

滴流床催化湿式氧化苯酚的动力学

李光明, 赵建夫, 王华, 赵修华, 周仰原

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 通过自行设计制作的滴流床反应器, 研究了苯酚在以 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂的催化湿式氧化反应. 结果表明, 在相对温和的操作条件(温度 $180\text{ }^\circ\text{C}$, 压力 3 MPa , 液相流量 $1.668\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, 气相流量 $160\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$)下, 苯酚的去除率均达到 90% 以上. 苯酚的降解曲线与自催化反应的 S 型曲线类似, 符合自由基链反应机理. 所建立的活塞流拟均相反应器模型能很好地拟合苯酚催化湿式氧化反应过程. 还研究了苯酚初始浓度、苯酚水溶液流量及反应温度对反应结果的影响.

关键词: 滴流床反应器; 催化湿式氧化; 苯酚; 动力学

中图分类号: X783 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)03-0053-04

Kinetics of Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol in Trickle Bed Reactor

LI Guang-ming, ZHAO Jian-fu, WANG Hua, ZHAO Xiu-hua, ZHOU Yang-yuan

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: By using a trickle bed reactor which was designed by the authors, the catalytic wet air oxidation reaction of phenol on $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst was studied. The results showed that in mild operation conditions (at temperature of $180\text{ }^\circ\text{C}$, pressure of 3 MPa , liquid feed rate of $1.668\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ and oxygen feed rate of $160\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$), the removal of phenol can be over 90% . The curve of phenol conversion is similar to "S" like autocatalytic reaction, and is accordance with chain reaction of free radical. The kinetic model of pseudo homogenous reactor fits the catalytic wet air oxidation reaction of phenol. The effects of initial concentration of phenol, liquid feed rate and temperature for reaction also were investigated.

Key words: trickle bed reactor; catalytic wet air oxidation; phenol; kinetics

含酚废水是典型的有机废水, 许多研究表明, 应用催化湿式氧化法^[1]处理含酚废水, 可将其中的酚类化合物转化成 CO_2 等一些无害物质, 且过程的温度和压力较低, 是一种有前途的处理技术^[2,3]. Devlin 等^[4]研究了苯酚降解机理, 指出反应涉及 20 多种物质和 41 步不同的反应. Jogekar 等^[5]指出苯酚的湿式氧化是自由基反应, 并给出了与苯酚浓度和 O_2 的浓度都呈 1 级的反应动力学模型, 但模型与实验值有一定的差异. Pinter 等^[6]进一步提出了苯酚非均相催化湿式氧化的降解反应历程, 并认为苯酚在催化剂表面与 O_2 作用生成乙酸和乙醛的同时, 还发生聚合的自由基链反应. 本文在此基础上, 采用滴流床实验反应器研究苯酚的催化湿式氧化反应动力学.

1 动力学模型的建立

苯酚非均相催化湿式氧化的降解反应历程如图 1 所示^[6].

通过分析获得苯酚催化湿式氧化反应的动力学方程:

$$(-r_{\text{PhOH}}) = k' f(p(\text{O}_2)) c_{\text{PhOH}} [1.1 c_{\text{PhOH}}(0) - c_{\text{PhOH}}] \quad (1)$$

式中, $(-r_{\text{PhOH}})$ 为苯酚反应速率 [$\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$], k' 为速率常数, $f(p(\text{O}_2))$ 为与氧分压有关的函数, c_{PhOH} 苯酚浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), $c_{\text{PhOH}}(0)$ 苯酚初浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). 在氧气过量的情况下, $f(p(\text{O}_2))$ 可近似为常数. 于是(1)式简化为

$$(-r_{\text{PhOH}}) = k c_{\text{PhOH}} [1.1 c_{\text{PhOH}}(0) - c_{\text{PhOH}}] \quad (2)$$

式中, k 为表观速率常数 [$\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{min})^{-1}$].

采用拟均相处理方法^[7], 假设滴流床反应器中: ①流动为活塞流, 无轴向返混, 径向流动速度分布均匀; ②无催化剂床层的内外扩散影响, 液体在各点与气相呈饱和状态; ③持液量与反应器高度无关; ④气相和液相的轴向流速恒定不变; ⑤反应过程等温; ⑥催化剂全部润湿, 无蒸发或冷凝发生.

