

负载型催化剂催化合成生物基 1-癸烯的研究

余仁杰¹, 姚志龙^{2,3*}

(1. 中国石化北京燕山分公司烯烃厂, 北京 102500;
2. 北京石油化工学院新材料与化工学院, 北京 102617;
3. 恩泽生物质精细化工北京市重点实验室, 北京 102617)

摘要:以负载型固相催化剂催化油酸甲酯与乙烯复分解反应合成 1-癸烯, 考察了合成工艺条件和原料组成对反应的影响。结果表明, 原料中硬脂酸甲酯对油酸甲酯与乙烯复分解反应没有影响。油酸甲酯与乙烯复分解反应适宜工艺条件为: 反应温度 40~50°C、反应压力 0.4~0.5 MPa、催化剂与油酸甲酯质量比 1:1~2、反应时间为 30~40 min; 油酸甲酯的单程转化率可以达到 80%, 对 α -烯烃和烯酸甲酯的选择性可达 100%。

关键词:生物基; 1-癸烯; 复分解反应; 油酸甲酯

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)07-0207-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.07.033

Study on synthesis of bio-based 1-decene over supported catalysts

YU Ren-jie¹, YAO Zhi-long^{2,3*}

(1. Olefin Plant, Sinopec Yanshan Petrochemical Company, Beijing 102500, China; 2. College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; 3. Beijing Key Laboratory of Enze Biomass Fine Chemicals, Beijing 102617, China)

Abstract: 1-Decene is synthesized via the metathesis reaction between methyl oleate and ethylene catalyzed by a supported solid-phase catalyst, and the influences of synthesis process conditions and raw materials composition on the reaction are explored. Results show that methyl stearate in raw material has no impact on the metathesis reaction between methyl oleate and ethylene. The suitable process conditions for the metathesis reaction are as follows: reaction temperature is 40~50°C, reaction pressure is 0.4~0.5 MPa, the mass ratio of catalyst to methyl oleate is 1:1~2, and the reaction lasts for 30~40 min. Under these conditions, the one-way conversion of methyl oleate can reach 80%, and the total selectivity for α -olefins and methyl esters of unsaturated acids can reach 100%.

Key words: bio-based; 1-decene; metathesis reaction; methyl oleate

α -烯烃主要用于生产润滑油基础油和润滑油添加剂, 其中重要的基础油几乎全是以 1-癸烯为原料生产的聚 α -烯烃 (PAO, Poly Alpha Olefin)。润滑油生产过程中, 1-癸烯约占 α -烯烃总消耗量的 85%。与矿物基础油相比, 由 1-癸烯或 1-辛烯齐聚制备的 PAO 合成润滑油基础油具有以下特点: (1) 使用温度范围宽, 低温性能及氧化安定性好, 对设备无腐蚀; (2) 在低温高速和高温条件下对引擎磨损小, 与矿物油、添加剂相容性好、结炭少, 可生物降解; (3) 使用寿命长, 效率高。因此, 它广泛应用于航空、军工、汽车等行业, 而且需求量增长迅速, 市场前景看好。

目前 α -烯烃的生产基本采用乙烯齐聚工艺, 主要包括 Chevron 一步法^[1]、Ethyl 两步法^[2]、

SHOP 和 Phillips 三聚/四聚法^[3]。Chevron 一步法的产品碳数分配范围较宽 (C_4 - C_{30}), 其中低碳烯烃 (C_4 - C_{10}) 产品占 40% 以上。Ethyl 两步法合成产物为 C_4 - C_{18} 的线性 α -烯烃, 以低碳 α -烯烃为主。SHOP 法是目前工业上应用最广的乙烯齐聚生产工艺, 其产物分布较宽, 以 C_{11} - C_{20} 的直链烯烃为主要产物。Phillips 乙烯齐聚合成 α -烯烃工艺技术是目前世界上最先进的工艺技术, 产品 α -烯烃的选择性较好, 反应过程生成的副产物较少, 对 1-己烯最终选择性可达 96%。随后相关专利公开了固载化齐聚催化剂^[4-5]以改善催化剂的活性, 简化工艺流程, 但仍不能实现 1-癸烯的定向生产。

