

文章编号: 0253-2409(2014)03-0343-07

典型醇类物质超临界水氧化反应途径研究

陈 忠, 王光伟, 殷逢俊, 杨 舒, 陈鸿珍, 徐愿坚

(中国科学院重庆绿色智能技术研究院 中国科学院水库水环境重点实验室, 重庆 400714)

摘 要: 采用自主设计的连续流动气封壁超临界水氧化反应装置, 研究了典型醇类物质甲醇、乙醇和异丙醇在超临界水中氧化的反应途径, 并归纳了醇类物质超临界水氧化反应的规律及特点。研究表明, 甲醇超临界水氧化反应的主要中间产物为甲醛, 同样条件下转化率较乙醇和异丙醇低; 乙醇和异丙醇超临界水氧化反应的主要中间产物为丙酮、乙酸、乙醛和甲醇等。三种醇超临界水氧化过程中均涉及到大量活性自由基的相互作用, 表现为脱氢、裂解和聚合等反应形式; 产物包括碳链增长、不变、降低三种类型。总体来看, 醇类物质超临界水氧化反应的趋势是向碳链降低的方向进行, 即通过一系列中间产物最后生成 CO_2 和水。

关键词: 超临界水; 氧化; 醇; 反应途径; 中间产物

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A

Reaction pathways in the supercritical water oxidation of typical alcohols

CHEN Zhong, WANG Guang-wei, YIN Feng-jun, YANG Shu, CHEN Hong-zhen, XU Yuan-jian

(Key Laboratory of Reservoir Aquatic Environment of Chinese Academy of Sciences,

Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China)

Abstract: Supercritical water oxidation (SCWO) experiments of typical alcohols such as methanol, ethanol, isopropanol were carried out by using an innovatively designed lab scale, continuous flow gas sealed wall reactor (GSWR) to explore the reaction pathways and generalities of simple alcohols. The investigation indicates that during the supercritical water oxidation reactions, methanol has a lower conversion than ethanol and isopropanol, and with the main intermediate of formaldehyde. However, the important intermediates for SCWO of ethanol and isopropanol include acetone, acetic acid, acetaldehyde and methanol. Dehydrogenation, decomposition and polymerization reactions associated with many free radicals are involved in the supercritical water oxidation processes of all three alcohols, and three kinds of products produced, which include chemicals with the increased, unaltered and decreased carbon chain compared with the reactants, but generally speaking, the tendency of decreased carbon chain orientation dominates for the SCWO reactions of alcohols, and has the terminal products of carbon dioxide and water.

Key words: supercritical water; oxidation; alcohol; reaction pathway; intermediates

采用超临界水作为反应介质所发展起来的有机污染物超临界水氧化技术(SCWO)具有反应迅速、降解彻底、无二次污染等明显优势, 在环境友好型污染物处理技术中已显示出极大潜力^[1~4]。然而, 对于复杂有机物在超临界水中的氧化反应, 由于中间产物多, 且受到苛刻实验条件的限制, 所以对其氧化降解过程及动力学机制的原位研究难以实现。鉴于此, 有研究者通过分析简单小分子醇^[5,6]、烷烃^[7~9]、有机酸^[10]等化合物在超临界水条件下的氧化反应过程, 逐步解析有机污染物超临界水氧化途径及动力学特征。

虽然简单醇类物质被认为是有机化合物超临界水氧化最重要的中间产物之一, 但截至目前, 针对于

该类物质本身在超临界水氧化条件下的降解过程尚缺乏统一认识。Webley等^[11]认为, 甲醇主要通过 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 自由基转化为甲醛, 然后进一步降解最后生成 CO_2 。Vogel等^[5]对甲醇的超临界水氧化反应进行了综述, 认为反应物浓度、热传递过程、基元反应步骤均为其重要的动力学影响因素, 并通过进一步的实验研究发现, $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ 、 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\cdot\text{CH}_3$ 等自由基在甲醇超临界水氧化反应过程中具有重要作用。Hirosaka等^[12]对乙醇的超临界水氧化反应进行研究后指出, 乙酸为其重要的中间产物。Schanzenbacher等^[13]则认为, 乙醇超临界水氧化反应的中间产物主要为甲醛和乙醛。Hunter等^[14]认为, 异丙醇超临界水氧化的主要中间产物为丙酮。

