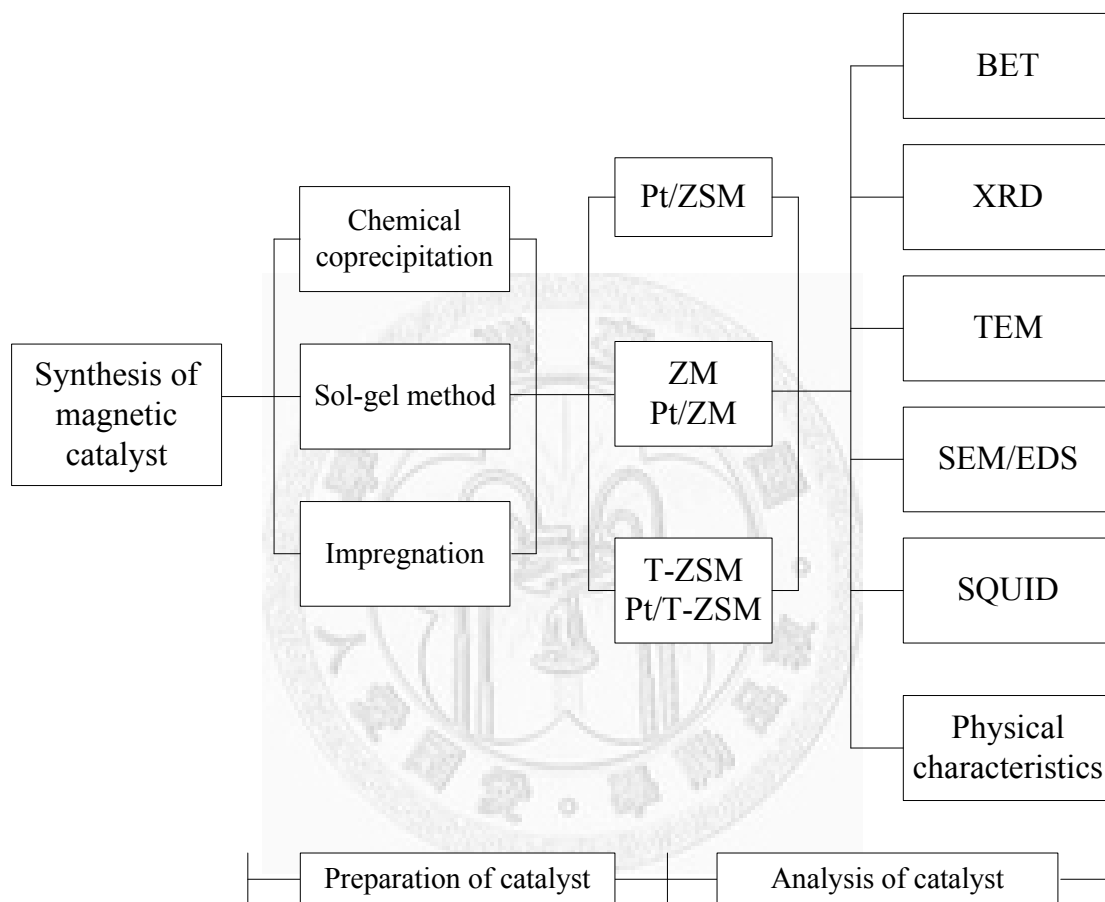


Fig. 3-1. The flow diagram of preparation and analysis of magnetic catalysts.

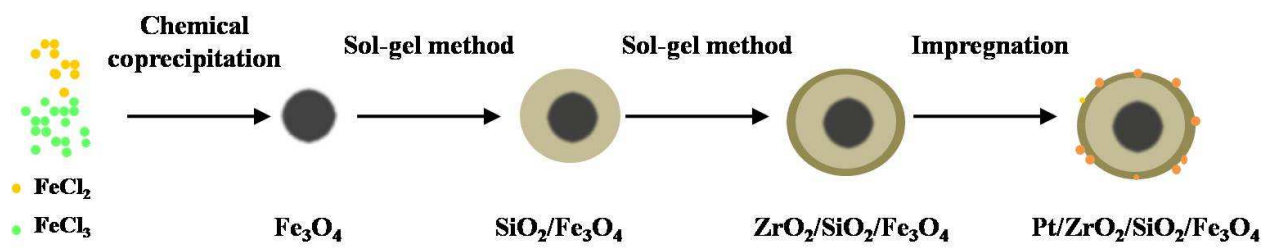


Fig. 3-2. The process flow diagram of synthesis of Pt/ZSM.

溶液顏色從紅棕色瞬間轉變為黑色。

- (4) 反應結束後停止加熱與攪拌，並取1500 mL去離子水曝以氮氣，待溫度稍降時以強力磁鐵置於其下，此時磁性顆粒將聚集於底部呈半圓球狀。靜置一會兒後將反應溶液倒出，以上述去離子水洗去多餘氨水並利用強力
- (5) 磁鐵使之固液分離，可分批清洗三到四次，最終次清洗前將顆粒置入特殊反應槽以利後續合成。

2. 溶膠凝膠法製備二氧化矽層 (SiO₂/Fe₃O₄, SM)

以溶膠凝膠法合成SiO₂使之成殼於磁性核心之外，增加包覆性及單顆粒徑，其製備步驟如下。

- (1) 取116 mL之去離子水及392 mL之25%氨水，倒入2 L之定量瓶中並以異丙醇定量至2 L後倒置於反應槽中(具有增加擾動功能的凹槽反應玻璃杯，容量約4 L)，並利用超音波震盪三十分鐘使顆粒均勻的分散於溶液中。
- (2) 將反應溶液持續曝以氮氣並以500 rpm攪拌，升溫至313 K後持溫，將50 mL之四乙基氧矽(TEOS)利用蠕動幫浦以2 mL min⁻¹的速率緩慢滴入反應系統中，並持續攪拌五小時。
- (3) 攪拌過程中需以固定鏈支撐反應槽且不定時注意反應是否出現異狀。反應結束後利用強力磁鐵使其固液分離，將磁性顆粒置於乾鍋中，以紅外線燈罩輸入固定電流(約1.2-1.4 A)低溫乾燥，再以程控型高溫爐通入氮氣在673 K下鍛燒八小時。
- (4) 鍛燒過程完成後，待溫度降至室溫時以1500 mL去離子水清洗磁性顆粒，再以烘箱烘乾去除水分。

3. 溶膠凝膠法製備二氧化鋯層 (ZrO₂/SiO₂/Fe₃O₄, ZSM)

以溶膠凝膠法於SM外層大量披覆ZrO₂薄層，其合成步驟如下。

- (1) 取4 g SiO₂/Fe₃O₄ (SM)載體置入反應燒杯中，加入1.16 mL硝酸及68 mL

異丙醇並以200 rpm攪拌之。

- (2) 準備25 mL特丁鋯醇($\text{Zr}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_4$)加入反應槽中。將4 mL去離子水與34 mL異丙醇混合且利用蠕動幫浦以 3 mL min^{-1} 之速率緩慢滴入，並持續攪拌五小時。
- (3) 反應結束後以磁性分離固體顆粒，將觸媒置於乾鍋中以紅外線燈罩輸入固定電流 (約1.2-1.4 A)低溫乾燥，再以高溫爐在673 K下鍛燒四小時。
- (4) 降至室溫後以去離子水反覆清洗以去除未水解的烷基，清洗至導電度小於 $20 \mu\text{s/cm}^2$ 後再放入烘箱以378 K乾燥。

4. 含浸法製備鉑金屬之磁性觸媒 ($\text{Pt/ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, Pt/ZSM)

利用含浸法將貴金屬燒結於磁性顆粒ZSM表面，增加催化分解效果，並利用水熱還原法通入氫氣以還原鉑金屬，製備步驟如下。

- (1) 取5 g ZSM磁性顆粒於燒杯中，加入25 mL去離子水並以100 rpm的速率攪拌之。
- (2) 取0.2656 g六氯鉑酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，溶入1 mL去離子水中(鉑金屬含量為0.1 g)，溶解後加入ZSM製備系統中均勻攪拌三十分鐘。
- (3) 將磁性顆粒置於乾鍋中並加入5 mL去離子水，靜置二十小時。
- (4) 放入烘箱以378 K乾燥後再利用程控高溫爐於473 K下鍛燒三小時，使鉑金屬燒結於磁性顆粒表面。
- (5) 降至室溫後，再以去離子水反覆清洗顆粒，用以去除製備過程中的氯離子，使之導電度小於 1 mg L^{-1} ，再將觸媒置於烘箱以378 K烘乾。
- (6) 將烘乾的磁性觸媒取其重量50%加入500 mL去離子水並置於溼式氧化反應槽中，於常溫下通入氫氣 (1.38 MPa)，升溫至453 K並持溫一小時進行磁性觸媒表面鉑金屬還原。
- (7) 待冷卻降至室溫後以磁性將其固液分離，乾燥後即可得Pt/ZSM磁性顆粒。

3.3.2 Pt/ZM合成步驟

Pt/ZM之合成步驟與3.3.1之Pt/ZSM相似，不同處為缺少二氧化矽層。將相同方法製備之四氧化三鐵 (Fe_3O_4 , M)視為載體而非以SM為載體，取相同重量之磁核置於反應系統中，接續二氧化鋯薄層的合成與鉑金屬的含浸步驟，因此可得Pt/ZM之磁性顆粒。此觸媒改質是期望能減小觸媒顆粒尺寸，且不影響其他性質，其合成過程如Fig. 3-3所示。

3.3.3 Pt/T-ZSM合成步驟

以相同於3.3.1之合成步驟製備 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (SM)後，接續以溶膠凝膠法製備雙金屬氧化物磁性觸媒，而能在SM表層形成同時具有 TiO_2 與 ZrO_2 包裹的觸媒顆粒，並藉此探討此觸媒的各種物理化學特性及催化效能，其合成詳細步驟如下，製備流程圖如Fig. 3-4所示。

1. 以化學共沉澱法合成雙金屬氧化物磁性觸媒。

- (1) 取4 g $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (SM)載體置入反應燒杯中，加入1.16 mL硝酸及68 mL異丙醇並以200 rpm攪拌之。
- (2) 準備25 mL特丁鋯醇($\text{Zr}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_4$)加入反應槽中。將4 mL去離子水與34 mL異丙醇混合且利用蠕動幫浦以 3 mL min^{-1} 之速率緩慢滴入，並持續攪拌約十分鐘。
- (3) 取5 mL純度為99%之正鈦酸丁酯($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)置於燒杯中，於室溫中緩慢加入10 mL之25%氨水使其水解並使此溶液之pH值至7左右，並持續攪拌兩小時。
- (4) 反應結束後以磁性分離固體顆粒，將觸媒置於乾鍋中以紅外線燈罩輸入固定電流 (約1.2-1.4 A)低溫乾燥，再以高溫爐在673 K下鍛燒四小時。
- (5) 降至室溫後以去離子水反覆清洗以去除未水解的烷基，再放入烘箱以378 K乾燥。

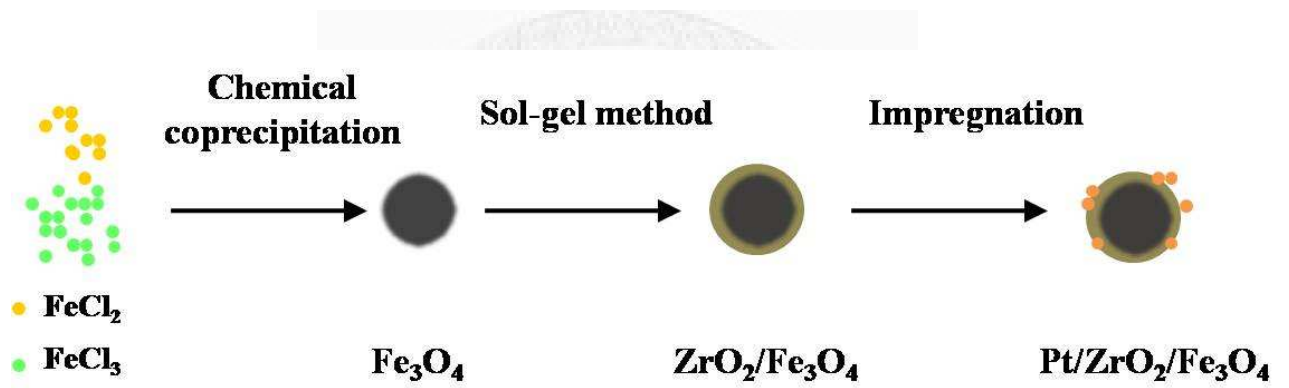


Fig. 3-3. The process flow diagram of synthesis of Pt/ZM.

經過此製備過程可得雙金屬氧化物觸媒 ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, T-ZSM)，接續再以相同含浸法製備表層具有鉑金屬之雙金屬氧化物磁性鉑觸媒 (Pt/T-ZSM)。

3.4 溼式氧化反應

3.4.1 反應程序

本研究採用溼式氧化法做為高溫高壓的熱處理方法，實驗之概念圖如Fig. 3-5所示。首先探討溼式氧化反應對於目標污染物的最佳操作條件，並進一步瞭解污染物與中間產物之降解情形。利用高效能液相層析儀來分析原始物種的分解狀況及利用總有機碳分析儀來探討不同操作條件下其系統中存在的有機物含量變化，藉此瞭解高溫高壓氧化反應是否能有效降解有機物並礦化分解成二氧化碳釋出。

待基礎之溼式氧化反應完成後，接續探討反應條件中添加不同種類之磁性觸媒，在不同溫度條件下瞭解磁性觸媒進入反應系統中所提供的催化效果與顆粒孔隙體積所提供的吸附位置及吸附量。量測加入觸媒之反應系統所採集之水樣pH值，分析在不同條件下其觸媒可能發生的吸附情形及水樣經過溼式催化氧化分解後導致酸化的情況。於此，進而改善溼式氧化法無法完全礦化有機物之缺點，不需提供更高的耗能與熱量即能達到一定程度的催化氧化效果。而後，比較不同種類的磁性觸媒對於總有機碳與原始目標污染物的降解情形，並綜合探討比較各觸媒之優劣。

3.4.2 反應設備

本實驗之溼式氧化反應設備採用美國Parr公司出產之bench top reactor，材質為不鏽鋼 T316，其反應槽為耐高溫高壓之特殊槽體，最大壓力承受可達13.8 MPa，整體設備圖如Fig. 3-6所示。主要組成以600 mL為主體的不銹鋼反應槽搭配原廠Proportional Integrate-Derivative (PID) controller, model 4848EB程控溫度與即時監測壓力變化。

槽體內部搭載兩種不同類型之不鏽鋼攪拌器，但因本實驗所使用之磁性微奈

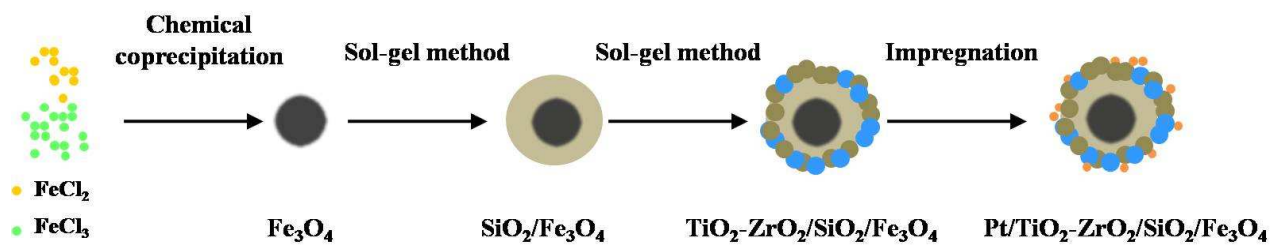


Fig. 3-4. The process flow diagram of synthesis of Pt/T-ZSM.

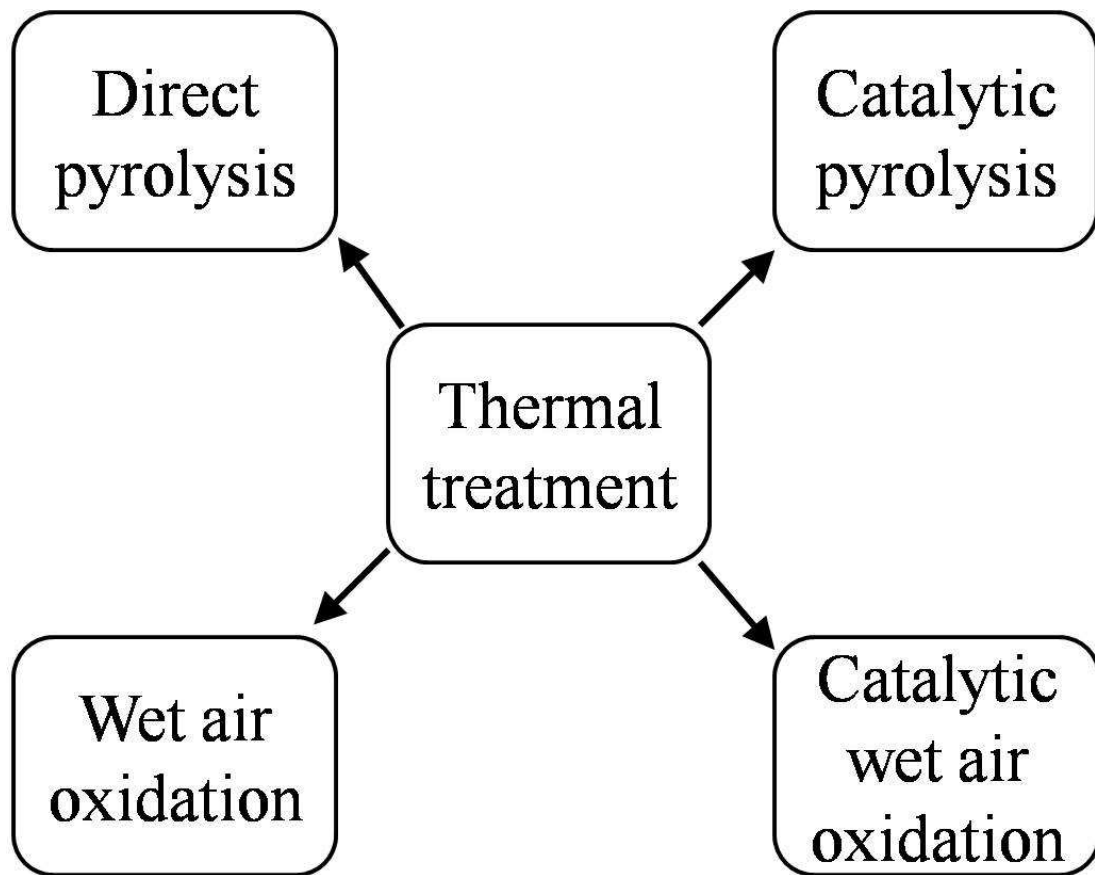


Fig. 3-5. The schematic diagram of thermal treatment processes.

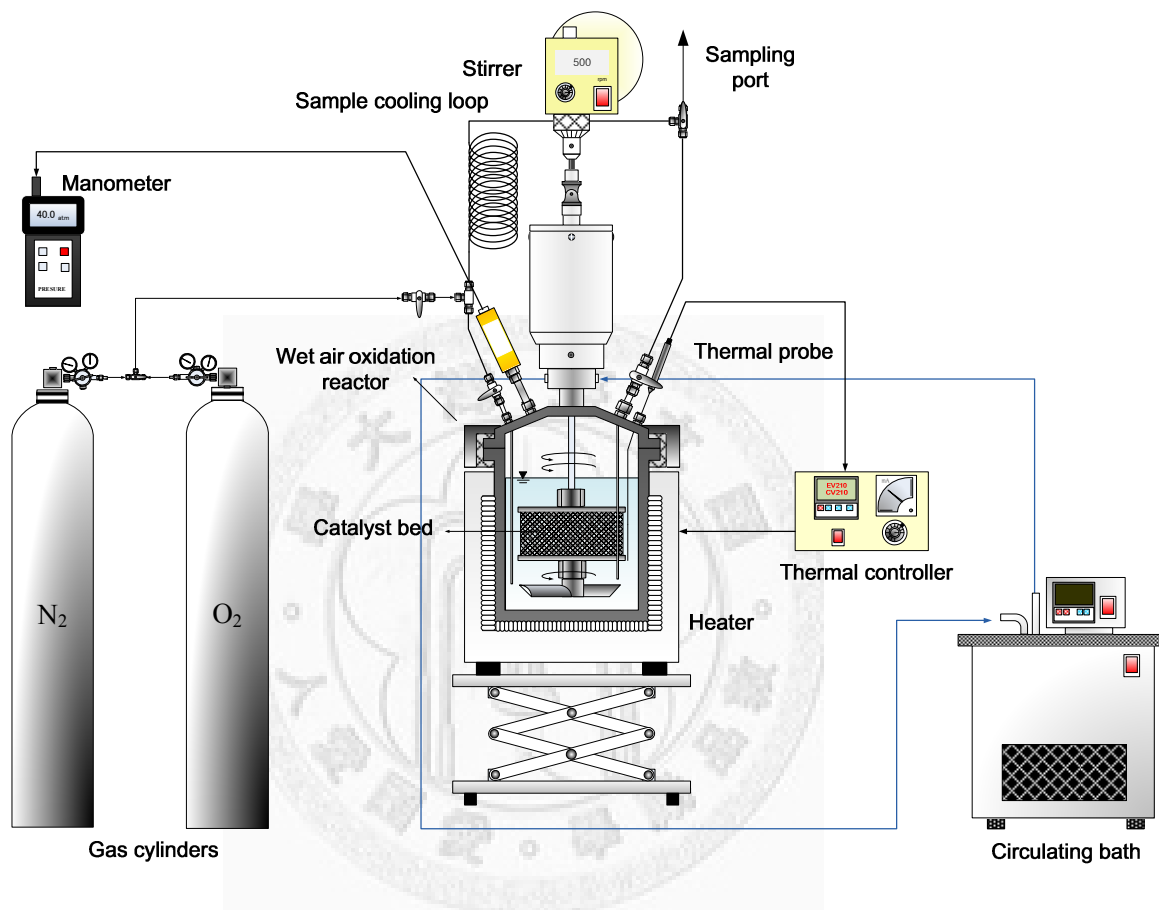


Fig. 3-6. The schematic diagram of wet air oxidation system.

米觸媒不需置放觸媒床於系統中，因此僅選用單一攪拌器使用。其選擇之攪拌葉片具有特殊弧度能有效的使反應水樣均勻混合，且葉片中心有一小通路連接攪拌棒上部直通液面之上，此設計可有效的將上部氣體帶入液面下增加氣體的溶解及混合效果，有助於增加本實驗溶氧的效率。攪拌裝置為密封之磁軸，利用上部磁力裝置轉動帶動槽體內的攪拌軸同步旋轉，因此軸封需連接恆溫水槽避免因過熱導致消磁而停止攪拌。另外，在槽中放置具有四葉的擋板增加攪拌混合時的擾流進而提高混合效果，不因僅有攪拌而導致流體呈現穩定的拋物線狀態，更多的剪力破壞將使反應溶液更加均勻。

本實驗採用批次反應，每次參與反應之水樣體積為500 mL。頂部共有六個開口，分別用來連接壓力計、溫度計、冷凝管出口、冷凝管入口、氣體通入口與樣品出口、洩壓保護裝置（超過13.8 MPa將洩壓）。樣品出口外接一冷凝蛇管，使得高溫高壓系統中的樣品不會因為採樣時外界壓力驟降而瞬間氣化，且能確保系統沒有多餘損失又可確實採集液態樣品，溫度、壓力與轉速之數值透過程式控制之裝置同步記錄於電腦中。

3.4.3 反應條件

利用溼式氧化及觸媒催化氧化降解水中甲苯二胺及降低系統總有機碳含量為主要反應目標與方向，反應皆由常溫開始進行，因系統上部空間狹小所含空氣量亦少，其中的氧氣量遠小於通入之氧氣劑量，於是不需以惰性氣體趕走上部空氣。反應皆由常溫開始進行加熱反應，上升到目標溫度前系統進行升溫熱裂解反應，待達到目標溫度後再通以氧氣量進行溼式氧化反應。

每次樣品收集量約5 mL，每一批次反應共採五個時間點加上最終反應點之樣品，合計六個，反應損失為5%。水樣在進行分析前先以磁分離將樣品中微量觸媒分離，並利用0.22 μm 之鐵氟龍(Polytetrafluoroethylene, PTFE)材質之濾膜過濾水樣。其反應條件測試與操作流程如Fig. 3-7所示，最佳操作條件之尋找將分述說明如下。

1. 反應溫度

溼式氧化為一高溫高壓之反應系統，亦可算是以溼式燃燒的方式與污染物及有機物反應，理論上溫度越高系統所供給的能量越多應可以達到較高的分解或降解效率，但由於溫度越高所產生的能耗也越多，因此希望藉由傳統溼式氧化與觸媒催化氧化的方式互相比較，找出最適反應條件或者能以較低的能量供給即可達到某一程度的污染降解。

本實驗所進行之溫度探討為423、453、473、493、523 K，分別在不同反應系統中測試及比較，藉此瞭解TOC及TDA濃度的降解並比較不同系統間的差異。

2. 反應壓力

溼式氧化系統的壓力來源可分為其溶液本身的飽和蒸汽壓與通入之氧氣量所造成的壓力變化。高壓反應的優點為增加反應溶液中溶氧量，使水樣保持為液相不因高溫而沸騰氣化。一般壓力條件並非溼式氧化最主要的操作參數，由實驗中亦可得知只要保持壓力大於溶液的飽和蒸汽壓並提供足夠的氧化劑來源即可達到相當優異的反應，於此實驗中所通入之氧氣量為1.38 MPa遠大於理論需氧量。

3. 攪拌速率

在操作系統中若能均勻將溶液混合，則可有效的達到熱量傳送的效果且能使反應物的濃度均勻分佈。本實驗探討不同轉速所提供的攪拌效率對於溼式氧化系統的整體反應與TOC及TDA的降解是否有顯著差異，其測試條件為400, 500, 600 rpm。在反應測試前推測因本反應槽內具有四葉擋板裝置，不同於以往溼式氧化系統僅使用單一攪拌裝置，其擋板能提供更多的剪力破壞使溶液更有效的混合。

4. 甲苯二胺之原始濃度

實驗測試中進行過三種不同濃度的反應，分別為100、200、500 mg L⁻¹，因為甲苯二胺對熱敏感的特性，使得此目標污染物降解快速，其中100與200 mg L⁻¹因濃度過低不適反應，因此選定以500 mg L⁻¹為後續反應條件。

5. 反應種類與觸媒添加

本研究欲探討傳統溼式氧化與觸媒催化氧化分解水中TDA與TOC的相同及相異處，藉此找出最佳的反應條件與最適化的觸媒搭配。因此將進行如Fig. 3-7所示之反應。以單純熱裂解及觸媒裂解吸附來探討無外加氧化劑之反應情況，以傳統溼式氧化反應探討僅氧化而無外加觸媒的反應情形，最後再以添加不同形態觸媒加上氧化的條件來瞭解各種反應對於TOC及TDA降解的表現。

3.5 樣品分析

3.5.1 觸媒特性分析

本研究利用下列各分析方法及儀器設備探討磁性觸媒之特性，並以此佐證本研究製備之磁性微奈米觸媒之優點及各相關性質。

1. 比表面積量測

為瞭解微奈米觸媒所能提供之吸附位置多寡及孔徑分佈情形。此實驗委託國立臺灣大學化學工程學系粉粒體技術實驗室量測 (Micromeritics, ASAP 2010)，分析項目為比表面積與孔徑分佈，其原理為於定溫77 K下，利用通入之氮氣對於粉體或塊材所產生的吸附與脫附情形來瞭解比表面積及孔徑分佈。

2. 晶型分析

為探討製備完成之磁性顆粒是否具有特定金屬氧化物晶型存在以佐證各階段觸媒的合成。此實驗利用國立臺灣大學尖端奈米材料中心之X光粉末繞射儀測定 (PANalytical, X' Pert PRO)，並以所測得資料自行比對PCPDFWIN資料庫。其原理為利用單波長之X光照射粉體，當入射光被特定晶型產生繞射，而出射角以兩倍入射角的角度射出時將產生訊號，將此訊號及兩倍入射角作圖即可得其圖譜，因此可鑑定奈米材料之結構。

3. 顆粒形態

為探討磁性顆粒表面樣貌與金屬氧化物披覆情形及顆粒大小與聚集情形。此實驗委託國立臺灣大學理學院電子顯微鏡室 (TEM, Hitachi H-7100)及中央大學

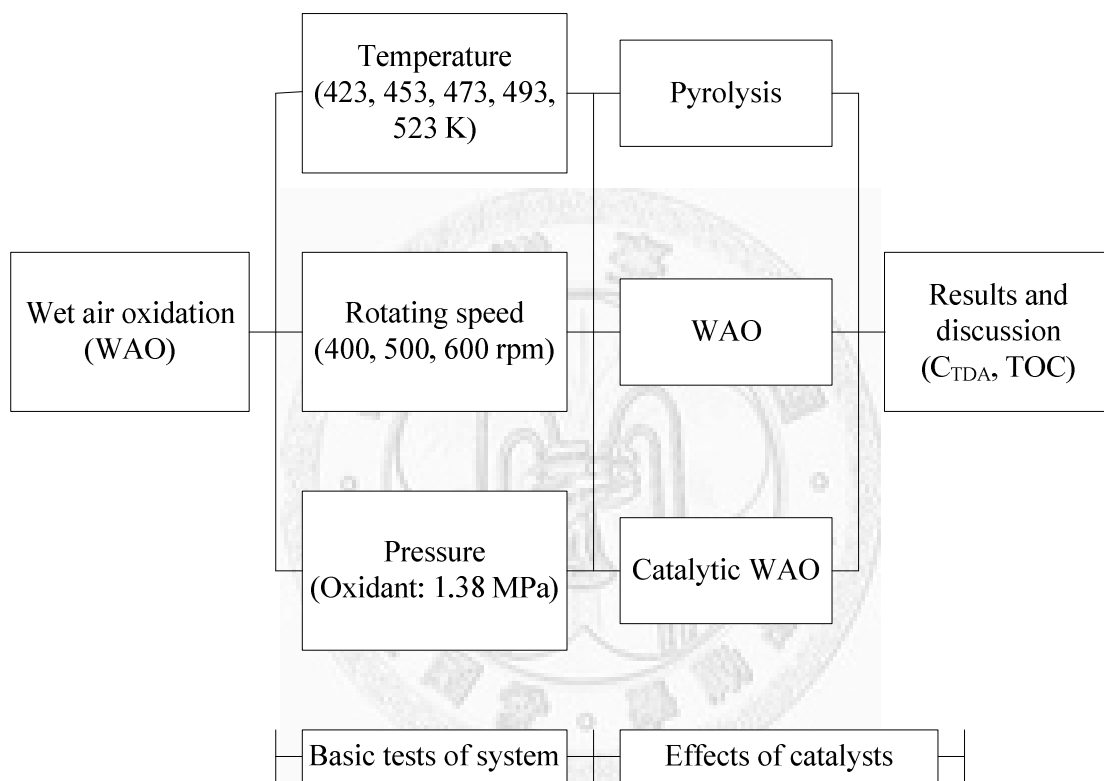


Fig. 3-7. The flow diagram of wet air oxidation experiments.

精密儀器中心 (SEM, Nova Nano SEM 230, FEI.)分析。其原理為利用電子束與樣品的接觸或穿透所產生的電子激發，經收集和放大解析後可得樣品表面或剖面樣貌與形態。

4. 元素定性及半定量分析

為瞭解磁性顆粒各層表面所含有的元素所佔之重量百分比，用以分析各階段所合成之觸媒表面組成形態。此實驗委託國立臺灣大學工學院電子顯微鏡室分析 (FEF-SEM+EDS, LEO 1530)，原理為樣品因電子束產生能階躍遷而放出X射線，由X射線能譜進行成分定性及半定量分析。

5. 磁滯曲線

為瞭解磁性顆粒是否具備超順磁性之特質，且觀察氧化物的披覆與包裹對其飽和磁化量的變化。此實驗委託國立臺灣大學貴重儀器中心量測 (MPMS7, Quantum Design)。原理為利用定溫條件下改變外加磁場的強度瞭解磁性顆粒材料本身的磁化改變量。其操作條件為溫度298 K，外加磁場強度為0±10 K Gauss

3.5.2 分析項目

1. pH值

當溼式氧化反應開始進行時，目標污染物即開始氧化降解及部分已裂解成中間產物的有機物質亦繼續進行斷鏈及斷鍵反應，此時水中pH值變化將可作為其水樣特性的參考，瞭解是否因為有機物的分解而產生有機酸使得樣品酸化等性質，藉此可以輔佐各觸媒之等電位點在某些pH值下的吸附表現。

2. 目標污染物之濃度變化

水樣經過0.22 μm 之PTFE濾膜過濾後，利用高效能液相層析儀分析原始物種的降解情形。偵測器選用Photo-Diode Array Detector (或稱Diode-Array detector, 光電二極體陣列偵測器)，除了偵測極限較一般UV/VIS低之外，還可鑑定化合物之光譜及共析物 (co-elution)且提供穩定的光學濾波。實驗之分析與操作如Table 3-1所示，甲苯二胺之吸光特性如Fig. 3-8所示。

Table 3-1. The operating conditions of TDA analysis on HPLC

Brand	Agilent, Santa Clara, CA, USA
Type	1200 Series Binary LC System
Column	Eclipse plus C18, 5 μ m, 4.6 \times 150 mm
Detector	1200 series Diode-Array Detector
Mobile phase	Acetonitrile : Water = 1 : 9
Flow rate	1.0 mL min ⁻¹
Detecting wavelength	210 nm
Retention time	9 min.
Injection volume	5 μ L

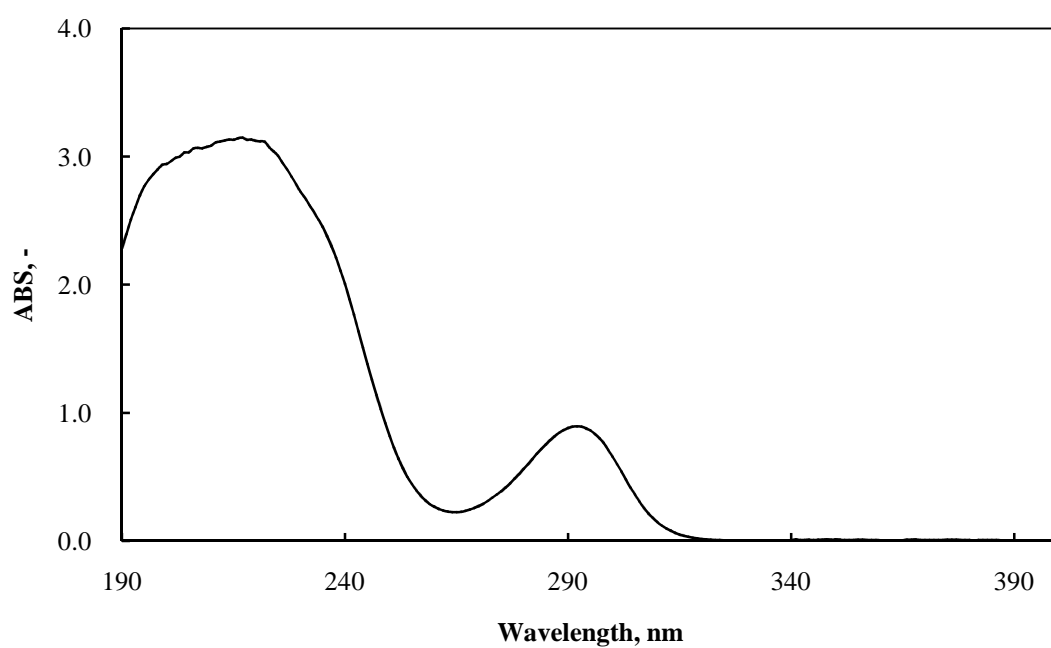


Fig. 3-8. The characteristics of light adsorption of TDA.

TDA去除效率定義如式3-1所示:

$$\eta_{TDAo} = \frac{C_{TDAo} - C_{TDA}}{C_{TDAo}} \times 100\% \dots\dots\dots 3-1$$

Where:

η_{TDA} : Removal efficiency of TDA, %.

C_{TDAo} : Initial concentration of TDA, mg L⁻¹.

C_{TDA} : Sample concentration of TDA, mg L⁻¹.

3. 總有機碳 (Total Organic carbon, TOC)分析

經過溼式氧化或觸媒溼式催化氧化程序所反應過後的水樣，除了目標污染物TDA的降解去除外，亦探討水中有機物的分解及中間產物的降解反應。因此，利用總有機碳的含量變化來瞭解經過反應程序後有機物的去除率，當反應系統的總有機碳降解比例提高時可得知中間產物及其他有機物被礦化成為二氧化碳。若此數值有明顯且卓越的降解效果可說明溼式氧化及溼式催化氧化程序不僅將目標污染物去除，也能有效的分解甲苯二胺結構被破壞後所產生的其他污染物或有機物。本實驗所使用之儀器為Model 1010-溼式氧化法, O · I · Analytical。其原理為利用溼式氧化的方式將總碳減去總無機碳而得之。

TOC去除效率定義如式3-2所示:

$$\eta_{TOC} = \frac{C_{TOCo} - C_{TOC}}{C_{TOCo}} \times 100\% \dots\dots\dots 3-2$$

Where:

η_{TOC} : Removal efficiency of TDA, %.

C_{TOCo} : Initial concentration of TDA, mg L⁻¹.

C_{TOC} : Sample concentration of TDA, mg L⁻¹.

