

# 催化超临界水氧化偏二甲胂\*

葛红光<sup>1</sup> 甄宝勤<sup>1</sup> 赵思珍<sup>2</sup> 陈开勋<sup>2</sup> 郭小华<sup>1</sup> 陈丽华<sup>1</sup>

(1 陕西理工学院化学系, 汉中, 723000 2 西北大学化工学院, 西安, 710069)

**摘 要** 采用  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为催化剂,  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂, 在固定床反应器中进行催化超临界水氧化偏二甲胂实验. 结果表明,  $\text{CuO}$  和  $\text{MnO}_2$  对偏二甲胂的氧化降解具有显著的促进作用. 偏二甲胂的去除率随反应温度和压力的升高、停留时间的延长而提高. 在 24—26MPa, 400—450°C 条件下, 数秒钟内 COD 去除率可达到 99% 以上. 显示出催化超临界水氧化技术的高效性. 催化剂  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的催化效果优于  $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . 进一步研究表明, 偏二甲胂催化超临界水氧化为  $\cdot\text{OH}$  引发的自由基反应, 最终氧化产物为  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ .

**关键词** 超临界水氧化, 偏二甲胂, 催化剂.

偏二甲胂及其含氮衍生物具有较强的毒性且难以生物降解, 采用常规处理技术效果欠佳. 由于 SCWO (Supercritical Water Oxidation) 在高温高压下进行, 反应条件苛刻<sup>[1-3]</sup>. 近年来, 又开发了催化超临界水氧化 (Catalytic Supercritical Water Oxidation—CSCWO) 技术, CSCWO 可使反应温度和压力有所降低, 反应速率进一步提高<sup>[4-5]</sup>.

本文采用负载型催化剂  $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  对偏二甲胂进行了研究.

## 1 材料与实验方法

### 1.1 实验材料

模拟废水由偏二甲胂 (纯度大于 98%) 和去离子水配制而成, 废水初始化学耗氧量用  $\text{COD}_0$  表示 ( $\text{COD}_0 = 1403 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

分别采用浸渍法和浸渍沉淀法制备  $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂<sup>[6]</sup>.

### 1.2 实验方法

固定床反应器的反应部分为  $\phi 14 \times 2.5 \text{ mm}$ , 长 150mm 的不锈钢管, 有效体积为 9.54ml. 在反应器的两端设置有两个金属烧结挡板, 以防催化剂的流失. 以双氧水 (30%) 为氧化剂, 在 400—450°C, 24—26MPa 条件下进行实验.

气相产物进行 GC 分析, 液相产物进行 GC-MS 和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  分析. 用  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率表征偏二甲胂在超临界水中被催化氧化的效率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂对偏二甲胂去除率的影响

在 400°C, 24MPa 条件下, 不同种类催化剂在 SCWO 偏二甲胂中的影响如图 1 所示. 其中  $\text{CuO}$  和  $\text{MnO}_2$  在载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上的负载量分别为 12w% 和 13w%. 在以下的实验中均用此负载量的催化剂进行实验. 为保证氧化彻底, 氧化剂 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 一般过量使用.  $n$  为  $\text{H}_2\text{O}_2$  的实际用量与化学计量之比. 实验采用  $n = 1.5$ .

由图 1 可见,  $\text{MnO}_2$  和  $\text{CuO}$  对偏二甲胂均具有较高的 COD 去除率, 而单独使用  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的实验中 COD 去除率较低. 由于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的吸附作用, 对 COD 去除率有一定提高, 但其作用是有限的. 在相同条件下, 以  $\text{CuO}$  为活性组分的催化剂的催化效果优于  $\text{MnO}_2$ .

2004 年 12 月 2 日收稿.

\* 陕西省教育厅基金资助项目 (04JK307)、陕西理工学院基金资助项目 (SLG0321).

