

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.11.015

## Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化湿式过氧化氢氧化间甲酚废水\*

刘培娟<sup>1,2</sup> 卫皇璽<sup>1,2</sup> 乔瑞平<sup>1</sup> 何松波<sup>1</sup> 孙承林<sup>1\*\*</sup>

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

**摘要** 采用等体积浸渍法制备 Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 以 500 mg·L<sup>-1</sup> 间甲酚为模型化合物评价催化剂的活性及稳定性. 考察了反应温度、初始 pH、过氧化氢投加量和催化剂焙烧温度对催化剂催化活性和稳定性的影响. 结果表明: 350 °C 焙烧的 Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 在 3.0 g·L<sup>-1</sup> 催化剂投加量, 60 °C 反应温度, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 理论投加量, 初始 pH 值为 4.0, 反应 2 h 的条件下, 间甲酚转化率及 TOC 去除率分别达到 99.9% 和 58.6%. 考察了多相、均相催化剂在反应中的作用, 结果表明 Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的多相催化在反应过程中起主要作用.

**关键词** 间甲酚, 催化湿式过氧化氢氧化(CWPO), 多相催化, 均相催化.

催化湿式过氧化氢氧化技术<sup>[1-2]</sup> (Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation, CWPO) 是利用金属或金属氧化物催化过氧化氢分解产生的羟基自由基( $\cdot$ OH) 将有机污染物氧化降解为小分子物质、CO<sub>2</sub> 和水的技术, 主要分为均相催化和多相催化两类. 催化剂在 CWPO 技术中具有重要作用, 常用催化剂活性组分有 Fe、Cu、Ni、Mn、Mo、Cr、Zn 等, 常用载体有柱撑粘土<sup>[2-3]</sup>、沸石<sup>[4]</sup>、氧化铝<sup>[5]</sup>、分子筛<sup>[6]</sup> 和活性炭等.

间甲酚是煤化工废水中的主要污染物, 具有强烈的腐蚀性和毒性, 被美国 EPA 列入环境优先控制污染物的名单, 也是我国重点控制的污染物之一, 传统的废水处理技术很难将其处理<sup>[7-9]</sup>, 目前关于 CWPO 技术处理间甲酚废水的报道较少, 因此本文选择采用 CWPO 技术处理间甲酚废水.

本文采用等体积浸渍法制备了 Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 考察了催化剂制备条件和反应条件对 CWPO 降解间甲酚废水的影响, 并考察了多相催化与均相催化在反应中的作用, 最后进行中间产物的分析以研究其反应机理.

## 1 材料与实验方法

### 1.1 催化剂的制备及表征

实验中所用  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为实验室内工业化载体<sup>[10]</sup>, 经过玛瑙研钵研磨后过 60—80 目筛. 催化剂采用等体积浸渍法制备, 将过筛后的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体浸渍于一定浓度的硝酸铁溶液中, 室温下浸渍 12 h, 110 °C 干燥 3 h, 在马弗炉内 300—400 °C 焙烧 3 h 后制成所需催化剂.

程序升温还原(TPR)测试在 Micromeritics AutoChem II 2920 化学吸附仪上进行, 催化剂样品预先经高纯 Ar(99.99%, 20 mL·min<sup>-1</sup>) 在 120 °C 吹扫 2 h, 在 Ar 氛围下冷却至室温后, 切换至 H<sub>2</sub>/Ar 混合气(H<sub>2</sub> 含量 10%) 进行程序升温还原实验, 以 10 °C·min<sup>-1</sup> 升温速率升至 800 °C, 催化剂还原耗氢量采用 TCD 进行检测.

### 1.2 CWPO 实验

在 250 mL 间歇式玻璃反应器中加入 100 mL 浓度为 500 mg·L<sup>-1</sup>、初始 pH 值为 2.0—9.0 的间甲酚模型废水和 0.3 g 催化剂, 在水浴摇床中以 200 r·min<sup>-1</sup> 振荡, 待加热至设定温度后, 加入一定量的 30% 双氧水反应 2 h, 反应过程中不再对 pH 进行控制. 所取样品采用 0.45  $\mu$ m 滤膜过滤后进行分析.