第四章 結果與討論

本章節將分析實驗中所合成之各種磁性觸媒應用於溼式催化氧化 TDA 之結果，並以兩部分進行探討。首先為磁性觸媒的改質與合成雙金屬氧化物磁性觸媒的物理化學特性鑑定，其中包含顆粒形態、比表面積、晶型結構、磁滯曲線等。接續探討在不同操作條件下的溼式氧化反應程序對於目標污染物 TDA 及其副產物的降解效果。最後，探討利用本實驗合成製備出之不同特性的觸媒結合溼式氧化反應程序催化氧化原始物種與降解其中間有機副產物的成效與其相關分析。

4.1 觸媒特性分析

為瞭解自行製備之不同特性的磁性載體 (ZM)、磁性鉑觸媒 (Pt/ZM)、雙金屬氧化物磁性觸媒 (T-ZSM)、雙金屬氧化物磁性鉑觸媒 (Pt/T-ZSM) 與 Pt/ZSM 的物理化學特性及其差異，因此利用不同儀器量測各種參數與分析各類性質來達到鑑定效果，以瞭解將各觸媒應用於溼式催化氧化反應程序系統中的特性與優劣，並進一步瞭解其限制與機制。以下將分別描述其鑑定之結果與討論。

4.1.1 顆粒形態

本研究利用穿透式電子顯微鏡來觀察合成顆粒的形態，利用電子與樣品物質作用所產生的訊號來瞭解磁性觸媒的樣貌、包覆形態、披覆形態，進而亦可看出顆粒團聚情形及間接瞭解其粒徑大小。

以下為利用台大理學院電子顯微鏡室之穿透性電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM, Hitachi H-7100.)所拍攝出不同成分及不同使用狀況的磁性顆粒觸媒樣貌。

Figure 4-1(a)為磁性顆粒 ZM 的表面形態，由於合成 ZM 的過程中以添加硝酸作為催化劑，使得製備過程在酸性條件下前進，而二氧化鋯以單聚合體的方式 (Karlin, 2002)大量披覆於磁核表層，提供較高的粗糙程度以利進行吸附反應及後續合成。而 Fig. 4-1(b)為鉑金屬含浸於 ZM 顆粒上，由此圖可看出顆粒外圍有一

薄層，可得知為二氧化銦已成殼 (core shell)的包裹於 Fe_3O_4 上，而鉑金屬顆粒細小且以含浸法燒結於顆粒表面，圖中單顆粒或多顆粒疊影之最外層的微小圓粒即為鉑金屬位於觸媒上的樣貌。

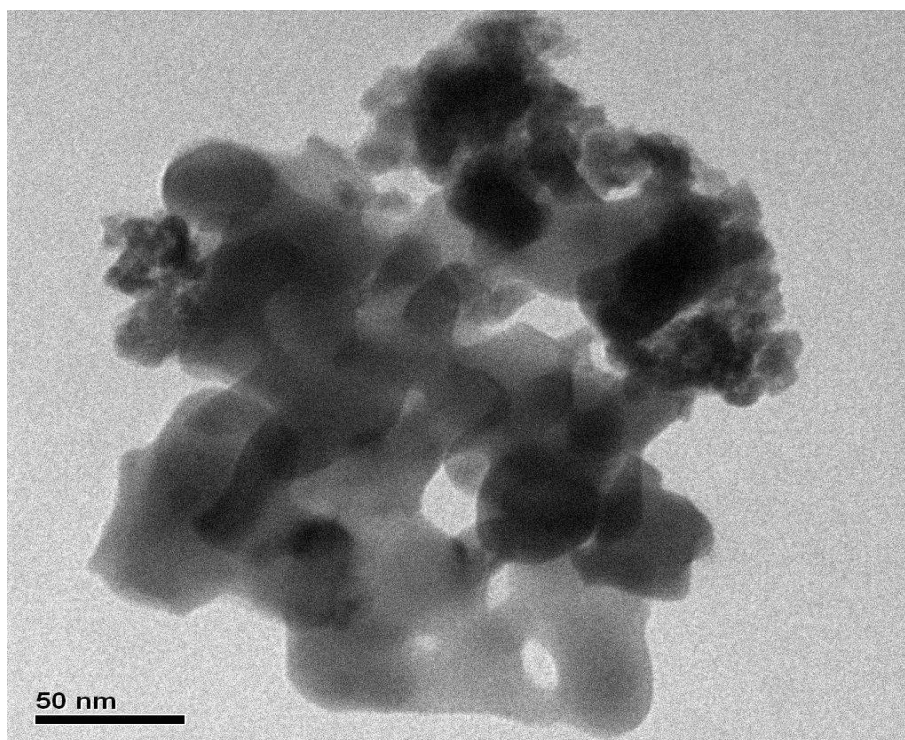
Figure 4-2 為雙金屬氧化物觸媒於 TEM 下的樣貌，本研究期待能合成出在 SM 單顆粒外層能同時披覆 TiO_2 與 ZrO_2 ，但由於磁性顆粒粒徑微小且合成反應速率快，推測本實驗的雙金屬氧化物觸媒是以各別之金屬氧化物形成後，一同包覆於磁性核心外圍。

本研究利用雙金屬氧化物同時沉降於磁性顆粒表層，以其個別的吸脫附特性來提供更佳的催化性與反應性。而此觸媒表層之金屬氧化物可吸附不同特性之污染物及其副產物，推測能將特定物種吸附後分解成小分子再轉移至另一金屬氧化物上繼續進行反應。又因為微小顆粒的表面位能高之特性使得各種顆粒聚集，而所形成之聚合顆粒同時擁有 TiO_2 及 ZrO_2 的成分包覆於外，達到雙金屬氧化物磁性觸媒的催化與分解污染物之成效。

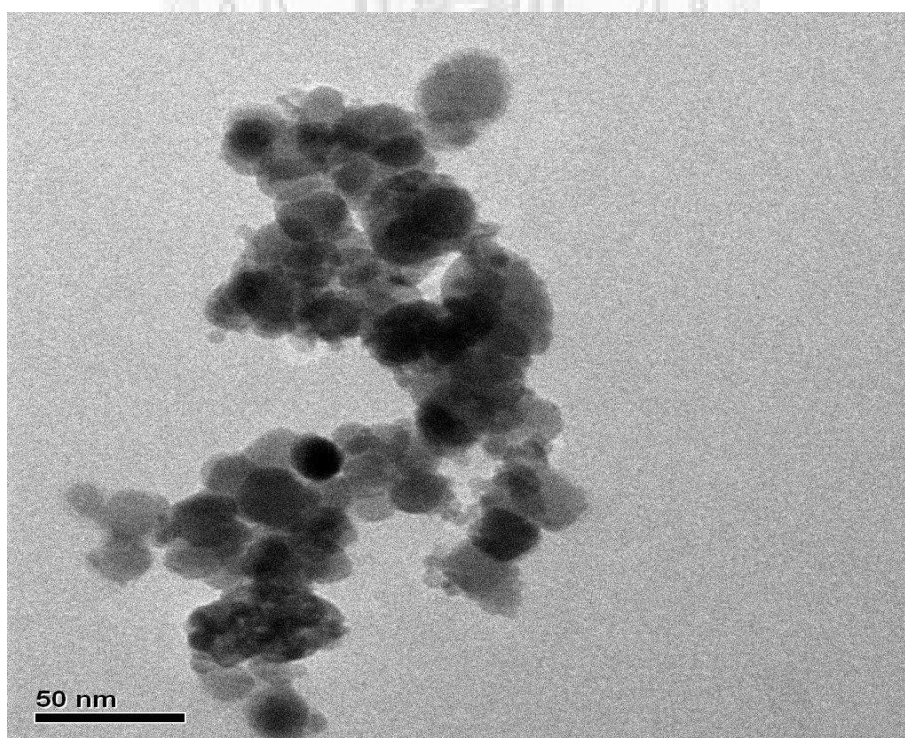
4.1.2 顆粒表面分析

本研究利用掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM)之拍攝瞭解磁性粉末表面形態、披覆情形及粗略的界定顆粒尺寸，並利用能量散射光譜儀 (energy dispersive spectrometer, EDS)進行定性及半定量分析得知其顆粒表面所含有的元素重量百分比。

實驗中所拍攝之 SEM 照片為委託中央大學超高解析可變真空場發射掃描式電子顯微鏡 (FEI Ultra-High Resolution FE-SEM with low vacuum)。此儀器具有比傳統場發射電子顯微鏡更高的解析能力，利於觀察磁性粉末在微小尺度的顆粒形態與樣貌，可拍攝出較大倍率且清晰的影像，但仍由於排磁性與導電性不足的原因使得高倍數解析尚嫌不夠，影像容易出現電荷累積 (charge)而部分位置出現過亮或影像模糊。而顆粒本身的導電性不足可在樣品送入機台前利用表層鍍碳或鍍金來彌補其本身電導的問題。

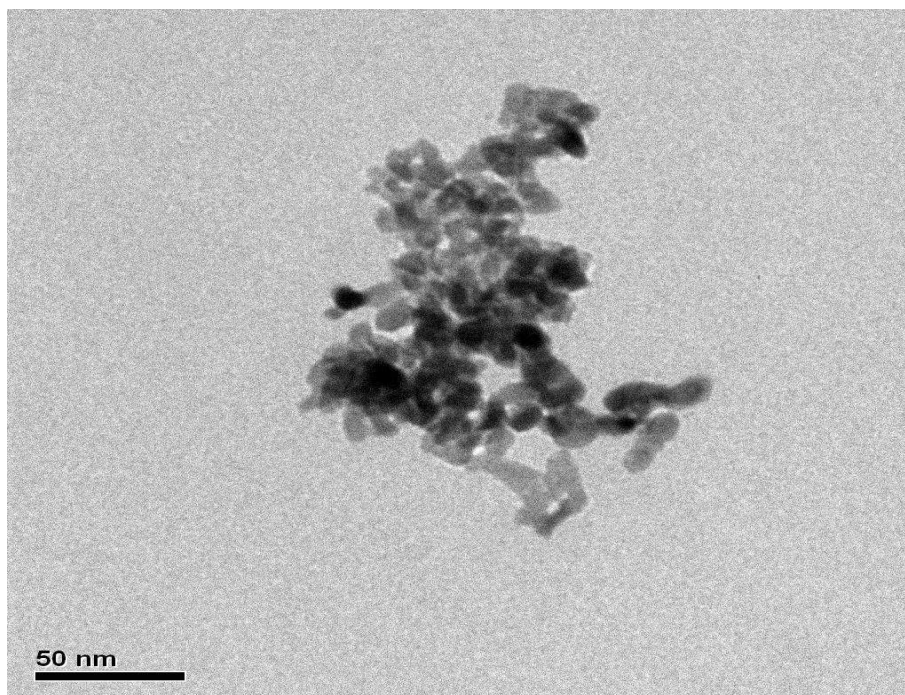


(a)

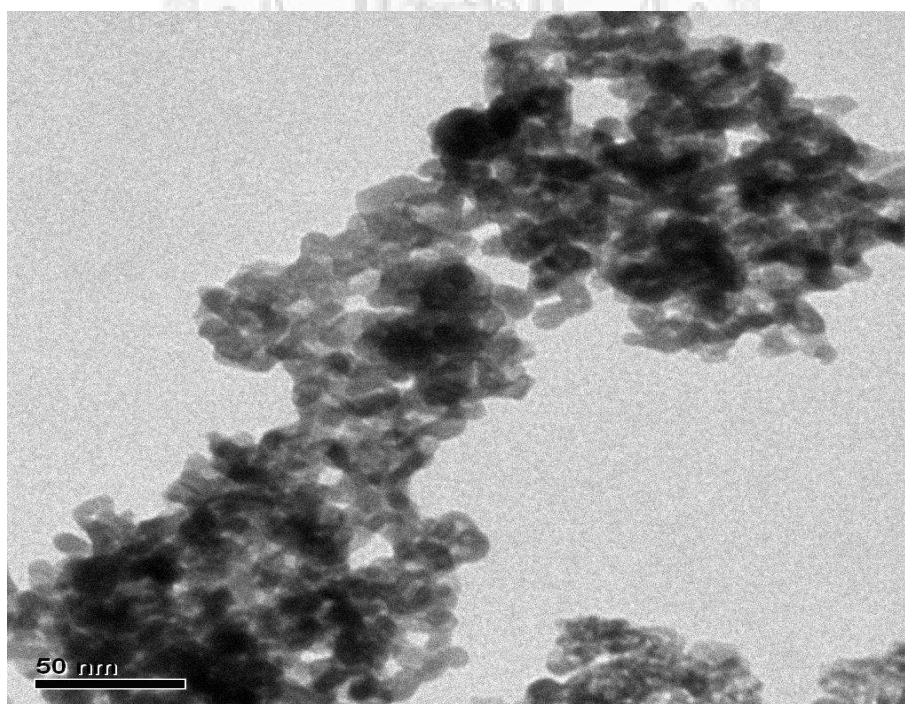


(b)

Fig. 4-1. The TEM micrographs of ZM and Pt/ZM. (a) ZM, (b) Pt/ZM.



(a)



(b)

Fig. 4-2. The TEM micrographs of T-ZSM and Pt/T-ZSM. (a) T-ZSM, (b) Pt/T-ZSM.

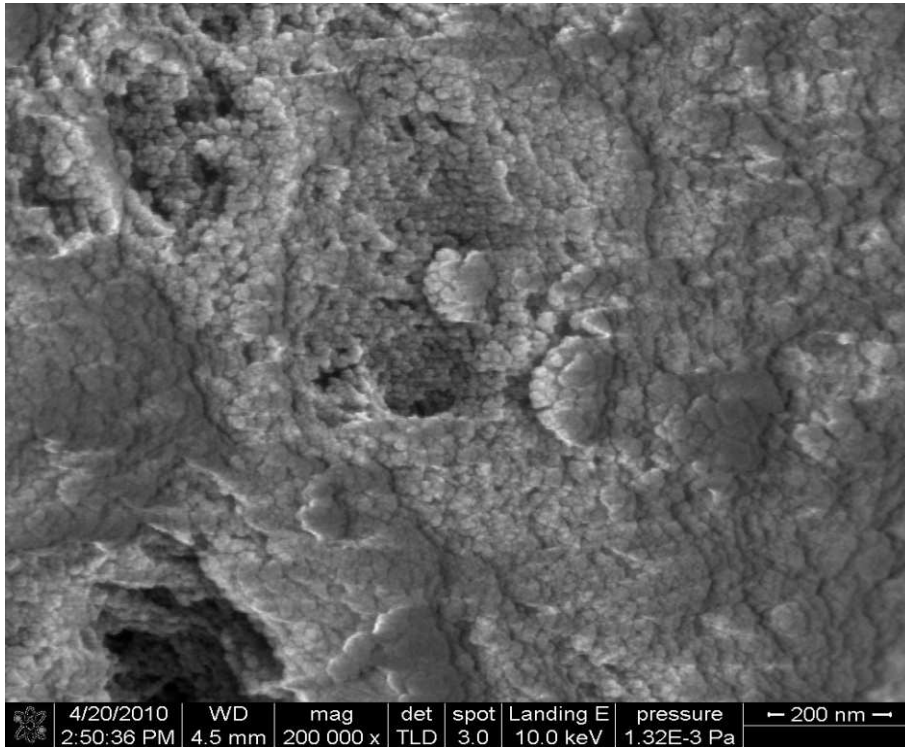
由 Fig. 4-3 可比較看出當鉑金屬含浸於 ZrO_2 表層時，其顆粒表面的形態改變，由原先細緻且均勻的樣貌變成粒徑稍大且具有較多凹凸不平的層次。在 Fig. 4-3(a) 圖中可看出二氧化鋯緻密的披覆在磁核表面，又圖中與左上凹處可看出 ZrO_2 以單聚合體的方式形成並緊鄰彼此包裹住顆粒核心。因此除了具有良好的包覆性防止磁性核心外顯亦提供了更多的表面粗糙度與高比表面積，可增加鉑金屬含浸及有機物吸附的活性位置。當鉑金屬含浸於二氧化鋯表層時可由 Fig. 4-3(b) 看出顆粒表面樣貌改變及部分位置之粒徑尺寸變大。

而雙金屬氧化物磁性觸媒可由 Fig. 4-4 看出 TiO_2 及 ZrO_2 的細小顆粒結合在一起，而不像 ZM 的表面為單層 ZrO_2 大量披覆，推測磁性觸媒因顆粒小而表面位能高導致彼此容易聚集，合成過程中以相當快的反應速率生成 TiO_2 和 ZrO_2 於系統中，因此觸媒以共沉澱的方式聚集而形成微奈米等級的磁性顆粒。

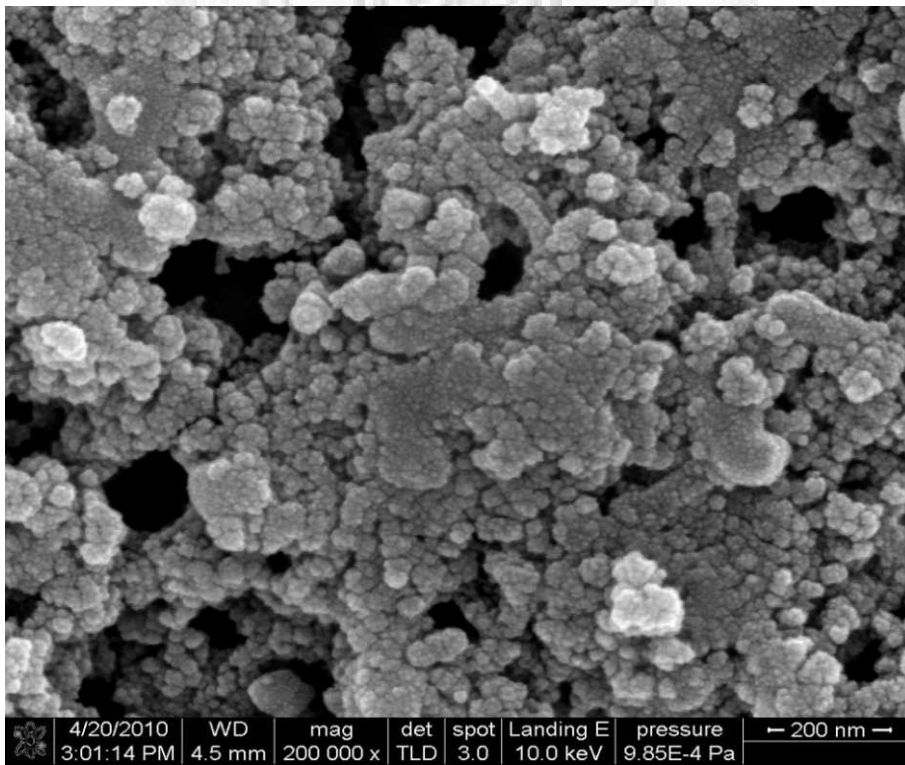
4.1.3 元素定性及半定量分析

觸媒的合成以磁性核心為載體，於外層包裹及披覆不同金屬氧化物以改變形態且適用於反應系統並有效催化降解污染物及中間產物。為了瞭解各步驟所製備的觸媒表面元素成分的比例，本研究利用台大工學院場發射鎗掃描式電子顯微鏡暨能量散射光譜儀 (FEG-SEM+EDS) 進行實驗所製備之三種不同觸媒 (Pt/ZSM, Pt/ZM, Pt/T-ZSM) 於合成過程中不同成分組成之定性及半定量分析。

Tables 4-1, 4-2, 4-3 為不同形態的磁性觸媒之元素重量百分比。與本實驗室先前的製備結果比較下可看出直接以溶膠凝膠法於磁核外層大量披覆 ZrO_2 能夠有效的提升外層鋯元素的含量，除了有效的包覆可以防止核心溶出外，二氧化鋯層亦具有抗酸鹼及高機械強度。也因二氧化鋯層提供更多的活性及吸附位置，此與比表面積分析儀 (BET) 所得結果相符。又因為 EDS 量測時，電子束將穿透接近 1 微米的深度，因此雖僅分析表層元素仍會有些許含量的內層元素。由 Table 4-1 亦可看出改質過後的觸媒 Pt/ZM，其表面 Pt wt.% 較 Pt/ZSM 稍高，具有更多含量的貴金屬利於催化分解水中有機物。

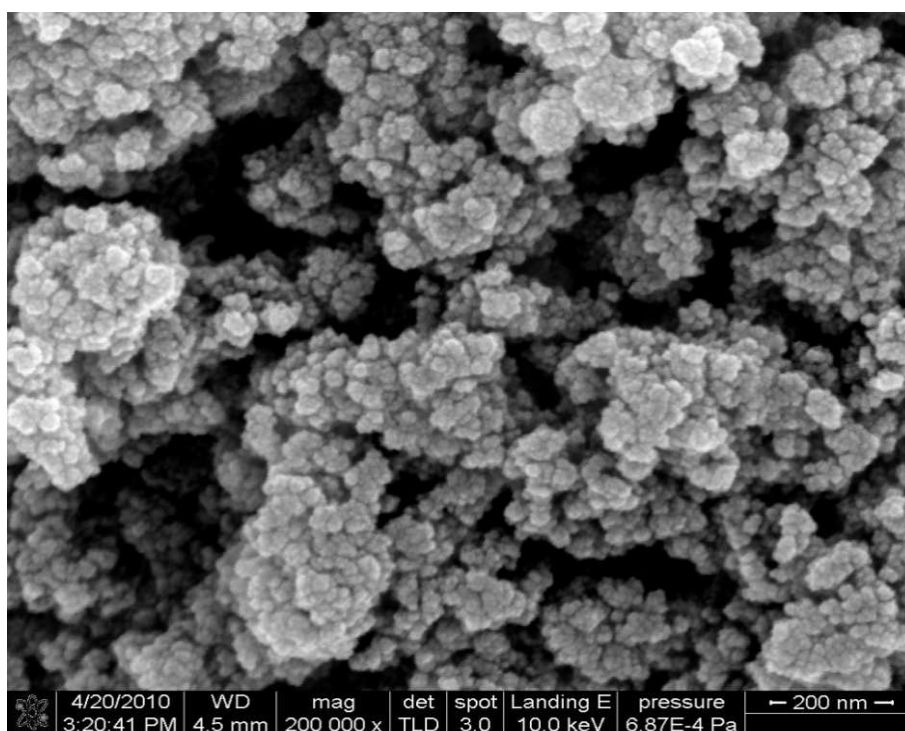


(a)

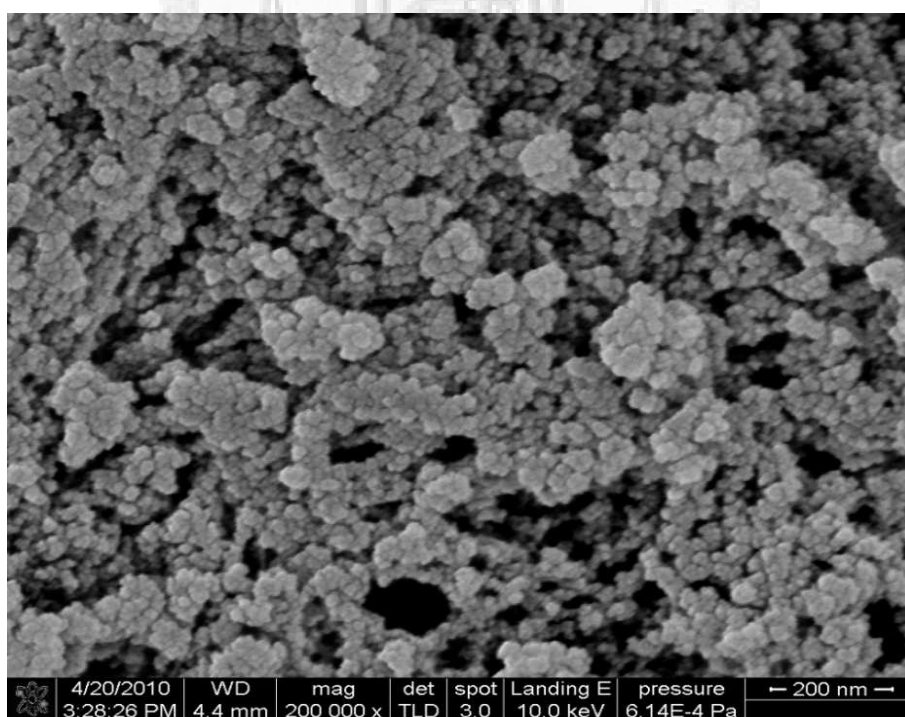


(b)

Fig. 4-3. The SEM micrographs of ZM and Pt/ZM. (a) ZM, (b) Pt/ZM



(a)



(b)

Fig. 4-4. The SEM micrographs of binary metal oxide magnetic catalyst.

(a)T-ZSM, (b)Pt/T-ZSM.

Tables 4-2, 4-3 為雙金屬氧化物磁性鉑觸媒 (Pt/T-ZSM)與 Pt/ZSM、Pt/ZM 各合成階段之比較。由此可看出 SM, ZSM, ZM 等非雙金屬氧化物觸媒之表層元素皆以最外層的氧化物為最大含量，藉由電子顯微鏡的佐證可知磁性顆粒經由溶膠凝膠法的合成來改變表面組成。二氧化矽層增加單顆粒的粒徑，二氧化鋁層以微小的單聚合體披覆於其上，如 Fig. 4-5 所示 (Wright and Sommerdijk, 2001; Karlin, 2002)。而 Pt/T-ZSM 則是以 TiO_2 , ZrO_2 雙金屬氧化物與磁性核心共同沉澱，以此數據及 TEM 結果可推測雙金屬氧化物並非以各別成殼 (core shell) 的方式存在於觸媒表面，而是 TiO_2 及 ZrO_2 以共沉澱的方式一同披覆於磁性載體上。

由於顆粒粒徑僅幾十奈米，藉由顆粒表面位能高及凡德瓦爾力等特性而聚集在一起形成微奈米等級的磁性顆粒，此觸媒提供更多的活性及吸附位置，於反應系統中的回收損失小於 5%。又鉑金屬於含浸的過程中是以六氯鉑酸作為前驅物質，因此在製備的過程後須利用去離子水將氯離子盡量洗掉 (氯離子濃度小於 1 mg L^{-1}) 以免影響反應，當觸媒表面的貴金屬以水熱法將之還原後可更有效的將氯離子置換。

而利用溶膠凝膠法所製備出雙金屬氧化物磁性觸媒具有充分混合的效果，於合成的系統中沒有攪拌不均或者顆粒分佈差異的問題存在，於是本實驗合成的磁性觸媒皆有相當優良的均質性。而利用 EDS 的分析可以得知 T-ZSM 與 Pt/T-ZSM 表面具有氧化物的元素組成及鉑金屬的存在，其重量百分比與合成步驟中各成分的配比有關。

4.1.4 比表面積

利用比表面積分析儀來量測顆粒的孔徑分佈與比表面積，藉此瞭解磁性顆粒的物理特性及吸脫附現象。本實驗委託臺灣大學化工系粉粒體實驗室量測視密度 (Micromeritics Accupyc1340)，孔徑分佈與比表面積 (Micromeritics ASAP2010)，及其相關性質。其結果如 Table 4-4 所示，進一步與文獻資料(吳憶伶，2009)及商用材料相比。

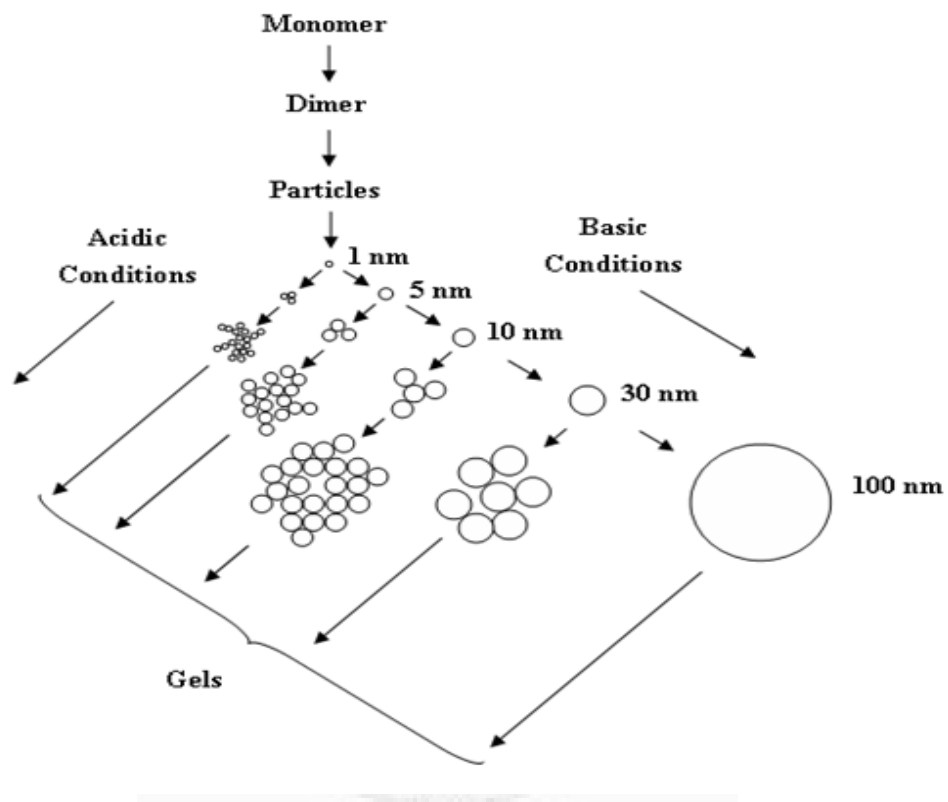


Fig. 4-5. The pH dependence of growth and condensation of silica particles during gel formation (Karlin, 2002).

Table 4-1. The weight percentage of elements of various magnetic catalysts by SEM/EDS

Element	O, wt.%	Fe, wt.%	Si, wt.%	Zr, wt.%	Pt, wt.%
SM ^a	46.07	26.56	27.37	-	-
ZSM ^a	36.76	5.44	6.41	51.39	-
ZM	18.07	12.14	-	69.8	-
Pt/ZSM ^b	24.56	1.60	2.67	69.58	1.58
Pt/ZM ^b	21.12	20.06	-	56.23	2.59
Pt/ZM ^b (used)	28.62	13.45	-	55.50	2.43

a: Data of Wu (2009). b: With hydrothermal reduction of Pt.

Table 4-2. The weight percentage of elements of magnetic catalysts and binary metal oxide catalysts by SEM/EDS

Element	O, wt.%	Fe, wt.%	Si, wt.%	Zr, wt.%	Pt, wt.%	Ti, wt.%	Cl, wt.%
SM ^a	46.07	26.56	27.37	-	-	-	-
ZSM ^a	36.76	5.44	6.41	51.39	-	-	-
T-ZSM	35.59	27.46	15.31	19.30	-	2.35	-
Pt/ZSM ^b	24.56	1.60	2.67	69.58	1.58	-	-
Pt/T-ZSM ^b	24.57	8.26	5.90	53.69	1.75	5.83	-
Pt/T-ZSM-NHRPt ^c	29.05	5.79	7.61	48.86	1.95	5.26	1.48
Pt/T-ZSM ^b (used)	20.96	2.23	2.19	70.40	1.28	2.93	-

a: Data of Wu (2009). b: With hydrothermal reduction of Pt. c: No hydrothermal reduction of Pt.

Table 4-3. The weight percentage of elements of magnetic catalysts and binary metal oxide catalysts by SEM/EDS

Element	O, wt.%	Fe, wt.%	Si, wt.%	Zr, wt.%	Pt, wt.%	Ti, wt.%	Cl, wt.%
ZM	18.07	12.14	-	69.80	-	-	-
T-ZSM	35.59	27.46	15.31	19.30	-	2.35	-
Pt/ZMa	21.12	20.06	-	56.23	2.59	-	-
Pt/T-ZSM ^a	24.57	8.26	5.9	53.69	1.75	5.83	-
Pt/T-ZSM-NHRPt ^b	29.05	5.79	7.61	48.86	1.95	5.26	1.48
Pt/ZM ^a (used)	28.62	13.45	-	55.50	2.43	-	-
Pt/T-ZSM ^a (used)	20.96	2.23	2.19	70.40	1.28	2.93	-

a: With hydrothermal reduction of Pt. b: No hydrothermal reduction of Pt.

視密度量測是將樣品以 373 K 烘乾一晚並以相同溫度去除材料中存在的氣體分子 (degas)，再利用氦氣填充量測粉體或顆粒等材料的孔隙體積。採重複實驗量測平均孔隙體積及平均視密度，其標準偏差小於千分之一。以比表面積分析儀於 77 K 的條件下，利用樣品對氮氣的吸脫附曲線來推估比表面積與孔徑分佈。主要量測值為 mesopore volume，並利用 t-plot 圖形推估 micropore volume。

由檢測結果得知將觸媒改質，取消 SiO₂ 的合成而產生新的觸媒載體 ZM。其 ZM 與 Pt/ZM 的比表面積分別為 93.20、86.04 m² g⁻¹，由此可看出在磁核外只用 ZrO₂ 披覆而不合成 SiO₂ 層可提高比表面積及孔隙體積，因而利於供給更多的吸附位置及吸附量，也使得含浸鉑金屬時有較好的粗糙度使其燒結於其上。而鉑金屬的燒結使得顆粒表面均勻的粗糙度略為下降，但仍比商用二氧化鋯奈米粉末及文獻中 (吳憶伶，2009) 的數值更佳。

而雙金屬氧化物磁性觸媒 T-ZSM 與 Pt/T-ZSM 因為於載體上共沉澱 TiO₂ 與 ZrO₂，此二雙金屬氧化物於合成過程中所產生的皆為奈米等級的小顆粒，同時包裹於載體上時提供更高的比表面積與孔隙體積，成為本實驗中所有磁性顆粒裡頭提供最多孔隙及比表面積的觸媒，於此項量測可知雙金屬氧化物磁性觸媒在提供物理上的吸附位置時可視為較佳的觸媒添加劑。

由實驗所量測之孔隙體積及孔徑分佈可看出所有的孔隙體積皆以 mesopore 的大小存在，利用 t-plot 圖形推估的 micropore 於每一觸媒中皆近乎為零。因此磁性觸媒可視為無孔性 (non-porous) 的材質，其量測出的孔隙體積應為顆粒與顆粒間的孔隙，屬於微孔性大小 (20-500 Å)。

Figure 4-6 為磁性顆粒 ZM、Pt/ZM、T-ZSM、Pt/T-ZSM 對於氮氣的吸附曲線圖，此圖可視為 BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller; Brunauer et al., 1940) 吸脫附分類中第二型的曲線樣貌。此類吸附現象發生於無孔或孔徑大於微孔的吸附劑，吸附曲線先以類線性的方式進行吸附，此時為第一層吸附，當系統相對壓力繼續增加時會造成斜率明顯的改變，此時開始進行第二層及後續的吸附現象直到飽和吸附為止，此結果與許紫菱(2006)製備之 MZSG 及吳憶伶(2009)製備之

Table 4-4. Characteristics of various magnetic particles

Material	ZM	ZrO ₂ ^a	Pt/ZM	T-ZSM	Pt/T-ZSM	SM ^b	ZSM ^b	Pt/ZSM ^b
BET surface area, m ² g ⁻¹	93.20	41.95	86.04	119.46	111.32	39.95	84.23	67.46
Total pore volume, cm ³ g ⁻¹	0.21	0.08	0.16	0.25	0.26	0.08	0.18	0.17
Average pore width, Å	91.42	80.20	72.86	84.46	93.73	70.43	66.51	77.78
Bulk density, g cm ⁻³	2.26	3.99	2.78	1.98	1.87	-	-	-
True density, g cm ⁻³	4.36	6.00	4.91	3.85	3.87	-	-	-
Porosity, -	0.48	0.34	0.44	0.49	0.52	-	-	-

ZrO₂^a: Commercial Zirconium (IV) oxide nanopowder, Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany.

SM^b, ZSM^b, Pt/ZSM^b: Wu, 2009.

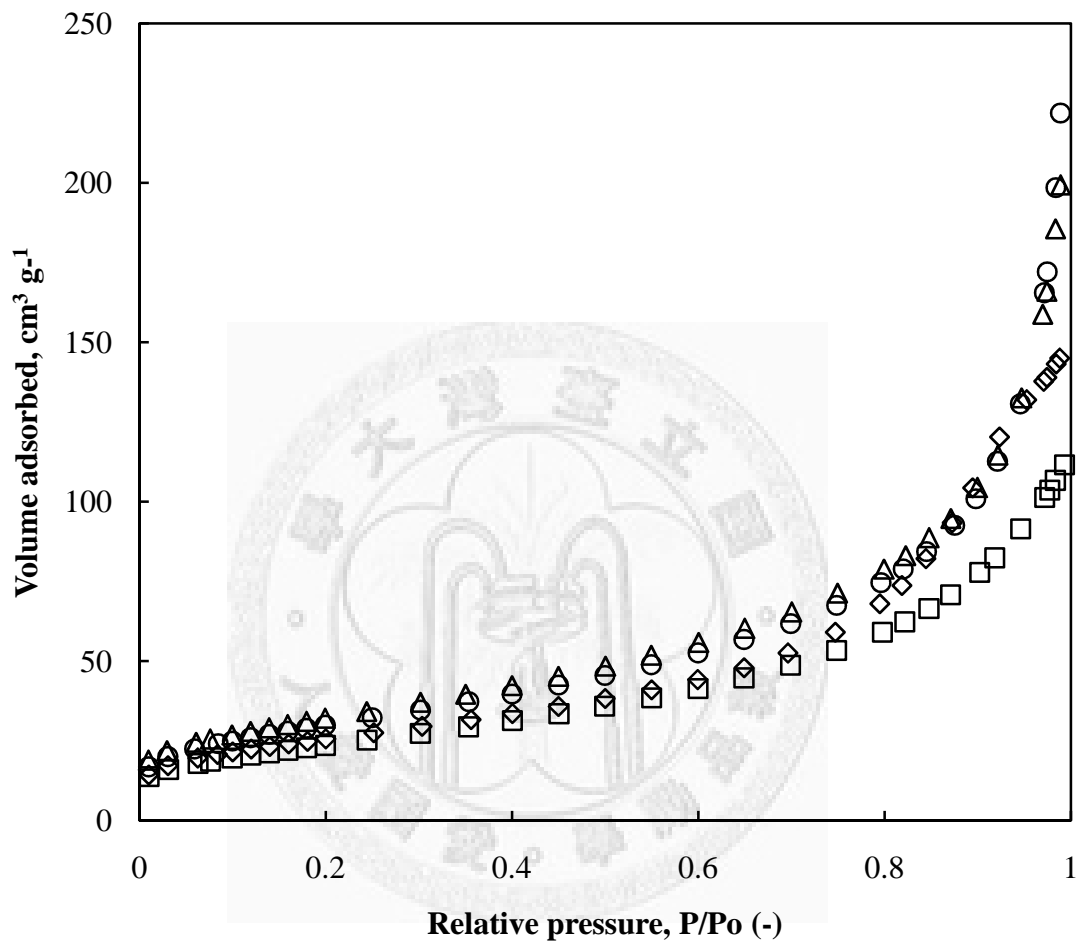


Fig. 4-6. Gas adsorption of magnetic catalysts, ○, △, ◇ and □: Pt/T-ZSM, T-ZSM, Pt/ZM and ZM.

