

УДК 542.973'943.7:547.21

Катализаторы на основе сложных оксидов со структурами перовскита и флюорита для удаления сажи из отходящих газов дизельных двигателей

Т. Г. КУЗНЕЦОВА¹, В. А. САДЫКОВ¹, В. А. МАТЫШАК², Л. Ч. БАТУЕВ¹, В. А. РОГОВ¹¹Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: tgkuzn@catalysis.nsk.su

²Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва 117977 (Россия)

Аннотация

Исследованы реакции окисления сажи в смеси O_2 + гелий и O_2 + NO_2 + гелий с участием замещенных перовскитов на основе манганита лантана и модифицированных флюоритов на основе твердого раствора $Se-Zr-O$, в том числе промотированных небольшим количеством платины. Показано, что эффективность окисления сажи выше в смеси, содержащей диоксид азота. Установлено, что для инициирования окисления сажи необходимо наличие слабосвязанного поверхностного кислорода, а для процесса развитого окисления сажи – подвижность решеточного кислорода.

ВВЕДЕНИЕ

Присутствующие в выхлопах дизельных двигателей вследствие неполного сгорания дизельного топлива частицы – одни из вредных загрязнителей наряду с оксидами азота, СО и остаточными углеводородами [1]. При использовании серосодержащих топлив их количество возрастает, а состав в значительной степени определяется составом дизельного топлива и включает сажу, полиароматические соединения и сульфаты.

Для удаления сажи из выхлопных газов используют фильтры, процесс регенерации которых в зависимости от типа дизельного двигателя и его мощности может осуществляться при эксплуатации двигателя в непрерывном или периодическом режимах. Процесс окисления сажи эффективно протекает при высоких температурах (600–700 °С), которые сложно реализовать в условиях передвижного средства, поскольку температура выхлопов дизельных двигателей составляет 200–400 °С. Использование эффективных ка-

талализаторов окисления позволяет существенно снизить температуру окисления сажи. К ним относятся, в первую очередь, катализаторы полного окисления углеводородов на основе оксидов переходных металлов, нанесенные на различные носители металлы платиновой группы, и сложные оксиды со структурами флюорита и перовскита [2–17]. Последние представляют особый интерес для процессов окисления сажи. Сложные оксиды со структурами перовскитов и флюоритов, содержащие катионы переходных металлов и промотированные небольшим количеством металлов платиновой группы, проявляют заметную активность в реакциях окисления СО и CN_4 в интервале температур, близких к температурам выхлопов, и способны выдерживать возможные перегревы до высоких температур [18–20]. Для этих систем характерна высокая реакционная способность поверхностного и решеточного кислорода. Именно с наличием слабосвязанного хемосорбированного кислорода (поверхностные формы O^-) и/или реакционноспособного поверхностного кислорода

перовскита связывают высокую активность перовскитных систем в реакции окисления сажи [4, 17]. Для флюоритных систем на основе диоксида церия, промотированного, например, катионами лантана, увеличение активности в окислении сажи связывают с возрастанием подвижности решеточного кислорода вследствие генерирования анионных вакансий при введении трехвалентного промотора [21]. Известно, что эффективность окисления сажи возрастает в присутствии оксидов азота за счет образования более сильного окислителя NO_2 при каталитическом окислении NO кислородом [5, 6, 8, 10, 13]. Окисление сажи – твердофазного субстрата – в каталитических фильтрах протекает при наличии слабого контакта между частицами партикулята и твердофазного катализатора (loose contact) [22]. Подвижность объемного кислорода действительно может способствовать иницированию процесса окисления сажи за счет подтекания слабосвязанного кислорода с катализатора к поверхности частицы сажи, не контактирующей с газообразными окислителями типа O_2 или NO_2 . Увеличение подвижности должно способствовать повышению эффективности окислительных превращений партикулятов.