进入 21 世纪, 油脂、糖类、蛋白质等生物质资源的产量极其充足, 在满足人类生活供给的同时足以

收稿日期: 2024-10-06; 修回日期: 2025-04-30

作者简介: 余仁杰 (1987-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为乙烯及基本有机化工, yurj0613@163.com; 姚志龙 (1971-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为生物质转化催化剂和催化工艺开发, 通讯联系人, yaozl@bipt.edu.cn。

满足工业应用^[6]。因其可再生,在化石资源逐渐枯竭的今天,作为一种可替代原料,有着良好的应用潜力。利用油酸甲酯与乙烯的交叉复分解反应,可以用于合成 1-癸烯、9-癸烯酸甲酯。在早期的研究中,人们发现,Grubbs I 代催化剂在该反应中表现出极高的选择性^[7](选择性>93%),但是催化剂的寿命短,应用受限。Grubbs II 代催化剂和 Grubbs-Hoveyda II 代催化剂虽然具有更好的稳定性,但是选择性却显著降低,仅为 44%^[8]。随后 Marinescu 等^[9]、Thomas 等^[10]、Marx 等^[11]、Zhang 等^[12]、Byun 等^[13-14]开发了一系列配体改善 Grubbs II 代催化剂性能以提高催化剂的活性和选择性。但对原料中水、氧等杂质有严苛限制,催化剂与反应产物和原料的分离,催化剂的循环使用等问题决定目前该技术距离工业应用还有相当距离。

针对目前 Grubbs II 代催化剂存在催化剂分离、循环使用等问题,北京石油化工学院恩泽生物质精细化工北京市重点实验室研发了一种具有较高活性和稳定性的固相负载型催化剂催化油酸甲酯与乙烯复分解反应定向合成 1-癸烯。本文以该催化剂为基础,考察了生物基 1-癸烯合成工艺,为该技术的工业应用提供基础数据。

1 实验部分

1.1 实验原料

油酸甲酯:实验室小试所用油酸甲酯原料包括实验室自制样品和市售产品(国药化学试剂公司)。实验室自制油酸甲酯由菜籽油先合成脂肪酸甲酯,再经精馏分离制得,其油酸甲酯纯度可达 99%。为保证原料来源的可靠性,同时以市售油酸甲酯作为小试实验原料。市售油酸甲酯的主要组分为油酸甲酯、亚油酸甲酯(9,12-二烯十八酸甲酯)和硬脂酸甲酯的混合物。由于油酸甲酯存在同分异构体,同分异构体的分子结构区别主要表现在碳碳双键位置的不同,目前实验室色谱不能将其分离。基于油酸甲酯与乙烯复分解反应机制,根据实验室小试复分解反应产物的组成分析,推导市售油酸甲酯组成。结果列于表 1。

表 1 市售油酸甲酯组成

组分	油酸甲酯					亚油酸甲酯
	硬脂酸甲酯	8-烯十八酸甲酯	9-烯十八酸甲酯	10-烯十八酸甲酯	11-烯十八酸甲酯	
质量分数/%	10.5	4.3	67.2	7.7	6.4	3.9

环己烷:化学纯,国药化学试剂公司。作为反应溶剂,以降低油酸甲酯反应体系粘度。

乙烯:纯度 99.9%,涿州市北温工业气体销售公司,瓶装。

催化剂:实验室制备,具体物化性质见表 2。

表 2 催化剂物化性质

项目	指标
外观	白色条状颗粒
粒度/mm	$\Phi 3.0 \times 3.0 \sim 5.0$
堆密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.7~0.75
强度/($\text{N} \cdot \text{颗}^{-1}$)	>50
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	100~125

1.2 试验装置

试验反应装置采用容积为 50 mL 电加热、电磁搅拌高压反应釜,购自北京昆仑永泰科技有限公司。

1.3 油酸甲酯与乙烯复分解反应

首先对反应釜进行清洗和干燥。在干净反应釜中加入计量好的催化剂;然后按计量将以环己烷溶解一定浓度的活化剂溶液加入反应釜中,并通入氮气对催化剂进行活化;活化结束后,向反应釜中加入一定量的反应原料油酸甲酯和溶剂环己烷,再密闭反应釜,并开启搅拌;开启乙烯钢瓶,向反应釜中通入乙烯达到设定反应压力后,随后将反应体系升温至设定温度;当反应釜里反应物料温度到达设定温度后,开始计时。反应时间到设定时间后,将反应釜从电加热套中取出,并排出未反乙烯,取样分析。

