

羧酸类有机物催化湿式氧化过程中 $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 催化剂的稳定性研究

徐爱华^{1,2}, 杨民¹, 杜鸿章¹, 彭福勇¹, 孙承林^{1*}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 草酸、甲酸和乙酸是催化湿式氧化过程 3 种最主要的小分子羧酸类中间产物. 比较了 $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 催化剂降解这 3 种物质时的催化活性和铁离子溶出量的大小. 160℃ 下草酸是唯一可被完全降解的物质, 降解过程中铁溶出量高达 $9.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 而甲酸和乙酸对铁离子稳定性影响很小. 由于草酸具有很强的酸性和还原性, 铁溶出量在氮气气氛中比在氧气气氛中大. $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 催化剂对水杨酸也具有很高的降解活性和稳定性.

关键词: 催化湿式氧化; 铁酸盐; 溶出; 草酸; 甲酸; 乙酸; 水杨酸

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)07-1455-05

Catalytic Stability in Wet Air Oxidation of Carboxylic Acids over $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ Catalyst

XU Ai-hua^{1,2}, YANG Min¹, DU Hong-zhang¹, PENG Fu-yong¹, SUN Cheng-lin¹

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Oxalic, formic and acetic acid are main intermediate products in catalytic wet air oxidation process (CWAO). The catalytic activity and stability in CWAO of the three short-chain organic acids over $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ catalyst were studied. Oxalic acid is the only oxidizable intermediate and the largest amount of Fe leaching is $9.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ at 160℃ during CWAO process. Formic and acetic acid have little influence on Fe leaching. Due to the strong reducible ability of oxalic acid, the amount of Fe leaching is larger in nitrogen atmosphere than that in oxygen atmosphere. Salicylic acid can be also degraded by $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ catalyst with a high catalytic activity and stability.

Key words: catalytic wet air oxidation; zinc-aluminium ferrite; leaching; oxalic acid; formic acid; acetic acid; salicylic acid

减少水污染和对污染水环境的治理是目前人类亟待解决的问题, 含有生物毒性和难降解有机物的废水是主要污染源之一. 催化湿式空气氧化 (catalytic wet air oxidation, CWAO) 过程是利用空气或纯氧气作为氧化剂, 在催化剂的作用下, 将液相中的有机物转化为二氧化碳和水, 从而达到去除废水中有机毒物的目的^[1]. 研究应用于催化湿式氧化过程处理废水的催化剂范围很广, 包括贵金属催化剂和非贵金属催化剂. 非贵金属催化剂虽然具有高活性、价廉易得等优点, 但该类催化剂在反应过程中的积炭和在高温高压酸性条件下的活性组分溶出成为困扰这一领域的难题^[2,3].

目前已有一些文献报道了提高 CWAO 非贵金属催化剂稳定性的方法, 如改变制备方法^[4,5]、掺入其它活性组分^[6]和助剂^[7]; 对于催化剂活性组分溶出的原因也有一些探讨, 一般归纳为酸性溶出和反应性溶出^[2,3]. 催化湿式氧化降解有机物过程中会产生多种小分子有机酸^[8,9], 主要包括: 顺丁烯二酸, 反丁烯二酸, 丙二酸, 草酸, 甲酸, 乙酸; 尤其是后 3 种

物质的产量较大. 这些酸性物种的产生导致反应液的 pH 值降低, 催化剂组分溶出则主要是由于这些介质对于催化剂的作用. 然而关于这些酸性物种对催化剂活性组分溶出影响能力的大小鲜有报道, 一般都归结为乙酸与金属离子的络合^[3]. 因此, 有必要比较这些酸性物种在催化湿式空气氧化的降解性能和对催化剂组分的溶出能力, 以期对催化剂设计提供思路.

铁是一种来源广, 价格低廉, 对生物无毒性的元素; 作为氧化催化剂广泛应用于 CWAO 和催化湿式双氧水氧化 (catalytic wet peroxidation, CWPO) 研究中. 尖晶石型复合氧化物作为催化剂或载体在催化领域中得到大量应用. 本研究采用溶胶-凝胶法制备了具有尖晶石结构的锌铝铁酸盐, 并重点考察了该催化剂在降解小分子羧酸过程中的稳定性能.

