

炭材料催化剂在催化湿式氧化中的应用

阳立平^{1,2}, 曾凡棠¹, 李岱霖³, 禹琪¹, 房怀阳¹

(1. 环境保护部华南环境科学研究所, 广东广州 510655; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东广州 510640; 3. 厦门理工学院, 福建厦门 361024)

[摘要] 催化湿式氧化(CWO)是一种有效处理难降解有机废水的新技术。催化剂是 CWO 技术的一个关键因素, 炭材料催化剂是一种新型的催化剂。活性炭、碳纳米管及碳干凝胶在 CWO 处理中可直接做催化剂, 也是一种良好的催化剂载体。炭材料催化剂在 CWO 处理中具有良好发展前景, 全面介绍了炭材料催化剂在 CWO 中的应用。

[关键词] 催化湿式氧化; 活性炭; 碳纳米管; 碳干凝胶; 催化剂; 载体

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2014)01-0010-05

Application of carbon material catalyst to the catalytic wet oxidation technology

Yang Liping^{1,2}, Zeng Fantang¹, Li Dailin³, Yu qi¹, Fang Huaiyang¹

(1. South China Institute of Environmental Sciences, Department of Environmental Protection, Guangzhou 510655, China; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China)

Abstract: Catalytic wet oxidation(CWO) is a new technology which can be used for treating refractory organic wastewater effectively. Catalyst is a key to the CWO technology. Carbon material catalyst is a kind of novel catalyst. Activated carbon, carbon nanotube and carbon xerogel can be used not only as direct catalysts but also as catalyst carriers. Carbon material catalysts used in CWO treatment has pretty good development prospect. An overall introduction is given on the application of carbon catalysts to CWO treatment.

Key words: catalytic wet oxidation; activated carbon; carbon nanotube; carbon xerogel; catalyst; catalyst support

随着现代工业的发展, 传统的废水处理方法面临极大的挑战, 开发新的废水处理方法对于解决日益严重的水污染问题具有十分重要的意义。催化湿式氧化(CWO)技术适合处理那些采用焚烧法处理浓度太低而采用生物法处理又毒性太大的废水^[1]。催化剂是 CWO 技术的核心, 也是国内外学者研究的重点。炭材料作为一种新兴的催化剂, 具有诸多优点: 不仅是一种良好的吸附剂, 也具有催化剂的良好性能, 特别适合于液相催化反应^[2-4]; 热稳定性好, 在酸性或碱性条件下也很稳定, 比较适合苛刻的反应条件^[5]; 价格较低, 再生比较方便^[6]。近年来, 研究者对炭材料催化剂的研究很多, 但目前还没有相关文献对 CWO 技术中各种炭材料催化剂进行归纳和综述, 笔者主要介绍了 CWO 法中相关炭材料催化剂的研究进展。

1 活性炭催化剂

活性炭(AC)由于其比表面积大而常常用做吸附剂, 在废水脱色、有毒有害物质的吸附等方面有着广泛的应用。但是近年来的研究发现活性炭也是一种良好的催化剂。

A. Santos 等^[6]分别以 3 种 AC 为催化剂进行了 CWO 处理苯酚的研究, 在氧气分压为 1.6 MPa, 温度为 160 °C 的条件下处理一定时间后, 苯酚的转化率可达 100%, TOC 去除率为 80%; 研究者还以 Fenton 氧化预处理酚类废水, 再以 AC 为催化剂进行 CWO 处理, 结果表明: 联合处理可使废水的矿化度变得很高, 废水的毒性大大降低^[7]。M. E. Suárez-Ojeda 等^[8]以 AC 为催化剂, 采用 CWO 法分别对苯酚、邻甲酚和二氯酚进行了处理, 结果表明: 温度对 3 种模拟废水影响很大, 温度越高, 处理效果越好。T. Cordero

[基金项目] 环境保护部华南环境科学研究所中央级公益性科研院所基本科研业务专项资助项目 (PM-zx021-201211-093)