对反应器微元体积进行物料衡算得:

$$- \frac{dc_{\text{PhOH}}}{dz} = \frac{(-r_{\text{PhOH}})}{u} \quad (3)$$

式中, z 为反应器轴向位移 (mm), u 为物料表观流

收稿日期: 2003-05-16; 修订日期: 2003-07-21

基金项目: 国家高新技术研究发展计划 (863 计划) 资助项目 (2002AA601260)

作者简介: 李光明 (1963 ~), 男, 博士, 教授, 主要研究领域为过程工业污染预防与控制技术. ligm@mail.tongji.edu.cn

速 ($\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$) .

将(2)式代入(3)式,并积分得滴流床反应器的模型方程式:

$$\ln \left| 11 \frac{c_{\text{PhOH}}(0)}{c_{\text{PhOH}}} - 10 \right| = k \frac{c_{\text{PhOH}}(0)}{u} z \quad (4)$$

根据 Arrhenius 方程:

$$k = A e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (5)$$

式中, A 为频率因子 [$\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$], E_a 为表观活化能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), R 为气体常数 [$8.31451 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$], T 为反应温度 (K), 可进一步获得反应速率与温度的关系.

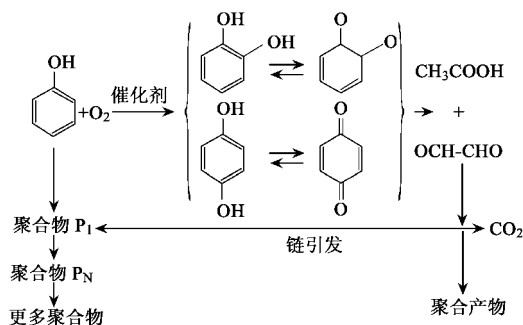


图 1 苯酚催化湿式氧化反应历程

Fig. 1 Reaction scheme of CWO of phenol

2 实验材料与方法

2.1 反应器

本研究采用如图 2 所示自行设计制作的滴流床反应器装置,其中反应器尺寸为 $\phi 45 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 850 \text{ mm}$.采用高压泵将苯酚水溶液由贮水槽输送到预混合器,与来自氧气瓶的高压氧气混合,并被预热.经预热的气液混合物从顶部进入填充 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的催化剂床层.在一定的温度和压力下,氧气和水样中的苯酚发生催化湿式氧化反应.反应产物从反应器底部排出,经冷却后进入气液分离器,并降压至常压.气体由排气阀排出.反应出水进入出水槽.沿反应器管壁设有 4 个采样口,可采集不同位置的水样.

2.2 原料及产物分析

选用分析纯苯酚试剂,配制苯酚水溶液作为人工模拟的苯酚废水.采用分光光度法^[9]测定水样中的苯酚浓度.

采用浸渍法将 Al_2O_3 颗粒浸渍于硝酸铜溶液中,经烘干、焙烧等步骤制得 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂^[9].

3 结果与讨论

3.1 进料苯酚浓度与沿反应器轴向苯酚去除率的变化关系

图 3 为在总压 3 MPa、温度 180 °C、进水流量 1.668 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ 时,不同进水苯酚浓度下,苯酚水溶液催化湿式氧化反应苯酚去除率的变化曲线.从图 3 曲线的变化情况可见,进料苯酚浓度越高,苯酚的去除率越低,尤其在接近反应器入口的上端,进料浓度不同导致的去除率差异比较明显;但到反应器下端接近出水时,各种浓度下的去除率都已相当接近.这说明苯酚起始浓度对反应有抑制作用.这个现象与 Pintar^[7]在间歇反应釜中以 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂得到的结果一致,从而证实苯酚在非均相催化湿式氧化的自由基反应中,链中止的步骤发生在催化剂表面,均相溶液中苯酚对链中止有自抑制作用.

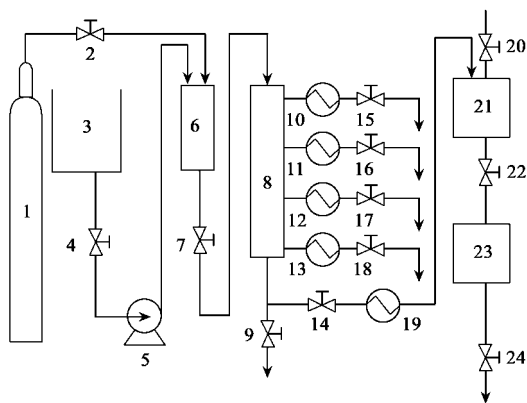


图 2 滴流床反应装置示意图

Fig. 2 Trickle bed reactor scheme

3.2 进料流率与沿反应器轴向苯酚去除率的变化关系

在总压 3 MPa、温度 180 °C、进水苯酚浓度 4.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,从图 4 的进水苯酚流量与沿反应器轴向苯酚去除率关系可见,改变液相流率对反应的影响很大.流量越大,反应越不彻底.这是因为流量较小时,反应物料的停留时间较长,即相应反应时间较长,因此反应的转化率也较高,这与大多数研究者的结论一致.

