

УДК 547.562.1+62-642+544.452+543.873/.874

Влияние иницирующих добавок на окисление фенола в водокислородном флюиде*

А.В. Шишкин, С.А. Алехин, М.Я. Сокол

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: andrshi@itp.nsc.ru

Исследовано окисление фенола в водокислородном флюиде в трубчатом реакторе периодического действия при его равномерном нагреве ($1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Увеличение количества O_2 сверх стехиометрического отношения на 25 % приводит к повышению степени выгорания углерода в 1,09 раза. Замена 10 % стехиометрического количества кислорода закисью азота приводит к такому же увеличению степени выгорания углерода в первую очередь за счет его дожигания при температуре $\geq 400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Замена части фенола изопропанолом приводит к повышению степени выгорания углерода в 1,02 раза. Впервые установлено, что гетерогенный механизм окисления фенола в водокислородном флюиде является основным. Однако надстехиометрическое количество O_2 , а также добавление N_2O и изопропанола интенсифицируют газозное горение углерода. Обнаружено каталитическое влияние Pt-Rh/Pt-термопары на степени превращения фенола в присутствии O_2 при температуре выше $135\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ключевые слова: фенол, окисление, водокислородный флюид, закись азота, изопропанол.

Введение

Фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) относится к токсичным веществам (класс опасности 2), его предельно допустимая концентрация в воде составляет $0,001\text{ мг/л}$ [1]. Фенол и его производные являются наиболее распространенными загрязнителями сточных вод предприятий химической, целлюлозно-бумажной, фармацевтической промышленности, агропромышленного и муниципального хозяйства [2]. Сверхкритическое водное окисление (СКВО) стоков этих предприятий рассматривается в качестве одного из перспективных методов очистки воды от фенола [3–5]. Преимущества СКВО подробно описывались в обзоре [6]. По сравнению со сжиганием осадка сточных вод СКВО имеет более низкие эксплуатационные расходы и безвредные продукты очистки [7]. Кроме того предприятие по СКВО осадков сточных вод может являться источником экологически чистой тепловой энергии [8]. При частичном окислении осадков сточных вод в процессе СКВО

* Работа выполнена в рамках государственного задания ИТ СО РАН.

можно получать ценные газовые продукты, что ещё в большей степени снижает стоимость такого процесса [9, 10].

Данные по некаталитической окислительной конверсии фенола в суб- и сверхкритической воде охватывают интервал температур от 300 до 500 °С. В работе [4] окисление фенола проводилось в проточном трубчатом реакторе из сплава Hastelloy C-276 (внутренний диаметр 1,4 мм, длина 4 м) при температуре 300–420 °С, давлении 19–28 МПа, времени выдержки 4–111 с, начальной концентрации фенола до $5,3 \cdot 10^{-3}$ М и кислорода до $6,4 \cdot 10^{-2}$ М. Было показано, что степень превращения фенола при стехиометрическом количестве O_2 составляет 60 %, увеличение давления и повышение концентрации O_2 (до избытка 250 и 450 % соответственно) приводит к росту степени превращения фенола до 90–100 %. В составе продуктов превращения были обнаружены CO_2 , СО, карбоновые кислоты, феноксифенолы, бифенол и дибензофуран. Согласно исследованию [11], окисление фенола инициируется двумя параллельными реакциями, одна из которых приводит к образованию продуктов раскрытия цикла, а другая — к образованию продуктов димеризации. Вклад реакций димеризации возрастает при увеличении содержания фенола в водном растворе [4, 11, 12]. Ароматические димеры участвуют в реакциях, приводящих к образованию смолистых веществ и науглероженного остатка [6]. Повышение температуры сверхкритической воды (СКВ) до 505 °С при 25 МПа в проточном реакторе из сплава Inconel 625 и избытка O_2 до 39 % при времени пребывания 30 с способствует увеличению степени превращения фенола (с концентрацией 4 % масс.) до 99,98 % [13].

В работе [14] было проведено моделирование окисления фенола в СКВ. Авторами изучалось влияние температуры, концентрации фенола и кислорода, времени пребывания в проточном реакторе на степень превращения фенола и выход продуктов. Было показано, что в диапазоне температур 460–500 °С при увеличении времени пребывания реагентов в реакторе до 90 с снижается выход опасных продуктов (феноксифенолов, бифенолов, дибензофурана, дибензо-*p*-диоксина) и повышается выход H_2O и CO_2 . Отмечалось, что высокому выходу H_2O и CO_2 способствует высокая концентрация O_2 (рекомендован 4-кратный избыток над стехиометрическим отношением) и относительно низкая концентрация фенола (рекомендовано $< 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

В работе [15] при исследовании окисления отхода целлюлозно-бумажной промышленности, содержащего 20,82 мкг/г фенолов (в расчете на органическое вещество), в водокислородном флюиде с помощью проточного трубчатого реактора при давлении 25 МПа и градиенте температуры вдоль оси реактора 390–600 °С было установлено, что увеличение коэффициента избытка кислорода от 0,73 до 2,52 приводит к уменьшению содержания фенолов в отходящей воде от 45540 до 129 мкг/дм³.

В работе [16] было показано, что окисление фенола (0,01 моль/л) кислородом воздуха (при парциальном давлении O_2 0,2–0,7 МПа и H_2O 0,9–1,9 МПа) в автоклаве с мешалкой (сталь 316, объем 250 мл, загрузка H_2O 185 мл) происходит уже при 175–210 °С.

Элементарные расчеты показывают, что в условиях, описанных в работе [16], на газовую фазу приходится лишь 17 % (175 °С)–13 % (210 °С) объема автоклава. По-видимому, в газовой фазе и происходила основная реакция окисления, т.к. именно в этой фазе при заданных условиях загрузки молярное отношение кислород/фенол было близко к стехиометрическому. В жидкой фазе из-за низкой растворимости O_2 это отношение получалось более чем на порядок меньше. Отмечалось, что увеличение парциального давления O_2 при постоянной температуре приводило к существенному росту скорости

превращения фенола, что также указывает на прохождение основной реакции в газовой фазе или на границе фаз. Добавление небольших количеств H_2O_2 в работе [16] привело к увеличению скорости окисления даже при более низких температурах (100 °C). Такой эффект может быть обусловлен протеканием реакции Фентона [17].

Поскольку окисление фенола в суб- и сверхкритической воде протекает по свободнорадикальному механизму [6, 11, 18], то повышение количества свободных радикалов в реакционной среде может увеличить скорость реакции. Одним из способов повышения количества радикалов O, H и HO является добавление в реакционную среду N_2O [19], H_2O_2 [16, 20], CH_4 [5], $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ [21].

В работе [5] исследовалось влияние метана на окисление фенола в СКВ при 25 МПа, начальной температуре 500 °C и различных расходах реагентов в вертикально расположенном трубчатом реакторе в двух режимах: при смешении CH_4 и O_2 во встречных струях в восходящем спутном потоке раствора фенола, а также при смешении потоков CH_4 , O_2 и раствора фенола в нижней части реактора. Было показано, что в обоих режимах окисления добавка метана приводит к значительному (на несколько порядков) снижению содержания фенола в отходящей воде. Исходя из меньшего остаточного содержания фенола в воде при смешении потоков реагентов в нижней части реактора, авторами [5] был сделан вывод о большей эффективности этого способа окисления по сравнению с окислением во встречных струях CH_4 и O_2 .