收稿日期: 2006-09-24; 修订日期: 2006-11-01

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601260)

作者简介: 徐爱华(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为催化和水处理技术, E-mail: xahspinel@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: clsun@dicp.ac.cn

1 材料与方法

1.1 催化剂制备及表征

采用溶胶-凝胶法制备 $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 催化剂. 按摩尔比为 1:0.25:1.75 的比例称取一定质量的硝酸锌、硝酸铁和硝酸铝,用去离子水溶解后加入稍过量的柠檬酸;加热至 70℃,缓慢搅拌蒸发成黏稠物;110℃下干燥 15 h,研磨;400℃空气气氛中焙烧 2 h 后,再于 750℃焙烧 4 h.

利用 Rigaku D/max-RB 型 X 射线衍射仪分析催化剂的晶相结构;催化剂的 UV-Vis 谱测定在 Jasco V-550 型紫外可见光自动分析仪上进行.

1.2 催化剂性能评价

催化剂活性评价在 250 mL 的钛材高压釜中进行.加入 150 mL 一定浓度的反应液和 0.3 g 催化剂;关闭高压釜,注入 1.5 MPa 的氧气;升温到 160℃时,开始搅拌;搅拌速度为 $600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,保持 90 min.草酸溶液浓度为 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,甲酸、乙酸和水杨酸溶液浓度均为 $2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.这 4 种溶液的初始 pH 值均为 2.50 左右.

溶液的 COD 值采用快速微波消解法在微波炉上测定;反应液中的二价铁离子浓度采用邻菲罗琳显色法在 Varian Cary 50 型紫外-可见分光光度计上测定,测总铁含量时用盐酸羟胺将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ;溶液 pH 值采用精密 pH 计测定.

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构分析

图 1 为 $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 的 XRD 谱,可以看出,催化剂呈现典型的尖晶石结构衍射峰,不存在任何杂相.由 311 面的晶面间距值计算得到的晶胞参数值为 $8.123\text{ \AA}$,与由 Vegard 规则计算得到的理论值 $8.126\text{ \AA}$ 非常接近(ZnFe_2O_4 : $8.441\text{ \AA}$,JCPDS 22-1012; ZnAl_2O_4 : $8.081\text{ \AA}$,JCPDS 5-669),表明大部分的 Fe^{3+} 已经进入尖晶石晶格中.而由图 2 中催化剂 a 的 UV-Vis 光谱可知,虽然 300 nm 附近的强吸收峰为八面体配位 Fe^{3+} 的特征峰^[10],465 nm 处肩峰却表明催化剂表面仍然有少量的 Fe_2O_3 存在^[10](在 XRD 检测限以下).由图 2 中催化剂 b 的 UV-Vis 谱可知, ZnAl_2O_4 中的 Zn^{2+} 只呈现微弱的 222 nm 和 275 nm 处的吸收峰,因此推测催化剂 $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 中 Zn^{2+} 的 UV-Vis 吸收同样很弱,对分析 Fe^{3+} 的 UV-Vis 吸收结果影响不大.

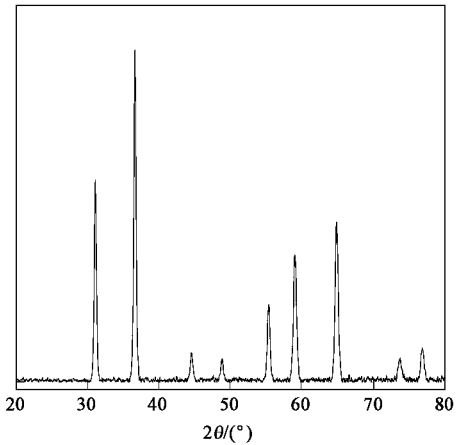


图 1 催化剂 $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ catalyst

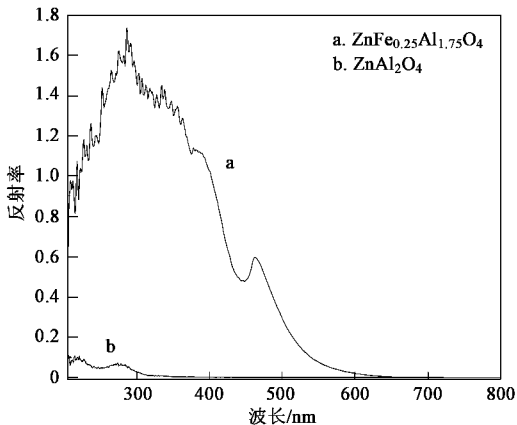


图 2 催化剂 $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 和 ZnAl_2O_4 的紫外-可见光谱图

Fig. 2 UV-Vis spectra of $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ and ZnAl_2O_4 catalysts

