

TiO₂ 负载 Pd 催化剂的制备及其 顺酐加氢性能研究

许 健, 孙鲲鹏, 任运来, 徐贤伦

(中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要:采用溶胶-凝胶法和乙醇的超临界流体干燥法制备了一种高效的顺酐选择加氢 Pd/TiO₂ 催化剂, 并作了 X 射线衍射谱、BET 表面测试、透射电镜、程序升温还原、X 射线光电子能谱等表征, 在溶胶-凝胶法制备的 Pd/TiO₂ 催化剂上, 反应压力为 3 MPa, 反应温度为 240℃ 时, 顺酐的转化率为 100%, 丁酸的选择性达到了 93.5%; Pd/TiO₂ 催化剂经过高温还原后产生的 Pd 和 TiO₂ 之间的强相互作用是丁酸的高选择性的主要因素, 另外反应温度也对丁酸的选择性有很大影响。

关键词:顺酐; 丁酸; 选择加氢; Pd/TiO₂; 溶胶-凝胶法

中图分类号: O64.32

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)07-0030-04

Preparation of titania supported Pd catalysts and their catalytic activities in hydrogenation of maleic anhydride

XU Jian, SUN Kun-peng, REN Yun-lai, XU Xian-lun

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: A highly efficient Pd/TiO₂ catalyst for the liquid phase hydrogenation of maleic anhydride (MA) has been prepared by both the sol-gel method, and super critical fluid of ethanol drying (SCFE) technique. The obtained catalysts were characterized by XRD, BET, TEM, TPR and XPS. Over Pd/TiO₂ catalyst prepared by the sol-gel, a 93.5% selectivity for butyric acid (BA) and a 100% conversion rate of maleic anhydride were obtained at 240℃, 3 MPa. The high conversion of maleic anhydride and high yield towards butyric acid were attributed to the strong adsorption of MA or SAH species via the C=O bond in di-σ mode on the inter-facial Pd-TiO_x site which was induced by the high temperature reduction step. Meanwhile, the reaction temperature has an obvious influence on the yield of BA.

Key words: maleic anhydride; butyric acid; selective hydrogenation; Pd/TiO₂; sol-gel

顺丁烯二酸酐(MA)是一种重要的有机化工原料,尤其是随着正丁烷氧化制备顺酐工艺技术上的突破,使得顺酐成为世界上仅次于醋酐和苯酐的第三大酸酐原料,其下游产品都有着广泛的应用前景^[1]。近年来有许多关于顺酐在不同贵金属和 Cu 基催化剂上的选择加氢反应的报道^[2-5],但是在这些催化体系中,无论是液相加氢还是气相加氢,其主要产物都是 γ-丁内酯 (GBL) 和琥珀酸酐 (SAH),而未见有以丁酸 (BA) 为主要产物的研究报道。丁酸在食品和制药工业中有着广泛的用途^[6],它通常被用作食品添加剂,其酯类可被用于增强水果的香味和制造香料的原料,现在其来源主要有丁醇氧化法和淀粉发酵法 2 条途径^[7]。笔者在本文中报道了一种通过顺酐液相选择加氢制备丁酸的新的合成路线。采用溶胶-凝胶法^[8-10]和乙醇的超临界流体干

燥技术 (SCFE) 制备了 1% Pd/TiO₂ (百分数指 Pd 的质量分数,下同) 催化剂,制备的催化剂对顺酐液相选择加氢制备丁酸显示出了极高的活性。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法、浸渍法和沉淀-沉积法制备了 3 种相同 Pd 含量的 Pd/TiO₂ 催化剂,分别以 SG、Imp 和 DP 来命名。

SG 催化剂的制备:在 40℃ 下,将 12 mL 乙醇和 2.8 mL PdCl₂ (0.17 mmol) 的混合溶液逐滴加入含有 22 mL 乙醇、0.062 mol 钛酸正丁酯 (TBOT) 和 0.062 mol 乙酸的混合溶液中,剧烈搅拌 1 h,隔夜老化后,在 260℃, 8 MPa 条件下进行乙醇的超临界流体干燥 (SCFE)。浸渍法和沉淀-沉积法中所用的 TiO₂ 载体

