

УДК 542.973:542.941.73.541:183:539.26.546.172.6

Использование эффекта синергизма для увеличения активности катализаторов в deNO_x -процессе

Т. Н. БУРДЕЙНАЯ¹, В. Ф. ТРЕТЬЯКОВ¹, В. А. МАТЫШАК², Ю. П. ЗАКОРЧЕВНАЯ¹, А. Г. ЗАКИРОВА¹, М. Н. БАХТИЯРОВ¹, В. Н. КОРЧАК²

¹Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Ленинский проспект, 29, Москва 119991 (Россия)

E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

²Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва 117334 (Россия)

Аннотация

Разработаны составы оригинальных каталитических композиций для очистки газовых выбросов автомобильного транспорта на основе не содержащих благородных металлов катализаторов: НТК-10-1, СТК и Ni–Cr-оксидного, которые в этих процессах ранее не использовались. Высокая активность разработанных каталитических композиций обусловлена эффектом синергизма, впервые открытым и изученным на механических смесях промышленных катализаторов. Исследование механизма реакции селективного восстановления NO_x пропаном на индивидуальных промышленных катализаторах показало, что эффект синергизма, наблюдаемый на их бинарных механических смесях, обусловлен протеканием окислительной активации пропана на поверхности катализаторов СТК и Ni–Cr-оксидного с образованием более эффективных восстанавливающих агентов – пропилена и водорода соответственно. Благодаря межфазной диффузии, последние попадают через газовую фазу на поверхность катализатора НТК-10-1, активирующего NO_x .

ВВЕДЕНИЕ

Современная энергетика и автомобильный транспорт – основные источники загрязнения окружающей среды. В связи с непрерывным ростом потребления энергии и увеличением количества автомобилей в крупных городах суммарная доля загрязнения воздуха выбросами теплоэнергетических станций (ТЭС) и автотранспорта достигает 95 % [1, 2].

В настоящее время стоимость катализаторов газоочистки составляет около 10 млрд долларов, или 33 % от общей стоимости всех выпускаемых в мире катализаторов, и с каждым годом затраты на их производство будут существенно возрастать. Подавляющее большинство катализаторов, применяющихся для очистки выхлопных газов автотранспорта, содержат Pt и другие благородные металлы, в числе которых обязательно присутствует родий. Помимо высокой стоимости, основное непреодолимое препятствие к масш-

табному распространению каталитических конверторов данного типа заключается в ограниченных запасах родия. В связи с этим актуальны исследования, которые направлены на разработку новых эффективных катализаторов, не содержащих благородных металлов, и на их основе – методов обезвреживания токсичных компонентов.

В последнее время большое внимание уделяется разработке катализаторов для реакции селективного восстановления оксидов азота углеводородами в избытке кислорода. Один из перспективных способов создания каталитических систем для этого процесса основан на использовании эффекта синергизма [3–6]. При использовании многофазных каталитических композиций возможна реализация принципа разделения сложной реакции на стадии, каждая из которых ускоряется своим катализатором. Наиболее простой способ получения таких систем – это механическое смешение двух или более компонентов. Ра-

нее было обнаружено [7–11], что смеси промышленных катализаторов Cu–Zn–Al-содержащего НТК-10-1, Fe–Cr-оксидного СТК и Ni–Cr-оксидного проявляют эффект синергизма в реакции селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота углеводородами (УВ) в избытке O_2 (УВ-СКВ NO_x).

Настоящая работа посвящена исследованию природы синергизма на бинарных механических смесях катализаторов СТК, Ni–Cr-оксидного и НТК-10-1, основанному на детальном изучении механизма СКВ NO_x пропаном на индивидуальных компонентах и их смесях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механические смеси катализаторов: НТК-10-1 + Ni–Cr-оксидный (MK_1), НТК-10-1 + СТК (MK_2) и НТК-10-1 + $V_{0.5}Sb_{0.5}/Al_2O_3$ – готовили перемешиванием индивидуальных катализаторов, взятых в равных количествах, без перетирания и прессования. Для опытов брали фракцию 1–2 мм.

Для установления механизма реакции УВ-СКВ NO_x и природы синергизма использовали спектрокинетический метод *in situ*, заключающийся в одновременном измерении активности катализатора и спектра поверхностных соединений. Цель таких измерений – определение роли наблюдаемых поверхностных комплексов в изучаемом процессе.

