

研究论文

结构型 LaMnO_3 钙钛矿催化剂的催化燃烧活性和热稳定性

周 瑛, 卢晗锋, 刘 灿, 陈银飞

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310014)

摘要: 为降低堇青石载体对钙钛矿催化剂活性和稳定性的影响, 以堇青石蜂窝陶瓷为基材, 采用原位沉淀和悬浮浸渍技术分别制备了 SiO_2 和 La_2O_3 为涂层的结构型 LaMnO_3 催化剂, 通过甲苯催化燃烧反应考察了催化剂的活性和热稳定性。结果表明, 原位沉淀技术虽然可以均匀和高强度地在载体表面负载 La、Mn 活性组分, 但无法在表面形成 LaMnO_3 钙钛矿的活性相。悬浮浸渍技术则可以保持 LaMnO_3 催化剂的结构和活性, 结构催化剂与粉末 LaMnO_3 表现出相似的活性规律。 La_2O_3 涂层比 SiO_2 涂层可以更有效地保持 LaMnO_3 在蜂窝陶瓷载体表面的高活性和热稳定性。

关键词: LaMnO_3 ; 钙钛矿; 结构型催化剂; 催化燃烧; 甲苯

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2011.07.015

中图分类号: TQ 032; X 701

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2011) 07-1885-07

Activity and thermal stability of LaMnO_3 monolithic catalysts for catalytic combustion of toluene

ZHOU Ying, LU Hanfeng, LIU Can, CHEN Yinfei

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: To reduce the effect of cordierite carrier on the activity and thermal stability of perovskites, LaMnO_3 monolithic catalysts with La_2O_3 and SiO_2 coating were prepared by *in-situ* deposition and slurry impregnation. The activity and thermal stability of the catalysts were investigated in catalytic combustion of toluene. It was shown that La and Mn oxides could be deposited uniformly and firmly on the surface of cordierite, but the active phases of LaMnO_3 perovskites could not be formed by *in-situ* deposition. However the progress of slurry impregnation could maintain the structure and activity of LaMnO_3 catalyst. The monolithic LaMnO_3 showed the same catalytic performance as the pure LaMnO_3 powder catalyst. La_2O_3 coating was more effective than SiO_2 coating to keep high thermal stability and activity of LaMnO_3 on the surface of cordierite.

Key words: LaMnO_3 ; perovskites; monolithic catalysts; catalytic combustion; toluene

引 言

钙钛矿型稀土复合氧化物具有高活性、抗毒性

和耐热性的优点, 被认为是一种优良的氧化催化剂^[1-3], 在环境催化(如催化燃烧和 SCR 脱硝)领域中得到深入的研究^[4-6]。为使催化剂适应高空速

2010-12-10 收到初稿, 2011-02-11 收到修改稿。

联系人: 陈银飞。第一作者: 周瑛 (1977-), 女, 博士研究生, 讲师。

基金项目: 浙江省科技厅重大专项 (2007C13042); 浙江省自然科学基金项目 (Y5090202)。

Received date: 2010-12-10.

Corresponding author: Prof. CHEN Yinfei, yfchen@zjut.edu.cn

的反应条件, 催化剂要求制备成整体构件型, 使之具备高通量和低压降的特性^[7]。目前结构型催化剂普遍采用堇青石蜂窝陶瓷作为整体构件基材^[8-10], 但研究发现, LaMnO_3 类钙钛矿催化剂负载于堇青石整体基材上时, 在强放热反应的高温环境中钙钛矿催化剂活性结构非常不稳定, 会发生严重的失活现象^[11-14]。为提高钙钛矿类催化剂在堇青石表面的热稳定性, 有必要在催化剂和堇青石之间增加涂层, 阻止钙钛矿活性结构的变化, 并提高钙钛矿催化剂在表面的分散性, 从而提高结构型催化剂的活性和热稳定性。

