

催化精馏专用填料型固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$ 的研究*

杜长海^{a**}, 秦永宁^a, 贺岩峰^b, 马智^a, 吴树新^a

(a. 天津大学化工学院, 天津 300072; b. 长春工业大学化工学院, 长春 130012)

摘要: 为了研制催化精馏专用催化剂, 采用铝阳极氧化法制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$ 一体型载体, 并将活性固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 引入到 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$ 上, 得到一种新型催化精馏专用填料式固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$ 催化剂. 利用 XRD、SEM、BET、XPS、 NH_3 -TPD 等手段对其进行了表征. 结果表明, 所制得的阳极氧化铝膜厚为 56 μm , $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$ 固体酸具有比表面积大、酸强度适中的特点. XRD 结果表明, ZrO_2 在 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$ 上处于高度分散状态. 将该固体酸用于乙酸/乙醇酯化反应中, 显示出较高的催化活性, 且稳定性较好.

关键词: $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$; 阳极氧化; $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$; 固体酸; 催化精馏; 催化剂

中图分类号: O643.1; TQ028.3+1 文献标识码: A

Study on Structure $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$ Solid Acid for Catalytic Distillation*

Du Changhai^{a**}, Qin Yongning^a, He Yanfeng^b, Ma Zhi^a, Wu Shuxin^a

(a. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072;

b. School of Chemical Engineering and Technology, Changchun University of Technology, Changchun 130012)

Abstract The catalytic distillation seems to be an energy-saving process with lower investment and operating costs in comparison to the traditional processes. As an alternative to existing catalytic distillation catalysts, containing bales or pockets of catalysts stacked in the distillation column, a novel structural catalyst was proposed. The novel structural solid acid catalyst for the catalytic distillation was prepared by supporting $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ onto a thin alumina film that had been formed by anodic oxidation of high-purity aluminium foils. The samples were characterized by XRD, SEM, BET, XPS and NH_3 -TPD methods. The results showed that the thickness of the anodized alumina film was measured as approximately 56 μm by SEM, and the $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$ catalyst had large specific surface area and moderate acid sites. The XRD results showed that ZrO_2 was utterly dispersed on $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$. The catalyst was active for the esterification of acetic acid with ethanol, and could be reused directly for 5 times which meant the catalyst had good stability.

Key words $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, Anodized aluminium, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$, Solid acid, Catalytic distillation, Catalyst

* Project supported by the Jilin Natural Science Foundation (19990557).

** Corresponding author, E-mail: du661123@163.com Received 15 May 2003; in final form 15 August 2003.

1 引言

催化精馏是催化反应与精馏分离相结合的一种新的化工过程强化技术,其中固体催化剂既起催化作用,又作为精馏填料起分离作用。这种双重功能,使催化反应与产物分离有机地结合起来,与传统的工艺相比,催化精馏具有转化率高、选择性好、能耗低、投资省等优点^[1]。目前,有关催化精馏的研究主要集中在催化精馏塔的模拟方面,而对催化精馏专用催化剂的研究还很少。传统的催化剂是用布袋灌装或不锈钢丝网捆扎离子交换树脂,然后规整排布在塔板上^[2]。另外,为了改善催化剂作为精馏元件的特性,有些学者对催化剂的成型方法进行了研究,如将离子交换树脂制成拉西环填料形式^[3]、将分子筛催化剂覆盖在不锈钢表面制备催化精馏元件^[4-5]等。目前催化精馏用催化剂还存在着许多问题,如催化剂的催化效能不能充分发挥、精馏作用不明显、品种比较单一(主要为酸性阳离子交换树脂和分子筛)等^[6]。基于此,我们提出了采用铝阳极氧化法制备一体型填料式 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 载体,并将固体酸催化材料复合在阳极氧化铝填料表面,制成新式填料型催化精馏专用催化剂的设想。

阳极氧化铝具有规整的纳米孔阵列结构、孔径从 5~250 nm 可调、比表面大等特点^[7],在催化领域具有潜在的应用前景。利用基体铝优良的导热性能和容易加工成型等特点,可以将 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 制成精馏用的填料形式。本工作首次在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 上引入 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 制成填料型固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 催化剂,并对其组织结构及酸性进行了研究,利用 XRD、BET、XPS、 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 等方法进行了表征,同时,以乙酸乙酯的合成作为模型反应,对该催化剂在酯化反应中的催化效果进行了初步的探讨。

