

CH₄/H₂O 等离子体催化甲烷水蒸气重整 直接制甲醇的研究

郝英姿, 刘 瑞, 易颜辉*

(大连理工大学化工学院, 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 两步法甲烷水蒸气重整生产甲醇的高温、高压操作条件导致高能耗和高成本。利用线-筒式介质阻挡放电反应器, 通过等离子体与 Cu 基催化剂耦合实现了甲烷水蒸气重整一步制甲醇, 并考察了 CH₄/H₂O/Ar 等离子体反应条件和 Cu/SiO₂ 催化剂的催化性能。结果表明, 在最佳反应温度为 170℃、最优 CH₄/H₂O 摩尔比为 1:4、负载量为 5% 的 Cu/SiO₂ 为催化剂时, 甲烷的转化率达到 6.4%, 甲醇的选择性达到 58.8%。

关键词: 甲烷转化; 水蒸气重整; 甲醇; 介质阻挡放电等离子体; Cu 基催化剂

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)10-0175-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.034

Plasma catalyzed direct synthesis of methanol by steam reforming of methane

HAO Ying-zi, LIU Rui, YI Yan-hui*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Industrial production of methanol from methane is commonly achieved by a two-step process, which means high energy consumption and high cost. A one-step method for methane steam reforming to methanol is developed by coupling plasma with Cu-based catalyst using a coaxial dielectric barrier discharge reactor. The reaction conditions for CH₄/H₂O/Ar over plasma and the catalytic performance of Cu/SiO₂ catalyst are investigated. Experimental results show that the optimum reaction temperature is 170℃, and the best CH₄/H₂O molar ratio is 1:4. Under the optimized reaction conditions, the conversion of methane can achieve 6.4% and the selectivity of methanol can reach 58.8% when employing Cu/SiO₂ catalyst with a loading of 5 wt%.

Key words: methane conversion; steam reforming; methanol; dielectric barrier discharge plasma; copper-based catalyst

工业上主要采用两步法将 CH₄ 转化为 CH₃OH^[1], 第 1 步在 800℃ 以上的高温条件下 CH₄ 与 H₂O 重整反应制合成气 (CO 和 H₂); 第 2 步是合成气在 250℃ 左右、10.132 25 MPa 条件下, 在 Cu-Zn-Al 催化剂作用下合成甲醇^[2]。高温、高压条件导致操作成本、设备投资及设备维护费用高。因此, 温和条件下将 CH₄ 转化为 CH₃OH 对于石油化工与环境保护都具有重要的意义。

CH₄ 氧化制甲醇的反应可分为均相催化和多相催化。均相催化较多为硫酸基反应体系, 即以硫酸作为反应媒介, 利用 Pt、Pd、Hg、Rh 等贵金属为中心原子活化 CH₄ 并断裂 C—H 键, 再将与中心原子配位的 CH₃ 官能化为 CH₃OH^[3-4]。但催化剂成本高,

反应媒介具有很强的腐蚀性, 设备要求严苛, 且产品分离困难。

对于多相催化, 近年来各种催化材料发展迅速, Au-Pd 合金催化剂与 H₂O₂ 耦合在低温条件下可以高选择性 (>90%) 地氧化 CH₄ 制 CH₃OH^[5-8]。但 H₂O₂ 易分解为 H₂O 和 O₂, 导致 H₂O₂ 利用率低^[9]。浙大肖丰收教授^[10] 提出“分子围栏”策略, H₂ 和 O₂ 在催化剂上原位合成 H₂O₂, 显著提高了 H₂O₂ 的利用率, 在温和条件下 (70℃), CH₄ 转化率为 17.3%, CH₃OH 选择性为 92%。

受甲烷单加氧酶中双铁和双铜活性位的启发, 以 O₂ 或 N₂O 为氧化剂的 Cu 基或 Fe 基沸石催化剂被广泛用于 CH₄ 氧化制 CH₃OH^[11]。对于 Cu 分子

收稿日期: 2021-10-23; 修回日期: 2022-08-01

基金项目: 中国石油创新基金项目 (2108D-5007-0501); 中央高校基本科研业务费项目 (DUT21JC40)