Цель данной работы – изучение активности окисления сажи кислородом воздуха и в смеси с диоксидом азота на катализаторах со структурами перовскита на основе манганита марганца и флюорита на основе твердого раствора диоксидов церия и циркония, модифицированных различными добавками. Активность катализаторов в реакции окисления сажи сопоставляется с реакционной способностью и подвижностью поверхностного и объемного кислорода, оцененными по данным O_2 ТПД и H_2 ТПВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы два типа материала: на основе твердого раствора Ce-Zr-O со структурой флюорита состава $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}$ (CeZrCa), $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}$ (CeZrCaMn), $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Co}_{0.2}$ (CeZrCaCo), $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Bi}_{0.2}$ (CeZrCaBi), $\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}$ (CeZrMn), $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Nb}_{0.1}$ (CeZrNb) и манганита лантана

(LaMn) со структурой перовскита, в котором до 20 % лантана и марганца замещены на церий (LaCeMn), Bi (LaBiMn) и Fe (LaFeMn) соответственно. Образцы синтезированы по методике [17], обеспечивающей гомогенное распределение компонентов катализатора. Принципиально важный этап синтеза катализаторов по этой методике – стадия образования хелатных соединений сложных эфиров лимонной кислоты и этиленгликоля с катионами металлов из водных растворов неорганических солей. Использование подобных металлорганических предшественников позволяет избежать или уменьшить вклад полимерных агрегатов – продуктов гидролиза водных растворов солей, – и тем самым получить катализаторы с гомогенным распределением компонентов. Окончательная температура прокаливания образцов составляла 500–700 °С. Платину (массовая доля 0.2 %) наносили методом пропитки по влагоемкости с последующим прокаливанием при 500–700 °С.

Окисление сажи проводилось в проточной ИК-кювете в смесях разного состава: с использованием кислорода воздуха (объемная доля O_2 в гелии 10 %) и при добавлении NO_2 в исходную смесь (10.5 % O_2 + 0.5 % NO_2 в гелии) при нагрузке 14 000 ч⁻¹ в интервале температур 40–600 °С. Кислород анализировали хроматографическим методом с использованием детектора по теплопроводности. Анализ оксидов азота и продуктов реакции проводился по интенсивности характерных полос поглощения соединений в ИК-спектрах, см⁻¹: H_2O 3730, CO_2 2360, NO 1900, NO_2 1630, N_2O 2210. Для экспериментов использовали сажу, образующуюся при эксплуатации автобуса “Икарус”. Нанесение сажи на катализатор (массовая доля сажи 10 %) проводилось механическим смешением порошкообразного катализатора и сажи в закрытой емкости, гарантирующим loose contact. Оценка подвижности и реакционной способности кислорода в сложных оксидах на основе структур флюорита и перовскита проведена с использованием O_2 ТПД и H_2 ТПВ в интервале температур 40–900 °С по методике, приведенной в [18]. Монослойное покрытие по кислороду принято равным 10^{19} атомов $\text{O}/\text{м}^2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитические свойства перовскитов

Результаты детального исследования свойств и структурных особенностей замещенных манганитов представлены в нашей работе [18]. Показано, что для перовскитов, синтезированных по данной методике, характерно образование протяженных дефектов с элементами структуры пироклора или слоистого перовскита $A_{n+1}B_{n+1}O_{3n+5}$ в рамках псевдокубической структуры перовскита на основе манганита лантана. Формирование таких дефектов при данном методе синтеза обусловлено высокой концентрацией высоковалентных катионов Me^{4+} ($Me = Mn, Fe, Ce$). Концентрация и устойчивость дефектов изменяются в следующей последовательности: $LaMn < LaBiMn < LaFeMn \leq LaCeMn$. Дефектные перовскиты характеризуются более высокой по сравнению с традиционными методами синтеза (соосаждение, оксалатный метод или механохимическая активация) подвижностью объемного кислорода (H_2 ТПВ и CO ТПВ), проявляющейся в области низких температур (200–400 °С). В табл. 1 и 2 приведены результаты исследования реакционной способности кислорода в перовскитах по данным O_2 ТПД и H_2 ТПВ. Для этих перовскитов характерно наличие слабосвязанного кисло-