1.4 原料及产物组成分析

反应原料及产物组成分析,首先采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行定性,然后采用安捷伦 7890A-GC 型气相色谱(色谱柱为 Wax-10)离线分析定量。

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

在催化剂装填量为 0.5 g,油酸甲酯原料 2.5 g,溶剂环己烷 10 g,反应体系压力(由乙烯提供) 1.2 MPa 的条件下,对反应温度进行了考察。不同反应温度下的反应结果列于表 3,反应时间均为 60 min。

由表 3 中数据可以看出,随着反应温度的升高,油酸甲酯的转化率先呈上升趋势,随着反应温度进一步升高,油酸甲酯的转化率又下降。而对于目标产物 1-癸烯和 9-癸烯酸甲酯的选择性在分析误差

表 3 不同反应温度对反应的影响

反应温度/ ℃	油酸甲酯 转化率/%	1-癸烯 选择性/%	9-癸烯酸甲酯 选择性/%
35	28.06	51.16	48.84
45	29.81	51.07	48.93
55	23.21	51.57	48.43
65	19.78	50.75	49.25

范围内基本相同。这可能是由于油酸甲酯的粘度较大,温度升高有利于油酸甲酯与催化剂活性位点的接触。当温度继续上升,乙烯在油酸甲酯中的溶解度可能降低,从而降低油酸甲酯的反应速率。对于油酸甲酯与乙烯复分解反应而言,反应温度控制在 40~50℃ 的范围内是合适的。

2.2 反应压力的影响

在催化剂装填量为 0.5 g,油酸甲酯原料 2.5 g,溶剂环己烷 10 g,反应温度 45℃,反应时间为 60 min 的条件下,对反应体系压力进行了考察。不同反应压力对应的反应结果列于表 4。

表 4 反应体系压力的影响

反应压力/ MPa	油酸甲酯 转化率/%	1-癸烯 选择性/%	9-癸烯酸甲酯 选择性/%
1.2	29.81	51.07	48.93
0.8	45.79	50.90	49.10
0.4	51.53	51.87	48.13
0.2	50.74	50.87	49.13

由表 4 可知,随着反应体系压力的降低,油酸甲酯的转化率逐渐升高,当反应体系压力降低至 0.4 MPa 以后,继续降低反应压力,油酸甲酯的转化率略有下降。与反应温度对反应结果影响相同,随着反应体系压力的变化,油酸甲酯转化率不同,但对目标产物 1-癸烯和 9-癸烯酸甲酯的选择性在分析误差范围内基本不变。虽然随反应体系压力升高,乙烯在油酸甲酯中溶解度会增加,但油酸甲酯与乙烯复分解反应属于典型双分子活化反应模式。由于油酸甲酯分子相对于乙烯而言,其动力学直径较大,导致其在催化剂孔道中扩散阻力大。随着反应体系中乙烯浓度的增加,可能会降低油酸甲酯在催化剂活性中心的吸附活化几率,造成油酸甲酯转化率随反应体系压力升高而降低的现象。

2.3 催化剂与反应原料油酸甲酯质量比的影响

在反应压力为 0.4 MPa、反应温度为 45℃ 的条

件下,考察了催化剂与反应原料油酸甲酯质量比对反应效果的影响。催化剂与油酸甲酯质量比对反应影响试验结果列于表 5,反应时间均为 60 min。

表 5 催化剂与油酸甲酯质量比的影响

催化剂与油酸 甲酯质量比	油酸甲酯 转化率/%	1-癸烯 选择性/%	9-癸烯酸甲酯 选择性/%
0.5:2.5	50.32	51.08	48.92
1.0:2.5	75.22	50.72	49.28
1.5:2.5	81.51	50.81	49.19

由表 5 可以看出,随着催化剂与原料油酸甲酯质量比的提高,油酸甲酯的转化率逐渐增加,但产物 1-癸烯和 9-癸烯酸甲酯的选择性基本相同。在原料油酸甲酯质量保持不变的条件下,当催化剂由 0.5 g 提高到 1.0 g,也就是原料油酸甲酯与催化剂的质量比由 5 降低至 2.5 时,油酸甲酯的转化率由 50.32% 增加至 75.22%,提高了 25%。当继续提高催化剂质量到 1.5 g,催化剂与油酸甲酯比提高至 0.6 时,油酸甲酯的转化率又提高了 6 个百分点。随着催化剂与原料油酸甲酯质量比的增加,油酸甲酯的转化率也呈升高的趋势,但油酸甲酯转化率增加的幅度逐渐减小。这可能是由于随催化剂与油酸甲酯质量比的提高,油酸甲酯和乙烯与催化剂活性位接触几率增加,油酸甲酯的转化率增大;但反应体系存在一定传质阻力,随着催化剂质量比的提高,原料油酸甲酯和乙烯与催化剂活性位接触几率不能呈线性增加。从工艺技术经济性考虑,原料油酸甲酯与催化剂的质量比设置在 1.5 左右是较为适宜的。

