

催化剂 $\text{Ru/ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 催化湿式氧化苯酚

王建兵¹, 祝万鹏^{1*}, 王伟², 杨少霞^{1,3}

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 中国矿业大学北京校区化学与环境工程学院, 北京 100083; 3. 华北电力大学动力系, 北京 102206)

摘要: 催化剂 $\text{Ru/ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 催化湿式氧化苯酚的过程表明, $\text{Ru/ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 可以显著提高 COD 和苯酚去除效果, 当反应温度为 170℃, 压力为 3 MPa, 反应 120 min 后, COD 和苯酚的去除率分别达到了 99% 和 100%。试验还考察了不同反应条件对苯酚溶液 COD 去除的影响, 并获得了最优的反应条件: 温度为 170℃, 压力为 3 MPa, 催化剂的投加量为 5 g/L, 搅拌速度为 500 r/min。通过对中间产物的分析, 本研究提出了催化湿式氧化苯酚的简单路径图, 认为苯酚首先被氧化成小分子有机酸, 接着小分子有机酸被氧化成二氧化碳和水。前一个过程是快速反应, 后一个过程中的乙酸氧化是慢速过程, 需要在高温下才能完成。乙酸的氧化主要是自由基攻击 α 碳上的 C—H 键, 先生成甲酸, 并最终生成二氧化碳和水。

关键词: 催化湿式氧化; 苯酚; $\text{Ru/ZrO}_2\text{-CeO}_2$; 催化剂

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)07-1460-06

Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol with $\text{Ru/ZrO}_2\text{-CeO}_2$ Catalyst

WANG Jian-bing¹, ZHU Wan-peng¹, WANG Wei², YANG Shao-xia^{1,3}

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Campus, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 3. Department of Power Engineering, Beijing Campus, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract Wet air oxidation of phenol with $\text{Ru/ZrO}_2\text{-CeO}_2$ was systematically investigated and results showed that $\text{Ru/ZrO}_2\text{-CeO}_2$ could significantly increase the removal of COD and phenol. At the reaction temperature of 170℃ and pressure of 3MPa, about 99% COD and 100% phenol was removed respectively after 120 min. The optimal conditions were: reaction temperature, 170℃; reaction pressure, 3 MPa; catalyst dosage, 5 g/L; agitator speed, 500 r/min. By analyzing intermediates, a simplified scheme of phenol oxidation was brought out. It includes two main steps. The first step is the production of organic acids, which is fast. The second step is the oxidation of organic acid, in which the oxidation of acetic acid is slow. Complete oxidation of acetic acid needs high temperature at which the radicals assault the C—H bond of α carbon and acetic acid is oxidized into carbon dioxide and water through formic acid.

Key words: catalytic wet air oxidation; phenol; $\text{Ru/ZrO}_2\text{-CeO}_2$; catalyst

苯酚和其衍生物是被广泛应用的化工原料, 因此许多工厂排放的废水中含有高浓度的苯酚。然而苯酚又是有毒有害的致癌物质, 欧共体 80/778/EEC 中规定饮用水中苯酚浓度不得超过 0.5 $\mu\text{g/L}$, 因此, 高浓度的含酚废水必须进行处理才能排放。由于高浓度苯酚对微生物有抑制作用, 因而传统的生物法不能有效地处理这类废水, 燃烧法由于处理成本较高而使应用受到限制。

催化湿式氧化工艺是一种对高浓度难降解有毒有害废水有效的高级氧化处理技术^[1]。对于该工艺, 催化剂的研制是重点, 非均相负载型贵金属催化剂是目前研究的热点, 它是将贵金属负载在稳定载体上。 Ru 因为高活性和高稳定性^[2,3]而被广泛应用。常用的稳定载体有 TiO_2 、 ZrO_2 和 CeO_2 ^[4~6]。据报道, Ru/CeO_2 是其中活性最高的催化剂^[7,8], 但它在制备过程中易烧结, 不易成型, 实际应用较困难^[3,8]。将

ZrO_2 掺入 CeO_2 中, 能够提高 CeO_2 抗热性能和存氧能力^[8,9]。因此, 本实验在 CeO_2 中加入了少量的 Zr , 制成了 ZrO_2 和 CeO_2 复合粉末载体, 将 Ru 负载其上制备了 $\text{Ru/ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 催化剂, 并进行该催化剂催化湿式氧化苯酚的研究。在湿式氧化领域中, 有关 $\text{Ru/ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 催化剂的研究目前鲜见报道。