ТАБЛИЦА 1

Данные по реакционной способности кислорода на основе O_2 ТПД-спектров (монослои кислорода) для замещенных перовскитов

Образец	Форма кислорода*			Общее количество
	α	β	γ	
LaMn	0.3	1.3	0.4	2.0
LaCeMn	0.01	0.3	0.6	0.9
LaFeMn	0.3	1.5	1.1	2.9
LaBiMn	0.01	0.4	1.0	1.4
Pt/LaMn	0.3	2.1	–	2.4
Pt/LaCeMn	2.1	–	0.1	2.2
Pt/LaFeMn	0.3	2.8	0.4	3.5
Pt/LaBiMn	0.6	1.0	–	1.6

* α, β, γ – формы кислорода, десорбирующиеся с поверхности перовскитов в процессе O_2 ТПД с энергией активации десорбции/диффузии $E_{акт}$, приблизительно равной 40, 80–120 и 160–400 кДж/моль соответственно.

ТАБЛИЦА 2

Количество удаленного кислорода при H_2 ТПВ для замещенных перовскитов

Образец	H_2 ТПВ, 10^{-4} моль O_2/g , при температуре, °С		
	<500	500–900	Общее
LaMn	11.7	6.8	18.5
LaCeMn	14.2	4.6	18.8
LaFeMn	10.4	7.8	18.1
LaBiMn	15.1	8.5	23.6

рода ($E_{акт}$ десорбции составляет около 40 кДж/моль), доля которого изменяется от 1 до 30 % монослойного покрытия кислорода в зависимости от состава замещенного перовскита. Общее количество кислорода, удаляемого из перовскитов (по данным O_2 ТПД, 1–3 монослоя), существенно выше, чем для оксидов переходных металлов. При нанесении небольшого количества платины количество

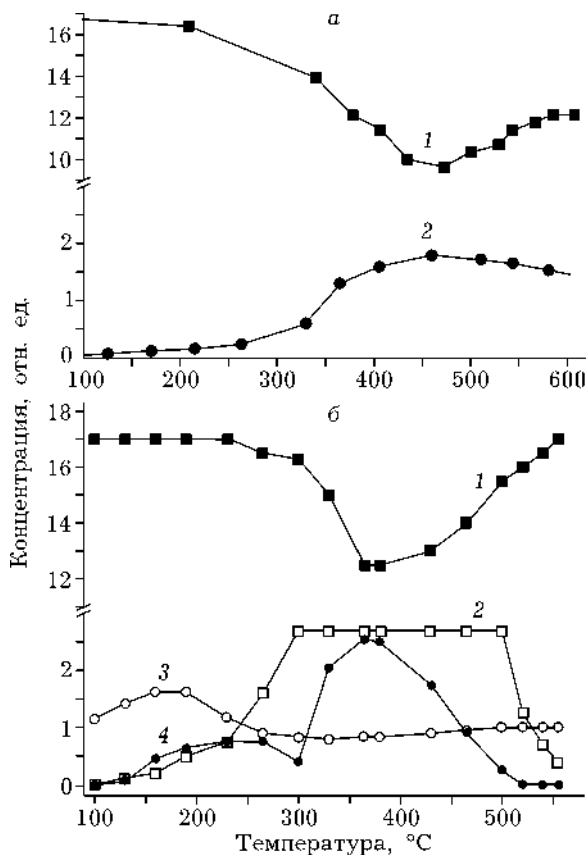


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации исходных реагентов и продуктов реакции при окислении сажи на образце LaBiMn кислородом (а) и в смеси $O_2 + NO_2$ (б): 1 – O_2 , 2 – CO_2 , 3 – $10 \times NO_2$, 4 – $100 \times N_2O$.

легко десорбирующегося кислорода возрастает, и пик поглощения водорода при H_2 ТПВ смещается в область низких температур.