## 2.2 反应温度对偏二甲胂去除率的影响

在 24MPa 和不同温度下进行非均相催化超临界水氧化偏二甲胂实验, 反应温度对偏二甲胂去除率的影响如图 2 所示。

由图 2 可见, 在 CSCWO 偏二甲胂的过程中, 不同的操作条件下, 温度对反应的影响很明显。随温度升高 COD 去除率增大, 氧化反应越彻底。由于 CuO 和 MnO<sub>2</sub> 的高效催化作用, 使得 CSCWO 具有非常高的反应活性, 因而在较低的温度下 (400℃) 也具有非常高的反应速率, 能得到很高的 COD 去除率, 而常规 SCWO 在此温度时的 COD 去除率较低<sup>[7]</sup>。在 CSCWO 偏二甲胂的过程中温度有两方面的作用: 首先, 升高温度能提高催化剂的活性, 使反应加速; 另一方面, 升高温度会降低超临界流体的密度, 使反应速率降低。同时, 升高温度会增加催化剂有效组分的溶出, 影响催化剂的使用寿命。因而, 反应温度选取 400—450℃ 为宜。

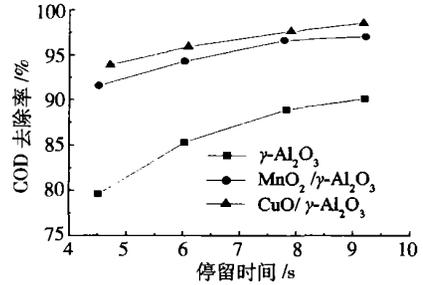


图 1 催化剂对偏二甲胂去除率的影响

Fig 1 Effects of catalyst on COD removal

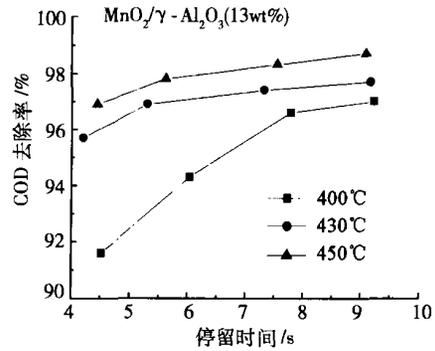
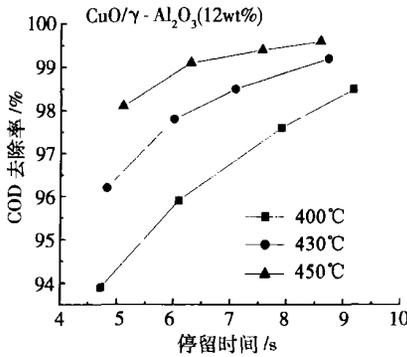


图 2 温度对偏二甲胂去除率的影响

Fig 2 Effect of temperature on COD removal

## 2.3 反应压力对偏二甲胂去除率的影响

压力对非均相超临界水氧化有一定的影响, 以 CuO (12wt%) 为催化剂, 在 400℃, 压力分别为 24MPa 和 26MPa 下, 进行了 CSCWO 偏二甲胂实验, 压力对 COD 去除率的影响如图 3 所示。

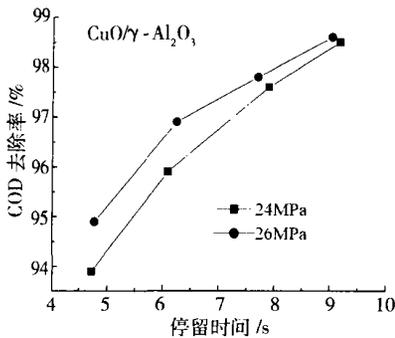


图 3 压力对偏二甲胂去除率的影响

Fig 3 Effect of pressure on COD removal

由图 3 可见, 升高压力可使偏二甲胂分解氧化更彻底, COD 去除率得到提高。如 400℃、停留时间为 6s, 压力分别为 24MPa 和 26MPa 时, COD 去除率分别为 96% 和 97%。由于催化剂的高效性, 在 24MPa 时, 偏二甲胂 COD 去除率已相当高 (大于 94%), 此时继续升高压力对偏二甲胂来说效率较低, 选择压力为 24MPa 即可。

## 2.4 停留时间对偏二甲胂去除率的影响

CSCWO 偏二甲胂时, 反应停留时间对偏二甲胂去除率有较大影响。由图 1—3 可见, 在各种条件下, 随停留时间增加偏二甲胂氧化越彻底, COD 去除率随停留时间延长而