1 材料与方法

1.1 试验装置

湿式氧化反应在 1 L 高压反应釜中进行, 先加入 500 mL 苯酚溶液和适量的催化剂, 升温到反应所需要的温度并保持温度恒定, 充入一定压力的氧气,

收稿日期: 2006-08-08; 修订日期: 2006-09-22

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601260); 国家自然科学基金项目(50508017)

作者简介: 王建兵(1978~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为催化湿式氧化催化剂研制和动力学。

* 通讯联系人, E-mail: zwp-den@tsinghua.edu.cn

搅拌并取样, 此时记为反应零点, 取上清液分析. 如果没有特别说明, 试验条件为: 温度 150℃, 压力 3 MPa, 苯酚浓度 2 100 mg/L, 催化剂的投加量 5 g/L, 搅拌速度为 500 r/min. 在条件试验中, 只改变其中要考察因素的数值, 而其它因素维持上述数值不变.

1.2 试剂与材料

试验中所用的溶液均用去离子水配制, 药品均为分析纯. 苯酚溶液 pH 值调节采用 NaOH. 催化剂制备中 CeO₂ 粉末载体采用硝酸铈溶液与氨水共沉淀制备, ZrO₂ 和 CeO₂ 复合粉末载体采用摩尔比为 1:9 的氯化锆与硝酸铈的混合溶液与氨水共沉淀制备, 详细的制备过程参考文献[10], 2 种载体的性质如表 1. 将 2 种载体浸渍在 RuCl₃ 溶液中 36 h, 干燥, 在 300℃ 空气气氛中焙烧 3 h, 洗去氯离子再干燥即得成品催化剂, Ru 的负载量为 1.5% (以钌单质的质量分数). 2 种催化剂分别用 Ru/CeO₂ 和 Ru/ZrO₂-CeO₂ 表示.

表 1 不同载体的性质
Table 1 Characterization of various supports

载体	粒径/nm	比表面积/m ² ·g ⁻¹	等电位点
CeO ₂	7.4	110.6	5.4
ZrO ₂ -CeO ₂	4.8	189.0	5.2

1.3 分析方法

COD 采用标准方法测定. 苯酚和中间产物的分析采用高压液相色谱法, 使用紫外可见光检测器, 固定相为 Inertsil ODS-3 柱 (5 μm, 250 mm × 4.6 mm), 流动相是 90% 稀磷酸溶液 (0.1%) 和 10% 甲醇溶液的混合液, 流速为 1 mL·min⁻¹, 检测波长为 210 nm. 采用 Brookhaven Instruments 公司的 ZetaPALS 电位仪测试催化剂的 Zeta 电位并计算等电位点.

2 结果与讨论

2.1 催化剂种类对 COD 去除的影响

图 1 是 Ru/CeO₂ 和 Ru/ZrO₂-CeO₂ 催化湿式氧化苯酚过程中 COD 去除率随时间的变化. 从图 1 中可以看出, 当不加催化剂, 反应 120 min 后, COD 的去除率仅为 9%. 2 种催化剂都能极大地提高 COD 的去除率, COD 的去除率分别为 74% 和 76%, 其活性顺序为: Ru/ZrO₂-CeO₂ > Ru/CeO₂. 但 2 种催化剂均不能使苯酚完全矿化, 通过监测知中间产物主要是小分子有机酸. 从图 1 中还可看出, Ru/ZrO₂-CeO₂ 对 COD 的去除效果好于 Ru/CeO₂, 这主要是因为 ZrO₂-CeO₂ 的比表面积比 CeO₂ 高 (表 1). 从图 5 可看

出, 2 种催化剂的等电位点 (表 1) 一直高于溶液的 pH 值, 因此反应过程中催化剂表面带正电, 此时等电位点越高, 对苯酚和有机酸的吸附越容易, CeO₂ 的等电位点高于 ZrO₂-CeO₂, 因此 CeO₂ 比 ZrO₂-CeO₂ 更易吸附苯酚和小分子酸. 所以尽管 ZrO₂-CeO₂ 比表面积高出 CeO₂ 很多, 但活性却高出不多. 可见, 在 CeO₂ 中加入 ZrO₂, 确实可以减少 CeO₂ 载体在高温焙烧时比表面积的损失, 从而提高催化剂的活性. 本实验室已经成功地制备了高活性的颗粒 Ru/ZrO₂-CeO₂ 催化剂, 由于粉末催化剂的活性数据可作为颗粒催化剂活性数据的有力参考, 并且粉末催化剂活性测试不需要复杂的大型设备, 更容易进行, 因此以下将试验重点放在 Ru/ZrO₂-CeO₂ 粉末催化剂活性研究上.