收稿日期: 2013-08-23; 修回日期: 2013-11-04。

基金项目: 重庆市科技攻关项目(cstc2011ggC20014, cstc2012gg-sfgc20001)。

联系作者: 徐愿坚(1973-), 男, 研究员, 主要研究方向为废弃物超临界水氧化处理。Tel: 023-68935819, E-mail: xuyuanjian@cigit.ac.cn。

Antal 等^[15]则认为,异丙醇在水热条件下也可发生脱水反应而转化为丙烯。为了进一步明确简单醇类物质在超临界水氧化条件下的反应机制,实验拟以甲醇、乙醇、异丙醇为研究对象,采用自主设计的气封壁超临界水氧化反应装置和气相色谱分析方法,系统研究简单醇类物质的超临界水氧化反应途径及过程,并借助于基元反应步骤分析其氧化降解过程中各中间产物之间的相互转化关系,探讨该类物质在超临界水氧化反应中的共同规律。

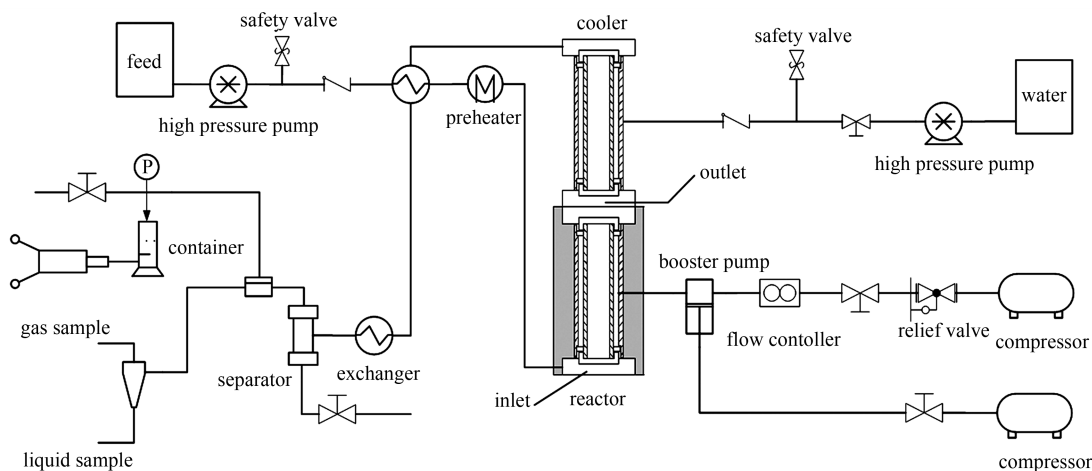


图 1 气封壁超临界水氧化系统工艺流程示意图

Figure 1 Flow scheme diagram of the continuous flow gas-sealed-wall reactor for supercritical water oxidation

由图 1 可知,整个系统由污染物储罐、污染物预热器、气体预热器、超临界水氧化反应器、冷却器以及配套高压泵及管线阀门组成。系统各关键部位均配置了高精度压力和温度传感器,以对系统压力和温度进行控制和调节。实验时,通过高压柱塞泵使反应物料先后进入预热器和反应器,并在反应器中与从侧面进入的干燥空气进行氧化降解反应后进入冷却器,通过与冷却水混合使反应流体温度降低,之后经过固液分离器、回压阀及气液分离器排出系统。当反应物料进样完毕后,通过阀门切换将去离子水泵入系统,以保证所有样品处理完全并排出系统,同时实现清洗系统的目的。

1.2 实验方法

实验所需甲醇、乙醇、异丙醇为分析纯试剂,由国药集团化学试剂有限公司提供,实验前用去离子水配成所需浓度的溶液。实验过程中控制系统压力为 25 MPa,空气流量为 10 L/min,进料流量为 17 mL/min,反应物配比及反应温度见表 1。在表 1 中,反应器进口温度指反应物料经由预热器加热后到达反应器进口处的温度,可通过污染物预热器对