等^[9]在三相反应器中以 AC 为催化剂对苯酚进行了 CWO 处理,在温度为 160 ℃,氧气分压为 1.6 MPa,苯酚的初始质量浓度为 1 000 mg/L,初始 pH 为 3.5 的条件下处理 50 h,苯酚的转化率为 70%,TOC 去除率为 40%。研究者还在一定条件下对催化剂进行了再生研究,但效果不佳。C. Aguilar 等^[10]以 AC 为催化剂对氨水进行了 CWO 处理,结果表明:以 HNO₃ 氧化预处理的 AC 对氨水的吸附能力较强,而在 CWO 处理过程中对氨水的氧化能力较差;而以 H₂ 还原处理过的 AC 表现出较高的氧化活性。可能的原因是吸附主要发生在含有羧酸、酸酐、内酯酸等表面基团上,而 AC 的催化活性只与醌类表面基团有关。A. Fortuny 等^[11-12]在三相反应器中以 AC 和 Cu 为催化剂对苯酚进行了 CWO 处理,结果表明:AC 的催化效果优于 Cu 催化剂,虽然当氧气分压在 0.2~0.9 MPa 时,苯酚的转化率只有 35%~45%,但 CO₂ 选择性在 70%~75%。经过 240 h 的试验后,AC 的催化活性是 Cu/Al₂O₃ 的 8 倍。研究者还指出苯酚的转化率和 AC 的物理性质几乎无关,但是催化剂的催化活性与 AC 的表面化学特性,尤其是与 AC 表面含氧基团的种类和数量关系密切。

2 以 AC 为载体的催化剂

AC 不仅可以直接做催化剂,还是一种良好的催化剂载体。用 AC 做载体相比其他的载体而言具有独特的优势,因为炭材料具有独特的化学稳定性及热稳定性。同时其本身就是一种催化剂,当与其他的催化剂联合时会有一些协同效应。目前负载于 AC 上的活性物质主要是一些贵金属及过渡金属。

2.1 贵金属/AC

贵金属 Pt、Pd、Ru、Ir、Au、Rh 等与 AC 组成的催化剂在 CWO 中表现出很好的催化活性且稳定性比较好。虽然贵金属价格较高,但是可以通过高温焚烧 AC 而对其进行回收利用,因此众多的研究者对其进行了研究。

Jiangyan Qin 等^[13]采用 Pt、Pd、Ru 贵金属为活性物质,分别以 AC、Al₂O₃、CeO₂ 为载体采用浸渍法制得相应催化剂,用于 CWO 处理对氯苯酚。结果表明:对于同一种贵金属,以 AC 为载体的催化剂的活性明显高于以 Al₂O₃、CeO₂ 为载体的催化剂。其主要原因:(1)3 种载体中 AC 的表面积最大;(2)3 种载体对对氯苯酚吸附能力的不同,其中 AC 对其有很强的吸附能力,而 Al₂O₃、CeO₂ 对其吸附能力很弱。D.

Duprez 等^[14]分别以 Ru、Pt、Rh 负载于 TiO₂、CeO₂、AC 上制得催化剂,并进行了 CWO 处理苯酚和乙酸的研究。结果表明:Ru(5%)/AC 催化降解乙酸的效果最好,在温度 200 ℃、总压为 4 MPa、反应 3 h 后,乙酸转化率为 97%,CO₂ 的选择性为 98%。H. T. Gomes 等^[15]以 Ir/AC 为催化剂进行了丁酸和异丁酸的 CWO 处理,在 473 K 和氧气压力为 0.69 MPa 下处理 2 h 后,丁酸和异丁酸的转化率分别为 43%和 52%。H. T. Gomes 等^[16]以 Pt/AC 为催化剂对苯胺进行了 CWO 处理的研究,在 200 ℃、氧气分压为 0.69 MPa 的条件下处理 2 h 后,苯胺转化率可达 100%,CO₂ 选择性可达 94.5%。H. T. Gomes 等^[17]还以 Pt/AC 为催化剂对乙酸、丙酸和丁酸进行了 CWO 处理,在 200 ℃、氧气分压为 0.69 MPa 的条件下处理 2 h 后,3 种酸的转化率在 59.4%~75% 之间,气体产物的选择性为 100%。L. Bo 等^[18]以 Pt/AC 为催化剂,采用微波助 CWO 在填充床上处理对硝基酚 (PNP) 和五氯酚 (PCP),在常压下处理 16 min 后,PNP 和 PCP 的降解率分别为 86%和 90%,TOC 去除率分别为 85%和 71%。P. Gallezot 等^[19]以 Ru/AC、Ru/石墨为催化剂对乙酸进行了 CWO 处理,在 473 K、空气压力为 10 MPa(氧气分压为 1.7 MPa)下处理 100 min 后,乙酸几乎 100% 转化为 CO₂,且催化剂很稳定,没有发现金属 Ru 的溶出。P. Gallezot 等^[20]以 Pt/AC 为催化剂分别对甲酸、草酸和顺丁烯二酸进行了 CWO 的处理。甲酸、草酸在一个大气压及 326 K 的条件下处理大约 70 min,几乎全部甲酸和草酸转化为 CO₂。顺丁烯二酸在 1.5 MPa、405 K 条件下处理 1 500 min,其转化率达 100%,CO₂ 的选择性为 100%。V. Z. Radkevich 等^[21]研究发现,先以含氮化合物如氨气、乙二胺处理 AC,可提高 Pd 在 AC 表面的分散度,同时也提高催化剂的稳定性和活性。