Из приведенного обзора видно, что исследования окисления фенола в суб- и сверхкритической воде проводились при различных соотношениях фенол/кислород, геометрии и материала реактора, методах измерения остаточной концентрации фенола и условиях проведения эксперимента.

Цель представленной работы заключалась в определении динамики окисления фенола в водокислородном флюиде, в том числе с участием добавок N_2O и изопропанола, при равномерном нагреве реактора до 600 °C. Эта методика использовалась ранее для исследования особенностей окисления ряда летучих органических веществ, включая изопропанол [22]. Работа выполнена в реакторе периодического действия, что позволяет в одном эксперименте выявить интервалы температур наиболее интенсивного окисления фенола и продуктов его конверсии.

1. Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на установке, описанной в работе [23]. Схематичное изображение реактора показано на рис. 1. Реактор 1 (внутренний диаметр 30 мм, длина 90 мм, толщина стенки 15 мм) и конструкционные элементы были изготовлены из нержавеющей стали 12X18H10T (аналог AISI 321H). Реактор размещался в цилиндрической печи, нагреваемой омическим нагревателем. Скорость нагрева регулировалась термoproграмматором и хромель-алюмелевой термопарой T_{out} 2, установленной на внешней стенке реактора. Дополнительно температура реактора измерялась двумя хромель-алюмелевыми термопарами 3, расположенными у его торцов. Температура реакционной смеси T_{in} измерялась платинородий-платиновой (Pt-Rh/Pt, тип S) термопарой 4. Pt-Rh/Pt-термопара размещалась в корундовой двухканальной трубке 5 внешним диаметром 3 мм. Открытый конец термопары выходил из трубки на 13 мм и располагался по центру реакционного объема. Давление реагентов P измерялось тензодатчиком 6 (предел измерения 100 МПа). Погрешность измерения абсолютных значений температуры и давления составляла $\pm 1,5$ °C и $\pm 0,15$ МПа соответственно. Погрешность непрерывного измерения

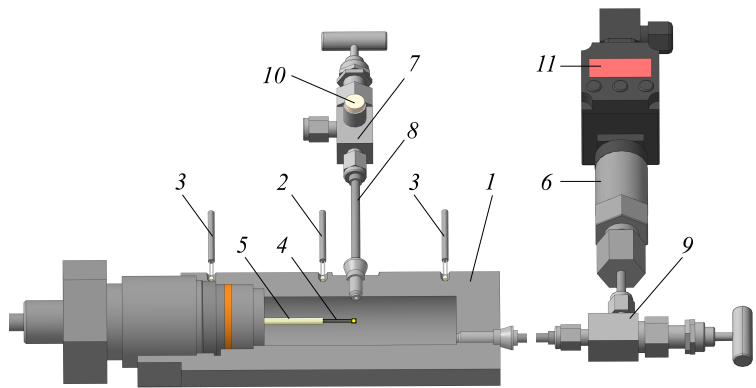
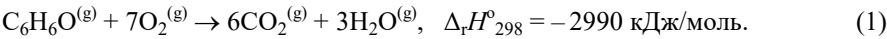


Рис. 1. Схема реактора.

1 — реактор, 2 — управляющая термопара (T_{out}), 3 — контрольные термопары, 4 — внутренняя термопара (T_{in}), 5 — корундовая трубка, 6 — датчик давления, 7 — регулировочный вентиль, 8 — капилляр ввода-вывода реактантов, 9 — запорный вентиль, 10 — резиновая шайба, 11 — индикатор-коммуникатор.

относительных величин была на порядок меньше. Временные зависимости температуры и давления регистрировались в цифровом виде с частотой 0,5 Гц. Реагенты подавались в реактор через регулировочный вентиль 7 по капилляру 8, вваренному в центральную часть боковой стенки реактора. Объем реактора V_R , находящийся внутри печи (реакционный объем), равнялся $66,5 \text{ см}^3$, а объем реактора вне печи (канал ввода термопары в реактор, капилляры, связывающие реактор с вентилями 7 и 9, тензодатчик) составлял $V_C = 1,44 \text{ см}^3$. Перед заправкой реагентами реактор вакуумировали с помощью форвакуумного насоса.

Поскольку растворение кислорода в жидкой фазе является незначительным [24], то полное окисление фенола происходит в основном в газовой фазе при реакции



Здесь и ниже термодимические данные и свойства флюидов выбраны из базы данных [25].

Количество реагентов, заправленных в реактор в каждом из опытов, представлено в табл. 1. Поскольку фенол при комнатной температуре находится в твердом состоянии (температура плавления 41°C [26]), то для его заправки в реактор заготавливался водный раствор фенола в шприце. Сначала в предварительно вакуумированный реактор через резиновую шайбу 10 (рис. 1) заправляли 1,62 мл H_2O (избыточное количество

Таблица 1

Условия опытов

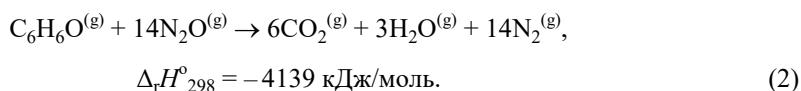
№ опыта	Загружено								OR	Q _{max} , кДж	
	C ₆ H ₆ O	O ₂		N ₂ O		C ₃ H ₈ O	N ₂				H ₂ O
	ммоль	МПа	ммоль	МПа	ммоль	ммоль	МПа	ммоль			ммоль
1	10,00	—	—	—	—	—	2,89	69,98	51±2	—	—
2	10,00	2,87	69,96	—	—	—	—	—	51±2	1,00	29,89
3	10,01	3,59	87,55	—	—	—	—	—	51±2	1,25	29,93
4	9,82	2,69	65,46	0,28	6,90	—	—	—	51±2	1,00	29,92
5	9,63	2,61	63,44	0,55	13,62	—	—	—	51±2	1,04	29,81
6	7,06	2,89	70,33	—	—	4,74	—	—	51±2	1,00	29,98

Примечание: давление газов приведено для температуры заправки в реактор 50°C .

по сравнению с V_C). Далее реактор нагревали до 130 °С и выдерживали в течение 45 минут для переконденсации воды из реактора в объем V_C , чтобы исключить прямое попадание фенола в холодные объемы после заправки. Затем реактор охлаждали до 50 °С и выдерживали при этой температуре. Для подготовки раствора фенола использовали 0,44 г H_2O .

Компоненты раствора (табл. 1) взвешивали на электронных весах (с погрешностью измерения 0,1 мг) непосредственно в шприце. Количество реагентов выбиралось таким, чтобы максимальное количество тепла $Q_{\max}$, которое могло бы выделяться в опыте, равнялось величине $Q_{\max,0} = 29,9$ кДж, соответствующей окислению 10 ммоль фенола при реакции (1). С учетом равновесия жидкость – жидкость в системе вода – фенол [26] реактор 1, вентиль 7 и капилляр 8 (рис. 1) нагревали выше температуры бинодали на 10–20 °С. После заправки раствора фенола через вентиль 7 последовательно вводили 0,3 мл H_2O и заданное количество газов (табл. 1). В опыте 1 кислород замещен на N_2 . Этот опыт подобен опыту 2, что позволило выявить эффекты окисления на фоне превращений фенола в H_2O .