收稿日期: 2005-03-04; 修回日期: 2005-05-09

作者简介: 许健 (1977-), 男, 博士生; 徐贤伦 (1943-), 男, 大学, 研究员, 博士生导师, 主要从事多相催化研究, 通讯联系人, 0931-8277664, xlxu@lzb.ac.cn。

通过 TBOT 的水解制得,制备条件与 SG 催化剂的相同。

DP 催化剂的制备:在 60℃、搅拌条件下,将 0.25 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液逐滴加入含有 PdCl₂ 和 TiO₂ 粉末的悬浮液中,当溶液的 pH 值达到 10 时停止滴加,继续搅拌老化 3 h。所得悬浮液用去离子水过滤洗涤数次至无 Cl⁻,将得到的沉淀在 120℃ 干燥过夜。

Imp 催化剂的制备:用一定量的 PdCl₂ 溶液浸渍 TiO₂ 载体,120℃ 干燥过夜。所有催化剂在 500℃ 下焙烧 2 h,使用前在 500℃ 下通氢气还原 3 h。

1.2 催化剂的性能测试

催化剂的性能测试在 150 mL 不锈钢反应釜中进行。将 40 mmol 顺酐、0.5 g 催化剂和 10 mL 乙醇投入釜中,密闭后充放氢气 5 次以除去釜中的空气。加压到 3 MPa 后开始加热至 240℃,压力稳定后开始搅拌。反应结束后产物用 Shimadzu GC-Mini 3 型色谱仪进行分析(SE-54 毛细管色谱柱,柱温 60 ~ 190℃,程序升温,FID 检测)。

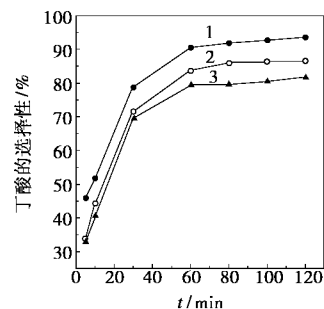
1.3 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)实验在日本 D/MAX-RD 粉末衍射仪上进行,Cu K_α 射线,管压 50 kV,管流 80 mA;采用美国 Micromeritics ASAP2010 自动吸附仪在液氮温度下测定催化剂的吸附等温线,据此计算孔结构参数。采用 JSM-5600LV Kevex 透射电镜(TEM)来观

测催化剂活性组分的分散度和粒径;利用 PHI 550 X 射线光电子能谱仪(XPS)来考察该制备方法对 Pd 电子结合能的影响;程序升温还原(TPR)测试在自制的装置上进行,50 mg 催化剂,10% H₂/Ar,流速 10 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 制备方法对催化剂性能的影响



1—SG;2—DP;3—Imp

图1 丁酸的选择性在3种催化剂上随反应时间变化的曲线

图1为丁酸的选择性在SG、DP和Imp催化剂上随反应时间变化的曲线,反应条件为压力3 MPa、温度240℃。随着反应开始釜内压力急剧下降,5 min后在3种催化剂上顺酐的转化率都达到了100%,而丁酸的选择性则小于50%。当反应进行了50 min后,丁酸的选择性达到了90%左右。反应结束后在

(上接第29页)