在前期研究中发现六铝酸盐^[11]和钙铝石^[12]均是非常优良的涂层材料, 可以很好地稳定钙钛矿活性结构。但六铝酸盐和钙铝石都需要在高温下 ($>800^\circ\text{C}$) 焙烧才能形成稳定的结构, 制备条件较为苛刻。另外传统的悬浮浸渍整体化制备技术也同样存在操作复杂、工艺流程长的问题^[7]。本文正是基于以上的问题, 采用惰性的 SiO_2 以及稀土氧化物 La_2O_3 作为涂层, 通过原位沉淀和悬浮浸渍法制备结构型钙钛矿催化剂, 考察了涂层和制备方法对催化剂的活性和热稳定性影响。

1 实验部分

1.1 堇青石蜂窝陶瓷表面涂层制备

堇青石蜂窝陶瓷切割成直径 0.9 cm 的圆柱体作为整体催化剂的载体 (孔密度 81 cpsi, 孔壁 0.5 mm)。分别配制质量分数为 26% 的硅溶胶和 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液。催化剂载体浸渍于溶液中 30 min, 浸渍后的堇青石在 110°C 干燥, 550°C 焙烧后。重复以上操作, 直到中间涂层的负载量达到 10% (质量) 以上, 分别得到 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CH}$ 载体和 SiO_2/CH 载体。

1.2 原位沉淀法制备结构型钙钛矿催化剂

配制 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液, 溶液总浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。然后把带有涂层的堇青石蜂窝陶瓷载体 ($\text{La}_2\text{O}_3/\text{CH}$ 载体和 SiO_2/CH 载体) 和纯堇青石分别浸渍此混合溶液, 浸渍 20 min, 在 110°C 下干燥 2 h。再把样品放入摩尔比为 2:1 的 NaOH 和 Na_2CO_3 的混合碱液中 5 min, 然后在 110°C 下干燥 5 h, 在一定温度下焙烧 5 h。重复以上操作, 直到活性组分 La/Mn 的负载达到 5% (质量) 以上。制得的催化剂分别标记为 $\text{LM}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{CH-A}$ 、 $\text{LM}/\text{SiO}_2/\text{CH-A}$ 、 $\text{LM}/\text{CH-A}$ 。

1.3 悬浮浸渍制备结构型钙钛矿催化剂

La 、 Mn 硝酸盐按 1/1 (摩尔比) 比例溶于去离子水中, 配成 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸盐混合溶液, 用摩尔比 2:1 的 NaOH 和 Na_2CO_3 的混合碱液作为沉淀剂, 在一定的搅拌速度下滴入硝酸盐混合溶液中, 调节溶液的 pH 值至 10。室温下老化 10 h 后过滤, 用去离子水洗涤 3 次, 之后用无水乙醇洗涤两次, 在 110°C 下干燥 10 h, 所得样品于马弗炉中 350°C 焙烧 2 h, 然后分别在 550 、 700 、 850°C 焙烧 3 h, 碾碎后得到粉末状催化剂, 分别记为 LM-550 、 LM-700 和 LM-850 。

取 20 ml 去离子水, 加入 0.1 g 羧甲基纤维素和一定量的柠檬酸, 再加入 2 g LM-550 催化剂, 搅拌均匀, 制得混合浆液后球磨 1 h。把带有涂层的堇青石蜂窝陶瓷载体 ($\text{La}_2\text{O}_3/\text{CH}$ 载体和 SiO_2/CH 载体) 和纯堇青石浸入混合浆液, 10 min 后取出, 吹去蜂窝孔道内残余浆液。在 110°C 下干燥 10 h, 然后在一定温度下焙烧 3 h, 重复以上操作, 直到活性组分的负载量大于 5% (质量)。制得的催化剂分别标记为 $\text{LM}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{CH-B}$ 、 $\text{LM}/\text{SiO}_2/\text{CH-B}$ 、 $\text{LM}/\text{CH-B}$ 。