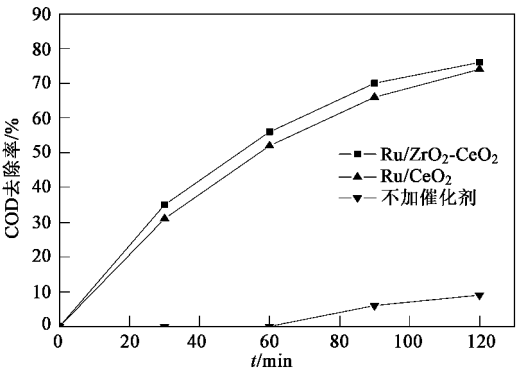


图 1 不同催化剂的 COD 去除效果
Fig.1 COD removal vs time with different catalysts

2.2 反应温度对 COD 和苯酚去除的影响

反应温度是湿式氧化的重要影响因素, 因此, 本研究考察了 Ru/ZrO₂-CeO₂ 在 120℃, 140℃, 150℃, 160℃, 170℃, 180℃ 下 COD 随时间的变化 (图 2), 可以看出温度对 COD 的去除率有着显著的影响, 在 120℃ 时去除率只有 22%, 但在 170℃ 达到了 99%. 当温度从 140℃ 升到 150℃ 时, COD 去除率提高了 30%. 这主要是在 140℃ 下, 苯酚的去除率较低 (图 3), 不到 60%, 而当温度高于 150℃ 时, 溶液中的苯酚去除率达到 90% 以上. 这主要是因为温度升高能够较大幅度地提高反应速率. 同时当温度高于 150℃, 废水中溶解氧的浓度和氧气在水中的传质系数均随着温度的升高而增大, 温度升高还可以减小水的黏度从而增加氧气向液体中的传质速度. 从图 2 和图 3 还可以看出, 当温度为 170℃, 120 min 后 COD 和苯酚的去除率均达到了 99%, 当温度再升高到 180℃ 时, COD 和苯酚的去除率提高均不大, 由于

升高温度对设备的要求急剧增高,此时提高温度已经很不经济了.可见最佳的温度为 170℃.由于温度显著地影响着 COD 的去除率,进行条件试验的时候,如果温度过高,就不利于判断其他因素的影响,因此下面多采用 150℃ 进行试验.