2 实验

2.1 催化剂的制备

采用铝阳极氧化法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 一体型载体。将金属铝板(厚度为 0.1 mm、纯度为 99.99%) 在 20% 的 NaOH 溶液中浸渍 3 min,再在 30% 的 HNO_3 溶液中浸渍 1 min,以除去金属铝表面自然氧化层。将处理后的铝板作为阳极,阴极为铅板,以 4%(质量分数)草酸为电解液,阳极氧化电流密度为 $2.0 \text{ A}/\text{dm}^2$,在 25°C 下阳极氧化 2 h。为使催化剂具有合适的孔结构和比表面积,将经阳极氧化后的

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 载体在 80°C 热水中水封处理 1.5 h,并制成直径约为 3 mm 的拉西环填料形式,然后在 350°C 下焙烧 1 h,制得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 一体型催化剂载体。

将一定量的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量蒸馏水中,待水解完全后加入一定量的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 浸渍一段时间,在搅拌条件下滴加 28% 的氨水溶液调节 pH 值至 10.0。沉淀经过滤,洗涤至无 Cl^- 后,于 110°C 干燥 24 h。为了提高 ZrO_2 的负载量,上述过程可重复进行几次。将干燥后的沉淀物用 0.5 mol/L H_2SO_4 浸渍 1 h,经过滤烘干后,于 550°C 空气气氛中焙烧 3 h,得不同 ZrO_2 含量的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 催化剂。

2.2 表征方法

样品的 XRD 测试在 Rigaku D/MAX-RC 型 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$, 管电流为 180 mA,管电压为 45 kV,扫描速度 $0.06^\circ/\text{s}$,扫描角度 $10^\circ \sim 70^\circ$ 。采用日本 JEOL 公司生产的 JSH-5500LV 型扫描电镜(SEM)对铝阳极氧化膜的断面形貌进行观察及膜厚测量; BET 比表面在 Micromeritics ASAP2010 型物理吸附仪上进行, N_2 为吸附质,在液氮温度下吸附。XPS 在美国 PHI5300 ESCA SYSTEM 光电子能谱仪上进行,以污染 $\text{C}1\text{s} = 284.6 \text{ eV}$ 为基准校正电子结合能,催化剂的酸性测试在自制 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 装置上进行, N_2 为载气, TCD 检测器。

2.3 催化剂活性评价

以乙酸乙酯合成为模型反应,考察催化剂在酯化反应中的催化活性。酯化反应在 250 mL 三口烧瓶中进行,其中间间接有冷凝管,油浴加热,用接点温度计控制反应温度,采用上海南汇器材厂生产的 85-2 型恒温磁力搅拌器加热并搅拌。催化反应在沸腾条件下进行,原料乙醇和冰醋酸按体积比 1:1 各加入 50 mL, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 催化剂 2 g,不加带水剂,反应 2 h。产物由 GC7890 气相色谱仪分析。用乙醇转化率来表示催化剂的活性。

$$\text{乙醇转化率} = \left(1 - \frac{\text{反应后乙醇含量}}{\text{反应前乙醇含量}} \right) \times 100\%$$

3 结果与讨论

3.1 样品的 XRD 研究

图 1 示出不同 Zr/Al 原子比的催化剂样品的 XRD 图谱,其中 Zr/Al 原子比例为 XPS 测试数据。从图中可知,载体 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 样品(谱线 a)在 2θ 角为 27° 左右出现了一个较明显的弥散漫射峰,说明载

体氧化铝膜为非晶态结构. 对于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂, 通常, ZrO_2 在 500°C 左右开始晶化, 呈四方晶相^[8]. 而本工作中当将 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 负载在 Al_2O_3 -Al 上后, 样品的非晶胞峰强度减小, 表明非晶含量减小, 其原因可能是在焙烧过程中生成了晶相 ZrO_2 . 但在图中并未见到 ZrO_2 晶相峰, 即使将 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 在 Al_2O_3 -Al 载体上浸渍 4 次(即 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{Al}}$ 原子比为 1.0, 图 1 中谱线 e)后, 仍没有 ZrO_2 晶相峰出现, 说明 ZrO_2 在 Al_2O_3 -Al 上处于高度分散状态.