液相催化氧化反应普遍存在活性组分溶出的问题,通常有 3 种固定途径,分别是:共价键连接,吸附和进入晶格中.以往相关文献结果表明, Fe_2O_3 相在 CWPO 或 CWAO 中很不稳定,而当 Fe^{3+} 进入分子筛的晶格^[11]或被引入交联粘土中^[12]时,抗溶出的稳定性将大大提高.由于催化剂 $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 中大部分 Fe^{3+} 都进入八面体晶格中,其耐酸能力将不会很弱.室温下用 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液溶解测试结果表明,溶解时间为 8 h 时,铁溶出浓度为 $4.53\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,占总铁量的 4.8%;在此 HCl 溶液中浸泡 1 个月后,铁溶出浓度达到 $11.9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.而 Fe_2O_3 在 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液中很快就被全部溶解.因此催化剂 $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 适合用来降解酸性有机物.

2.2 催化剂降解小分子羧酸的反应结果

图 3 反映了催化剂 $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 降解草酸、甲酸和乙酸过程中 COD 去除率的变化.可以看出,甲酸和乙酸在 160°C 下完全不能被催化降解;而草酸溶液的 COD 去除率变化很快,开始搅拌时就达到了 42%,反应 90 min 后接近 100%.图 4 为相应 pH 值的变化曲线.草酸溶液 pH 值的迅速上升同样表明草酸很容易被降解,甲酸和乙酸溶液的 pH 值则稍微下降.在各种小分子羧酸中,乙酸性能最为稳定,即使在 200°C 以上的温度和各种催化剂作用下也不太容易被分解^[13],甲酸在 160°C 时可被铜基催化剂降解为草酸和二氧化碳^[8],草酸也很容易被铜基催化剂在 160°C 下分解^[8].铁基催化剂对甲酸的降解

能力明显比铜基催化剂的差.

图 5 反映了催化剂 $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 降解草酸、甲酸和乙酸过程中总铁溶出量的变化.甲酸和乙酸对铁离子溶出能力很小,如甲酸溶液中铁离子浓度始终维持在 $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,乙酸溶液中的铁离子浓度则更低.草酸溶液中铁离子溶出明显,反应时间为 10 min 时铁离子浓度增大到 $9.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,以后随反应时间的延长铁离子浓度逐渐下降,90 min 时只有 $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.有 2 种原因可促使反应后期铁溶出量下降:一是溶液中的铁离子以催化剂表面残存的 Fe_2O_3 为晶核在催化剂上结晶^[14];二是和草酸配位沉积在催化剂上,在铜基催化剂降解苯酚和草酸时曾观察到这一现象^[8].然而何种过程在这里起了主要作用现在还很难分辨清楚.

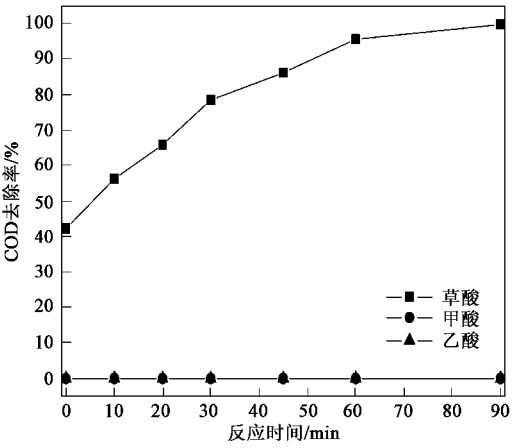


图 3 以 $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 为催化剂时草酸、

甲酸和乙酸溶液的 COD 去除率与反应时间的关系

Fig.3 COD removals as a function of time in CWAO of oxalic acid, formic acid and acetic acid solutions over $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ catalyst

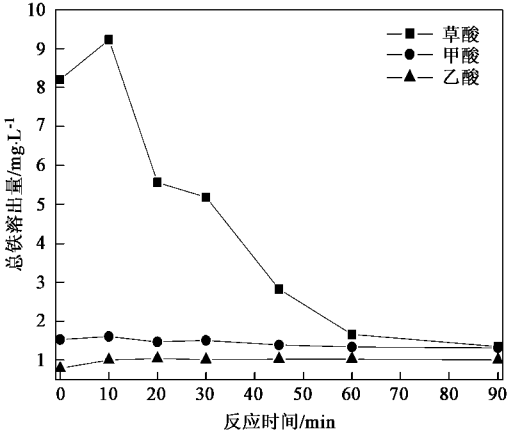


图 5 以 $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 为催化剂时草酸、甲酸

和乙酸溶液的总铁溶出量与反应时间的关系

Fig.5 Total Fe leaching as a function of time in CWAO of oxalic acid, formic acid and acetic acid solutions over $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ catalyst