В опытах 4 и 5 количество N_2O рассчитывалось таким образом, чтобы общее (для N_2O и O_2) кислородное отношение $OR = n_{O_2} / 7n_{ph} = 1$ (где 7 — стехиометрический коэффициент кислорода в уравнении (1), n_{ph} — количество молей загруженного фенола, n_{O_2} — количество молей заправленного кислорода, составляющее при добавлении закиси азота $n_{O_2} = 0,5n_{N_2O}$), а доля замещаемого закисью азота кислорода составляла 5 и 10 % мол. соответственно. Брутто-реакция окисления фенола N_2O может быть записана в виде:



После загрузки всех реагентов реактор нагревали со скоростью 1 °С/мин до 600 °С. После завершения опыта реактор охлаждали и с помощью квадрупольного масс-спектрометра MC7303 по методике, описанной в работе [27], определяли состав газовых продуктов. Затем из реактора извлекали Pt-Rh/Pt-термопару (4, рис. 1) и отжигали ее для очистки от смолистого налета, обнаруженного во всех опытах, в воздушной атмосфере при 830 °С в течение 100 минут. Реактор без Pt-Rh/Pt-термопары подвергали окислительному отжигу при 600 °С в течение 2 часов в водокислородном флюиде ($\approx 1,4$ мл $H_2O + 0,5$ МПа O_2) и определяли количество CO_2 . Источником CO_2 в опытах 2–5 являлся фенол, а в опыте 6 — фенол и изопропанол. Количество CO_2 , полученного после отжига реактора, составляло 0,3–1,0 % от количества CO_2 , полученного в реакторе после опыта.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Общие особенности опытов

В условиях представленной работы все выводы об особенностях превращения фенола в смесях различного состава (табл. 1) при равномерном увеличении температуры стенки реактора T_{out} со скоростью 1 °С/мин получены на основе измерений временных зависимостей температуры T_{in} , их разницы $\Delta T = T_{in} - T_{out}$ (рис. 2a, 3a), давления $P(t, T_{out})$ и скорости его изменения $dP/dt(t, T_{out})$ в смеси реагентов в реакторе (рис. 2b, 3b), а также масс-спектрометрических измерений количества CO_2 после опыта (табл. 2). На основе данных о количестве CO_2 , образовавшегося при горении топлива $[CO_2]^*$, была определена

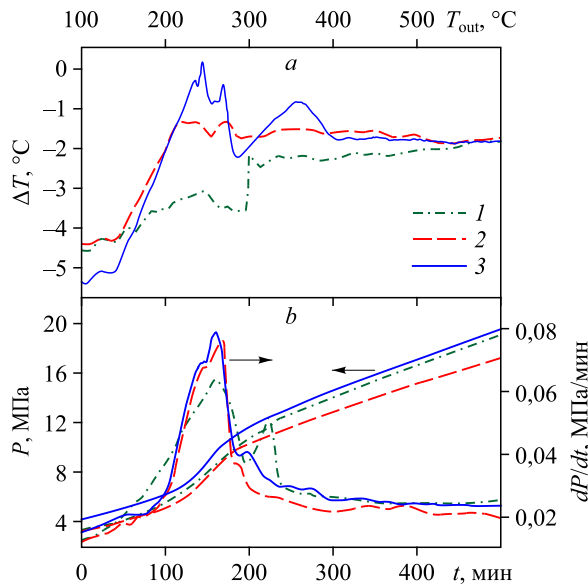


Рис. 2. Температурно-временные зависимости разности температур между внутренней и внешней термопарами $\Delta T(t, T_{out}) = T_{in} - T_{out}$ (a), давления в реакторе P и его производной по времени $dP(t, T_{out})/dt$ (b) в опытах 1, 2 и 3 (табл. 1).

1–3 — зависимости $\Delta T(t, T_{out})$, $P(t, T_{out})$ и $dP/dt(t, T_{out})$, соответствующие опытам 1–3 из табл. 1.

степень выгорания углерода топлива $\alpha = 100 \% [CO_2]^* / [C]_f$, где $[C]_f$ — количество углерода в исходном топливе (табл. 2). Наибольшее значение α (табл. 2) получено в опыте 3 при окислении фенола в избытке O_2 ($OR = 1,25$).

Согласно данным [28, 29], оксиды металлов на стенке реактора каталитически влияют на окисление фенола. Каталитическое влияние Pt-Rh/Pt-термопары проявилось

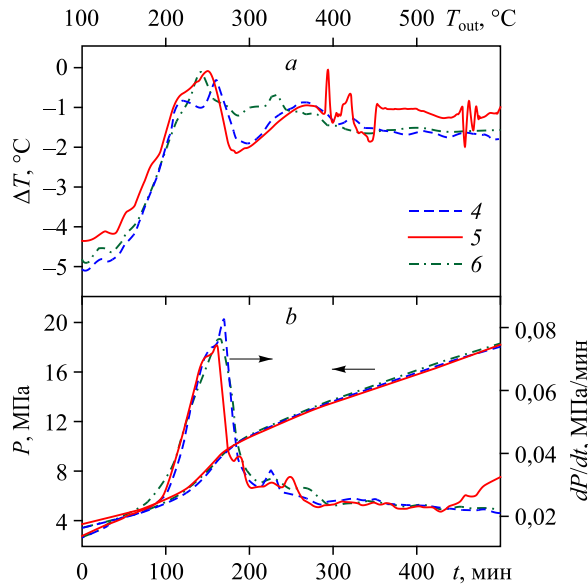


Рис. 3. Температурно-временные зависимости разности температур между внутренней и внешней термопарами $\Delta T(t, T_{out}) = T_{in} - T_{out}$ (a), давления в реакторе P и его производной по времени $dP(t, T_{out})/dt$ (b) в опытах 4, 5 и 6 (табл. 1).

4–6 — зависимости $\Delta T(t, T_{out})$, $P(t, T_{out})$ и $dP/dt(t, T_{out})$, соответствующие опытам 4–6 из табл. 1.

Таблица 2
Сжигание органического углерода и превращение окислителя

№ опыта	[C] _г ммоль	[CO ₂] [*] , ммоль	α , %	ΔS , °С·мин	Степень превращения	
					O ₂ , %	N ₂ O, %
2	60,0	52,4	87,3	352	87,3	–
3	60,1	57,3	95,5	378	76,4	–
4	58,9	54,4	92,4	411	92,7	80,7
5	57,8	54,9	95,0	531	93,7	68,0
6	56,6	50,2	88,8	457	88,8	–

в опытах 2–6 настоящей работы (т.е. в присутствии O₂ (см. табл. 1)) в том, что тепловыделение (уменьшение $|\Delta T|$ от T_{out}) началось при температуре $T_{\text{out}} \approx 140$ °С. При этой температуре оценочное давление насыщенного пара фенола $P_{\text{st,Ph}} = 26,7$ кПа и его количество $N_{\text{st,Ph}} = 0,51$ ммоль [26]. На поверхности Pt-Rh/Pt-термопары (T_{in}) и корундовой керамики также было обнаружено образование смолистого налета. При стехиометрическом отношении окислителя ($\text{OR} \approx 1$) замещение кислорода молекулами N₂O интенсифицировало окисление C₆H₅ОН.