1 实验部分

1.1 实验装置

实验采用自主设计的连续气封壁超临界水氧化反应装置,该装置的设计思想在于将干燥空气作为超临界水氧化反应体系的密封介质,且同时作为有机污染物超临界水氧化反应的氧化剂,达到避免设备腐蚀和管线盐沉积的目的^[16],具体工艺流程见图 1。

其进行调节;反应器出口温度指反应物料在反应器中与干燥空气发生氧化反应后并到达反应器出口处的温度,其值可通过反应器加热装置进行调节。实验开始前,首先开启污染物预热器、气体预热器及反应器加热装置,同时开启空气增压泵系统,待装置温度、压力均达到设定值并稳定运行后开始进样。每次实验运行 5 h,在进样 2 h 后开始从排出气体和液体中取样,取样间隔为 20 min,液体样品取出后通过 0.45 mm 水系膜过滤,然后放入冰箱保存待测。样品 pH 值通过梅特勒 FE20 型实验室 pH 计测定,COD 采用国标“快速消解分光光度法”测定,挥发性有机酸及其中间产物采用安捷伦 7890A 气相色谱测定。

2 结果与讨论

2.1 COD 与 pH 值分析

液体样品 COD 与 pH 值的关系见图 2。由图 2 可知,样品 COD 变化范围较大,最高超过了 2 500 mg/L,最低接近于 10 mg/L,这可能是由于反应物料中醇类有机物含量不同以及氧化反应温度差异所致。样品 COD 与其 pH 值之间具有一定的耦

合关系,即 COD 越高 pH 值越低,这可能是由于氧化缘故。
化降解程度较低时出水中含有较多低分子有机酸的

表 1 反应物配比及反应温度
Table 1 Feed concentration and reaction temperatures

Series	Reactant	Mass concentration w/%	Inlet temperature t/℃	Outlet temperature t/℃
A1	methanol	2	360	390
A2	methanol	4	360	400
B1	ethanol	2	360	390
B2	ethanol	4	360	400
B3	ethanol	2	380	410
B4	ethanol	4	380	420
B5	ethanol	6	380	430
C1	isopropanol	2	360	390
C2	isopropanol	4	360	400
C3	isopropanol	2	380	410
C4	isopropanol	4	380	420
C5	isopropanol	6	380	430

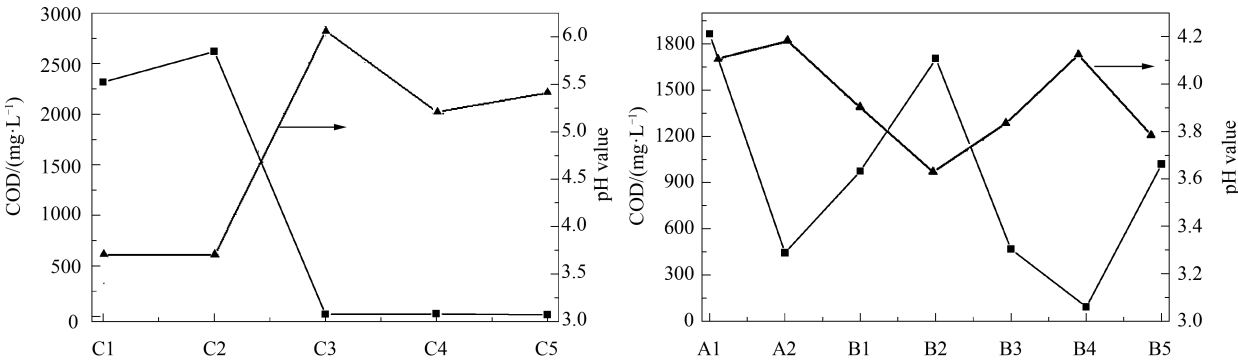


图 2 液体样品的 COD 及 pH 值
Figure 2 COD and pH value of the liquid samples

2.2 超临界水氧化反应产物分析

2.2.1 超临界水氧化反应气相产物分析

甲醇、乙醇、异丙醇超临界水氧化反应后气相产物中除了作为氧化剂引入系统的空气组分外,主要包含 CO 和 CO₂。表明在本实验中,虽然随着三种醇氧化程度的不同使其气体产物组成出现差异,但可能由于这些中间产物稳定性较差或在水中溶解度较大的原因,使得该气相产物主要代表了三种醇深度氧化后的产物,而其他中间产物未能在其中检出。