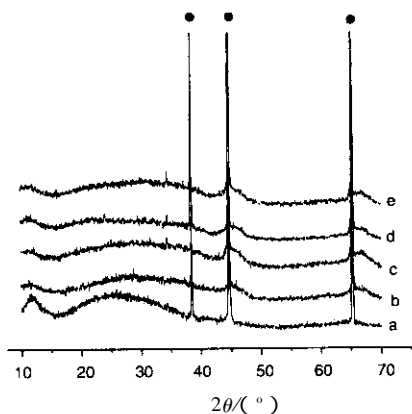


图 1 催化剂样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD profiles of catalyst samples

- a. Al_2O_3 -Al; b. $n_{\text{Zr}}/n_{\text{Al}}=0.01$; c. $n_{\text{Zr}}/n_{\text{Al}}=0.1$;
d. $n_{\text{Zr}}/n_{\text{Al}}=0.7$; e. $n_{\text{Zr}}/n_{\text{Al}}=1.0$; ● Metallic aluminum

3.2 样品的比表面、孔容及孔分布

Al_2O_3 -Al 载体样品的 SEM 测试表明, 在本实验条件下, 阳极氧化铝膜的厚度为 $56\ \mu\text{m}$. 表 1 为 Zr/Al 原子比为 1.0 时部分样品的比表面积、孔容及平均孔径的测试结果. 由表 1 可知, 水封处理对 Al_2O_3 -Al 载体的孔结构及比表面有较大的影响, 水封后, 载体的孔径明显减小, 比表面积增大. 另随着 ZrO_2 的引入, $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Al 混合氧化物复合载体的比表面积、孔容和平均孔径均比 Al_2O_3 -Al 明显增大, 但负载 SO_4^{2-} 后, 其比表面积和孔容要减小, 孔径变化不大. 一般研究认为, Al_2O_3 型载体负载

SO_4^{2-} 后比表面积减小, 而对 ZrO_2 型金属氧化物则增大^[9,10]. 对于本工作制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - Al_2O_3 -Al 固体酸, 可能由于 ZrO_2 在 Al_2O_3 -Al 上的负载量较少, 且 ZrO_2 在 Al_2O_3 -Al 上处于高度分散状态, 因此, 未能完全覆盖住 Al_2O_3 表面, 有裸露的 Al_2O_3 出现, 故浸渍 H_2SO_4 后, 催化剂总的比表面积要小于 $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Al 而大于 Al_2O_3 -Al.

图 2、3 给出了用氮气作吸附质测得的样品的吸附-脱附等温线和孔径分布曲线. 从图 2 可以看出, 根据 IUPAC^[11] 分类标准, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - Al_2O_3 -Al 固体酸样品的吸附-脱附等温线和 IV 型比较接近, 属于中孔范围, 其滞后环属于 H3 型. 滞后环中的吸附曲线和脱附曲线分离处的相对压力 (P/P_0) 在 0.4 左右, 相对较低. 根据 Kelvin 公式, 微孔越小分离处的相对压力越低, 相对压力在 0.4 左右, 意味着催化剂具有较小的孔结构. 从图 3 可以看出, 催化剂的最可几孔径分布在 4 nm 左右.

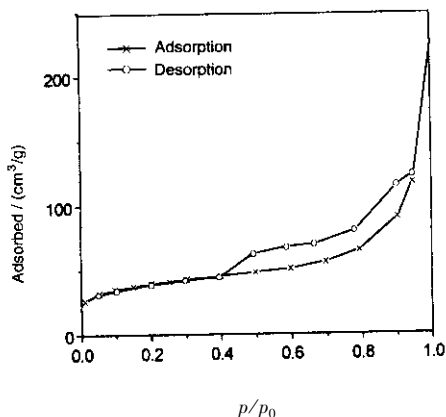


图 2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - Al_2O_3 -Al 的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 2 N_2 adsorption/desorption isotherm of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - Al_2O_3 -Al

3.3 样品的 XPS 分析

Zr/Al 原子比为 1.0 时, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - Al_2O_3 -Al 固体酸的 XPS 全扫描图(图略)表明, 催化剂表面

表 1 样品比表面积、孔容及平均孔径的测试结果

Table 1 BET specific area, pore volume and average pore diameter of some samples

Samples	Al_2O_3 -Al ^a	Al_2O_3 -Al ^b	$\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Al	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - Al_2O_3 -Al
Specific area/(m^2/g)	17.34	168.42	313.60	221.44
Pore volume/(cm^3/g)	0.05	0.11	0.40	0.28
Average pore diameter/nm	15.2732	2.7612	4.1354	4.4435

Note: a. Before hydrated sealing; b. After hydrated sealing.