间甲酚浓度采用大连依利特分析仪器有限公司 HPLC-p1201 型高效液相色谱仪进行分析, 所用色

2012 年 12 月 27 日收稿.

\* 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2009AA063903)资助.

\*\* 通讯联系人, Tel: 0411-84379133; E-mail: clsun@dicp.ac.cn

谱柱为 C18 反相色谱柱 (SinoChrom ODS-BP 5  $\mu\text{m}$ , 4.6 mm  $\times$  250 mm), 流动相为甲醇: 水 = 80:20 (V/V), 流速为 1.0 mL $\cdot$ min $^{-1}$ , 检测波长为 272 nm; 中间产物采用 Agilent Technologies 6890N 型气相色谱- Agilent Technologies 5975 型质谱联用仪进行分析, 所用气相色谱柱型号为 (DB-1, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ), 分流比为 10:1, 进样口温度为 200  $^{\circ}\text{C}$ , 检测温度为 300  $^{\circ}\text{C}$ . TOC 采用岛津 TOC-V<sub>CPH/CPN</sub> 分析仪进行测定; Fe 离子浓度采用邻菲罗啉分光光度法在 Varian Cary 50 型紫外-可见分光光度计上进行分析, 用盐酸羟胺将 Fe $^{3+}$  还原为 Fe $^{2+}$  进行测定; Cu、Ni 离子浓度采用 TAS-990 型石墨炉原子吸收分光光度计进行测定; pH 使用 PHS-3C 型精密 pH 计进行测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体和催化剂的结构性质列于表 1. 从表 1 可见, Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体相比都略微增大. 不同温度下焙烧的催化剂和载体的 XRD 谱图 (图 1), 只检测到  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的衍射峰并未检测到活性组分的衍射峰, 说明活性组分颗粒在载体表面分散性好, 晶粒小. 分别在 300  $^{\circ}\text{C}$ 、350  $^{\circ}\text{C}$ 、400  $^{\circ}\text{C}$  焙烧的 Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的程序升温还原 (TPR) 谱图列于图 2. 从图 2 可见, TPR 谱图中有两个还原峰, 320  $^{\circ}\text{C}$  的低温还原峰归属于自由态氧化铁的还原, 360  $^{\circ}\text{C}$  的高温还原峰归属于与氧化铝相互作用的氧化铁的还原. 并且随着焙烧温度的升高, 低温还原峰逐渐消失而高温还原峰逐渐变大, 说明自由态氧化铁的含量减少, 与氧化铝相互作用的氧化铁的含量增加.

表 1 催化剂和载体的结构性质

Table 1 The properties of the catalyst and support

	比表面积/( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	孔体积/( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	平均孔径/nm
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	251.80	0.31	4.89
Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	267.80	0.32	4.94

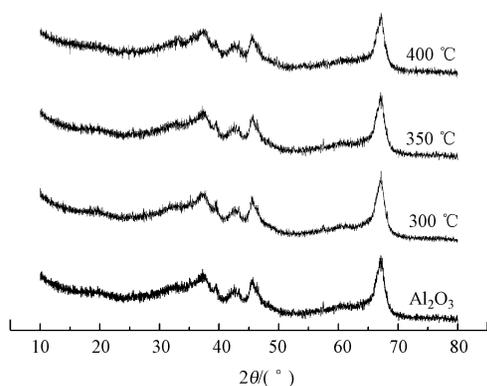


图 1  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和 Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and

Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts calcined at different temperatures

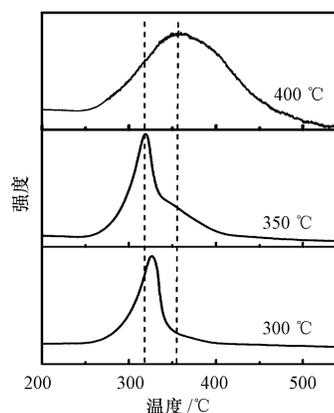


图 2 不同温度焙烧的 Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 H $_2$ -TPR 图

Fig. 2 H $_2$ -TPR profiles of Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