1.4 催化剂表征

在 KQ5200E 型超声波清洗器中测试催化剂和涂层在堇青石表面的黏结强度, 样品放置在烧杯中, 振荡 30 min, 测其质量损失程度。SEM (scanning electron microscope) 分析采用日本 Hitachi 公司 S 24700 型场发射扫描电镜测定样品的表面形貌, 场发射电压 15.0 kV。测试之前, 为增加样品的导电性, 将其放在特制的样品架上, 喷金 1 min 左右。样品晶相结构在 ARL SCINTAG X' TRA 型 X 射线衍射仪 (Ni 滤波, $\text{CuK}\alpha$ 辐射源) 上测定, 管电压为 45 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围 2θ 为 $10^\circ \sim 60^\circ$, 步长为 $0.02 (^\circ) \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1.5 催化剂活性测试

活性测试在常压连续流动气固反应装置上进行。反应器为石英管, 管长 350 mm, 内径 10 mm, 管式加热炉加热, 反应管等温区长约 120 mm, 温差 $<3^\circ\text{C}$ 。有机气体发生器采用鼓泡法, 置于冰水浴中以保证为 0°C 有机物蒸气压, 采用质量流量计调节两路气流量控制进气浓度和空速。反应尾气采用 Agilent 6890N 色谱仪六通阀进样在线分析, FID 检测器。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图1给出了在不同温度下焙烧的粉末 LaMnO₃ 钙钛矿催化剂的 XRD 图。由图可知, 在 550℃ 焙烧时, LaMnO₃ 为无定形结构, 当在 700℃ 焙烧时, 才形成完整的钙钛矿 ABO₃ 结构^[15], 继续在 850℃ 焙烧后, 其平均晶粒尺寸 (由 17.7 nm 增加到 17.9 nm) 和比表面积 (由 35.5 mg · m⁻² 下降到 27.7 mg · m⁻²) 没有发生较大变化, 结构具有良好的热稳定性。为进一步突出高温热处理对催化剂结构的影响, 图2给出在 850℃ 热处理后的结构型 LaMnO₃ 催化剂的 XRD 图, 催化剂主要呈现出堇青石的特征衍射峰^[16], 其中 32.6° 的钙钛矿衍射峰与堇青石有重叠, 但随着 LaMnO₃ 催化剂的负载, 其 32.6° 的衍射峰有所增强, 其中悬浮浸渍法制备的 LM/CH-B 的钙钛矿特征峰比原位沉淀法制

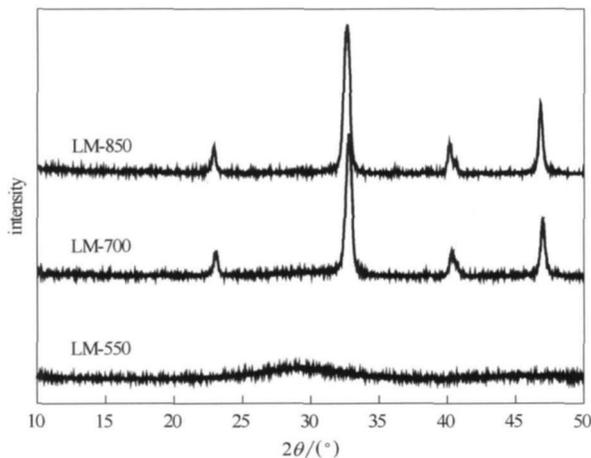


图1 粉末钙钛矿催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of LaMnO₃ catalysts

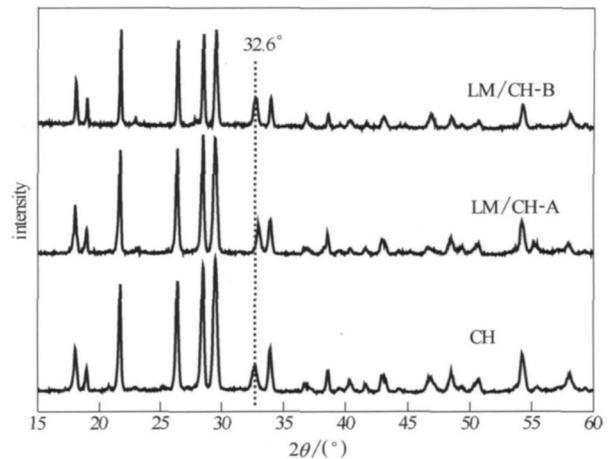


图2 整体钙钛矿催化剂的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of LaMnO₃ monolithic catalysts