В ходе спектрокинетических исследований первоначально идентифицировали поверхностные комплексы, образующиеся при взаимодействии реагентов и их смесей с поверхностью образцов катализаторов в стационарных условиях. При этом варьировались концентрации компонентов реакционной смеси и температура проведения реакции. На втором этапе исследовали свойства наблюдаемых поверхностных комплексов в образовании продуктов реакции определяли их реакционную способность поверхностных комплексов и кинетические параметры.

Проведение спектрокинетических измерений в стационарном и нестационарном режимах позволяет определить скорость превращения поверхностного комплекса с помощью

методов ИК-спектроскопии и сравнить ее со скоростью реакции.

Подробно экспериментальные методики описаны в [7–11]. В специальных экспериментах проводили хроматографический анализ N_2O в продуктах реакции (фаза Porapak N).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Промышленные катализаторы СТК, Ni–Cr-оксидный, НТК-10-1 и их механические смеси протестированы в реакции селективного восстановления оксидов азота пропаном в избытке O_2 . Полученные температурные зависимости конверсии NO_x приведены на рис. 1.

На механической смеси MK_1 при $T < 400$ °C конверсия NO_x представляет собой аддитивную величину индивидуальных конверсий, полученных на компонентах смеси. При дальнейшем росте температуры наблюдается сверхаддитивное увеличение каталитической активности (см. рис. 1, а). Аналогичное явление наблюдается на каталитической системе MK_2 во всем интервале температур (см. рис. 1, б).

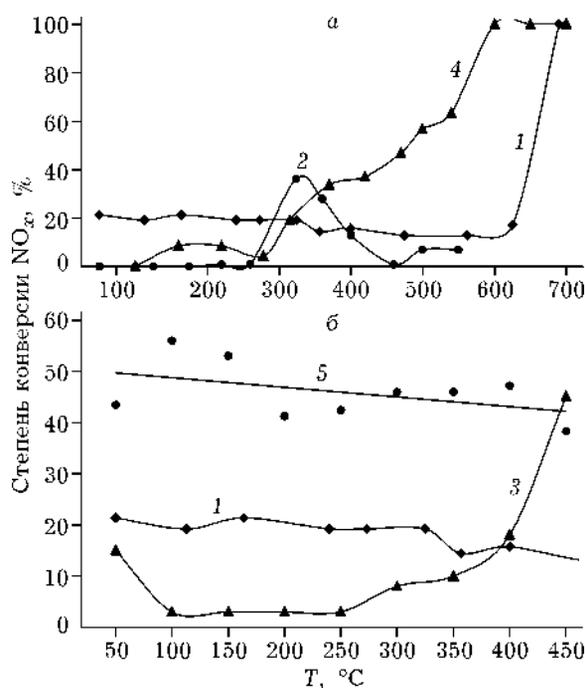


Рис. 1. Температурные зависимости степени конверсии NO_x на катализаторах НТК-10-1 (1), Ni–Cr-оксидном (2), СТК (3) и их механических смесях MK_1 (4) и MK_2 (5).

Поскольку в окислительно-восстановительных реакциях процесса УВ-СКВ NO_x необходима активация восстановителя и окислителей, использование дискретных каталитических систем позволяет проводить ее на пространственно разделенных частицах двух различных катализаторов. Детальное исследование механизма селективного восстановления NO_x пропаном на индивидуальных компонентах механических смесей позволило установить их роль в процессе.

Катализатор НТК-10-1

На поверхности катализатора НТК-10-1 в условиях реакции СКВ NO_x пропаном присутствуют нитритные комплексы, десорбирующиеся при температурах 100–280 °С, нитратные соединения в области температур 320–480 °С (по данным ТПД), нитритоорганические соединения и ацетатные комплексы, образующиеся при адсорбции C_3H_8 .

Количественные спектрокинетические измерения показали, что при температурах ниже 150 °С, когда на поверхности практически отсутствует нитратный комплекс, реакция протекает через расходование нитритного комплекса и образование нитритоорганического соединения, которое дает продукты реакции. При повышении температуры нитритный комплекс превращается в нитратный. В присутствии в газовой фазе пропана данный процесс замедляется.