2.2.2 甲醇超临界水氧化反应液相产物分析

表 2 为甲醇超临界水氧化反应后排出液体中的主要物质及含量。由表 2 可知,甲醇超临界水氧化反应后,排出液体中主要含有甲醇、甲醛、乙醇、乙酸、丙酮。大量甲醇的存在表明在该反应条件下,甲醇并未完全氧化降解,这可能是由于反应温度较低以及停留时间较短所致。Brock 等^[17~19]在 500 ~

600 ℃系统研究甲醇超临界水氧化后也得出其转化率受停留时间和反应温度的协同影响。样品中甲醛含量较少可能是由于在该条件下甲醛极易氧化降解为 CO 和 CO₂。Rice 等^[20]利用拉曼检测技术对甲醇超临界水氧化过程进行研究后发现,甲醛含量随反应时间的变化而改变,其原因也是甲醛在该条件稳定性较差,容易发生进一步氧化降解。此外,样品中还检出少量多碳原子化合物,如乙醇、乙酸和丙酮,这可能是由自由基聚合致使碳链增长所致。众所周知,水在其临界点附近时其物理化学性质将发生突跃式的变化,如密度、黏度、介电常数、离子积降低、氢键减弱、扩散性能、非极性特征增强等,而所有这些变化都可能影响到甲醇的超临界水氧化降解过程。根据文献资料^[5,16],甲醇超临界水氧化体系中存在 CH₃O·、·CH₂OH、·CH₃、[HCO]·、[HOCO]·、[CH₃O₂]·等大量活性自由基,这些自由基之间的相

互作用即有可能导致碳链增长,形成较为稳定的乙醇、乙酸和丙酮。

表 2 甲醇超临界水氧化的主要中间产物
Table 2 Principal products for the supercritical water oxidation of methanol

Test series	Product w/(mg·L ⁻¹)				
	methanol	ethanol	formaldehyde	acetic acid	acetone
A1	1 260	13.6	15.4	16.7	36.4
A2	253.6	4.5	11.8	14.5	34.8

2.2.3 乙醇超临界水氧化反应液相产物分析

表 3 为乙醇超临界水氧化反应的主要产物。由表 3 可知,乙醇超临界水氧化反应的主要产物为乙酸、甲醇、甲醛、乙醛、丙酮、丙酸和丁酸。与表 2 相比,表 3 中乙醇残留量较少,表明乙醇超临界水氧化反应活性较甲醇高,这与 Hayashi 等^[21]的实验结果一致。虽然乙醇超临界水氧化的中间产物较甲醇更为复杂,但总体上包括三类,其一为碳链增长的反应产物,如丙酮、丙酸、丁酸;其二为碳链不变的反应产

物,如乙醛、乙酸;其三为碳链减少的反应产物,如甲醇、甲醛。Schanzenbächer 等^[13]在 430 ~ 490 ℃ 和 24.6 MPa 条件下研究了乙醇的超临界水氧化反应,其实验结果显示乙醛和甲醛为其最主要的液态中间产物。Rice 等^[22]通过拉曼光谱检测技术,也证明乙醛、甲醛和甲醇是乙醇超临界水氧化过程的中间产物。至于实验样品中检测出碳链增长的产物原因可能与甲醇相似,即由活性自由基相互作用所致^[23 ~ 25]。

表 3 乙醇超临界水氧化的主要中间产物
Table 3 Principal products for the supercritical water oxidation of ethanol

Test series	Product w/(mg·L ⁻¹)							
	ethanol	methanol	formaldehyde	acetaldehyde	acetic acid	acetone	propionic acid	butyric acid
B1	97.1	257.0	45.2	53.6	162.2	133.4	7.1	6.5
B2	200.4	532.5	33.5	38.9	1 057.7	46.2	7.3	8.6
B3	61.9	265.7	36.7	28.5	300.7	49.6	8.4	6.7
B4	9.0	116.8	42.6	30.5	110.9	29.4	7.8	7.2
B5	55.5	416.4	22.4	47.8	2 155.8	65.3	7.0	7.6