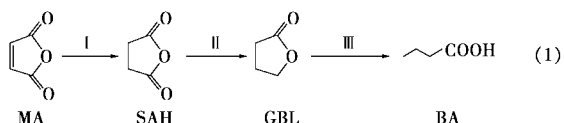
3 结语

PP-g-MAH 含量为 20% 时,不用 γ -APS 处理铝板表面时,低分子质量物质的 γ 晶大大降低了塑料的强度和韧性以及塑料的整体协调变形能力,最大载荷时变形位移仅为 0.13 mm。经过 γ -APS 处理后,最大载荷时粘接剪切变形位移明显增大, γ -APS 在溶液中的质量分数为 3% 时达到最大值 0.63 mm。这表明 γ -APS 在 PP-g-MAH 的基础上起到了明显的进一步的界面改性作用。但 γ -APS 浓度继续增大时,在塑料与铝板表面之间形成了 γ -APS 的弱界面层,最大载荷时变形位移反而下降。经过 γ -APS 处理后,断面上塑料在拉伸剪切过程中形成了与剪切方向基本平行的薄片状。

参考文献

- [1] Delmonte J. Metal/polymer composites[M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.
- [2] Karlsson K F, Astron B T. [J]. Composites, 1997, 28A: 97 - 111.
- [3] Kim J K, Yu T X. [J]. J Mater Processing Tech, 1997, 63: 33 - 42.
- [4] Gobessi M, Arnold W. [J]. SAE Trans, 1998, 107: 914 - 930.
- [5] Veenstra E W. [J]. Automotive Engineering, 1993, 5: 31 - 35.
- [6] Langerak N A, Kragtwijk S P. [J]. Automotive Engineering, 1998, 10: 106 - 110.
- [7] Nivedita S S, Malshe V C. [J]. Prog in Org Coat, 2004, 50(1): 28 - 39.
- [8] Guidetti G P, Rigosi G L, Marzola R. [J]. Prog in Org Coat, 1996, 27(1-4): 79 - 85.
- [9] Lin Chi-wen. [J]. J Mater Sci Lett, 1993, 12: 612 - 614.
- [10] 陈明安, 张新明, 李慧中. [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(9): 1471 - 1476.
- [11] Oosting R. Toward a new durable and environmentally compliant adhesive bonding process for aluminium alloys[D]. Delft: Delft University, 1995.
- [12] Ogarev V A, Selector S I. [J]. Prog in Org Coat, 1992, 20(2): 135 - 187.
- [13] Plueddemann E P. Silane coupling agents[M]. New York: Plenum Press, 1991.
- [14] Sung N H, Kaul A, Chin I, et al. [J]. Poly Eng Sci, 1982, 22(10): 637 - 644.
- [15] 吴人洁. 现代分析技术在高聚合物中的应用[M]. 上海: 上海科技出版社, 1987. ■

SG 上丁酸的选择性达到了 93.5%。3 种催化剂上丁酸选择性的大小顺序为:SG > DP > Imp。如式 1 所示,顺酐加氢制丁酸一般分为 3 个步骤进行^[11]。这表明 SG 是一种优秀的顺酐加氢制丁酸催化剂,在反应产物中也没有检测到 γ -丁内酯,丁二酸酐是惟一的副产物。由以上实验结果可以看出,Pd/TiO₂ 对第一步和第三步反应具有极高的活性,也就是说 SG 对顺酐和丁二酸酐分子中的羰基具有很高的加氢活性。



2.2 反应温度对反应选择性的影响

表 1 为在 SG 催化剂上反应温度对反应选择性的影响,可看出随着反应温度的升高丁酸的选择性也随着增加。当反应温度低于 240℃ 时,在反应产物中检测到了 γ -丁内酯、丁二酸酐及 1,4-丁二醇等产物,表明升高反应温度有利于丁酸的生成。

表 1 在 SG 催化剂上反应温度对顺酐加氢制丁酸反应选择性的影响

温度/℃	转化率/%	产率/%		
		BA	SAH	GBL
120	100	33.5	34.3	27.4
160	100	49.8	26.4	22.7
200	100	62.9	19.2	10.1
240	100	93.5	6.5	0.0