На рис. 1 приведены типичные температурные зависимости концентрации исходных реагентов и продуктов реакции при окислении сажи кислородом и смесью кислорода с диоксидом азота на перовскитном катализаторе. Видно, что процесс окисления сажи можно разделить на две стадии: инициацию окисления, протекающую в основном без участия кислорода газовой фазы с образованием CO_2 , и развитое окисление, на которое начинает расходоваться кислород газовой фазы. В присутствии диоксида азота в смеси обе стадии окисления протекают активнее благодаря участию более сильного окислителя.

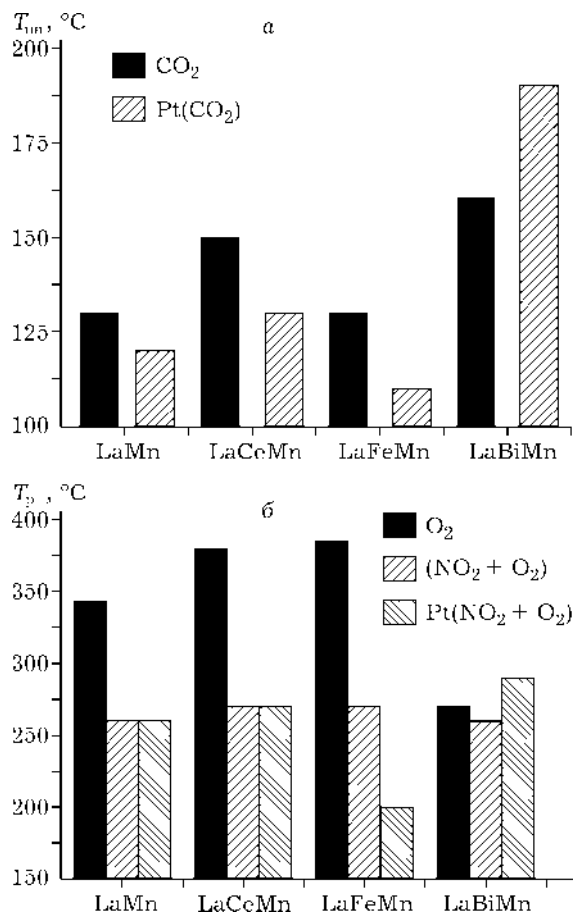


Рис. 2. Изменение температуры иницирования окисления сажи в смеси $NO_2 + O_2$ (а) и температуры начала ее развитого окисления в смесях разного состава на перовскитных катализаторах, в том числе промотированных платиной (б). Иницирование окисления сажи оценивалось по появлению CO_2 в продуктах реакции, а начало развитого окисления – по началу расходования O_2 из газовой фазы.

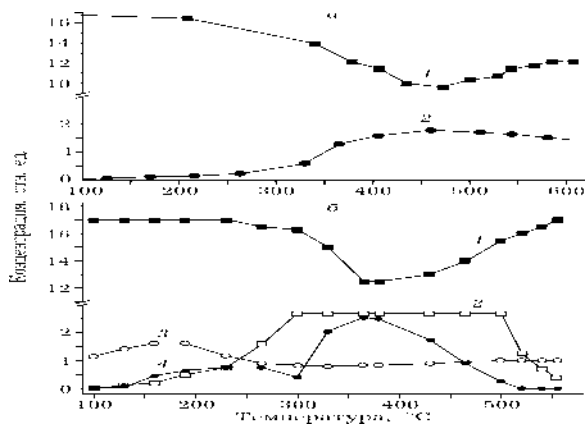


Рис. 3. O_2 ТПД-спектры замещенных перовскитов и модифицированных флюоритов: LaMn (1), LaFeMn (2), Pt/LaFeMn (3), CeZrCa (4), CeZrCaMn (5) и CeZrCaCo (6).

