

连续水热氧化苯酚生产小分子有机酸研究

张光义^{1,2}, 曾旭², 张聚伟¹, 许光文¹

(1. 中国科学院 过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190;

2. 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: 以甲酸和乙酸为目标产物, 利用自行研发的连续水热反应装置开展了苯酚水热氧化资源化试验研究. 结果表明, 加入碱显著地促进了甲酸和乙酸的生成, 但过量的碱降低了甲酸和乙酸的产率; 甲酸和乙酸产率均随反应温度、供氧率、反应时间先增加后减少; 在温度 300 °C、NaOH 质量浓度 1.0 mol · L⁻¹、供氧率 70%、反应时间为 60s 时甲酸和乙酸产率分别达到最高值 9.5% 和 11.2%. 基于产物识别探讨了小分子有机酸特别是甲酸和乙酸的生成路径.

关键词: 水热氧化; 苯酚; 连续水热反应装置; 甲酸; 乙酸
中图分类号: X789 **文献标志码:** A

Continuous Hydrothermal Oxidation of Phenol for Small Molecule Organic Acids Production

ZHANG Guangyi^{1,2}, ZENG Xu², ZHANG Juiwei¹, XU Guangwen¹

(1. State Key Laboratory of Multiphase Complex System, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100091, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: With formic and acetic acids as the main objective products, the experimental research hydrothermal oxidation of phenol for producing small molecule organic acids was conducted by using a self-developed continuous-flow hydrothermal reaction apparatus. The results show that the addition of alkali promotes formic and acetic production but excess alkali decreases formic and acetic acids yields. Formic and acetic acids yields increase first and then decrease with the increasing in the oxygen supply, reaction time and temperature. The highest yields up to 9.5% and 11.2% for formic and acetic acids, respectively, are obtained at the temperature of 300 °C with the concentration of 1.0 mol · L⁻¹ NaOH and oxygen supply of 70% for 60 s. Based on the products recognition, production pathways of the small molecule organic acids, especially, the formic and acetic

acids, are discussed.

Key words: hydrothermal oxidation; phenol; continuous-flow hydrothermal reaction apparatus; formic acid; acetic acid

有毒的苯酚广泛存在于以酚类为原料的合成工业^[1-2]及电子废弃物处理残余废水中, 且含量通常很高, 直接排放给环境带来严重污染. 目前高浓度含酚废水直接生化处理存在经济和技术障碍^[2], 工业上主要通过机溶剂萃取后再生化处理萃取液实现苯酚回收和无害化^[1-2], 但萃取过程和萃取液处理效果受废水性质和组分影响显著, 且使用有机溶剂有引入二次污染的风险; 当前处理含酚废水相对有效的方法是高级氧化、催化氧化(如 fenton 试剂、光催化氧化), 但这些方法通常以矿化为目的, 过程不可控, 无法实现资源的循环利用. 笔者初步研究表明, 水热氧化可完全转化苯酚, 通过调控氧化剂的量能获得大量小分子有机酸产物, 基于此提出高浓度苯酚水热氧化生产小分子有机酸资源化的思路.

水热反应兴起于 20 世纪七八十年代, 因诸多显著优势而得到迅速发展. 水热反应利用高温水(超临界水和 200 °C 以上液态水)作为反应介质和反应物, 高温水的介电常数和离子积随温度和密度变化较大, 调控温压可实现广泛的水热反应条件, 可显著提高反应物溶解度、选择性生成目标产物; 此外, 高温水具有较高的能量, 其中的传质传热和产物分离效率很高, 因而水热反应速度快、生产潜力大, 尤其利于有机物的合成和转化^[3-5]. 有机物在高温水中反应包括热解、水解、水热还原(氢化)和水热氧化等, 其中水热氧化应用最为广泛^[6].