作者简介: 郝英姿 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向为等离子体催化甲烷转化, 1973155715@qq.com; 易颜辉 (1984-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为多相催化和等离子体催化在能源、环境及精细化学品合成等领域的应用, 通讯联系人, yiyanhui@dlut.edu.cn。

筛催化剂,首先在 O_2 或空气中进行高温 ($>450^\circ C$) 活化;活化的催化剂在低温条件下 (约 $200^\circ C$) 与 CH_4 反应生成吸附态的 CH_3O 物种;最后通过溶剂或水蒸气进行萃取以脱附 CH_3OH 得到产物^[12-17]。对于 Fe 基分子筛催化剂, N_2O 首先将 Fe 基分子筛表面的 Fe^{II} 物种氧化为 Fe^{III} 物种,然后与 CH_4 反应断裂其 C—H 键并生成吸附态 CH_3OH ^[18-20]。为避免 CH_3OH 的深度氧化, Cu 基和 Fe 基分子筛催化剂主要通过多步非催化化学计量反应来实现 CH_4 氧化制 CH_3OH 。

近年来, Van Bokhoven 等^[21] 提出用 H_2O 作软氧化剂,通过等温化学循环过程,在 Cu-MOR 催化剂上进行蒸汽重整生产 CH_3OH 和 H_2 , CH_3OH 选择性高达 97%。但是,该反应属于强吸热反应, Cu^I 被 H_2O 重新氧化为 Cu^{II} 在热力学上是不利的。因此,该工作受到多方质疑。此外,由于热力学限制,该反应只能在分步化学计量反应模式下进行, CH_4 转化率低于 0.1%。值得注意的是, H_2O 作为软氧化剂,可避免 CH_3OH 的深度氧化^[22-26],且与直接氧化相比, CH_4 水蒸气重整在制 CH_3OH 的同时副产高附加值的 H_2 。

等离子体作为物质的第四态含有丰富的高能电子,高能电子通过非弹性碰撞可将惰性原料分子 (CH_4 和 H_2O) 活化为自由基、激发态原子和离子等活性物种^[27-30],这些高活性物种可在低温条件下自发地发生化学反应。Takayuki Tsuchiya 等^[27] 采用低压蒸汽等离子体研究了 CH_4 水蒸气重整制甲醇,但所得最佳的 CH_4 转化率和 CH_3OH 选择性分别为 5% 和 20%。笔者利用线-筒式介质阻挡放电反应器考察了反应条件对 $CH_4/H_2O/Ar$ 等离子体直接合成甲醇的影响,并以 SiO_2 为载体,考察了 Cu 负载量对 CH_4 水蒸气重整制甲醇的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

原料气甲烷、氩气、色谱载气氮气和氢气,纯度都高于 99.999%,大连化学物理研究所生产; $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;白炭黑(气相 SiO_2);内蒙古恒业成有机硅有限公司生产。

水蒸气发生器,江苏孚然得公司生产; CPT-2000K 型等离子体电源,南京苏曼电子有限公司生

产; GC-7900 型气相色谱仪,上海天美科技仪器有限公司生产; GC-2014C 型气相色谱仪,日本岛津 Shimadzu 公司生产; DPO3012 示波器,美国泰克 Tektronix 公司生产。

1.2 反应器结构

等离子体放电反应器为单介质阻挡的线-筒式反应器。安装在石英管中的不锈钢棒作为内部电极,缠绕在石英管外壁的铝箔作为接地电极。内电极的直径为 2 mm,放电间隙为 3.5 mm。放电区长度为 50 mm。石英管内放电区最下端设有筛板,可将 1.4 g、20~40 目的催化剂装填入放电区。在放电区外部设有加热炉,提供额外热量。

1.3 反应评价装置

$CH_4/H_2O/Ar$ 等离子体反应实验装置如图 1 所示。水蒸气由蒸汽发生器供应, CH_4 和 Ar 由校准的质量流量计控制流量通入水蒸气发生器,确保 3 股气体均匀混合后再通入等离子体反应器。用加热带加热气体管线,避免水蒸气凝结。气体产物通过配备有热导检测器(TCD)和火焰离子化检测器(FID)的在线气相色谱仪(GC-7900 型, TDX-01 柱,氧化铝填充柱)进行分析。液体产物通过冷阱(温度低于 $-120^\circ C$ 的异丙醇和液氮的混合器)收集,然后通过 GC-2014C 型气相色谱仪进行分析。放电频率固定在 14.5 kHz,放电电压和电流由数字示波器(泰克公司, DPO 3012)检测。使用皂泡流量计测量反应前后气体体积的变化。