При температурах выше 150 °С на первой стадии процесса УВ-СКВ NO_x образуется промежуточный нитратный комплекс, который взаимодействует с ацетатным комплексом, полученным при активации пропана. Далее наблюдается образование нитроорганического соединения, способного в окислительной среде давать не только продукты реакции, но и доокисляться с выделением оксидов азота в газовую фазу. В процессе доокисления оксид азота не участвует [11].

Следовательно, роль катализатора НТК-10-1 в составе механических смесей при осуществлении реакции селективного восстановления оксидов азота пропаном в избытке кислорода заключается в активации молекул NO .

Катализаторы Ni–Cr-оксидный и Fe–Cr-оксидный (СТК)

Катализаторы СТК и Ni–Cr-оксидный, входящие в состав бинарных механических смесей (второй общий компонент – это катализатор НТК-10-1), проявляют близкие адсорбционные свойства. На этих катализаторах в условиях реакции формируются нитритные, нитратные и ацетатные поверхностные комплексы. По данным ТПД NO_x , температура десорбции нитрит-нитратных комплексов на этих катализаторах не превышает 200 °С. При повышении температуры нитритные комплексы превращаются в нитратные. Индивидуальная адсорбция кислорода незначительна, однако поверхностные кислородные центры принимают участие в образовании комплексов реагентов. В условиях реакции $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$ при повышенных температурах происходит восстановление поверхности катализаторов. Взаимодействие указанной реакционной смеси или смеси $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$ с поверхностью Ni–Cr-оксидного катализатора приводит к образованию значительных количеств H_2 [12]. На катализаторе СТК наблюдаются комплексы, представляющие собой продукты реакций окислительного дегидрирования или мягкого окисления пропана [13].

На поверхности Ni–Cr-оксидного катализатора при температурах до 200 °С образуются нитрит-нитратные и ацетатные комплексы, конверсии исходных реагентов не наблюдается. На поверхности катализатора СТК при низких температурах (до ~250 °С) скорость восстановления оксидов азота определяется взаимодействием поверхностных нитрит-нитратных комплексов с активированным углеводородом.

На катализаторах СТК и Ni–Cr-оксидном с повышением температуры количество нитрит-нитратных комплексов быстро уменьшается, а концентрация ацетатных комплексов возрастает. В области температур выше 250 °С реализуются два маршрута. Первый заключается во взаимодействии ацетатных комплексов с нитратными и образовании продуктов реакции. Второй обусловлен взаимодействием NO с восстановленной поверхностью катализаторов. Атомы кислорода реокисляют поверх-

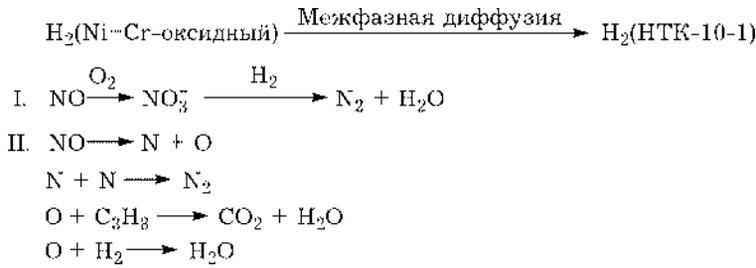


Схема 1. Маршруты реакций на механической смеси катализаторов НТК-10-1 и Ni-Cr-оксидного в условиях синергизма.

ность, на которой затем из активированного углеводорода образуются CO_2 и H_2O . Атомы азота рекомбинируют с образованием молекулярного азота.

Таким образом, катализаторы СТК и Ni-Cr-оксидный в условиях реакции селективного восстановления оксидов азота активируют пропан в составе реакционной смеси и получают более эффективные восстанавливающие агенты.

Механическая смесь катализаторов МК₁

Роль активной частицы, которая может способствовать возникновению эффекта синергизма на механической смеси катализаторов НТК-10-1 и Ni-Cr-оксидного, играет H_2 , образующийся при окислении C_3H_8 на Ni-Cr-оксидном катализаторе. Последний более эффективно восстанавливает оксиды азота, адсорбированные на поверхности катализатора НТК-10-1 (схема 1).

