



含氧预硫化掺杂 Cu-LaCoO₃ 催化剂上 CO 还原 SO₂ 催化反应研究

王广建^{1,2} 秦永宁¹ 马 智^{*,1} 齐晓周¹ 丁 彤¹

(¹ 天津大学化工学院, 天津 300072)

(² 青岛科技大学化工学院, 青岛 266042)

关键词: 二氧化硫; 一氧化碳; 钴酸镧; 铜掺杂; 氧

中图分类号: O614.33+1; O614.81+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)03-0571-06

Study on the Catalytic Reduction of SO₂ by CO and Sulfurization Process in the Presence of Oxygen over Doped Cu-LaCoO₃ Catalysts

WANG Guang-Jian^{1,2} QIN Yong-Ning¹ MA Zhi^{*,1} QI Xiao-Zhou¹ DING Tong¹

(¹ School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

(² School of Chemical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao, Shandong 266042)

Abstract: The LaCoO₃ and 1%, 10%, 20%, 30% doped Cu-LaCoO₃ were prepared and studied. Two pretreated process were studied to investigate the effect of pretreating process of the catalysts on the reduction of SO₂ by CO. One was using the mixture of SO₂ and CO for catalysts sulfurized and poisoned in the presence of oxygen and the other was using SO₂ and CO pre-reduced in the absence of oxygen. The evaluations were based on the SO₂ conversion as well as sulfur selectivity and COS produced in a gradientless, quartz tubular packed-bed reactor. It was found that the catalysts sulfurized and poisoned under the mixture of SO₂ and CO in the presence of oxygen could sustain its activity better than the pre-reduced catalysts. The activity decrease of the sulfurized and poisoned catalysts was very small after 4 h reaction. But for the two pre-reduced catalysts, SO₂ conversion was only 17% over one 10% doped Cu-LaCoO₃ and the other was deactivated after 140 min reaction. It was also found that all the doped Cu catalysts, sulfurized and poisoned in the presence of oxygen, presented higher oxygen resistance than the pre-reduced catalysts after reaction. The SO₂ conversion of all the doped Cu catalysts decreased a little over 40 h reaction, while the activity of un-doped LaCoO₃ was lowered to only 0.2 times of the initial activity. The other result showed that the COS formation was minimized in the doped Cu catalysts. From the results, it could be concluded that the 10% Cu-LaCoO₃ was the most effective of the catalysts for removing sulfur with little COS formation.

Key words: sulfur dioxide; carbon monoxide; lanthanum cobaltate; doped copper; oxygen

多年来人们对钙钛矿(ABO₃)复合氧化物的结构、磁性及催化新材料进行了大量研究,尤其是近10年来有关它在烟气脱硫环境催化方面更成为研

究热点领域之一^[1-3],但对其经掺杂过渡金属后受催化还原过程、预硫化中毒过程的机理研究却少见报道。为此,我们针对烟道气中存在的CO还原SO₂反

收稿日期:2005-09-26。收修改稿日期:2005-12-14。

国家自然科学基金资助项目(No.90210025, 20476048)。

*通讯联系人。E-mail: mazhi@eyou.com

第一作者:王广建,男,40岁,副教授,博士研究生;研究方向:催化新材料、环境净化催化工程及反应器领域的研究。

应,用柠檬酸配位法合成了 LaCoO_3 和用 Cu 进行适当掺杂制备了 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 系列催化剂,并分别进行了无氧条件的预还原和有氧条件下的预中毒硫化及耐氧反应催化活性实验,利用光电子能谱 XPS 对钙钛矿 LaCoO_3 及掺杂铜后的复合氧化物预中毒硫化过程前后进行催化性能表征,以期探讨预中毒硫化过程前后钙钛矿复合氧化物催化剂表面物种价态变化对催化作用机理及催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备及评价实验

催化剂制备采用溶胶-凝胶法。分别称取一定质量的硝酸镧、硝酸钴、硝酸铜和柠檬酸配制成 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液,在搅拌下依次倒入一大烧杯中混合均匀,然后用红外灯照射爆炸分解, 120°C 干燥 12 h,置于马福炉中分别在 460°C 和 760°C 下各煅烧 4 h,自然冷却至室温,研磨过筛取 60~80 目颗粒备用。