2.2 过渡金属/AC

虽然过渡金属在 CWO 处理中存在不稳定及溶出的问题,但由于过渡金属价格较低且其催化活性较高,也吸引了众多学者对其进行研究。

A. Quintanilla 等^[22]以 Fe/AC 为催化剂,先采用 H₂O₂ 为氧化剂对苯酚催化湿式氧化处理 (CWPO),结果表明:在氧气压力为 0.2 MPa、温度为 65 ℃ 的条件下,苯酚的转化率可达 90%。然而 TOC 去除率极低,与单独采用 AC 做催化剂时相差无几,仅有 5% 左右。A. Quintanilla 等^[23-25]还以 Fe/AC 为催化剂进行了 CWO 降解苯酚一系列研究。在温度为 127 ℃、

氧气压力为 0.8 MPa、初始 pH=3.5 时,苯酚的转化率可达 100%,TOC 去除率可达 80%。Fe/AC 催化剂良好的稳定性,在长达 9 d 的试验中只有 2% 的 Fe 溶出。研究者对苯酚在以 Fe/AC 为催化剂的 CWO 处理中的反应历程也进行了研究,提出苯酚 CWO

降解有两种途径:(1)苯酚先氧化为对苯二酚,再氧化为苯醌、乙二酸、 $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$; (2)苯酚先氧化为水杨酸,再氧化为短链的羧酸(如甲酸、乙酸、丙二酸等),只有乙酸最难进一步降解,其他的有机物均氧化降解为 $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$,具体历程如图 1 所示。

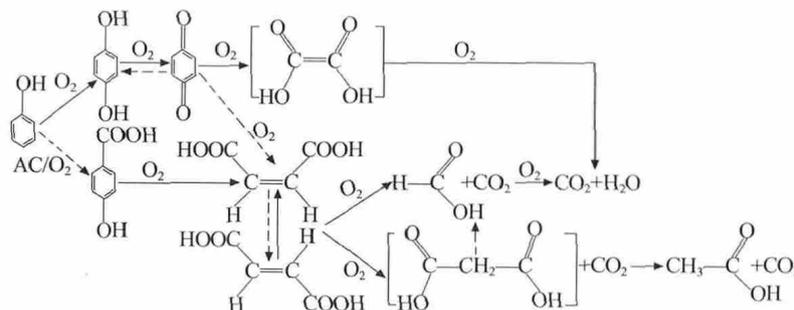


图 1 苯酚在 CWO 处理中的降解途径

3 碳纳米管催化剂

碳纳米管(CNTs)是一种一维的碳材料,其具有很高的机械强度,同时具有独特的化学稳定性、热稳定性及电学性质,作为一种新型的催化剂及载体显示出极强的优越性,受到研究者广泛关注。CNTs 一般有 3 种结构,即单壁碳纳米管(SWNT)、双壁碳纳米管(DWNT)、多壁碳纳米管(MWNT)。在用作催化剂或催化剂的载体时一般选用 MWNT,因为其拥有更大的比表面积,对氧气的吸附更强。Shaoxia Yang 等^[26-27]以 CNTs 为催化剂进行了 CWO 处理苯酚的研究,结果表明:初始质量浓度为 1000 mg/L 的苯酚废水,在温度为 160 °C,氧气分压为 2.0 MPa 条件下反应 120 min 后,苯酚转化率达 100%,TOC 去除率达 76%。

J. Garcia 等^[28]采用硝酸处理过的 MWNT 为催化剂对苯胺进行了 CWO 处理,苯胺转化率为 54.0%,TOC 去除率为 45.7%,无机物选择性为 84.6%。

以 CNTs 为 CWO 催化剂的载体具有比表面积较大、孔道结构合适和稳定性良好等优点,是一种极具应用前景的催化剂载体。但由于其制备还没有实现工业化,使得该类催化剂的实际应用受到了很大的制约。