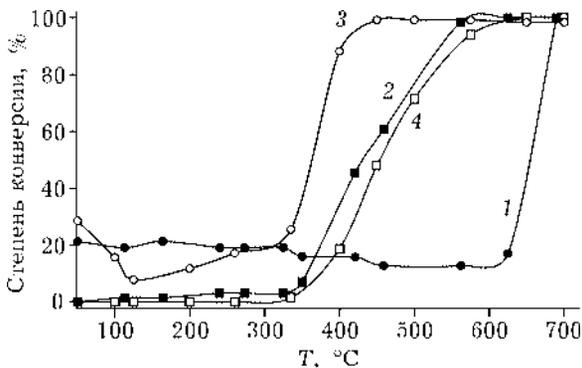


Рис. 2. Зависимости степени конверсии NO_x (1, 3) и C_3H_8 (2, 4) от температуры при взаимодействии смесей состава (0.1 % NO + 0.5 % C_3H_8 + 2.5 % O_2)/ N_2 с поверхностью катализатора НТК-10-1 без H_2 (1, 2) и в его присутствии (3, 4).

На рис. 2 приведены температурные зависимости степени конверсии NO_x и C_3H_8 на катализаторе НТК-10-1 в реакционных смесях, содержащих H_2 , и без него. Влияние водорода на конверсию оксидов азота становится заметным при $T > 350^\circ\text{C}$ (см. рис. 2, кривые 1, 3), степень конверсии NO_x возрастает с 20 до 100 % в присутствии H_2 . Конверсия C_3H_8 практически не зависит от наличия водорода в реакционной смеси (см. рис. 2, кривые 2, 4).

Зависимости степени конверсии оксидов азота от концентрации H_2 в реакционной смеси при 400 и 500 °C приведены на рис. 3. Видно, что степень превращения NO_x достаточно резко возрастает (см. рис. 3, кривые 1, 3, 4) при некоторой “пороговой” концентрации H_2 , которая зависит от температуры и содержания O_2 в реакционной смеси. Влияние концентрации H_2 на восстановление оксидов азота увеличивается при повышении температуры (см. рис. 3, кривые 3, 4) и уменьшении концентрации O_2 (кривая 1, 3).

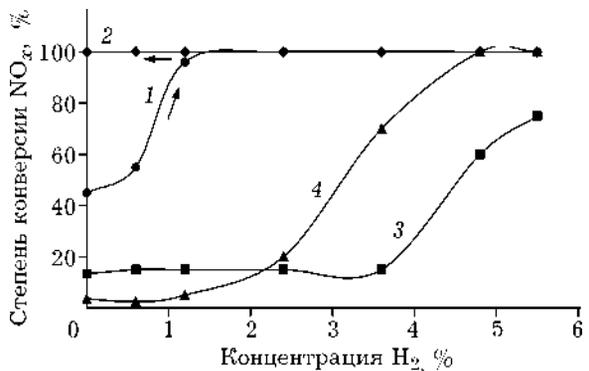


Рис. 3. Зависимости степени превращения NO_x от концентрации H_2 при 400 (1-3) и 500 °C (4) при взаимодействии смесей состава (0.1 % NO + 0.5 % C_3H_8 + 2.5 % O_2)/ N_2 (3, 4) или (0.1 % NO + 0.5 % C_3H_8 + 0.5 % O_2)/ N_2 (1, 2) и 0-5.5 % H_2 с поверхностью НТК-10-1.

Подобный эффект увеличения активности катализаторов в присутствии H_2 наблюдали для реакций УВ-СКВ NO_x [14–17].

В работах [14, 15] изучена роль H_2 в реакции восстановления NO_x различными низшими углеводородами (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 и $i-C_4H_{10}$) на Ag/Al_2O_3 . Показано, что независимо от числа атомов углерода и наличия двойной связи в молекуле УВ конверсия NO_x и C_3H_8 значительно возрастает в реакционных смесях, содержащих H_2 . Авторы [15] считают, что высокая активность катализатора в области низких температур в присутствии H_2 связана с возрастанием скоростей образования и расходования нитратных и ацетатных поверхностных соединений. Наличие H_2 ускоряет реакции окисления NO до NO_2 и C_3H_8 до CO_x [18].

Анализ литературных данных указывает на то, что H_2 “поддерживает” в восстановленном состоянии поверхность катализатора, на которой могут диссоциировать и кислород, и оксид азота, что приводит к образованию высокоактивных кислородных центров. Последние участвуют в эффективной активации как NO с образованием нитрит-нитратных структур, так и УВ до ацетатных поверхностных комплексов.