注:反应条件为 MA 40 mmol,催化剂 SG 用量为 0.5 g, H₂ 压力 3 MPa, 搅拌转速 700 r/min, 时间 2 h。

2.3 催化剂的 XRD 分析

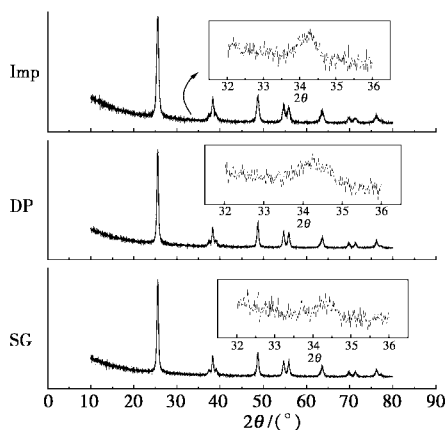


图 2 焙烧后 3 种催化剂的 XRD 谱图

图 2 为 500℃ 焙烧后 3 种催化剂的 XRD 谱图,

由图中的衍射特征峰表明 3 种催化剂的载体中 TiO₂ 的晶型为锐钛矿。在 $2\theta \approx 40^\circ$ 都出现了一个微弱的 PdO 的衍射峰,而 Imp 的要强于 SG 和 DP 的,表明 SG 和 DP 上的 Pd 分散度要高于 Imp 的。

2.4 催化剂的 TEM 分析结果

图 3 是还原后催化剂的 TEM 图。由图中可以看出 Pd 在 SG 和 DP 催化剂上的分散度较高,这 2 种制备方法所得到催化剂上 Pd 的晶粒大小为 6~7 nm。而在 Imp 催化剂上 Pd 颗粒(15 nm 左右)有一定程度的聚集现象,这与 XRD 分析结果一致。

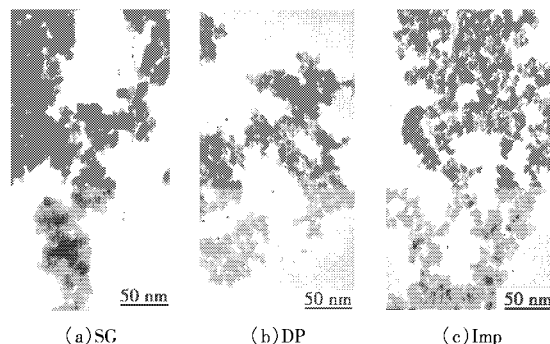


图 3 还原后 3 种催化剂的 TEM 图

2.5 催化剂的 BET 分析

表 2 列出了 3 种催化剂的 BET 表征结果,并根据催化剂表面元素浓度及 BET 表面积初步估计了催化剂表面 Pd 的表面积^[12]。根据原子和离子半径计算出了 Pd、O²⁻、Ti 的原子截面积分别为 0.060、0.050、0.018 nm²。根据等式 $S_{Pd} = S_{BET} \alpha_{Pd} c_{Pd} / (\alpha_{Pd} c_{Pd} + \alpha_M c_M + c_O)$ 可以计算出 Pd 的表面积 (S_{Pd}),其中 S_{BET} 为 BET 表面积, α_{Pd} 和 α_M 分别是 Pd 和 M 的原子半径与 O 的原子半径之比, c_{Pd} 、 c_M 和 c_O 是各元素的原子截面积^[12]。

表 2 3 种催化剂的 BET 表征结果

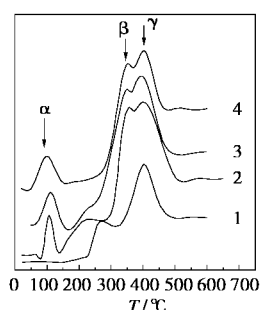
催化剂	BET 法表面积/ m ² ·g ⁻¹	孔径/ nm	Pd 表面积/ m ² ·g ⁻¹	Pd 分散度 ^① / %	Pd 粒径 ^② / nm
SG	103.3	8.15	0.68	0.91	7.5
DP	108.5	8.64	1.79	1.65	6.2
Imp	59.8	9.41	0.54	0.65	15.4