2.2.4 异丙醇超临界水氧化反应液相产物分析

表 4 为异丙醇超临界水氧化反应的主要产物。由表 4 可知,在异丙醇超临界水氧化产物中,除了残留异丙醇以及乙醇外,其余产物与乙醇超临界水氧化反应产物相同。具体包括三类:其一是碳链增长

的产物,如丁酸;其二是碳链不变的产物,如丙酮、丙酸;其三是碳链减少的产物,如乙醛、乙醇、乙酸、甲醛、甲醇。Hunter 等^[14]采用拉曼光谱检测技术对异丙醇超临界水氧化反应进行了系统研究,认为丙酮为其最主要的中间产物。

表 4 异丙醇超临界水氧化的主要中间产物
Table 4 Primary products for the supercritical water oxidation of isopropanol

Test series	Product w/(mg·L ⁻¹)							
	isopropanol	methanol	ethanol	formaldehyde	acetaldehyde	acetone	acetic acid	propionic/butyric acid
C1	20.3	62.5	4.4	68.2	73.4	1 256.0	508.5	13.7/8.7
C2	6.5	111.5	14.2	53.5	38.6	1 200.9	834.6	7.6/14.4
C3	6.0	87.2	6.1	28.9	27.4	37.9	653.4	8.4/9.8
C4	5.2	113.4	10.0	25.8	24.7	45.9	605.8	6.8/6.5
C5	4.3	70.0	5.5	18.7	12.4	20.9	421.4	6.2/5.9

在表 4 中,C1 和 C2 实验丙酮含量较高,而 C3、C4、C5 实验丙酮含量较低,这可能是由于氧化反应温度差异所致。至于实验中所观察到丁酸的形成,

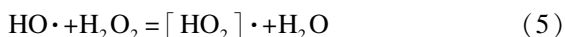
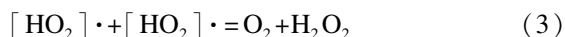
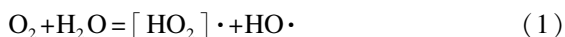
可能与甲醇和乙醇氧化反应相似,也是由于活性自由基相互作用所致。但结合表 2 和表 3 还可以看出,异丙醇超临界水氧化时只有丁酸一种碳链增长

的产物,而甲醇和乙醇氧化时均出现多种碳链增长的产物。这可能是由于异丙醇超临界水氧化过程中形成的活性自由基种类和数量增多,导致自由基之间的竞争作用增强,进而影响碳链的增长。此外还可以看出,在三种醇类物质超临界水氧化反应中碳链降低较碳链增长更占优势,即反应的最终产物必定是碳链降低的产物,这与有机污染物超临界水氧化降解为 CO_2 、水和其他小分子化合物这一总体趋势完全吻合。对于三种醇在超临界水氧化反应过程中出现碳链增长中间产物的反应机理,由于涉及氧化降解与聚合反应的动力学竞争而异常复杂,尚有待于进一步的深入研究。结合表2和表3可以看出,在各中间产物中,醛类物质稳定性较差,极易进一步氧化降解,而酸类物质则较为稳定,特别是乙酸,已表现为有机物降解过程重要的末端产物^[10,26]。

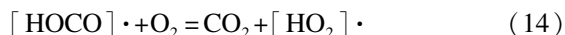
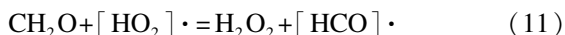
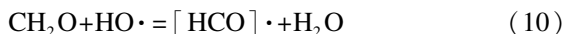
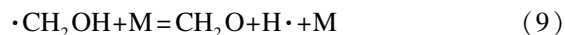
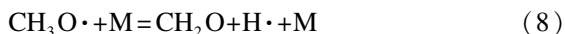
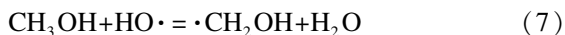
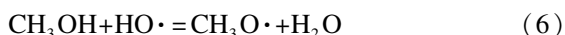
2.3 基元反应路径分析