2.4 反应时间的影响

在催化剂装填量为 1.5 g,油酸甲酯原料 2.5 g,溶剂环己烷 10 g,反应温度 45℃,反应压力 0.4 MPa 的条件下,对反应时间进行了考察。不同反应时间对反应结果列于表 6。

表 6 反应时间对反应的影响

反应时间/ min	油酸甲酯 转化率/%	1-癸烯 选择性/%	9-癸烯酸甲酯 选择性/%
60	81.51	50.61	49.39
30	82.66	51.05	48.95
20	79.16	51.22	48.78
10	65.06	50.84	49.16

由表 6 可以看出,随着反应时间的延长,油酸甲

酯的转化率逐渐增大。当反应时间达到 30 min 后,油酸甲酯的转化率已经达到 82.66%,继续延长反应时间到 60 min,油酸甲酯的转化率基本保持不变。比较反应时间为 10、20 min 和 30 min 的实验结果,随反应时间延长油酸甲酯转化率的增长幅度逐渐降低,这说明油酸甲酯与乙烯的复分解反应在反应时间 30 min 左右达到平衡。

在试验条件和反应时间范围内,油酸甲酯转化率随反应时间的延长而增加,但对目标产物 1-癸烯和 9-癸烯酸甲酯的选择性基本保持不变。这表明在油酸甲酯与乙烯的复分解反应网络中,基本不存在其他类型的反应,或其他类型反应的反应深度非常低,没有生成可以超过气相色谱检测极限的产物。

由于在实验室小试实验过程中,反应温度控制和调节采用电加热方式,反应时间的测量以反应温度达到设定温度后开始计时,在反应温度达到设定温度的升温过程中反应可能已经进行。而在中试或

工业装置上,反应体系的温度通过对原料进行加热以实现反应体系温度的控制,为保证中试装置设计的合理性,建议反应时间设定在 30~40 min。

2.5 油酸甲酯原料组成对产物组成影响分析

前期实验室小试研究采用的油酸甲酯原料为实验室制备的油酸甲酯,其纯度相对较高。为保证中试装置原料来源的可靠性,后期实验室小试实验原料油酸甲酯采用市售油酸甲酯(化学纯)。市售油酸甲酯原料组成列于表 1。与实验室自制油酸甲酯相比,油酸甲酯纯度由 99%降低至 85%左右,主要杂质为硬脂酸甲酯和亚油酸甲酯。

以市售油酸甲酯为原料,首先在反应温度 45℃、反应压力 0.4 MPa 和反应时间为 60 min 的条件下,考察了催化剂与原料油酸甲酯质量比对反应的影响。然后以催化剂与原料油酸甲酯质量比为 1.5:2.5 作为基准,在反应温度 45℃、反应压力 0.4 MPa 的条件下,考察了反应时间对反应结果的影响。实验结果列于表 7。

表 7 市售油酸甲酯原料实验结果

	$X_{\text{甲酯}}/\%$	$S_{1\text{-癸烯}}/\%$	$S_{1\text{-辛烯}}/\%$	$S_{1\text{-壬烯}}/\%$	$S_{1\text{-十一烯}}/\%$	$S_{9\text{-癸烯酸甲酯}}/\%$
催化剂与甲酯质量比	0.5:2.5	51.22	39.54	2.49	4.42	3.56
	1.0:2.5	74.81	38.51	2.59	4.90	4.01
	1.5:2.5	80.81	38.30	2.58	5.05	4.04
反应时间/min	60	80.81	38.31	2.59	5.05	4.06
	30	81.78	38.25	2.54	4.85	3.81
	20	78.46	38.71	2.57	4.82	3.95
	10	64.48	39.13	2.51	4.72	3.63