迄今已有不少有关苯酚水热氧化的研究, 但集中于探讨超临界水中苯酚分解过程和机理^[7-10], 而以

收稿日期: 2012-04-24

基金项目: 国家“八六三”高技术研究发展计划(2012AA021402); 国家自然科学基金(21161140329)

第一作者: 张光义(1979—), 男, 助理研究员, 工学博士, 主要研究方向为工业生物质废弃物资源化, E-mail: gyzhang@home.ipe.ac.cn

资源化为目的的研究还少见报道. 通过在亚临界水中氧化苯酚试验, 笔者发现, 产物除 CO_2 外主要是多种小分子有机酸, 其中性质稳定的乙酸产率通常最高, 甲酸次之. 甲酸、乙酸均是重要的化工原料, 也都能用来生产环境友好型融雪剂(有机酸钙镁盐), 且甲酸由于可作为一种新型燃料电池的原料而备受关注^[5]. 本文以获得高产率的甲酸和乙酸为目标开展苯酚的水热氧化资源化研究.

1 试验

1.1 原料和分析

苯酚(分析纯, $\geq 96.0\%$), NaOH (分析纯, $\geq 96.0\%$), 氧化剂为 30% 双氧水(分析纯, $\geq 30\%$), 上述原料及液相色谱分析所用有机酸分析纯均购自上海辰宜科技有限责任公司.

液体产物中有机酸分析使用 Waters 486 高效液相色谱分析仪(HPLC, 配 UV-Vis 检测器), 2 根 Shodex KC811 柱串联实现产物高效分离, 流动相为 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$, 流量 $1.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. 甲酸和乙酸由 HPLC 内标定量, 标准曲线所用不同质量浓度溶液均由 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标液稀释配制, 未精确定量的有机酸采用 HPLC 进行定量, 所用标液由分析纯稀释配制. 进入色谱分析的样本均先经孔径 $0.45 \mu\text{m}$ 的过滤器除去杂质, 再用稀 H_2SO_4 调节 pH 值至 6~7.

1.2 装置和试验方法

苯酚水热氧化试验在自行研发的连续水热反应装置中进行. 该装置由高压计量泵、预热-稳压部分、水热反应器、套管式冷却器和管式过滤器及背压阀等主要部件组成. 高压计量泵用于向系统准确定量注入反应物双氧水和苯酚或其碱溶液; 预热-稳压部分用于苯酚(碱)溶液的输送和预热, 同时起到稳定系统压力作用(使用阻尼器吸收压力波动); 水热氧化反应在水热反应器中进行, 水热反应器完全浸入带温控的加热棒加热的熔融盐中, 可营造恒定的反应温度; 反应完成后的溶液经套管式冷却器快速冷却以平息反应; 调节背压阀可在反应器中的液体形成高于其饱和蒸汽压的背压; 管式过滤器设置在背压阀之前, 以去除可能产生的焦化产物和杂质, 保证背压阀正常工作. 装置结构和操作方法详见文献[11], 其中, 预热-稳压部分即原稳压部分, 将原冷却缸改作油浴缸, 加入导热硅油用于预热; 预热-稳压部分的管路在使用去离子水冲洗后, 如需对流经其

中的反应物预热, 则在注入反应物之前将硅油加热到预热温度.

反应时间从溶液进入盐浴反应管熔融盐淹没段开始计, 至进入套管冷却器开始平息反应结束, 为方便计算, 忽略反应物对反应所处水热条件下的水密度的影响, 即 $t=V\rho/q$, 其中, t 为反应时间; V 为浸入盐浴的反应管体积反应时间; ρ 为水热条件下水的相对密度; q 为计量泵总流量.

有机酸产率 μ 定义为生成的有机酸所含碳的总物质的量与所用苯酚中所含碳的物质的量之比, 即 $\mu=M_{c_n}n/(6M_p)$, 其中, M_{c_n} 为生成的有机酸 C_n 的物质的量, n 为有机酸 C_n 分子中碳原子个数; M_p 为苯酚的物质的量, mol. 供氧率 β 定义为加入氧化剂物质的量与完全矿化苯酚所需氧化剂物质的量之比, 即 $\beta=M_h/(14M_p)$, 其中 M_h 为双氧水物质的量, mol.