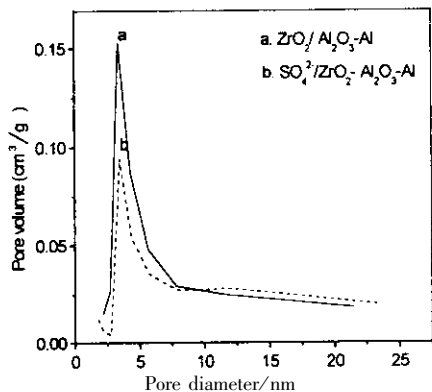


图 3 样品的孔分布

Fig. 3 Pore size distribution of samples

上有 Al、O、S、Zr 和 C 五种元素,其中 C 为草酸电解液中草酸沉积在催化剂表面所致. 分别对催化剂表面上的 Al、O、S 和 Zr 元素进行窄扫描分析,结果表明(其中 Al、O、S 元素图略,Zr 3d 电子的 XPS 特征峰窄扫描谱见图 4),试样的 Al、O 和 Zr 分别只有 $\text{Al}(+3)$ 、 $\text{O}(-2)$ 和 $\text{Zr}(+4)$ 的特征峰,其对应的电子结合能见表 2. 催化剂中的 S 也只有一种最高价态的 $\text{S}(+6)$ 的特征峰,除此之外,没有出现其它价态的 S. 固体酸催化剂具有高的催化活性的首要条件是 S 必须处于最高价态 $(+6)^{[12]}$,可见与本工作结果是一致的.

由表 2 所列不同样品表面元素的电子结合能及图 4 可知,经 H_2SO_4 处理过的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 催化剂中 Zr3d 的电子结合能比纯 ZrO_2 中 Zr3d 的电子结合能要高出 0.4 eV,这表明 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 催化剂中,Zr 与一种或几种吸电子能力较强的原子或原子团相连接. 一般认为,这种强的吸电子原子团就是通过氧桥与 ZrO_2 中的 Zr 相连的 $\text{S}=\text{O}$ 双键^[13].

表 2 样品 XPS 测试结果的电子结合能 (eV)

Table 2 Binding energy (eV) of XPS results of some samples

	Al 2p($+3$)	O 1s(-2)	S 2p($+6$)	Zr 3d($+4$)
ZrO_2	—	529.8	—	181.9
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$	74.5	531.3	—	—
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$	74.3	531.2	169.3	182.3
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$	—	—	—	—

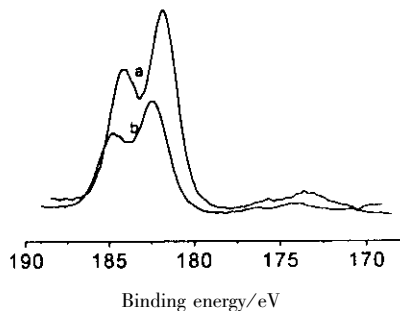


图 4 样品的 Zr 3d 电子的 XPS 谱图

Fig. 4 Zr 3d XPS spectra of samples

a. ZrO_2 ; b. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$

3.4 样品的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 分析

图 5 为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 固体酸的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 谱图. 从图 5 可以看出,所有样品均在 450 ~ 470 K 附近有一个明显的 NH_3 脱附峰,表明催化剂具有中等强酸位存在,并且随着 Zr/Al 原子比的增加,谱峰强度亦随之增加,说明随着负载 ZrO_2 量的增加,表面酸位增大. 但与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 超强酸相比, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 固体酸并没有超强酸位存在,因而它不是超强酸,这可能是由于尽管通过增加负载次数可以提高 ZrO_2 负载量,但是负载在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 载体上的 ZrO_2 量还是比较少的原故,这与比表面积测定结果相一致.

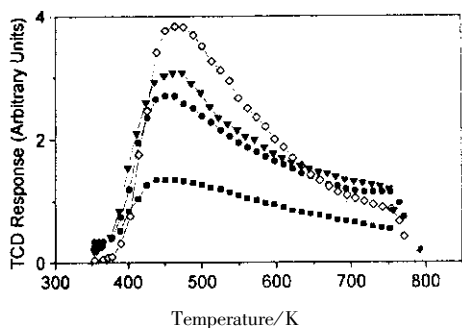


图 5 不同 Zr/Al 原子比时催化剂的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 谱图

Fig. 5 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ profiles for catalysts of the different atomic ratio

$n_{\text{Zr}}/n_{\text{Al}}: 0.01(\blacksquare), 0.1(\bullet), 0.7(\blacktriangle), 1.0(\diamond)$

3.5 样品的催化活性考察

以乙酸乙酯的合成作为模型反应,考察了不同 Zr/Al 原子比的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 固体酸在酯化反应中的催化活性,并与浓 H_2SO_4 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸催化剂的催化性能进行了比较,所用原料配

比均为 1:1(体积比),实验结果见表 3.