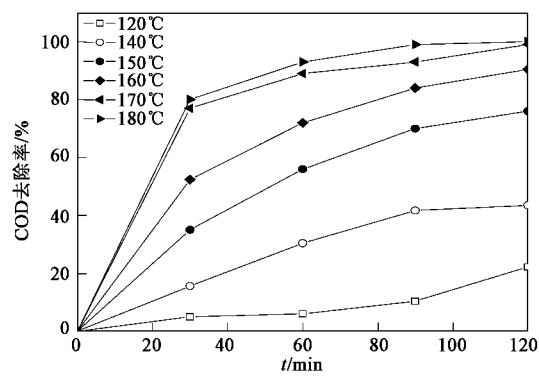


图 2 反应温度对 COD 去除效果的影响

Fig.2 Effect of reaction temperature on COD removal rate

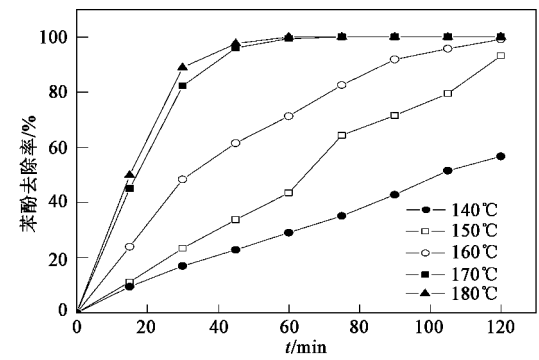


图 3 反应温度对苯酚去除效果的影响

Fig.3 Effect of reaction temperature on phenol removal

2.3 反应压力对 COD 去除的影响

图 4 是在不同压力下 Ru/ZrO₂-CeO₂ 催化湿式氧化苯酚的 COD 去除率随时间的变化.在湿式氧化中,施加高压的目的有 2 个:保证反应体系处于液态下和提高水中溶解氧的浓度,加快反应速度.因此提高压强显然对湿式氧化是有利的.从图 4 可以看出,相比温度来说,压强对苯酚和 COD 去除的影响都要小一些.可见,通过提过反应压强来提高水中的溶解氧浓度是十分有限的.当压强从 2 MPa 提高到 3 MPa, COD 去除率提高了 10%,但是当压强从 3 MPa 提高到 4 MPa, COD 去除率基本上没有提高.完全氧化 500 mL 浓度为 2 100 mg/L 的苯酚理论上需要的氧气量大约为 2.5 g.在 150℃ 条件下,当总压为 3 MPa 时,氧气分压约为 2.5 MPa,此时通入反应体系中的

总氧量约为 11.4 g,氧气已经远远过量.当总压力为 3 MPa 和 4 MPa 时,水中的溶解氧浓度分别为 0.76 g/m³ 和 1.06 g/m³,可见此时升高压力对于溶解氧浓度的提高没有多大作用,而且由于总的供氧量十分充足,高压对设备的要求又十分严格,所以认为反应在 3 MPa 下进行是比较经济的.

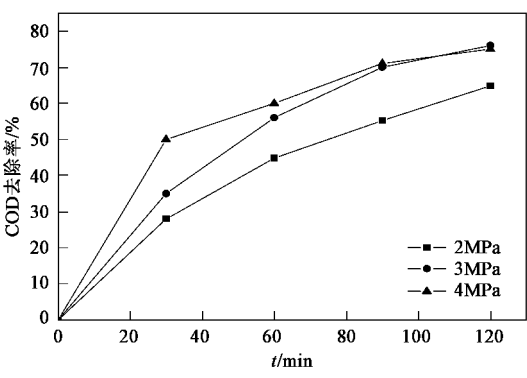


图 4 反应压力对 COD 去除效果的影响

Fig.4 Effect of reaction pressure on phenol removal

2.4 溶液的初始 pH 值对 COD 和苯酚去除的影响

2 100 mg/L 的苯酚溶液的初始 pH 约为 5.8.图 5 显示了不同初始 pH 对 COD 的去除率的影响和反应过程中 pH 值随时间的变化.显然,提高苯酚溶液的 pH 值到碱性条件能够提高 COD 的去除率.

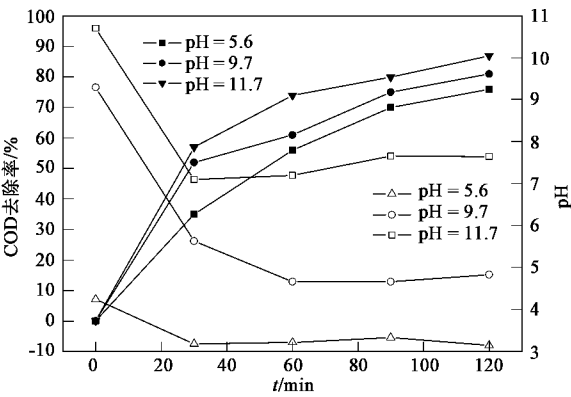


图 5 COD 的去除率与溶液 pH 值的关系

Fig.5 Relationship between COD removal and pH value of solution

从图 5 还可以看出,反应过程中溶液的 pH 值先较大幅度地下降,然后又稍微上升.通过中间产物的分析可知,开始时溶液中产生了大量的小分子有机酸,这些酸性物质电离导致 pH 值降低,接着这些小分子有机酸被氧化, pH 值升高,从 pH 值升高的幅度较小可看出小分子有机酸仅有少量去除.提高溶液的 pH 值还有利于苯酚的转化(图 6),苯酚的去除率提高的幅度远大于 COD 去除率提高的幅度,这可能