Pt/ZSM 相同。由吸附曲線的趨勢與現象可以看出當磁性載體外層披覆 ZrO_2 時可大大的提高比表面積使得觸媒粗糙度增加且提供更高的吸附承載容量。

在製備磁性觸媒時使用溶膠凝膠法讓顆粒於系統中能夠均質，而其孔徑大小與凝膠的過程相關，當合成步驟進行到乾燥階段時，系統中的水分與其他揮發性溶劑的去除將影響顆粒的收縮情形。本實驗利用紅外線燈以低溫乾燥，避免高溫快速的乾燥使其顆粒團聚現象嚴重，在觸媒凝膠脫去液相的過程中亦使得無孔隙現象產生。

4.1.5 晶型分析

經過 X-ray 粉末繞射儀 (X-ray diffraction, XRD) 分析後，利用晶型在特定角度下繞射所造成的訊號來瞭解磁性顆粒是否具有特定晶像，因此而判定在系統中具有特定的晶型結構。

而本實驗中所呈現的 XRD 圖譜皆自行比對 PCPDFWIN 資料庫所繪製而成，圖與表中的訊號強度皆經過正規化所得，從資料庫所選取的特定圖譜中，每一個晶形結構皆取五個訊號最強的峰值 (peak) 組成參考比對之圖譜，而比對結果可看出資料庫的數據亦能充分的與 XRD 所得圖譜相應。所有 XRD 圖譜皆以訊號強度 (intensity) 與 2θ 作圖，因為粉體或材料中若存在特定晶形則會繞射入射的光波，使得在兩倍入射角的地方產生訊號而使系統得到訊號值。於附錄 XRD 資料庫中， $h k l$ 為米勒指數 (Miller indices)，為晶面在晶軸之截距取其倒數之有理數，用以判別材料中是否存在此晶形結構，常顯示於峰值的頂端。

由 Figs. 4-7 及 4-8 可以看出 ZM 和 Pt/ZM 於 XRD 分析下的圖譜，其中 Fe_3O_4 在 $2\theta = 35$ 左右有最強且明顯的值，而磁核外大量披覆的 ZrO_2 則存在單斜晶體 (monoclinic) 與四方晶體 (tetragonal) 兩種晶形。由於鉑金屬在觸媒材料中所佔的比例相當低，且鉑金屬以燒結的方式存在於系統中，訊號強度可能被其他物種蓋過而隱沒於雜訊中，但是經過 TEM 的拍攝與 SEM/EDS 的表面元素分析佐證可得知顆粒的表面的確存在鉑金屬。

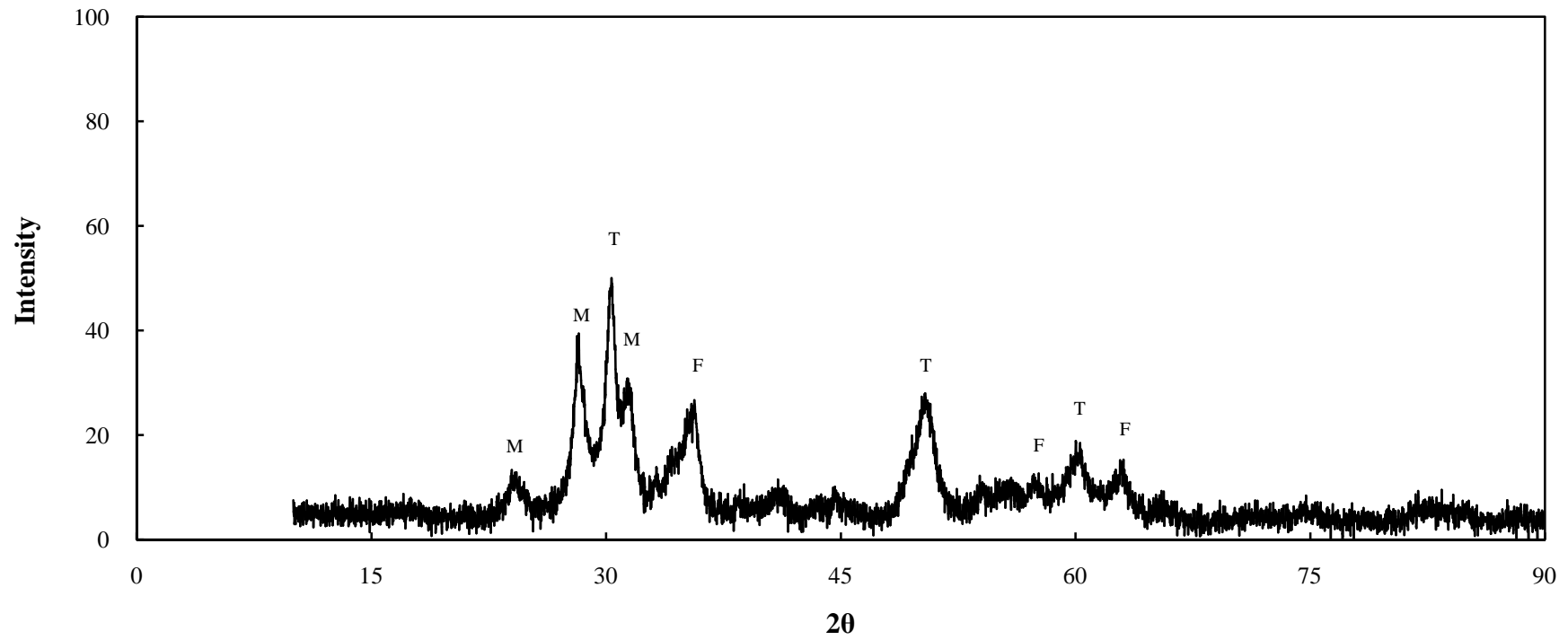


Fig. 4-7. The X-ray diffraction of ZM particles. F: Iron(II) diiron(III) oxide, Fe_3O_4 ; M: zirconium dioxide (monoclinic), ZrO_2 ;
T: zirconium dioxide (tetragonal), ZrO_2 .

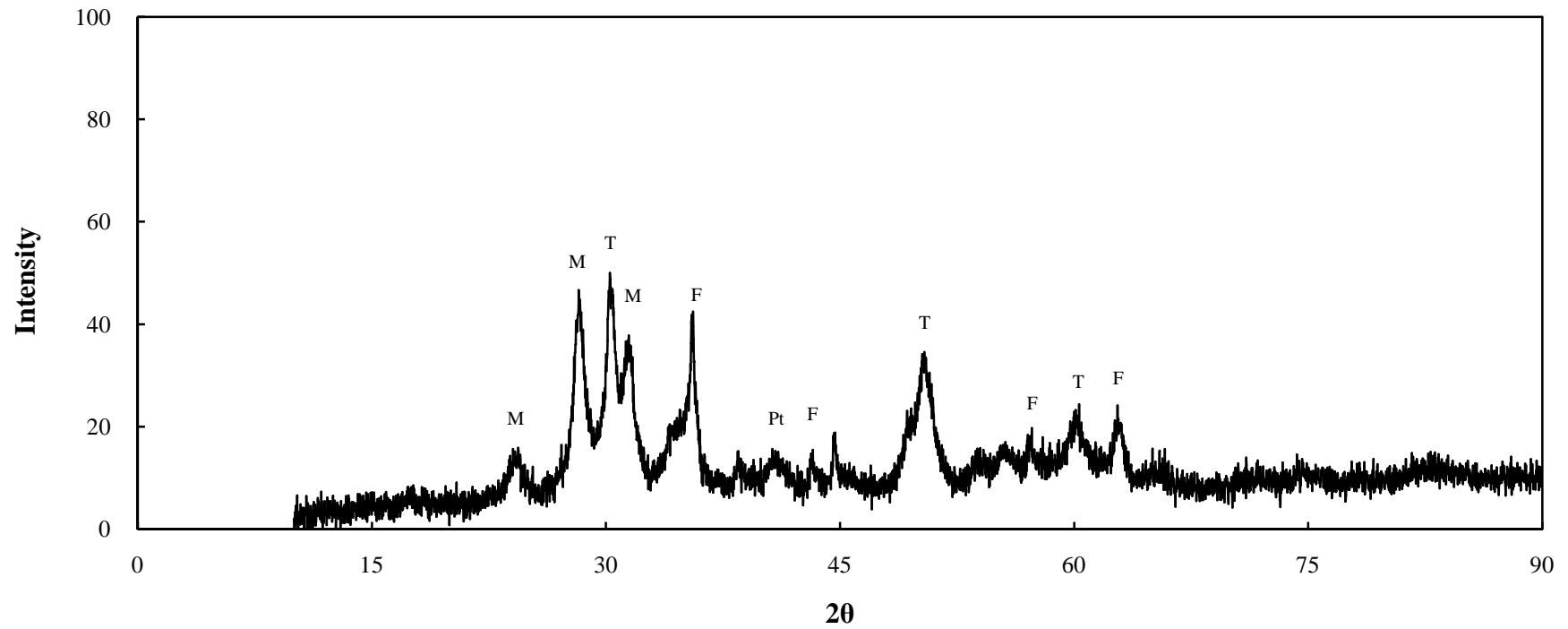


Fig. 4-8. The X-ray diffraction of Pt/ZM particles. F: Iron(II) diiron(III) oxide, Fe_3O_4 ; M: zirconium dioxide (monoclinic), ZrO_2 ; T: zirconium dioxide (tetragonal), ZrO_2 ; Pt: platinum, Pt.

雙金屬氧化物磁性觸媒之圖譜則為 Figs. 4-9, 4-10 所繪，則經過 XRD 分析後可知此材料因為多種氧化物的複合存在，使得材料成分較為複雜，因此在進行量測的過程中，不同的晶形結構所產生的訊號可能部分重疊或者相近，而彼此訊號的干擾導致峰值無法分離界定清楚。但經過資料庫的圖譜比對之後可以發現雙金屬氧化物磁性觸媒依舊存在各晶形結構，而其載體外層的 TiO_2 與鉑金屬因為含量過少而導致訊號沒入雜訊之中，但可以利用 EDS 得知此觸媒表面仍具有此二者的存在。且於反應系統中，磁性雙金屬氧化物磁性鉑觸媒亦有催化氧化或吸附有機物的表現。

4.1.6 磁滯曲線

利用超導量子干涉儀於特定條件下量測磁性觸媒是否具有超順磁特性。其飽和磁化量之量測結果如 Table 4-5 所示，磁性顆粒對於不同外加磁場強度所產生的順磁性反應如 Figs. 4-11 及 4-12 所示。由表中可以看出當觸媒進行改質缺少 SiO_2 層時，其飽和磁化量可由 8.42 emu g^{-1} 提升至 18.72 emu g^{-1} ，與文獻 (吳憶伶, 2009) 所合成之磁性觸媒比較可知，Pt/ZM 的飽和磁化量 13.14 emu g^{-1} 較優於 Pt/ZSM 之 6.54 emu g^{-1} 。且觸媒在經過溼式催化氧化反應後仍具有超順磁性的特性，因此而能有效回收。

雙金屬氧化物磁性觸媒因為磁核表層附載較多的氧化物，使得其飽和磁化量相對較低，但依舊具有超順磁性的特性，由 Table 4-5 可以看出 T-ZSM 的飽和磁化量與 ZSM (吳憶伶, 2009) 接近，而 Pt/T-ZSM 的飽和磁化量為 6.08 emu g^{-1} ，與 Pt/ZSM 之 6.54 emu g^{-1} 相近。

於此可知，磁性顆粒具有一定的飽和磁化量與超順磁性的特性，因此在選擇使用做為反應觸媒時可有效的均勻散佈於系統中，顆粒不具有殘磁性，能有效的與反應溶液接觸，並提供其表面活性位置及催化氧化的效果。而當反應結束後藉由外加磁場的磁力提供能夠有效的回收磁性顆粒。於本研究中，觸媒在經過溼式催化氧化反應後，其觸媒回收的損失皆小於 5%。

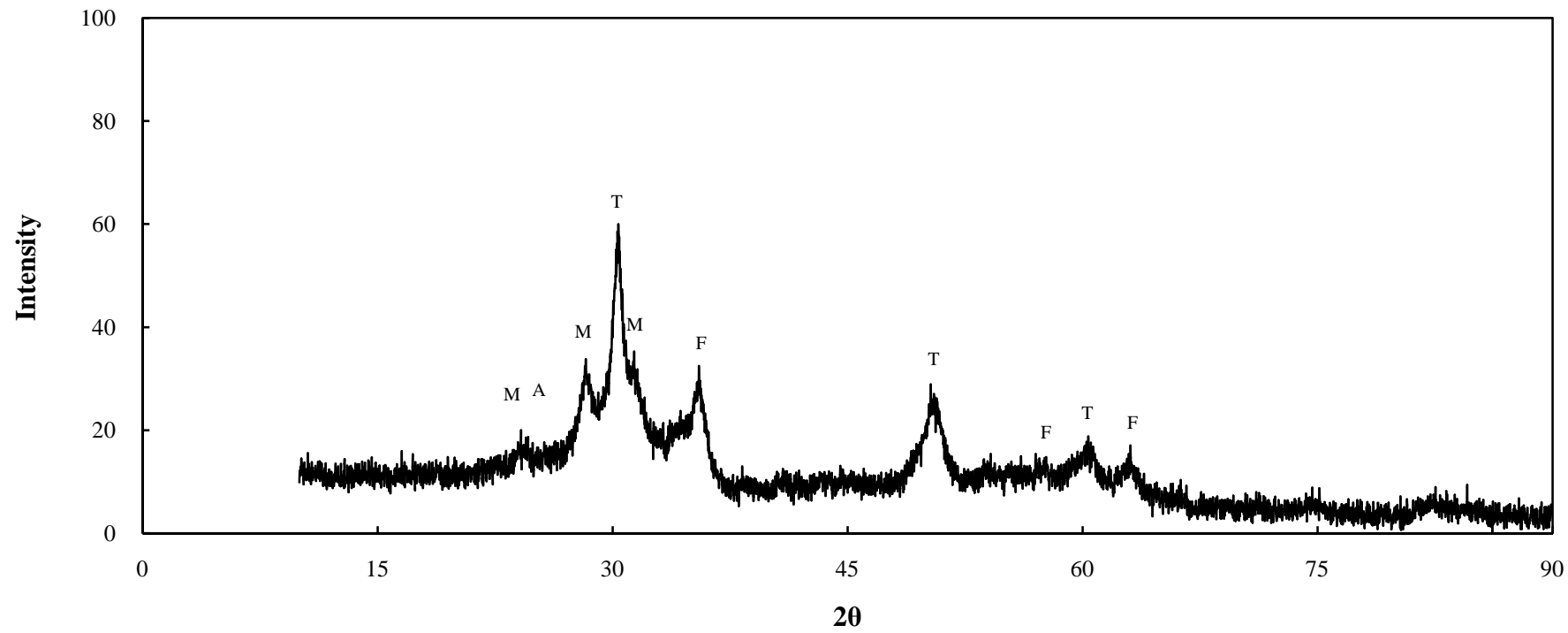


Fig. 4-9. The X-ray diffraction of T-ZSM particles. F: Iron(II) diiron(III) oxide, Fe_3O_4 ; M: zirconium dioxide (monoclinic), ZrO_2 ; T: zirconium dioxide (tetragonal), ZrO_2 ; A: titanium dioxide (anatase), TiO_2 .

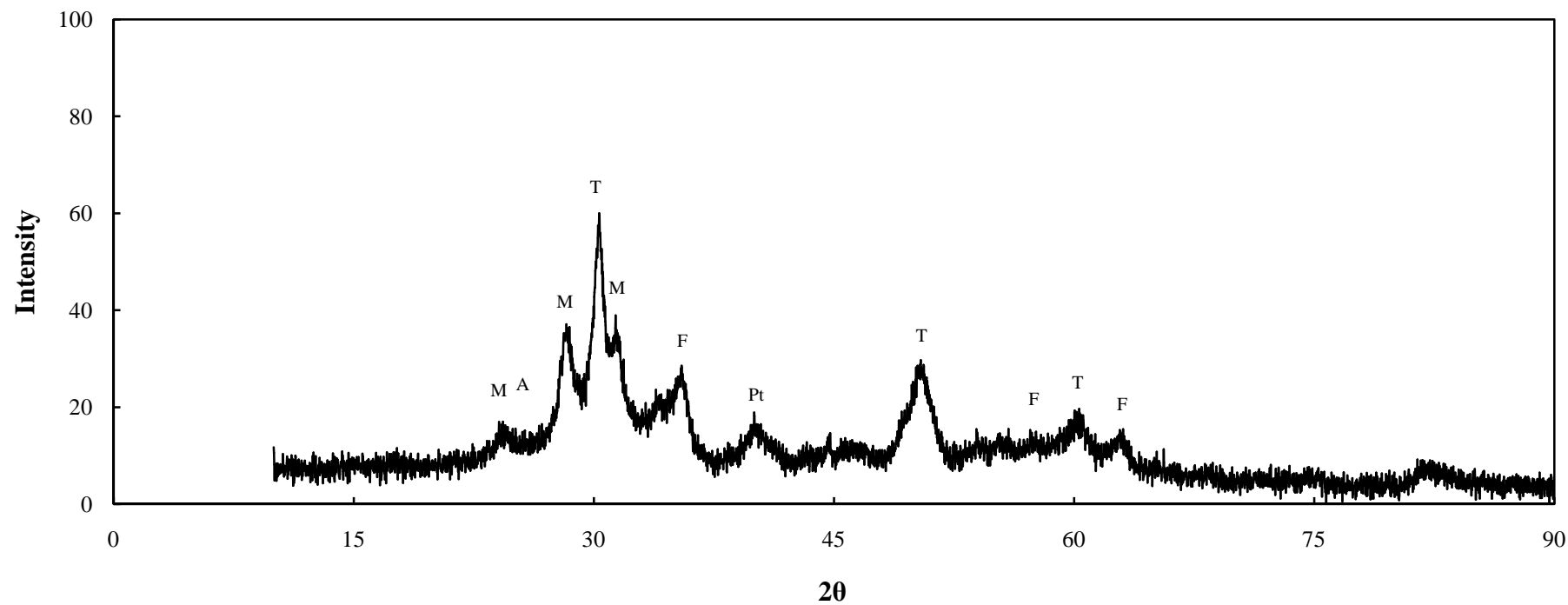


Fig. 4-10. The X-ray diffraction of Pt/T-ZSM particles. F: Iron(II) diiron(III) oxide, Fe_3O_4 ; M: zirconium dioxide (monoclinic), ZrO_2 ; T: zirconium dioxide (tetragonal), ZrO_2 ; A: titanium dioxide (anatase), TiO_2 ; Pt: platinum, Pt.

Table 4-5. Saturation magnetization of various magnetic catalysts

Material	Saturation magnetization, emu g ⁻¹
ZM	18.72
Pt/ZM	13.14
Pt/ZM (used)	8.31
T-ZSM	7.68
Pt/T-ZSM	6.08
Pt/T-ZSM (used)	3.39
ZSM ^a	8.42
Pt/ZSM ^a	6.54

ZSM^a, Pt/ZSM^a: Wu, 2009.

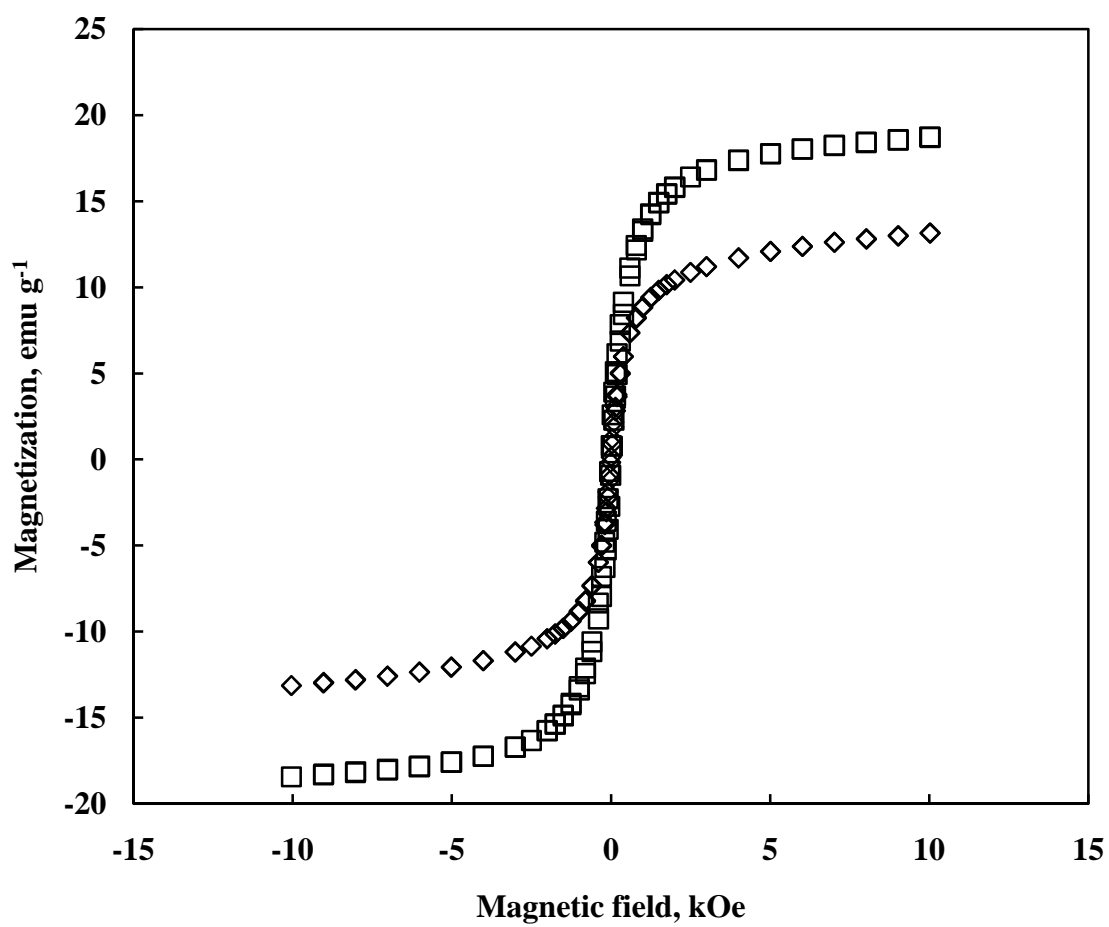


Fig. 4-11. Magnetization curves of magnetic catalysts. □, ◇: ZM, Pt/ZM.

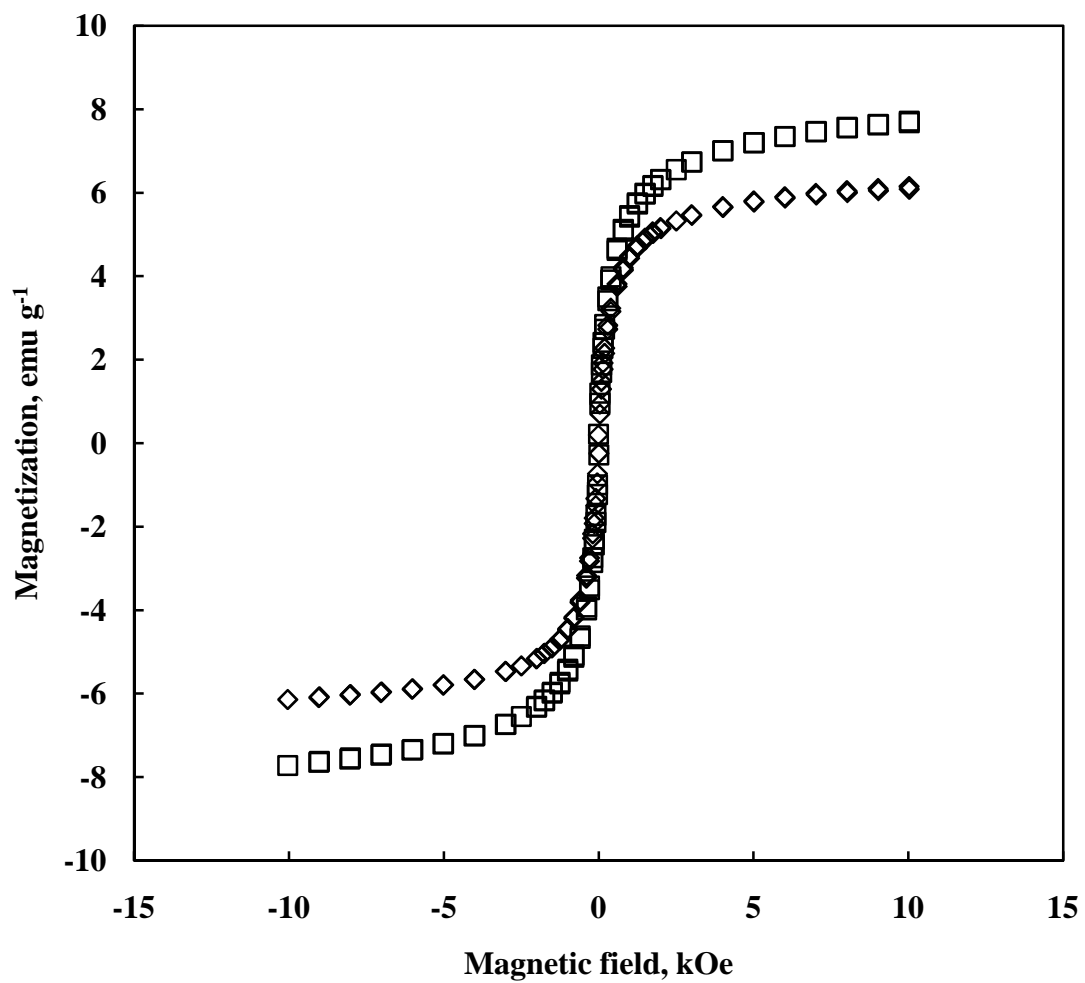


Fig. 4-12. Magnetization curves of binary metal oxide magnetic catalysts. □, ◇:
T-ZSM, Pt/TZSM.

4.2 溼式催化氧化反應程序降解 TDA

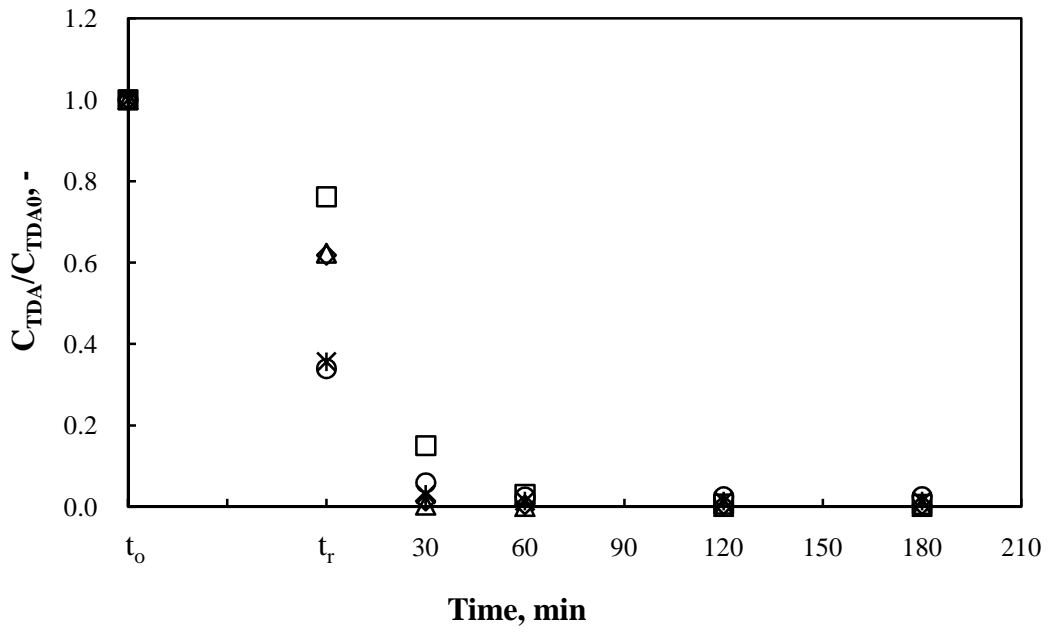
利用高溫高壓的溼式氧化反應程序，探討不同操作條件對於 TDA 及其副產物的降解情形。瞭解溫度的變化、壓力的大小、氧氣量的多寡及轉速的快慢對於反應系統中降解有機物的影響，並進一步探討其可能的機制。

本實驗中所進行的反應可分為兩階段。首先由常溫下開始升溫至目標溫度，此階段可視為無氧或缺氧的熱分解，藉此探討升溫過程及不同溫度點對於 TDA 的降解效能。其次當溫度達到目標溫度後通入氧化劑，經由氧氣的通入使系統開始進行氧化反應，系統總壓力為飽和蒸汽壓與外加氧氣量之合，於目標溫度下通入氧化劑後密閉溼式氧化系統，以給定的氧化劑量分解水中 TDA 與其中間產物。反應由常溫(t_0)開始加熱，當溫度上升至目標溫度時通入氧氣(t_r)，爾後持續氧化反應三小時。

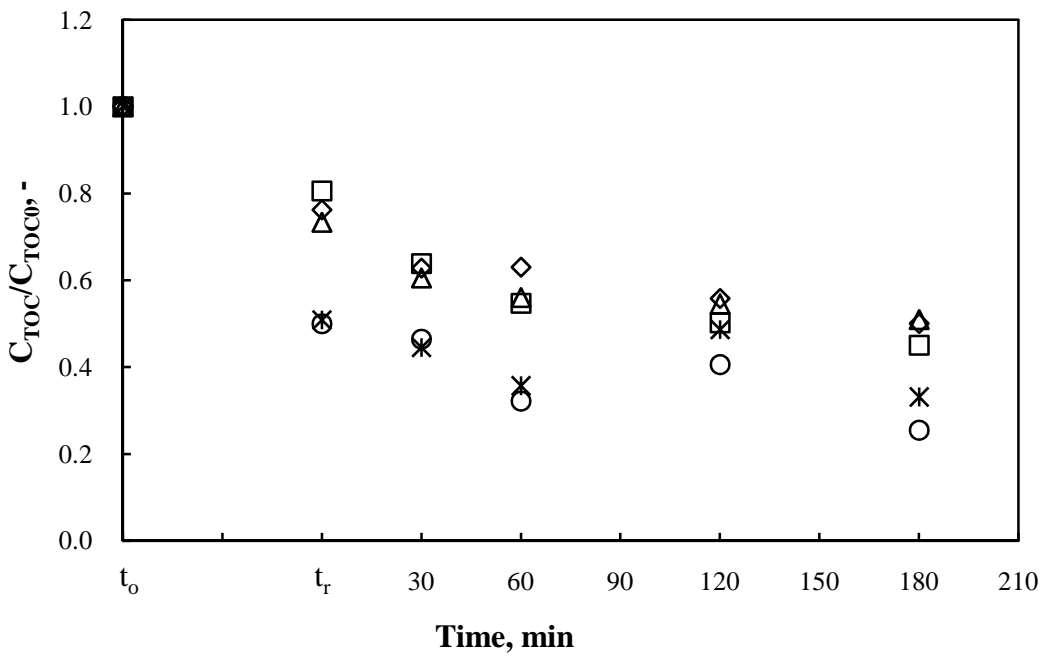
4.2.1 反應溫度的影響

溼式氧化程序為一高溫高壓的反應，其中溫度為分解有機物的關鍵參數。當系統提供較高的溫度時能有效的供給較多的熱能，使得有機物質熱分解的速率提高且增加降解效果。

本研究探討不同溫度點對於反應性的差異，其操作溫度分別為 423、453、473、493、523 K。其結果數據如 Fig. 4-13 所示。當反應溫度越高，系統提供的能量越多則能有效的降解 TDA 的濃度，達到目標溫度時可看出最高溫 523 K 與最低溫 423 K 對於 TDA 的分解相差 40%。當氧化劑進入反應一小時後 TDA 已可有效的降解。而中間副產物也隨著反應時間的延續而達到明顯的降解趨勢。由此二圖可看出單純使用溼式氧化反應程序處理水中 TDA 及其副產物已達到不錯的效果，且可得知此目標污染物對熱的敏感性高，易於高溫時因熱分解而達到去除的效果。由圖中可以看出不管溫度的高低，在溼式氧化反應一小時後，TDA 皆可有效去除 99% 以上，後續氧化反應為去除系統中反應生成的有機物質。



(a)



(b)

Fig. 4-13. Decomposition of TDA at various temperatures. (a): TDA/TDA_0 ; (b): TOC/TOC_0 . □, ◇, △, *, ○: 423, 453, 473, 493, 523 K. $P_{O_2} = 1.38$ MPa, $N_r = 500$ rpm, $C_{TDA0} = 500$ mg L⁻¹.

4.2.2 攪拌速率的影響

反應過程中持續給予系統穩定的攪拌可提供優良的混合效果且使得質量傳輸較佳，升溫與持續加熱的過程中也因為攪拌使得反應系統中的熱量分佈均勻。因此本實驗選擇三種不同的攪拌速率來探討在相同反應條件下，不同轉速對於反應的影響。由文獻(陳詩韻, 2008)可知在 500 rpm 轉速下提供最佳的反應效能，因此本研究選擇 400、500、600 rpm 來比較對於 TDA 及其副產物的去除效率。其結果如 Fig. 4-14 所示。

當系統升溫加熱至目標溫度時，較高的轉速提供更快的混合與熱傳效果，因此當 $N_r = 600$ rpm 時對於 TDA 有較佳的去除效果，但於氧化反應三小時後可看出對於降解 TDA 及礦化有機物並無明顯差異。

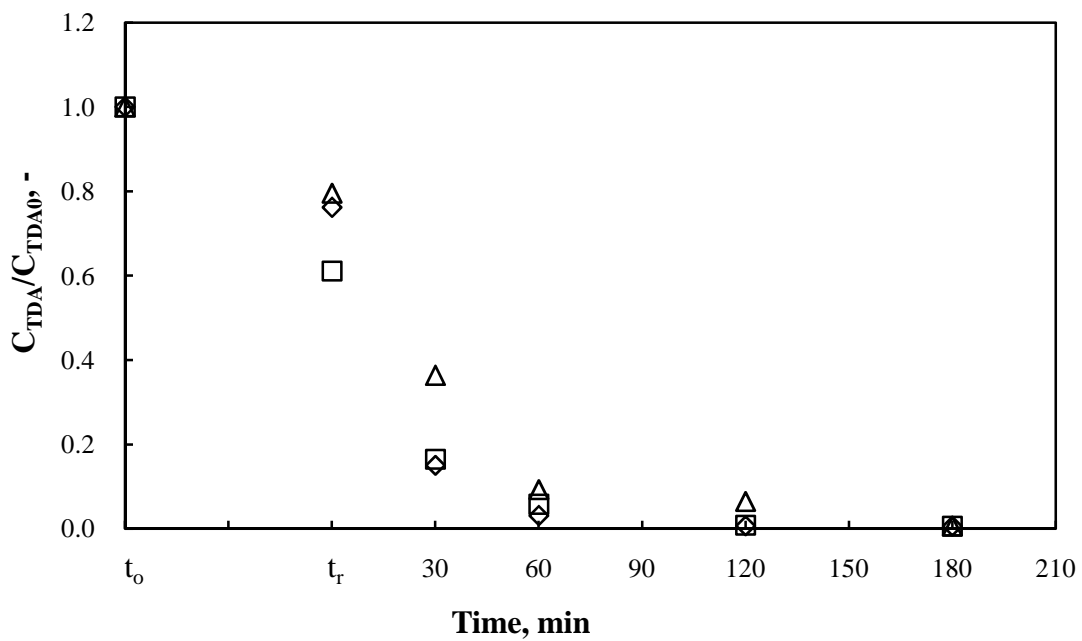
隨著 WAO 的反應時間拉長可看出系統穩定而緩慢的降解水中有機物，且無論轉速的大小皆有相近的去除效果。推測於反應前在反應槽中放置一四葉擋板，提供更多的剪力破壞來達到較佳的混合效果，而不因為單純只有攪拌棒固定轉速攪動而造成系統產生一拋物線狀的穩定擾動，無法使上下層更加均勻混合。

除此之外，因為攪拌棒存在一小孔洞連接液面之上，在攪拌的過程中會抽取上部氧氣進入液面下，使得水中溶氧量增加且更均勻的達到氧化效果，也因此曝氣過程提供良好的混合效果。

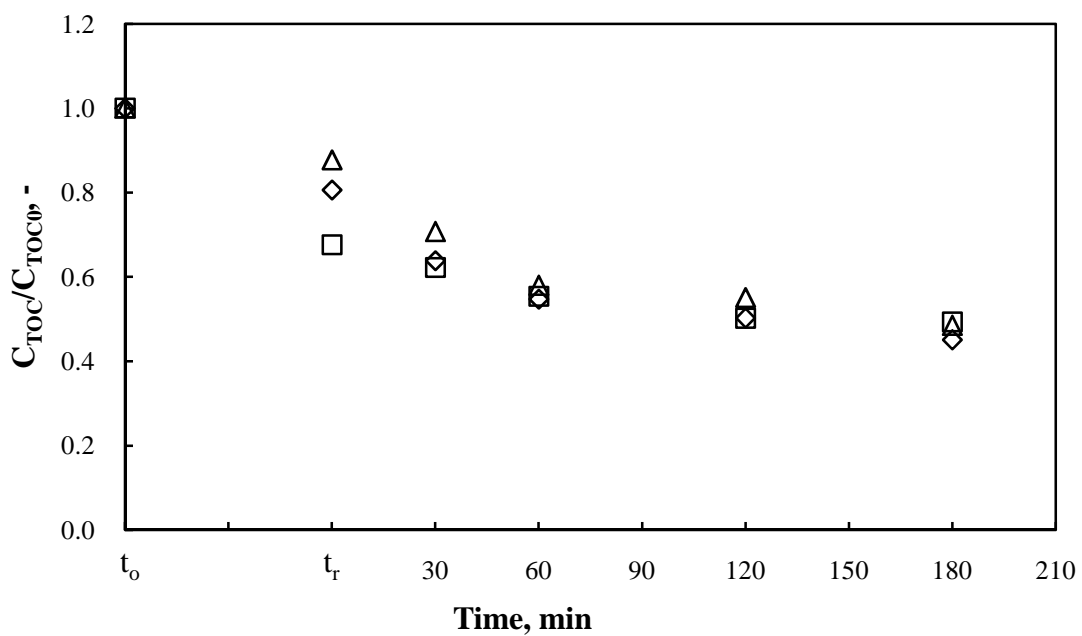
綜合以上可以得知於此溼式氧化程序中，攪拌速率的變動及影響因為設備裝置的添加使得不同轉速並無太大的反應降解差異。過去研究結果(陳詩韻, 2008)指出在 WAO 系統中，500 rpm 為較佳的操作條件，因此接續的所有反應皆選擇以 $N_r = 500$ rpm 做為轉速的參數。

4.2.3 反應壓力與氧氣量的影響

WAO 壓力來源為反應的蒸氣壓與其通入的氧化劑量。高壓時可以增加溶氧的含量及確保樣品可以保持在液相中而不揮發或蒸散。但對於反應降解的效果並非為主要參數，由文獻(陳詩韻, 2008；吳憶伶, 2009)可得知溼式氧化系統中只



(a)

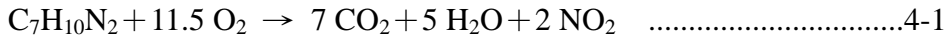


(b)

Fig. 4-14. Decomposition of TDA at various rotating speeds. (a): TDA/TDA_0 ; (b): TOC/TOC_0 . Δ , \diamond , \square : 400, 500, 600 rpm. $P_{O_2} = 1.38$ MPa, $T = 473$ K, $C_{TDA_0} = 500$ mg L⁻¹.