Процесс окисления сажи начинается при более низкой температуре, а глубина окисления, исходя из данных по конечной концентрации CO_2 , получается выше. Среди продуктов реакции присутствует также оксид азота (I), количество которого слабо зависит от состава катализатора. (В данной работе особенности превращения оксидов азота не рассматриваются.)

На рис. 2, а приведены данные по температуре иницирования окисления сажи (оценивается по появлению CO_2 в продуктах реакции) без участия кислорода газовой фазы ($T_{ин}$). На этой стадии окисление сажи происходит при участии диоксида азота и кислорода катализатора. При наиболее низких температурах (около $130^{\circ}C$) этот процесс начинается для образцов LaMn и LaFeMn, характеризующихся наибольшей долей слабосвязанной α -формы кислорода (см. табл. 1 и рис. 3). При нанесении платины $T_{ин}$ снижается для всех перовскитов, за исключением LaBiMn, хотя доля α -формы кислорода для этого образца увеличивается. Однако общее количество удаляемого кислорода в спектрах O_2 ТПД для этого перовскита в исследуемом ряду наименьшее. Вероятно, что комбинация Pt + LaBiMn менее благоприятна для активации диоксида азота.

На рис. 2, б показано изменение температуры начала развитого окисления сажи (T_p) для замещенных перовскитов, в том числе промотированных платиной, кислородом воздуха и смесью $NO_2 + O_2$. Для LaBiMn развитое окисление сажи начинается при более

низкой температуре, по-видимому, вследствие большей подвижности объемного кислорода (см. табл. 2). Для других перовскитов T_p примерно на 100 °С выше. При добавлении в исходную смесь диоксида азота или нанесении платины T_p снижается на 100 °С, а различия в составе перовскитов менее заметны. Однако наибольшую активность проявляет перовскит Pt/LaFeMn, для которого процесс развитого окисления сажи начинается при температуре около 200 °С. Несомненно, что в этот процесс начинает вносить вклад приповерхностный кислород (β -форма кислорода), доля которого для этого перовскита максимальна (см. табл. 1 и рис. 3).

Таким образом, в реакции окисления сажи наблюдается корреляция между активностью и количеством слабосвязанного кислорода в сложных оксидах на основе структуры перовскита в отличие от реакции окисления СО, характеризующейся структурной чувствительностью [18].

Каталитические свойства флюоритов

Основу структуры Се–Zr-содержащих образцов при широкой вариации концентрации вводимых добавок составляет флюоритоподобной твердый раствор с небольшим содержанием несвязанных оксидов промотора [20]. По данным H_2 ТПВ, введение катионов с переменной валентностью приводит не только к низкотемпературному (200–500 °С) поглощению водорода, обусловленному их восстанов-

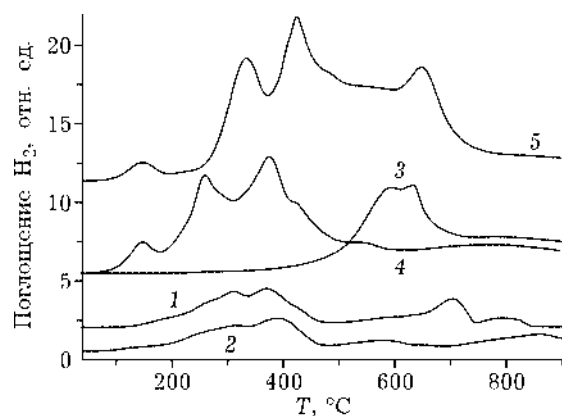


Рис. 4. Поглощение водорода для замещенных перовскитов и модифицированных флюоритов: LaMn (1), LaFeMn (2), CeZrCa (3), CeZrCaMn (4) и CeZrCaCo (5).