С использованием зависимости $\Delta T(t, T_{\text{out}})$ (рис. 2а, 3а) были рассчитаны площади S под кривыми 1–6 в интервале температуры $T_{\text{out}} = 140–600$ °С. По разнице площадей $\Delta S = S_i - S_1$ (i — номер опыта, табл. 2) было установлено влияние состава реагентов на режим и интенсивность горения топлива. Низкие значения ΔS являются следствием поверхностного (гетерогенного) механизма горения [22, 23], при котором из-за высокой теплоемкости стенки реактора и термостабилизирующего действия термопрограмматора температура стенки реактора практически не изменяется относительно заданной T_{out} и наблюдаемые изменения $\Delta T(t, T_{\text{out}})$ определяются температурой T_{in} . Значения ΔS (табл. 2) в опытах 4–6 более высокие, чем в опытах 2, 3, что указывает на увеличение интенсивности объемного (гомогенного) горения при добавлении N₂O и изопропанола.

Поскольку установлено, что наблюдаемые в опытах процессы превращения фенола связаны с испарением смеси жидких реагентов, то была проведена оценка минимальной температуры полного испарения чистых фенола $T_{\text{ev,Ph}}$, воды $T_{\text{ev,W}}$ и изопропанола $T_{\text{ev,IP}}$. В соответствии с количеством загруженной воды (табл. 1), объемом реактора V_R и данными [25] во всех опытах полное испарение чистой воды должно было наступить при температуре $T_{\text{ev,W}} = 230$ °С. Повышение количества воды за счёт полного окисления 10 ммоль фенола может сместить эту температуру до 257 °С. Температура полного испарения фенола и изопропанола была оценена из их количества (табл. 1) с использованием уравнения идеального газа и величины давления насыщенного пара P_{st} [25, 26]. В результате получено $T_{\text{ev,Ph}} = 268$ (опыты 1–3), 267 (4), 266 (5), 252 (6) °С и $T_{\text{ev,IP}} = 104$ °С (6). Эти значения являются минимальными, поскольку в условиях опытов 1–6 скорость испарения жидкой фазы определяется не только величиной P_{st} , но и изменением площади ее поверхности. Изменение скорости испарения смесей реагентов в опытах 1–6 отчетливо проявилось на зависимостях $P(t, T_{\text{out}})$ и $dP/dt(t, T_{\text{out}})$ (рис. 2б, 3б), в частности, на зависимости $dP/dt(t, T_{\text{out}})$ в виде максимума. Значения $T_{\text{ev,Ph}}$ в пределах 10 °С согласуются с наблюдаемыми положениями максимумов dP/dt (рис. 2б, 3б).

За температуру завершения испарения (окончательный выход на изохору кривых $P(t, T_{\text{out}})$) можно принять положение минимума $T_{\text{out}} = T_{\text{min}}$ на зависимостях $dP/dt(t, T_{\text{out}})$, реализующегося после абсолютного максимума (рис. 2б, 3б). После этого минимума

кривые $dP/dt(t, T_{\text{out}})$ изменяются незначительно. Для опытов 2–6 (табл. 1) T_{min} находится в интервале температур 282–290 °С, а для опыта 1 — при 297 °С (рис. 2б, 3б).

В настоящей работе окисление $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ реализовано на фоне его испарения в смеси жидких реагентов, т.е. в условиях его накопления в газовой фазе. Поэтому первый опыт проводился в смеси $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$. Это позволило выявить влияние добавок O_2 (опыты 2–6), N_2O (4, 5) и $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (6) на степень превращения фенола в водяном паре, что может быть использовано для создания эффективных методов экологически чистого окисления фенола в водных растворах.

2.2. Превращение фенола при равномерном нагреве смеси $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$

В данном разделе приведены результаты опыта 1 (табл. 1) по превращению $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ без добавления окислителя. На рис. 2а (кривая 1) показана зависимость $\Delta T(t, T_{\text{out}})$. Видно, что $|\Delta T|$ уменьшается и при температуре $T_{\text{out}} = 245$ °С достигает минимального значения $|\Delta T| = 3,1$ °С. Возможными причинами такого поведения являются термохимические процессы превращения $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ на поверхности Pt-Rh/Pt-термопары T_{in} , усиление тепломассопереноса от стенки реактора, включая поверхность раствора $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, к термопаре T_{in} . Изменение характера зависимости $\Delta T(t, T_{\text{out}})$ (увеличение $|\Delta T|$ до 3,5 °С) в интервале температур $T_{\text{out}} = 245–262$ °С объясняется началом уменьшения скорости испарения раствора (на что указывает наличие максимума на кривой $dP/dt(t, T_{\text{out}})$ (1, рис. 2б)) и, как следствие, охлаждение Pt-Rh/Pt-термопары T_{in} из-за увеличения скорости испарения адсорбированных на ее поверхности молекул, прежде всего, воды.

На рис. 2б видно, что при $T_{\text{out}} = 297$ °С в опыте 1 (кривая 1) «завершилось» испарение раствора $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$, при этом одновременно уменьшилась $|\Delta T|$ с 3,5 до 2,1 °С (1, рис. 2а). Максимальная скорость образования низкомолекулярных продуктов превращения фенола в реакторе реализовалась при $T_{\text{out}} = 323$ °С (1, рис. 2б). Это следует из наличия изгиба на кривой $P(t, T_{\text{out}})$ и максимума на кривой $dP/dt(t, T_{\text{out}})$ (1, рис. 2б) при $T_{\text{out}} = 323$ °С. Очевидно, что превращение фенола включало образование не только низкомолекулярных частиц, но и более высокомолекулярных, чем фенол, соединений [6, 30] при каталитическом участии окисированной стенки реактора (FeO_x) и поверхности Pt-Rh/Pt-термопары T_{in} . Процесс укрупнения частиц, по-видимому, стал причиной замедления скорости роста давления на кривых $P(t, T_{\text{out}})$ и $dP/dt(t, T_{\text{out}})$ (1, рис. 2б) при $T_{\text{out}} = 323$ °С. Образование высокомолекулярных соединений стало причиной появления черного смолистого налета на поверхности (в том числе на открытом конце) Pt-Rh/Pt-термопары и на ее керамической оболочке, обнаруженного после извлечения термопары из реактора. Подобный налет наблюдался также в опытах 2–6, т.е. при наличии кислорода, но только на поверхности керамической оболочки и проводниках термопары T_{in} , расположенных внутри нее.

Полученные в опыте 1 данные будут использоваться ниже при анализе результатов окисления фенола в опытах 2–6 (табл. 1).

2.3. Окисление фенола в водокислородном флюиде

В опыте 2 (при стехиометрическом отношении $\text{O}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, OR = 1) и 3 (OR = 1,25) (табл. 1) исследовались особенности окисления $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ при реакции (1). Тепловой эффект

полного окисления заправленного в реактор фенола $Q = N_{\text{ph}} \Delta_r H_{298}$ приведен в табл. 1. Считалось, что все реагенты уравнения (1) находятся в газофазном состоянии. Полученные в этих опытах зависимости ΔT , P и dP/dt показаны на рис. 2а (кривые 2, 3) и 2б (кривые 2, 3). Из сравнения кривых $\Delta T(t, T_{\text{out}})$ (1–3, рис. 2а), характеризующих изменение температуры внутренней термопары T_{in} , следует, что термохимические процессы с выделением тепла начались в опыте 2 при $T_{\text{ox,Pt}} = 140^\circ\text{C}$, а в опыте 3 — при $T_{\text{ox,Pt}} = 135^\circ\text{C}$, что объясняется увеличением доли кислорода и соответствующим увеличением скорости окисления фенола на поверхности термопары T_{in} . Столь низкая температура ($T_{\text{out}} = T_{\text{ox,Pt}}$) начала экзотермических процессов превращения $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ обусловлена каталитическим влиянием Pt-Rh/Pt-термопары T_{in} , поскольку на ней происходит диссоциативная адсорбция молекул O_2 [31], катализирующая окисление фенола.