备的 LM/CH-A 更强, 表明 LM/CH-B 催化剂表面钙钛矿晶相形成更为完善。

结构型 LaMnO₃ 钙钛矿催化剂的负载量数据见表1, La₂O₃ 和 SiO₂ 涂层经过两次负载后均可以达到 12% 以上。但活性组分在不同涂层表面其负载量会有较大的不同。原位沉淀制备中, 纯堇青石表面 LaMnO₃ 负载量最大, 而悬浮浸渍中, 带 SiO₂ 涂层的堇青石负载量最大。这表明具有高比表面积的 SiO₂ 涂层更适合固体纳米粉末悬浮液负载, 而含有金属离子的溶液则更易吸附在具有多空腔和大孔结构的堇青石表面。利用超声振动的方法测试了结构型催化剂活性组分在表面的黏附性, 从表1可知, 原位沉淀法制备的催化剂活性组分在基材表面的结合强度更高; La₂O₃ 涂层则比 SiO₂ 涂层更好地起到黏附活性组分的作用。

图3给出了空白堇青石基底和表面负载催化剂 (LSM) 的结构型催化剂照片, 从照片可较明显地

表1 结构型催化剂制备参数

Table 1 Description of structure and compositions of LaMnO₃ catalysts

Catalyst	Washcoat loading /%(mass)	LaMnO ₃ loading /%(mass)	Total loading /%(mass)	Vibration loss /%(mass)	BET /m ² · g ⁻¹
LM-550	—	—	—	—	70.5
LM-700	—	—	—	—	35.5
LM-850	—	—	—	—	27.7
LM/SiO ₂ /CH-A	13.47	6.86	20.33	1.42	28.9
LM/La ₂ O ₃ /CH-A	13.50	7.54	21.04	0.86	6.6
LM/CH-A	—	10.05	10.05	1.17	4.3
LM/SiO ₂ /CH-B	12.89	9.82	22.71	2.41	35.5
LM/La ₂ O ₃ /CH-B	12.76	8.75	21.51	3.15	9.2
LM/CH-B	—	7.15	7.15	2.87	5.2