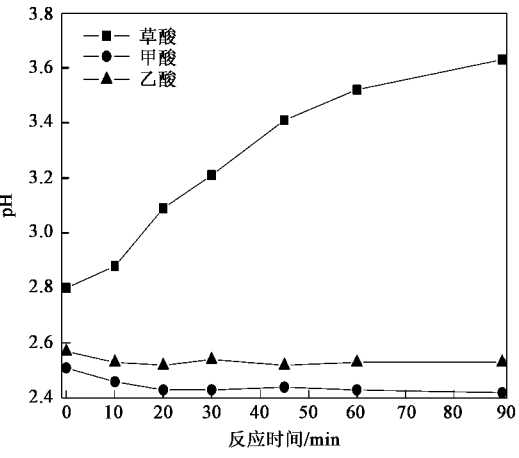


图 4 以 $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 为催化剂时草酸、

甲酸和乙酸溶液的 pH 值与反应时间的关系

Fig.4 pH values as a function of time in CWAO of oxalic acid, formic acid and acetic acid solutions over $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ catalyst

由于在这 3 种物质中只有草酸被催化降解了,很可能草酸溶液中大量的铁离子是由反应溶出造成的.为了检验这一推断,在反应釜中分别充入氮气和氧气做了对比试验,并且将草酸溶液的 pH 值下调到了 2.00(在这一 pH 值下二价 Fe 离子很难被氧气氧化为三价 Fe 离子^[15]),检测到的铁离子溶出结果如图 6 所示.可以看出,在氮气气氛中总铁溶出量远比起在氧气气氛的大,而且草酸的 COD 去除率在氮气中几乎没有变化,这样就否定了上述推断.然而在检测溶液中的 Fe^{2+} 含量时发现在氮气气氛中有大量的 Fe^{2+} 存在,最高量达到了 $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;在氧气气氛中则几乎检测不到.由于在制备催化剂时选用了硝酸铁,而在制备过程中 Fe^{3+} 不太可能难被还原为 Fe^{2+} ;又由于草酸具有很强的还原性,因此可以认为

检测到的 Fe^{2+} 是被草酸还原的.

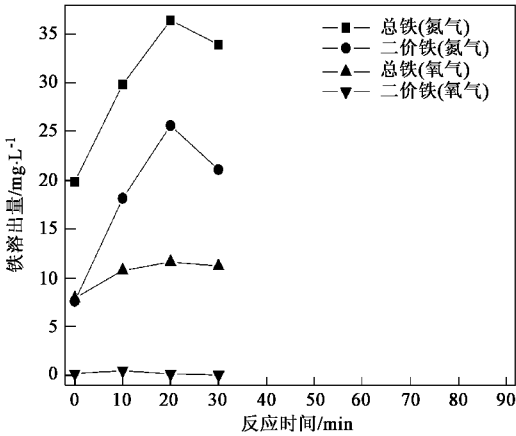


图 6 以 $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 为催化剂时草酸溶液 ($\text{pH}=2.00$) 的铁溶出量与反应时间的关系

Fig.6 Fe leaching as a function of time in CWAO of oxalic acid solution ($\text{pH}=2.00$) over $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ catalyst

在氧气气氛下的草酸溶液中不存在 Fe^{2+} , 根据 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶度积常数 $K_{\text{sp}} = 4 \times 10^{-38}$ (25°C), 在 pH 值为 3 时, 溶液中 Fe^{3+} 的最大浓度为 $2.23 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 远低于图 5 中在相同 pH 值时的铁溶出量 (铁溶出量的测量也在室温下进行, 可以比较). 因此, 随草酸反应溶液 pH 值的上升 (图 4), 图 5 中反应后期 Fe^{3+} 浓度下降现象是合理的.