2 结果与讨论

首先进行了 1 组无氧化剂条件下连续水热转化质量分数为 2% 的苯酚溶液的试验, 其中, 220°C 以上使用盐浴加热, 低于此温度使用油浴加热. 结果显示, 即使在高达 320°C 、14 MPa 高温水中, 无论是加碱($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 苯酚以稳定的酚盐形式存在)还是不加碱, 均未检测到苯酚分解产物, 由此可见, 苯酚水热氧化可预热.

初步水热氧化试验表明, 供氧率为 30% 及更低时, 产物发生聚合甚至碳化, 连续装置不能正常运行; 当供氧率达 50% 后, 系统可长时间稳定运行. 为安全起见, 后续试验均从较高供氧率工况开始, 并依次减少供氧率, 直至 50% 最低值. 基于间歇式试验结果, 过量双氧水不利于甲酸和乙酸生成, 本研究中最高供氧率取 120%.

2.1 无碱时苯酚水热氧化产甲酸和乙酸

首先在 300°C 、10 MPa(未特别指出时压力均为此值)水热条件下, 对质量分数为 2% 的苯酚溶液进行有预热(180°C)连续水热氧化转化试验, 产物 HPLC 检测结果见图 1. 结果表明, 供氧率为 50% 时, 残余苯酚量随反应时间延长而逐渐降低, 这反映了苯酚持续降解过程; 而供氧率过高(120%)时, 即使在 30s 时也无法检测到苯酚, 说明苯酚初步分解能在较短的时间内完成; 但供氧率为 70%~100% 时, 苯酚所对应的峰面积随反应时间先增加后减少, 这极有可能是其他未辨识的中间产物产生的紫外吸

收叠加所致,也有研究指出,苯酚初次降解产物均经由苯酚开环而分解^[8],初次降解产物向苯酚生成方向移动也可能是另一个原因.在反应时间 30~120 s 内,苯酚初次降解产物(苯二酚和苯醌等^[7])随供氧率增加逐渐减少,当供氧率达 100%后,完全检测不到.

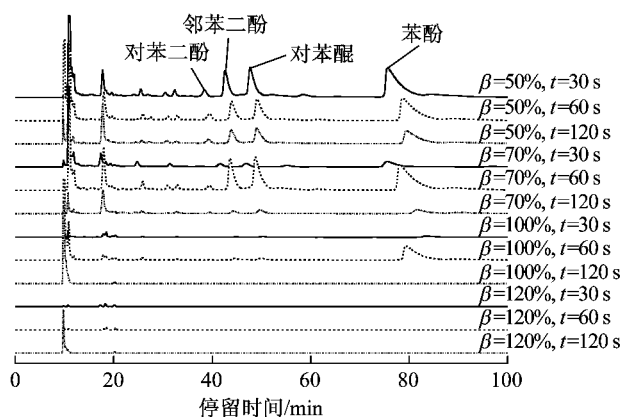


图 1 无碱条件下苯酚水热氧化分解产物 HPLC 谱

Fig.1 HPLC chromatographs of the products of phenol oxidation under hydrothermal conditions without alkali

表 1 无碱条件下苯酚水热氧化分解产物中甲酸和乙酸产率

Tab.1 The yields of formic and acetic acid from hydrothermal oxidation of phenol without alkali

试验编号	温度/℃	供氧率/%	反应时间/s	甲酸产率/%	乙酸产率/%	甲酸和乙酸总产率/%
1	260	100	60	4.3	6.8	11.1
2	280	100	60	5.1	6.2	11.3
3	300	100	60	3.2	7.7	10.9
4	300	70	30	1.7	6.1	7.8
5	300	70	60	3.5	8.4	11.9
6	300	70	120	0.1	4.7	4.8
7	300	50	60	1.6	8.5	10.1
8	320	100	60	2.2	7.8	10.0