Резкое увеличение $dP/dt(t, T_{\text{out}})$ (кривые 2, 3, рис. 2б) соответствует $T_{\text{out}} = T_{\text{ox}} = 189^\circ\text{C}$ в опыте 2 и 175°C в опыте 3. В интервале температур $T_{\text{ox,Pt}} - T_{\text{ox}}$ скорость роста давления в опытах 2 и 3 меньше, чем в опыте 1. Возможно, что это связано с поверхностной активностью фенола в водном растворе [32, 33] и образованием водорастворимых интермедиатов [16] при окислении фенола на границе газ–жидкость, а также является результатом реакций димеризации фенола в присутствии O_2 [4, 6, 11].

Сравнение кривых $dP/dt(t, T_{\text{out}})$, полученных в опытах 1–3 (рис. 2б, кривые 1–3), показывает, что в опытах 2 и 3 при $T_{\text{out}} = 246^\circ\text{C}$ наблюдается перегиб (плечо), который может быть связан только с участием кислорода в превращении фенола в интервале температур от T_{ox} до 246°C . На это, в частности, указывает то, что значение $T_{\text{out}} = 246^\circ\text{C}$ согласуется с положением максимума на кривых $\Delta T(t, T_{\text{out}})$ (2, 3 на рис. 2а). Окисление фенола кислородом также приводит к увеличению скорости его испарения из-за уменьшения парциального давления $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ в газовой фазе.

Отражение процесса окисления фенола на кривых $dP/dt(t, T_{\text{out}})$ свидетельствует в пользу того, что в интервале температур от T_{ox} до 246°C происходит также и гомогенное (в объеме газовой фазы) окисление фенола. В результате значение температуры T_{ox} можно принять за температуру начала гомогенного окисления фенола. Это значение хорошо согласуется с результатами, полученными в работе [16].

Максимальная скорость испарения жидких реагентов, которой соответствует максимум на кривых $dP/dt(t, T_{\text{out}})$, в опыте 2 реализовалась при $T_{\text{out}} = 267^\circ\text{C}$, а в опыте 3 — при 259°C , т.е. в опыте 3 из-за увеличения доли кислорода ($\text{OR} = 1,25$, табл. 1) произошло уменьшение температуры T_{out} , соответствующей максимуму скорости испарения.

В интервале температур $T_{\text{ox}} - T_{\text{min}}$ ($T_{\text{min}} \approx 287^\circ\text{C}$) первый максимум $\Delta T(t, T_{\text{out}})$ (2, 3 на рис. 2а) расщепляется на три пика. Этому интервалу в реакторе соответствует двухфазная система. Расщепление первого максимума $\Delta T(t, T_{\text{out}})$, скорее всего, связано с конкуренцией теплового эффекта окисления фенола с эффектами теплопереноса между стенкой реактора, поверхностью раствора и внутренней термопарой. Второму максимуму $\Delta T(t, T_{\text{out}})$, который расположен на интервале $T_{\text{min}} - 400^\circ\text{C}$, уже соответствует однофазная система в реакторе. Формирование второго максимума $\Delta T(t, T_{\text{out}})$ объясняется увеличением скорости окисления оставшегося фенола с ростом температуры и окислением высокомолекулярных интермедиатов. В основном окисление фенола заканчивается в опытах 1 и 2 при $T_{\text{out}} \approx 400^\circ\text{C}$. В опыте 2 это происходит немного раньше, чем в опыте 1, из-за более интенсивного окисления при $T_{\text{out}} < 400^\circ\text{C}$, связанного с повышенной концентрацией кислорода (табл. 1).

После окончания опытов на «закрытой» (в керамике) поверхности Pt-Rh/Pt-термопары был обнаружен смолистый налет. Если в присутствии O_2 открытая часть Pt-Rh/Pt-термопары оставалась чистой, то после опыта 1 также была покрыта налетом. Состав налета в опытах 2 и 3 явно отличался от налета в опыте 1 по растворимости в ацетоне (в последнем случае она выше). Это связано с различием образующихся продуктов [6].

Из сравнения опытов 1–3 можно сделать следующие выводы. Превращение C_6H_5OH в основном происходит на оксидированной стенке реактора и на поверхности Pt-Rh/Pt-термопары T_{in} (гетерогенное превращение), на это указывают низкие значения ΔT и ΔS , а также наличие смолистого налета на «закрытой» поверхности термопары T_{in} . Увеличение концентрации кислорода привело к более раннему началу окисления фенола на Pt-Rh/Pt-термопаре (на $6^\circ C$) и в объеме реактора (на $15^\circ C$), а также к увеличению степени выгорания углерода α на 8,2 % (табл. 2).

2.4. Окисление C_6H_5OH в смеси $C_6H_5OH/O_2/N_2O/H_2O$

На рис. 3а, 3б кривые 4, 5 соответствуют зависимостям $\Delta T(t, T_{out})$, $P(t, T_{out})$, $dP/dt(t, T_{out})$, полученным в опытах 4, 5 при стехиометрическом количестве кислорода, содержащемся в O_2 и N_2O (табл. 1). Тепловой эффект реакции (2) превышает тепловой эффект реакции окисления фенола кислородом (1) в 1,38 раза. Это объясняется более низкой энергией диссоциации N_2O (167 кДж/моль), чем O_2 (498 кДж/моль) [34].

Раздвоение первого максимума кривой $\Delta T(t, T_{out})$ (4, рис. 3а) и наличие плеча на первом максимуме кривой 5, так же как и в опытах 2 и 3, свидетельствует о конкуренции тепловых эффектов окисления с процессами тепломассообмена между стенкой реактора, поверхностью раствора и Pt-Rh/Pt-термопарой в условиях двухфазной системы.

Из сравнения кривых $\Delta T(t, T_{out})$ (1 на рис. 2а и 4, 5 на рис. 3а), характеризующих изменение температуры внутренней термопары T_{in} , следует, что термохимические процессы с выделением тепла начались в опыте 4 при $T_{ox,Pt} = 144^\circ C$, а в опыте 5 — при $T_{ox,Pt} = 140^\circ C$. Замещение части кислорода закисью азота не приводит к уменьшению значений этих температур для опытов 4 и 5 по сравнению с опытом 2. Для понижения значения $T_{ox,Pt}$ более эффективным оказалось наличие избытка кислорода над стехиометрическим отношением. Полученный результат можно объяснить тем, что в проведенных при низких температурах опытах N_2O разлагается слабо. Моделирование кинетики разложения N_2O , проведенное в работе [35], показало, что термическое разложение N_2O достигает заметной скорости лишь при $577^\circ C$. При наличии оксидов железа разложение N_2O на цеолитах начинается при $\approx 150^\circ C$, причем азот десорбируется, а кислород остается в адсорбированном состоянии [36]. На платиновых катализаторах разложение N_2O наблюдается уже при $25^\circ C$ [37]. Однако при этом происходит отравление Pt адсорбированным кислородом [38]. Причем O_2 практически не десорбируется с поверхности платины при температурах $< 500^\circ C$ [38, 39]. Отсюда следует, что повышение парциального давления O_2 уменьшает скорость каталитического разложения N_2O . Это подтверждается результатами [40], где было показано, что порядок реакции разложения N_2O по концентрации N_2O равен 1, а по концентрации O_2 — $-0,3$.