注:①定义为 S_{Pd}/S_{BET} ;②根据谢乐公式计算。

由表 2 看出,经过浸渍后 Imp 催化剂的比表面积急剧减小,远低于 SG 和 DP 催化剂的,这可能是由于在浸渍过程中载体孔结构塌陷所导致的。同时结合活性测试还可推断出 Pd 的分散度对丁酸选择性的影响不大。

2.6 催化剂的 H₂-TPR 分析

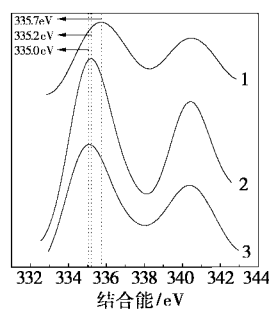
为了进一步探讨 Pd/TiO₂ 催化剂对顺酐和丁二酸酐分子中羰基的高加氢活性的原因,笔者对其作了 H₂-TPR 和 XPS 分析。图 4 为 3 种催化剂和 TiO₂ 的 H₂-TPR 图。由图可以看出,虽然 3 种催化剂的 TPR 曲线峰形相似,但各曲线的峰强度和峰位置存在差别。谱图中 60~160℃ 归属于 Pd²⁺ 的还原峰(α 峰),在 TiO₂ 上 400℃ 左右出现了一个宽化的还原峰(γ 峰),而在其他曲线上也出现了类似的峰,这说明 Ti⁴⁺ 能够被还原为 Ti³⁺^[13]。除了 α 峰和 γ 峰外,在 3 种催化剂的 TPR 曲线上 350℃ 左右出现了一个搭肩峰(β 峰),这可能是由于 Pd 的存在使 Ti⁴⁺ 能够在较低的温度下被还原为 Ti³⁺,因为吸附在 Pd 表面的活性氢离子可以扩散转移到 TiO₂ 表面上,使部分 Ti⁴⁺ 被还原为 Ti³⁺。SG、DP 和 Imp 的最高峰位置分别出现在 111.2、106.1、100.8℃,SG 的最高峰位置向高温方向移动,这表明 Pd 与载体 TiO₂ 之间的相互作用力的大小因制备方法不同而不同,其大小顺序与活性测试中各催化剂上丁酸的选择性大小顺序相一致,即 SG > DP > Imp。这说明丁酸的选择性主要决定于 Pd 与载体 TiO₂ 之间的相互作用力大小。



1—空白(TiO₂);2—Imp;3—SG;4—DP

图 4 3 种催化剂和 TiO₂ 的 H₂-TPR 图

2.7 催化剂的 XPS 分析



1—SG;2—DP;3—Imp

图 5 还原后 3 种催化剂上 Pd 3d_{5/2} 的 XPS 谱图

图 5 为还原后 3 种催化剂上 Pd 3d_{5/2} 的 XPS 谱图。从图中可以看出,SG 催化剂上 Pd 3d_{5/2} 的结合能为 335.7 eV,比金属 Pd 的结合能(335.4 eV)要高 0.3 eV,而在 DP 和 Imp 上却没有出现这种情况。SG 催化剂上 Pd 3d_{5/2} 的结合能增大现象可能是由金属和载体之间产生了强相互作用(SMSI)所导致的^[14-15],因为对于 Pd/TiO₂ 催化剂,经过高温还原(500℃)后部分载体被还原,与贵金属 Pd 之间产生强相互作用,从而导致金属 Pd 3d_{5/2} 的结合能发生了变化。另外,3 种催化剂上 Pd 3d_{5/2} 的结合能大小顺序与丁酸选择性的大小顺序相一致,这个结果与 TPR 测试结果相吻合,这表明 Pd/TiO₂ 催化剂上丁酸的高选择性是由金属 Pd 与载体 TiO₂ 之间的强相互作用所引起的。Dandekar 等人认为一些含有羰基的有机分子如:丙酮、巴豆醛、苯乙醛等能通过 C=O 键以 di-σ 的方式吸附在由高温还原所产生的 Pd(或 Pt)-TiO_x 位上。羰基中的 O²⁻ 能够与催化剂表面上的 Ti³⁺(或 Ti²⁺)协同作用使 C 原子稳定在相邻的 Pd(或 Pt)位上,因此使该分子能够以 di-σ 方式吸附在催化剂表面^[16]。顺酐和丁二酸酐就可能通过 C=O 以 di-σ 的方式吸附在 Pd/TiO_x 表面位上,这样就有利于吸附在 Pd 位上的活性氢对羰基进行亲核进攻,从而提高了羰基的加氢活性,使顺酐加氢在 Pd/TiO₂ 催化剂上具有很高的丁酸选择性。