制了二聚体的生成,同时生成更多可辨识的产物(仅 1 个显著峰未被辨识).主要小分子有机酸产物有乙二酸、(反式和顺式)丁烯二酸、丙酮酸、丙二酸、丁二酸、甲酸、乙酰丙酸、乙酸、丙烯酸、丙酸、反,反-粘康酸.其中,丙烯酸、丁烯二酸由于分子中双键的存在,尽管其紫外吸收峰很高,在产物中的实际质量浓度很小(小于 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),其他较显著的峰所对应的有机酸(如乙二酸、丙酸、丙酮酸和丙二酸等)质量浓度也较低(均小于 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),而甲酸和乙酸占绝对优势(均高于 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$).

图 3 显示了不同水热条件下的试验结果,各因素影响分析如下.

(1) 碱度. $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、供氧率 70% 及反应时间 60 s 时有无碱及不同碱度下甲酸和乙酸的产率见图 3a. 容易看出,相同的条件下碱的加入大大提高了甲酸

和乙酸的产率. 这来源于以下 2 个方面: ① 碱出现

表 1 给出了未加碱时甲酸和乙酸产率. 最高的甲酸和乙酸总产率 11.9% 出现在 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、供氧率为 70%、反应时间为 60 s 时,该条件不是甲酸和乙酸各自的最优生成条件. 甲酸产率(0~5%)受各因素影响较大,温度过低($260 \text{ }^{\circ}\text{C}$)和过高($320 \text{ }^{\circ}\text{C}$)均不利于其生成,甲酸最高产率 5.1% 出现在 $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,稍低于 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$,由此可见,较小的温度降幅即可明显降低甲酸的分解;较高的甲酸产率需要供给充足的氧化剂(供氧率不低于 70%);此外,反应时间过短(如 30 s)不利于其生成,但过长(如 120 s)也可能因进一步分解导致其产率显著下降. 相对而言,热稳定性较好的乙酸的产率波动较小(产率为 4.7%~8.5%),主要受氧化剂量影响,合适的供氧率(70%)是关键. 对比试验 5 和 7,甲酸产率随氧化剂的减少明显降低而乙酸产率不变,这表明生成乙酸的过程优于生成甲酸的过程.

2.2 NaOH 存在时苯酚水热氧化产甲酸和乙酸

图 2 对比了有无 NaOH 存在时质量分数为 2% 的苯酚溶液在相同水热条件($300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 供氧率 70%, 反应时间 60 s)氧化产物 HPLC 谱,可见 NaOH 抑

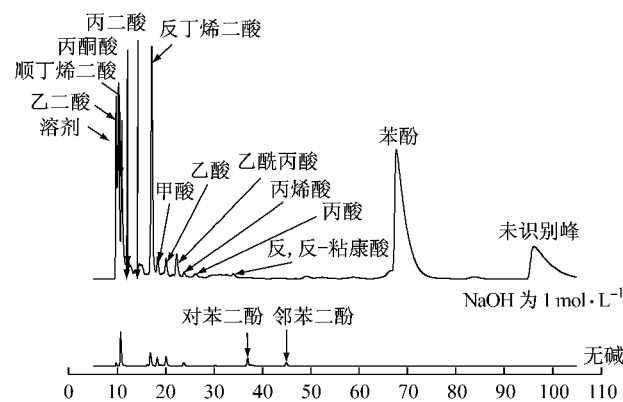


图 2 有碱和无碱时苯酚水热氧化分解产物 HPLC 谱
Fig.2 Comparison of HPLC chromatographs of the products after hydrothermal oxidation of phenol with or without alkali