В опыте 4 5 %-е замещение O_2 молекулами N_2O (табл. 1) привело к более быстрому уменьшению $|\Delta T(t, T_{out})|$, чем в опыте 2, в интервале температур $T_{out} \approx 144–220^\circ C$. В опыте 2 значение $|\Delta T|$ уменьшилось до $1,3^\circ C$ (2, рис. 2а), а в опыте 4 — до $0,9^\circ C$ (4, рис. 3а).

Еще более существенное уменьшение $|\Delta T|$ (до $0,7^\circ\text{C}$) в интервале $T_{\text{out}} \approx 140\text{--}220^\circ\text{C}$ произошло в опыте 5 (5, рис. 3а) при увеличении доли N_2O до 10 % (табл. 1). При дальнейшем увеличении T_{out} величина $|\Delta T|$ продолжала уменьшаться и достигла минимумов $|\Delta T| = 0,2^\circ\text{C}$ при $T_{\text{out}} = 260^\circ\text{C}$ (опыт 4) и $|\Delta T| = 0,1^\circ\text{C}$ при $T_{\text{out}} = 251^\circ\text{C}$ (опыт 5). Эти значения $|\Delta T|$ меньше, чем значение $1,3^\circ\text{C}$, полученное в опыте 2 при $T_{\text{out}} = 235^\circ\text{C}$. Отсюда следует, что частичная замена O_2 на N_2O приводит к увеличению скорости каталитического окисления фенола на поверхности Pt-Rh/Pt-термопары T_{in} с ростом температуры. Отметим, что вышеприведенные минимальные значения $|\Delta T(t, T_{\text{out}})|$, полученные в опытах 2–5, соответствуют перегибу на правой стороне абсолютного максимума $dP/dt(t, T_{\text{out}})$ (рис. 2б, 3б) и, возможно, соответствуют максимальной плотности пара $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ в реакторе.

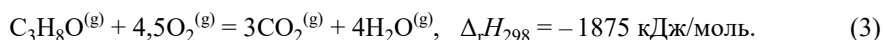
По сравнению с опытом 3 в опытах 4 и 5 окисление фенола продолжается дольше — до $\approx 450^\circ\text{C}$. В опыте 4 на кривой $\Delta T(t, T_{\text{out}})$ (4, рис. 3а) на правом склоне второго максимума при $T_{\text{out}} = 421^\circ\text{C}$ появляется третий максимум. В опыте 5 на правом склоне второго максимума $\Delta T(t, T_{\text{out}})$ появляются еще два максимума: при $T_{\text{out}} = 394$ и 421°C . По-видимому, начиная с $T_{\text{out}} \approx 400^\circ\text{C}$, имеет место основное участие N_2O в окислении фенола. При $T_{\text{out}} = 394^\circ\text{C}$ скачок $\Delta T(t, T_{\text{out}})$ (5, рис. 3а) составил $1,1^\circ\text{C}$. При этом произошло небольшое (на $0,2^\circ\text{C}$) избыточное повышение T_{out} , которое сразу же отразилось на мощности нагревателя. Такое повышение T_{out} не согласуется с отношением теплоемкости открытого участка Pt-Rh/Pt-термопары или теплоемкости газа к теплоемкости реактора. Следовательно, процесс, который наблюдался на Pt-Rh/Pt-термопаре в области максимума $\Delta T(t, T_{\text{out}})$ при $T_{\text{out}} = 394^\circ\text{C}$, проходил и на стенке реактора. Учитывая совпадение положения $T_{\text{out}} = 421^\circ\text{C}$ дополнительных максимумов в опытах 4 и 5 и относительно медленную скорость тепловыделения, сравнимую с тепловыделением в области второго максимума $\Delta T(t, T_{\text{out}})$, можно сделать вывод, что в этом интервале температур происходит гетерогенное окисление остатков фенола и интермедиатов его предыдущих (по температуре) превращений. При $T_{\text{out}} = 450,3^\circ\text{C}$ ($T_{\text{in}} = 448,5^\circ\text{C}$, $t = 350,3$ мин) в опыте 5 на Pt-Rh/Pt-термопаре и стенке реактора этот процесс становится непрерывным (5, рис. 3а). Параллельно этому, начиная с $T_{\text{out}} = 529^\circ\text{C}$, заметно возрастают значения $dP/dt(t, T_{\text{out}})$ и $P(t, T_{\text{out}})$ (5, рис. 3б). Процесс окисления фенола с участием N_2O из гетерогенного явно становится еще и гомогенным (объемным). Температура $T_{\text{out}} = 529^\circ\text{C}$ достаточно близка к температуре 577°C заметного некаталитического разложения N_2O [35], т.е. повышение температуры в реакторе стимулировало более активное участие молекул N_2O в окислительном процессе. Такого заметного эффекта не было в опыте 4. Вероятно, это связано с более низкой остаточной концентрацией N_2O в опыте 4 (табл. 2), поскольку скорость разложения N_2O пропорциональна ее концентрации [40].

Косвенное сравнение суммарного теплового эффекта, полученного на Pt-Rh/Pt-термопаре, по результатам расчета величины ΔS (табл. 2) для опытов 2, 4 и 5 можно получить из отношений $\Delta S(4)/\Delta S(2) = 1,17$ и $\Delta S(5)/\Delta S(2) = 1,51$. Отношения степени выгорания углерода (табл. 2) $\alpha(4)/\alpha(2) = 1,06$ и $\alpha(5)/\alpha(2) = 1,09$ показывают меньшие значения, чем отношения ΔS . Это свидетельствует о том, что в присутствии N_2O окисление в большей степени ускоряется на платине. По-видимому, именно на платине происходит более интенсивное разложение молекул N_2O , что согласуется с результатами работы [37].

Степень превращения N_2O в опытах 4 и 5, с одной стороны, меньше, чем O_2 (табл. 2). С другой стороны, степень превращения N_2O в опыте 4 больше, чем в опыте 5. При этом добавление N_2O повышает степень выгорания углерода α . Причем повышение степени выгорания углерода требует добавления меньшего количества n_{N_2O} , чем $2n_{O_2}$. Следовательно для увеличения степени выгорания углерода при окислении фенола важно не только количество N_2O , но даже просто его присутствие. Наиболее важным является то, что добавление N_2O приводит к интенсификации объемного горения фенола, особенно при температурах $> 400^\circ C$, дожиганию его остатков и образовавшихся ранее интермедиатов.