Рассматривая с этой точки зрения полученные нами данные, можно отметить, что водород существенно не влияет на концентрацию нитратных поверхностных комплексов при низких температурах и ацетатных – во всем интервале температур на катализаторе НТК-10-1. С повышением температуры концентрация нитратных структур в присутствии H_2 снижается значительно быстрее. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что один из маршрутов расходования нитратных комплексов на катализаторе НТК-10-1 – это их взаимодействие с водородом, а не с ацетатными комплексами.

Еще одна, возможно главная, причина влияния H_2 на ускорение процесса СКВ NO_x

пропаном на НТК-10-1 заключается в дополнительном восстановлении поверхности катализатора. Данные, приведенные на рис. 3 (кривая 2), свидетельствуют о необратимых изменениях состояния катализатора, поскольку после первоначального напуска H_2 на поверхность дальнейшее уменьшение его концентрации в реакционной смеси не приводит к снижению конверсии NO_x . Результаты рентгенофазового и рентгеноспектрального анализов и термопрограммированного восстановления (ТПВ) катализатора водородом доказывают факт восстановления его поверхности.

Можно предположить, что на катализаторе НТК-10-1 восстановление NO_x водородом протекает по механизму, характерному для нанесенных металлов платиновой группы [19]. В соответствии с этим механизмом оксиды, входящие в состав катализатора, восстанавливаются водородом до металла, на котором реализуются процессы диссоциации NO и рекомбинация атомов азота с выделением N_2 в газовую фазу, а атомы кислорода реокисляют поверхность катализатора, которая взаимодействует с водородом, и образуются молекулы H_2O . Образования в продуктах реакции NH_3 и N_2O не зафиксировано.

Механическая смесь катализаторов МК₂

В случае механической смеси катализаторов СТК и НТК-10-1 эффект синергизма обусловлен образованием на $Fe-Cr$ -оксидном компоненте продуктов парциального окисления и/или окислительного дегидрирования пропана – более эффективных по сравнению с пропаном восстанавливающих реагентов NO (схема 2).

Окисление пропана с образованием продуктов неполного окисления и/или окислительного дегидрирования на катализаторе СТК протекает с участием кислорода решетки. Доказательством этого служит, с одной стороны, восстановление образца в реакци-

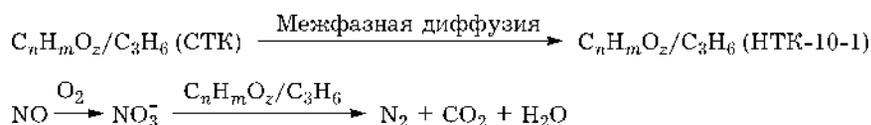


Схема 2. Маршруты реакций на механической смеси катализаторов НТК-10-1 и СТК в условиях синергизма.

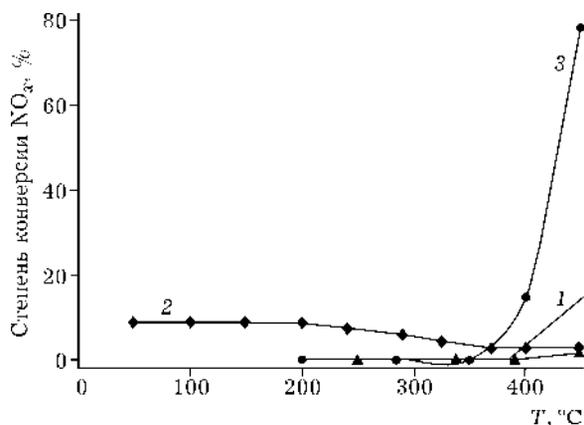


Рис. 4. Температурные зависимости степени конверсии NO_x на катализаторах VSb/Al₂O₃ (1), НТК-10-1 (2) и их механической смеси (3) в условиях реакции селективного каталитического восстановления NO_x углеводородами на смеси (0.1 NO + 0.9 C₃H₈ + 2.5 O₂)/N₂.

онной смеси NO + C₃H₈ + O₂ и наблюдаемая конверсия пропана в течение некоторого времени после его напуска на СТК, с другой – появление N₂ в продуктах термодесорбции NO с восстановленной поверхности катализатора.