要氧化劑的提供量足夠參與反應並利於系統應用即可。

在不同溫度下，藉由 Fig. 4-15 氧氣分壓與溶氧量的變化可以瞭解所通入的氧氣於系統中的飽和溶氧量 (Pray et al., 1952; Barbery and Berube, 1971)。TDA 理論分解方程式如式 4-1 所示。



由上述式子可知 1 mol TDA 需要 11.5 mol 的氧氣才能達到完全氧化，而本實驗的反應槽體積為 500 mL，TDA 初始濃度為 500 mg L⁻¹，則其理論需氧量如式 4-2 所示。

$$500 \text{ mg L}^{-1} \div 122 \text{ g mol}^{-1} \times 10^{-3} \times 11.5 \times 0.5 \text{ L} = 0.02357 \text{ mol O}_2 \quad \dots\dots\dots 4-2$$

接續利用理想氣體方程式來求得理論需氧量的體積，選擇最低與最高的溫度點作為例子，由 Fig. 4-15 可知當通入 1.38 MPa 的氧氣時皆遠大於理論所需的氧化劑量，選擇此固定壓力作為氧氣分壓亦可避免因採樣所損失造成的壓力降，確保系統中氧氣量足夠。

$$V_{423} = \frac{nRT}{P} = \frac{0.02357 \times 0.082 \times (273 + 423)}{19.52} = 0.0689 \quad \dots\dots\dots 4-3$$

$$V_{523} = \frac{nRT}{P} = \frac{0.02357 \times 0.082 \times (273 + 523)}{53.04} = 0.0290 \quad \dots\dots\dots 4-4$$

由 Fig. 4-13 可以看出在無觸媒的情況下，系統中足夠的氧氣量使得溼式氧化反應一小時後即可將目標污染物去除，反應三小時後 TOC 去除率也有 50% 以上的效果，Fig. 4-16 為不同氧化劑量的添加所反應的結果，可以看出壓力的大小對於反應的影響並無顯著變化，選擇 1.38 MPa 以避免採樣損失過多氧氣。

4.2.4 無氧溼式反應對 TDA 的影響

為探討溼式氧化系統中，溫度對於 TDA 的降解效果與反應，本研究進行一系列不同溫度點的熱裂解。在不添加氧化劑的前提下升溫至目標溫度後持溫，經過三小時的熱反應後，討論 TDA 經由熱裂解所產生的降解及其中間副產物的去除情形。其反應結果如 Fig. 4-17 所示。

單純只有加熱的情況下可以看出數據的離散程度較為嚴重，無法有一穩定的

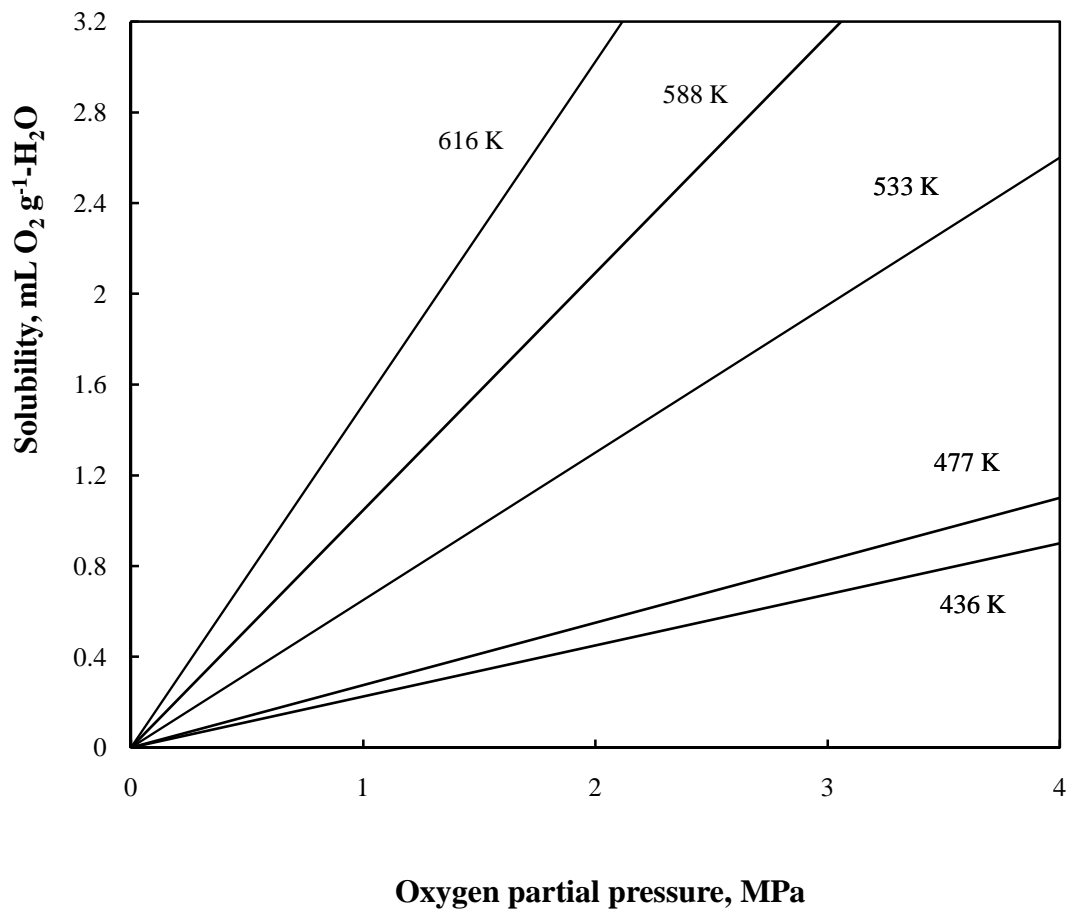
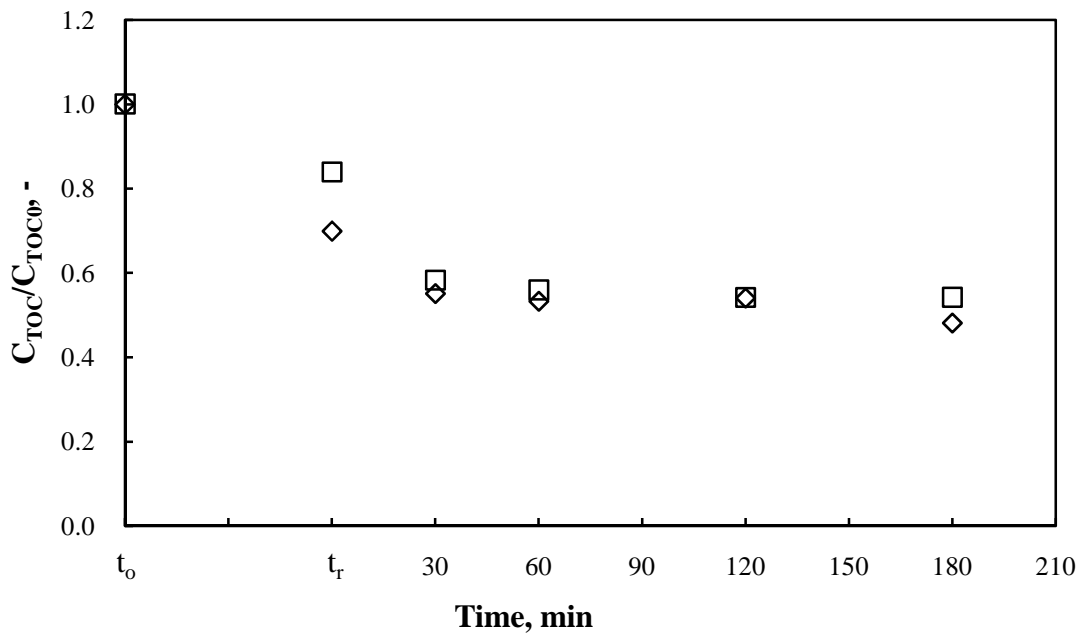
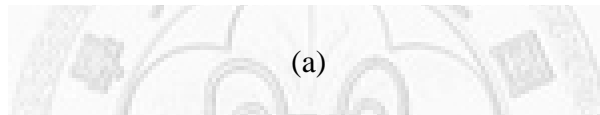
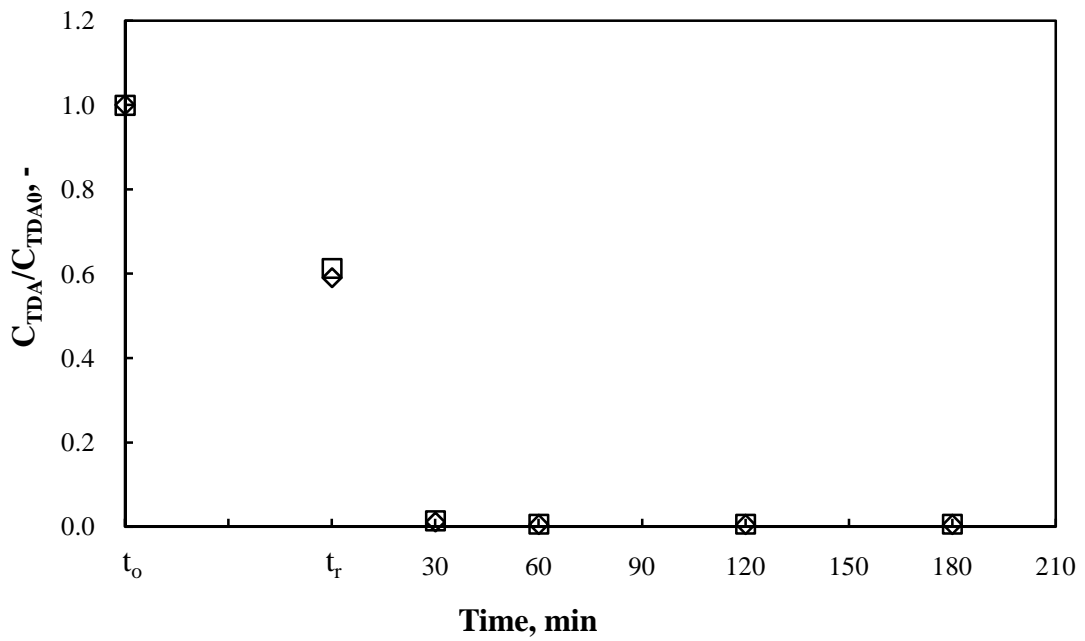


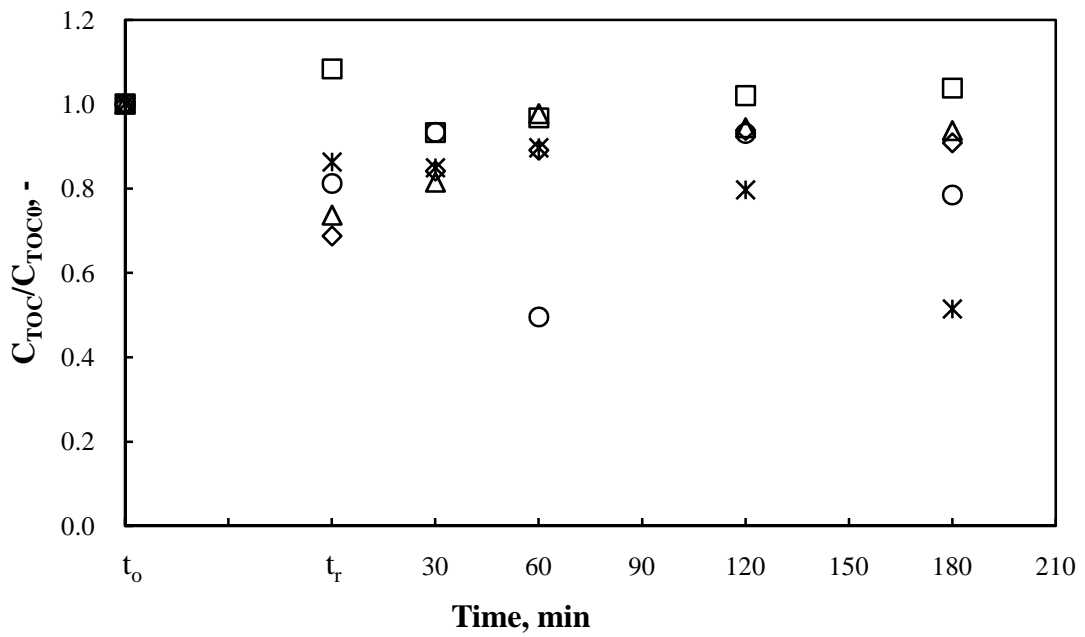
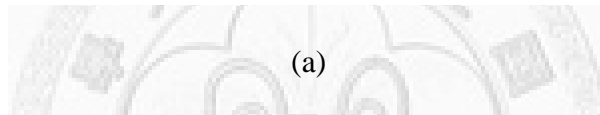
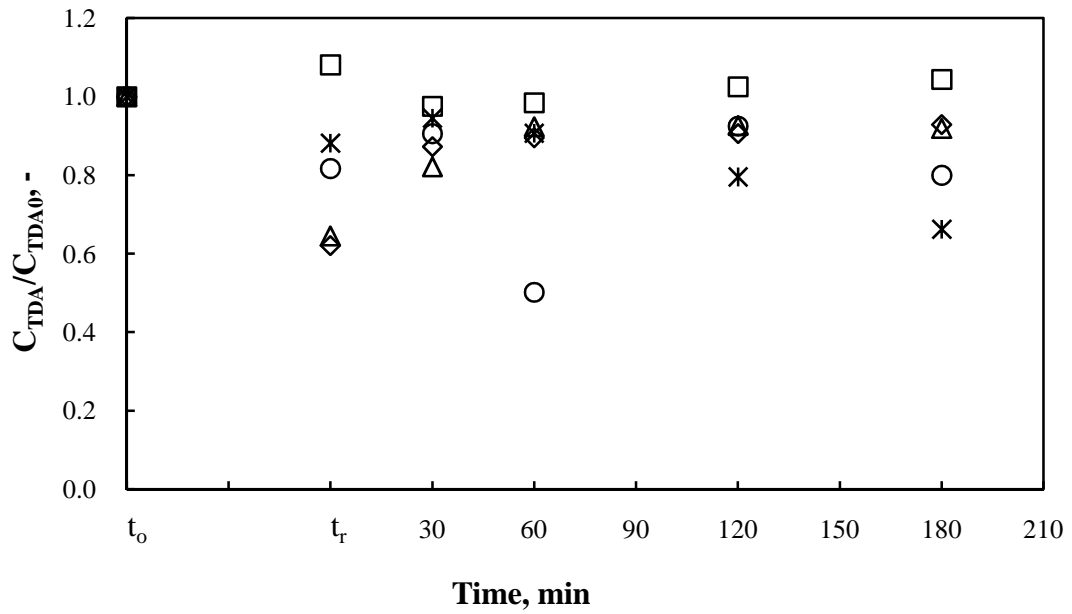
Fig. 4-15. Solubility of oxygen in water with varying pressure at various temperatures.

(Reproduced from Pray et al., 1952 ; Barbery and Berube, 1971)



(b)

Fig. 4-16. Decomposition of TDA via WAO at various oxygen partial pressures. (a): TDA/TDA_0 ; (b): TOC/TOC_0 . ◇, □: 0.69, 1.38 MPa O_2 . $T = 473$ K, $N_r = 500$ rpm, $C_{TDA0} = 500$ mg L^{-1} .



(b)

Fig. 4-17. Decomposition of TDA via thermal pyrolysis at various temperatures. (a):

TDA/TDA₀, (b): TOC/TOC₀. □, ◇, △, *, ○: 423, 453, 473, 493, 523

K. N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

降解趨勢。也因為沒有添加氧化劑的原因，使得系統中沒有氧化反應的發生，對於 TDA 與其中間副產物的降解也有限。由圖可以瞭解在達到目標溫度後的反應濃度有些上升，因此在溼式氧化系統中若沒有添加氧化劑，僅以熱裂解分解有機物則反應效果不佳，且不同溫度點的變化程度大，較難找到趨勢與反應機制。為改善此缺點進而添加觸媒及氧化劑來提升反應分解效果。

由 Fig. 4-13 可以看出單純以溼式氧化程序處理水中 TDA 及其中間副產物已有相當不錯的成效。在氧化劑通入後一小時，各個溫度點皆可將 TDA 去除達 99% 以上，因此可知溼式氧化反應提供的高溫及氧化能有效的去除此污染物。而其分解後所產生的副產物也隨著時間與溫度的持續，氧化分解成更小分子或礦化成 CO_2 及 H_2O 。

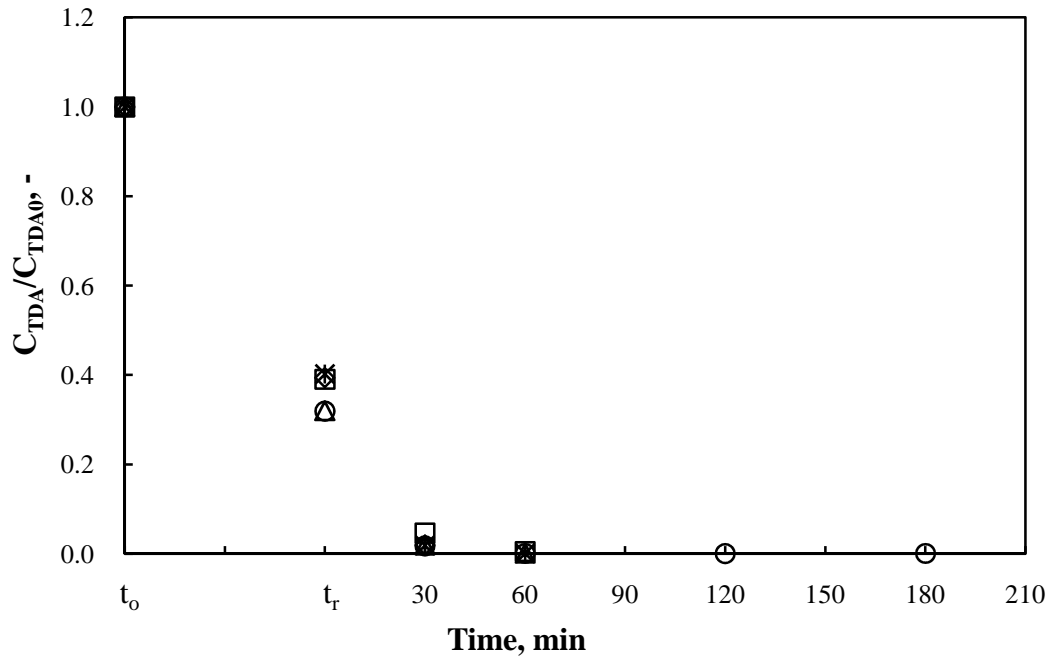
由上述可知溼式氧化反應本身已是一相當不錯的反應單元，若結合其他單元操作即可更完全的去除了水中的有機污染物。於此，本實驗欲添加自行合成的磁性微奈米觸媒，預期能降低反應的活化能，縮短反應時間與降低溫度即可達到不錯的反應效能。因此，本實驗以相同的觸媒添加量做為比較，其反應與降解效能將分述如下小節。

4.2.5 表面無鉑金屬之磁性觸媒

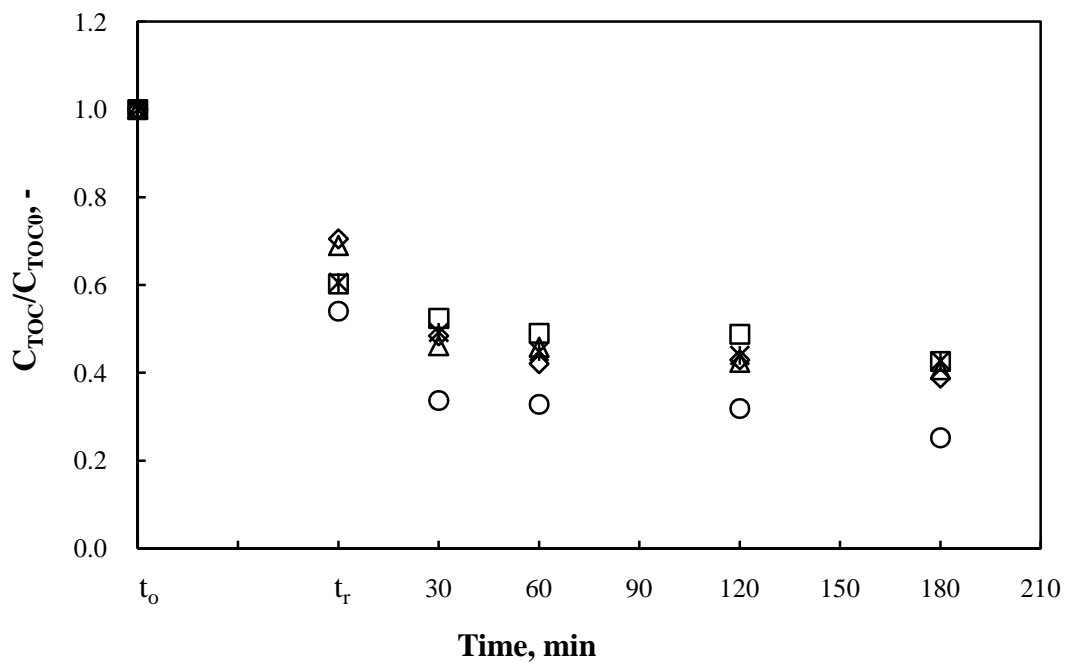
1. ZM

於磁性核心外層直接大量披覆 ZrO_2 形成具有單金屬氧化物的磁性顆粒，利用此種觸媒的添加，瞭解應用於溼式氧化程序中是否有催化氧化的效果，其結果如 Fig. 4-18 所示。

由此可看出在觸媒添加的情況下，TDA 在氧化三十分鐘左右皆可達 90% 以上的降解，比單純氧化的溼式反應系統更佳。但對於中間副產物的降解卻沒有顯著的提升。Figure 4-19 為溼式氧化反應與 ZM 觸媒催化氧化的反應結果比較。由圖可以看出在尚未通入氧化劑前的熱反應，有添加 ZM 觸媒的批次具有較好的

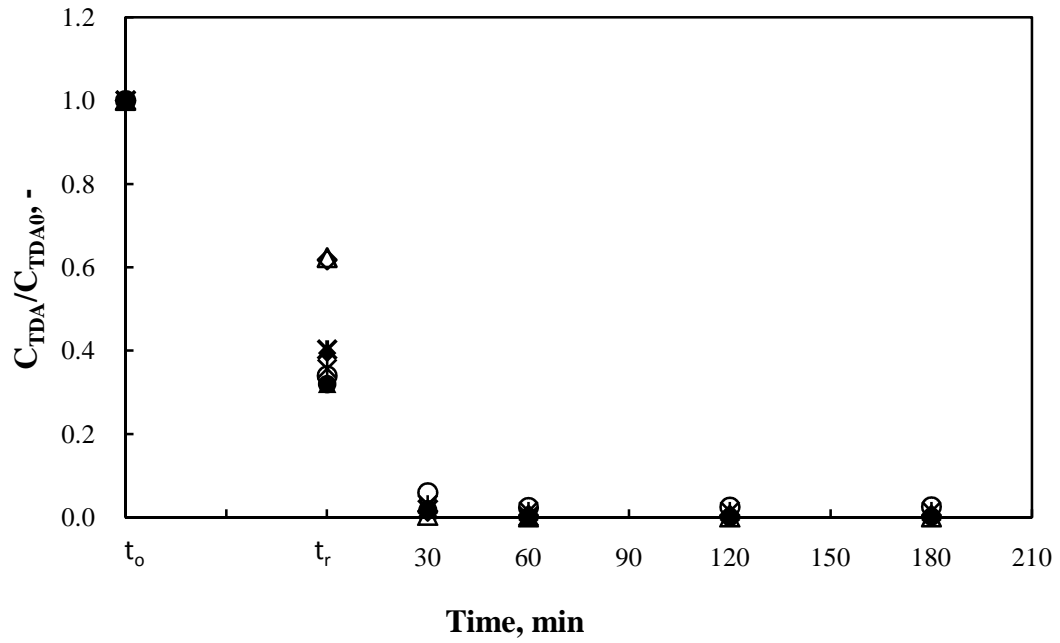


(a)

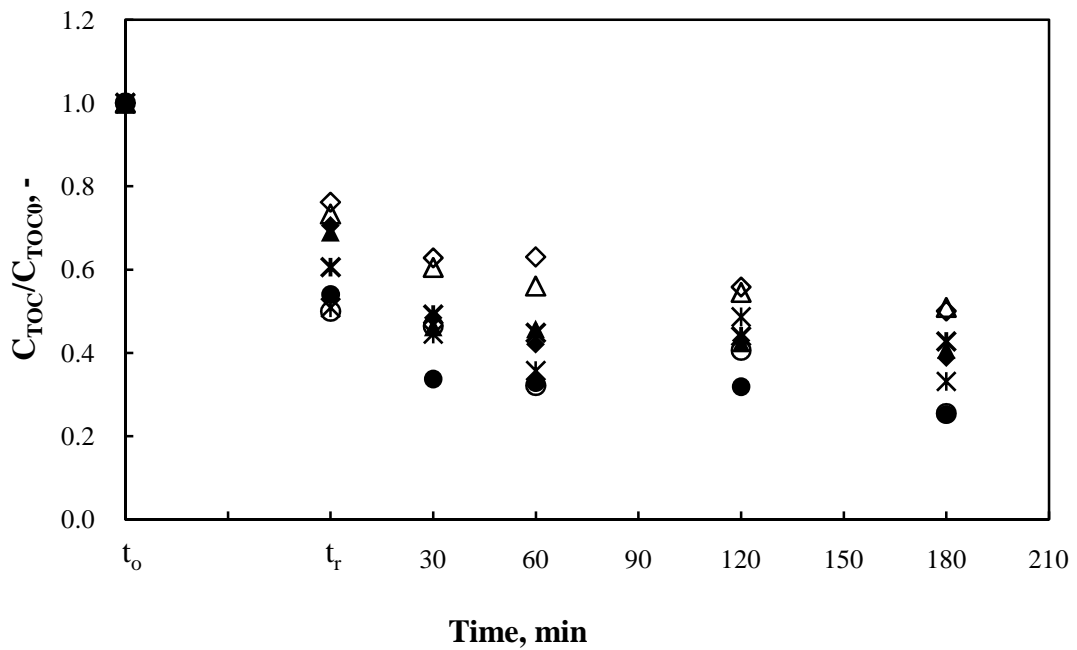


(b)

Fig. 4-18. Time variations of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g ZM at various temperatures. (a): TDA/TDA_0 ; (b): TOC/TOC_0 . □, ◇, △, *, ○: 423, 453, 473, 493, 523 K. $P_{O_2} = 1.38$ MPa, $N_r = 500$ rpm, $C_{TDA_0} = 500$ mg L⁻¹.



(a)



(b)

Fig. 4-19. Comparison between WAO and CWAO with 0.5 g ZM for decomposition of TDA and TOC at various temperature. (a): TDA/TDA₀; (b): TOC/TOC₀. $\diamond, \triangle, *, \circ$: 453, 473, 493, 523 K. $\blacklozenge, \blacktriangle, *, \bullet$: 453, 473, 493, 523 K with 0.5 g ZM. $P_{O_2} = 1.38$ MPa, $N_r = 500$ rpm, $C_{TDA_0} = 500$ mg L⁻¹.

降解效果，可以推測此時觸媒提供更佳的反應效能，在氧化反應發生後，TDA 於一小時內皆可降解 99%。而中間副產物的去除也因為 ZM 觸媒的添加而有一較佳的降解趨勢，尤其如 453 K 等較低溫的反應差異稍加明顯。因此可以推斷 ZM 觸媒的添加有助於溼式氧化系統對於有機物的吸附或者催化作用。

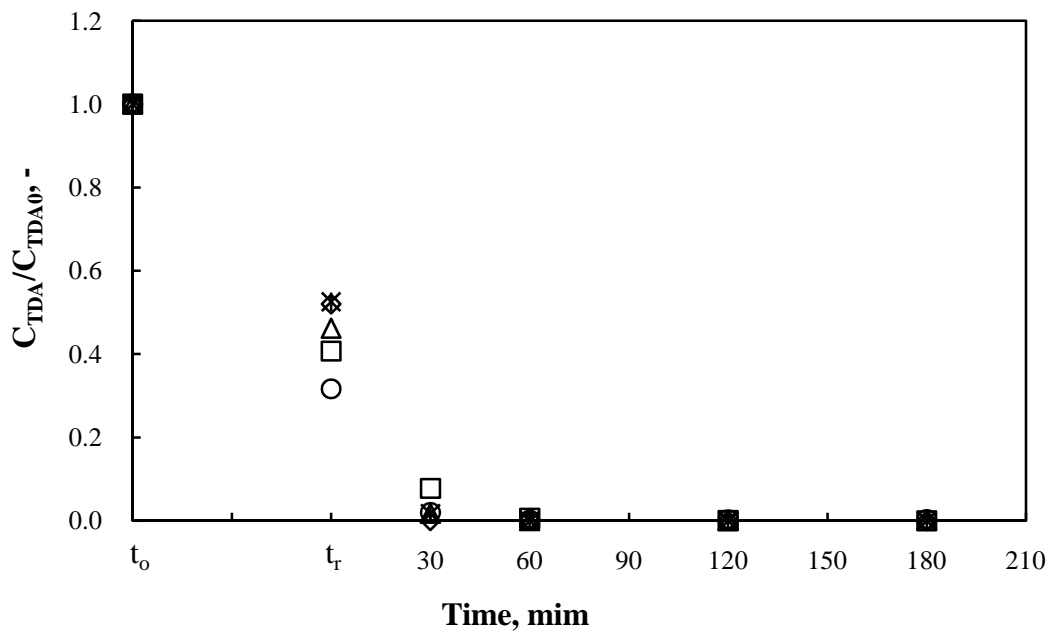
2. T-ZSM

於溼式氧化反應系統中添加雙金屬氧化物磁性觸媒，利用高活性吸附位置及雙金屬氧化物彼此間特性的差異來達到催化氧化降解 TDA 及其中間副產物。並比較有無添加雙金屬氧化物觸媒的差異，以及添加相同量的 ZM 與 T-ZSM 於反應系統中有何異同。其結果如 Fig. 4-20 所示。

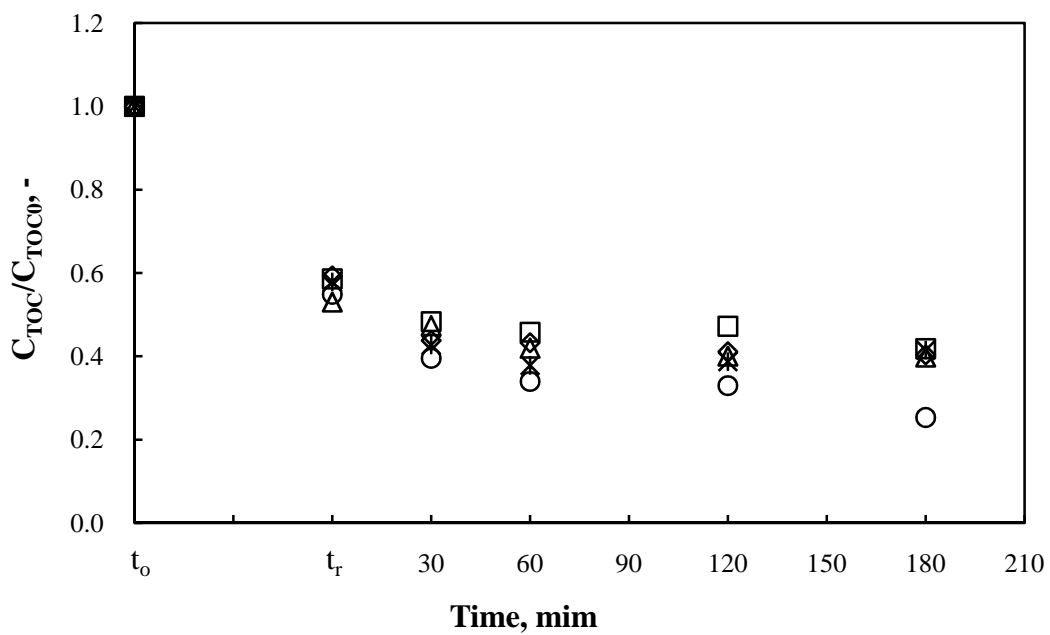
由結果可以看出在添加雙金屬氧化物磁性觸媒下，423 K 以上的溫度條件於氧化三十分鐘後皆可去除 TDA 達 99% 以上。TOC 於反應三小時後亦可去除 60% 以上，最高溫 523 K 則可以達到 TOC 75% 的去除率。Figure 4-21 可以看出雙金屬氧化物磁性觸媒的添加對於溼式氧化反應系統有降解的幫助。以較低的操作溫度添加雙金屬氧化物觸媒做為催化劑可以有效達到較高溫度的降解成效，但當反應溫度條件為 523 K 時，則觸媒的添加則沒有太大差異，推測在 523 K 時雙金屬氧化物觸媒的吸附效果較不明顯。

Figure 4-22 綜合比較溼式氧化反應程序中，各別添加 0.5 g ZM 與 0.5 g T-ZSM 磁性觸媒。探討不同物理特性的磁性顆粒對於溼式催化氧化程序是否有所差異。ZM 為 Fe_3O_4 外層包裹 ZrO_2 ，其單顆粒的尺寸小於 T-ZSM，但由所測出的比表面積分析可知 T-ZSM 具有更高的吸附承載，能夠提供更多的活性位置吸附有機物。

由反應後的結果可以得知 ZM 與 T-ZSM 對於溼式催化氧化的效果相近，在相同的時間點與溫度點下，對於 TDA 的去除效率幾乎相同，於氧化劑通入三十分鐘後即可以降解 99% 的原始物種。而對於 TOC 的去除效果，於 Fig. 4-22 可以看出在 453、473 K 的升溫過程中所產生的催化或吸附效果以 T-ZSM 較為顯著，

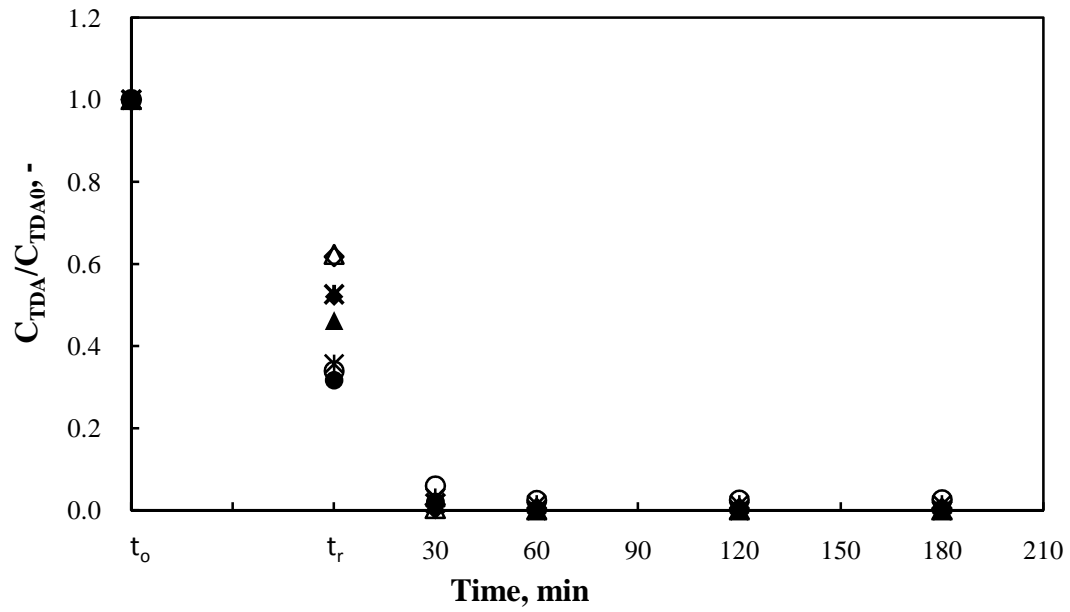


(a)