是因为提高 pH 值,小分子酸电离成酸根,在湿式氧化条件下,有机酸根要比有机酸难于氧化^[11]。

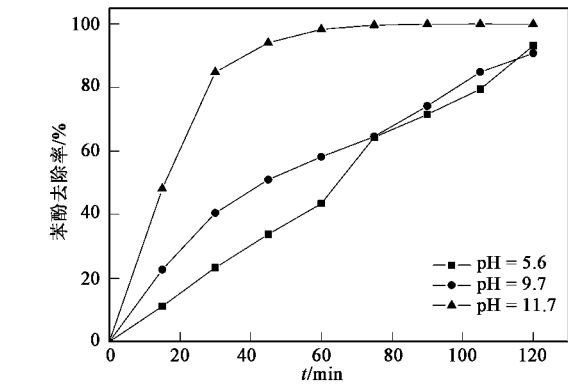


图 6 溶液初始 pH 值对苯酚去除效果的影响
Fig.6 Effect of initial pH value of solution on phenol removal

2.5 催化剂的投加量对 COD 去除的影响

从图 7 可以看出,催化剂的投加量对 COD 的去除率有很大的影响.COD 的去除率先随着催化剂的投加量的增加而显著增大,当催化剂的投加量为 5 g/L 时,COD 的去除率达到最大值,随后 COD 的去除率随着催化剂的投加量的增加略有下降.当催化剂的投加量较少时,增加催化剂的量相当于增加了活性位点的数目,因此可以提高 COD 的去除率和 COD 的初始去除速率.当催化剂的量增加到 5 g/L 时,此时活性位点的数目相对于苯酚分子的数目来说已经远远过量,因此再增加催化剂的量对 COD 去除率和反应的初始速率已经没有什么影响.相反,根据湿式氧化的自由基反应机理,增加催化剂的量会增大自由基的淬灭几率,从而降低 COD 的去除率,因此会使 COD 的去除率略微下降。

2.6 搅拌速度对 COD 去除的影响

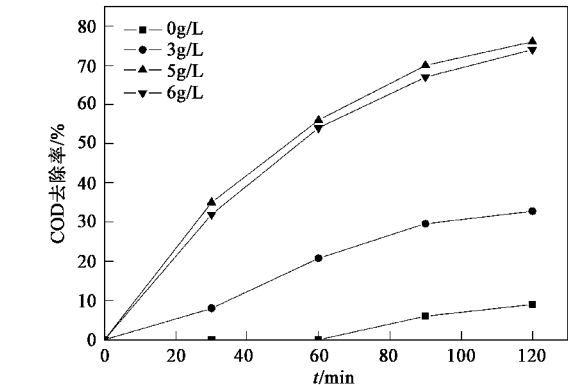


图 7 催化剂投加量对 COD 去除效果的影响
Fig.7 Effect of catalyst dosage on COD removal

搅拌在催化湿式氧化反应中主要有 2 个方面的作用.第 1 个作用是使反应体系中的溶液保持均匀,第 2 个作用是减小传质阻力,因此增加搅拌速度对于湿式氧化反应是有利的.从图 8 可以看出,增加搅拌速度会提高 COD 在 120 min 内的去除率.但是当搅拌速度增加到 500 r/min,此时再增加搅拌速度,对 COD 的去除和初始 COD 去除速率影响不大.这说明此时溶液已经达到了最佳混合状态,传质阻力已经减小到最小了.由于增加搅拌速度需要提供更大的动力,所以再增加搅拌速度已没有必要,因此最佳的搅拌速度为 500 r/min.