和乙酸的产率. 这来源于以下 2 个方面: ① 碱出现

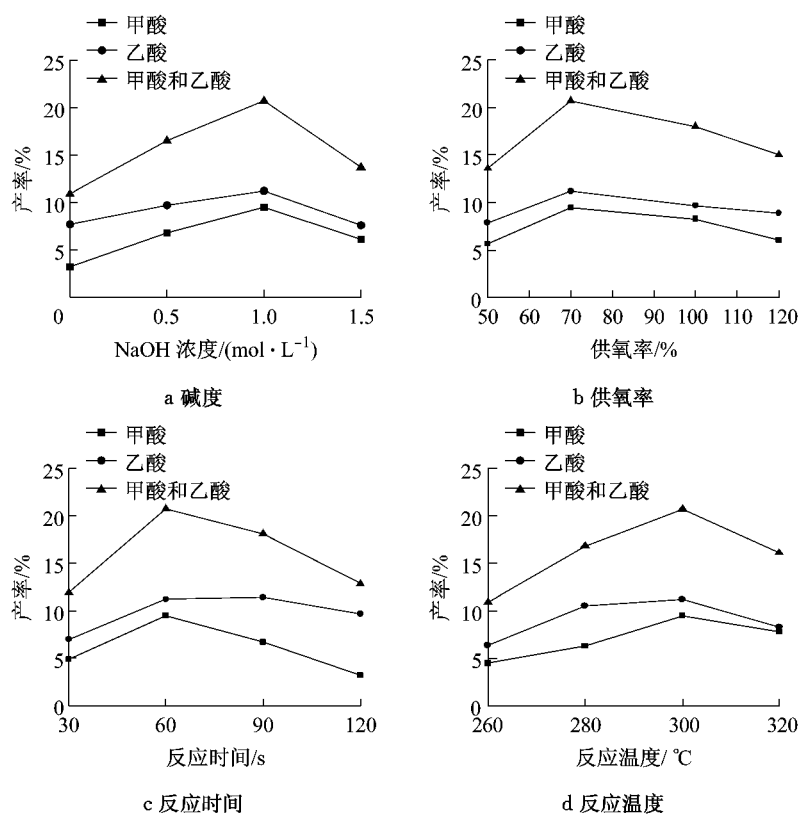


图3 反应条件对甲酸和乙酸产率的影响

Fig. 3 Effects of reaction conditions on the yields of formic and acetic acid

时生成的甲酸、乙酸以其盐的形式存在,热稳定性提高;②碱的加入促进了 $\text{HO}\cdot$ 自由基的形成,提高了苯酚及中间产物的氧化程度,减少小分子有机物聚合的几率,这可由碱性条件下连续装置系统压力波动小、系统运行更稳定所证实,事实上,反应完成后观察到残留在过滤器上的焦油量明显减少.甲酸和乙酸产率随 NaOH 浓度变化趋势完全一致,在 NaOH 为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时均达到最大值,分别为 9.5% 和 11.2%,总产率达 20.7%. NaOH 超过 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,甲酸和乙酸的产率显著下降,这可能是由于过高的碱度促进了 H_2O_2 的分解,生成的 O_2 的氧化能力不及 $\text{HO}\cdot$. 事实上,在常温下双氧水中加入 NaOH 达 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,可明显发现有气泡溢出.

(2) 供氧率. 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$, NaOH 为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 水热条件下不同供氧率时苯酚氧化分解 60 s 后的甲酸、乙酸产率见图 3b. 可以看出,供氧率 70% 时甲酸和乙酸的产率最高. 低于此供氧率,苯酚氧化的程度可能较低,但过多的氧化剂可能导致苯酚过度矿化. 与甲酸在供氧率较高时产率降低明显不同,乙酸在供氧率超过 100% 后降低的幅度很小,这主要是因为乙酸比甲酸(均以盐的形式存在)更抗氧化.

(3) 反应时间. 图 3c 显示了 $300\text{ }^\circ\text{C}$, $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

L^{-1} NaOH 及供氧率 70% 时甲酸和乙酸产率随反应时间变化的趋势. 甲酸产率在反应时间 60 s 时达到最大值 9.5%, 随反应时间的延长产率显著下降;对乙酸而言,产率在相同时间达到最大值 11.0% 后变化幅度较小,这同样主要由于乙酸盐性质比甲酸盐更稳定.