在常压固定床反应器上进行催化活性评价,催化剂用量 1 g,反应气体的体积组成为 $V_{\text{CO}}:V_{\text{SO}_2}:V_{\text{O}_2}=2:1:3$,氮气为平衡气,空速 5000 h^{-1} ,反应温度 $260\sim560^\circ\text{C}$,用北京分析仪器厂 3420 型气相色谱仪检测气体的组成(双色谱柱)。因为未经硫化的催化剂活性很低,反应前须对催化剂进行预硫化处理,预硫化条件为:硫化温度 600°C ,硫化时间 4 h,硫化气体组成为 $V_{\text{CO}}:V_{\text{SO}_2}:V_{\text{O}_2}=4:2:3$,氮气为平衡气,空速 5000 h^{-1} 。

1.2 光电子能谱实验(XPS)

XPS 实验装置是 Pekin-Elmer 公司的 PHI-1600 型能谱仪,X 射线源为 $\text{Mg } K\alpha$ 线(1253.6 eV),电压为 15 kV,功率为 250 W,窄扫描通能 23.5 eV ,数据采集步长 0.1 eV ,以污染碳 $\text{C}1s$ 结合能(284.6 eV)为能量参考,对样品进行荷电校正,确定样品的结合能。

2 结果与讨论

2.1 $\text{La}3d$ 的 XPS 结果分析

图 1 和图 2 分别是 LaCoO_3 和 $\text{LaCo}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ 催化剂上 $\text{La}3d$ 的 XPS 谱,图中 3 种催化剂样品分别为硫化前、无氧气氛下预还原和含氧预硫化中毒的 3 种状态。由图 1 可知,硫化前、无氧气氛下预还原和含氧预硫化中毒(彻底硫化)后 LaCoO_3 催化剂中

$\text{La}3d$ 结合能分别是 $E_b=834.82 \text{ eV}$ 、 835.73 eV 和 836.62 eV ,以硫化前新鲜催化剂为基准,无氧气氛下预还原催化剂中 $\text{La}3d$ 结合能向右进行了 0.91 eV 的化学位移,而经含氧反应(彻底硫化)后的催化剂则有向右 1.8 eV 的化学位移。从峰形上来看,未硫化的新鲜催化剂呈现为清晰的双肩峰,无氧气氛下预还原催化剂原双肩峰变得模糊,而经含氧反应(彻底硫化)后 LaCoO_3 催化剂的双肩峰又变得较为清晰。由图 2 可知, $\text{LaCo}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ 催化剂中硫化前、无

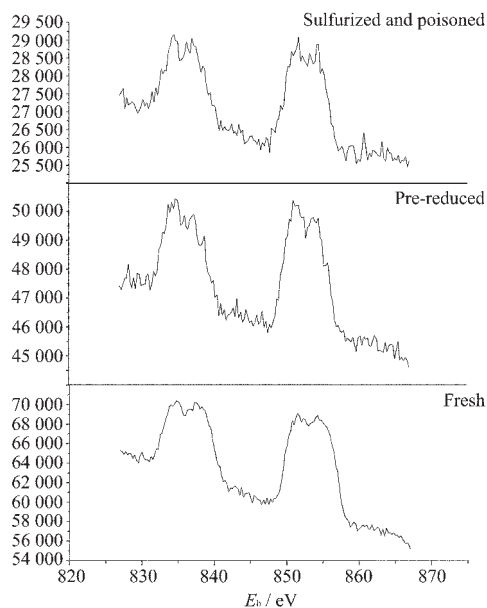


图 1 LaCoO_3 催化剂上 $\text{La}3d$ 的 XPS 谱

Fig.1 XPS spectra of $\text{La}3d$ on LaCoO_3 catalyst

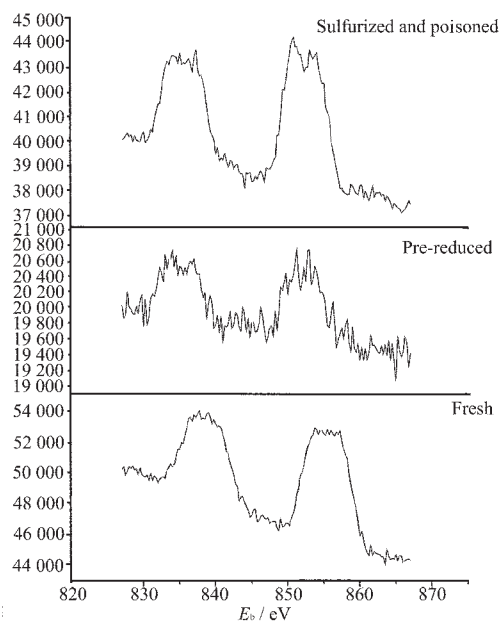


图 2 $\text{LaCo}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ 催化剂上 $\text{La}3d$ 的 XPS 谱