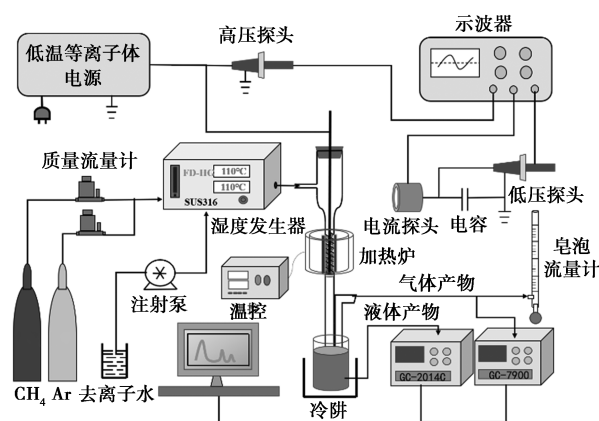


图 1 $CH_4/H_2O/Ar$ 等离子体反应实验装置

1.4 计算方法

等离子体催化甲烷水蒸气重整反应过程中,气相产物主要为 CO 、 H_2 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_3H_8 ,液相产物主要为 CH_3OH 、 C_2H_5OH 、 CH_3COOH 、 CH_3CHO 。

为了评价催化剂的反应性能,反应物的转化率

和主要产物的选择性通过以下公式计算。所有产物浓度均通过标准曲线获得。

CH₄ 转化率计算式为:

$$X_{\text{CH}_4}(\%) = [(n_{\text{CH}_4}^{\text{inlet}} - n_{\text{CH}_4}^{\text{outlet}})/n_{\text{CH}_4}^{\text{inlet}}] \times 100\% \quad (1)$$

气体产物的选择性计算式分别为:

$$S_{\text{C}_2\text{H}_6}(\%) = [(2n_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{outlet}})/(n_{\text{CH}_4}^{\text{inlet}} - n_{\text{CH}_4}^{\text{outlet}})] \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{\text{C}_2\text{H}_4}(\%) = [(2n_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\text{outlet}})/(n_{\text{CH}_4}^{\text{inlet}} - n_{\text{CH}_4}^{\text{outlet}})] \times 100\% \quad (3)$$

$$S_{\text{C}_3\text{H}_6}(\%) = [(3n_{\text{C}_3\text{H}_6}^{\text{outlet}})/(n_{\text{CH}_4}^{\text{inlet}} - n_{\text{CH}_4}^{\text{outlet}})] \times 100\% \quad (4)$$

$$S_{\text{CO}}(\%) = [(n_{\text{CO}}^{\text{outlet}})/(n_{\text{CH}_4}^{\text{inlet}} - n_{\text{CH}_4}^{\text{outlet}})] \times 100\% \quad (5)$$

液体产物的选择性计算式分别为:

液相产物总选择性(%) =

$$100\% - (S_{\text{C}_2\text{H}_6} + S_{\text{C}_2\text{H}_4} + S_{\text{C}_3\text{H}_6} + S_{\text{CO}} + S_{\text{CO}_2}) \quad (6)$$

$S_{\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z}(\%) = [(xn_{\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z})/$

$$(n_{\text{CH}_3\text{OH}} + 2n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + 2n_{\text{CH}_3\text{CHO}} + 2n_{\text{CH}_3\text{COOH}})] \times eq \quad (7)$$

式中: $n_{\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z}$ 为液体馏分中各种含氧化合物的摩尔数。

1.5 催化剂制备

铜基催化剂(质量分数分别为1%、3%、5%、7%和10%)采用等体积浸渍法制备。SiO₂ 用作载体之前,将其在400℃下煅烧5 h以除去吸附的杂质。以5%负载量催化剂为例说明催化剂制备程序:在搅拌条件下,将5 g载体加入到含有0.8 g Cu(NO₃)₂·3H₂O的水溶液中,在室温下搅拌30 min,老化12 h,然后在120℃条件下干燥过夜。最后,样品在540℃煅烧5 h(空气气氛),再压片成型并过筛(20~40目)用于等离子体催化反应。