(4) 反应温度. NaOH 为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、供氧率为 70%、反应时间为 60 s 时在 $260\sim 320\text{ }^\circ\text{C}$ ($320\text{ }^\circ\text{C}$ 是背压 14 MPa) 内甲酸和乙酸产率见图 3d. 可以看出,甲酸和乙酸产率均随温度呈先上升后下降的趋势. $300\text{ }^\circ\text{C}$ 前甲酸产率随时间延长而增加的变化趋势与不添加碱时先增加后减少不同. 当存在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 时, $260\text{ }^\circ\text{C}$ 时最低甲酸产率 5.5% 仍高于无碱时最高产率 5.1% ($280\text{ }^\circ\text{C}$ 时取得).

同时进行了 1 组苯酚无预热时的降解试验,与有预热时对比发现,苯酚的降解产物相同,产率也基本一致,只是无预热时获得相同的甲酸和乙酸产率所需时间稍长,约 10 s,这近似于苯酚的 NaOH 碱溶液在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 盐浴中预热到 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 所需要的时间 (12 s).

与曾旭^[12]利用间歇式反应器在碱性条件下的试验结果相比,连续试验获得了与相同条件下相当的最大的甲酸和乙酸产率(连续装置中分别为 9.5% 和

11.2%, 间歇式反应器中分别为 6.7% 和 11.4%)。主要差异在于:①连续试验最优反应时间为 60 s, 而间歇式为 90 s, 这是因为连续过程预热了苯酚碱溶液, 缩短了反应时间, 此外, 由于试验中反应时间跨度达 30 s, 连续和间歇试验均可能错过了最优反应时间(在 60 s~90 s 之间);②连续过程获得的甲酸产率最大值高于间歇过程, 可能因连续装置反应器内表面积较大而催化作用显著^[7]。

2.3 碱性水热条件下甲酸和乙酸主要生成路径

对典型产物样本进行气相色谱-质谱(GC-MS)定性分析, 结果显示, 除 HPLC 分析(图 2)所示的有机酸外, 还可检测到 2-丁烯酸、羟基乙酸、甲基丁二酸、甲基丁烯二酸、戊二酸和邻羟基苯甲酸等有机酸以及乙醛、丙酮、苯并呋喃-2-乙醛、邻苯氧基苯酚等。结合主要中间产物碱性水热氧化间歇式验证试验结果^[12] 提出图 4 所示的苯酚水热氧化主要分解路径, 其中 C_n 有机酸降解生成 C_{n-1} 和 C_{n-2} 羧酸时生成产物甲酸(或 CO_2)和乙酸未标出。

如图 4 所示, 苯酚首先经邻苯二酚和邻苯醌开环生成反-粘康酸, 或经对苯二酚和对苯醌开环生成乙酰丙酸, 二者再分别主要经由 2 种途径分解:①双键氧化, 生成重要中间产物如丁烯二酸和乙二酸, 进而生成甲酸(或 CO_2);② C_n 羧酸氧化脱-COOH、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 生成 C_{n-1} 、 C_{n-2} 羧酸。苯酚降解产物中通常由自由基反应生成的小分子有机酸占