catalysts calcined at different temperatures

### 2.2 催化氧化实验

#### 2.2.1 空白实验

空白实验中加入 100 mL 初始 pH 值为 4.0 的 500 mg $\cdot$ L $^{-1}$  间甲酚溶液和 0.3 g  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体, 不加入催化剂, 30% 双氧水加入量为 1.0 mL (过氧化氢理论需用量的 1.25 倍, 过氧化氢理论需用量是指将 100 mL 浓度为 500 mg $\cdot$ L $^{-1}$  间甲酚废水完全氧化为 CO $_2$  和 H $_2$ O 时过氧化氢的需要量 (根据方程式 “C $_7$ H $_8$ O + 17 H $_2$ O $_2$   $\rightarrow$  7 CO $_2$  + 21 H $_2$ O” 得出), 在 60  $^{\circ}\text{C}$  反应 2 h, 实验结果见图 3. 从图 3 可以看出, 在空白

实验中反应 2 h 后间甲酚的转化率只有 20.0%, TOC 去除率只有 5.1%, 说明在该 CWPO 反应中载体的吸附作用和单独过氧化氢对间甲酚和 TOC 的去除效果很差, 因而在后面的催化氧化实验可忽略。

### 2.2.2 反应温度的影响

分别在 25、40、50、60、70、80 °C 下考察了 Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对 CWPO 间甲酚废水的催化效果, 废水初始 pH 值为 4.0, 催化剂加入量为 0.3 g, 30% 双氧水加入量为 1 mL (理论需用量的 1.25 倍), 反应 2 h, 实验结果见图 4。从图 4 可以看出, 当反应温度低于 40 °C 时, 间甲酚的去除率小于 20%, TOC 几乎没有去除; 当反应温度升至 60 °C 时, 间甲酚接近完全分解, TOC 的去除率达 55.2%; 继续升高反应温度至 80 °C 时, TOC 的去除率为 68.7%, 仅增加了 13.5%。原因为高温能够促进 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解生成羟基自由基 ( $\cdot$ OH)、提高  $\cdot$ OH 的氧化能力和增加催化剂表面活性位点的数量, 因此随着反应温度的升高, TOC 的去除率也增大<sup>[11-12]</sup>; 但高温也会促使 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解为 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 该反应与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解生成  $\cdot$ OH 的反应相互竞争<sup>[3]</sup>。由图 4 还可以看出铁离子的溶出量随反应温度升高呈现先增大后减小的趋势, 分析原因是高温促使间甲酚快速分解生成大量的小分子酸, 导致活性组分的溶出; 当反应温度高于 60 °C 时, Fe<sup>2+</sup> 易被氧化成 Fe<sup>3+</sup>, 并以催化剂表面的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为晶核进行结晶<sup>[12-13]</sup>。因此, 综合考虑催化剂活性、稳定性和经济因素, 选定最佳反应温度为 60 °C。

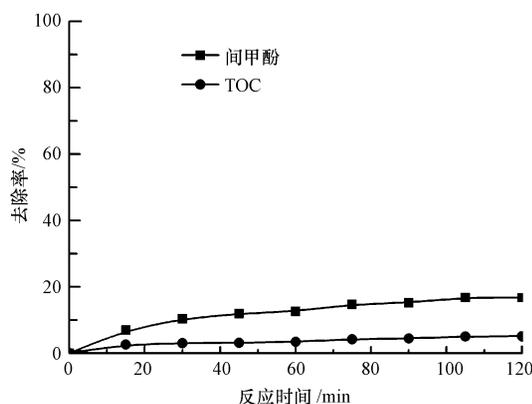


图3 空白试验

Fig. 3 Blank experiments

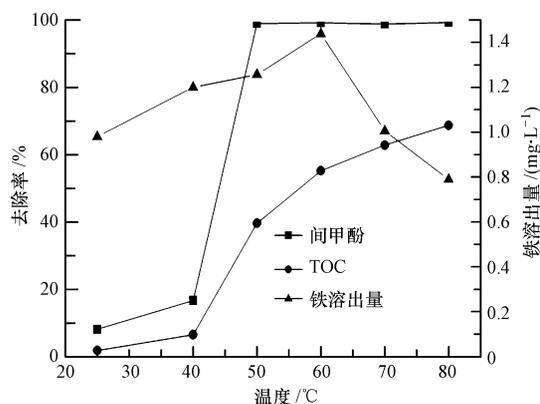


图4 反应温度对 Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化性能的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on catalytic ability of Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 2.2.3 初始 pH 值的影响