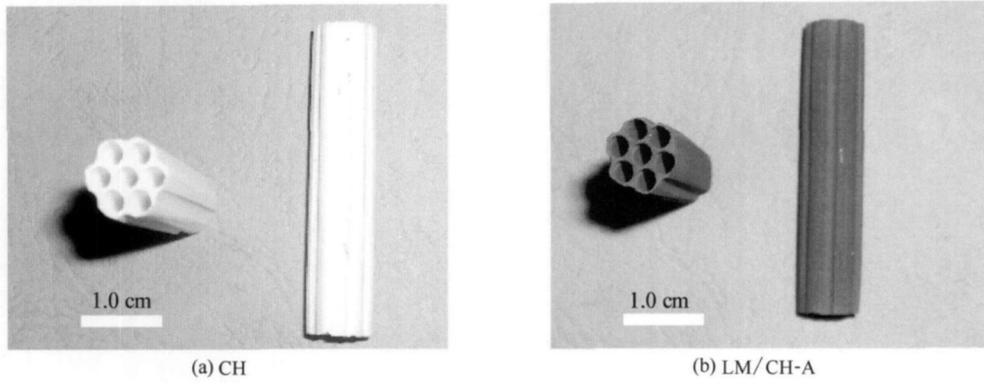


图 3 结构型钙钛矿催化剂的外观照片
Fig. 3 Pictures of LaMnO₃ monolithic catalysts

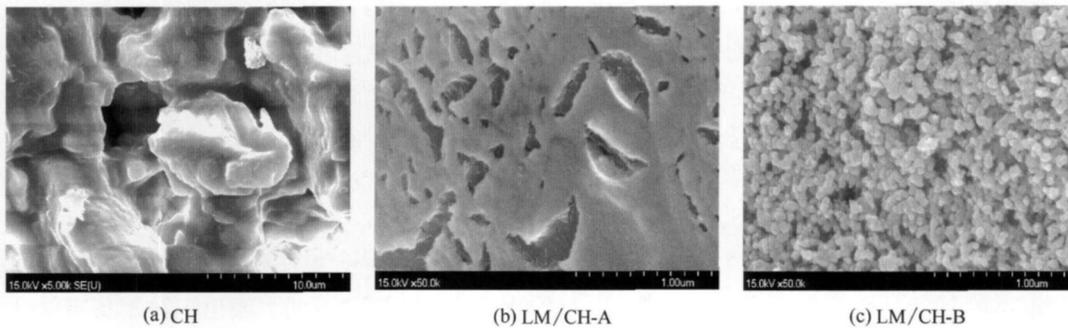


图 4 结构型钙钛矿催化剂表面 SEM 图
Fig. 4 SEM images of LaMnO₃ monolithic catalysts

看到黑色的催化剂涂层均匀地负载在堇青石表面，白色堇青石被 LSM 催化剂完全覆盖。为进一步了解 LaMnO₃ 在载体表面的分散情况，图 4 给出了结构型催化剂的 SEM 图。由图可知，纯堇青石表面较为光滑，但同时存在较多的大孔隙（大约为 2~3 μm），有利于溶液的浸渍和吸附。原位沉淀制备的 LM/CH-A 表面催化剂颗粒结成一片，颗粒间没有明显的分界，从 XRD 表征中也没有出现明显的钙钛矿结构衍射峰，表明原位沉淀法在堇青石载体表面无法形成完整的钙钛矿晶相结构。而采用悬浮浸渍制备的 LM/CH-B 表面为非常均匀的 LaMnO₃ 颗粒（尺寸为 50~100 nm），XRD 中也出现钙钛矿的弱衍射峰，悬浮浸渍技术不会对粉末 LaMnO₃ 催化剂形貌和晶相产生较大的变化，LaMnO₃ 催化剂可以较好地保持自身的结构特性。

2.2 催化剂活性和热稳定性

图 5 为纯粉末状 LaMnO₃ 催化剂燃烧甲苯的起燃曲线。在 550℃ 焙烧的催化剂虽没有形成钙钛矿晶相，但其表现出最佳的催化活性，甲苯在 230℃ 即可起燃。这可能是低温焙烧后的钙钛矿催

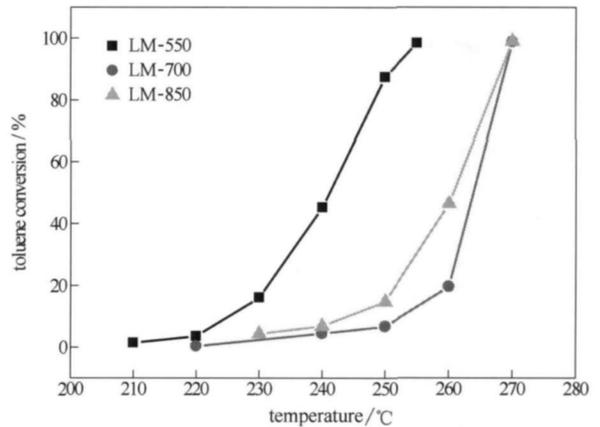


图 5 粉末钙钛矿催化剂燃烧甲苯的起燃曲线
Fig. 5 Toluene conversion as function of reaction temperature over LaMnO₃ catalysts at GHSV = 5 × 10⁴ ml · g⁻¹ · h⁻¹

剂结构具有大比表面积和丰富缺陷位，这有效地提高了氧传输能力，使之表现出优异的催化活性。700℃ 焙烧后催化剂形成了钙钛矿晶相，结构趋向完善，但活性出现了一定程度的下降（260℃ 左右起燃）。然而焙烧温度上升至 850℃ 后，催化剂活性