ТАБЛИЦА 3

Количество удаленного кислорода при H_2 ТПВ для замещенных флюоритов

Образец	H_2 ТПВ, 10^{-4} моль O_2 /г, при температуре, °С		
	<500	500–900	Общее
CeZrCa	0.7	8.0	8.7
CeZrCaMn	8.5	3.8	12.3
CeZeCaCo	9.1	8.5	17.6
CeZrCaBi	11.6	3.7	15.3
CeZrMn	11.5	3.0	14.5
CeZrNb	1.8	9.9	11.7

лением, но и промотирует объемное восстановление (рис. 4 и табл. 3). Модифицирующие катионы характеризуются преимущественно максимальной степенью окисления. Данные O_2 ТПД-спектров модифицированных флюоритов свидетельствуют об увеличении десорбции кислорода в области низких температур в присутствии катионов с переменной валентностью (см. рис. 3, табл. 4).

Таким образом, Се–Zr-содержащие композиты представляют собой твердые растворы на основе структуры флюорита, в кото-

ТАБЛИЦА 4

Данные по реакционной способности кислорода на основе O_2 ТПД-спектров (монослой кислорода) для замещенных флюоритов

Образец	Форма кислорода*				Общее количество
	α	β_1	β_2	γ	
CeZrCa	0.4	0.9	–	–	1.3
CeZrCaMn	0.3	0.9	0.5	–	1.7
CeZeCaCo	0.8	–	–	0.6	1.4
CeZrCaBi	0.8	0.4	–	–	1.2
CeZrMn	0.6	1.0	0.2	–	1.8
CeZrNb	1.3	–	–	0.7	2.0
Pt/CeZrCa	0.3	0.9	–	–	1.2
Pt/CeZrCaMn	0.2	0.7	0.7	–	1.6
Pt/CeZeCaCo	0.6	–	–	0.6	1.2
Pt/CeZrCaBi	0.1	1.0	0.6	–	1.7
Pt/CeZrMn	0.6	2.1	0.5	–	3.2
Pt/CeZrNb	1.0	1.0	–	0.3	2.3

* α , β_1 , β_2 и γ – формы кислорода, десорбирующиеся с поверхности перовскитов в процессе O_2 ТПД с энергией активации десорбции/диффузии $E_{акт}$, приблизительно равной 40, 60–80, 100–130 и 230–400 кДж/моль соответственно.

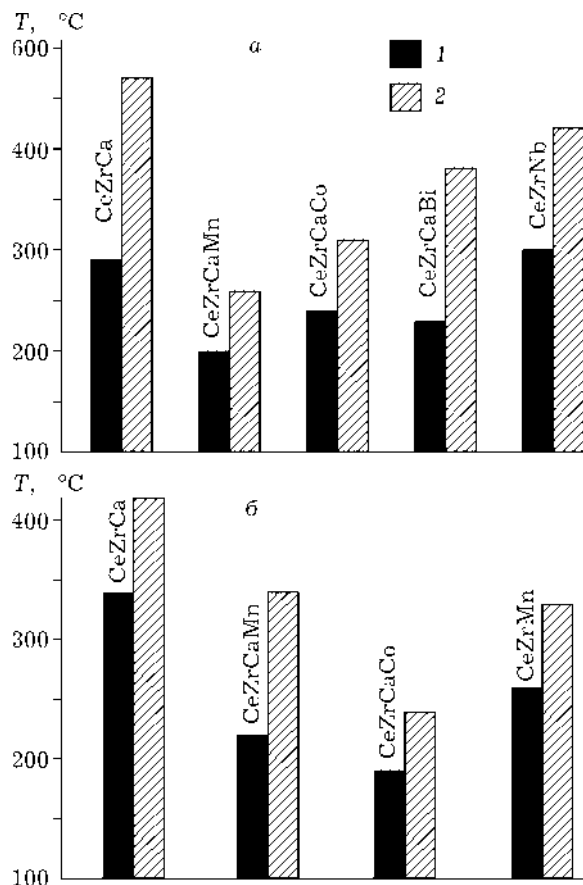


Рис. 5. Температуры инициирования (1) и развитого окисления сажи (2) для модифицированных флюоритов (а) и с нанесенной платиной (б) в смеси, содержащей $\text{NO}_2 + \text{O}_2$.