2.5. Окисление фенола в водокислородном флюиде при замещении части фенола изопропанолом

В опыте 6 (табл. 1) 40 % фенола было заменено на изопропанол. Окисление изопропанола происходит при реакции



Поскольку теплота в случае реакции (3) меньше, чем в случае реакции (1), то общее количество реагентов было взято больше (табл. 1), чтобы суммарный тепловой эффект Q (табл. 1) был таким же, как и в опытах 2–5, а $OR = 1$. Результатам опыта 6 соответствуют кривые 6 на рис. 3.

Из сравнения зависимостей $dP/dt(t, T_{out})$, полученных в опыте 6 (6, рис. 3b) и в опыте 2 (2, рис. 2b), следует, что максимальная скорость испарения жидких реагентов (в опыте 6 это $C_6H_5OH/C_3H_7OH/H_2O$, в 2 — C_6H_5OH/H_2O), соответствующая максимумам на кривых $dP/dt(t, T_{out})$, реализовалась при одинаковой температуре — $T_{out} \approx 267^\circ C$.

В опыте 6, так же как и в остальных опытах, зависимость $|\Delta T(t, T_{out})|$ (6, рис. 3a) начинает уменьшаться при $T_{out} \approx 140^\circ C$ ($|\Delta T| = 4,5^\circ C$) и достигает минимума $|\Delta T| = 0,2^\circ C$ при $T_{out} = 243^\circ C$. Эта температура соответствует максимальной скорости тепловыделения при окислении смеси C_6H_5OH/C_3H_7OH . Положение первого максимума $\Delta T(t, T_{out})$ (6, рис. 3a) хорошо коррелирует с положениями максимумов в опытах 2–5 (рис. 2a, 3a). Однако положение второго максимума $\Delta T(t, T_{out})$ при $T_{out} = 331^\circ C$ (6, рис. 3a) смещено влево на $\approx 30^\circ C$ относительно положений второго максимума $\Delta T(t, T_{out})$ в опытах 2–5 (рис. 2a, 3a). При этом $T_{out} = 331^\circ C$ хорошо согласуется с положением второго максимума $\Delta T(t, T_{out}) = 336^\circ C$, полученного в работе [22] при окислении изопропанола в водокислородном флюиде. Таким образом, этот максимум связан в основном с окислением изопропанола, а его плечо на правом склоне — с окислением фенола, что согласуется с положениями второго максимума $\Delta T(t, T_{out})$ в опытах 2–5 (рис. 2a, 3a). Появление второго максимума на кривых $\Delta T(t, T_{out})$ (рис. 2a, 3a), как было сказано выше, связано в первую очередь с термическим влиянием на скорость окисления. Поэтому сдвиг влево второго максимума $\Delta T(t, T_{out})$ в опыте 6 показывает, что термическое влияние на скорость реакции окисления изопропанола проявляется раньше, чем фенола. В соответствии с уравнением Аррениуса для температурной зависимости константы скорости реакции, это означает, что энергия активации окисления изопропанола выше, чем фенола, что подтверждается сравнением данных работ [21] и [41].

Значение ΔS (табл. 2), полученное для опыта 6, того же порядка, что и значения ΔS , полученные для опытов 2–5. Отсюда можно сделать вывод, что окисление смеси C_6H_5OH/C_3H_7OH преимущественно протекает на поверхности Pt-Rh/Pt-термопары T_{in} и на оксидированной стенке реактора. Однако величина ΔS в опыте 6 существенно больше, чем в опытах 2–4 (табл. 2), несмотря на то, что тепловой эффект окисления изопропанола (3) меньше, чем у фенола (1), а суммарные тепловые эффекты Q (табл. 1) равны. Также следует отметить увеличение степени выгорания углерода α (табл. 2) в опыте 6 по сравнению с опытом 2. Все это объясняется интенсификацией газозафазного окисления за счет изопропанола [22].

Несмотря на лишь 2 %-е увеличение степени выгорания углерода по сравнению с опытом 2, изопропанол может использоваться в качестве дополнительного топлива при утилизации фенола в растворе с водой, по крайней мере, для интенсификации газозафазного окисления.

Заключение

Исследовано окисление фенола водокислородным флюидом в трубчатом реакторе периодического действия при равномерном повышении (1 °C/мин) температуры до 600 °C. Обнаружено, что доминирующим механизмом окисления фенола является гетерогенное окисление на стенке реактора и на поверхности Pt-Rh/Pt-термопары. Установлено, что при стехиометрическом отношении O_2 тепловыделение из-за превращения фенола на поверхности Pt-Rh/Pt-термопары начинается при ≈ 140 °C, а при 25 %-м избытке O_2 — при 135 °C. При этом степень выгорания углерода фенола возрастает на 9 %. Замена 10 % стехиометрического отношения кислорода закисью азота приводит к увеличению степени выгорания углерода фенола на 9 % и интенсификации гомогенного горения фенола, особенно при температурах > 400 °C. Замена 40 % фенола изопропанолом также приводит к интенсификации гомогенного горения, но лишь к 2 %-му увеличению степени выгорания углерода.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейшего развития альтернативного метода очистки загрязненных фенолами сточных вод с использованием сверхкритического водного окисления фенолов. Этот процесс может быть реализован в проточном автотермическом режиме за счет сжигания как основного (фенолы), так и дополнительного топлива.

Настоящая работа выполнена в реакторе периодического действия. Она позволила определить интервалы температур наиболее интенсивного окисления фенола и действие различных добавок. Эти новые данные способствуют выбору оптимальных условий работы установок непрерывного действия по очистке сточных вод от фенола.

Поскольку гетерогенное окисление фенола доминирует в СКВ, то использование твердых катализаторов может увеличить скорость и степень окисления фенола.

Список литературы

1. Вигдорович В.И., Пудовкина А.Ю. Экологическая характеристика фенола, его миграция и очистка сточных вод, содержащих оксибензол // Вопросы современной науки и практики. Ун-т им. В.И. Вернадского. 2011. № 2. С. 45–51.
2. Anku W.W., Mamo M.A., Govender P.P. Phenolic compounds in water: sources, reactivity, toxicity and treatment methods phenolic compounds // Natural Sources. Importance and Applications. 2017. P. 419–443.
3. Федяева О.Н., Востриков А.А. Утилизация токсичных органических веществ в сверхкритической воде // Сверхкрит. флюиды: Теория и практика. 2012. Т. 7, № 1. С. 64–88.