Для подтверждения гипотезы о том, что одним из возможных промежуточных продуктов реакции является пропилен, проведены эксперименты на механической смеси катализаторов НТК-10-1 и VSb/Al₂O₃. Последний используется в процессе окислительного дегидрирования пропана до пропилена и проявляет наибольшую эффективность при соотношении C₃H₈ : O₂ = 3 : 1 и температурах 450–550 °C.

На индивидуальном катализаторе VSb/Al₂O₃ конверсии оксидов азота в реакции СКВ NO_x пропаном при температурах до 450 °C не наблюдается. Механическая смесь катализаторов НТК-10-1 и VSb/Al₂O₃ также не проявляет активности при концентрации пропана 0.5 % (по объему) (C₃H₈ : O₂ = 1 : 5). Однако с увеличением объемной доли пропана в смеси до 0.9 % (C₃H₈ : O₂ = 1 : 2.8) степень конверсии NO достигает 80 % при температурах выше 450 °C (рис. 4), поскольку в этих условиях на катализаторе VSb/Al₂O₃, входящем в состав механической смеси, происходит образование пропилена – эффективного восстановителя NO, – который регистрируется хроматографически.

В ИК-спектрах, измеренных при взаимодействии реакционной смеси (0.1 NO + 0.5 C₃H₈ +

2.5 O₂)/N₂ с катализатором СТК и механической смесью катализаторов СТК и НТК-10-1, наблюдаются полосы поглощения 1650 и 1690 м⁻¹, которые в соответствии с литературными данными отнесены к колебаниям связей C=C и C=O в поверхностном комплексе акролеина [20]. Поскольку этот продукт не обнаружен при хроматографическом анализе, можно предположить, что из-за реакционной способности его концентрация в газовой фазе незначительна.

Таким образом, причиной синергизма является взаимодействие C₃H₈ и O₂ с образованием продукта парциального окисления (акролеина) и/или окислительного дегидрирования пропана (пропилена) на поверхности одной составляющей (СТК) бинарной механической смеси катализаторов МК₂ и перенос за счет межфазной диффузии этого продукта – эффективного восстанавливающего реагента – на другую составляющую (НТК-10-1), поверхность которой заполнена адсорбированными молекулами NO. Нитрит-нитратные комплексы и продукты окислительной активации пропана взаимодействуют между собой с образованием N₂ и CO₂.

Дополнительные доказательства такого механизма получены в серии экспериментов, выполненных при послойной загрузке катализаторов НТК-10-1 и СТК в реактор. Если первым по ходу газового потока загружается слой катализатора НТК-10-1, то конверсия NO практически та же, что и для механической смеси катализаторов НТК-10-1 и СТК (79 %). При изменении порядка послойной загрузки (т. е. когда первым по ходу слоев расположен катализатор СТК) наблюдается практически полное превращение NO, причем высокая степень конверсии сохраняется и при разделении катализаторов слоем кварца высотой 5 мм. Если при послойной загрузке катализаторов в реактор первым по ходу реакционного потока расположен катализатор СТК, на котором образуются продукты парциального окисления и/или окислительного дегидрирования пропана, реакция селективного восстановления NO протекает более эффективно, чем на механической смеси этих катализаторов или когда первым слоем загружен катализатор

НТК-10-1. В изучаемой системе возможно также доокисление продуктов парциального окисления и/или окислительного дегидрирования пропана кислородом на обеих составляющих бинарной каталитической системы СТК и НТК-10-1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование механизма реакции СКВ NO_x пропаном на промышленных катализаторах НТК-10-1, СТК и Ni-Cr-оксидном показало, что причиной синергизма, наблюдаемого на их бинарных механических смесях, является протекание окислительной активации пропана на поверхности индивидуальных Fe-Cr и Ni-Cr-оксидных катализаторов с образованием более эффективных восстанавливающих агентов – водорода, пропилена и/или акролеина. Эти соединения стабильны и за счет диффузии через газовую фазу могут переноситься на другую составляющую механической смеси – Cu-Zn-Al-оксидный катализатор НТК-10-1, отвечающий за активацию молекул оксидов азота, на поверхности которого и образуются продукты реакции.