рых большая часть промотора входит в их структуру, а избыток стабилизируется в виде поверхностных/объемных кластеров. При такой комбинации увеличивается реакционная способность поверхностного и объемного кислорода в модифицированных флюоритах по сравнению с немодифицированными.

На рис. 5 приведены данные по температуре инициирования и развитого окисления сажи для модифицированных флюоритов и с нанесенной платиной в смеси, содержащей $\text{NO}_2 + \text{O}_2$. Минимальная температура инициирования окисления сажи (200–250 °С) наблюдается для флюоритов, содержащих легко восстанавливающиеся катионы с переменной валентностью Mn, Co и Bi, о чем свидетельствует тот факт, что при температуре ниже 500 °С происходит существенное поглощение водорода (см. табл. 3). Для образцов CeZrCa и CeZrNb $T_{\text{ин}} \approx 300$ °С, а водорода при темпера-

туре ниже 500 °С поглощается значительно меньше (см. табл. 3). Подобные тенденции сохраняются для модифицированных флюоритов для развитого окисления сажи (см. рис. 5). Нанесение платины не оказывает существенного влияния на активность флюоритов. Аналогичные тенденции для инициирования и развитого окисления сажи сохраняются и для нанесенных катализаторов. Однако флюоритные системы менее активны в окислении сажи по сравнению с перовскитными, о чем свидетельствуют более высокие (на 50–80 °С) значения $T_{\text{ин}}$ и $T_{\text{р}}$.

Как отмечалось выше, частицы – это не только сажа (углерод), но и полиароматические соединения, для которых, как правило, процесс полного окисления до CO_2 и H_2O включает ряд стадий, где происходят деструкция и последующее окисление деструктивных фрагментов. В этой связи концентрация CO_2 не может служить показателем глубины окисления. В табл. 5 приведены дан-

ТАБЛИЦА 5

Степень окисления (полнота окисления) сажи в смесях $\text{O}_2 + \text{гелий}$ (X_1) и $\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{гелий}$ (X_2), определенная по количеству израсходованного на процесс газообразного кислорода в интервале температур 50–550 °С на замещенных перовскитах и модифицированных флюоритах, %

Образец	X_1	X_2
LaMn	81	95
Pt/LaMn	40	64
LaCeMn	35	59
Pt/LaCeMn	35	44
LaFeMn	39	46
Pt/LaFeMn	39	95
LaBiMn	35	44
Pt/LaBiMn	39	82
CeZrCa	36	43
Pt/CeZrCa	40	76
CeZrCaMn	26	37
Pt/CeZrCaMn	28	40
CeZrCaCo	34	42
Pt/CeZrCaCo	29	94
CeZrCaBi	37	39
CeZrMn	38	64
Pt/CeZrMn	29	100
CeZrNb	53	100

ные по степени окисления (полноте окисления) сажи в смесях O_2 + гелий и O_2 + NO_2 + гелий, которая на исследованных образцах определялась по количеству израсходованного газообразного кислорода на процесс в интервале температур 50–550 °С. При окислении в смеси O_2 + гелий химическая природа катализатора не оказывает существенного влияния на степень окисления частикул сажи. В то же время для смеси O_2 + NO_2 + гелий в деструкции и окислении частикул сажи наибольшую активность проявляют LaMn и Pt-содержащие катализаторы LaFeMn, LaBiMn, CeZrCaCo, CeZrMn и CeZrNb.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Максимальную активность в каталитическом окислении сажи кислородом воздуха проявляют наиболее легко восстанавливающиеся композиты с высокой подвижностью объемного кислорода (LaBiMn перовскит, Mn-содержащие флюориты), на которых эффективное окисление происходит при температуре около 270 °С. При добавлении в исходную смесь NO_2 уже для всей серии перовскитов и флюоритов, модифицированных Mn и Co, эффективное окисление сажи наблюдается при 260–280 °С. Различия в природе этих катализаторов проявляются только на начальной стадии окисления, в которой участвует только кислород катализатора: для перовскитов окисление сажи становится заметным при 120–150 °С, а для флюоритов – при 150–190 °С. Более высокая активность перовскитов по сравнению с флюоритами в иницировании окисления сажи связана с большей долей в них слабосвязанного кислорода. В то же время в процессе полного окисления частикул сажи большая активность флюоритов обусловлена вкладом решеточного кислорода. Нанесение Pt на эти композиты не оказывает заметного влияния на окисление сажи. Для всего ряда исследованных катализаторов не удалось обнаружить общей корреляции между активностью и реакционной способностью поверхностного и решеточного кис-