Fig.2 XPS spectra of $\text{La}3d$ on $\text{LaCo}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ catalyst

氧气氛下预还原和含氧预硫化中毒(彻底硫化)后 La3d 结合能分别是 $E_b=834.62$ eV、 836.51 eV 和 835.62 eV,与硫化前新鲜催化剂相比,后两者的结合能分别向右进行了 1.89 eV 和 1 eV 的化学位移,这与图 1 中获得的结果相似。从图 1、2 中的峰形可以看出,掺杂铜后的催化剂双肩峰峰顶尖端减小的几乎难以分辨,原因是 Cu 的电负性大于 Co,掺杂后使得 La 的电子云密度降低^[4]。图 2 的 3 种实验条件相比较可知,无氧气氛下预还原催化剂双肩峰仍较模糊,而经含氧反应(彻底硫化)后催化剂的双肩峰又变得相对清晰,这主要是前者催化剂表面被强吸附的 SO₂ 覆盖所致,经含氧反应后 La3d 的双峰又得到重新恢复,表明催化剂表面强吸附的 SO₂ 已基本不存在^[5]。

2.2 S2p 的 XPS 分析结果

由图 3 可以看出,无氧预还原催化剂 S2p 呈清晰的双峰峰形,结合能 $E_b=161.87$ eV 和 168.99 eV 分别属于催化剂表面吸附 SO₂ 后所形成硫化物中的 S²⁻和硫酸盐中的 S⁶⁺,其中预中毒硫化过程中形成的不稳定中间态 S⁴⁺物种随反应达到稳态后趋于消失。经含氧反应(彻底硫化)后催化剂 S2p 呈较为清晰的双峰峰形,结合能 $E_b=162.51$ eV 和 169.73 eV 分别属于催化剂表面吸附 SO₂ 后所形成硫化物中的 S²⁻和硫酸盐中的 S⁶⁺,较前者分别有 0.64 eV 和 0.74 eV 的化学位移。掺杂 Cu 后催化剂的 XPS 谱图如图 4 所示。无氧预还原反应后 S2p 的双峰峰形模糊,结合能 $E_b=162.5$ eV 和 $E_b=168.93$ eV,而经含氧反应(彻底硫化)后催化剂 S2p 的双峰较前者为好,与图 3 相比有一峰变为明显的驼峰,双峰的结合能为 $E_b=162.25$ eV 和 $E_b=168.93$ eV。同时可以看出,不论预处理方法如何,经掺杂后 S⁶⁺峰的表面离子强度均较低,即相同条件下经掺杂后的催化剂反应后形成的硫酸盐物相对很少。这可能是经掺杂后催化剂在氧气气氛下反应耐氧催化活性较好的原因,因为该反应的活性相是硫化物而非硫酸盐^[6],而且在预中毒硫化或含氧气氛的作用下,催化剂表面逐渐活化并在硫化一定时间后达到活性最高且保持稳定,吸附在 A 位硫化物上的 CO 易与吸附在催化剂表面上的 SO₂ 反应,生成低价态的硫物种^[7],从而抑制钙钛矿催化剂中 B 位金属离子对 SO₂ 的强吸附,促进钙钛矿催化剂表面的硫化过程达到平衡,抑制了催化剂表面的中间态 S⁴⁺物种和硫酸盐中 S⁶⁺物种的进一步增长。