4 以 CNTs 为载体的催化剂

H. T. Gomes 等^[16]首次选择 MWNT 为载体,采用浸渍法制备了负载型 Pt 催化剂,研究了其在 CWO 处理苯胺溶液中的活性。结果表明:Pt/MWNT 催化剂在 CWO 法降解有机物时,表现出较高的催化活性,在苯胺初始质量浓度 2000 mg/L、反应温度 200 °C、

氧气分压 0.69 MPa 的条件下反应 2 h 后,苯胺去除率可达 98.8%, CO_2 选择性可达 86.9%。J. Garcia 等^[28]以 3 种不同的 Pt 前驱体($\text{PtI}_2(\text{CO})_2$)、 $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_{12})]$ 和 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,以 MWNT 为载体采用浸渍法制得 3 种催化剂 Pt/MWNT,并对含氮化合物苯胺、单偶氮染料、重氮染料、三氮染料进行了 CWO 的处理。结果表明:所用 Pt 前驱体的性质会影响催化剂的活性及无机物的选择性,在处理苯胺时以 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体催化剂的无机物选择性最好。在 200 °C、氧气分压为 0.69 MPa 下处理 2 h 后,苯胺转化率可达 99.4%,TOC 去除率为 78.3%,无机物选择性为 78.8%。CWO 对重氮染料的处理效果最好,这可能与 $\text{N}=\text{N}$ 键活性高,最易被氧化而生成小分子的中间产物有关,而三氮染料的无机物选择性差主要是因为其氧化中间产物比较复杂而没有完全被矿化为无机物。J. Garcia 等^[29]采用 3 种不同的 Ru 前驱体,采用不同的制备方法制得 Ru/CNTs 催化剂,对苯胺进行了 CWO 处理。研究发现:不同的前驱体所制得的催化剂的活性不同,同时前驱体的性质会影响催化剂的稳定性。在 200 °C、总压 5.0 MPa 的条件下,反应 2 h 后苯胺转化率为 100%,TOC 去除率为 80.8%。

5 碳干凝胶催化剂

碳干凝胶是一种新型的碳纳米材料,一出现就受到众多的关注,在催化剂领域也是一个热点。由于碳干凝胶不仅催化效果好,而且碳干凝胶在制备的过程中容易调节其结构性质,可以根据需要控制其组成,且能够完全再生,这些特点都是 AC 所不具备

的。近年来众多的学者对其进行了大量的研究,与碳干凝胶相关的催化剂也不断出现。

A. C. Apolinario 等^[30]采用溶胶凝胶法制得碳干凝胶(CX)催化剂,进行了CWO处理二硝基苯酚(DNP)和三硝基苯酚(TNP)混合物的研究。结果表明:在温度为473 K、氧气分压为0.7 MPa下处理120 min后,DNP和TNP的转化率均可达100%,混合物色度去除率也可达100%,总TOC去除率为83%。在相同条件下,CX催化剂的催化效果优于纳米级的CeO₂催化剂。H. T. Gomes 等^[31]以CX为催化剂进行了苯胺的CWO处理研究,在200℃、氧气分压为0.69 MPa下处理1 h后,苯胺的转化率达98%,5 h后TOC去除率为86%,无机物选择性为86%。

6 以碳干凝胶为载体的催化剂

H. T. Gomes 等^[16]以Pt负载于CX上制得催化剂,并对苯胺进行了CWO处理的研究。在200℃、氧气分压为0.69 MPa下处理2 h,苯胺转化率可达100%,CO₂选择性可达92.7%。处理效果比同样条件下以Pt/AC和Pt/MWNT为催化剂的处理效果好。N. Job 等^[32]分别制得Pt/CX和Pt/AC催化剂,对苯进行了CWO处理,在相同处理条件下,Pt/CX的催化活性是Pt/AC的10倍。

7 应用炭材料催化剂要注意的几个主要问题

(1)炭材料催化剂的表面性质对处理效果有很大的影响,因此如何在制备及预处理的过程中提高炭材料的表面积,从而有效提高对氧气及其功能团吸附效率,提高对活性物质的吸附及提高金属在表面上的分散程度是有效提高催化活性的关键因素。对AC进行表面处理的常用物质有H₂O₂、(NH₄)₂S₂O₈、乙二胺、O₂及氧等离子体、HNO₃等。