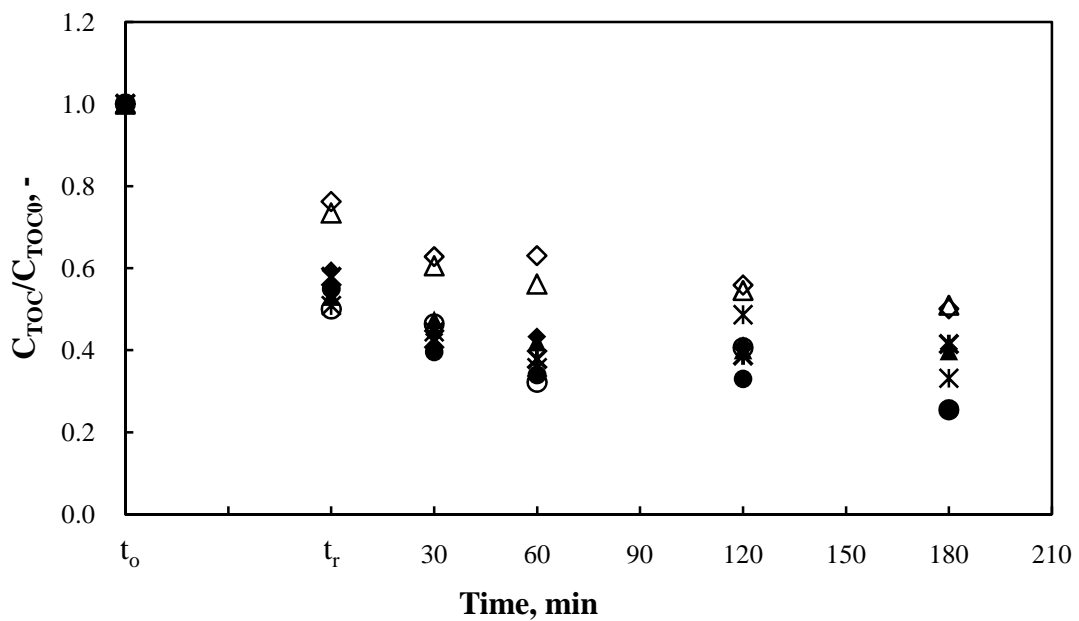


(b)

Fig. 4-20. Time variations of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g T-ZSM at various temperatures. (a): TDA/TDA₀; (b): TOC/TOC₀. □, ◇, △, *, ○: 423, 453, 473, 493, 523 K. P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

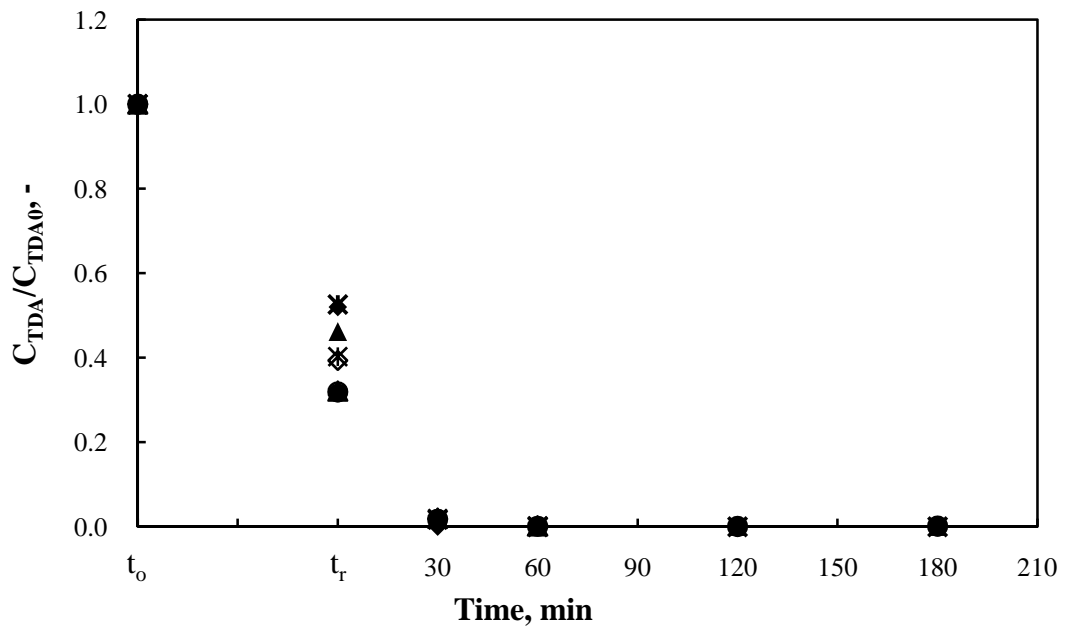


(a)

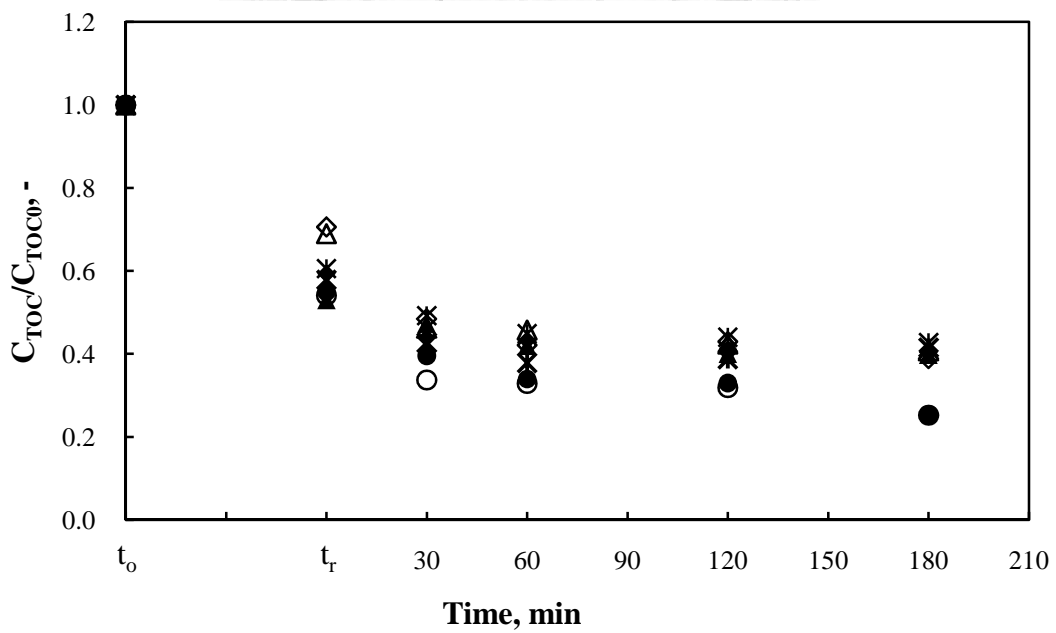


(b)

Fig. 4-21. Comparison between WAO and CWAO with 0.5 g T-ZSM for decomposition of TDA and TOC at various temperatures. (a): TDA/TDA_0 ; (b): TOC/TOC_0 . \diamond , \triangle , $*$, \circ : 453, 473, 493, 523 K. \blacklozenge , \blacktriangle , $\black*$, \bullet : 453, 473, 493, 523 K with 0.5 g T-ZSM. $P_{O_2} = 1.38$ MPa, $N_r = 500$ rpm, $C_{TDA_0} = 500$ mg L⁻¹.



(a)



(b)

Fig. 4-22. Comparison between cases using 0.5 g ZM and 0.5 g T-ZSM for decomposition of TDA and TOC at various temperatures. (a): TDA/TDA₀; (b): TOC/TOC₀. \diamond , \triangle , $*$, \circ : 453, 473, 493, 523 K with 0.5 g ZM. \blacklozenge , \blacktriangle , $*$, \bullet : 453, 473, 493, 523 K with 0.5 g T-ZSM. $P_{O_2} = 1.38$ MPa, $N_r = 500$ rpm, $C_{TDA_0} = 500$ mg L⁻¹.

有較佳的去除效果，其他相對較為高溫的操作條件則沒有明顯差異。而當氧氣通入後系統開始進行氧化反應，由此時開始，ZM 及 T-ZSM 兩者的催化氧化及吸附作用則使得結果相近，因此可以推論此二種觸媒對於參與反應的特性相近，使得所達到的效能亦接近。

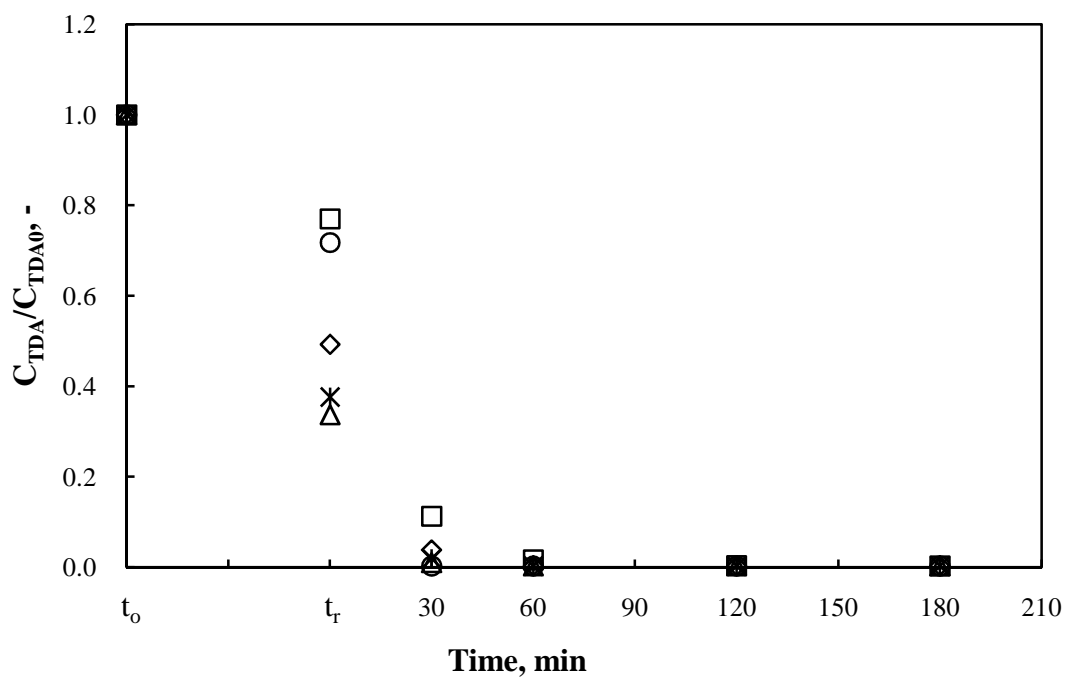
4.2.6 磁性鉑觸媒與雙金屬氧化物磁性鉑觸媒

1. Pt/ZM

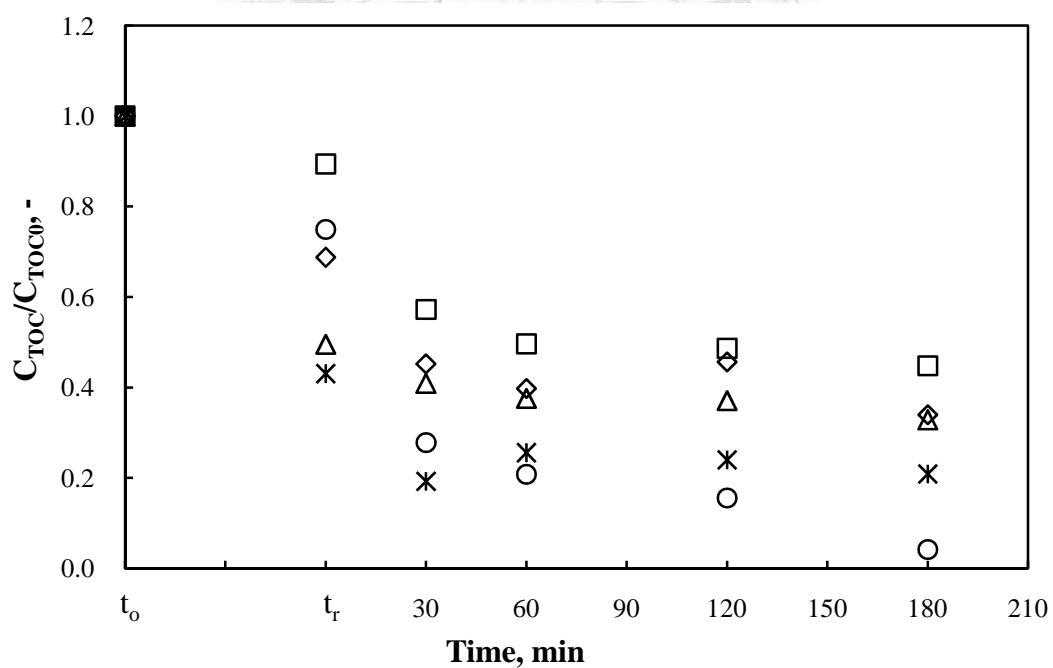
於溼式氧化反應中添加含有鉑金屬的磁性顆粒觸媒，利用貴金屬的催化效果使得氧化分解 TDA 及中間副產物的效果能夠進一步提升，改善溼式氧化系統在較低能量供給的情況下無法完全礦化有機物之缺點。首先添加改質過的磁性鉑觸媒於反應中，瞭解其反應性及效能，其結果如 Fig. 4-23 所示。

當溼式氧化反應程序中添加 0.5 g 含有鉑金屬之磁性觸媒 Pt/ZM，其反應效果將比單純溼式氧化或溼式氧化添加不含貴金屬的觸媒來的更佳。由圖中可以看出 Pt/ZM 的催化氧化可以使反應達到更高的降解效果，原始物種皆可在氧化反應開始後一小時內達到 99% 的降解效果，而在 TOC 的表現上也都有明顯的提升，其中以 523 K 的操作條件最為優異，當氧化反應持續兩小時後，TOC 的降解效果可達 84%，若反應持續至三小時可以將 TOC 去除 96%。

Figure 4-24 為單純溼式氧化反應與添加 0.5 g Pt/ZM 之溼式催化氧化反應的綜合比較。由圖中可以看出對於 TDA 的降解能力，觸媒的存在提供稍佳的降解反應。對於 TOC 的去除方面，當反應前端為升溫的熱裂解反應，觸媒的添加與否並沒有太大影響，由此可知在升溫過程中觸媒吸附與催化的效果並不明顯，但當氧化劑的通入時，改質過的磁性鉑金屬觸媒開始進行催化氧化的反應，使得系統中的 TDA 與中間副產物有更佳的降解效果，由圖中可以看出觸媒的添加可以使得反應溫度在 493 K 時就可以達到 523 K 純溼式氧化的效果，因此系統可以降低能量的供給即可有效的降解 TDA 與其中間副產物。

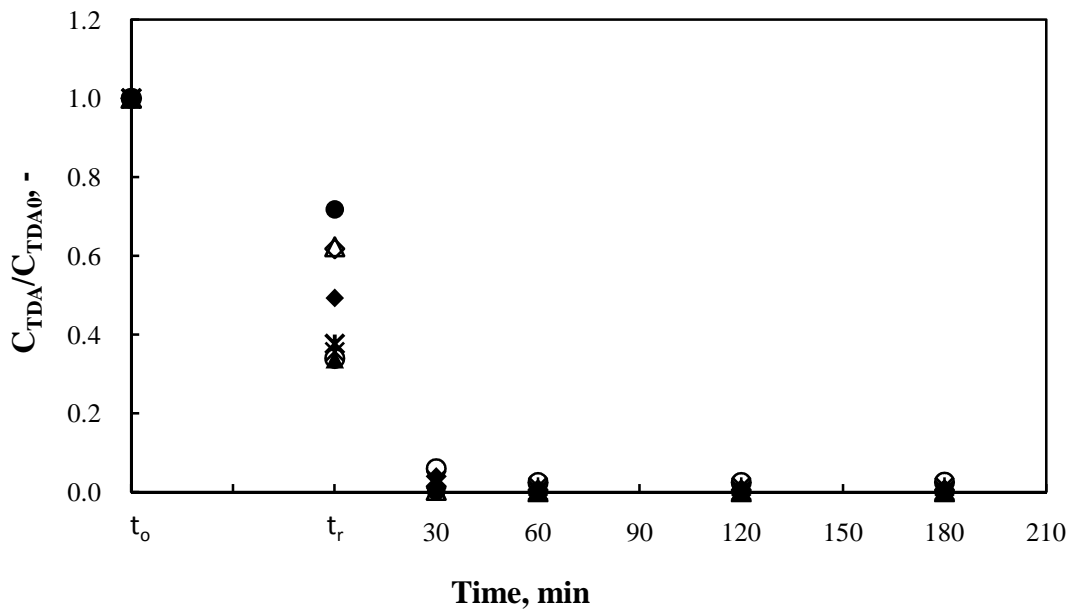


(a)

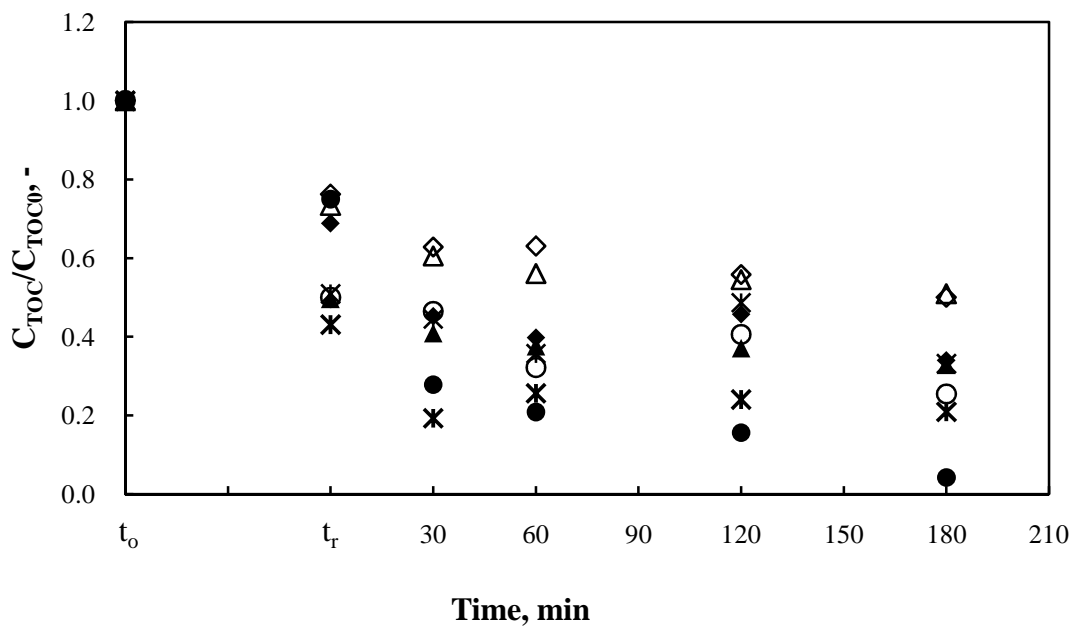


(b)

Fig. 4-23. Time variations of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g Pt/ZM at various temperatures. (a): TDA/TDA₀; (b): TOC/TOC₀. □, ◇, △, *, ○: 423, 453, 473, 493, 523 K. P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.



(a)



(b)

Fig. 4-24. Comparison between WAO and CWAO with 0.5 g Pt/ZM for decomposition of TDA and TOC at various temperatures. (a): TDA/TDA₀; (b): TOC/TOC₀. ◇, △, *, ○: 453, 473, 493, 523 K. ◆, ▲, *, ●: 453, 473, 493, 523 K with 0.5 g Pt/ZM. P_{O₂} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

由前述 Fig. 4-19 可知在添加 ZM 觸媒時對於 TOC 的降解只有在較低的反應溫度下才有較佳的效果。但由 Fig. 4-25 可以得知當觸媒表層存在鉑金屬時可有效的提高催化氧化的效果，且無論在低溫或高溫的情況下都可以有效的提升，由圖中可以看出在添加磁性鉑觸媒的情況下，反應溫度為 493 K 時即可優於以 ZM 為觸媒的 523 K 之反應效果。

2. Pt/T-ZSM

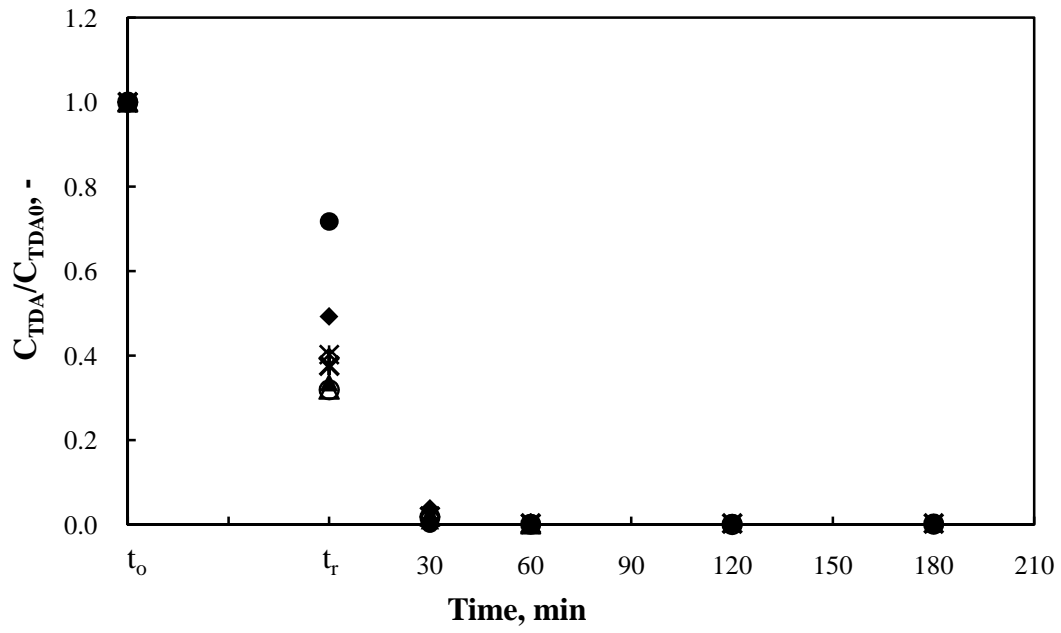
本研究所合成之雙金屬氧化物磁性鉑觸媒應用於溼式催化氧化 TDA 與其中間副產物的結果如 Fig. 4-26 所示。TDA 的降解在氧化劑通入三十分鐘後皆有 95% 以上的降解效果，氧化持續一小時後則可去除 99% 以上的 TDA。而對於系統中 TOC 的降解效果仍以溫度高者有較為顯著的趨勢。以 523 K 為例，當氧化反應持續三小時後，對於系統中 TOC 的去除效率可達 83%。

由 Fig. 4-27 可知系統添加 0.5 g Pt/T-ZSM 與單純溼式氧化反應於降解上有明顯的差異。在雙金屬氧化物磁性鉑觸媒的催化氧化後，反應降解的效率明顯提升。利用表層含浸的鉑金屬催化與雙金屬氧化物的特性使得催化氧化的效果比起傳統溼式氧化程序優異不少。在 TOC 的降解上，添加 0.5 g Pt/T-ZSM 的系統只要讓反應溫度上升至 473 K 就能夠達到傳統溼式氧化反應 523 K 能去除降解的效能。大為減低對於系統能量的供給。

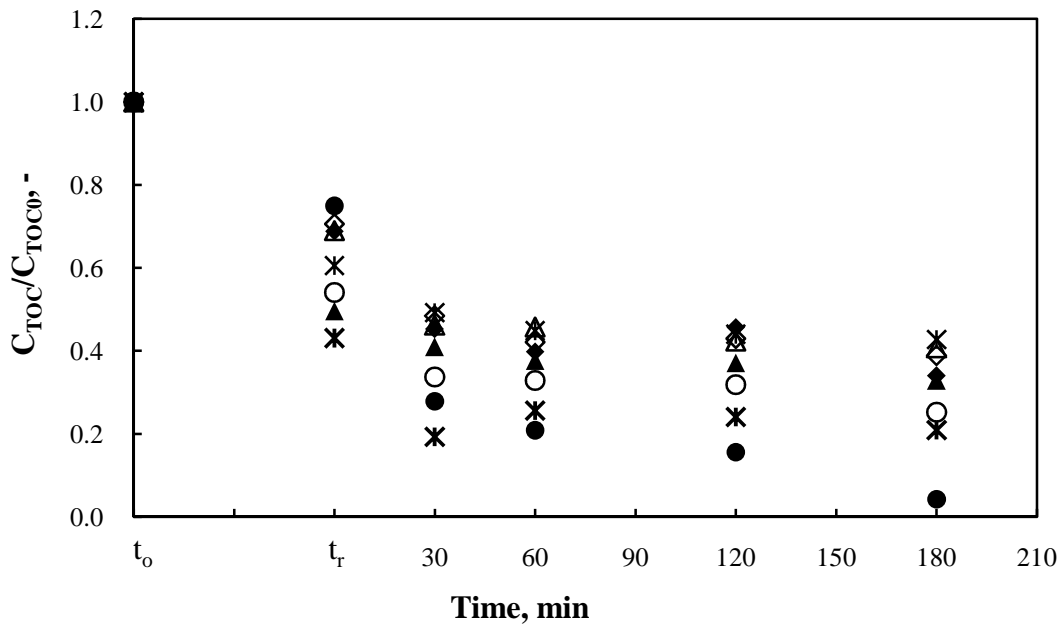
而 Fig. 4-28 為 T-ZSM 與 Pt/T-ZSM 的反應結果比較。由此可知在雙金屬氧化物磁性觸媒外含浸鉑金屬對於催化氧化效果有明顯的提升，因此可以推論在溼式氧化系統中，單純的雙金屬氧化物磁性觸媒提供吸附承載位置，而鉑金屬進一步催化氧化其中的有機物質。因此反應中仍以 Pt/T-ZSM 為較好的觸媒添加劑。

3. Pt/ZSM

此小節探討本實驗室先前合成的磁性鉑觸媒 Pt/ZSM (吳憶伶, 2009) 對於 TDA 與其副產物的降解效能，並與改質後的磁性鉑觸媒及雙金屬氧化物磁性鉑觸媒進行比較。Pt/ZSM 對於溼式催化氧化的結果如 Fig. 4-29 所示。其結果可看出對於溼式氧化反應有些微的催化氧化效果，而與改質過後的磁性鉑觸媒 Pt/ZM

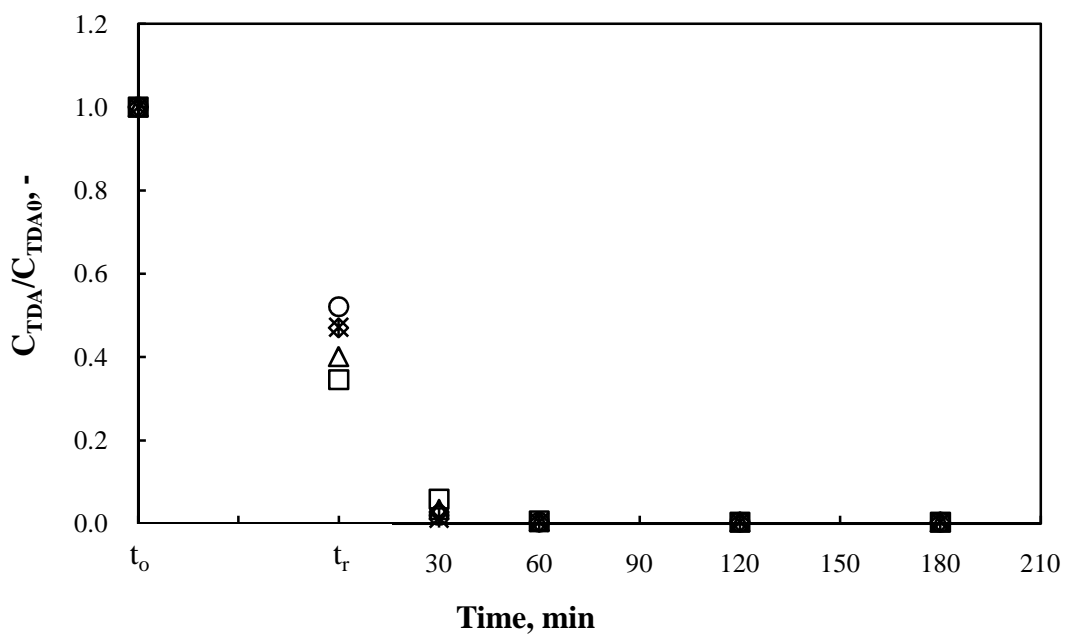


(a)

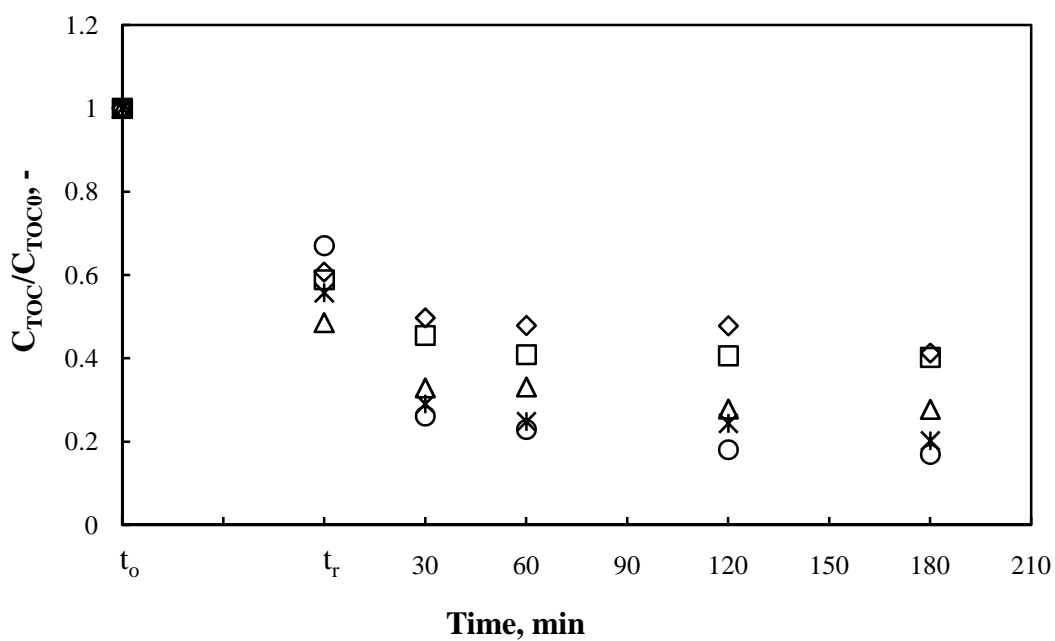


(b)

Fig. 4-25. Comparison between cases using 0.5 g ZM and 0.5 g Pt/ZM for decomposition of TDA and TOC at various temperatures. (a): TDA/TDA₀; (b): TOC/TOC₀. ◇, △, *, ○: 453, 473, 493, 523 K with 0.5 g ZM. ◆, ▲, *, ●: 453, 473, 493, 523 K with 0.5 g Pt/ZM. P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

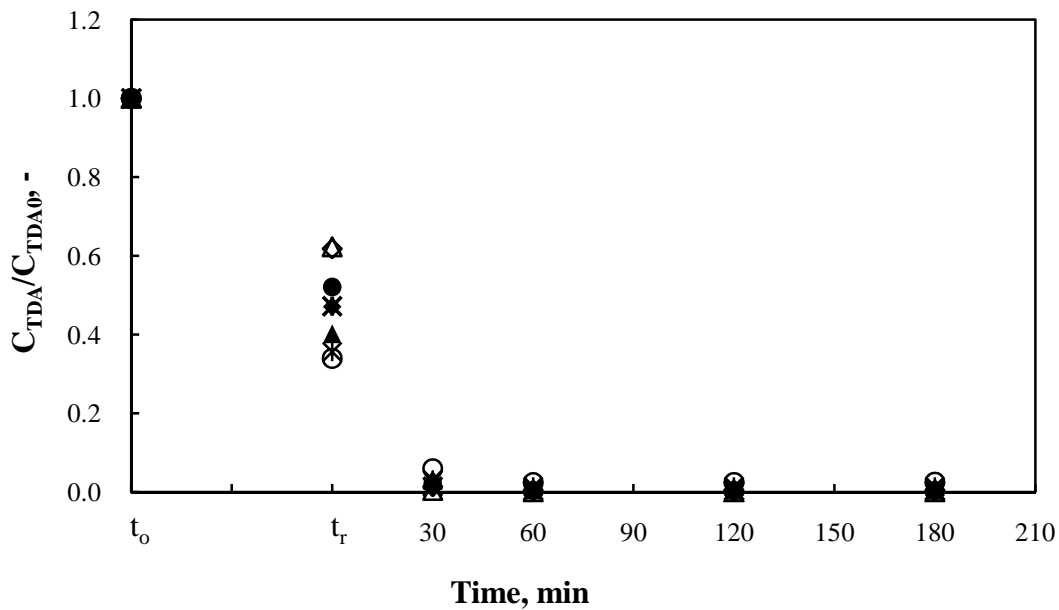


(a)

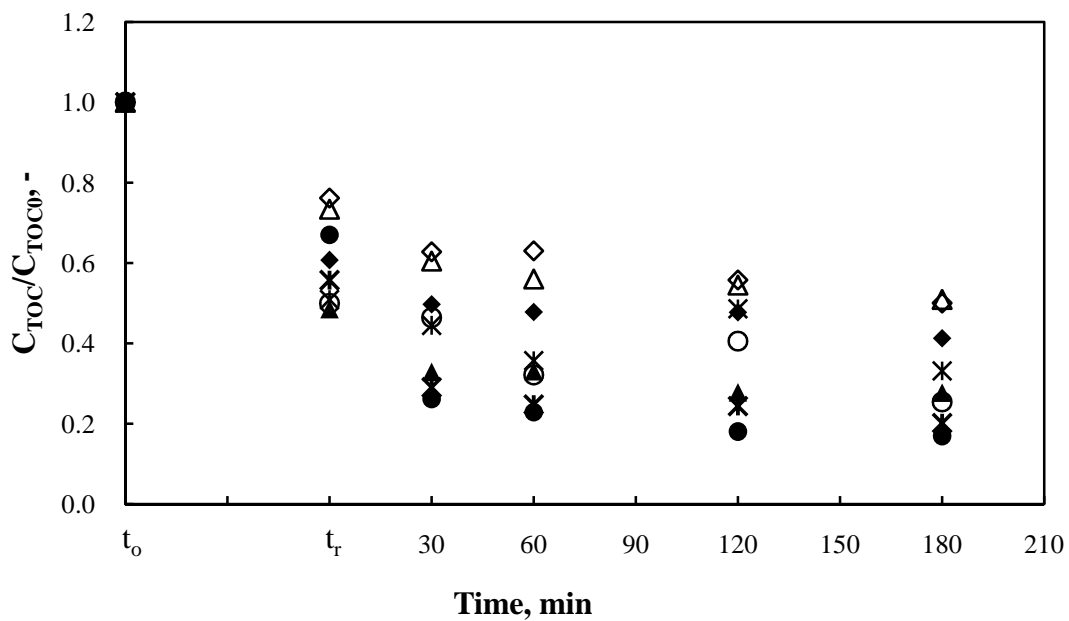


(b)

Fig. 4-26. Time variations of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g Pt/T-ZSM at various temperatures. (a): TDA/TDA₀; (b): TOC/TOC₀. □, ◇, △, *, ○: 423, 453, 473, 493, 523 K. P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

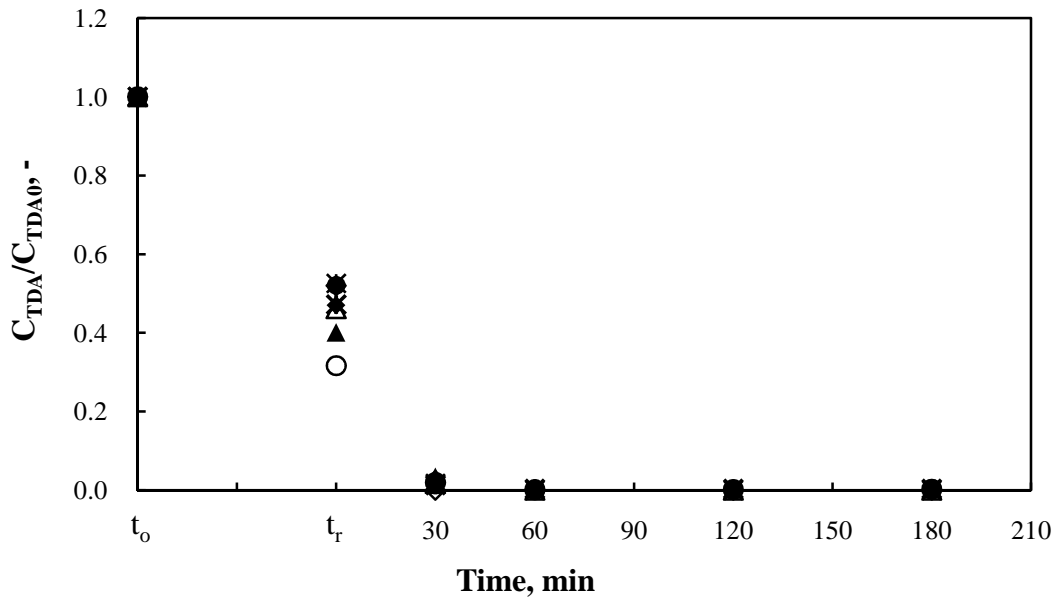


(a)

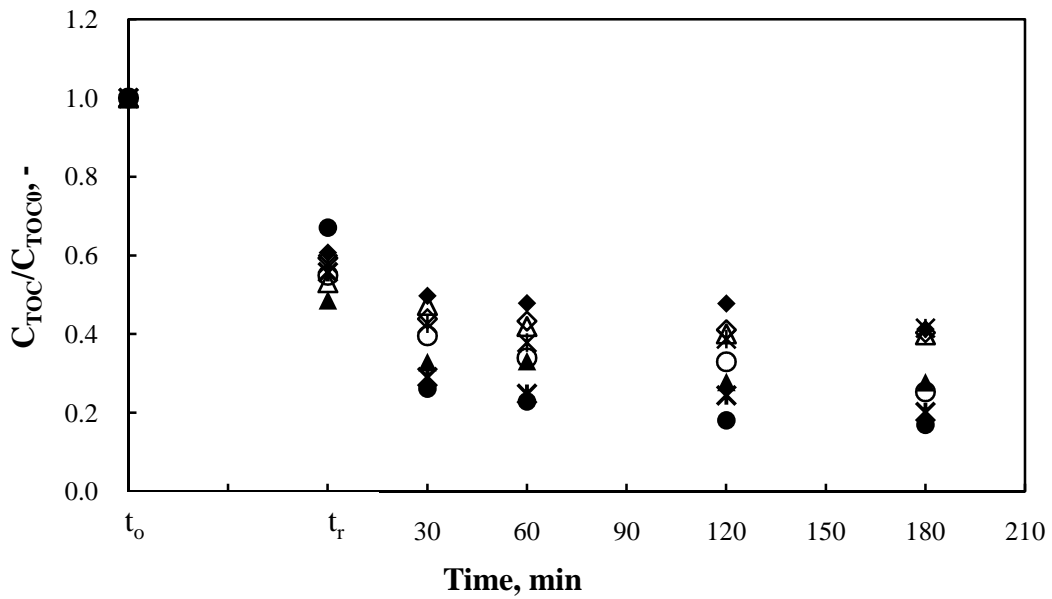


(b)

Fig. 4-27. Comparison between WAO and CWAO with 0.5 g Pt/T-ZSM for decomposition of TDA and TOC at various temperatures. (1): TDA/TDA_0 , (2): TOC/TOC_0 . \diamond , \triangle , $*$, \circ : 453, 473, 493, 523 K. \blacklozenge , \blacktriangle , $\black*$, \bullet : 453, 473, 493, 523 K with 0.5 g Pt/T-ZSM. $P_{O_2} = 1.38$ MPa, $N_r = 500$ rpm, $C_{TDA_0} = 500$ mg L⁻¹.