增加, 且都经历一个先快后慢的过程。反应初期偏二甲胂浓度较高反应速率较快, 随停留时间增加偏二甲胂浓度下降, 反应速率也随之降低。虽然增加停留时间可提高有机物的去除率, 但单纯通过延长反应时间会导致设备处理量的下降, 显然是不可取的, 停留时间的最佳选择应综合考虑。

## 2.5 偏二甲胂 CSCWO 反应机理

在反应过程中出现了很多中间产物。一类是偏二甲胍热解、水解和通过自由基反应而形成的含氮的链状小分子化合物；另一类是在第一类含氮的链状小分子化合物的基础上，通过自由基反应形成的含氮五元环状化合物。 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{CH}_3$ 自由基在偏二甲胍CSCWO中起到了非常重要的作用，其中由 $\cdot\text{OH}$ 自由基引发的夺氢反应尤为重要。气相产物的GC分析表明，经过一系列复杂的反应过程，偏二甲胍的最终氧化产物为 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。

### 3 结论

(1) 随反应温度和压力的升高，停留时间的延长，偏二甲胍的去除率提高。

(2) 以 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂，在压力24—26MPa、温度400—500℃条件下，数秒钟内偏二甲胍COD去除率可达99%以上。

(3)  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的催化效果优于 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

(4) CSCWO偏二甲胍为 $\cdot\text{OH}$ 引发的自由基反应，最终氧化产物为 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。

### 参 考 文 献

- [1] 向波涛, 王涛, 杨基础等, 一种新兴的高效废物处理技术——超临界水氧化法. 化工进展, 1997, 16(3): 39—44
- [2] Motonobu Goto, Takatsugu Nada, Akane Ogata et al., Supercritical Water Oxidation for The Destruction of Municipal Excess Sludge and Alcohol Distillery Wastewater of Molasses. *Supercritical Fluids*, 1998, 13(3): 277—282
- [3] 漆新华, 庄源益, 袁有才, 苯胺的超临界水氧化研究. 环境化学, 2001, 20(5): 432—436
- [4] Yu Jianli, Savage Phillip E., Phenol Oxidation over  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  in Supercritical Water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 28(4): 275—288
- [5] Lin Kuer, Song Wang H, Paul Yang Y W., Supercritical Water Oxidation of 2-chlorophenol Effected by  $\text{Li}^+$  and  $\text{CuO}/\text{Zeolites}$ . *Chemosphere*, 1999, 39(9): 1385—1396
- [6] 王尚弟, 孙俊全, 催化剂工程导论. 北京: 化学工业出版社, 2001, 39—48
- [7] 葛红光, 陈开勋, 张志杰等, 超临界水氧化偏二甲胍废水研究. 化工环保, 2004, 24(2): 83—85

## CATALYTIC OXIDATION OF UNSYMMETRICAL DIMETHYL HYDRAZINE IN SUPERCRITICAL WATER

GE Hong-guang<sup>1</sup> ZHEN Bao-qin<sup>1</sup> ZHAO Si-hen<sup>2</sup> CHEN Kai-xun<sup>2</sup> GUO Xiao-hua<sup>1</sup> CHEN Li-hua<sup>1</sup>

(1) Department of Chemistry, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001;

2 College of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069)

### ABSTRACT

The catalytic oxidation of unsymmetrical dimethyl hydrazine (UDMH) was investigated in supercritical water using  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  as catalysts and  $\text{H}_2\text{O}_2$  as a oxidant in a packed-bed flow reactor. The results indicate that  $\text{CuO}$  and  $\text{MnO}_2$  catalysts have the desired effects of accelerating the UDMH disappearance. The higher removal of UDMH was obtained at higher temperature, higher pressure and longer residence time. The 99% removal of COD was achieved at 24—26MPa and 400—450℃ in a few seconds. It showed that catalytic supercritical water oxidation was a better technology on UDMH removal. The catalytic effect of catalyst  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  was better than  $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in supercritical water oxidation process of UDMH. The more investigation showed that catalytic oxidation of UDMH was free radical reaction caused by  $\cdot\text{OH}$ . The final products were  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  after a series of complicated reactions.

**Keywords** supercritical water oxidation, unsymmetrical dimethyl hydrazine, catalysts