分别在不同废水初始 pH 值下考察 Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对 CWPO 间甲酚废水的催化效果, 催化剂加入量为 0.3 g, 30% 双氧水加入量为 1 mL (理论需用量的 1.25 倍), 在 60 °C 反应 2 h, 实验结果见图 5。由图 5 可以看出, 在酸性条件下 (pH = 2—4), 间甲酚的去除率都达 99% 以上, TOC 的去除率都在 55% 左右; 在中性条件下 (pH = 6), 间甲酚去除率仍能达 99% 以上, 但 TOC 的去除率下降至 15% 左右; 在碱性条件下, 间甲酚和 TOC 的去除率都下降至 10% 以下。过氧化氢分解产生  $\cdot$ OH 的反应受 pH 影响很大, 在中性和碱性条件下, 过氧化氢主要无效分解为氧气和水, 并且  $\cdot$ OH 的氧化能力也随 pH 的升高而减小<sup>[6,14]</sup>。反应后溶液中活性组分的溶出量随反应初始 pH 的升高而下降, 当废水初始 pH 值由 2 升高至 4 时, Fe 的溶出量由 2.2 mg·L<sup>-1</sup> 降至 1.4 mg·L<sup>-1</sup>, 间甲酚和 TOC 的去除率几乎没有下降; 而当废水初始 pH 升高至 9 时, Fe 的溶出量仅下降至 1.0 mg·L<sup>-1</sup>, 间甲酚和 TOC 的去除率却下降至 10% 以下。因此综合考虑催化剂的活性和稳定性, 确定 CWPO 处理间甲酚废水的最佳 pH 值为 4。

### 2.2.4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入量的影响

不同过氧化氢加入量对催化剂 CWPO 处理间甲酚废水催化效果的影响见图 6, 催化剂加入量为 3.0 g·L<sup>-1</sup>, 反应初始 pH 值为 4.0, 过氧化氢加入量分别为将间甲酚完全降解时的理论需用量的 0.25、0.5、1、1.25、2 倍即分别加入 0.2、0.4、0.8、1.0、1.6 mL, 在 60 °C 下反应 2 h。由图 6 可以看出, 当过氧化氢加入量为理论值的 0.25 倍时, 间甲酚的去除率即能达到 97.9%; TOC 的去除率随过氧化氢加入量的增大呈先上升后下降的趋势, 这与其他文献<sup>[15-16]</sup> 的报道一致。过氧化氢的加入量会影响溶液中  $\cdot$ OH 的

含量,当溶液中过氧化氢的加入量为理论值的 0.25 倍时,此时过氧化氢不能够产生足够的  $\cdot\text{OH}$  来氧化有机物,溶液中 TOC 的去除率较低,仅为 40.1%;随着过氧化氢加入量的增加至理论加入量, $\cdot\text{OH}$  的产生量增大,溶液中 TOC 的去除率随之增大至 58.6%;但是当过氧化氢的加入量大于理论加入量时,过氧化氢会发生无效分解反应(式 1)和捕获  $\cdot\text{OH}$  的反应(式 2—式 4)<sup>[6]</sup>,TOC 的去除率反而降低.因此,综合考虑反应活性、经济性、环境友好性,选择最佳的过氧化氢加入量为理论加入量.