绝大多数, 这表明, 即使在强碱性的环境中, 有强氧化剂存在时, 苯酚的开环降解也以自由基反应为主。Rivas 等^[13] 动力学研究曾指出氧与酚盐离子的结合比氧与苯酚的结合快, 而本试验中存在比氧活性更强的 $\text{HO}\cdot$, 从而支持碱性条件下苯酚水热氧化降解的自由基反应机理。部分有机酸生成路径推测如下: 丙烯酸通常是丙酸部分氧化(生成羟基丙酸)脱水的产物, 而丙酸主要由丁二酸生成, 类似地, 戊二酸热解脱羧可生成丁酸, 而丁酸氧化脱水得到 2-丁烯酸; 羟基乙酸是乙酸氧化为乙二酸的中间产物; 邻羟基苯甲酸最可能源于甲醛(因不稳定而难以检测到)与苯酚缩合产物苯甲醛(不稳定)的进一步氧化, 其开环分解可生成带甲基支链的二羧酸(如甲基丁二酸、甲基丁烯二酸)。进一步总结、归纳表明, 甲酸主要生成路径包括:① C_n 羧酸的 α -C 上 H 易被 $\text{HO}\cdot$ 等自由基夺取, 脱羧转化成 C_{n-1} 羧酸, 同时生成甲酸, 如丙酸、乙酸和丁二酸、丙二酸降解过程;② 羧基在两端位置的二酸经 β -C 原子氧化成 $\omega-1$ 位酮酸时脱羧, 生成甲酸, 如乙酰丙酸生成过程、丁二酸降解生成丙酮酸过程;③ 乙二酸分裂。乙酸主要生成路径包括:① $\omega-1$ 位酮酸的 $\omega-2$ -C 易被氧化, 进而与 $\omega-1$ -C 断裂, 生成 C_n 羧酸和乙酸, 如乙酰丙酸氧化分解生成乙酸和丙二酸过程;② C_3 羧酸脱羧。

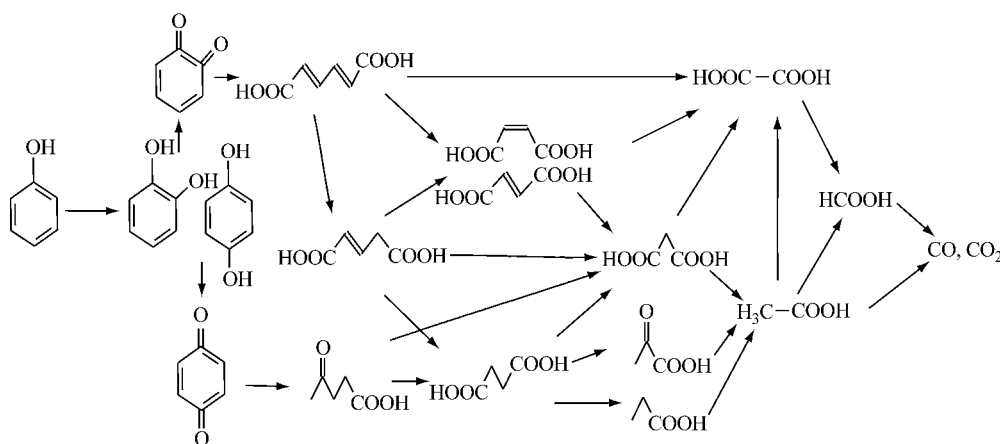


图 4 碱性条件下苯酚水热氧化分解生成小分子有机酸主要路径

Fig. 4 Main pathways of alkaline hydrothermal oxidation of phenol for producing small molecule organic acids

一方面, 在供氧率低于 100% 时, 几乎所有的样本都呈现棕色或棕黄色, 这是残余的不同含量苯醌的颜色, 这表明苯醌的开环对氧化剂有强烈的依赖; 另一方面, 氧化剂稍过量时(如供氧率超过 70%), 甲酸和乙酸总产率特别是甲酸产率明显下降。因此, 要

提高甲酸和乙酸产率, 需在优化羧酸脱羧和脱乙酸反应条件前提下兼顾苯醌开环条件同时抑制甲酸和乙酸分解, 羧酸脱羧和脱乙酸主要取决于反应温度, 而平衡苯醌开环与甲酸和乙酸进一步分解的关键因素是合适的供氧率, 如 70%~100% 之间。