对比表 7 与表 6、表 5 中数据可以看出,反应原料油酸甲酯更换为纯度相对较低(85%)的市售油酸甲酯,无论是改变催化剂与原料油酸甲酯的质量比,还是改变反应时间,油酸甲酯的转化率与原料采用由实验室自制高纯度(99%)油酸甲酯基本相同。这表明,原料油酸甲酯浓度由 99%降低至 85%对油酸甲酯的转化率基本没有影响。这与在油酸甲酯与乙烯复分解反应体系中,油酸甲酯具有较高转化率的结果相一致。

但复分解产物组成中除 1-癸烯和 9-癸烯酸甲酯外还生成不同碳数的 α 烯烃和相对应的烯酸甲酯。这可能由于实验室制备的油酸甲酯为菜籽油为原料制备脂肪酸甲酯经精馏后获得的,其中油酸甲酯的分子结构基本为 9,10-碳十八酸甲酯。而市售油酸甲酯可能含有碳碳双键位于不同位置的同分异构体,这些同分异构体与乙烯发生复分解反应。

从表 7 可以看出,无论随催化剂与原料油酸甲

酯质量比的变化,还是反应时间的变化,虽然在不同工艺条件下原料油酸甲酯的转化率存在较大差别,但 α 烯烃的组成在分析误差范围内基本稳定。这说明,不同碳数 α 烯烃的生成主要是由碳碳双键位于不同位置的油酸甲酯同分异构体与乙烯发生复分解反应的产物,而不是其他副反应的产物。另外,在反应产物中没有检测到其他烃类或酯产物,这说明在油酸甲酯与乙烯复分解反应工艺条件下,油酸甲酯自身复分解反应的几率不占优势。

基于复分解产物的定性和定量分析,根据油酸甲酯与乙烯复分解反应的基本化学原理,可以推测出市售油酸甲酯中同分异构体的碳碳双键位置。虽然油酸甲酯同分异构体由于碳碳位置的不同,可能会影响其在催化剂表面吸附的差异,但油酸甲酯的碳数较大,且推测双键位置差异较小,这些碳碳双键位于不同位置的油酸甲酯同分异构体的反应活性无显著差异,所以按相同转化率作为基准推测市售油

酸甲酯的同分异构体含量。市售油酸甲酯的组成结果列于表 1。

另外,由于原料中亚油酸甲酯含量较低,其复分解产物(含有溶剂环己烷)可能低于色谱分析检测极限,目前没有获得准确组成数据。对于亚油酸甲酯的分解产物按油酸甲酯转化率进行计算。

2.6 催化剂循环实验

为考察复分解催化剂循环使用性能,在釜式反应器中一次反应结束后,将反应产物用胶头滴管移出反应器,然后按同样比例加入反应原料,在相同工艺条件下进行复分解反应。如此循环 3 次,对每次反应产物采用色谱分析组成。3 次反应后催化剂在 300℃ 空气气氛下焙烧 4 h,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry, ICP-OES)分析催化剂上金属元素的含量。

反应原料采用市售油酸甲酯。釜式反应条件为:反应温度 50℃,反应压力 0.5 MPa,脂肪酸甲酯 2.5 g 和催化剂 1.5 g,反应时间 1.0 h。

ICP 分析采用 AgilentICPOES730 离子发射光谱,发射功率为 1.0 kW,载气为氩气,等离子气流量为 1.5 L/min,检测模式为轴向观测。

表 8 为 3 次循环复分解反应亚油酸甲酯和油酸甲酯的转化率。表 9 为新鲜催化剂和循环 3 次后催化剂上金属元素的含量。

表 8 催化剂循环实验结果

催化剂循环次数	1	2	3
油酸甲酯转化率/%	80.76	50.36	24.68

表 9 催化剂上金属含量

	新鲜催化剂	循环反应 3 次后	变化值
金属元素含量/%	1.8830	1.7865	0.0965

表 8 实验结果表明,催化剂第 1 次使用对亚油酸甲酯和油酸甲酯的转化率较高。但取出大部分反应产物补充新鲜油酸甲酯和溶剂后,第 2 次反应的油酸甲酯的转化率由 80.76% 降到 50.36%。继续循环使用,催化剂对油酸甲酯的转化率继续降低到 24.68%,仅为新鲜催化剂的 1/3 左右。导致催化剂活性降低的因素,一是由于催化剂上活性中心的流失,二是催化剂活性中心中毒。