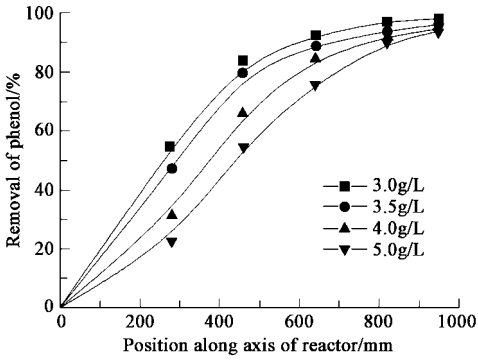


图3 不同进水苯酚浓度时沿反应器轴向的苯酚去除率

Fig.3 Removals of phenol along reactor in various initial concentrations

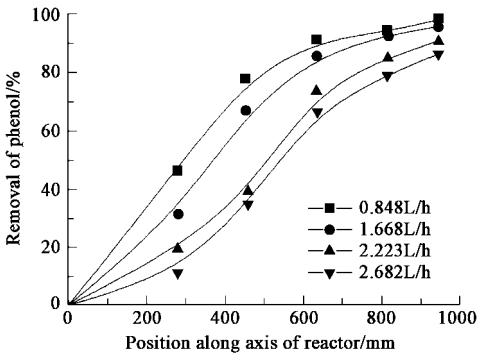


图4 不同进水流量时沿反应器轴向的苯酚去除率

Fig.4 Removals of phenol along reactor in various feed rates

3.3 反应温度与沿反应器轴向苯酚去除率的变化关系

在总压 3 MPa ,进水苯酚浓度 $4.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,进水流量 $1.668\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,反应温度与沿反应器轴向苯酚的去除率关系如图 5 所示.结果表明,温度对苯酚催化湿式氧化有显著影响.温度越高,苯酚转化反应进行得越快,反应也越彻底.当温度低于 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,苯酚去除率较低;温度 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,苯酚去除率能达到较为满意的结果;当温度高于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,温度的升高对反应的影响已十分微弱, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时反应器上部接近入口处的反应比 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时稍慢,而反应器下端的反应已相当完全,因此 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是较为适宜的催化湿式氧化反应温度.此时苯酚的去除率能达到 90% 以上,表明苯酚很易于催化湿式氧化,这与许多研究者的结论一致.

3.4 反应动力学模型的参数拟合

已知苯酚去除率:

$$X_{\text{PhOH}} = \frac{c_{\text{PhOH}}(0) - c_{\text{PhOH}}}{c_{\text{PhOH}}} \tag{6}$$

将(6)式代入(4)式得:

$$\ln \frac{1 + 10 X_{\text{PhOH}}}{1 - X_{\text{PhOH}}} = k \frac{c_{\text{PhOH}}(0)}{u} z \tag{7}$$

将图 5 的实验数据按 (7) 式进行整理,然后对 $\ln \frac{1 + 10 X_{\text{PhOH}}}{1 - X_{\text{PhOH}}}$ 和 z 的数据进行线性回归,便可求得如表 1 所示的各反应温度下相应的反应速率常数 k .表 1 中还列出了相应的相关系数,回归分析曲线如图 6 所示.

表 1 各反应温度下的速率常数及相应的相关系数

Table 1 Apparent rate constants at temperatures of reaction and correlation coefficients

温度/ $^{\circ}\text{C}$	140	160	180	200	220
k/min^{-1}	0.2408	0.3164	0.4089	0.5174	0.5475
相关系数	0.9985	0.9995	0.9928	0.9963	0.9965