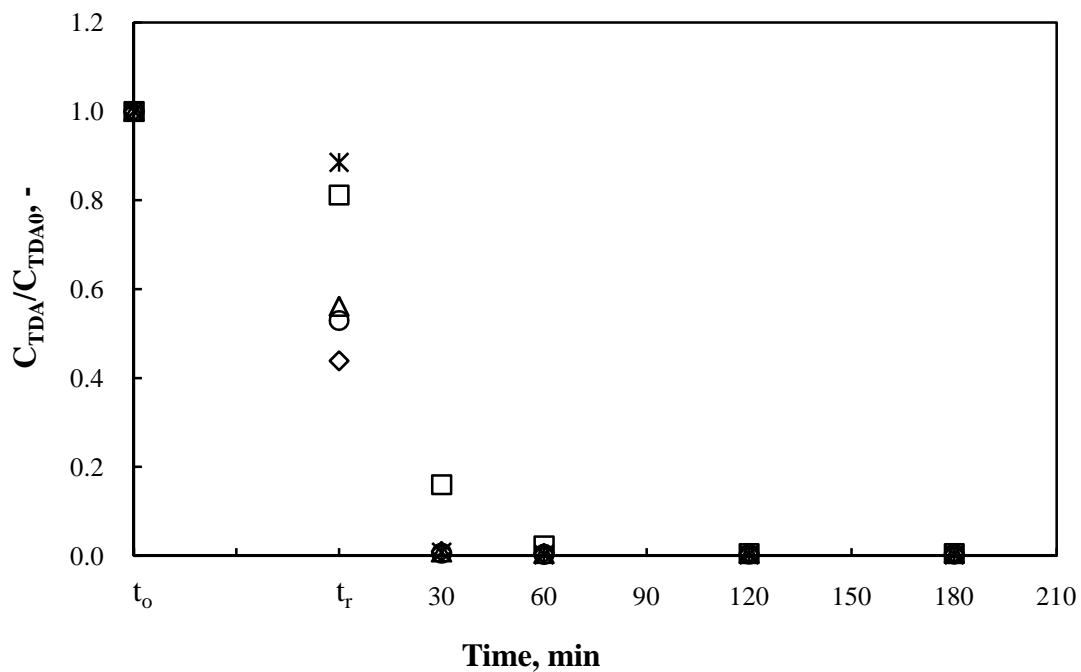


(a)

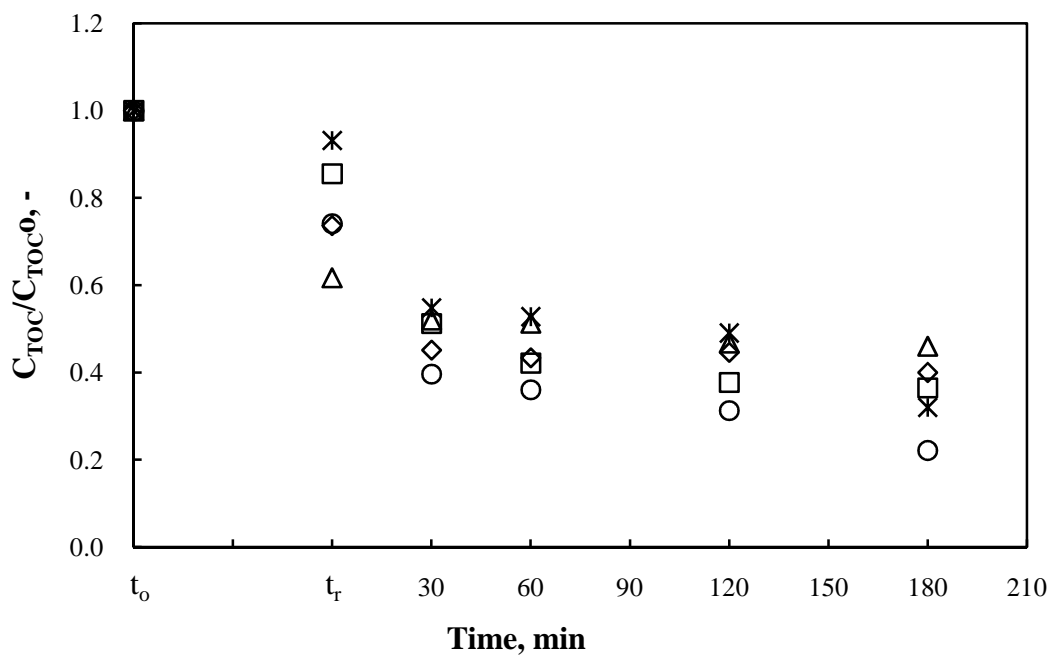


(b)

Fig. 4-28. Comparison between cases using 0.5 g T-ZSM and 0.5 g Pt/T-ZSM for decomposition of TDA and TOC at various temperatures. (a): TDA/TDA₀; (b): TOC/TOC₀. ◇, △, *, ○: 453, 473, 493, 523 K with 0.5 g T-ZSM. ◆, ▲, *, ●: 453, 473, 493, 523 K with 0.5 g Pt/T-ZSM. P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.



(a)



(b)

Fig. 4-29. Time variations of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g Pt/ZSM at various temperatures. (a): TDA/TDA₀; (b): TOC/TOC₀. □, ◇, △, *, ○: 423, 453, 473, 493, 523 K. P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

比較結果如 Fig. 4-30 所示，由圖中可以看出無論是 TDA 的降解效果或是 TOC 的去除都是改質過後的磁性鉑觸媒較為優異，添加 Pt/ZM 的反應在 493 K 時即可比 Pt/ZSM 在 523 K 時有更佳的去除效率。以 523 K 為例，Pt/ZM 對於 TOC 的去除率比 Pt/ZSM 高出 10% 左右，由此可知磁性鉑觸媒的改質具有相當的優異性，對於催化氧化反應提供更高的去除效率。

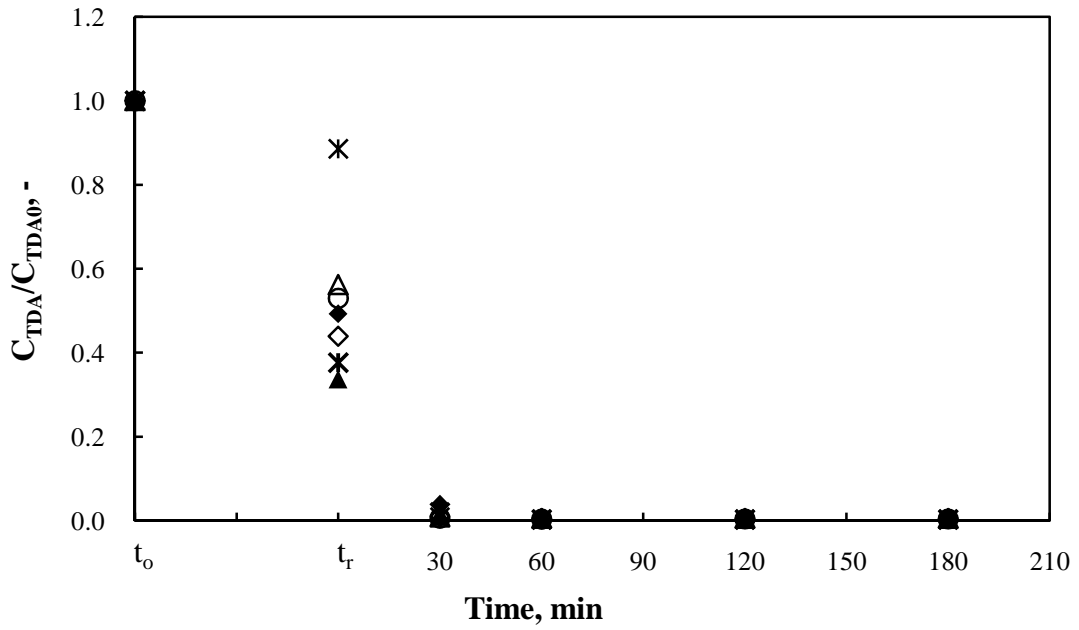
而對於 Pt/ZSM 與 Pt/T-ZSM 的比較如 Fig. 4-30 所示，於氧化反應前，觸媒對於有機物的吸附效果變化較大，離散程度稍為強烈而無法發現一特定的趨勢解釋何種觸媒較佳，但當氧化反應開始時，Pt/T-ZSM 對於 TDA 的去除效率與 Pt/ZSM 相近。而 TOC 的去除效率方面，總體來看仍以 Pt/T-ZSM 較 Pt/ZSM 優異，由此可以得知當磁性載體外層為雙金屬氧化物時發揮了其特殊的吸附性與反應性，使得催化氧化的效果大於傳統的磁性鉑觸媒 Pt/ZSM。

由上述可得知無論是改質過後的磁性鉑觸媒 Pt/ZM 或雙金屬氧化物磁性鉑觸媒 Pt/T-ZSM，對於 TDA 與 TOC 的去除效率都比舊有的磁性鉑觸媒 Pt/ZSM 來的佳。因此，比較這兩種新合成的磁性觸媒對於 TDA 與 TOC 的降解效果如 Fig. 4-31 所示。由圖中可以看出此兩種觸媒對於 TDA 與 TOC 都有相當優異的去除效率，綜合比較的結果可以發現當操作溫度為 523 K 時，Pt/ZM 對於 TOC 的去除效率與 Pt/T-ZSM 相近。但由於 Pt/T-ZSM 表面鉑金屬含量較少，因此無法直接以此圖斷定觸媒表現。

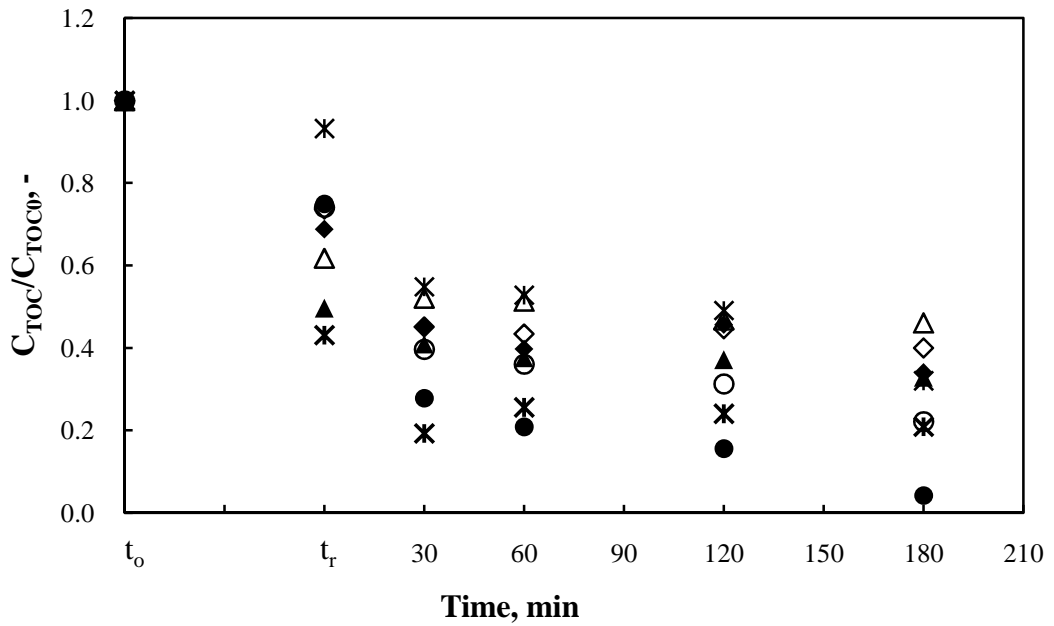
4.3 觸媒耐久性分析

4.3.1 顆粒形態

Figure 4-33 及 4-34 為 Pt/ZM 觸媒於溼式氧化系統反應前後的比較。Fig. 4-33(b) 為磁性顆粒用於溼式氧化反應後回收之觸媒，此觸媒經過回收、清洗、乾燥、反應等步驟重複使用過五次。由 TEM 圖中可大致看出顆粒形態並無太大改變，由於觸媒吸水導致顆粒稍微膨脹且影像較為模糊。但無法由此直接判讀磁性顆粒的結構是否遭到破壞，需再利用其他特性分析之。

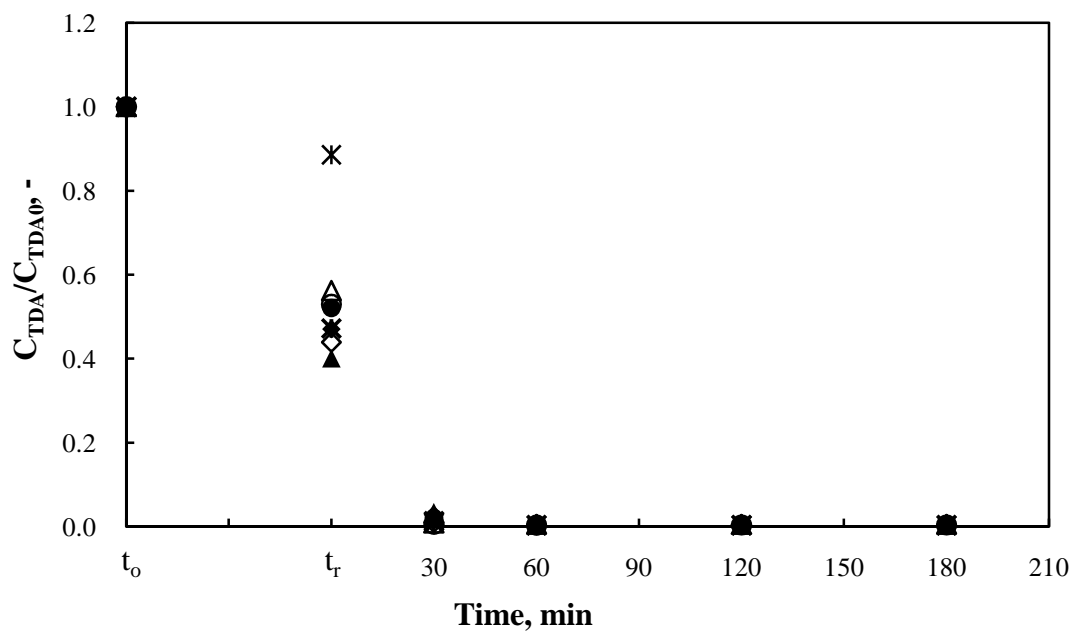


(a)

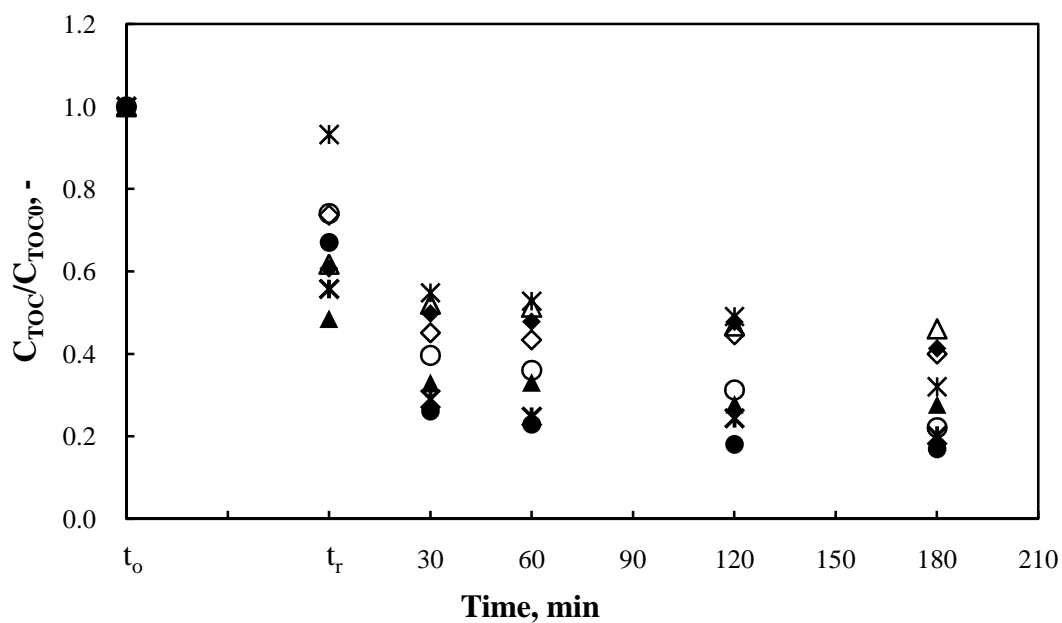


(b)

Fig. 4-30. Comparison between case using 0.5 g Pt/ZSM and 0.5 g Pt/ZM for decomposition of TDA and TOC at various temperatures. (a): TDA/TDA₀; (b): TOC/TOC₀. ◇, △, *, ○: 453, 473, 493, 523 K with 0.5 g Pt/ZSM. ◆, ▲, *, ●: 453, 473, 493, 523 K with 0.5 g Pt/ZM. P_{O₂} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

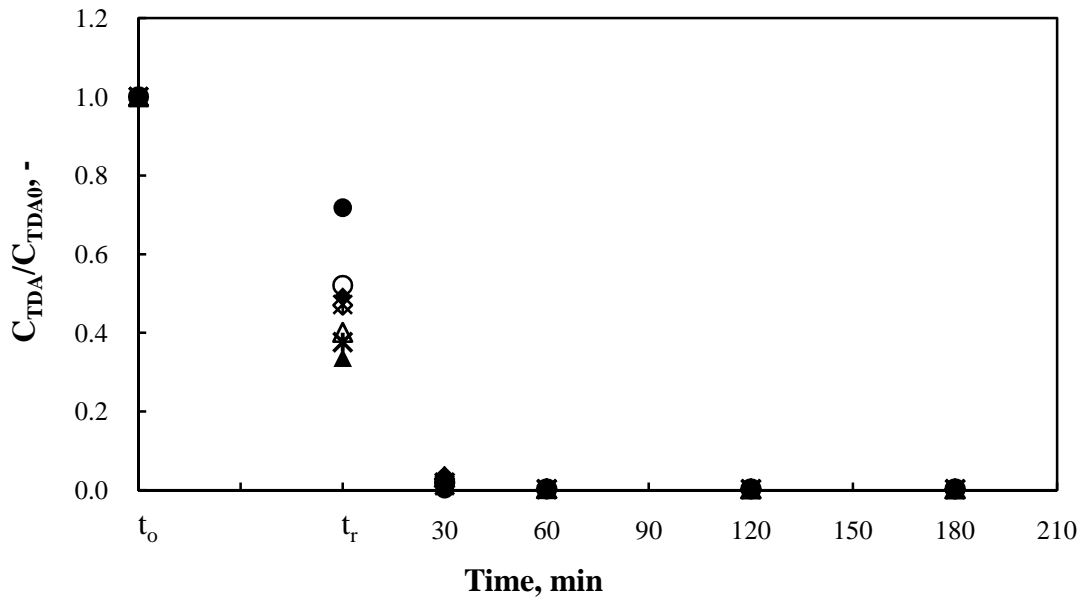


(a)

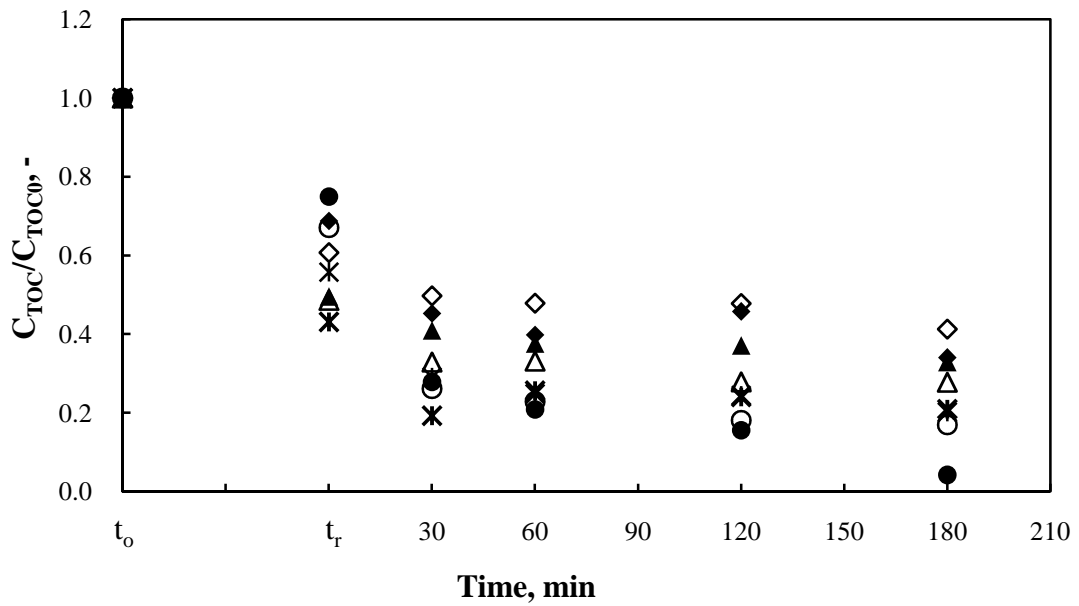


(b)

Fig. 4-31. Comparison between case using 0.5 g Pt/ZSM and 0.5 g Pt/T-ZSM for decomposition of TDA and TOC at various temperatures. (a): TDA/TDA₀; (b): TOC/TOC₀. ◇, △, *, ○: 453, 473, 493, 523 K with 0.5 g Pt/ZSM. ◆, ▲, *, ●: 453, 473, 493, 523 K with 0.5 g Pt/T-ZSM. P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

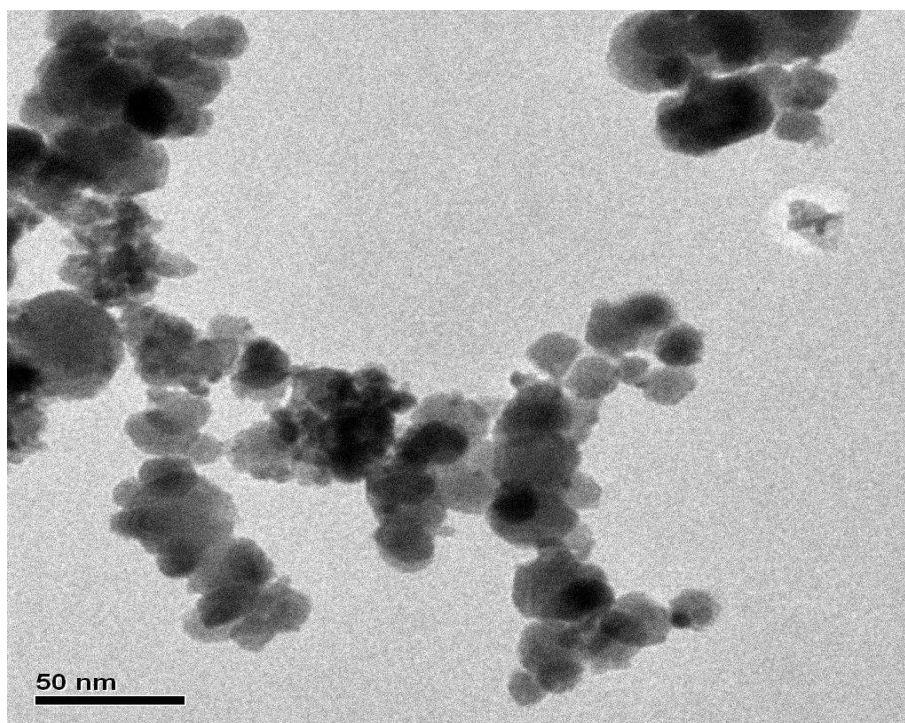


(a)

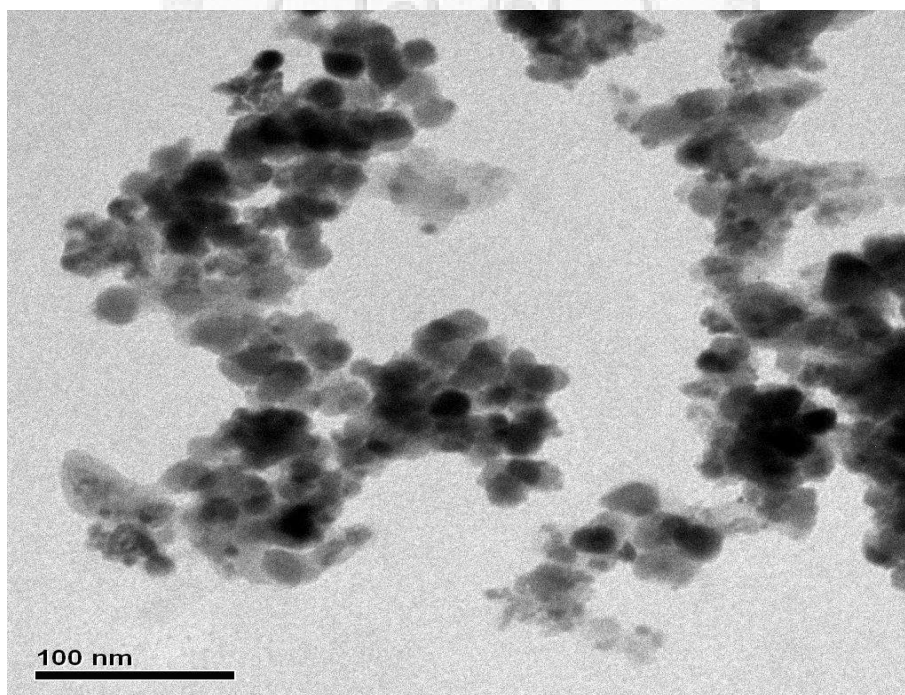


(b)

Fig. 4-32. Comparison between case using 0.5 g Pt/T-ZSM and 0.5 g Pt/ZM for decomposition of TDA and TOC at various temperatures. (a): TDA/TDA₀; (b): TOC/TOC₀. ◇, △, *, ○: 453, 473, 493, 523 K with 0.5 g Pt/T-ZSM. ◆, ▲, ✱, ●: 453, 473, 493, 523 K with 0.5 g Pt/ZM. P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

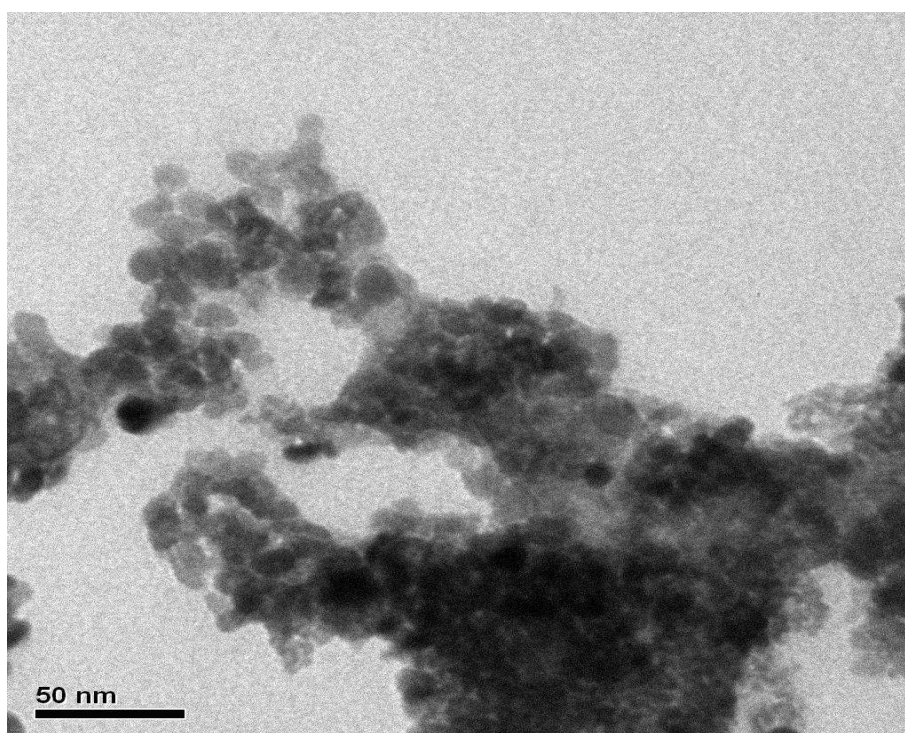


(a)

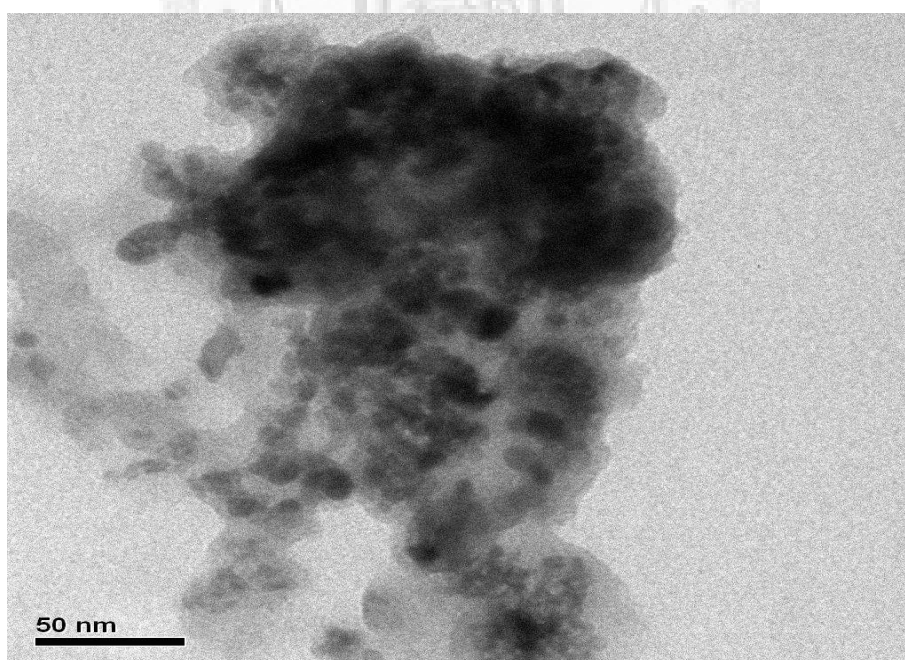


(b)

Fig. 4-33. The TEM micrographs of Pt/ZM and Pt/ZM (used). (a) Pt/ZM, (b) Pt/ZM (used).



(a)



(b)

Fig. 4-34. The TEM micrographs of Pt/T-ZSM and Pt/T-ZSM (used). (a) Pt/T-ZSM, (b) Pt/T-ZSM (used).

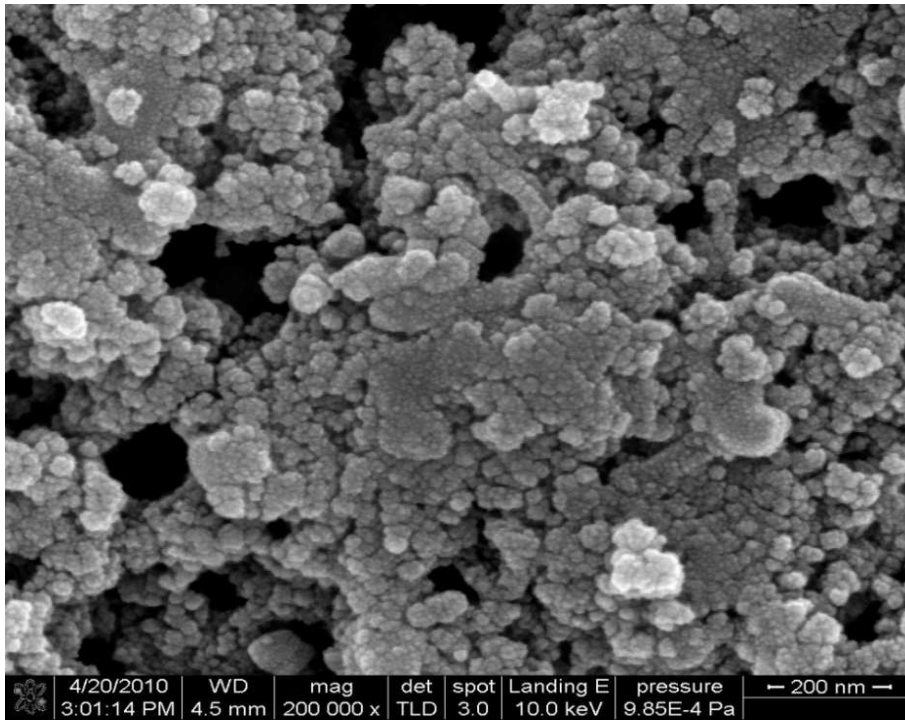
當觸媒經過溼式氧化系統反應過後，回收的磁性顆粒於 Fig. 4-35 (b)可看出顆粒表面形成聚集(aggregation)而使粒徑增大，又可能因顆粒間的孔隙吸附水氣導致。

4.3.2 磁滯曲線

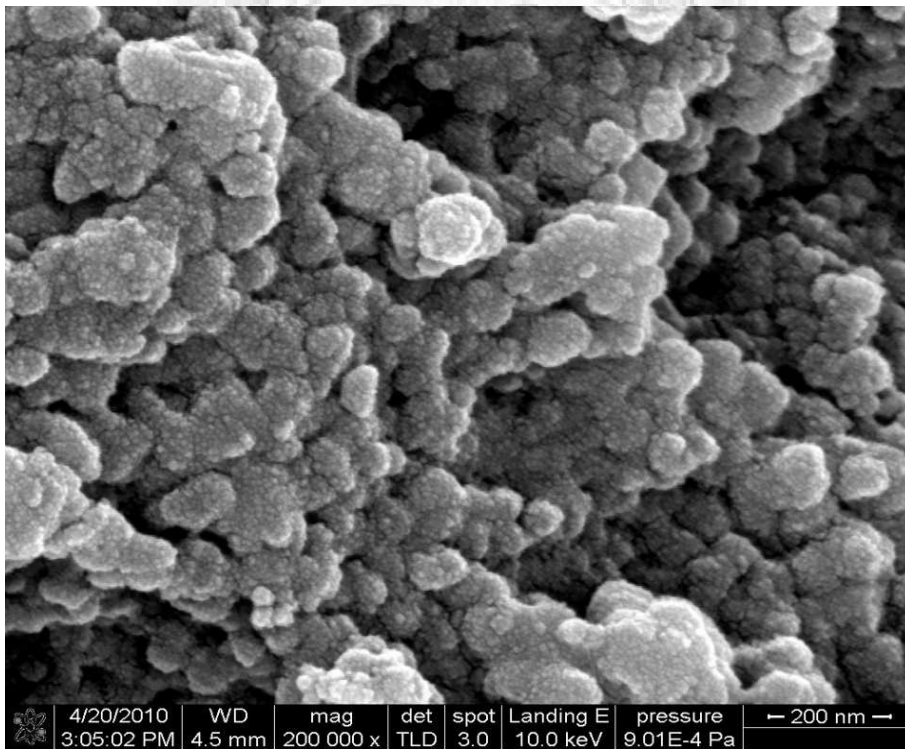
Fig.4-36 及 4-37 可以看出當磁性顆粒經過 CWAO 反應後，其飽和磁化量皆有所降低，推測在經過五次反應使用後，觸媒的物理特性將有所改變，可能因 Fe_3O_4 的裸露而進一步造成氧化成 Fe_2O_3 ，使得部分觸媒失去超順磁性的特性，飽和磁化量亦因此而降低。

4.3.3 晶形結構分析

而本實驗中的所合成製備的磁性顆粒在添加進入溼式氧化反應系統後亦經過 XRD 的分析，來瞭解當觸媒經過溼式催化氧化反應程序後是否有導致晶形結構的破壞或改變。由 Fig. 4-38 可以看出當 Pt/ZM 經過五次溼式催化氧化程序後，其晶形結構出現改變，由圖中可以找到部分 Fe_3O_4 因裸露而被氧化成 Fe_2O_3 ，而其他主要的峰值依舊存在且訊號強度與未經過反應的磁性顆粒相當，甚至有晶形成長的樣貌。而 Pt/T-ZSM 使用前後除了晶形強度增加外，較無產生明顯的其他晶相。因此可以推論經過溼式催化氧化反應後的觸媒仍舊保有各種氧化物的結構特性，僅部分觸媒產生不同於反應前的晶形結構。



(a)



(b)

Fig. 4-35. The SEM micrographs of Pt/ZM and Pt/ZM (used). (a) Pt/ZM, (b) Pt/ZM (used)

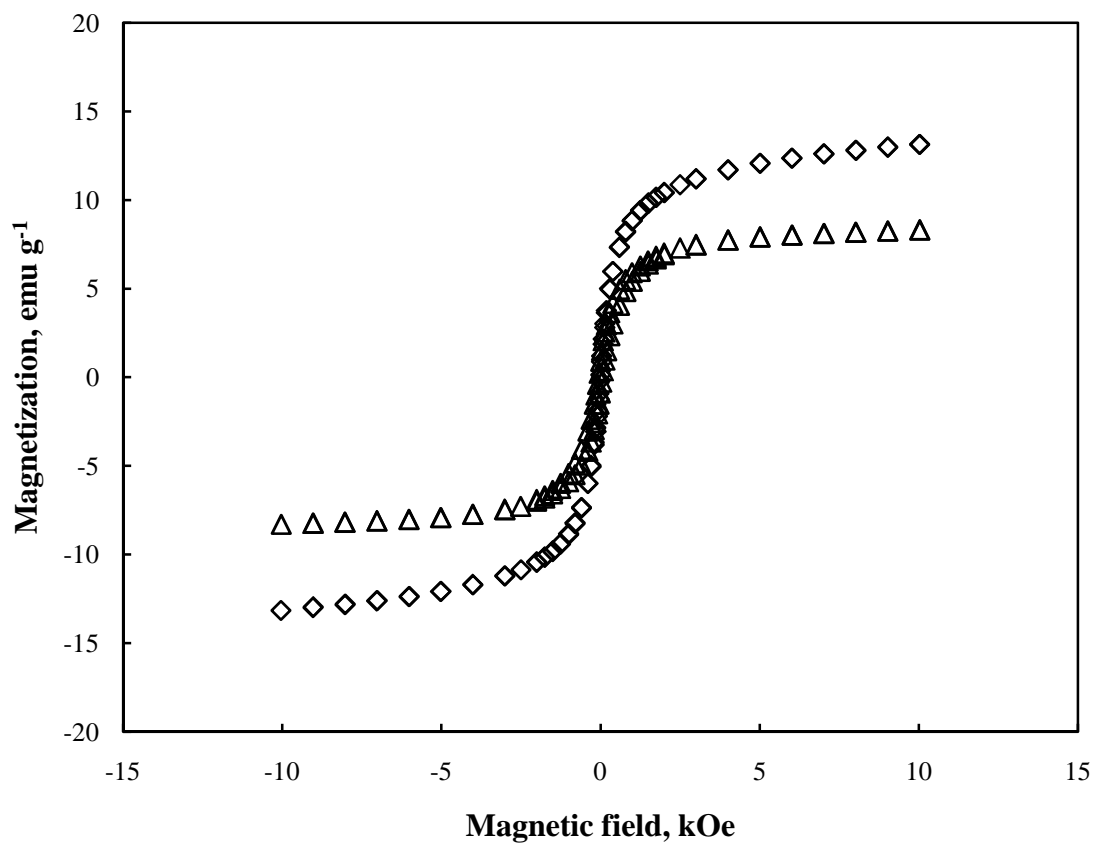


Fig. 4-36. Magnetization curves of magnetic catalysts. \diamond, \triangle : Pt/ZM, Pt/ZM (used).