表 9 数据表明,催化剂循环使用 3 次后,催化剂上金属元素的含量仅由新鲜剂的 1.883% 降低到 1.7965%,变化值仅为 0.0965%,相对变化为

5.12%。对于 ICP 检测金属含量,相对误差在 5% 左右属于正常范围。而新鲜催化剂与反应 3 次后催化剂上金属元素含量的相对变化为 5.12%。而第 3 次催化剂的活性仅为第一次活性的 30%,降低幅度达到 70%。催化剂活性变化与催化剂上金属含量的变化未显示出强相关性。因此可以推断,催化剂活性的下降并不是催化剂上活性组分流失造成的。

在釜式复分解反应过程中所使用的原料、溶剂均未进行脱氧、脱水处理。因此催化剂循环活性的下降可能还是由于原料、溶剂中溶解的氧气或饱和水造成的。

3 结论

北京石油化工学院恩泽生物质精细化工北京市重点实验室研发的油酸甲酯与乙烯复分解催化剂,具有较好的油酸甲酯与乙烯复分解活性和选择性。

原料中硬脂酸甲酯对油酸甲酯与乙烯复分解反应没有影响。油酸甲酯与乙烯复分解反应采用间歇釜式反应器,适宜工艺条件为:反应温度 40~50℃、反应压力 0.4~0.5 MPa、催化剂与油酸甲酯质量比 1:1~2、反应时间为 30~40 min。油酸甲酯的单程转化率可以达到 80%,对 α 烯烃和烯酸甲酯的选择性可达 100%。

复分解催化剂经过 3 次循环使用,催化剂上活性金属元素的含量基本没有变化,催化剂活性降低的主要因素可能是原料中的氧气、水造成催化剂活性中心部分中毒的结果。

参考文献

- [1] Paul A. Sechrist, Brian H. Johnson. Process for linear α -olefin production; US 5962761 [P]. 1998-10-15.
- [2] 李军良,吴雅荣. 1-癸烯的生产技术及其应用[J]. 石化技术, 2008, 15(1): 66-69.
- [3] Haghverdi M, Tadjarodi A, Bahri-Laleh N, Nekoomanesh-Haghighi, M. Synthesis and characterization of Ni(II) complexes bearing of 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-phenol derivatives as highly active catalysts for ethylene oligomerization [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2017, 32: 1-12.
- [4] Mackenzie P B, Moody L S, Killian C M. Supported group 8-10 transition metal olefin polymerization catalysts; US 19980088223 [P]. 2005-01-28.
- [5] Peitz S, Geilen F. Oligomerization of C4 streams with low 1-butene content; US 20160152527 [P]. 2014-12-28.
- [6] Biermann U, Bornscheuer U, Meier M A, et al. Oils and fats as renewable raw materials in chemistry [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(17): 3854-3871.

(下转第 217 页)

谱图显示,水中溶解性有机污染物主要由微生物或藻类代谢产物所贡献。

(2)通过响应面曲线对臭氧微纳米气泡的关键工艺参数进行拟合,得到了臭氧微纳米气泡技术处理黑臭污水的最佳关键工艺参数为:臭氧浓度 78 mg/L、pH 值 9.8、反应时间 5.2 h,在此条件下对黑臭水体中有机污染物的去除效率可达 82.65%。

(3)随着臭氧微纳米气泡曝气时间的增加,水中氧化还原电位与 COD 去除率变化趋势相吻合,证明臭氧微纳米气泡的确增加了水体中的氧化性并对 COD 具有显著的去除效果。同时,在考察 ORP 对 COD 去除率影响实验中,发现 pH = 10.0 时,COD 去除率可达到 90.02%。