1.6 催化剂的表征

通过D-max 2400型粉末衍射仪(日本理学)对催化剂物相进行分析,测试条件:Cu靶Kα辐射源,在5~80°的范围内以0.01的步长和10°/min的扫描速度进行数据扫描。在Quanta chrome ChemBET Pulsar化学吸附仪上进行程序升温还原(H₂-TPR)测试。在分析之前,将0.15 g催化剂样品在氦气流中550℃预处理60 min,然后在氦气中冷却到50℃,最后,在H₂/Ar混合气氛(120 mL/min, 10% H₂)中进行程序升温还原,温度从50℃升至800℃,加热速率为10℃/min,通过热导池检测耗氢量。

2 结果与讨论

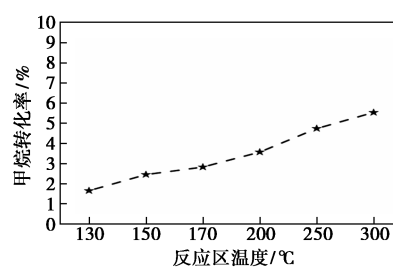
首先考察了不添加催化剂,即CH₄/H₂O/Ar等离子体反应结果。CH₄与Ar流量分别保持在20 mL/min和40 mL/min,通过调节等离子体电源的频率使放电达到最佳状态,放电功率和放电频率

分别维持在15 W和14.5 kHz。在此基础上,考察了反应区温度、CH₄/H₂O摩尔比对反应结果的影响。15 W的放电功率所产生的热量只能使放电区的温度维持在100℃左右,因此在放电区外部设置加热炉以提高反应温度。

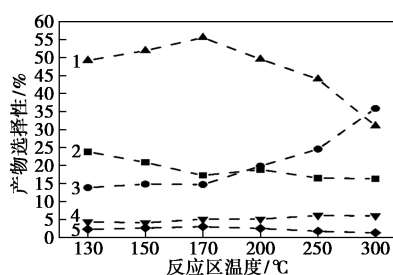
2.1 CH₄/H₂O/Ar等离子体反应结果

2.1.1 反应区温度的影响

反应区温度对CH₄转化率和产物选择性的影响如图2所示。由图2中可以看出,在CH₄/H₂O摩尔比为1:4条件下,随着反应区温度升高,CH₄转化率不断升高,在130~300℃范围内,从1.7%提升至5.5%。液相产物中甲醇的选择性随着温度的升高呈火山型曲线,在170℃时,甲醇的选择性达到顶点,此时,CH₄转化率和CH₃OH选择性分别为2.8%和55.5%。此外,随着放电区温度的升高,气相中乙烷选择性不断提高。因此优选反应温度为170℃。



(a) 甲烷转化率



(b) 产物选择性

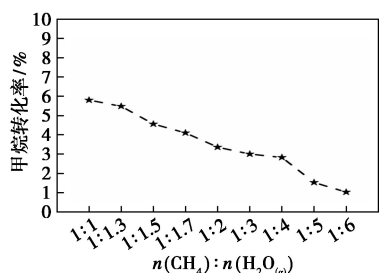
1—CH₃OH; 2—CO; 3—C₂H₆; 4—C₂H₅OH; 5—CH₃COOH

图2 反应温度对甲烷转化率和产物选择性的影响

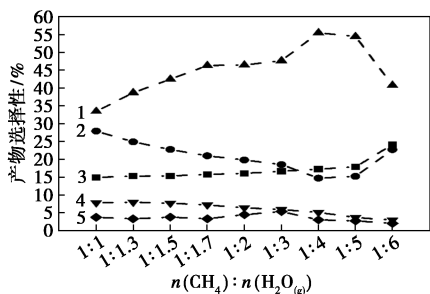
2.1.2 CH₄/H₂O摩尔比的影响

在反应温度为170℃条件下,考察了CH₄/H₂O摩尔比对CH₄转化率和产物选择性的影响,如图3所示。由图3中可以看出,随着水蒸气摩尔比的增加,CH₄转化率不断降低。原因是水量过多对放电产生不利影响,不利于CH₄的转化。从选择性结果来看,液相产物中CH₃OH的选择性随着水蒸气摩尔比的升高呈先升高后降低的变化趋势,在CH₄/H₂O摩尔比为1:4时,CH₃OH的选择性达到最高,