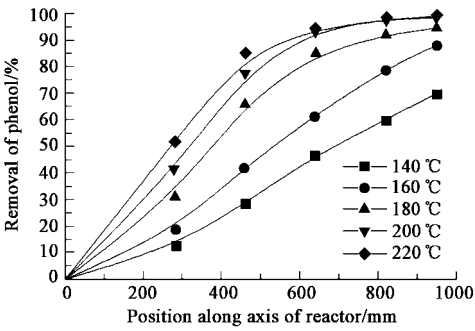


图5 不同反应温度下沿反应器轴向的苯酚去除率

Fig.5 Removals of phenol along reactor in various temperatures of CWO

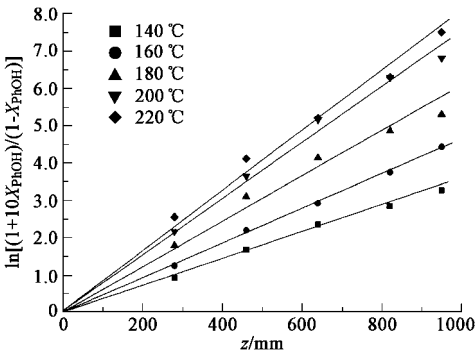


图6 $\ln[(1 + 10 X_{\text{PhOH}})/(1 - X_{\text{PhOH}})]$ 和 z 的关系

Fig.6 $\ln[(1 + 10 X_{\text{PhOH}})/(1 - X_{\text{PhOH}})]$ vs z

利用方程(5)进行变换:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{8}$$

将表 1 的数据按(8)式进行整理,然后对 $\ln k$ 和 $1/T$ 的数据进行线性回归,便可进一步求得 $A = 49.81 \text{ min}^{-1}$, $E_a = 18.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,相应线性回归时的相关系数为 0.9888,有关的回归分析曲线见图 7.结果表明建立动力学模型的假设基本合理.

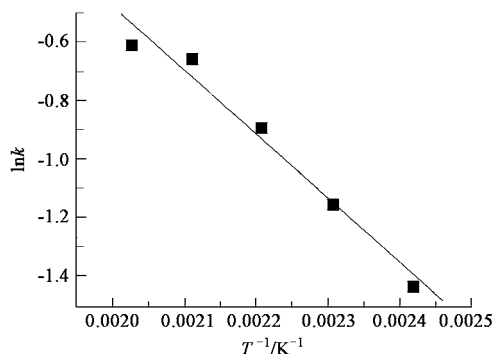


图 7 $\ln k$ 和 $1/T$ 关系

Fig.7 $\ln k$ vs $1/T$

4 结论

(1) 苯酚在滴流床反应器中以 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂的催化湿式氧化效果很好,在相对温和的操作条件(反应温度 180°C ,压力 3 MPa ,液相流量 $1.668 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$,气相流量 $160 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$)下,苯酚的去除率均达到 90%以上.

(2) 苯酚的初始浓度对苯酚的湿式氧化有抑制作用.增加苯酚的起始浓度,会使反应表现为自抑制作用,对反应不利.

(3) 增加液相流量对苯酚转化不利.

(4) 提高温度有利于苯酚催化湿式氧化的进行.温度低于 180°C 时,温度对反应过程起决定作用,温

度的升高使反应速度显著加快;在温度达到 180°C 时,就能达到较好的效果,继续升温对提高转化率的效果不明显.

(5) 苯酚的降解曲线与自催化反应的 S 型曲线类似,符合相自由基链反应机理.所建立的活塞流拟均相反应器模型能很好地拟合苯酚催化湿式氧化反应过程.

参考文献:

- [1] 汪大猷,雷乐成.水处理新技术及工程设计[M].北京:化学工业出版社,2001.150~400.
- [2] Chang C J, Li S, Ko C. Catalytic Wet Oxidations of Phenol and *p*-Chlorophenol Contaminated Waters[J]. J. Chem. Tech. Biotechnol., 1995, 64:245~253.
- [3] Fortuny A, Bengoa C, Font J. Bimetallic catalysts for continuous catalytic wet air oxidation of phenol[J]. J. of Hazardous Materials B, 1999, 64:181~190.
- [4] Devlin H R, Harris I J. Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen[J]. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1984, 23:387~394.
- [5] Joglekar H S, Samant S D, Joshi J B. Kinetics of wet air oxidation of phenol and substituted Phenols[J]. Wat. Res., 1991, 25:135~142.
- [6] Pintar A, Levec J. Catalytic Oxidation of Organics in Aqueous Solutions: I. Kinetics of Phenol Oxidation[J]. Journal of Catalysis, 1992, 135:345~354.
- [7] 朱炳辰.化学反应工程[M].北京:化学工业出版社,2001.350~430.
- [8] 陈岳松.湿式氧化再生活性炭研究[D].上海:同济大学,1999.40~55.
- [9] Li G, Zhang Y, Zhao J, Chen L, Yang Q. Study on catalysts for catalytic wet air oxidation of activated sludge[A]. Proceeding of International Conference on Environmental Concerns and Emerging Abatement Technologies[C]. Beijing: 2001.