从表 3 结果可知,随着 Zr/Al 原子比的增加,乙醇转化率亦随之增加,当 Zr/Al 原子比为 1.0 时,转化率为 54%,与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 超强酸的转化率相当.但 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 和浓 H_2SO_4 催化剂的乙醇选择性比

较低,而本工作制备催化剂的选择性均为 100%. Corma 认为^[14],对于酯化反应,一般要求催化剂的酸强度不是很高,酸强度太大会导致副反应发生,从而使选择性降低.由 NH_3 -TPD 结果可知,本工作制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - Al_2O_3 -Al 固体酸催化剂为中等强度

表 3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - Al_2O_3 -Al 固体酸中不同的 Zr/Al 比对酯化反应的影响

Table 3 Influence of different Zr/Al ratios of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - Al_2O_3 -Al sample on esterification

Catalyst	Ethanol conversion / %	Ethanol selectivity / %
H_2SO_4	66	82
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	56	74
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - Al_2O_3 -Al ($n_{\text{Zr}}/n_{\text{Al}}=0.01$)	32	100
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - Al_2O_3 -Al ($n_{\text{Zr}}/n_{\text{Al}}=0.1$)	38	100
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - Al_2O_3 -Al ($n_{\text{Zr}}/n_{\text{Al}}=0.7$)	47	100
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - Al_2O_3 -Al ($n_{\text{Zr}}/n_{\text{Al}}=1.0$)	54	100

的酸,因此,它的选择性较好,为 100%.

本工作对催化剂的评价实验是在原料配比为 1:1(体积比),且在未加分水器的情况下进行的.由于酯化反应为可逆反应,受化学平衡的限制,因此,乙醇转化率接近平衡转化率.

3.6 催化剂重复使用对催化活性的影响

为了考察催化剂的重复使用效果,每次实验后,将反应之后的产物倾出,催化剂未经任何处理直接用于下次反应,实验结果见表 4.由表 4 可见,随着反应的进行,乙醇转化率稍有降低.在重复使用 5 次后活性仅降低 4% 左右,说明催化剂稳定性良好.

表 4 催化剂重复使用对催化活性的影响

Table 4 Influence of repeated uses of catalyst on the catalytic activity

Times of repeated use	1	2	3	4	5
Ethanol conversion/%	54	52	53	51	49

4 结 语

综上所述,我们制备的填料型固体酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - Al_2O_3 -Al,有比表面积大、酸强度适中的特点,在酯化反应中显示出较好的催化活性,且稳定性好,为制备催化精馏元件提供了催化剂研究基础.

参 考 文 献

[1] Min Enze(闵恩泽). The Research and Development of Industrial Catalyst(工业催化剂的研制与开发), Beijing

(北京): China Petrochemical Press(中国石化出版社), 1997. 135

- [2] Xu Xier(许锡恩), Meng Xiangkun(孟祥坤). *Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展), 1998, **17**: 7
- [3] Flato J, Hoffmann U. *Chem. Eng. Technol.*, 1992, **15**: 193
- [4] Shan Zhiping(单志平). Thesis for the Doctorate of Beijing Institute of Petrochemicals Science(北京石油化工科学研究院博士论文), 1994.
- [5] Oudshoorn O L, Janissen M, van Kooten W E J, et al. *Chem. Eng. Sci.*, 1999, **54**: 1413
- [6] He Yanfeng(贺岩峰). Thesis for the Doctorate of Tianjin University(天津大学博士论文), 1998.
- [7] Wu Junhui(吴俊辉), Zou Jianping(邹建平), Pu Lin(濮林), et al. *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 2000, **13**: 203
- [8] Chen Tongyun(陈同云), Gu Xupeng(古绪鹏), Wan Yuba(万玉保). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 2002, **15**: 75
- [9] Arata K, Hino M. *Appl. Catal.*, 1990, **59**: 197
- [10] Du Changhai(杜长海), Qin Yongning(秦永宁), He Yanfeng(贺岩峰), et al. *J. Mole. Catal.*(分子催化), 2003, **17**: 183
- [11] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. *Pure. Appl. Chem.*, 1985, **57**: 603
- [12] Yamaguchi T. *Appl. Catal.*, 1990, **61**: 1
- [13] Jin T, Yamaguchi T, Tanabe K. *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**: 3148
- [14] Corma A. *Chem. Rev.*, 1995, **95**: 559