对应的 CH₄ 转化率与 CH₃OH 选择性分别为 2.8% 和 55.5%。当 H₂O 的摩尔比过高时,CO 的选择性明显升高,原因是水蒸气量增多导致产生更多的 OH· 和 O· 等高氧化活性物种,导致深度氧化产物 CO 选择性上升。因此,优选 CH₄/H₂O(g) 摩尔比为 1:4。



(a) 甲烷转化率



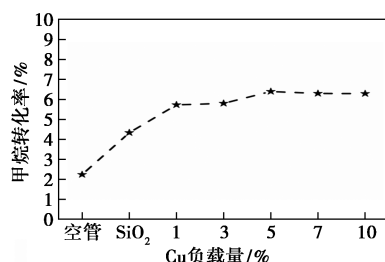
1—CH₃OH; 2—C₂H₆; 3—CO; 4—C₂H₅OH; 5—CH₃COOH

(b) 产物选择性

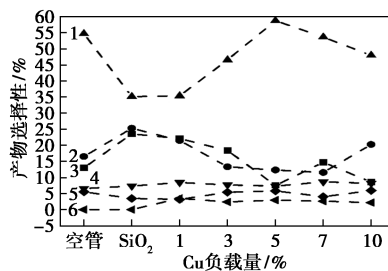
图 3 CH₄/H₂O 摩尔比对甲烷转化率和产物选择性的影响

2.2 填充 SiO₂ 或 Cu/SiO₂ 催化剂的反应结果

由于 Cu 基催化剂广泛用于合成甲醇,以白炭黑为载体,通过等体积浸渍法制备了一系列不同负载量的 Cu/SiO₂ 催化剂,并在上述优化反应温度和 CH₄/H₂O 摩尔比条件下考察了 CH₄ 水蒸气重整反应性能,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,当在等离子体放电区填充 SiO₂ 时,CH₄ 转化率达到 4.33%,与不填充的结果相比提高了 1 倍左右,但甲醇转化率显著下降至 35.1%。当在等离子体放电区填充 Cu/SiO₂ 催化剂时,随着负载量的增加,CH₄ 的转化率基本不变,维持在 6% 左右,但与不填充或填充 SiO₂ 的结果相比,转化率得到了大幅提升。从产物选择性结果来看,随着 Cu 负载量的升高,CH₃OH 的选择性呈现先上升后下降的变化趋势。当 Cu 负载量为 5% 时,反应结果最佳,对应的 CH₄ 转化率和 CH₃OH 选择性分别为 6.4% 和 58.8%。



(a) 甲烷转化率

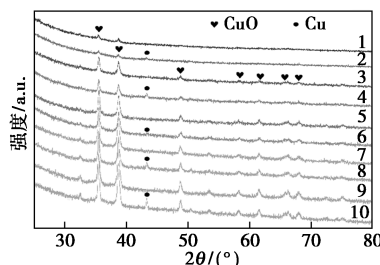


1—CH₃OH; 2—C₂H₆; 3—CO; 4—C₂H₅OH; 5—CH₃COOH; 6—CO₂

(b) 产物选择性

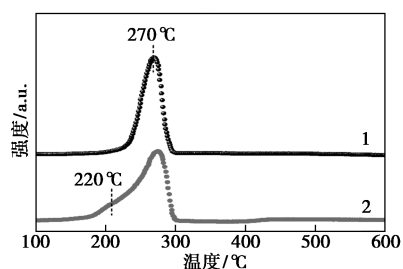
图 4 添加 Cu/SiO₂ 的催化剂对甲烷转化率和产物选择性的影响

为了更好地了解催化剂的特性,对催化剂进行了 XRD 与 H₂-TPR 表征,结果如图 5 所示。从图 5 (a) 中可以看出,反应前的催化剂中只有 CuO 晶相,反应过程中产氢,将 Cu²⁺ 还原为 Cu⁰,但大多数还是以 CuO 形式存在。从图 5(b) 中可以看出,在 270℃ 左右有 1 个明显的还原峰,根据文献[31-32]中报道,2 个峰都对应于 Cu²⁺ 向 Cu⁰ 的还原,只是 Cu²⁺ 的类型不同。主要的还原峰出现在 270℃,这是由于层状硅酸盐铜和块状氧化铜颗粒的重叠还原。在较低温度区域(约 220℃)存在额外的肩部还原峰,归因于良好分散的 CuO 纳米颗粒的还原。反应后出现了 220℃ 左右的还原峰,说明等离子体条件下处