3 结语

采用溶胶-凝胶法和乙醇超临界干燥法制备的 Pd/TiO₂ 催化剂是一种优秀的顺酐加氢制丁酸的催化剂,其主要加氢产物为丁酸是由于 Pd/TiO₂ 催化剂经过高温还原后产生的 SMSI 所导致的。顺酐和丁二酸酐通过 C=O 以 di-σ 的方式吸附在 Pd/TiO_x 表面位上,有利于吸附在 Pd 位上的活性氢对羰基进行亲核进攻,从而提高了羰基的加氢活性,使顺酐加氢在 Pd/TiO₂ 催化剂上具有很高的丁酸选择性。反应温度也对丁酸的选择性有一定的影响,升高反应温度有利于丁酸的生成。

参考文献

- [1] 易国斌,王乐夫,吴超,等.[J].化工进展,2001,20(2):37-39.
- [2] Pillai U R, Demessie E S, Douglas Y. [J]. Appl Catal B: Environmental, 2003, 43(2): 131-138.
- [3] 卢伟京,卢冠忠,吕光烈,等.[J].催化学报,2002,23(5):408.
- [4] Lu Weijing, Guo Yanglong, Wang Yunsong, et al. [J]. Catalysis Communications, 2003, 4(4): 177-181.

温度平衡后,加入 5 g 核组分预乳液,约 5 min 后出现回流,乳液呈蓝色。待回流停止,再继续滴加剩余的核组分预乳液,大约 45 min 滴加完,维持温度 80℃,恒温 1 h,得核组分种子乳液。保持反应体系温度不变,再向反应瓶中缓慢滴加壳组分预乳液,加完后恒温 1.5 h,以稀氨水调 pH 值至中性,即得核壳型 SACR 系列微复合高分子乳液。

表 1 SACR 系列微复合聚合物乳液合成配方

核组分/g	壳组分/g					
		SACR-I	SACR-II	SACR-III	SACR-IV	
PAM-100	0.60	PAM-100	0.20	0.20	0.20	0.20
CO-897	0.50	CO-897	0.20	0.20	0.20	0.20
DSB	0.40	DSB	0.10	0.10	0.10	0.10
COPS-I	0.1	EHA	15.0	15.0	15.0	15.0
MMA	20.0	MMA	5.0	5.0	5.0	5.0
BA	20.0	A-187	0.5	1.0	1.5	2.0
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0.15	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0.10	0.10	0.10	0.10

注:PAM-100为特种磷酸酯功能性单体,Rhodia公司;CO-897为丁基酚聚氧乙烯醚($n=40$);DSB为十二烷基对苯醚二磺酸钠;COPS-I为1-内烯氧基-2-羟基内烷磺酸钠。