2.3.1 甲醇超临界水氧化路径分析

氧气作为超临界水氧化反应的氧化剂,其本身在超临界水中将发生如下自由基反应^[8,19]



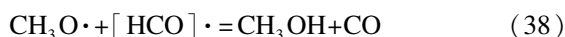
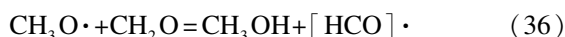
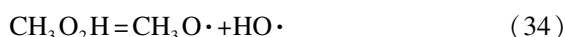
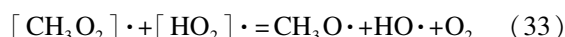
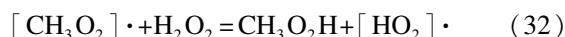
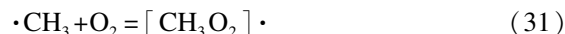
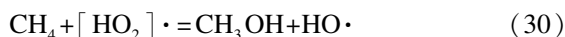
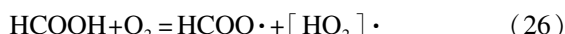
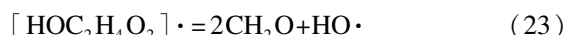
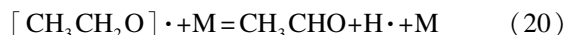
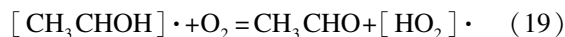
甲醇超临界水氧化反应时首先是脱去一个氢原子生成 $\text{CH}_3\text{O} \cdot$ 和 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 自由基,然后受 O_2 、 $[\text{HO}_2] \cdot$ 、 $\text{HO} \cdot$ 等物质的攻击,继续脱去氢原子相继生成 CH_2O 、 $[\text{HCO}] \cdot$ 、 CO 、 CO_2 ,具体化学反应式如下^[12]:



2.3.2 乙醇超临界水氧化路径分析

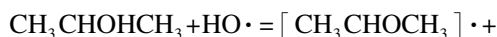
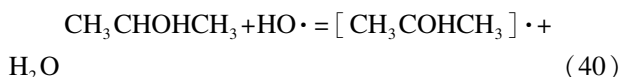
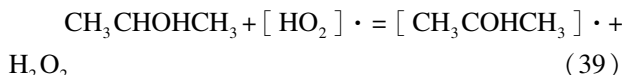
乙醇超临界水氧化时也是首先脱去一个氢原子生成 $[\text{CH}_3\text{CHOH}] \cdot$ 、 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}] \cdot$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}] \cdot$ 中间体。由于这些中间体均不稳定,容易受到 O_2 、 $[\text{HO}_2] \cdot$ 、 $\text{HO} \cdot$ 等物质的攻击,发生一系列的降解反