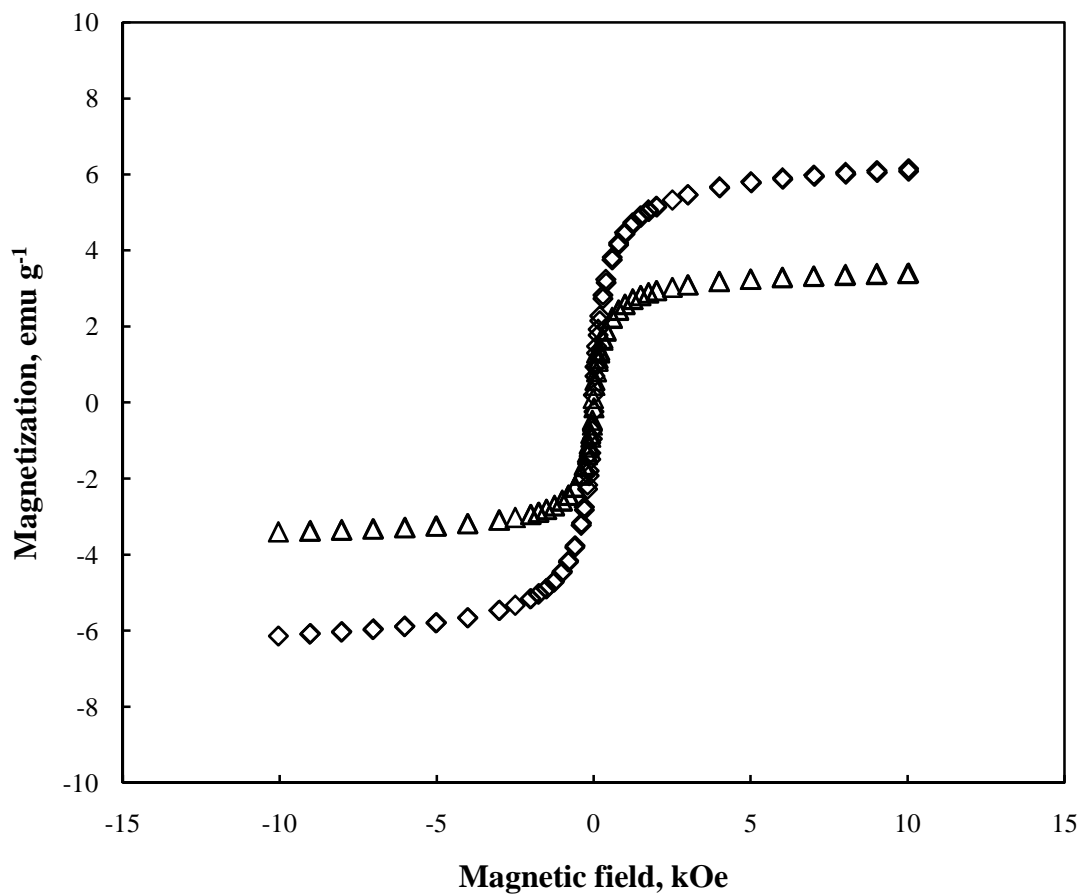


Fig. 4-37. Magnetization curves of binary metal oxide magnetic catalysts. ◇,△:
Pt/TZSM, Pt/T-ZSM (used).

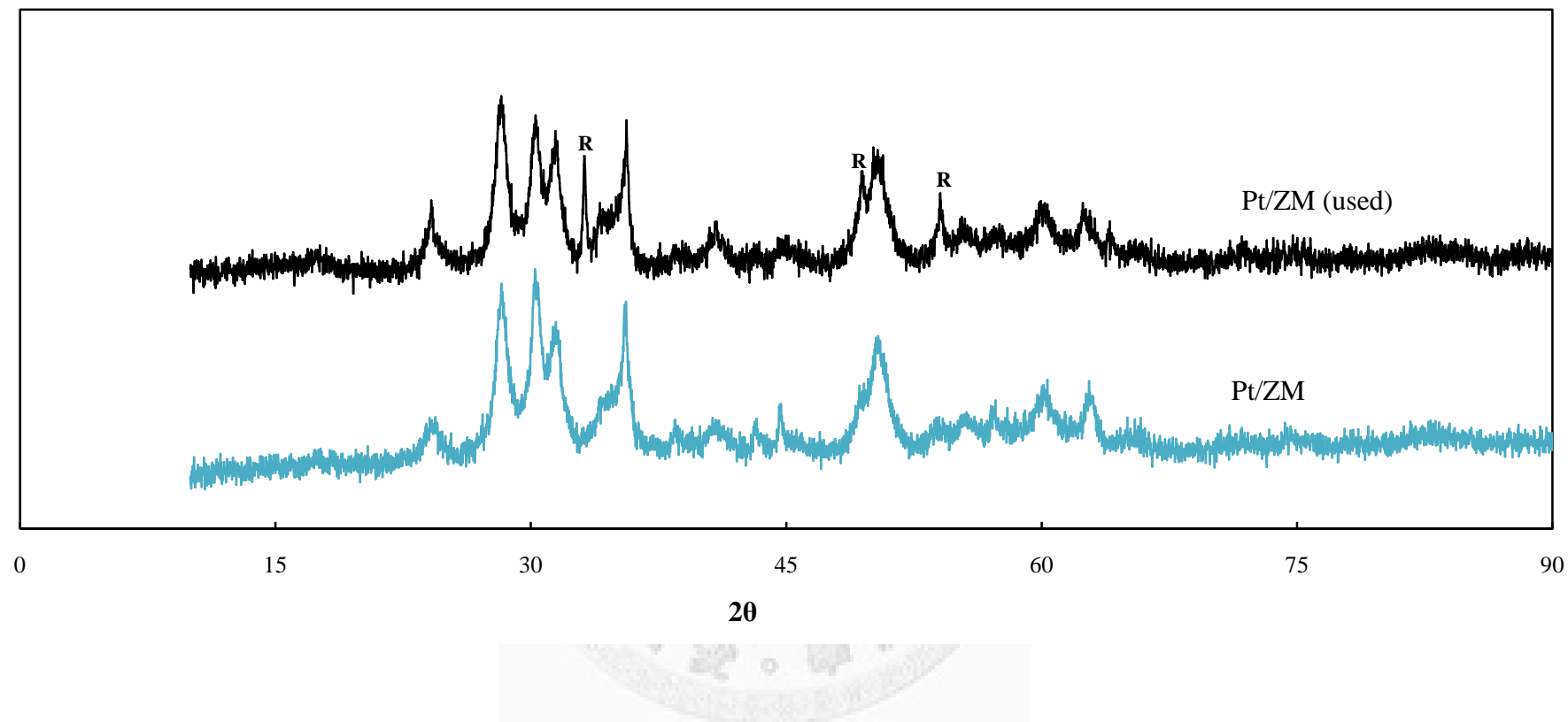


Fig. 4-38. The X-ray diffraction of Pt/ZM (used) and Pt/ZM. R: Fe_2O_3 .

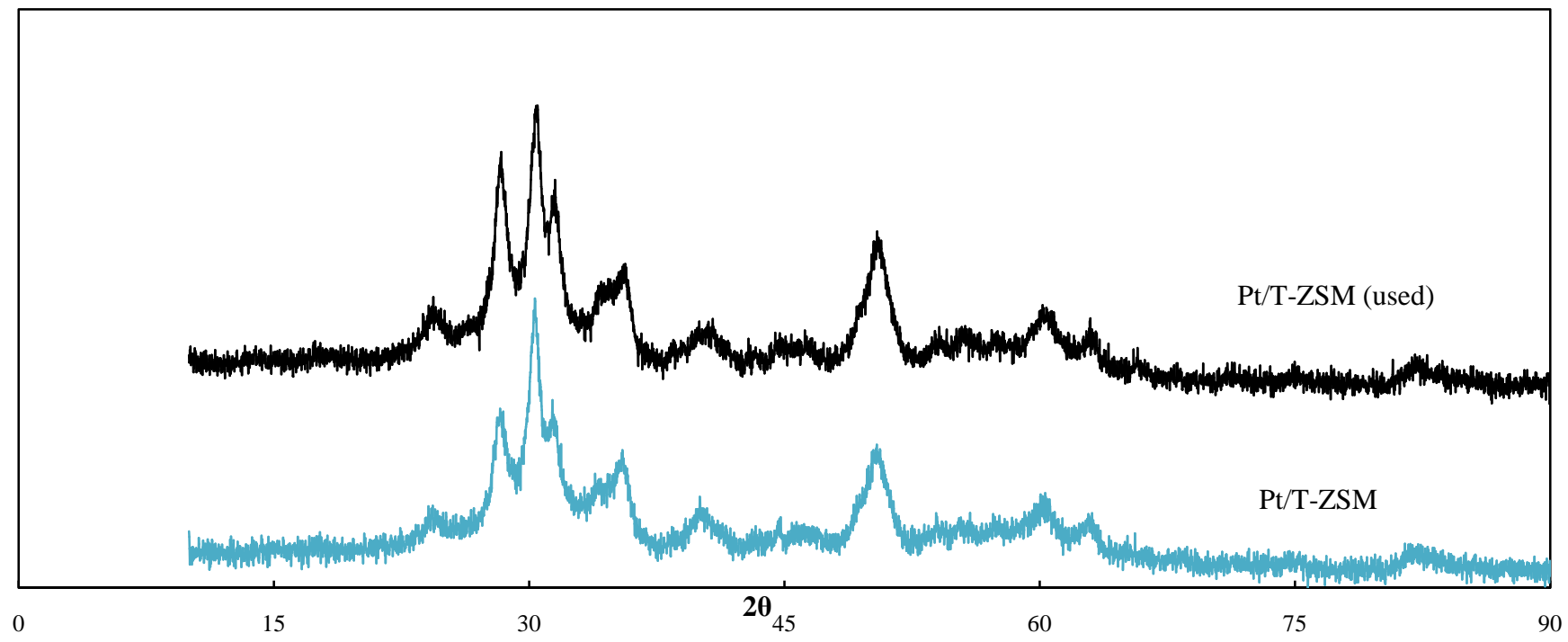


Fig. 4-39. The X-ray diffraction of Pt/T-ZSM (used) and Pt/T-ZSM.

第五章 結論與建議

5.1 結論

5.1.1 磁性觸媒之物理化學特性

1. 經過 BET 分析後可得各觸媒之比表面積，ZM 及 Pt/ZM 分別為 93.20 及 86.04 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ，雙金屬氧化物磁性觸媒 T-ZSM 及 Pt/T-ZSM 分別為 119.46 及 111.32 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 。由此可知改質後的觸媒對於比表面積的大小有顯著的提升，其中雙金屬氧化物磁性觸媒因表面粗糙而存在更多空隙位置。
2. 經由 SEM 及 TEM 的拍攝可以看出磁性顆粒單體粒徑小於 100 nm，且顆粒均勻性高。ZrO₂ 與 TiO₂ 以單聚合體的方式披覆於磁核上增加粗糙程度，最後再將鉑金屬含浸於顆粒表面。
3. 經由 SEM/EDS 的分析可知 Pt/ZM 與 Pt/T-ZSM 表層的鉑金屬含量各為 2.59 與 1.95 wt.%，合成過程中混合攪拌使得金屬披覆的均勻性高。且磁性觸媒經由水熱還原法可以還原鉑金屬且有效脫去顆粒表層的氯離子。
4. 觸媒經 XRD 分析後可知 ZrO₂ 具有單斜晶體與四方晶體兩種結構，而 TiO₂ 於圖譜中無明顯波峰是因前驅物添加量少且被其他物種的峰值掩蓋，可經由 EDS 與合成過程得知系統具有其晶型結構。
5. ZM、Pt/ZM、T-ZSM 及 Pt/T-ZSM 的飽和磁化量分別為 18.72、13.14、7.68 及 6.08 emu g^{-1} ，且無論是否經過 CWAO 系統反應，觸媒皆保有超順磁性之特性。

5.1.2 溼式氧化反應程序

1. 由實驗可知反應溫度越高對於 TDA 及中間副產物的降解效果越佳。
2. 反應槽體加入四葉檔板使得混合攪拌均勻，因此轉速的大小對於溼式氧化反應並沒有太明顯的差異。
3. 只要系統中存在足夠的氧化劑量即可有效的氧化分解有機物，額外壓力的增加對於反應降解並無太大助益。

4. 當 $T = 523 \text{ K}$, $P_{O_2} = 1.38 \text{ MPa}$, $N_r = 500 \text{ rpm}$ 及 $C_{TDA_0} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ 時, WAO 之 η_{TDA} 及 η_{TOC} 分別為 99 與 75%。

5.1.3 溼式氧化反應程序

1. 磁性觸媒 ZM 及 T-ZSM 在溼式催化氧化反應程序中, 反應最終對於 TDA 及中間副產物的降解效果與 WAO 相差不大, 但升溫至目標溫度時兩者的去除效果皆優於 WAO, 由此可知在升溫過程中觸媒具有吸附催化的效果。
2. 磁性觸媒經水熱還原法將鉑金屬還原的過程中亦將含浸時所產生的氯離子去除。
3. Pt/ZM 與 Pt/T-ZSM 於 CWAO 中扮演催化氧化的角色, 可降低反應活化能使得利用 493 K 的反應條件即可達到 WAO 於 523 K 的降解效果。
4. 於 CWAO 系統添加 0.5 g Pt/T-ZSM 反應三小時後, $T = 523 \text{ K}$, $P_{O_2} = 1.38 \text{ MPa}$, $N_r = 500 \text{ rpm}$, 及 $C_{TDA_0} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ 時, 其 η_{TDA} 及 η_{TOC} 分別為 99 與 83%。
5. 若於 CWAO 程序中添加 0.5 g Pt/ZM, 反應條件為 $T = 523 \text{ K}$, $P_{O_2} = 1.38 \text{ MPa}$, $N_r = 500 \text{ rpm}$ 及 $C_{TDA_0} = 500 \text{ mg L}^{-1}$, 催化氧化反應三小時後, 則其 η_{TDA} 及 η_{TOC} 分別為 99 與 95% 以上。
6. 以觸媒單位質量 Pt 之處理效能加以比較時, Pt/T-ZSM 與 Pt/ZM 礦化效率之比為 1.29, 由此可知雙金屬觸媒具有較佳的效能。

5.2 建議

1. 比較不同觸媒的添加量對於 CWAO 降解中間副產物的效能。
2. 探討中間產物物種與反應途徑, 並嘗試建立反應動力模式。
3. 探討添加不同含量的正鈦酸丁酯合成不同配比之雙金屬氧化物磁性觸媒, 並應用於溼式氧化反應程序。
4. 以雙金屬氧化物磁性觸媒應用於其它反應系統中並探討其催化分解效果。

參考文獻

- Brunauer, S., L.S. Deming, W.E. Deming and E. Teller, On a theory of the van der waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.*, 62(7), 1723–1732 (1940).
- Debellefontaine, H. and J.N. Foussard, Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe. *Waste Manage.*, 20(1), 15-25 (2000).
- Debellefontaine, H., M. Chakchouk, J.N. Foussard, D. Tissot and P. Striolo., Treatment of organic aqueous wastes: wet air oxidation and peroxide oxidation. *Environ. Pollut.*, 92(2), 155-164 (1996).
- Foussard, J.N., H. Debellefontaine and J. Besombes-Vailhe, Efficient elimination of organic liquid wastes: wet air oxidation. *J. Environ. Eng.*, 115(2), 367 (1989).
- Freedman, D.L., R.S. Shanley and R.J. Scholze, Aerobic biodegradation of 2,4-diaminotoluene, aminonitrotoluene isomers, and 2,4-diaminotoluene. *J. Hazard. Mater.*, 49(1), 1-14 (1996).
- Gad-Allah, T.A., K. Fujimura, S. Kato, S. Satokawa and T. Kojima, Preparation and characterization of magnetically separable photocatalyst ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$): Effect of carbon coating and calcination temperature. *J. Hazard. Mater.*, 154(1-3), 572–577 (2008).
- Goms, H.T., J.L. Figueiredo and J.L. Faria, Catalytic wet air oxidation of low molecular weight carboxylic acids using a carbon supported platinum catalyst. *Appl. Catal. B-Environ.*, 27(4), 217-223 (2000).
- Gribanov, N.M., E.E. Bibik, O.V. Buzunov and V.N. Naumov, Physico-chemical regularities of obtaining highly dispersed magnetite by the method of chemical condensation. *J. Magn. Mater.*, 85(1-3), 7-10 (1990).
- Hench, L.L. and J.K. West, The sol-gel process. *Chem. Rev.*, 90(1), 33-72 (1990).

- Ilyas, M. and M. Sadiq, Liquid-phase aerobic oxidation of benzyl alcohol catalyzed by Pt/ZrO₂. *Chem. Eng. Technol.*, 30(10), 1391-1397 (2007).
- Joglekar, H.S., S.D. Samant and J.B. Joshi, Kinetics of wet air oxidation of phenol and substituted phenols. *Water. Res.*, 25(2), 135 (1991).
- Joshi, J.B., V.S. Mishra and V.V. Mahajani, Wet air oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34(1), 2-48 (1995).
- Karlin, K.D., *Progress in inorganic chemistry*, Vol. 51, 1st ed., Wiley-Interscience, Malden, MA, USA (2002).
- Kim, K.D. and H.T. Kim, Formation of silica nanoparticles by hydrolysis of TEOS using a mixed semi-batch/batch method. *J. Sol-gel Sci. Techn.*, 25(3), 183-189 (2002).
- Klinghoffer, A.A., R.L. Cerro and M.A. Abraham, Catalytic wet oxidation of acetic acid using platinum on alumina monolith catalyst. *Catal. Today*, 40(1), 59-71 (1998).
- Lei, L., X. Hu, H.P. Chu, G. Chen and P.L. Yue, Catalytic wet air oxidation of dyeing and printing wastewater. *Water Sci. Technol.*, 35(4), 311-319 (1997).
- Li, L., P.S. Chen and E.F. Gloyna, Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds. *AIChE J.*, 37(11), 1687-1697 (1991).
- Lin, S.H. and S.J. Ho and C.L. Wu, Kinetics and performance characteristics of wet air oxidation of high-concentration wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35(1), 307-314 (1996).
- Luck, F., Wet air oxidation: past, present and future. *Catal. Today*, 53(1), 81-91 (1999)
- Masende, Z.P.G., B.F.M. Kuster, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, J.H.Y. Katima and J.C. Schouten, Support and dispersion effects on activity of platinum catalysts during wet oxidation of organic wastes. *Top. Catal.*, 33(1-4), 87-99 (2005).
- Manríquez, M.E., T. López, R. Gómez and J. Navarrete, Preparation of TiO₂-ZrO₂

- mixed oxides with controlled acid-basic properties. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 220(2), 229-237 (2004).
- Perkas, N., D.P. Minh, P. Gallezot, A. Gedanken and M. Besson, Platinum and ruthenium catalysts on mesoporous titanium and zirconium oxides for the catalytic wet air oxidation of model compounds. *Appl. Catal. B-Environ*, 59(1-2), 121–130 (2005).
- Pesce, S.F. and D.A. Wunderlin, Biodegradation of 2,4 and 2,6-diaminotoluene by acclimated bacteria. *Water Res.*, 31(7), 1601-1608 (1997).
- Pray, H.A., C.E. Schweickert and B.H. Minnich, Solubility of hydrogen, oxygen, nitrogen, and helium in water. *Ind. Eng. Chem.*, 44(5), 1146–1151 (1952).
- Ramnani, S.P., S. Sabharwal, J. Vinod Kumar, K. Hari Prasad Reddy, K.S. Rama Rao and P.S. Sai Prasad, Advantage of radiolysis over impregnation method for the synthesis of SiO₂ supported nano-Ag catalyst for direct decomposition of N₂O. *Catal. Commun.*, 9(5), 756–761 (2008).
- Satoh, T., M. Akitaya, M. Konno and S. Saito, Particle size distributions produced by hydrolysis and condensation of tetraethylrthosilicate. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 30(4), 759-762 (1997).
- Schwertmann, U. and R.M. Cornell, *Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization*, 1st ed., VCH, Weinheim, New York, USA (1991).
- Tibiletti, D., F.C. Meunier, A. Goguet, D. Reida, R. Burcha, M. Boarob, M. Vicario and A. Trovarelli, An investigation of possible mechanisms for the water–gas shift reaction over a ZrO₂-supported Pt catalyst. *J. Catal.*, 244(2), 183-191 (2006).
- Wang, C., X.M. Zhang, X.F. Qian, Y. Xie, W.Z. Wang and Y.T. Qian, Preparation of nanocrystalline nickel powders through hydrothermal-reduction method. *Mater. Res. Bull.*, 33(12), 1747–1751 (1998).
- Watanabe, T., M. Ono, T. Hirayama and S. Fukui, Studies on the oxidation products

from 2,4-diaminotoluene by hydrogen peroxide and their mutagenicities. *Mutat. Res. Lett.*, 225(1-2), 15-19 (1989).

White, K.D. and H.M. Do Luu, In-vitro detection of 2,4- and 2,6-TDA as degradation products of a polyesterurethane foam. *Polym. Degrade. Stab.*, 42(3), 245-251 (1993)

Wright, J.D. and N.A.J.M. Sommerdijk, *Sol-gel materials: Chemistry and applications*, 1st ed., Taylor & Francis, Oxford, UK (2000).

Zou, H. and Y.S. Lin, Structural and surface chemical properties of sol-gel derived TiO₂-ZrO₂ oxides. *Appl. Catal. A-Gen.*, 265(1), 35-42 (2004).

吳仲平，「以臭氧處理2,4-二胺基甲苯之研究」國立臺灣大學環境工程學研究所碩士論文，台北 (2002)。

吳憶伶，「磁性觸媒應用於催化溼式氧化程序處理水中溶解性污染物之研究」國立臺灣大學環境工程學研究所碩士論文，台北 (2009)。

許紫菱，「以奈米超順磁性二氧化鋁吸附處理陰離子溶液」國立臺灣大學環境工程學研究所碩士論文，台北 (2006)。

陳詩韻，「觸媒濕式催化分解DMP之研究」國立臺灣大學環境工程學研究所碩士論文，台北 (2008)。

閻子峰，「奈米催化技術」，五南出版，台北 (2004)。



附錄 A. EDS 元素定性分析

Untitled:1

Label A: 990401EDS07

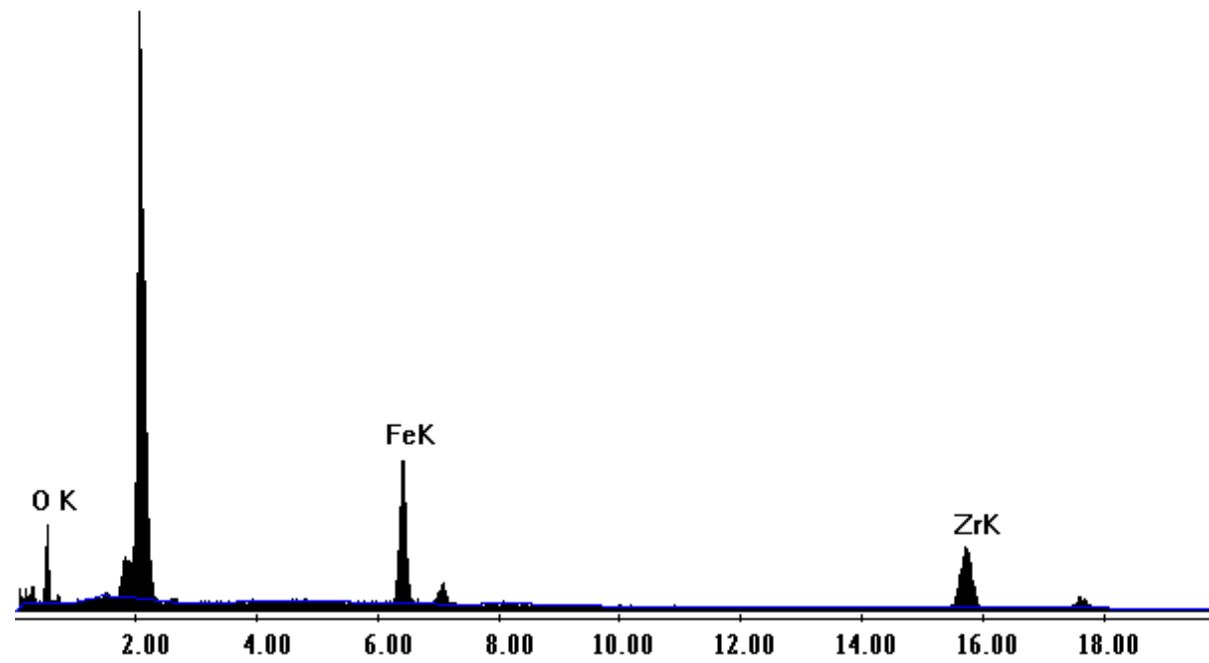


Fig. A-1. The SEM/EDX of ZM magnetic particle.

Untitled:1

Label A: 990401EDS05

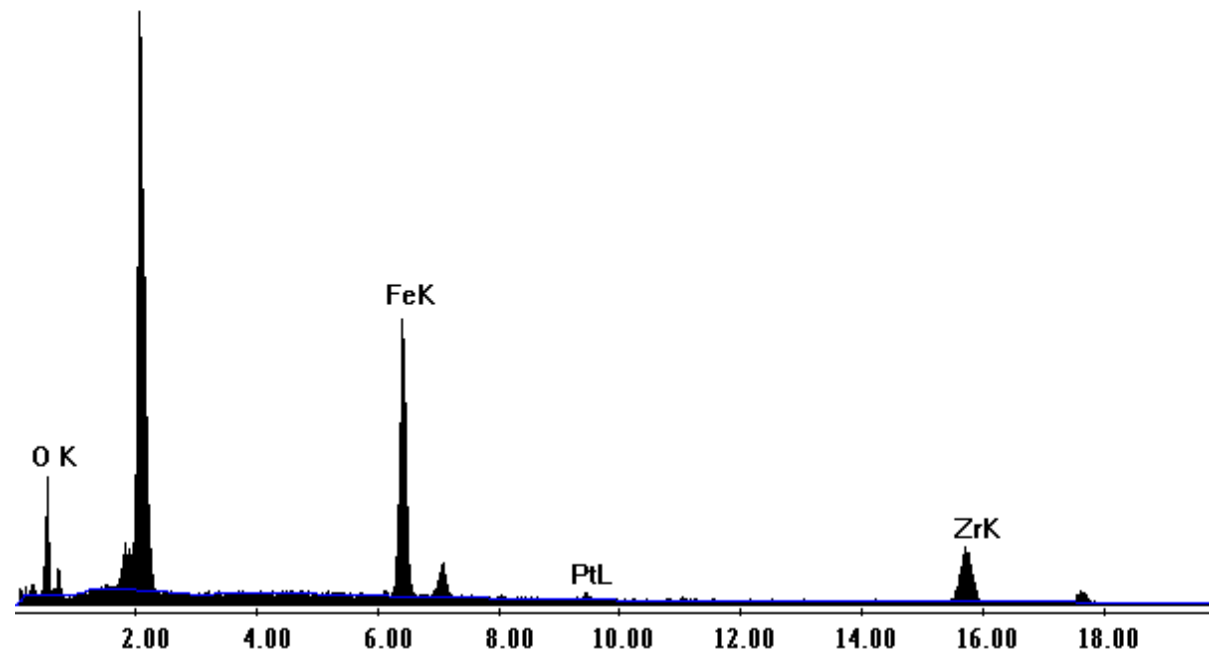


Fig. A-2. The SEM/EDX of Pt/ZM magnetic particle.

Untitled:1

Label A: 990401EDS0402

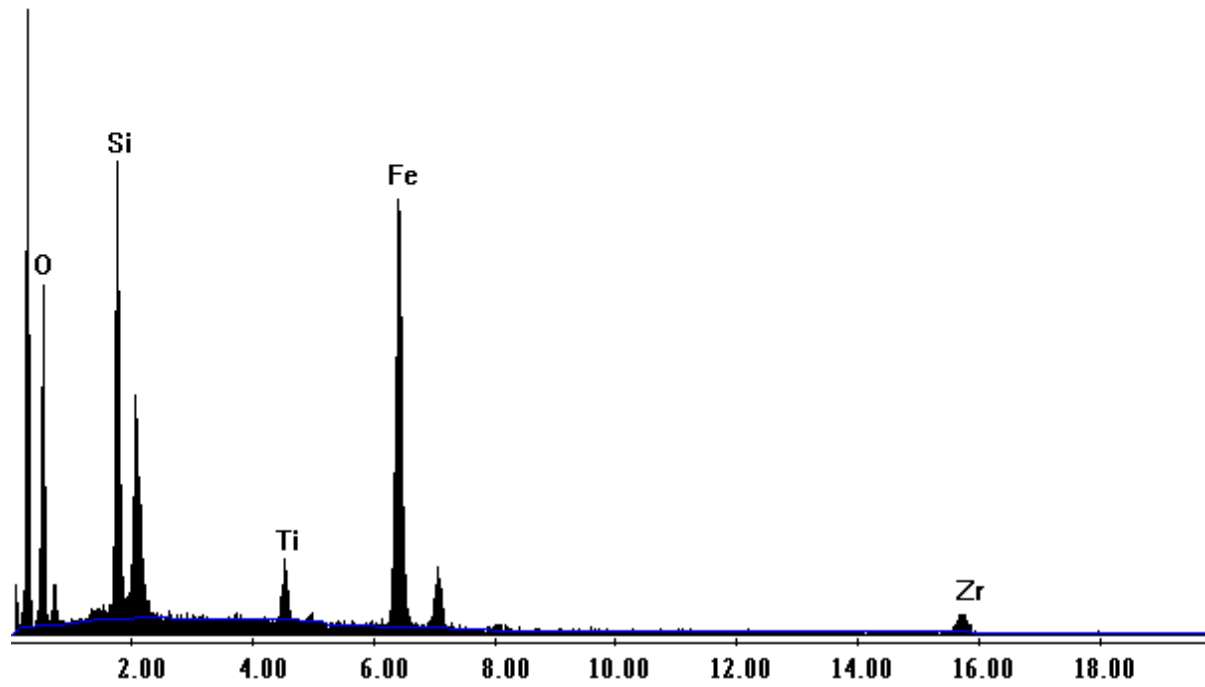


Fig. A-3. The SEM/EDX of T-ZSM magnetic particle.

Untitled:1

Label A: 990401EDS02

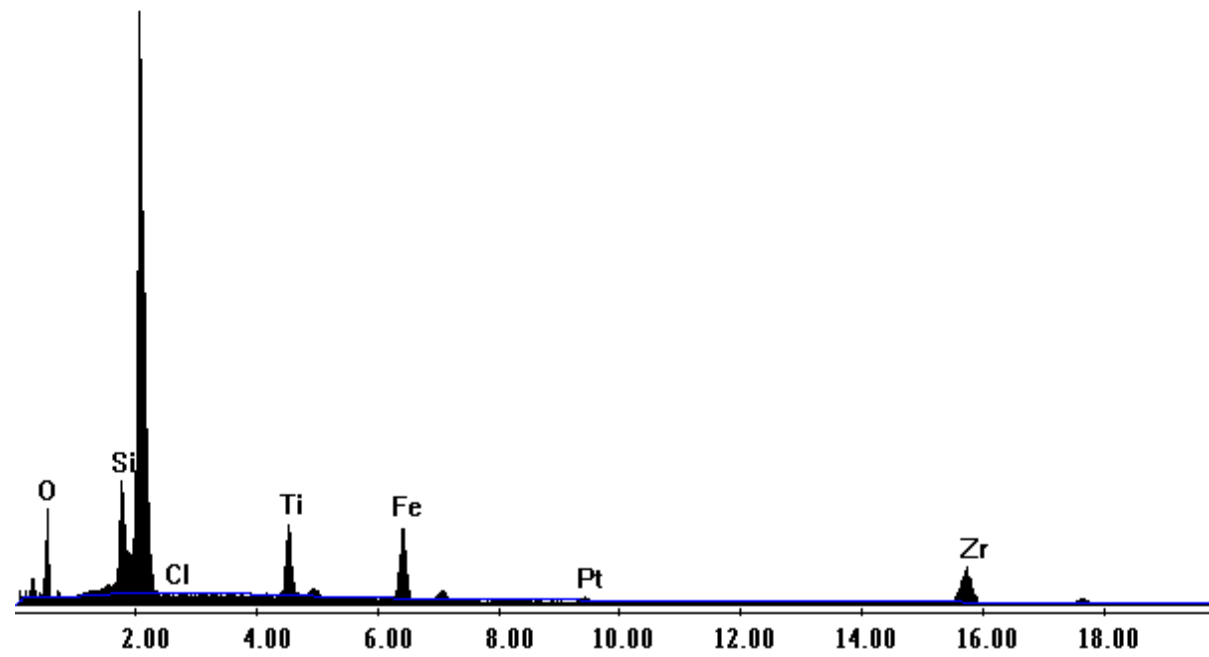


Fig. A-4. The SEM/EDX of Pt/T-ZSM magnetic particle.



附錄 B. 實驗數據

Table B-1. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via thermal pyrolysis. $T = 423 \text{ K}$, $P_{O_2} = 1.38 \text{ MPa}$, $N_r = 500 \text{ rpm}$, $C_{TDA_0} = 500 \text{ mg L}^{-1}$.

Time, min	C_{TDA}	C_{TDA}/C_{TDA_0}	C_{TOC}	C_{TOC}/C_{TOC_0}
t_0	503.13	1.00	332.23	1.00
t_r	543.87	1.08	359.82	1.08
30	490.78	0.98	309.59	0.93
60	495.31	0.98	321.32	0.97
120	515.83	1.03	338.77	1.02
180	525.21	1.04	344.67	1.04

Table B-2. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via thermal pyrolysis. $T = 453 \text{ K}$, $P_{O_2} = 1.38 \text{ MPa}$, $N_r = 500 \text{ rpm}$, $C_{TDA_0} = 500 \text{ mg L}^{-1}$.

Time, min	C_{TDA}	C_{TDA}/C_{TDA_0}	C_{TOC}	C_{TOC}/C_{TOC_0}
t_0	502.04	1.00	319.82	1.00
t_r	311.50	0.62	219.90	0.69
30	438.04	0.87	269.20	0.84
60	449.37	0.90	285.17	0.89
120	454.91	0.91	300.24	0.94
180	466.22	0.93	290.65	0.91

Table B-3. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via thermal pyrolysis. $T = 473 \text{ K}$, $P_{O_2} = 1.38 \text{ MPa}$, $N_r = 500 \text{ rpm}$, $C_{TDA0} = 500 \text{ mg L}^{-1}$.