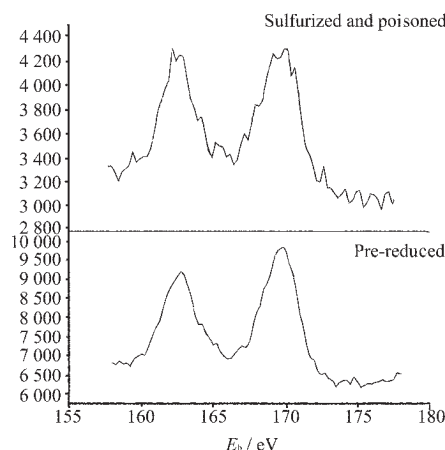


图 3 LaCoO₃ 催化剂上 S2p 的 XPS 谱

Fig.3 XPS spectra of S2p on LaCoO₃ catalyst

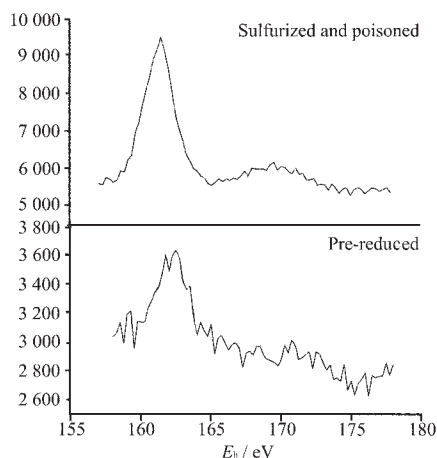


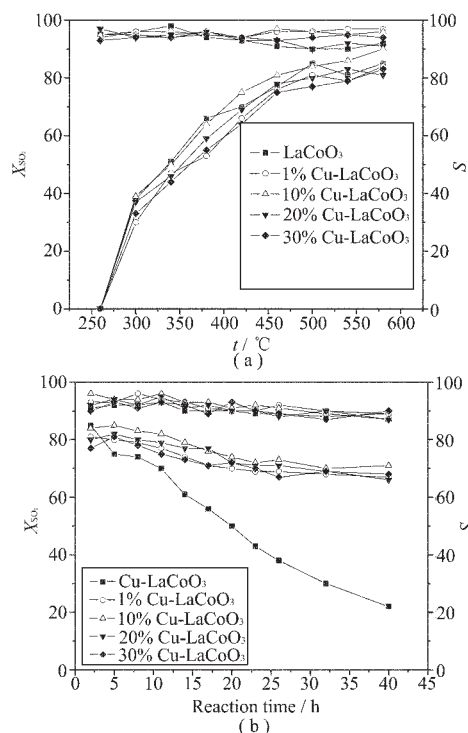
图 4 LaCo_{0.9}Cu_{0.1}O₃ 催化剂上 S2p 的 XPS 谱

Fig.4 XPS spectra of S2p on LaCo_{0.9}Cu_{0.1}O₃ catalyst

2.3 氧存在下催化剂预硫化中毒催化活性研究

反应前用体积比 $V_{CO}:V_{SO_2}:V_{O_2}=4:2:3$ 的反应气体将 1 g 催化剂在含氧气氛中进行预硫化中毒 4 h,反应温度为 600 °C,硫化完成后在该气氛下降温到 260 °C,切换成反应气体(反应气组成是 $V_{CO}:V_{SO_2}:V_{O_2}=2:1:3$)稳定 50 min 后进行色谱取样(实验条件下反应出口气体已经稳定),然后升温 40 °C进行第二个温度实验,直至反应达到 560 °C停止反应,升到每一温度须稳定 50 min 左右后取样,使出口气体组成保持稳态,实验结果如图 5 所示。图 5(a)是 SO₂ 转化率和 S 选择性与反应温度的关系图,可以看出经相同条件预硫化中毒后催化剂所有转化率均随温度的增大而增加,而选择性相对变化较小,经掺杂的催化剂转化率和选择性与未掺杂的催化剂相比均没有大的规律变化,相比除 10% Cu 掺杂的样品外催化活性还略微降低,但随反应的进行,这一现象有所改变。图 5

(b)、图6是SO₂转化率和S选择性与反应时间的关系。从图5(b)中可看出经掺杂后的催化剂虽经过相同条件的预中毒硫化过程,但随反应的进行它们的催化剂活性表现不同,所有经掺杂的催化剂SO₂转化率随反应的长时间运行缓慢降低,而在我们实验条件下10 h内活性基本稳定。从获取的实验数据中可知变化很小,从10 h开始有下降趋势,当反应超过20 h左右后。下降趋势减缓,在随后我们实验运行的20 h内又趋于基本恒定,转化率变化不大。相比之下,经相同条件预硫化中毒后LaCoO₃催化剂情况则明显不同,反应开始转化率就下降较快,5 h到10 h之间速率降低趋于减缓,随后下降速率再次加快,反应到实验运行的40 h左右SO₂转化率仅达到20%左右,在相同实验设备条件下,这5种催化剂的制备条件、煅烧条件、预硫化中毒条件相同,引起这