参考文献

- [1] Xu W H, Wang W W, Deng B B, *et al.* A review of the formation conditions and assessment methods of black and odorous water[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2023, 196(1):42.
 - [2] Jin S, Zhang K J, Cen C, *et al.* Odorous substances in urban drainage pipelines and the removal technology: A review [J]. *Water*, 2023, 15(6):1157.
 - [3] Liu C, Shen Q S, Zhou Q L, *et al.* Precontrol of algae-induced black blooms through sediment dredging at appropriate depth in a typical eutrophic shallow lake[J]. *Ecological Engineering*, 2015, 77:139-145.
 - [4] He W, Shang J G, Lu X, *et al.* Effects of sludge dredging on the prevention and control of algae-caused black bloom in Taihu Lake, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(3):430-440.
 - [5] Yang Y, Pignatello J J, Ma J, *et al.* Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(4):2344-2351.
 - [6] 胡思雨,李松,宋广清等.晋城市农村黑臭水体成因及污染因子相关性研究[J].*给水排水*, 2024, 50(2):57-64.
 - [7] Shams M, Dehghani M H, Nabizadeh R, *et al.* Adsorption of phosphorus from aqueous solution by cubic zeolitic imidazolate framework-8: Modeling, mechanical agitation versus sonication [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 224:151-157.
 - [8] Saeong P, Saisriyoot M, Thanapimmetha A, *et al.* The response surface optimization of steryl glucosides removal in palm biodiesel using silica adsorption[J]. *Fuel*, 2017, 191:1-9.
 - [9] Grebel J E, Pignatello J J, Mitch W A. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(17):6822-6828.
 - [10] Wiriathamcharoen S, Sarkar S, Jiemvarangkul P, *et al.* Synthesis optimization of hybrid anion exchanger containing triethylamine functional groups and hydrated Fe(III) oxide nanoparticles for simultaneous nitrate and phosphate removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381:122671.
 - [11] Shardella L, Velo-Gala I, Comas J, *et al.* The impact of wastewater matrix on the degradation of pharmaceutically active compounds by oxidation processes including ultraviolet radiation and sulfate radicals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 380:120869.
 - [12] Ghanbari F, Moradi M, Gohari F. Degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solutions using peroxymonosulfate/activated carbon/UV process via sulfate and hydroxyl radicals [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2016, 9:22-28.
 - [13] Wang J L, Wang S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334:1502-1517.
 - [14] Rehman F, Sayed M, Khan J A, *et al.* Oxidative removal of brilliant green by UV/S₂O₈²⁻, UV/HSO₅⁻ and UV/H₂O₂ processes in aqueous media: A comparative study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 357:506-514.
 - [15] Parkinson L, Sedev R, Fornasiero D, *et al.* The terminal rise velocity of 10-100 μm diameter bubbles in water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 322(1):168-172.
 - [16] Cao J, Sun Q, Zhao D, *et al.* A critical review of the appearance of black-odorous waterbodies in China and treatment methods [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385:121511.
 - [17] Ishikawa H, Asano T, Takahashi M. Effect of microbubbles on ozonized water for photoresist removal [J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(23):12578-12583. ■
- (上接第 211 页)
- [7] Burdett K A, Harris L D, Margl P, *et al.* Renewable monomer feedstocks via olefin metathesis: Fundamental mechanistic studies of methyl oleate ethenolysis with the first-generation grubbs catalyst [J]. *Organometallics*, 2003, 23(9):2027-2047.
 - [8] Hong S H, Wenzel A G, Salguero T T, *et al.* Decomposition of ruthenium olefin metathesis catalysts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(25):7961-7968.
 - [9] Marinescu S C, Schrock R R, Muller P, *et al.* Ethenolysis reactions catalyzed by imido alkylidene monoaryloxide monopyrrolide (MAP) complexes of molybdenum [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(31):10840-10841.
 - [10] Thomas R M, Keitz B K, Champagne T M, *et al.* Highly selective ruthenium metathesis catalysts for ethenolysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(19):7490-7496.
 - [11] Marx V M, Sullivan A H, Melaimi M, *et al.* Cyclic alkyl amino carbene (CAAC) ruthenium complexes as remarkably active catalysts for ethenolysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(6):1919-1923.
 - [12] Zhang J, Song S, Wang X, *et al.* Ruthenium-catalyzed olefin metathesis accelerated by the steric effect of the backbone substituent in cyclic (alkyl) (amino) carbenes [J]. *Chemical Communication*, 2013, 49(82):9491-9494.
 - [13] Byun S, Park S, Choi Y, *et al.* Highly efficient ethenolysis and propenolysis of methyl oleate catalyzed by abnormal n-heterocyclic carbene ruthenium complexes in combination with a phosphine-copper cocatalyst [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(18):10592-10601.
 - [14] Byun S, Park D A, Kim S, *et al.* Highly selective ethenolysis with a cyclic aminoxy carbene ruthenium catalysts [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 9(2):323-331. ■