(2)炭材料的表面化性主要由其表面酸性条件及基本特性决定,但可以在气相或液相中通过氧化剂对其进行处理而改变其表面化性。这样的处理方式能在AC表面引进含氧的表面配合物如羧基、内酯、乙醇、酮、苯醌、酚、乙醚等,这样能降低其表面的零电荷点的pH,从而增加其表面电荷密度。

(3)催化剂的催化活性及CO₂的选择性与微孔的数量及分布、催化剂表面所吸附氧气的量有一定关系。AC表面介孔(直径大约为2~50 nm)数量及其所占的表面积对吸附性能、催化剂活性有着重要

影响。

(4)如使用金属做活性物质,那么控制好金属在炭表面的粒度也是关系到催化剂活性的一个重要因素。粒度太大,不仅使得催化活性点少,且会使价格高;但是金属的粒度太小,则金属对氧气的吸附能提高,导致金属表面氧气覆盖率高,从而吸附有机物的能力变差,这样会降低催化活性。

(5)如何控制AC在高温高压条件下的燃烧是一个待解决的问题,目前主要是采用减少氧气的分压来控制,还可以从改变AC的预处理方式来增加其稳定性以减缓这一问题。

8 结论与展望

(1)目前,对炭材料催化剂的研究虽然很多,各种新型的炭材料催化剂也不断出现。但在工程上的应用还少见报道,主要原因是炭材料催化剂目前的成本还比较高,也缺少实际废水处理的相关数据。因此对实际废水进行处理研究,找到其最佳的处理条件,建立实际废水总污染因子的处理模型是一个重要的发展方向;同时如何降低炭材料的造价,尤其是CNTs和碳干凝胶的造价也是一个关键因素。

(2)CWO是一种有效处理高浓度、有毒有害、难生物降解污染物的高级氧化技术。而研制适于CWO的高活性催化剂,可以达到提高处理效率、加快反应速度、降低设备投资和运行费用的目的。炭材料催化剂由于其特有的优势而特别适合CWO处理,相信其在CWO中必有良好的应用前景。

参考文献

- [1] Belkacemi K, Larachi F, Sayariy A. Lumped kinetics for solid-catalyzed wet oxidation: A versatile model[J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 193(2): 224-237.
- [2] Radovic L R, Rodriguez-Reinoso F. Carbon materials in catalysis[J]. *Chem. Phys. Carbon*, 1997(25): 243-358.
- [3] Rodriguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis[J]. *Carbon*, 1998, 36(3): 159-175.
- [4] Mahata N, Pereira M F R, Suarez-Garcia F, et al. Tuning of texture and surface chemistry of carbon xerogels[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 324(1/2): 150-155.
- [5] Kang Zhenhui, Wang Enbo, Mao Baodong, et al. Heterogeneous hydroxylation catalyzed by multi-walled carbon nanotubes at low temperature[J]. *Appl. Catal. A*, 2006, 299(17): 212-217.
- [6] Santos A, Yustos P, Cordero T, et al. Catalytic wet oxidation of phenol on active carbon: stability, phenol conversion and mineralization[J]. *Catal. Today*, 2005(102/103): 213-218.
- [7] Santos A, Yustos P, Rodriguez S, et al. Abatement of phenolic mix-