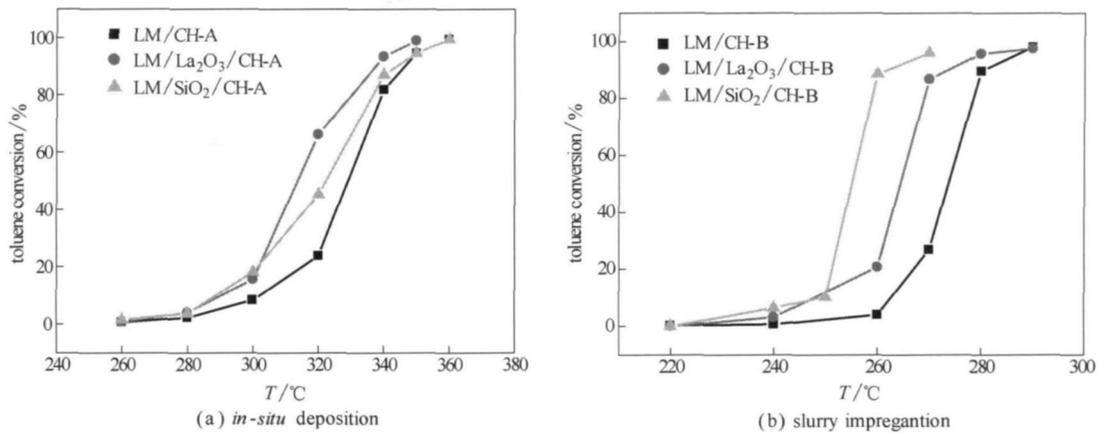


图 6 在 550℃ 焙烧的结构型钙钛矿催化剂燃烧甲苯的起燃曲线

Fig. 6 Toluene conversion as function of reaction temperature over monolithic LaMnO₃ catalysts calcinated at 550℃, GHSV = 5 × 10³ h⁻¹

并没有出现进一步下降，结构也保持相对稳定，表明 LaMnO₃ 催化剂本身具有优良的活性和热稳定性。

结构型 LaMnO₃ 钙钛矿催化剂催化燃烧甲苯的活性如图 6 所示。甲苯转化率达到 10%、50%、95% 时的反应温度见表 2。原位沉淀法制备的结构型催化剂活性表现较差，在不同涂层的催化剂上甲苯均在 300℃ 以上才起燃。而采用悬浮浸渍法的结构型催化剂表现出优异的催化活性，比较不同的涂层，具有大比表面积 SiO₂ 为涂层的 LM/SiO₂/CH 活性最佳，无涂层的 LM/CH 催化活性最差，这也证实了堇青石中 Al、Mg 离子会破坏钙钛矿催化剂活性相的结论^[14]。比较两种制备方法，虽然悬浮

浸渍过程较为复杂，负载均匀性和强度较差，但其过程对 LaMnO₃ 粉末的活性相的影响很小。而原位沉淀法虽然制备过程简单，活性组分负载强度高，但在制备过程中微环境的不确定因素较多（如 pH 值、溶液吸附量、表面离子分布等），这对 LaMnO₃ 活性相的形成造成很大影响，甚至无法形成具有同等 La、Mn 离子比例的钙钛矿复合氧化物，导致了结构型催化剂低的活性。