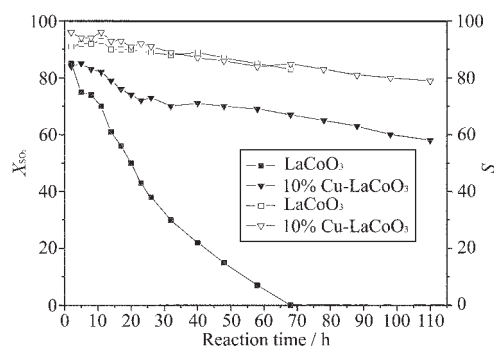


Reaction conditions: $V_{CO}:V_{SO_2}:V_{O_2}=2:1:3$ volume ratio in balanced with helium, Fig.5 (b) reaction temperature 450 °C, space velocity 5 000 h⁻¹, flow rate 95 mL·min⁻¹; pre-sulfurized conditions (O_2): $V_{CO}:V_{SO_2}:V_{O_2}=4:2:3$ volume ratio in balanced with helium, temperature 600 °C, space velocity 5 000 h⁻¹, flow rate 95 mL·min⁻¹, pre-sulfurized reaction time 4 h

图5 SO₂转化率、S选择性与反应温度(a)及反应时间(b)的关系图

Fig.5 SO₂ conversion and S Selectivity as a function of reaction temperature (a) and time (b)

种差异的原因是电负性较大的Cu掺杂后部分地削弱了B位Co离子吸附SO₂能力,因而经长时间在含氧气氛下反应后,表面逐渐被强吸附的SO₂及其盐类所覆盖,但中毒覆盖速率不同,经掺杂的催化剂因吸附作用力较弱,中毒覆盖速率较小,而未经掺杂的LaCoO₃催化剂吸附作用力较强,CO和SO₂竞争吸附在相同的催化活性位上,但SO₂的吸附更强些,在催化剂表面及微孔内覆盖速率较大,因而随反应的进行,催化剂活性下降明显^[8,9]。由图5(b)可以看出LaCoO₃催化剂在反应到68 h时完全失去催化活性,而掺杂10%Cu-LaCoO₃催化剂在实验进行的110 h时催化活性仅下降了15%左右。



Reaction conditions: $V_{CO}:V_{SO_2}:V_{O_2}=2:1:3$ volume ratio in balanced with helium, reaction temperature 450 °C, space velocity 5 000 h⁻¹, flow rate 95 mL·min⁻¹; pre-sulfurized conditions (O_2): $V_{CO}:V_{SO_2}:V_{O_2}=4:2:3$ volume ratio in balanced with helium, temperature 600 °C, space velocity 5 000 h⁻¹, flow rate 95 mL·min⁻¹, pre-sulfurized reaction time 4 h

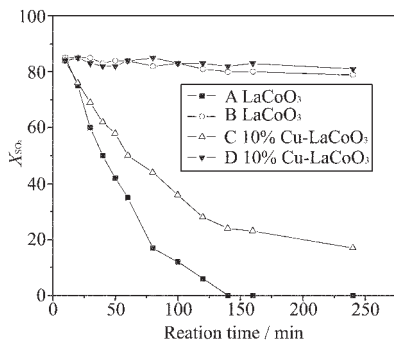
图6 SO₂转化率、S选择性与反应时间的关系图

Fig.6 SO₂ conversion and S selectivity as a function of reaction time

2.4 氧存在下预处理过程对催化活性的影响

图7是含氧气氛下经预硫化中毒催化剂和无氧气氛下经预还原催化剂SO₂转化率与反应时间的关系,选择可能有明显差异的掺杂10%Cu-LaCoO₃和LaCoO₃2种催化剂作对比。可以看出,经含氧预硫化的两种催化剂在反应进行4 h时后转化率变化甚小,而经无氧气氛下预还原的催化剂不论掺杂与否活性下降从反应开始就非常明显。未经掺杂LaCoO₃的催化剂反应约60 min后SO₂转化率就降到初始活性的35%以下,到80 min后已降到其20%以下,反应到140 min后催化剂彻底失去活性,再次进行还原后催化剂仍没有催化活性,催化剂表面被形成的硫酸盐类毒物完全覆盖后永久失活,故不能