乙酸和甲酸虽然很难被催化降解, 但对催化剂活性组分溶出贡献很小, 而且很容易通过生物降解而除去; 草酸虽能被催化降解, 但能导致活性组分大量溶出; 因此设法减少草酸的生成量或者加快其降解速率将有可能提高催化剂的稳定性. 为此, 进一步考察了 Cu 、 Zn 、 Fe 、 Ni 、 Mn 等二价金属离子以及和三价 Cr 离子复合后形成的 MCr_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}$ 、 Zn 、 Fe 、 Ni 、 Mn) 在 150°C 和反应时间为 2 h 的条件下对草酸的降解能力. 从图 7 可知, Cu 、 Zn 、 Fe 、 Ni 等对草酸的降解能力很低, COD 去除率甚至比空白反应的还低; 而在 Mn^{2+} 和 MnCr_2O_4 的作用下草酸被较为彻底地降解. 在催化剂中引入 Mn^{2+} 是否有利于提高催化剂的稳定性值得探讨.

如上所述, 铁组分在氧气气氛的稳定性远比在氮气气氛中的强. 实验室规模的催化湿式氧化试验一般在高压釜中进行, 而 CWAO 反应被认为遵循自由基反应机理, 存在 1 个反应物发生快速转化的阶段, 在这个时间段溶解氧被大量消耗, 被反应物和草酸等中间产物还原的活性组分有可能被大量溶出. 如使用 $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 催化剂在 1 L 不锈钢高压釜中

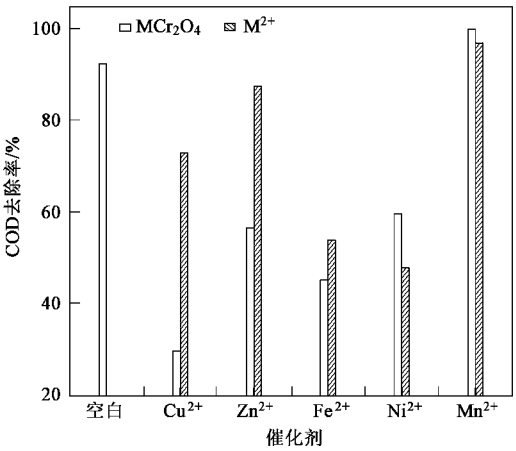


图 7 以 M^{2+} 和 MCr_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}$ 、 Zn 、 Fe 、 Ni 、 Mn) 为催化剂时草酸溶液的 COD 去除率

Fig.7 COD removals in CWAO of oxalic acid solution over M^{2+} and MCr_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}$ 、 Zn 、 Fe 、 Ni 、 Mn) catalysts

降解苯酚时就存在这样的问题. 如果能提高反应物发生快速转化阶段的溶解氧含量也将有助于提高催化剂的稳定性.

本研究还考察了催化剂 $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 在 160°C 下对水杨酸的降解能力. 由图 8 可知, 在此条件下水杨酸可以被降解, 反应 90 min 时 COD 去除率达到了 85%, 溶液 pH 值和铁溶出量变化较为复杂, pH 值随时间的变化是先上升, 后下降, 再上升; 总铁溶出量的变化是上升, 下降, 再上升, 再下降. 90 min 内总铁溶出量很小, 最大溶出量为 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 尽管水杨酸溶液的 pH 值很低, 反应 90 min 时只上升到了 2.62. 而在 1 L 不锈钢高压釜中降解苯酚时, 最大铁溶出量

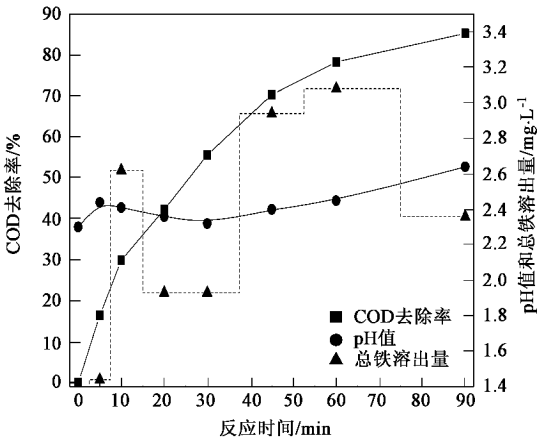


图 8 以 $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 为催化剂时水杨酸溶液的 COD 去除率、 pH 值和总铁溶出量与反应时间的关系

Fig.8 COD removals, pH values and total Fe leaching as a function of time in CWAO of salicylic acid solution over $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ catalyst

达到了 $16.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (催化剂用量都为 $2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). 降解苯酚时 COD 去除率曲线为典型的 S 型,而图 8 中的 COD 去除率曲线为对数型,上升速率较为平缓.这样催化剂 $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 降解水杨酸铁溶出量较低可以被解释为:反应进行过程中可能不存在反应物被快速转化的阶段,溶液中的溶解氧量较高,被还原的 Fe^{2+} 可以被迅速氧化为 Fe^{3+} ,而处于尖晶石晶格中的 Fe^{3+} 相当稳定,不容易发生酸性溶出.