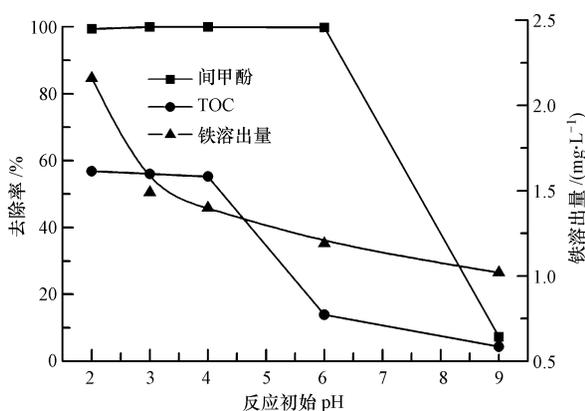


图 5 初始 pH 对 Fe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化性能的影响

Fig. 5 Effect of initial pH on catalytic ability of Fe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

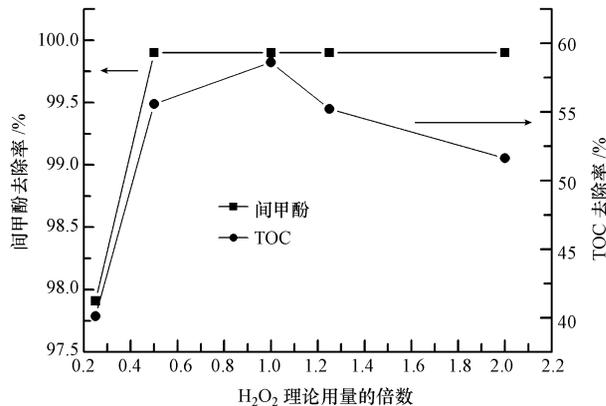


图 6 过氧化氢加入量对 Fe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化性能的影响

Fig. 6 Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on catalytic ability of Fe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 2.2.5 焙烧温度影响

研究了焙烧温度对 Fe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化活性和稳定性的影响,并且采用均相催化实验研究了实验中溶出的活性组分对 CWPO 处理间甲酚废水的影响,均相催化剂 Fe<sup>2+</sup> 的加入量等于 CWPO 反应中 Fe 的溶出量,其他实验条件与 CWPO 实验条件相同,结果列于表 2. 从表 2 可以看出,使用不同温度焙烧的催化剂在 60 °C 反应 2 h 后,间甲酚的去除率都大于 99.9%;使用 300 °C 焙烧的催化剂时,TOC 的去除率为 57.8%,Fe 溶出量为 3.0 mg·L<sup>-1</sup>,其中均相催化的去除率为 27.7%,多相催化的去除率为 30.1%;使用 350 °C 焙烧的催化剂时,TOC 的去除率为 55.2%,Fe 溶出量为 1.4 mg·L<sup>-1</sup>,其中均相催化的去除率为 17.5%,多相催化的去除率为 37.7%;使用 400 °C 焙烧的催化剂时,TOC 的去除率为 37.8%,Fe 溶出量为 1.3 mg·L<sup>-1</sup>,其中均相催化的去除率为 13.4%,多相催化的去除率为 24.4%,在该 CWPO 反应中多相催化起了主要作用.由 TPR 谱图可知,催化剂有一个归属于自由态氧化铁的低温还原峰和一个归属于与氧化铝相互作用的氧化铁的高温还原峰,这两种状态的氧化铁分别决定催化剂上 Fe 的溶出情况和催化剂表面氧化铁活性位点的数量.在 300 °C 焙烧的催化剂含有大量的自由态氧化铁和与极少量的与氧化铝相互作用的氧化铁,因此活性组分容易流失和催化剂表面的氧化铁活性位点较少,表现出高的总催化活性和低的多相催化活性.文献[11]报道在多相 CWPO 反应中加入少量的均相催化剂作为反应的引发剂,会促进多相催化反应的进行.在 350 °C 焙烧的催化剂有一个较小的低温还原峰和较大的高温还原峰,说明该催化剂既有足够的 CWPO 反应引发剂,又有充足的氧化铁活性位点,因而表现出低活性组分溶出量和高催化活性.在 400 °C 焙烧的催化剂有一个大的高温还原峰而低温还原峰几乎消失,说明该催化剂上自由态氧化铁的含量很小,活性组分不容易溶出,缺少 CWPO 反应的引发剂,表现出总的催化活性和多相催化活性都较低.因此催化剂的最佳焙烧温度为 350 °C.