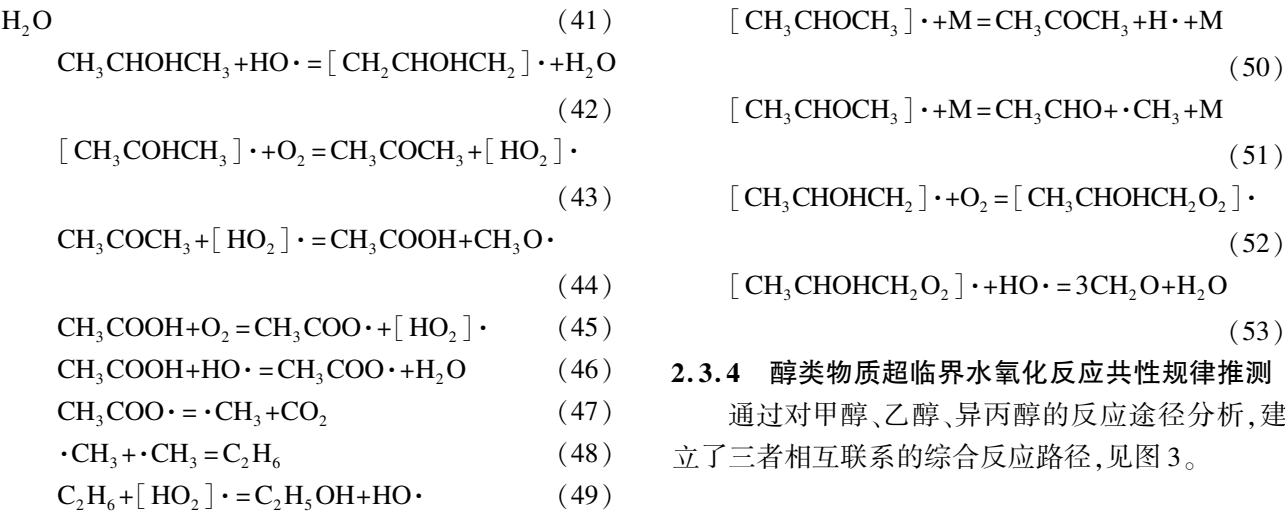
应,其中, $[\text{CH}_3\text{CHOH}] \cdot$ 降解为 CH_3CHO ,然后继续降解为 HCOOH 、 $\text{CH}_3\text{O} \cdot$ 、 $\cdot\text{CH}_3$ 、 CO 等单碳原子中间产物。 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}] \cdot$ 有两条降解路径,一是直接降解形成 $\cdot\text{CH}_3$ 和 CH_2O ;二是脱去一个氢原子形成 CH_3CHO ,然后继续降解为单碳原子中间产物。 $[\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}] \cdot$ 通过氧化降解为 CH_2O 。最后这些单碳原子中间体氧化脱氢,具体过程如下:



2.3.3 异丙醇超临界水氧化路径分析

异丙醇超临界水氧化过程也是通过脱去氢原子逐渐将3个碳原子的中间体转化为2个碳原子的中间体,然后进一步转化为单碳原子中间体,最后生成 CO_2 和水。涉及的中间产物主要有 $[\text{CH}_3\text{COHCH}_3] \cdot$ 、 $[\text{CH}_3\text{CHOCH}_3] \cdot$ 、 $[\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3] \cdot$ 、 CH_3COCH_3 、 $\text{CH}_3\text{COO} \cdot$ 、 CH_3COOH 、 CH_3CHO 、 $\text{CH}_3\text{O} \cdot$ 、 $\cdot\text{CH}_3$ 、 CH_2O 等。具体化学反应式如下:





间产物,但总体来看,趋势是向碳链降低的方向进行。产物主要有醇、醛、丙酮、有机酸类物质。行,即通过脱氢和裂解反应最后生成 CO_2 和水,中间

参考文献

- [1] PORTELA J R, NEBOT E, DE LA OSSA E M. Generalized kinetics models for supercritical water oxidation of cutting oil wastes[J]. J Supercrit Fluids, 2001, **21**(2): 135-145.
- [2] PÉREZ I V, ROGAK S, BRANION R. Supercritical water oxidation of phenol and 2, 4-dinitrophenol[J]. J Supercrit Fluids, 2004, **30**(1): 71-87.
- [3] CUI B C, CUI F Y, JING G L, XU S L, HUO W J, LIU S Z. Oxidation of oily sludge in supercritical water[J]. J Hazard Mater, 2009, **165**(1/3): 511-517.
- [4] MARULANDA V, BOLAÑOS G. Supercritical water oxidation of a heavily PCB contaminated mineral transformer oil: Laboratory-scale data and economic assessment[J]. J Supercrit Fluid, 2010, **54**(2): 258-265.
- [5] VOGEL F, BLANCHARD J L D, MARRONE P A, RICE S F, WEBLEY P A, PETERS W A, SMITH K A, TESTER J W. Critical review of kinetic data for the oxidation of methanol in supercritical water[J]. J Supercrit Fluid, 2005, **34**(3): 249-286.
- [6] BRUNNER G. Near and supercritical water. Part 2: Oxidative processes[J]. J Supercrit Fluids, 2009, **47**(3): 382-390.
- [7] SAVAGE P E, ROVIRA J, STYLSKI N, MARTINO C J. Oxidation kinetics for methane/methanol mixtures in supercritical water[J]. J Supercrit Fluids, 2000, **17**(2): 155-170.
- [8] SAVAGE P E, YU J L, STYLSKI N, BROCK E E. Kinetics and mechanism of methane oxidation in supercritical water[J]. J Supercrit Fluids, 1998, **12**(2): 141-153.
- [9] ARMBRUSTER U, MARTIN A, KREPEL A. Partial oxidation of propane in sub- and supercritical water[J]. J Supercrit Fluids, 2001, **21**(3): 233-243.
- [10] MAHARREY S P, MILLER D R. A direct sampling mass spectrometer investigation of oxidation mechanisms for acetic acid in supercritical water[J]. J Phys Chem A, 2001, **105**(24): 5860-5867.
- [11] WEBLEY P A, TESTER J W. Fundamental kinetics of methane oxidation in supercritical water[J]. Energy Fuels, 1991, **5**(3): 411-419.
- [12] HIROSAKA K, FUKAYAMA M, WAKAMATSU K, ISHIDA Y, KITAGAWA K, HASEGAWA T. Combustion of ethanol by hydrothermal oxidation[J]. Pro combust Inst. 2007, **31**(2): 3361-3367.
- [13] SCHANZENBÄCHER J, YAYLOR J D, TESYER J W. Ethanol oxidation and hydrolysis rates in supercritical water[J]. J Supercrit Fluids, 2002, **22**(2): 139-147.
- [14] HUNTER T B, RICE S F, HANUSH R G. Raman spectroscopic measurement of oxidation in supercritical water. 2. Conversion of isopropyl alcohol to acetone[J]. Ind Eng Chem Res, 1996, **35**(11): 3984-3990.
- [15] ANTAL Jr M J A, CARLSSON M, XU X, ANDERSON D G M. Mechanism and kinetics of the acid-catalyzed dehydration of 1-and 2-propanol in hot compressed liquid water[J]. Ind Eng Chem Res, 1998, **37**(10): 3820-3829.
- [16] YANG S, WANG G, XU Y. New design of supercritical water oxidation reactor for sewage sludge treatment[J]. Adv Mater Res, 2013, **774-776**: 212-215.
- [17] BROCK E E, SAVAGE P E. Detailed chemical-kinetics model for supercritical water oxidation of C-1 compounds and H_2 [J]. AIChE J, 1995, **41**(8): 1874-1888.
- [18] BROCK E E, OSHIMA Y, SAVAGE P E, BARKER J R. Kinetics and mechanism of methanol oxidation in supercritical water[J]. J Phys Chem, 1996, **100**(39): 15834-15842.
- [19] BROCK E E, SAVAGE P E, BARKER J R. A reduced mechanism for methanol oxidation in supercritical water[J]. Chem Eng Sci, 1998, **53**(5): 857-867.
- [20] RICE S F, HUNTER T B, RYDÉN Å C, HANUSH R G. Raman spectroscopic measurement of oxidation in supercritical water. 1. Conversion of methanol to formaldehyde[J]. Ind Eng Chem Res, 1996, **35**(7): 2161-2171.
- [21] HAYASHI R, ONISHI M, SUGIYAMA M, KODA S, OSHIMA Y. Kinetic analysis on alcohol concentration and mixture effect in supercritical water oxidation of methanol and ethanol by elementary reaction model[J]. J Supercrit Fluids, 2007, **40**(1): 74-83.
- [22] RICE S F, CROISSET E. Oxidation of simple alcohols in supercritical water. III. Formation of intermediates from ethanol[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, **40**(1): 86-93.
- [23] SAVAGE P E. Organic chemical reactions in supercritical water[J]. Chem Rev, 1999, **99**(2): 603-621.
- [24] MARINOV N M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation[J]. Int J Chem Kinet, 1999, **31**(3): 183-220.
- [25] HIROSAKA K, KOIDO K, FUKAYAMA M, OURYOJI K, HASEGAWA T. Experimental and numerical study of ethanol oxidation in sub-critical water[J]. J Supercrit Fluids, 2008, **44**(3): 347-355.
- [26] GOTO M, NADA T, OGATA A, KODAMA A, HIROSE T. Supercritical water oxidation for the destruction of municipal excess sludge and alcohol distillery wastewater of molasses[J]. J Supercrit Fluids, 1998, **13**(1/3): 277-282.