- tures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pretreatment: Effect of H₂O₂ dosage and temperature [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(3): 595-601.
- [8] Suárez-Ojeda M E, Fabregat A, Stüber F, et al. Catalytic wet air oxidation of substituted phenols: temperature and pressure effect on the pollutant removal, the catalyst preservation and the biodegradability enhancement [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 132(1/2/3): 105-115.
- [9] Cordero T, Mirasol J R, Bedia J, et al. Activated carbon as catalyst in wet oxidation of phenol: effect of the oxidation reaction on the catalyst properties and stability [J]. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2008, 81(1/2): 122-131.
- [10] Aguilar C, Garcia R, Soto-Garrido G, et al. Catalytic wet air oxidation of aqueous ammonia with activated carbon [J]. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2003, 46(2): 229-237.
- [11] Fortuny A, Miro C, Font J, et al. Three-phase reactors for environmental remediation: catalytic wet oxidation of phenol using active carbon [J]. *Catalysis Today*, 1999, 48(1/2/3/4): 323-328.
- [12] Fortuny A, Font J, Fabregat A. Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst [J]. *Appl. Catal. B: Environmental*, 1998, 19(3/4): 165-173.
- [13] Qin Jiangyan, Zhang Qinglin, Chuang K T. Catalytic wet oxidation of *p*-chlorophenol over supported noble metal catalysts [J]. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2001, 29(2): 115-123.
- [14] Duprez D, Delanoe F, Barbier J J, et al. Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media [J]. *Catal. Today*, 1996, 29(1/2/3/4): 317-322.
- [15] Gomes H T, Figueiredo J L, Faria J L, et al. Carbon-supported iridium catalysts in the catalytic wet air oxidation of carboxylic acids: kinetics and mechanistic interpretation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A*, 2002(182/183): 47-60.
- [16] Gomes H T, Samant P V, Serp P, et al. Carbon nanotubes and xerogels as supports of well-dispersed Pt catalysts for environmental applications [J]. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2004, 54(3): 175-182.
- [17] Gomes H T, Figueiredo J L, Fari J L, et al. Catalytic wet air oxidation of low molecular weight carboxylic acids using a carbon supported platinum catalyst [J]. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2000, 27(4): 217-223.
- [18] Bo L, Quan X, Wang X, et al. Preparation and characteristics of carbon-supported platinum catalyst and its application in the removal of phenolic pollutants in aqueous solution by microwave-assisted catalytic oxidation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157(1): 179-186.
- [19] Gallezot P, Chaumet S, Perrard A, et al. Catalytic wet air oxidation of acetic acid on carbon-supported Ruthenium catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 168(1): 104-109.
- [20] Gallezot P, Laurain N, Isnard P. Catalytic wet-air oxidation of carboxylic acids on carbon-supported platinum catalysts [J]. *Appl. Catal. B: Environmental*, 1996, 9(1/2/3/4): 11-17.
- [21] Radkevich V Z, Senko T L, Wilson K, et al. The influence of surface functionalization of activated carbon on palladium dispersion and catalytic activity in hydrogen oxidation [J]. *Appl. Catal. A: General*, 2008, 335(2): 241-251.
- [22] Quintanilla A, Fraile A F, Casas J A, et al. Phenol oxidation by a sequential CWPO-CWAO treatment with a Fe/AC catalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(3): 582-588.
- [23] Quintanilla A, Casas J A, Zazo J A, et al. Wet air oxidation of phenol at mild conditions with a Fe/activated carbon catalyst [J]. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2006, 62(1/2): 115-120.
- [24] Quintanilla A, Casas J A, Mohedano A F, et al. Reaction pathway of the catalytic wet air oxidation of phenol with a Fe/activated carbon catalyst [J]. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2006, 67(3/4): 206-216.
- [25] Quintanilla A, Tornero J, Menendez N, et al. Surface modification of carbon-supported iron catalyst during the wet air oxidation of phenol: Influence on activity, selectivity and stability [J]. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2008, 81(1/2): 105-114.
- [26] Yang Shaoxia, Zhu Wangpeng, Li Xiang, et al. Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) as an efficient catalyst for catalytic wet air oxidation of phenol [J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(12): 2059-2063.
- [27] Yang Shaoxia, Li Xiang, Zhu Wangpeng, et al. Catalytic activity, stability and structure of multi-walled carbon nanotubes in the wet air oxidation of phenol [J]. *Carbon*, 2008, 46(3): 445-452.
- [28] Garcia J, Gomes H T, Serp P, et al. Platinum catalysts supported on MWNT for catalytic wet air oxidation of nitrogen containing compounds [J]. *Catal. Today*, 2005(102/103): 101-109.
- [29] Garcia J, Gomes H T, Serp P, et al. Carbon nanotube supported ruthenium catalysts for the treatment of high strength wastewater with aniline using wet air oxidation [J]. *Carbon*, 2006, 44(12): 2384-2391.
- [30] Apolinario A C, Silva A M T, Machado B F, et al. Wet air oxidation of nitro-aromatic compounds: Reactivity on single- and multi-component systems and surface chemistry studies with a carbon xerogel [J]. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2008, 84(1/2): 75-86.
- [31] Gomes H T, Machado B F, Ribeiro A, et al. Catalytic properties of carbon materials for wet oxidation of aniline [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2/3): 420-426.
- [32] Job N, Pereira M F R, Lambert S, et al. Highly dispersed platinum catalysts prepared by impregnation of texture-tailored carbon xerogels [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 240(2): 160-171.
- [作者简介] 阳立平(1975—), 博士后。E-mail: oy5086@163.com。
通讯联系人: 曾凡棠, 硕士, 研究员。E-mail: zengfantang@scies.org。
- [收稿日期] 2013-10-20(修改稿)