1—1% fresh Cu/SiO₂; 2—1% spent Cu/SiO₂; 3—3% fresh Cu/SiO₂; 4—3% spent Cu/SiO₂; 5—5% fresh Cu/SiO₂; 6—5% spent Cu/SiO₂; 7—7% fresh Cu/SiO₂; 8—7% spent Cu/SiO₂; 9—10% fresh Cu/SiO₂; 10—10% spent Cu/SiO₂

(a) 反应前后 Cu/SiO₂ 催化剂 XRD 谱图

1—反应前 5% Cu/SiO₂; 2—反应后 5% Cu/SiO₂(b) 反应前后 Cu/SiO₂ 催化剂 H₂-TPR 谱图图 5 Cu/SiO₂ 催化剂表征

理也会改变催化剂表面的物理性质,使得 CuO 分散更均匀。

3 结论

通过等离子体与催化剂协同作用,甲烷与水蒸气可以在低温常压条件下一步合成甲醇。在 15 W 放电功率和 14 kHz 放电频率条件下,CH₄/H₂O/Ar 等离子体反应合成 CH₃OH 的最佳反应区温度为 170°C、最佳 CH₄/H₂O 摩尔比为 1:4。等离子体中填充 SiO₂ 可提高 CH₄ 转化率,但显著降低了 CH₃OH 选择性。等离子体中填充 Cu/SiO₂ 催化剂不仅能提高 CH₄ 转化率,还可提高 CH₃OH 选择性。最佳条件下,CH₄ 转化率和 CH₃OH 选择性分别达到 6.4% 和 58.8%。

参考文献

- [1] Gunsalus N J, Koppaka A, Park S H, *et al.* Homogeneous functionalization of methane[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(13): 8521–8573.
- [2] Caballero A, Perez P J. Methane as raw material in synthetic chemistry: The final frontier[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(23): 8809–8820.
- [3] Ravi M, Ranocchiaro M, Van Bokhoven J A. The direct catalytic oxidation of methane to methanol—a critical assessment[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(52): 16464–16483.
- [4] Periana R A, Taube D J, Evitt E R, *et al.* A Mercury-catalyzed, high-yield system for the oxidation of methane to methanol[J]. *Science*, 1993, 259(5093): 340–343.
- [5] Agarwal N, Freakley S J, McVicker R U, *et al.* Aqueous Au-Pd colloids catalyze selective CH₄ oxidation to CH₃OH with O₂ under mild conditions[J]. *Science*, 2017, 358(6360): 223–227.
- [6] Ab Rahim M H, Forde M M, Jenkins R L, *et al.* Oxidation of methane to methanol with hydrogen peroxide using supported gold-palladium alloy nanoparticles[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(4): 1280–1284.
- [7] Williams C, Carter J H, Dummer N F, *et al.* Selective oxidation of

methane to methanol using supported AuPd catalysts prepared by stabilizer-free sol-immobilization[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(3): 2567–2576.