3 结论

(1) 160 ℃ 反应 90 min 时催化剂 $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 降解草酸的 COD 去除率达到了 99.5%,而甲酸和乙酸完全不能被催化降解.降解草酸过程中铁溶出量先上升后下降,最大铁溶出量为 $9.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;甲酸和乙酸对铁溶出量贡献很小,均低于 $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

(2) 在氮气气氛中,由于草酸有很强的还原性,铁溶出量比在氧气气氛中的大.

(3) 在 Cu、Zn、Fe、Ni、Mn 等二价金属离子以及和三价 Cr 离子复合后形成的 MCr_2O_4 催化剂中, Mn^{2+} 和 MnCr_2O_4 中对草酸有最高的 COD 去除率.

(4) 催化剂 $\text{ZnFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 对水杨酸有很高的降解活性和稳定性,反应 90 min 时 COD 去除率达到了 85%,最大铁溶出量为 $3.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

参考文献:

[1] Bhargava S K, Tardio J, Prasad J, *et al.* Wet oxidation and catalytic wet oxidation[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, **45**: 1221 ~ 1258.

[2] 陶润先,李光明,王华,等.废水催化湿式氧化处理中的催化剂失活问题[J].化工进展,2004, **23**(7):755 ~ 759.

[3] 谭亚军,蒋展鹏,祝万鹏,等.有机污染物湿式氧化降解中 Cu 系列催化剂的稳定性[J].环境科学,2000, **21**(4):82 ~ 85.

[4] 窦和瑞,朱静东,陈拥军,等.催化湿式氧化铜基催化剂的流

失与控制[J].催化学报,2003, **24**(5):328 ~ 332.

[5] Hočevár S, Krašovec U O, Orel B, *et al.* CWO of phenol on two differently prepared CuO-CeO₂ catalysts [J]. Appl Catal B, 2000, **28**: 113 ~ 125.

[6] Xu A, Yang M, Du H, *et al.* Influence of partial replacement of Cu by Fe on the CWO of phenol in the $\text{Cu}_{0.5-x}\text{Fe}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ spinel catalysts [J]. Catal Commun, 2006, **7**:513 ~ 517.

[7] Hussain S T, Sayari A, Larachi F. Novel K-doped Mn-Ce-O wet oxidation catalysts with enhanced stability [J]. J Catal, 2001, **201**: 153 ~ 157.

[8] Santos A, Yustos P, Quintanilla A, *et al.* Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase [J]. Appl Catal B, 2002, **39**: 97 ~ 113.

[9] Mantzavinos D, Hellenbrand R, Livingston A G, *et al.* Catalytic wet oxidation of p-coumaric acid: partial oxidation intermediates, reaction pathways and catalyst leaching [J]. Appl Catal B, 1996, **7**: 379 ~ 396.

[10] Bordiga S, Buzzoni R, Geobaldo F, *et al.* Structure and reactivity of framework and extraframework iron in Fe-silicalite as investigated by spectroscopic and physicochemical methods [J]. J Catal, 1996, **158**: 486 ~ 501.

[11] Melero J A, Calleja G, Martínez F, *et al.* Crystallization mechanism of Fe-MFI from wetness impregnated Fe_2O_3 -SiO₂ amorphous xerogels: Role of iron species in Fenton-like processes [J]. Micro Meso Mater, 2004, **74**: 11 ~ 21.

[12] Guo J, Al-Dahhan M. Catalytic wet air oxidation of phenol in concurrent downflow and upflow packed-bed reactors over pillared clay catalysts [J]. Chem Eng Sci, 2005, **60**: 735 ~ 746.

[13] 杨少霞,祝万鹏,陈正雄,等. TiO_2 -CeO₂ 催化剂的表面结构及其湿式氧化活性[J].催化学报,2006, **27**(4):319 ~ 334.

[14] Bozzi A, Yuranova T, Mielczarsky J, *et al.* Abatement of oxalates catalyzed by Fe-silica structured surfaces via cyclic carboxylate intermediates in photo-Fenton reactions [J]. Chem Commun, 2002. 2202 ~ 2203.

[15] Vicente J, Rosal R, Díaz M. Catalytic wet oxidation of phenol with homogeneous iron salts [J]. J Chem Technol Biotechnol, 2005, **80**: 1031 ~ 1035.