лорода, что обусловлено сложностью и многостадийностью процесса окисления сажи/частикул сажи.

Таким образом, высокодисперсные сложные оксиды на основе структур перовскитов и флюоритов (даже без введения Pt) могут применяться для низкотемпературного окисления CO и сажи. Их высокая термическая стабильность – важное преимущество при использовании в качестве регенерационных каталитических фильтров.

Работа частично поддерживалась ИНТАС (проект № 01-2162) и РФФИ (проект № 04-03-32985).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 N. V. Johnson, *SAE Paper*, 1 (2000) 2817.
- 2 H. Arai, M. Machida, *Catal. Today*, 35 (1997) 27.
- 3 T. V. Choudhary, S. Banerjee and V. R. Choudhary, *Appl. Catal. A.*, 234 (2002) 1.
- 4 D. Fino, N. Russo, G. Saracco *et al.*, *J. Catal.*, 217 (2003) 367.
- 5 K. Matsuoka, H. Orikasa, Y. Itoh *et al.*, *Appl. Catal. B.*, 26 (2002) 89.
- 6 S.-S. Hong and G.-D. Lee, *Catal. Today*, 63 (2000) 397.
- 7 B. Dernaika and D. Uner, *Appl. Catal. B.*, 40 (2002) 219.
- 8 A. Setiabudi, B. A. A. L. van Setten, M. Makkee and J. A. Moulijn, *Ibid.*, 35 (2002).
- 9 J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, S. Wang *et al.*, *Ibid.*, 43 (2003) 117.
- 10 J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, S. Wang *et al.*, *Ibid.*, 44 (2003) 207.
- 11 J. van Craenenbroeck, D. Andreeva, T. Tabakova *et al.*, *J. Catal.*, 209 (2002) 515.
- 12 S. Liu, A. Obuchi, J. Oi-Uchisawa *et al.*, *Appl. Catal. B.*, 37 (2002) 309.
- 13 J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, R. Enomoto *et al.*, *Ibid.*, 26 (2000) 17.
- 14 W. F. Shangquan, Y. Teraoka and S. Kagawa, *Ibid.*, 16 (1998) 149.
- 15 S. Xiao, K. Ma, X. Tang *et al.*, *Ibid.*, 32 (2001) 107.
- 16 A. Bueno-Lopez, K. Krishna, M. Makkee and J. A. Moulijn, *Catal. Lett.*, 99 (2005) 203.
- 17 N. Russo, D. Fino, G. Saracco and V. Specchia, *J. Catal.*, 229 (2005) 459.
- 18 T. Kuznetsova, V. Sadykov, L. Batuev *et al.*, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 86, 2 (2005) 249, *Ibid.*, p. 257.
- 19 T. G. Kuznetsova, V. A. Sadykov, L. Ch. Batuev *et al.*, Proc. VI Workshop on Catalytic Combustion, Ischia, Italy, 2005, .
- 20 T. G. Kuznetsova, L. Ch. Batuev, V. A. Sadykov *et al.*, Results will be published latter.
- 21 A. Bueno-Lopez, K. Krishna, M. Makkee and J. A. Moulijn, *J. Catal.*, 230 (2005) 237.
- 22 B. A. A. L. van Setten, J. M. Schouten, M. Makkee and J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B.*, 28 (2000) 253.