- [8] Kesavan L, Tiruvalam R, Ab Rahim M H, *et al.* Solvent-free oxidation of primary carbon-hydrogen bonds in toluene using Au-Pd alloy nanoparticles[J]. *Science*, 2011, 331(6014): 195–199.
- [9] Serra-Maia R, Michel F M, Kang Y J, *et al.* Decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by AuPd nanocatalysts during methane oxidation to methanol[J]. *ACS Catal*, 2020, 10(9): 5115–5123.
- [10] Jin Z, Wang L, Zuidema E, *et al.* Hydrophobic zeolite modification for in situ peroxide formation in methane oxidation to methanol[J]. *Science*, 2020, 367(6474): 193–197.
- [11] Rosenzweig A C, Frederick C A, Lippard S J, *et al.* Crystal structure of a bacterial non-haem iron hydroxylase that catalyses the biological oxidation of methane[J]. *Nature*, 1993, 366(6455): 537–543.
- [12] Tomkins P, Ranocchiaro M, van Bokhoven J A. Direct conversion of methane to methanol under mild conditions over Cu-zeolites and beyond[J]. *Acc Chem Res*, 2017, 50(2): 418–425.
- [13] Tomkins P, Mansouri A, Bozbag S E, *et al.* Isothermal cyclic conversion of methane into methanol over copper-exchanged zeolite at low temperature[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(18): 5467–5471.
- [14] Sushkevich V L, Palagin D, Van Bokhoven J A. The effect of the active-site structure on the activity of copper mordenite in the aerobic and anaerobic conversion of methane into methanol[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(29): 8906–8910.
- [15] Narsimhan K, Iyoki K, Dinh K, *et al.* Catalytic oxidation of methane into methanol over copper-exchanged zeolites with oxygen at low temperature[J]. *ACS Cent Sci*, 2016, 2(6): 424–429.
- [16] Wulfer M J, Teketel S, Ipek B, *et al.* Conversion of methane to methanol on copper containing small-pore zeolites and zeotypes[J]. *Chem Commun*, 2015, 51(21): 4447–4450.
- [17] Mahyuddin M H, Tanaka T, Staykov A, *et al.* Methane partial oxidation over [Cu₂(μ-O)]²⁺ and [Cu₃(μ-O)₃]²⁺ active species in large-pore zeolites[J]. *ACS Catal*, 2018, 8(2): 1500–1509.
- [18] Snyder B E, Vanelderen P, Bols M L, *et al.* The active site of low-temperature methane hydroxylation in iron-containing zeolites[J]. *Nature*, 2016, 536(7616): 317–21.
- [19] Zhao G Y, Adesina A, Kennedy E, *et al.* Formation of surface oxygen species and the conversion of methane to value-added products with N₂O as oxidant over Fe-ferrierite catalysts[J]. *ACS Catal*, 2020, 10(2): 1406–1416.
- [20] Snyder B E R, Bols M L, Rhoda H M, *et al.* Cage effects control the mechanism of methane hydroxylation in zeolites[J]. *Science*, 2021, 373(6552): 327–331.
- [21] Sushkevich V L, Palagin D, Ranocchiaro M, *et al.* Selective anaerobic oxidation of methane enables direct synthesis of methanol[J]. *Science*, 2017, 356(6337): 523–527.
- [22] Lee S H, Kang J K, Park E D. Continuous methanol synthesis directly from methane and steam over Cu(II)-exchanged mordenite[J]. *Korean J Chem Eng*, 2018, 35(11): 2145–2149.

(下转第 184 页)

(4) 经过微波 Fenton 处理后的废水, DMSO 出水质量浓度仍在 600~1 100 mg/L 左右, 综合考虑, 后续废水采用生物法(SBBR) 进行处理。SBBR 反应器在正常运行工况下, 可以允许的最大 DMSO 进水质量浓度为 1 111.69 mg/L。