Time, min	C_{TDA}	C_{TDA}/C_{TDA0}	C_{TOC}	C_{TOC}/C_{TOC0}
t_0	474.96	1.00	344.10	1.00
t_r	306.39	0.65	253.49	0.74
30	389.95	0.82	280.45	0.82
60	438.56	0.92	336.24	0.98
120	440.13	0.93	324.75	0.94
180	436.57	0.92	322.42	0.94

Table B-4. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via thermal pyrolysis. $T = 493 \text{ K}$, $P_{O_2} = 1.38 \text{ MPa}$, $N_r = 500 \text{ rpm}$, $C_{TDA0} = 500 \text{ mg L}^{-1}$.

Time, min	C_{TDA}	C_{TDA}/C_{TDA0}	C_{TOC}	C_{TOC}/C_{TOC0}
t_0	511.06	1.00	332.22	1.00
t_r	450.61	0.88	286.49	0.86
30	483.08	0.95	281.86	0.85
60	463.37	0.91	297.72	0.90
120	406.63	0.80	264.63	0.80
180	338.35	0.66	170.76	0.51

Table B-5. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via thermal pyrolysis. $T = 523 \text{ K}$, $P_{O_2} = 1.38 \text{ MPa}$, $N_r = 500 \text{ rpm}$, $C_{TDA0} = 500 \text{ mg L}^{-1}$.

Time, min	C_{TDA}	C_{TDA}/C_{TDA0}	C_{TOC}	C_{TOC}/C_{TOC0}
t_0	495.84	1.00	315.53	1.00
t_r	404.96	0.82	256.19	0.81
30	449.09	0.91	294.44	0.93
60	248.71	0.50	156.36	0.50
120	458.55	0.92	293.67	0.93
180	396.49	0.80	247.61	0.78

Table B-6. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via WAO. $T = 423 \text{ K}$, $P_{O_2} = 1.38 \text{ MPa}$, $N_r = 500 \text{ rpm}$, $C_{TDA0} = 500 \text{ mg L}^{-1}$.

Time, min	C_{TDA}	C_{TDA}/C_{TDA0}	C_{TOC}	C_{TOC}/C_{TOC0}
t_0	483.37	1.00	319.86	1.00
t_r	368.18	0.76	257.93	0.81
30	72.66	0.15	204.30	0.64
60	14.78	0.03	175.08	0.55
120	3.21	0.01	160.63	0.50
180	2.81	0.01	144.09	0.45

Table B-7. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via WAO.

$T = 423 \text{ K}$, $P_{O_2} = 1.38 \text{ MPa}$, $N_r = 500 \text{ rpm}$, $C_{TDA0} = 500 \text{ mg L}^{-1}$.

Time, min	C_{TDA}	C_{TDA}/C_{TDA0}	C_{TOC}	C_{TOC}/C_{TOC0}
t_0	483.37	1.00	319.86	1.00
t_r	368.18	0.76	257.93	0.81
30	72.66	0.15	204.30	0.64
60	14.78	0.03	175.08	0.55
120	3.21	0.01	160.63	0.50
180	2.81	0.01	144.09	0.45

Table B-8. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via WAO.

$T = 453 \text{ K}$, $P_{O_2} = 1.38 \text{ MPa}$, $N_r = 500 \text{ rpm}$, $C_{TDA0} = 500 \text{ mg L}^{-1}$.

Time, min	C_{TDA}	C_{TDA}/C_{TDA0}	C_{TOC}	C_{TOC}/C_{TOC0}
t_0	475.50	1.00	319.86	1.00
t_r	293.72	0.62	257.93	0.81
30	6.69	0.01	204.30	0.64
60	2.26	0.00	175.08	0.55
120	2.26	0.00	160.63	0.50
180	2.26	0.00	144.09	0.45

Table B-9. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via WAO.

$T = 473 \text{ K}$, $P_{O_2} = 1.38 \text{ MPa}$, $N_r = 500 \text{ rpm}$, $C_{TDA0} = 500 \text{ mg L}^{-1}$.

Time, min	C_{TDA}	C_{TDA}/C_{TDA0}	C_{TOC}	C_{TOC}/C_{TOC0}
t_0	495.62	1.00	301.21	1.00
t_r	303.76	0.61	252.64	0.84
30	6.99	0.01	175.40	0.58
60	2.99	0.01	168.50	0.56
120	2.99	0.01	163.13	0.54
180	2.99	0.01	163.18	0.54

Table B-10. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via WAO.

$T = 493 \text{ K}$, $P_{O_2} = 1.38 \text{ MPa}$, $N_r = 500 \text{ rpm}$, $C_{TDA0} = 500 \text{ mg L}^{-1}$.

Time, min	C_{TDA}	C_{TDA}/C_{TDA0}	C_{TOC}	C_{TOC}/C_{TOC0}
t_0	483.47	1.00	310.23	1.00
t_r	172.17	0.36	157.74	0.51
30	14.73	0.03	138.00	0.45
60	6.81	0.01	110.75	0.36
120	6.81	0.01	150.80	0.49
180	6.81	0.01	102.73	0.33

Table B-11. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via WAO.

$T = 523 \text{ K}$, $P_{O_2} = 1.38 \text{ MPa}$, $N_r = 500 \text{ rpm}$, $C_{TDA0} = 500 \text{ mg L}^{-1}$.

Time, min	C_{TDA}	C_{TDA}/C_{TDA0}	C_{TOC}	C_{TOC}/C_{TOC0}
t_0	495.13	1.00	315.10	1.00
t_r	168.05	0.34	157.48	0.50
30	29.26	0.06	146.28	0.46
60	11.82	0.02	101.34	0.32
120	12.21	0.02	127.86	0.41
180	12.56	0.03	80.19	0.25

Table B-12. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via

CWAO with 0.5 g ZM. $T = 423 \text{ K}$, $P_{O_2} = 1.38 \text{ MPa}$, $N_r = 500 \text{ rpm}$, $C_{TDA0} = 500 \text{ mg L}^{-1}$.

Time, min	C_{TDA}	C_{TDA}/C_{TDA0}	C_{TOC}	C_{TOC}/C_{TOC0}
t_0	464.64	1.00	345.49	1.00
t_r	181.54	0.39	208.09	0.60
30	21.59	0.05	181.07	0.52
60	2.43	0.01	169.32	0.49
120	-	-	168.64	0.49
180	-	-	147.17	0.43

Table B-13. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g ZM. T = 453 K, P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	477.91	1.00	334.51	1.00
t _r	188.15	0.39	235.98	0.71
30	9.26	0.02	162.11	0.48
60	-	-	140.77	0.42
120	-	-	143.79	0.43
180	-	-	129.93	0.39

Table B-14. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g ZM. T = 473 K, P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	476.90	1.00	327.44	1.00
t _r	152.73	0.32	225.82	0.69
30	9.34	0.02	151.27	0.46
60	0.67	0.00	149.86	0.46
120	-	-	138.69	0.42
180	-	-	133.31	0.41

Table B-15. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g ZM. T = 493 K, P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	491.88	1.00	321.94	1.00
t _r	197.94	0.40	195.04	0.61
30	9.42	0.02	158.48	0.49
60	0.63	0.00	144.40	0.45
120	-	-	141.68	0.44
180	-	-	137.63	0.43

Table B-16. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g ZM. T = 523 K, P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	493.83	1.00	343.02	1.00
t _r	157.72	0.32	185.42	0.54
30	8.85	0.02	115.67	0.34
60	0.60	0.00	112.65	0.33
120	0.34	0.00	109.35	0.32
180	0.64	0.00	86.51	0.25

Table B-17. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g T-ZSM. T = 423 K, P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	484.36	1.00	346.36	1.00
t _r	197.23	0.41	202.91	0.59
30	37.62	0.08	167.39	0.48
60	2.79	0.01	158.69	0.46
120	0.23	0.00	163.51	0.47
180	-	-	144.91	0.42

Table B-18. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g T-ZSM. T = 453 K, P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	486.52	1.00	322.52	1.00
t _r	252.85	0.52	191.38	0.59
30	-	-	141.32	0.44
60	0.97	0.00	139.58	0.43
120	-	-	132.62	0.41
180	-	-	130.11	0.40

Table B-19. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g T-ZSM. T = 473 K, P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	485.18	1.00	307.60	1.00
t _r	223.82	0.46	163.09	0.53
30	8.36	0.02	145.52	0.47
60	-	-	128.97	0.42
120	-	-	123.10	0.40
180	-	-	122.38	0.40

Table B-20. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g T-ZSM. T = 493 K, P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	473.01	1.00	317.78	1.00
t _r	248.73	0.53	183.90	0.58
30	8.02	0.02	135.70	0.43
60	-	-	120.23	0.38
120	-	-	123.10	0.39
180	-	-	131.90	0.42

Table B-21. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g T-ZSM. T = 523 K, P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	491.96	1.00	335.54	1.00
t _r	155.81	0.32	184.23	0.55
30	9.87	0.02	132.69	0.40
60	0.74	0.00	113.95	0.34
120	0.97	0.00	110.65	0.33
180	1.30	0.00	84.98	0.25

Table B-22. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g Pt/ZSM. T = 423 K, P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	510.67	1.00	343.62	1.00
t _r	414.77	0.81	293.84	0.86
30	81.89	0.16	176.03	0.51
60	11.64	0.02	144.83	0.42
120	2.73	0.01	129.59	0.38
180	2.73	0.01	125.38	0.37

Table B-23. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g Pt/ZSM. T = 453 K, P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	501.23	1.00	312.97	1.00
t _r	220.00	0.44	230.56	0.74
30	4.93	0.01	141.30	0.45
60	2.73	0.01	135.86	0.43
120	2.73	0.01	139.69	0.45
180	2.73	0.01	125.10	0.40

Table B-24. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g Pt/ZSM. T = 473 K, P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	493.29	1.00	334.27	1.00
t _r	277.04	0.56	206.48	0.62
30	4.30	0.01	174.07	0.52
60	2.73	0.01	171.61	0.51
120	2.73	0.01	156.39	0.47
180	2.73	0.01	153.94	0.46

Table B-25. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g Pt/ZSM. T = 493 K, P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	477.02	1.00	353.93	1.00
t _r	422.41	0.89	329.92	0.93
30	4.02	0.01	194.06	0.55
60	1.41	0.00	186.92	0.53
120	1.41	0.00	173.69	0.49
180	1.41	0.00	113.40	0.32

Table B-26. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g Pt/ZSM. T = 523 K, P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	470.04	1.00	342.81	1.00
t _r	248.92	0.53	254.15	0.74
30	2.81	0.01	135.99	0.40
60	1.71	0.00	123.66	0.36
120	1.93	0.00	107.29	0.31
180	2.03	0.00	75.98	0.22

Table B-27. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g Pt/T-ZSM. T = 423 K, P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	487.45	1.00	330.95	1.00
t _r	168.48	0.35	194.73	0.59
30	28.95	0.06	150.55	0.45
60	3.13	0.01	135.30	0.41
120	1.81	0.00	134.43	0.41
180	1.81	0.00	133.13	0.40

Table B-28. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g Pt/T-ZSM. T = 453 K, P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	493.58	1.00	325.74	1.00
t _r	232.08	0.47	197.72	0.61
30	14.04	0.03	162.01	0.50
60	1.81	0.00	155.83	0.48
120	1.81	0.00	155.53	0.48
180	1.81	0.00	134.45	0.41

Table B-29. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g Pt/T-ZSM. T = 473 K, P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	474.05	1.00	372.09	1.00
t _r	190.23	0.40	180.66	0.49
30	15.82	0.03	122.43	0.33
60	2.08	0.00	123.21	0.33
120	1.81	0.00	103.55	0.28
180	1.81	0.00	103.29	0.28

Table B-30. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g Pt/T-ZSM. T = 493 K, P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	491.63	1.00	324.04	1.00
t _r	231.98	0.47	180.67	0.56
30	6.61	0.01	94.14	0.29
60	1.81	0.00	80.35	0.25
120	1.81	0.00	79.10	0.24
180	1.81	0.00	65.46	0.20

Table B-31. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g Pt/T-ZSM. T = 523 K, P_{O₂} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	480.87	1.00	333.71	1.00
t _r	250.43	0.52	223.73	0.67
30	9.53	0.02	87.25	0.26
60	1.81	0.00	76.46	0.23
120	1.81	0.00	60.28	0.18
180	1.81	0.00	56.54	0.17

Table B-32. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g Pt/ZM. T = 423 K, P_{O₂} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	470.31	1.00	354.12	1.00
t _r	362.16	0.77	316.60	0.89
30	53.00	0.11	202.74	0.57
60	7.71	0.02	175.82	0.50
120	1.80	0.00	172.35	0.49
180	1.41	0.00	158.70	0.45

Table B-33. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g Pt/ZM. T = 453 K, P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	467.76	1.00	344.13	1.00
t _r	230.31	0.49	236.57	0.69
30	18.08	0.04	155.65	0.45
60	1.41	0.00	136.89	0.40
120	1.41	0.00	157.15	0.46
180	1.41	0.00	116.92	0.34

Table B-34. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g Pt/ZM. T = 473 K, P_{O2} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	481.14	1.00	358.76	1.00
t _r	162.23	0.34	178.01	0.50
30	5.04	0.01	146.95	0.41
60	1.41	0.00	135.00	0.38
120	1.41	0.00	133.20	0.37
180	1.41	0.00	117.89	0.33

Table B-35. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g Pt/ZM. T = 493 K, P_{O₂} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	477.14	1.00	359.76	1.00
t _r	179.62	0.38	155.10	0.43
30	9.36	0.02	69.37	0.19
60	1.41	0.00	92.21	0.26
120	1.41	0.00	86.56	0.24
180	1.41	0.00	75.31	0.21

Table B-36. Time variation of TDA and TOC for the decomposition of TDA via CWA0 with 0.5 g Pt/ZM. T = 523 K, P_{O₂} = 1.38 MPa, N_r = 500 rpm, C_{TDA0} = 500 mg L⁻¹.

Time, min	C _{TDA}	C _{TDA} /C _{TDA0}	C _{TOC}	C _{TOC} /C _{TOC0}
t ₀	476.88	1.00	342.17	1.00
t _r	342.34	0.72	256.35	0.75
30	1.41	0.00	95.17	0.28
60	1.41	0.00	71.34	0.21
120	1.41	0.00	53.30	0.16
180	1.41	0.00	14.46	0.04



附錄 C. pH value

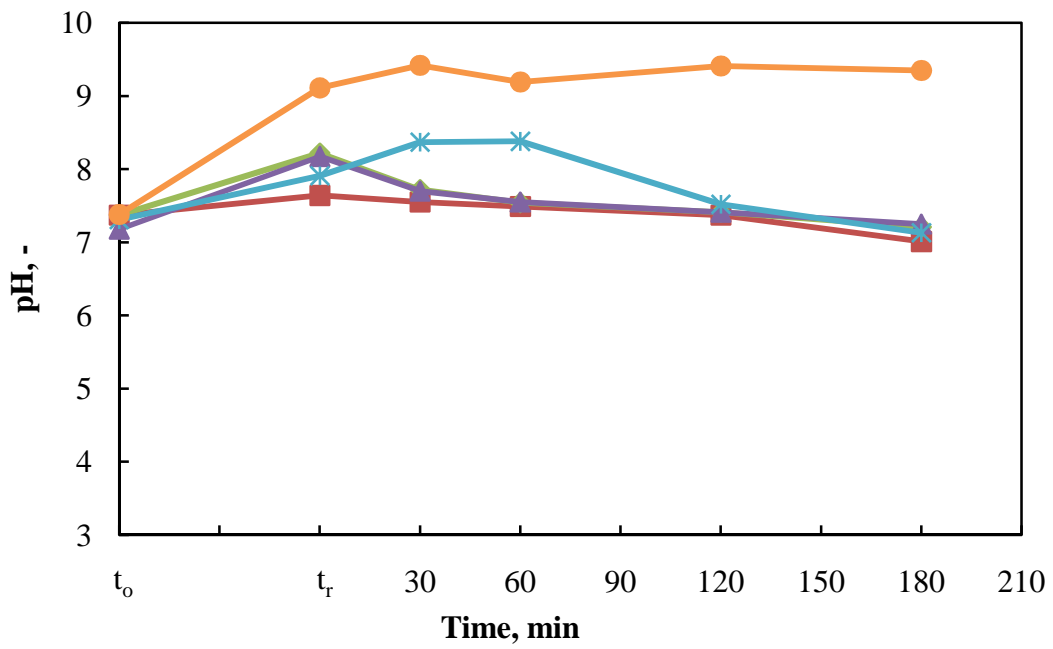


Fig. C-1. pH value via thermal pyrolysis at various temperatures. ■, ◆, ▲, *, ●: 423, 453, 473, 493, 523 K, Nr = 500 rpm, $C_{TDA0} = 500 \text{ mg L}^{-1}$.

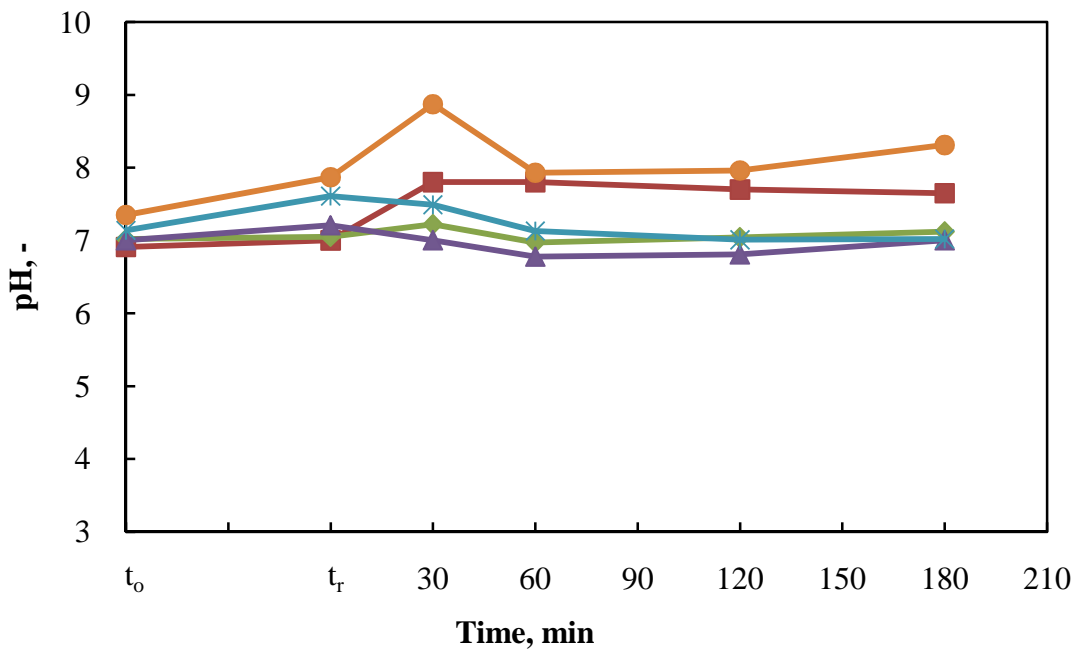


Fig. C-2. pH value via WAO at various temperatures. ■, ◆, ▲, *, ●: 423, 453, 473, 493, 523 K, Nr = 500 rpm, $C_{TDA0} = 500 \text{ mg L}^{-1}$.

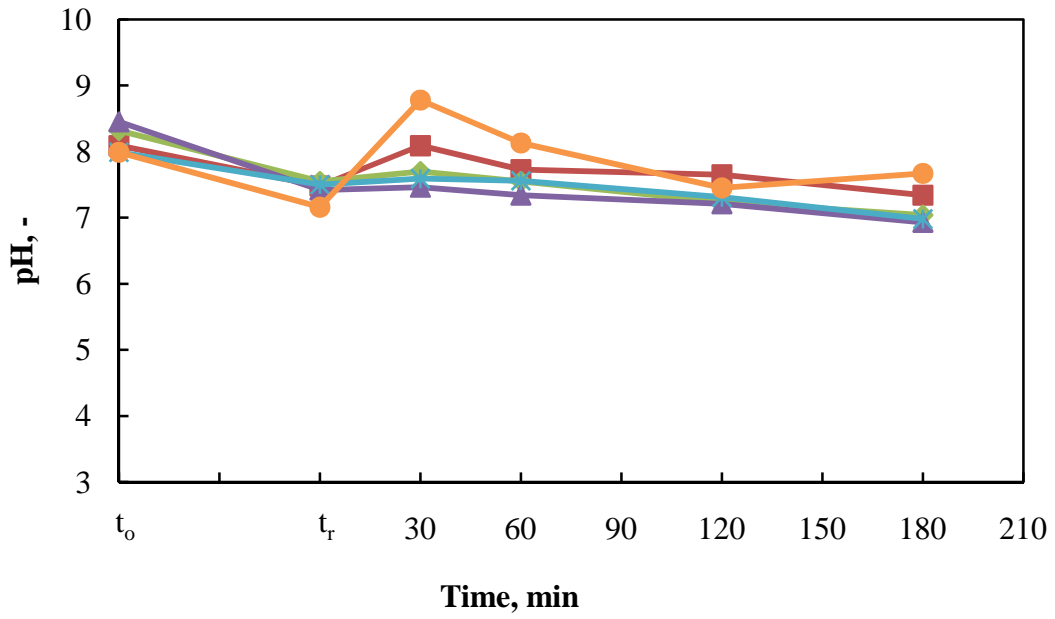


Fig. C-3. pH value via CWAO with 0.5 g ZM at various temperatures. ■, ◆, ▲, *, ●: 423, 453, 473, 493, 523 K, $N_r = 500$ rpm, $C_{TDA0} = 500$ mg L⁻¹.

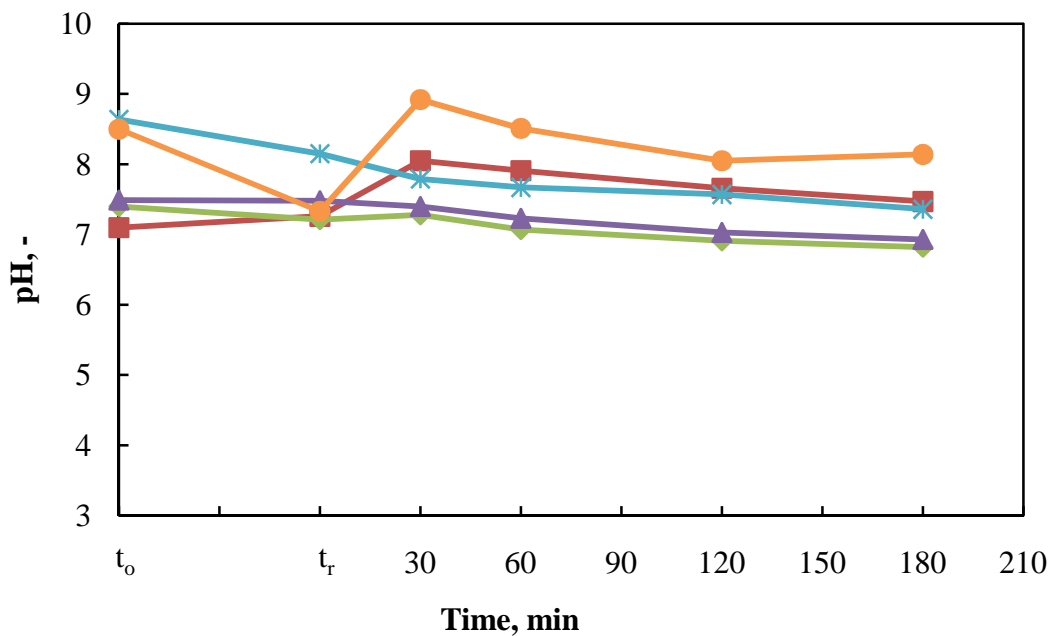


Fig. C-4. pH value via CWAO with 0.5 g T-ZSM at various temperatures. ■, ◆, ▲, *, ●: 423, 453, 473, 493, 523 K, $N_r = 500$ rpm, $C_{TDA0} = 500$ mg L⁻¹.

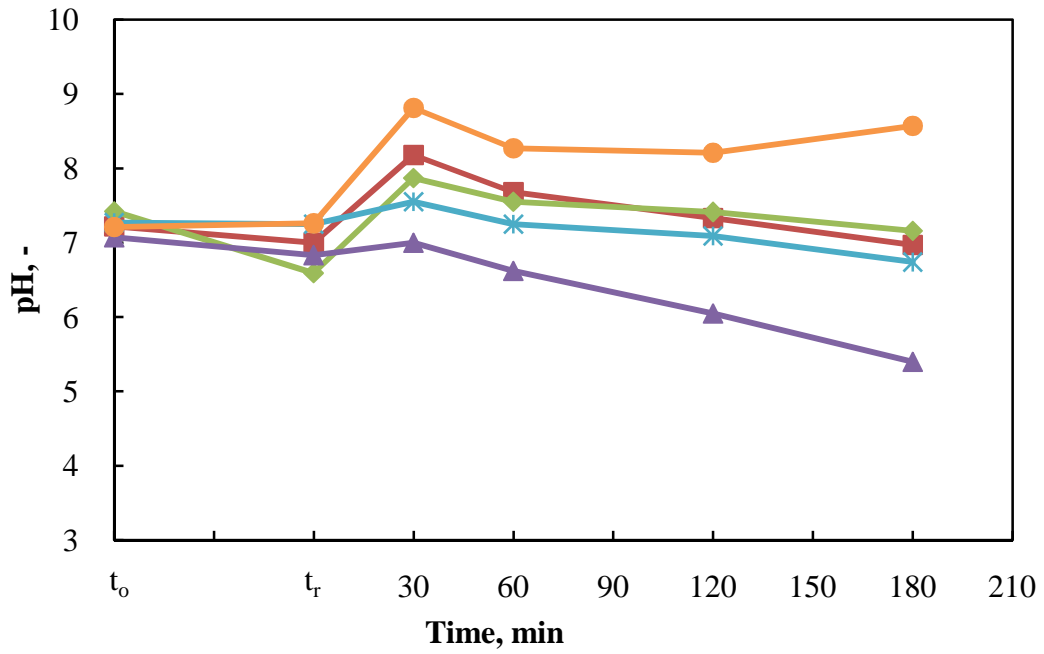


Fig. C-5. pH value via CWAO with 0.5 g Pt/ZSM at various temperatures. ■, ◆, ▲, *, ●: 423, 453, 473, 493, 523 K, Nr = 500 rpm, $C_{TDA0} = 500 \text{ mg L}^{-1}$.

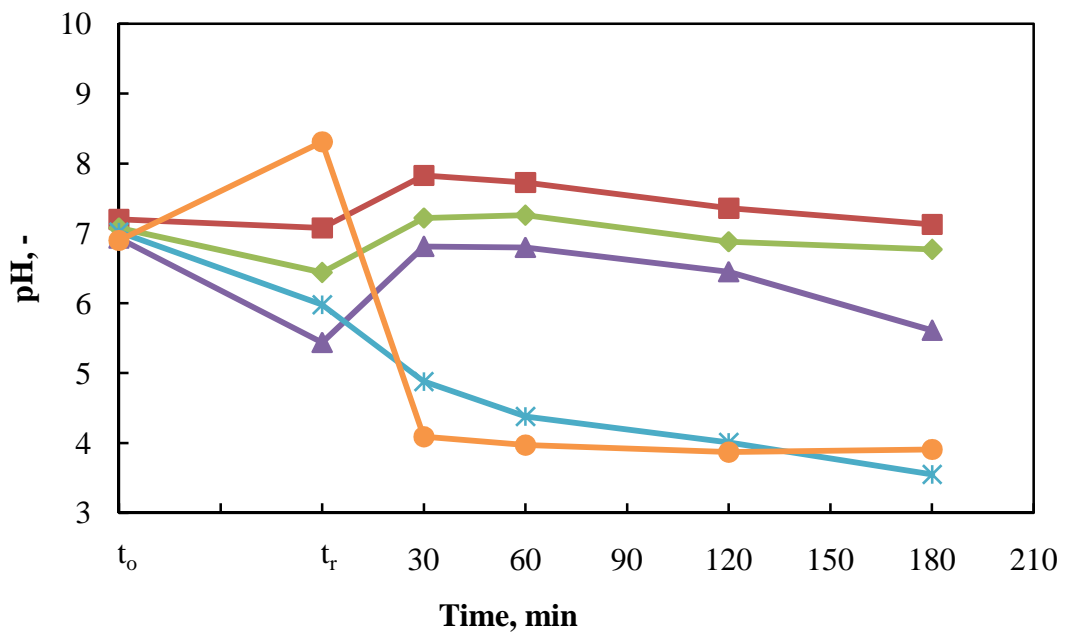


Fig. C-6. pH value via CWAO with 0.5 g Pt/ZM at various temperatures. ■, ◆, ▲, *, ●: 423, 453, 473, 493, 523 K, Nr = 500 rpm, $C_{TDA0} = 500 \text{ mg L}^{-1}$.

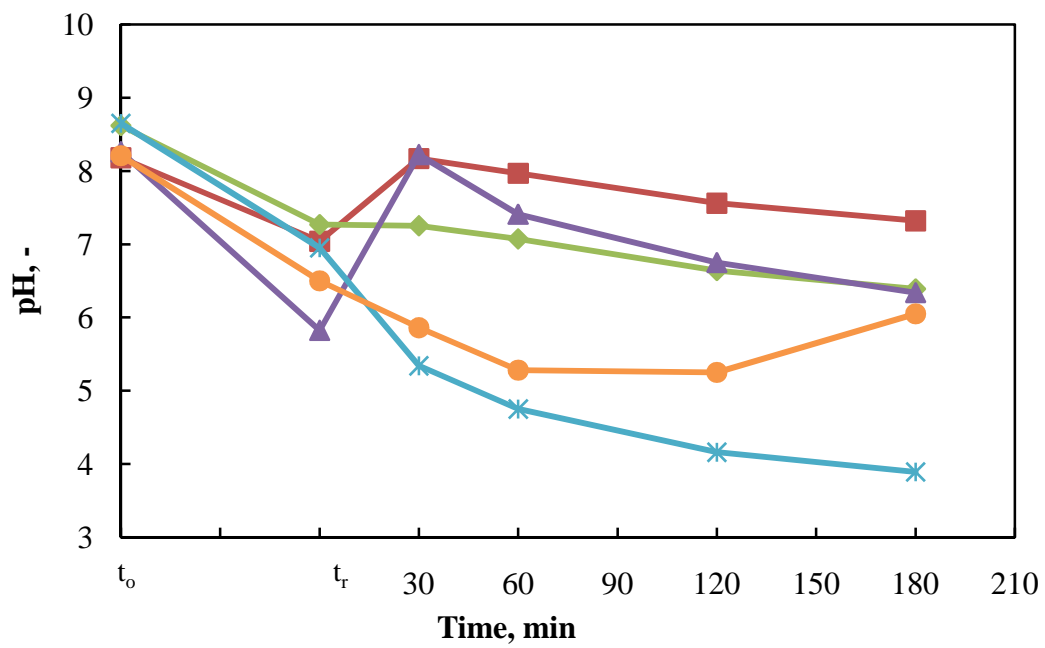


Fig. C-7. pH value via CWAO with 0.5 g Pt/T-ZSM at various temperatures. ■, ◆, ▲, *, ●: 423, 453, 473, 493, 523 K, Nr = 500 rpm, $C_{TDA0} = 500 \text{ mg L}^{-1}$.



附錄 D. XRD 圖譜資料庫

Database of XRD from PCPDFWIN

Fe ₃ O ₄			TiO ₂		
CAS NUMBER			CAS NUMBER		
88-0315, Quality C			21-1272		
Cubic			Tetragonal		
2θ	Intensity	h k l	2θ	Intensity	h k l
18.333	10	111	25.281	100	101
30.158	30	220	37.801	20	004
35.522	100	311	48.050	35	200
43.173	20	222	53.891	20	105
57.100	28	511	55.062	20	211
62.704	36	440	74.382	14	204

ZrO ₂			ZrO ₂		
CAS Number			CAS Number		
88-1007			83-0944		
Tetragonal			Monoclinic		
2θ	Intensity	h k l	2θ	Intensity	h k l
30.272	100	101	24.086	16	011
35.244	13	110	28.219	100	111
50.367	34	112	31.503	67	111
50.699	18	200	34.179	20	020
59.605	12	103	49.327	17	022
60.196	23	211	50.192	21	220

Pt			Fe ₂ O ₃		
CAS Number			CAS NUMBER		
87-0647			86-2368		
Cubic			Rhombohedral		
2θ	Intensity	h k l	2θ	Intensity	h k l
40.247	100	111	24.150	32	012
46.815	45	200	33.162	100	104
68.364	23	220	35.630	72	110
82.416	23	311	49.465	35	024
86.958	6	222	54.075	41	116
-	-	-	62.438	27	214



附錄 E. 檢量線

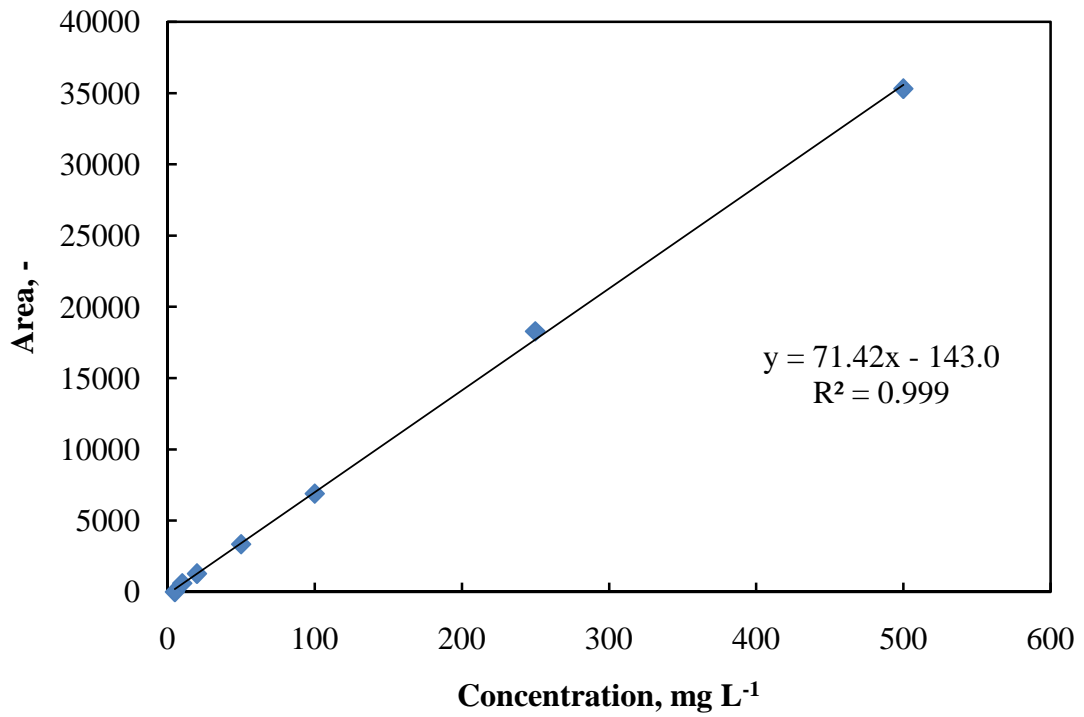


Fig. E-1. Calibration curve of the concentration of TDA.

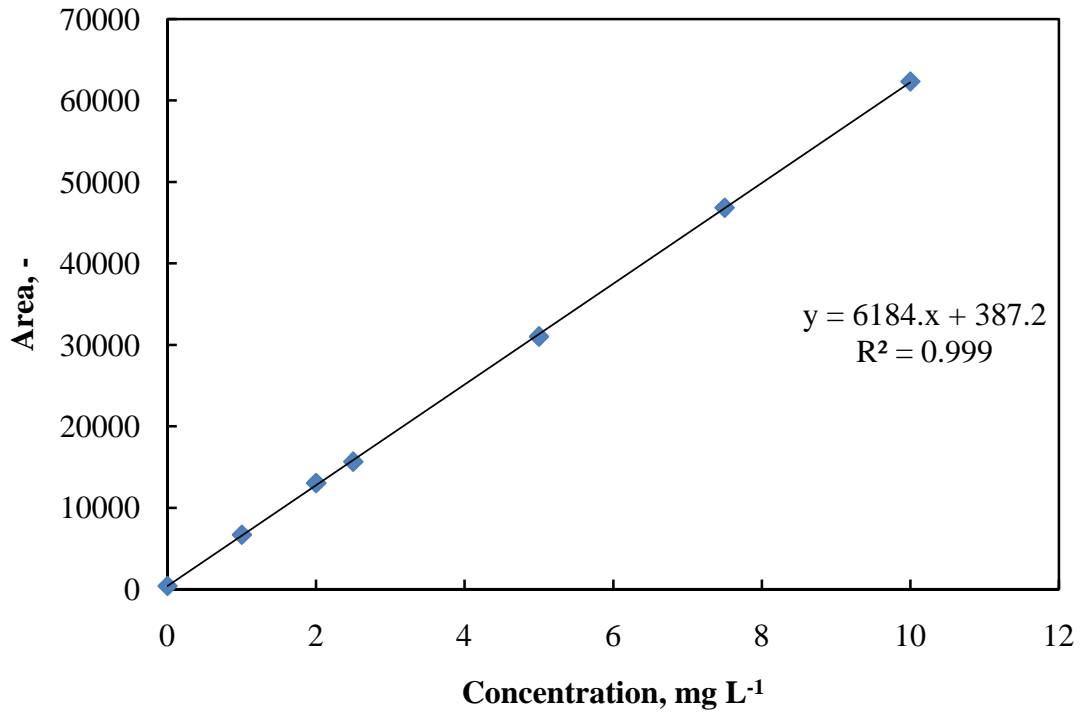


Fig. E-2. Calibration curve of the concentration of TOC.