再生^[10]。经掺杂的 10%Cu-LaCoO₃ 催化剂随反应的进行活性下降也较快,反应进行到 120 min 左右 SO₂ 的转化率降为 28%左右,此后随反应的进一步进行 SO₂ 的转化率下降趋势减缓,在实验的 4 h 内转化率降为 17%。可见对催化剂的无氧下预还原或氧存在预硫化中毒过程直接影响催化剂在反应中的耐氧催化活性。实验表明经掺杂 Cu 的催化剂在含氧气氛中催化活性明显得到改善,尤其在无氧气氛下预还原催化剂中差别更加显著,掺杂催化剂表面同时存在 Cu²⁺ 和 Cu⁺ 离子,Cu²⁺ 在导带上捕获激发电子的同时形成空穴,Cu⁺ 在催化剂表面上将电子传给吸附氧,加速了反应在催化剂表面的电子和空穴的生成传递速率,抑制了电子和空穴对的结合几率,改进加强催化活性机理,影响催化剂活性提高和稳定,而对有氧气氛下经预硫化中毒的 2 种催化剂,实验条件下活性差别不大^[11]。含氧气氛下经预硫化中毒催化剂在反应温度 450 °C 和原料气体积比 $V_{CO}:V_{SO_2}:V_{O_2}=2:1:3$ 的反应实验中,2 种催化剂始终保持优良的催化活性,在反应时间内其催化活性基本保持不变,与经过预还原催化剂相比在该反应条件下催化活性差别甚大,后者会在反应中表面逐渐被硫酸盐类所覆盖



A,C: the results of pre-reduced catalysts after reaction (O₂-free); B,D: the results of pre-sulfurized and poisoned catalysts(O₂) ;

Reaction conditions: $V_{CO}:V_{SO_2}:V_{O_2}=2:1:3$ volume ratio in balanced with helium, temperature 450 °C, space velocity 5 000 h⁻¹, flow rate 95 mL·min⁻¹; pre-reduced conditions (O₂-free) : $V_{CO}:V_{SO_2}=2:1$ volume ratio in balanced with helium, temperatures 600 °C, space velocity 5 000 h⁻¹, flow rate 95 mL·min⁻¹, pre-reduced reaction time 4 h; pre-sulfurized conditions(O₂): $V_{CO}:V_{SO_2}:V_{O_2}=4:2:3$ volume ratio in balanced with helium, temperatures 600 °C, space velocity 5 000 h⁻¹, flow rate 95 mL·min⁻¹, pre-sulfurized reaction time 4 h

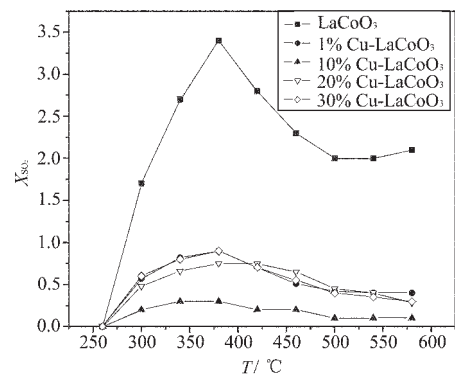
图7 SO₂ 转化率与反应时间的关系图

Fig.7 Relations of SO₂ conversion and reaction time

逐渐失去催化活性^[12]。

2.5 氧存在下掺杂催化剂对反应中间产物的影响

图 8 是 COS 转化率与反应温度的关系图。由图可知经掺杂 Cu 的催化剂与未经掺杂的催化剂 LaCoO₃ 两者差别明显, 未经掺杂的 LaCoO₃ 催化剂在反应中任何温度下生成的 COS 量远大于掺杂 Cu 后的催化剂, 约大于 10 倍, 其生成 COS 的趋势是开始阶段迅速增加, 增加到一定程度后达到极大值, 随后开始下降, 而且下降速率较快, 然而掺杂 Cu 后的催化剂呈一驼峰, 反应开始阶段缓慢增加, 增加到驼峰顶点后缓慢下降, 未经掺杂的 LaCoO₃ 催化剂生成的 COS 量最大达到 3.5% 左右, 而经掺杂后生成 COS 量较大的 30%Cu 催化剂在驼峰顶点的值仅有 0.6% 左右, 可见因催化剂掺杂明显降低了 COS 的产生量。由图 5 可知催化剂活性并没有因为掺杂而大幅降低, 由图 8 可知掺杂 10%Cu 样品生成的 COS 量最低, 在实验条件下所有催化剂样品生成 COS 量均有一极大值趋势, 大约在 380 °C 附近, 这与气体吸附物种在催化剂表面吸附后表面反应物之间的相互作用和各表面反应平衡有关, 对于 CO 还原 SO₂ 反应, 对不同催化剂存在两种机理解释, 即中间物机理和氧化还原机理^[13], 本实验条件下产生 COS, 适用于中间物机理, 按中间物机理中间物 COS 是还原反应进行的关键, 未经掺杂的 LaCoO₃ 催化剂因产生 COS 量大, 按此机理理应还原反应速率最大, 催化剂活性