4. Thornton T.D., Savage P.E. Phenol oxidation in supercritical water // J. Supercrit. Fluids. 1990. Vol. 3, No. 4. P. 240–248.
5. Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. Enhancement of phenol oxidation in supercritical water-oxygen fluid with addition of methane // J. Engng Thermophys. 2022. Vol. 31, No. 1. P. 11–18.
6. Wei N., Xu D., Hao B., Guo S., Guo Y., Wang S. Chemical reactions of organic compounds in supercritical water gasification and oxidation // Water Research. 2021. Vol. 190. P. 116634-1–116634-23.
7. Xu D., Wang S., Tang X., Gong Y., Guo Y., Wang Y., Zhang J. Design of the first pilot scale plant of China for supercritical water oxidation of sewage sludge // Chem. Engng Res. Des. 2012. Vol. 90. P. 288–297.
8. Queiroz J.P.S., Bermejo M.D., Mato F., Cocero M.J. Supercritical water oxidation with hydrothermal flame as internal heat source: efficient and clean energy production from waste // J. Supercrit. Fluids. 2015. Vol. 96. P. 103–113.
9. Gasafi E., Reinecke M.-Y., Kruse A., Schebek L. Economic analysis of sewage sludge gasification in supercritical water for hydrogen production // Biomass and bioenergy. 2008. Vol. 32. P. 1085–1096.
10. Ondze F., Ferrasse J.-H., Boutin O., Ruiz J.-C., Charton F. Process simulation and energetic analysis of different supercritical water gasification systems for the valorisation of biomass // J. Supercrit. Fluids. 2018. Vol. 133. P. 114–121.
11. Gopalan S., Savage P.E. Reaction mechanism for phenol oxidation in supercritical water // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 12646–12652.
12. Matsumura Y., Nunoura T., Urase T., Yamamoto K. Supercritical water oxidation of high concentrations of phenol // J. Hazard. Mater. 2000. Vol. B73, No. 3. P. 245–254.
13. Pérez I.V., Rogaka S., Branion R. Supercritical water oxidation of phenol and 2,4-dinitrophenol // J. Supercrit. Fluids. 2004. Vol. 30. P. 71–87.
14. Ghoreishi S.M., Mortazavi S.M.S., Hedayati A. Modeling of non-catalytic supercritical water oxidation of phenol // Chem. Prod. Process Model. 2015. Vol. 10, No. 4. P. 243–251.
15. Fedyaeva O.N., Morozov S.V., Vostrikov A.A. Supercritical water oxidation of chlorinated waste from pulp and paper mill // Chemosphere. 2021. Vol. 283. P. 131239-1–131239-2.
16. Kolaczowski S.T., Beltran F.J., McLurgh D.B., Rivas F.J. Wet air oxidation of phenol: factors that may influence global kinetics // Process Safety and Environmental Protection. 1997. Vol. 75, No. 4. P. 257–265.
17. Lee S., Oh J., Park Y. Degradation of phenol with Fenton-like treatment by using heterogeneous catalyst (modified iron oxide) and hydrogen peroxide // Bulletin of the Korean Chemical Society. 2006. Vol. 27, Iss. 4. P. 489–494.
18. Jiang Z., Li Y., Wang S., Cui C., Yang C., Li J. Review on mechanisms and kinetics for supercritical water oxidation processes // Appl. Sci. 2020. Vol. 10. P. 4937-1–4937-42.
19. Харитонов А.С., Соболев В.И., Панов Г.И. Гидрокселирование ароматических соединений азотом. Новые возможности окислительного катализа на цеолитах // Успехи химии. 1992. Т. 61, вып. 11. С. 2062–2077.
20. Guan Q., Wei C., Chai X.-S. Pathways and kinetics of partial oxidation of phenol in supercritical water // Chem. Engng J. 2011. Vol. 175. P. 201–206.
21. Abelleira J., Sánchez-Oneto J., Portela J.R., Martínez de la Ossa E.J. Kinetics of supercritical water oxidation of isopropanol as an auxiliary fuel and co-fuel // Fuel. 2013. Vol. 111. P. 574–583.
22. Fedyaeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A. Effect of H₂O and CO₂ on propane, propene, and isopropanol oxidation at elevated pressure // Combust. Flame. 2019. Vol. 199. P. 230–240.
23. Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Vostrikov A.A. Effect of the fuel equivalence ratio on the mechanisms of thiophene oxidation in water vapor at increased density of the reagents // ACS Omega. 2021. Vol. 6. P. 13134–13143.
24. Solubility of selected gases in water // CRC Handbook of Chemistry and Physics. Internet Version 2007. 87th Edition / Ed. D.R. Lide. Boca Raton, FL: Taylor and Francis, 2007.
25. NIST chemistry webbook. nist standard reference database number 69 / Eds. P.J. Linstrom, W.G. Mallard. Gaithersburg, MD, 2018. Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
26. Азнабаев Ш.Т., Нигматулин В.Р., Нигматулин И.Р. Избирательные растворители и хладагенты в переработке нефти: Справочное пособие. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000. 85 с.
27. Федяева О.Н., Востриков А.А., Шишкин А.В., Сокол М.Я., Борисова Л.С., Каширцев В.А. Конверсия бурого угля в суб- и сверхкритической воде при периодическом сбросе давления // Сверхкрит. флюиды: Теория и практика. 2011. Т. 6, № 4. С. 60–76.
28. Kim K.-H., Kim J.-R., Ihm S.-K. Wet oxidation of phenol over transition metal oxide catalysts supported on Ce_{0.65}Zr_{0.35}O₂ prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 167. P. 1158–1162.
29. Федяева О.Н., Шишкин А.В., Востриков А.А. Динамическая адсорбция–десорбция фенола активированным углем в среде суб- и сверхкритической воды // СФК — ТП. 2021. Т. 16, № 4. С. 56–69.
30. Huelsman C.M., Savage P.E. Intermediates and kinetics for phenol gasification in supercritical water // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. Vol. 14. P. 2900–2910.

31. Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Добровольский Ю.А., Волохов В.М. Поведение кислорода на поверхности платины: квантово-химическое моделирование // Журн. неорг. хим. 2013. Т. 58, № 7. С. 907–911.
32. Campbell A.N., Campbell J.R. Concentrations, total and partial vapor pressures, surface tensions and viscosities, in the systems phenol-water and phenol-water-4 % succinic acid // J. Am. Chem. Soc. 1937. Vol. 59, No. 12. P. 2481–2488.
33. Leonard C., Ferrasse J.-H., Boutin O., Lefevre S., Viand A. Measurements and correlations for gas liquid surface tension at high pressure and high temperature // AIChE J. 2018. Vol. 64, No. 11. P. 4110–4117.
34. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006. 685 с.
35. Karabeyoglu A., Dyer J., Stevens J., Cantwell B. Modeling of N_2O decomposition events // 44th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. & Exhibit, 21–23 July 2008, Hartford, CT, 2008. P. AIAA 2008-4933-1–AIAA 2008-4933-29.
36. Харитонов А.С., Соболев В.И., Панов Г.И. О необычной форме поверхностного кислорода, образующейся при разложении N_2O // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30, № 6. С. 1512–1513.
37. Burch R., Attard G.A., Daniells S.T., Jenkins D.J., Breen J.P., Hu P. Low-temperature catalytic decomposition of N_2O on platinum and bismuth-modified platinum: identification of active sites // Chem. Commun. 2002. P. 2738–2739.
38. Burch R., Daniells S.T., Breen J.P., Hu P. A combined transient and computational study of the dissociation of N_2O on platinum catalysts // J. Catalysis. 2004. Vol. 224. P. 252–260.
39. Burch R., Millington P.J., Walker A.P. Mechanism of the selective reduction of nitrogen monoxide on platinum-based catalysts in the presence of excess oxygen // Appl. Catal. B. 1994. Vol. 4, No. 1. P. 65–94.
40. Panov G.I., Sobolev V.I., Kharitonov A.S. The role of iron in N_2O decomposition on ZSM-5 zeolite and reactivity of the surface oxygen formed // J. Mol. Catal. 1990. Vol. 61. P. 85–97.
41. Thornton T.D., Savage P.E. Kinetics of phenol oxidation in supercritical water // AIChE J. 1992. Vol. 38, No. 3. P. 321–327.

*Статья поступила в редакцию 15 ноября 2022 г.,
после доработки — 14 декабря 2022 г.,
принята к публикации 2 марта 2023 г.*