表 2 焙烧温度对间甲酚、TOC 去除率和 Fe 溶出量的影响

Table 2 Catalytic behavior of different calcination temperatures in CWPO of *m*-cresol

催化剂焙烧温度/ ℃	间甲酚去除率/ %	TOC 去除率/ %	铁溶出量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	均相 TOC 去除率/ %	多相 TOC 去除率/ %
300	99.9	57.8	3.0	27.7	30.1
350	99.9	55.2	1.4	17.5	37.7
400	99.9	37.8	1.3	13.4	24.4

### 2.2.6 中间产物分析

在废水初始 pH 值为 4.0, 催化剂加入量为 0.3 g, 30% 双氧水加入量为 1 mL 的条件下于 60 °C CWPO 处理间甲酚废水 1 h 后, 取样进行 GC-MS 分析得到中间产物的总离子色谱图, 结果见图 7. 从图 7 可以看出, 间甲酚经过 CWPO 处理后, 中间产物主要有: 甲基苯醌、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、1,3,5-三甲基苯、1,2,3-三甲基苯、1,2,5-三甲基苯. 在总离子色谱图中, 能够确定的中间产物有上面所述的 8 种化合物, 间甲酚降解之后残留的微量产物比较复杂, 尚有几种成分未能确定.

推测间甲酚经过催化湿式过氧化氢氧化的降解途径可能为: 1) 在 CWPO 过程中, 过氧化氢分解产生具有强氧化性的  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{OH}$  进攻甲基生成  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\cdot\text{CH}_3$  与间甲酚上的  $-\text{OH}$  发生自由基传递, 生成甲基苯; 2) 生成的  $\cdot\text{OH}$  将间甲酚氧化成甲基苯醌, 甲基苯醌的双键受自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 的进攻而断裂生成醛或酸<sup>[18]</sup>.

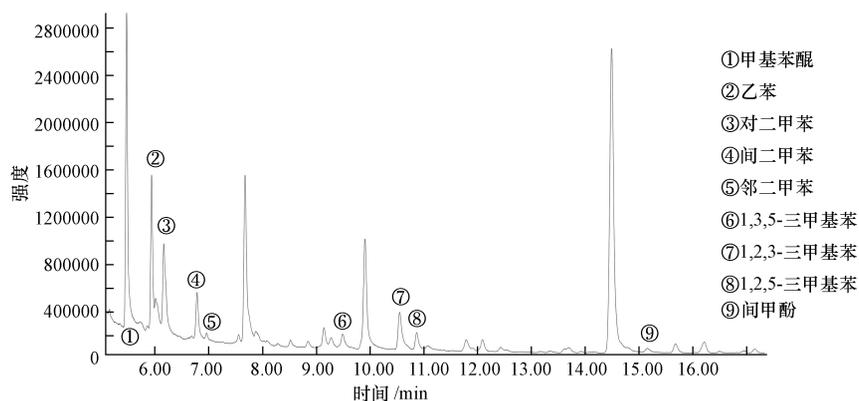


图 7 中间产物的检测

Fig. 7 The results and analysis of the degradation intermediates

## 3 结论

(1) 使用 350 °C 焙烧的 Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 CWPO 处理 500 mg·L<sup>-1</sup> 间甲酚废水时, 反应温度, 废水初始 pH, 双氧水加入量都对间甲酚的去除效率有很大影响. 当反应温度为 60 °C, 反应初始 pH 值为 4.0, 30% 双氧水加入量为过氧化氢理论用量时, 间甲酚转化率及 TOC 去除率分别为 99.9% 和 58.6%. 在该条件下处理间甲酚废水既能达到较高的去除效果又有较好的经济性.

(2) 考察多相、均相催化剂在 CWPO 反应中的催化效果, 使用 350 °C 焙烧的催化剂处理间甲酚废水时, 多相催化剂去除了废水中 37.7% 的 TOC, 均相催化剂去除了废水中 17.5% 的 TOC, 多相催化起了主要作用.

(3) 通过 GC-MS 的定性分析, 可以确定的中间产物主要有甲基苯类和甲基苯醌.