Reaction conditions: $V_{CO}:V_{SO_2}:V_{O_2}=2:1:3$ volume ratio in balanced with helium, space velocity 5 000 h⁻¹, flow rate 95 mL·min⁻¹; pre-sulfurized conditions (O₂): $V_{CO}:V_{SO_2}:V_{O_2}=4:2:3$ volume ratio in balanced with helium, temperatures 600 °C, space velocity 5 000 h⁻¹, flow rate 95 mL·min⁻¹, pre-sulfurized reaction time 4 h

图8 COS 转化率与反应温度的关系图

Fig.8 Relations of COS conversion and reaction temperature

最高,但参看图 5 可知,它的催化活性并非如此,实验结果表明催化剂活性的高低并不只依赖于中间物 COS,而是决定于催化剂表面活性中心的利用率,掺杂后的铜离子在催化剂活性表面上既有捕获陷阱的作用又起吸附氧传递电子的功能,对掺杂催化剂体系的催化性能及机理分析要综合考虑其影响途径。

3 结 论

通过上述制备和掺杂催化剂的实验研究以及对它们氧存在下预硫化中毒和无氧条件下预还原的预处理过程探讨,可得出如下结论:

(1) 经含氧预硫化中毒处理后催化剂的抗氧活性明显优于无氧预还原催化剂,反应进行 4 h 后,在经预还原的两种催化剂中,掺杂 10%Cu-LaCoO₃ 催化剂的 SO₂ 转化率降低到初始活性的 17%,另一 LaCoO₃ 催化剂则在反应进行到 140 min 后完全失去催化活性,经再次还原后催化活性不能恢复,而经预硫化催化剂的催化活性下降很小;

(2) 在反应一定时间后的预硫化中毒催化剂中,经 Cu 掺杂的比未经掺杂的 LaCoO₃ 催化剂具有更高的抗氧活性,反应连续进行 40 h 后,所有掺杂 Cu 催化剂的 SO₂ 转化率略有降低,而未经掺杂的 LaCoO₃ 则降到初始活性的 0.2 倍;

(3) 掺杂 Cu 的催化剂在反应过程中产生的 COS 量明显少于未经掺杂的 LaCoO₃ 催化剂,所有实验条件下的催化剂中,掺杂 10%Cu-LaCoO₃ 催化剂具有高的活性和耐氧性以及较低 COS 产生量。

参考文献:

- [1] Hank W E, Paris W B, Benjamin M A, et al. *Journal of Solid State Chemistry*, **2003**,**175**:94~109
- [2] Arima T, Tokura Y. *J. Phys. Soc. Japan*, **1995**,**64**(7):2488~2501
- [3] WANG Guang-Jian(王广建), QIN Yong-Ning(秦永宁), MA Zhi(马 智), et al. *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **2005**,**68**(2): 117~122
- [4] The Compile Group of Practical Handbook of Chemistry(实用化学手册编写组). *Practical Handbook of Chemistry*(实用化学手册). Beijing:Scientific Press, **2001**.642~643
- [5] LIU Zhao-Qiong(刘赵穹), MA Jun(马 俊), ZHANG Zhao-Liang(张昭良), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2002**,**13**(3):193~196
- [6] Ma J X, Fang M, Lau N T. *J. Catal.*, **1996**,**158**:251~259
- [7] Ngai T L, Ming F. *Journal of Catalysis*, **1998**,**179**:343~349
- [8] Ngai T L, Ming F, Jianxin M. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2000**,**26**:81~87
- [9] Weng D, Zhao H S, Wu X D, et al. *Materials Science and Engineering*, **2003**,A361:173~178
- [10] ZHU Y F, TAN R Q, FENG J, et al. *Appl. Catal. A*, **2001**, **209**:71~77
- [11] WU Shu-Xin, MA Zhi, QIN Yong-Ning, et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2003**,**19**(10): 967~969
- [12] Sedlmair C, Seshan K, Jentys A, et al. *Catalysis Today*, **2002**,**75**:413~419
- [13] Hyuk K, Dae W P, Hee C W, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1998**,**19**:233~243