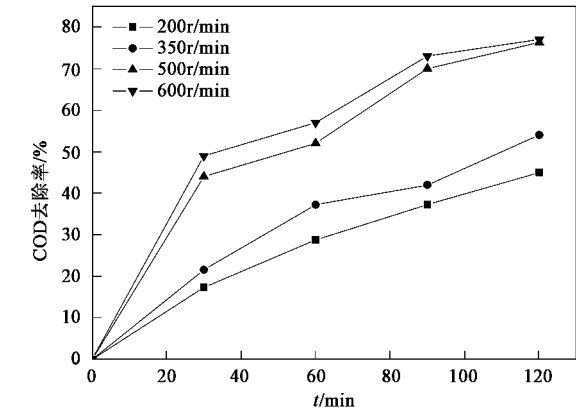


图 8 搅拌速度对 COD 去除效果的影响
Fig.8 Effect of agitator speed on COD removal

3 机理分析

催化湿式氧化反应的机理非常复杂,目前认为主要是自由基氧化机理.通过 HPLC 分析可知,反应体系中存在的中间产物主要有对苯二酚、对苯醌、顺丁烯二酸、顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸、丙二酸、甲酸、乙酸,还有微量的草酸、丙烯酸和邻苯二酚.可见在催化湿式氧化过程中,苯酚的分解主要分为 2 个过程,先是苯酚开环生成小分子的羧酸,然后是小分子羧酸被氧化成二氧化碳和水.从图 3 和图 6 可以看出,苯酚的去除速度是比较快的.从图 5 溶液的 pH 值下降非常迅速可推断出小分子酸的生成速度是比较快的.可见上述 2 个过程中前一个过程是个快速过程.为了分析小分子羧酸的降解趋势,将监测到的中间产物的最大浓度设为 1,其他时间的浓度与这个最大浓度的比值定义为该物质累积比 (aggregation ratio),由于在反应体系中各种有机酸的绝对浓度相差较大,因此在一个坐标中用累积比随时间的变化比使用浓度随时间的变化更容易反应出

有机物生成或者降解的速度。

当反应温度为 160℃ 时,有机酸的累积比随时间变化如图 9,由图 9 可知即使在 160℃ 时,生成的乙酸被氧化的量仍然很少,联系到图 5 中溶液 pH 在后阶段上升较小,可见乙酸的氧化是一个慢速过程,是一个限速步骤。

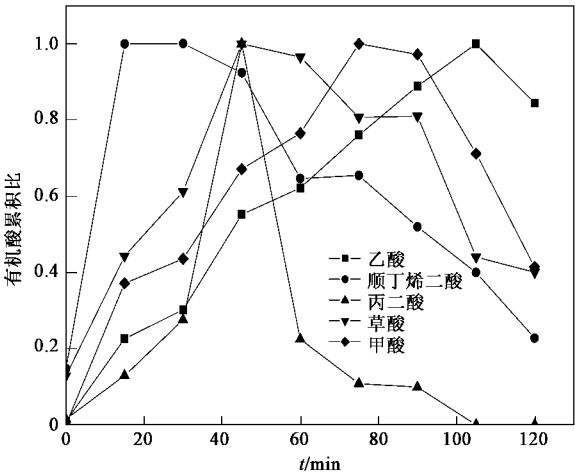


图 9 有机酸累积比变化

Fig.9 Change of aggregation ratio of organic acid vs time

由于许多湿式氧化过程最后均产生了乙酸,所以笔者特别研究了不同反应条件下乙酸累积比随时间的变化(图 10).在反应温度低于 180℃ 的各种条件下,乙酸浓度基本上一直处于上升阶段,而其他有机酸的浓度在 160℃ 是先上升后下降(图 9).在反应温度为 180℃,乙酸浓度迅速增大,在 45 min 左右达到最大值,然后浓度又迅速减少.可见乙酸的去除有个临界的温度,只要超过了这个温度乙酸就能迅速被去除。

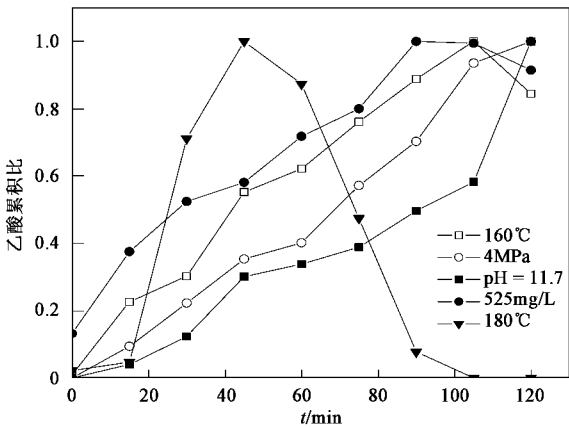


图 10 乙酸累积比变化

Fig.10 Change of aggregation ratio of acetic acid vs time

有机酸的氧化一般认为有 2 种模式,一种是自由基进攻烷基上的 C—H 键,一种是自由基进攻羧基上的 O—H 键.乙酸的羧基上的 O—H 键键能与其他小分子羧酸的 O—H 键相差不大,而乙酸烷基上的 C—H 键是处在 1 个 α 碳原子上,其他小分子羧酸不光有 α 碳原子上的 C—H 键,还有 β 碳原子和其他碳原子上的 C—H,而 α 碳原子上的 C—H 键键能是这些 C—H 键中键能最大的,因此可推断乙酸的去除主要是自由基攻击 α 碳上的 C—H 键,已有研究者作出这个假设^[12]。