1.3 分析测试

乳液性能的测试按 GB/T 11175—2002 合成树脂乳液试验方法测试。

在铜网上滴一滴乳液,沉积 5 min,再以磷钨酸染色 3 min,自然干燥,用 H-600 型透射电镜(TEM)观察乳胶粒子形态。

乳胶粒子粒度分布测试是将乳液以水稀释至适当浓度后,用 Mastersizer 2000 激光粒度散射仪测试。

在美国 MDSC2910 热分析仪上测定聚合物玻璃化转变温度,升温速率 10℃/min,充 N₂ 保护,温程 -50 ~ 100℃。

拉伸强度按 GB528—82 在 DL-1000B 万能试验

机上测试,25℃、拉伸速率 60 mm/min。

将一定量乳液倒入平底模具中,35℃干燥,2天后取出聚合物薄膜,裁成 20 mm × 20 mm × 1 mm 的小片,放进真空干燥箱,60℃干燥一周,取出冷却,称重后再投入蒸馏水中浸泡,隔一定时间取出,用滤纸吸干表面水分后,称重,计算聚合物膜的吸水率。

2 结果与讨论

2.1 SACR 系列聚合物乳液的制备

运用乳液聚合技术,对聚合胶乳粒子进行设计,由性质不同的 2 种或多种单体分子在一定条件下分阶段聚合,使乳液颗粒的内侧和外侧分别富集不同种成分,并通过核和壳的不同组合,得到一系列不同形态的非均相乳胶粒子,从而可赋予核壳不相同的功能,得到不同性能的复合乳液聚合物,该技术已成为乳液聚合发展的重要研究方向。笔者采取两阶段聚合、半连续加料方式合成了 A-187 改性核壳型聚丙烯酸酯 SACR 系列微复合乳液,结果 4 种 SACR 聚合物乳液的钙离子稳定性、机械稳定性、高温稳定性、冷冻稳定性、稀释稳定性、化学稳定性均达到或超过标准要求指标,固含量分别为 44.4%、44.5%、44.6%、44.6%,20℃时成膜透明,成膜性能好。

2.1.1 乳液聚合时间的确定

通过跟踪测定乳液聚合过程中单体的转化率,以确定 SACR 系列聚合物乳液制备的最佳反应时间范围,结果见图 1(SACR-III)。可看出在种子乳液聚合阶段,加料后 1 h 单体的转化率可达 92%;壳组分聚合阶段在加料后 1.5 h,单体转化率达 96%,且均随时间的延长转化率增加不大。而在壳组分聚合阶段,当转化率达到 96%后,进一步延长聚合反应时间会有凝胶出现,并随 A-187 加量的增加而增多。故确定核组分和壳组分的聚合时间分别为 1 h 和 1.5 h。

(上接第 33 页)

[5] Castiglioni G L, Ferrari M, Guercio A, et al. [J]. Catal Today, 1996, 27(2): 181 - 186.
 [6] Zhu Ying, Wu Zetang, Yang Shangtian. [J]. Process Biochem, 2002, 38(5): 657 - 666.
 [7] Zigorá J, Šturdik E, Vandák D. [J]. Process Biochem, 1999, 34(8): 835 - 843.
 [8] 姜国伟,周亚松. [J]. 燃料化学学报, 2001, 29(增刊): 167 - 169.
 [9] Gonzalez R D, Lopez T, Gomez R. [J]. Catal Today, 1997, 35(3): 293 - 317.
 [10] Ward D A, Edmond I. [J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34(2): 421 -

433.
 [11] Jung S M, Godard F, Jung S Y, et al. [J]. Catal Today, 2003, 87(3): 171 - 177.
 [12] Usami Y, Kagawa K, Kawazoe M, et al. [J]. Appl Catal A: General, 1998, 171(1): 123 - 130.
 [13] Li Yuanzhi, Yang Mingfeng, Chen Yi, et al. [J]. Chem Phys Letts, 2003, 372(2): 160.
 [14] Coloma F, Sepúlveda-Escribano A, Fierro J L G, et al. [J]. Appl Catal A: General, 1996, 136(2): 231 - 248.
 [15] Tauster S J, Fung S C, Garten R L. [J]. J Am Chem Soc, 1978, 100: 170.
 [16] Dandekar A, Vannice M A. [J]. J Catal, 1999, 183(2): 344 - 354. ■