Полученные экспериментальные данные подтверждают описанный в литературе механизм синергетического усиления катализа в смесях – “управление на расстоянии” (remote control mechanism). Согласно этому механизму, на одной составляющей механической смеси происходит активация реагента с образованием активной частицы, которая, попадая через газовую фазу на другую составляющую, более эффективно взаимодействует с адсорбированными там компонентами реакционной смеси, в результате чего происходит значительное ускорение реакции [21].

Описанные результаты легли в основу создания каталитического нейтрализатора автомобильных выхлопов, который прошел стендовые испытания на дизельном (ЗИЛ-645) и карбюраторном (ЗИЛ-508.10) двигателях по международным правилам ЕЭК ООН, а также ресурсные испытания на автомобиле ГАЗ “Волга” в режиме работы реального двигателя серийного производства на стандартных углеводородных топливах. Катализатор обес-

печивает снижение содержания нормируемых токсичных компонентов на 85–95 % и не теряет активности после пробега 20 000 км.

Разработанные каталитические системы также эффективны и в процессах денитрации газовых выбросов ТЭС и дизельных двигателей, основанных на реакции СКВ оксидов азота УВ (пропаном и метаном) до азота. Использование в качестве восстановителей пропана или метана как альтернатива существующей в мировой практике аммиачной технологии с точки зрения экологии и безопасности гораздо более предпочтительно, поскольку даже в случае нарушения режимов работы узла газоочистки исключается попадание в атмосферу высокотоксичных соединений (аммиака).

Учитывая, что разработанные каталитические системы приготавливаются на основе катализаторов, выпускаемых в промышленных масштабах, данная технология очистки газовых выбросов может быть в короткие сроки реализована в топливно-энергетическом комплексе и на автомобильном транспорте.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-03-33161).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ю. С. Ходаков, Оксиды азота и теплоэнергетика. Проблемы и решения, ООО “ЭСТ-М”, Москва, 2001.
- 2 Л. С. Глебов, А. Г. Закирова, В. Ф. Третьяков и др., *Нефтехимия*, 42 (2002) 163.
- 3 H. Hamada, *Catalysis Surveys from Japan*, 1 (1997) 53.
- 4 J.-Y. Yan, H. H. Kung, W. M. H. Sachtler, M. C. Kung, *J. Catal.*, 175 (1998) 294.
- 5 H.-Y. Chen, X. Wang, W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal. A: General*, 194–195 (2000) 159.
- 6 M. Misono, Y. Hirao, Ch. Yokoyama, *Catal. Today*, 38 (1997) 157.
- 7 Т. Н. Бурдейная, М. Н. Давыдова, Л. С. Глебов, В. Ф. Третьяков, *Нефтехимия*, 37 (1997) 427.
- 8 Т. Н. Бурдейная, М. Н. Давыдова, Л. С. Глебов, В. Ф. Третьяков, Там же, с. 504.
- 9 В. Ф. Третьяков, Т. Н. Бурдейная, В. А. Матышак и др., *Кинетика и катализ*, 41 (2000) 261.
- 10 Т. Н. Бурдейная, В. А. Матышак, В. Ф. Третьяков и др., Там же, с. 415.
- 11 В. А. Матышак, В. Ф. Третьяков, Т. Н. Бурдейная, Ю. П. Загорчевная, Там же, 44 (2003) 921.
- 12 В. Ф. Третьяков, Т. Н. Бурдейная, Ю. П. Загорчевная и др., Там же, в печати.
- 13 Т. Н. Бурдейная, В. А. Матышак, В. Ф. Третьяков и др., Там же, в печати.
- 14 S. Satokawa, J. Shibata, K. Shimizu et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 42 (2003) 179.

- 15 J. Shibata, K. Shimizu, S. Satokawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 2154.
- 16 J. Shibata, Y. Takada, A. Shichi *et al.*, *J. Catal.*, 222 (2004) 368.
- 17 M. Richter, U. Bentrup, R. Eckelt *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, 51 (2004) 261.
- 18 M. Richter, R. Fricke, R. Eckelt, *Catal. Lett.*, 94 (2004) 115.
- 19 K. Rakkamaa-Tolonen, T. Salmi, D. Yu. Murzin *et al.*, *J. Catal.*, 210 (2002) 17.
- 20 А. А. Давыдов, ИК-спектроскопия в химии поверхностных окислов, Наука, Новосибирск, 1984.
- 21 В. Delmon, G. F. Froment, *Catal. Rev.*, 38 (1996) 69.