由于湿式氧化是在高温高压密闭体系中进行,所以苯酚湿式氧化很难进行在线监测,因而苯酚湿式氧化途径的研究非常困难,这也给苯酚的湿式氧化的动力学和反应机理研究带来了很大的困难.目前苯酚湿式氧化途径的研究一般采取间隔取样进行中间产物鉴定,而后根据基本化学原理进行分析和推测.苯酚氧化主要发生的是分解反应,基本不发生合成反应,所以在体系中应该是碳原子个数多的物质分解为碳原子少的物质.根据笔者鉴定的中间产物,可以认为苯酚先氧化为含 6 个碳原子的物质(对苯二酚、邻苯二酚、对苯醌),然后进行分解生成 4 个碳原子物质、3 个碳原子物质和 2 个碳原子物质.由图 9 顺丁烯二酸、丙二酸和乙酸先后达到最大值,可假定顺丁烯二酸脱 CO_2 生成丙二酸,丙二酸脱 CO_2 生成乙酸.同时可见顺丁烯二酸、草酸和甲酸先后达到最大值,也可假定顺丁烯二酸被氧化后脱 CO_2 生成草酸,草酸被氧化后脱 CO_2 生成甲酸,由于草酸和丙二酸几乎同时达到最大值,所以可以认为它们之间不存在相互反应,虽然只观察到微量的丙烯酸,但是它作为顺丁烯二酸和丙二酸之间的桥梁物质更符合化学原理,因此可以得出图 11 的上半部分的反应途径.这部分的反应途径与大多数文献中基本相同^[3,12,13].另外本研究推断乙酸被自由基攻击生成 $\cdot\text{CH}_2\text{—COOH}$,再经过一系列的反应生成甲酸,最后被氧化成 CO_2 和 H_2O .尽管至今鲜见报道乙酸生成甲酸这一途径,但是本实验和蒋展鹏等^[11]都曾在湿式氧化乙酸中监测到微量的甲酸.基于以上的分析,并不能得出湿式氧化苯酚的路径图,但是为了更清楚地表达上述观点,结合一些文献^[3,11~13]中的观点提出如图 11 的苯酚湿式氧化途径.由于苯酚氧化的途径是一个非常复杂的研究,所以反应途径的一些细节还有待开展进一步的实验与研究。

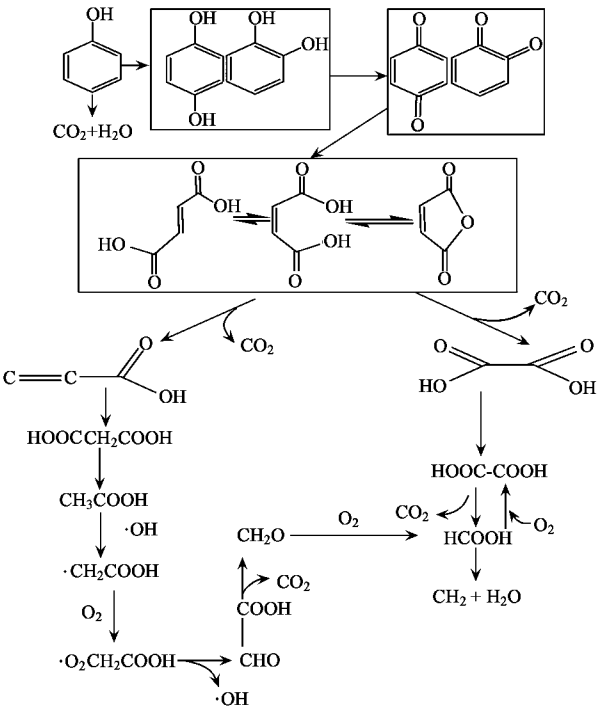


图 11 苯酚湿式氧化途径
Fig. 11 Simplified scheme of phenol oxidation

4 结论

(1)本实验室开发的 Ru/ZrO₂-CeO₂ 是一种很有效的催化湿式氧化苯酚催化剂,相对单独湿式氧化,溶液的 COD 和苯酚的去除率都有显著的提高.当反应温度为 170℃,压力为 3 MPa,转速为 500 r/min,初始溶液苯酚浓度为 2 100 mg/L,催化剂投加量为 5 g/L,120 min 后 COD 和苯酚的去除率分别为 99%和 100% .