参考文献

- [1] Park S J, Yoon T I, Bae J H, *et al.* Biological treatment of wastewater containing dimethyl sulphoxide from the semi-conductor industry[J]. *Process Biochem*, 2001, 36: 579-589.
- [2] Walker M. DMSO: Nature's Healer [M]. New York: Avery Publishing Group, 1992.
- [3] Matira E M, Chen T C, Lu M C, *et al.* Degradation of dimethyl sulfoxide through fluidized-bed Fenton process[J]. *Jb Hazard Mater*, 2015, 300: 218-226.
- [4] Chen T, Matira E, Lu M, *et al.* Degradation of dimethyl sulfoxide through fluidized-bed Fenton process: Kinetic analysis[J]. *Int J Environ Sci Technol*, 2016, 13: 1017-1028.
- [5] Park S J, Yoon T I, Bae J H, *et al.* Biological treatment of wastewater containing dimethyl sulphoxide from the semi-conductor industry[J]. *Process Biochemistry*, 2001, 36(6): 579-589.
- [6] Kumar S G, Devi L G. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light; Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(46): 13211-13241.
- [7] Cheng H H, Liu C B, Lei Y Y, *et al.* Biological treatment of DMSO-containing wastewater from semiconductor industry under aerobic and methanogenic conditions[J]. *Chemosphere*, 2019, 236: 124291.
- [8] Fukushima T, Whang L M, Chen P C, *et al.* Linking TFT-LCD wastewater treatment performance to microbial population abundance of hyphomicrobium and thiobacillus spp[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 141(4): 131-137.
- [9] He S Y, *et al.* Degradation of dimethyl-sulfoxide-containing wastewater using airlift bioreactor by polyvinyl-alcohol-immobilized cell beads[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(10): 5609-5616.
- [10] Lei C N, Whang R M, Chen R C. Biological treatment of thin-film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) wastewater using aerobic and anoxic/oxic sequencing batch reactors [J]. *Chemosphere*, 2010, 81(1): 57-64.
- [11] 王述存, 赵林. 含炸药二甲基亚砷废液精馏装置的优化与改进[J]. *广州化工*, 2017, 45(1): 88-89.
- [12] 陆朝阳, 胡学文, 陈安明. 碳纤维生产废水 DMSO 的膜分离浓缩研究[J]. *化学生物与工程*, 2013, 30(5): 30-34.
- [13] Atazadeh A, Ameri E. Synthesis of PMHS-PDMS composite membranes embedded with silica nanoparticles and their application to separate of DMSO from aqueous solutions[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 78: 5003-5028.
- [14] 谢昱, 潘哲伦, 段金萍, 等. 基于·OH 及 SO₄^{·-} 的高级氧化技术降解 DMSO 废水[J]. *工业水处理*, 2020, 40(6): 76-79.
- [15] Behrouzeh M, Abbasi M, Osfouri S, *et al.* Treatment of DMSO and DMAC wastewaters of various industries by employing Fenton process: Process performance and kinetics study[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 8(1): 103597.
- [16] Lee Y, Lee C, Yoon J. Kinetics and mechanisms of DMSO (dimethylsulfoxide) degradation by UV/H₂O₂ process [J]. *Water Research*, 2004, 38(10): 2579-2588.
- [17] Alizadeh S, Fallah N, Nikazar M. Synthesis and characterization of direct Z-scheme CdS/TiO₂ nanocatalyst and evaluate its photodegradation efficiency in wastewater treatment systems[J]. *Chemical Papers*, 2020, 74: 133-143. ■
- [18] (上接第 179 页)
- [23] Liu Z Y, Huang E, Orozco I, *et al.* Water-promoted interfacial pathways in methane oxidation to methanol on a CeO₂-Cu₂O catalyst[J]. *Science*, 2020, 368(6490): 513-517.
- [24] Koishybay A, Shantz D F. Water is the oxygen source for methanol produced in partial oxidation of methane in a flow reactor over Cu-SSZ-13[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(28): 11962-11966.
- [25] Jeong Y R, Jung H, Kang J, *et al.* Continuous synthesis of methanol from methane and steam over copper-mordenite [J]. *ACS Catal*, 2021, 11(3): 1065-1070.
- [26] Sun L L, Wang Y, Wang C M, *et al.* Water-involved methane-selective catalytic oxidation by dioxygen over copper zeolites [J]. *Chem*, 2021, 7(6): 1557-1568.
- [27] Tsuchiya T, Iizuka S J. Conversion of methane to methanol by a low-pressure steam plasma[J]. *Environ Eng Technol*, 2013, 2(3): 35-39.
- [28] Zhang H T, Liu Q. Kinetic study of nonequilibrium plasma-assisted methane steam reforming [J]. *Mathematical Problems in Engineering*, 2014, 2014: 1-10.
- [29] Neyts E C, Osrikov K, Sunkara M K, *et al.* plasma catalysis: Synergistic effects at the nanoscale [J]. *Chem Rev*, 2015, 115, (24): 13408-13446.
- [30] El-Shafie M, Kambara S, Hayakawa Y. One-dimensional simulation of hydrogen production kinetic models by water vapor plasmolysis in a DBD plate reactor [J]. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 2020, 14(2): 181-194.
- [31] Du H, Ma X Y, Yan P F, *et al.* Catalytic furfural hydrogenation to furfuryl alcohol over Cu/SiO₂ catalysts: A comparative study of the preparation methods [J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 193: 221-231.
- [32] Liu J J, He P, Wang L G, *et al.* An efficient and stable Cu/SiO₂ catalyst for the syntheses of ethylene glycol and methanol via chemoselective hydrogenation of ethylene carbonate [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39: 1283-1293. ■