### 参 考 文 献

- [1] 赵彬侠, 张小里, 王进, 等. 焙烧温度对催化剂 Cu/Ni/Ce/SiO<sub>2</sub> 性能的影响[J]. 环境科学学报, 2008, 28(11): 2305-2310
- [2] Caudo S, Centi G, Genovese C, et al. Copper-and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from

- olive oil milling production[J]. *Applied Catalysis B: Environment*, 2007, 70(1/4): 437-446
- [ 3 ] Bautista P, Mohedano A F, Menendez N, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts[J]. *Catalyst Today*, 2010, 151(1/2): 148-152
- [ 4 ] Melero J A, Martinez F, Botas J A, et al. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation systems for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater[J]. *Water Research*, 2009, 43(16): 4010-4018
- [ 5 ] Rajkumar D, Palanivelu K. Electrochemical degradation of cresols for wastewater treatment[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(9): 1833-1839
- [ 6 ] Kavitha V, Palanivelu K. Destruction of cresols by Fenton oxidation process[J]. *Water Research*, 2005, 39(13): 3062-3072
- [ 7 ] 付柳, 任源, 韦朝海. 间甲酚高效降解菌的筛选及其降解特性[J]. *化工进展*, 2008, 27(7): 1032-1037
- [ 8 ] Jiang Y, Cai X, Wu D, et al. Biodegradation of phenol and *m*-cresol by mutated *Candida tropicalis*[J]. *Journal of Environment Science-China*, 2010, 22(4): 621-626
- [ 9 ] Jiang Y, Wen J P, Bai J, et al. Phenol biodegradation by the yeast *Candida tropicalis* in the presence of *m*-cresol[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, 29(3): 227-234
- [10] 孙承林, 赖玉龙, 何松波, 等. 一种 C10-C13 长链正构烷烃脱氢催化剂载体的制备方法[P]: 中国专利, CN201110323692. X. 2011-10-21
- [11] Fontecha C M A, Álvarez M M A, Carrasco M F, et al. Heterogeneous and homogeneous Fenton processes using activated carbon for the removal of the herbicide amitrole from water[J]. *Applied Catalysis B: Environment*, 2011, 101(3/4): 425-430
- [12] 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]. *Chemical Communications*, 2002(19): 2202-2203
- [13] Santos A, Yustos P, Quntanilla A, et al. Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase[J]. *Applied Catalysis B: Environment*, 2002, 39(2): 97-113
- [14] Bautista P, Mohedano A F, Casas J A, et al. Highly stable Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for catalytic wet peroxide oxidation[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2011, 86(4): 497-504
- [15] Zhong X, Xiang L, Royer S, et al. Degradation of C.I. Acid Orange 7 by heterogeneous Fenton oxidation in combination with ultrasonic irradiation[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2011, 86(7): 970-977
- [16] Di Luca C, F Ivorra, Massa P, et al. Alumina supported Fenton-like systems for the catalytic wet peroxide oxidation of phenol solutions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(26): 8979-8984

## Catalytic wet peroxide oxidation of *m*-cresol wastewater over Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

LIU Peijuan<sup>1,2</sup> WEI Huangzhao<sup>1,2</sup> QIAO Ruiping<sup>1</sup> HE Songbo<sup>1</sup> SUN Chenglin<sup>1\*</sup>

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

### ABSTRACT

Catalysts were prepared with incipient wetness impregnation method and tested by catalytic wet hydrogen peroxide oxidation (CWPO) of *m*-cresol model wastewater. The effect of operating conditions were investigated, namely reaction temperature, initial pH, hydrogen peroxide concentration and catalyst calcination temperature. Working at 60 °C, an initial pH of 4.0, 500 mg·L<sup>-1</sup> of *m*-cresol, a dose of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> corresponding to the stoichiometric amount and 3.0 g·L<sup>-1</sup> of Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst which was calcined at 350 °C, 99.9% *m*-cresol conversion, 58.6% TOC removal efficiency were achieved. Heterogeneous catalysis contributed more than homogeneous catalysis on degradation of *m*-cresol wastewater in CWPO process.

**Keywords:** *m*-cresol, catalytic wet hydrogen peroxide oxidation (CWPO), heterogeneous catalysis, homogeneous catalysis.