3 结 论

在自行研发的连续水热反应装置中进行了苯酚水热氧化资源化生成甲酸和乙酸试验研究,结果表明,加入一定量的碱大大促进甲酸和乙酸的生成,甲酸和乙酸产率均随反应温度、供氧率、反应时间延长先增加后减少,最优条件为 300℃、NaOH 为 1.0 mol · L⁻¹、供氧率为 70%、反应时间为 60 s,相应的甲酸和乙酸产率分别为 9.5% 和 11.2%。与间歇试验相比,连续过程获得较高的甲酸产率,部分源于连续装置反应器内壁的催化作用。

提出了苯酚碱性水热分解的主要路径,反应机理主要包括双键氧化断裂及羧酸脱羧脱乙酸基。甲酸主要由羧酸 α -C 上 H 被取代脱羧、两端位二酸经 β -C 原子氧化脱羧及乙二酸分解生成,乙酸则主要由 ω -1 位酮酸的 ω -2-C 氧化脱乙酸及 C₃ 羧酸脱羧生成。

参考文献:

- [1] 周黎,陈亚娟,张亚莉. 印染工业废水中苯酚的回收[J]. 江苏环境科技, 2005, 18(1): 36.
ZHOU Li, CHEN Yajuan, ZHANG Yali. The recovery of the phenol in the printing and dyeing wastewater [J]. Jiangsu Environmental Science and Technology, 2005, 18(1): 36.
- [2] 王睿,李学字. 二元酚废水中苯酚的回收[J]. 化工矿物与加工, 2000, 29(5): 15.
WANG Rui, LI Xuezi. Recovery of phenol in wastewater containing phenol [J]. Industrial Minerals & Processing, 2000, 29(5): 15.
- [3] Kruse A, Dinjus E. Hot compressed water as reaction medium and reactant-properties and synthesis reactions [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2007, 39(3): 362.
- [4] Brunner G. Near and supercritical water, part I. hydrolytic and hydrothermal processes [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2009, 47(3): 373.
- [5] JIN Fangming, ZHANG Guangyi, JIN Yujia, et al. A new process for producing calcium acetate from vegetable wastes for use as an environmentally friendly deicer [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(19): 729.
- [6] Brunner G. Near and supercritical water, part II. oxidative processes [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2009, 47(3): 382.
- [7] Thornton T D, Savage P E. Phenol oxidation pathways in supercritical water [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1992, 31(11): 2451.
- [8] Gopalan S, Savage P E. A reaction network model for phenol oxidation in supercritical water [J]. AIChE Journal, 1995, 41(8): 1864.
- [9] 林春绵,潘志彦,金耀门. 超临界水中苯酚的氧化分解[J]. 高校化学学报, 1998, 12(1): 86.
LIN Chunmian, PAN Zhiyan, JIN Yaomen. Oxidative decomposition of phenol in supercritical water [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 1998, 12(1): 86.
- [10] 鞠美庭,冯成武,赵朝成. 连续式超临界水氧化装置处理苯酚溶液的试验研究[J]. 石油大学学报:自然科学版, 1999, 23(6): 79.
JU Meiting, FENG Chengwu, ZHAO Chaocheng. Experimental study on phenol oxidation in supercritical water [J]. Journal of the university of petroleum: Natural Sciences, 1999, 23(6): 79.
- [11] 张光义,金放鸣,曾旭,等. 连续水热转化甘油为乳酸的研究[J]. 湖南大学学报:自然科学版, 2010, 37(7): 61.
ZHANG Guangyi, JIN Fangming, ZENG Xu, et al. Research on continuous hydrothermal conversion of glycerin into lactic acid [J]. Journal of Hunan University: Natural Sciences, 2010, 37(7): 61.
- [12] 曾旭. 木质素及其模型化合物水热资源化产甲酸和乙酸的研究[D]. 上海: 同济大学, 2009.
ZENG Xu. Study on production of formic and acetic acids by hydrothermal oxidation of lignin and its model compounds [D]. Shanghai: Tongji University, 2009.
- [13] Rivas F J, Kolaczowski S T, Beltrant F J, et al. Development of a model for the wet air oxidation of phenol based on a free radical mechanism [J]. Chemical Engineering Science, 1998, 53(14): 2575.