有机废气的燃烧是一个强放热反应，当入口浓度过大时极易造成催化剂床层飞温，因此要求催化剂必须具备优良的抗热烧结性。为进一步考察结构型催化剂的热稳定性，催化剂在 850℃ 下进行热处理，然后测试其催化燃烧活性，结果如图 7 所示。原位沉淀法制备的结构型催化剂起燃曲线的斜率普遍变小，完全燃烧温度进一步向后延缓，无涂层的 LM/CH-A 催化剂则几乎失活。同样悬浮浸渍法制备的结构型催化剂活性也出现不同程度的下降，其中无涂层 LM/CH-B 催化剂活性下降最大，完全燃烧温度升高近 120℃。热稳定性最高的催化剂为 La₂O₃ 为涂层的 LM/La₂O₃/CH-B 催化剂，甲苯起燃温度在 280℃，完全燃烧温度大约在 320℃，只比 550℃ 焙烧的催化剂温度向后延 20~40℃，这表明 La₂O₃ 作为涂层可以更好地稳定负载的 LaMnO₃ 的钙钛矿 ABO₃ 活性结构，有效地隔绝堇青石和钙钛矿催化剂的接触。La₂O₃ 的稳定作用可能是涂层中的 La 在高温环境下与堇青石中的 Al 发生相互作用，形成了铝酸镧结构，从而避免了 LaMnO₃ 催化剂中 La 的流失，稳定了催化剂结构。

表 2 结构型钙钛矿催化剂的活性和热稳定性比较

Table 2 Comparison of catalytic performance among monolithic LM series catalysts

Catalyst	Calcination temperature/°C	T ₁₀ /°C	T ₅₀ /°C	T ₉₅ /°C
LM-550	550	225	240	255
LM-700	700	255	265	270
LM-850	850	245	260	270
LM/CH-A	550	300	330	350
	850	390	—	—
LM/La ₂ O ₃ /CH-A	550	290	310	340
	850	310	340	380
LM/SiO ₂ /CH-A	550	290	320	350
	850	310	350	420
LM/CH-B	550	265	275	290
	850	320	360	440
LM/La ₂ O ₃ /CH-B	550	250	265	280
	850	260	290	315
LM/SiO ₂ /CH-B	550	250	255	265
	850	280	320	360

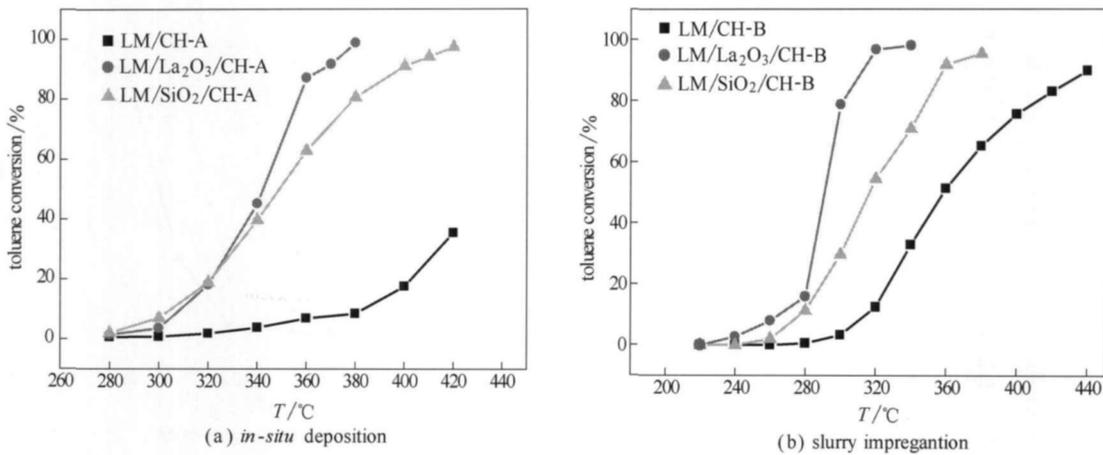


图 7 在 850°C 焙烧的结构型钙钛矿催化剂燃烧甲苯的起燃曲线

Fig. 7 Toluene conversion as function of reaction temperature over monolithic LaMnO_3 catalysts calcinated at 850°C , $\text{GHSV} = 5 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$

3 结 论

LaMnO_3 钙钛矿催化剂本身具有优良的活性和热稳定性, 在结构型催化剂制备中悬浮浸渍法比原位沉淀法更有利于堇青石蜂窝陶瓷表面钙钛矿活性相的形成。与高比表面积的 SiO_2 涂层相比较, La_2O_3 涂层能更好地隔绝钙钛矿活性相和堇青石的接触和相互作用, 使整体构件型催化剂保持较高的热稳定性。