(2)Ru/ZrO₂-CeO₂ 催化降解苯酚效果受温度、压力、催化剂投加量、溶液初始 pH 值、初始苯酚浓度和转速等多种因素的影响.温度越高,压力越大,初始溶液浓度越低,搅拌速度越快,COD 去除率越高.COD 的去除率随催化剂投加量的增加先增加后减少.pH 值增加有利于 COD 的去除率增加,但是不利于中间产物中的小分子有机酸的去除.

(3)Ru/ZrO₂-CeO₂ 催化降解苯酚可以分为 2 个过程,先是生成小分子有机酸,接着小分子有机酸被降解生成二氧化碳和水.前一个过程是快速过程,后

一个过程中乙酸的氧化是一个慢速过程,需要在较高的温度下才能完成.乙酸的氧化主要是自由基攻击 α 碳上的 C—H 键,生成甲酸,并最终生成二氧化碳和水.

参考文献:

[1] Luch F. Wet air oxidation: past, present and future[J]. Catal Today, 1999, 53(1): 81 ~ 91.

[2] Gallezot P, Chaumet S, Perrard A, et al. Catalytic wet air oxidation of acetic acid on carbon-supported ruthenium catalysis[J]. J Catal, 1997, 168(1): 104 ~ 109.

[3] Oliviero L, Barbier Jr J, Duprez D, et al. Catalytic wet air oxidation of phenol and acrylic acid over Ru/C and Ru-CeO₂/C catalysts[J]. Appl Catal B: Environ, 2000, 25(4): 267 ~ 275.

[4] Beziat J C, Besson M, Gallezot P, et al. Catalytic wet air oxidation of carboxylic acids on TiO₂-supported ruthenium catalysts[J]. J Catal, 1999, 182(1): 129 ~ 135.

[5] Pintar A, Besson M, Gallezot P. Catalytic wet air oxidation of kraft bleaching plant effluents in the presence of titania and zirconia supported ruthenium[J]. Appl Catal B: Environ, 2001, 30(1-2): 123 ~ 139.

[6] Barbier Jr J, Delanoe F, Jabouille F, et al. Total oxidation of acetic acid in aqueous solution over noble metal catalysts[J]. J Catal, 1998, 177(2): 378 ~ 385.

[7] Hosokawa S, Kanai H, Utani K, et al. State of Ru on CeO₂ and its catalytic activity in the wet oxidation of acetic acid[J]. Appl Catal B: Environ, 2003, 45(3): 181 ~ 187.

[8] Fally F, Perrichon V, Vidal H, et al. Modification of the oxygen storage capacity of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides after redox cycling aging[J]. Catal Today, 2000, 59(3-4): 373 ~ 386.

[9] Boaro M, De Leitenburg C, Trovarelli A. The dynamics of oxygen storage in ceria-zirconia model catalysts measured by CO oxidation under stationary and cycling feedstream compositions[J]. J Catal, 2000, 193(2): 338 ~ 347.

[10] 王建兵,祝万鹏,杨少霞,等. 催化湿式氧化工艺中 Zr-Ce 复合催化剂的研制[M]. 北京: 中国建筑工业出版社,2005.103 ~ 106.

[11] 蒋展鹏,付宏祥,谭亚军. Ti-Ce 系列催化剂上乙酸的催化湿式氧化反应[J]. 环境科学,2001,23(1):54 ~ 57.

[12] Duprez D, Delanoe F, Barbier Jr J, et al. Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media[J]. Catal Today, 1996, 29(1 ~ 4): 317-322.

[13] Eftaxias A, Font J, Fortuny A, et al. Kinetic modelling of catalytic wet air oxidation of phenol by simulated annealing[J]. Appl Catal B: Environ, 2001, 33(2): 175 ~ 190.