References

[1] Wei X, Hug P, Figi R, Trottman M, Weidenkaff A, Ferri D. Catalytic combustion of methane on nano-structured perovskite-type oxides fabricated by ultrasonic spray combustion [J]. *App. Catal. B-Environmental*, 2010, 94 (1/2): 27-37

[2] Pena M A, Fierro J L G. Chemical structures and performance of perovskite oxides [J]. *Chem. Rev.*, 2001, 101 (7): 1981-2017

[3] Lu Hanfeng (卢晗锋), Huang Haifeng (黄海凤), Liu Huayan (刘华彦), Chen Yinfei (陈银飞), Liu Huazhang (刘化章). Catalytic combustion performance of Au doping $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ perovskites [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2008, 59 (4): 892-897

[4] Huang H F, Liu Y Q, Tang W, Chen Y F. Catalytic activity of nanometer $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0, 0.2$) perovskites towards VOCs combustion [J]. *Catal. Commun.*, 2008, 9 (1): 55-59

[5] Hu Ruisheng (胡瑞生), Bao Morigengaowa (包莫日根高娃), Xu Na (徐娜), Ma Lan (马岚). Preparation of

novel catalyst $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ and its catalytic performance in methane combustion [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2008, 59 (6): 1418-1424

[6] Zhang R D, Villanueva A, Alamdari H, Kaliaguine S. SCR of NO by propene over nanoscale $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskites [J]. *Appl. Catal. A-General*, 2006, 307 (1): 85-97

[7] Avila P, Montes M, Miro E E. Monolithic reactors for environmental applications — a review on preparation technologies [J]. *Chem. Eng. J.*, 2005, 109 (1/2/3): 11-36

[8] Cimino S, Pirone R, Russo G. Thermal stability of perovskite-based monolithic reactors in the catalytic combustion of methane [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40 (1): 80-85

[9] Nijhuis T A, Beers A E W, Vergunst T, Hoek I, Kapteijn F, Moulijn J A. Preparation of monolithic catalysts [J]. *Catal. Rev.*, 2001, 43 (4): 345-380

[10] Lu Hanfeng (卢晗锋), Huang Haifeng (黄海凤), Liu Huayan (刘华彦), Chen Yinfei (陈银飞), Liu Huazhang (刘化章). The preparation of monolithic $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ catalysts and its performance for VOCs catalytic combustion [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* (高校化学工程学报), 2009, 23 (6): 973-978

[11] Guan Fan (官芳), Lu Hanfeng (卢晗锋), Huang Haifeng (黄海凤), Liu Huayan (刘华彦), Chen Yinfei (陈银飞). Catalytic combustion of volatile organic compounds on honeycomb ceramic $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* (高校化学工程学报), 2008, 22 (6): 954-959

[12] Chen Yinfei (陈银飞), Wang Zhanlong (王占龙), Zhang Zekai (张泽凯). Effect of mayenite washcoat on activity

- and thermal stability of honeycomb monolithic $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ catalyst [J]. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2009, 30 (12): 1233-1237
- [13] Schneider R, Kiessling D, Wendt G. Cordierite monolith supported perovskite-type oxides-catalysts for the total oxidation of chlorinated hydrocarbons [J]. *Appl. Catal. B-Environmental*, 2000, 28 (3/4): 187-195
- [14] Cimino S, Lisi L, Pirone R, Russo G, Turco M. Methane combustion on perovskites-based structured catalysts [J]. *Catal. Today*, 2000, 59 (1/2): 19-31
- [15] Zou G J, Chen L, Wang X L. A novel grind process to synthesize nano-micron structured LaMnO_3 for catalytic combustion of methane [J]. *Catal. Lett.*, 2009, 127 (3/4): 444-447
- [16] Radwan N R E, El-Shobaky G A, Fahmy Y M. Cordierite as catalyst support for cobalt and manganese oxides in oxidation-reduction reactions [J]. *Appl. Catal. A-General*, 2004, 274 (1/2): 87-99