

УДК 544.473,547.316

ДЕГИДРАТАЦИЯ 2,3-БУТАНДИОЛА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2016 г. М. А. Никитина, В. Л. Сушкевич, И. И. Иванова

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет**E-mail: I.Ivanova@phys.chem.msu.ru*

Поступила в редакцию 16.11.2015 г.

2,3-бутандиол как продукт переработки биомассы является дешевым альтернативным сырьем для синтеза метилэтилкетона (МЭК) и бутадиена-1,3. Исследована каталитическая активность Al- и Zr-содержащих цеолитов ВЕА, а также катализатора на основе оксида алюминия в процессе дегидратации 2,3-бутандиола. Показано, что наличие центров Бренстеда (H-ВЕА) или Льюиса (Al_2O_3) приводит к селективному образованию МЭК, тогда как сочетание двух типов центров (Zr-ВЕА) способствует образованию тяжелых продуктов конденсации.

Ключевые слова: 2,3-бутандиол, бутадиен, метилэтилкетон, цеолиты, Zr-ВЕА, центры Льюиса, центры Бренстеда.

DOI: 10.7868/S0028242116030096

2,3-Бутандиол является одним из продуктов переработки биомассы, который получают из сахаров ферментативным путем [1–5]. Бутандиол может использоваться как растворитель, эфиры данного спирта находят применение в фармацевтических и косметических отраслях [6]. Однако наибольший интерес представляют продукты дегидратации 2,3-бутандиола – метилэтилкетон и бутадиен-1,3. МЭК широко используется как органический растворитель, а также как исходный реагент для синтеза его пероксида [7–9]. Бутадиен необходим для производства различных синтетических каучуков [10–13]. В настоящее время наблюдается дефицит бутадиена на общемировом рынке, поэтому альтернативные способы его получения имеют большую актуальность.

Промышленные способы получения МЕК и бутадиена различны, но для обоих веществ в качестве источника сырья выступает C_4 -фракция продуктов нефтепереработки. Кетон чаще всего получают из *n*-бутилена через стадию образования 2-бутанола [7]. Бутадиен в своем большинстве получают из C_4 -фракции пиролиза с использованием селективных растворителей. Помимо этого, также широко распространен способ получения бутадиена в ходе дегидрирования бутана и бутилена (Houndry-процесс) [10]. Для первого способа получения бутадиена необходимы высокие пиролитические мощности, а второй способ требует высоких энергозатрат из-за высоких температур проведения реакции. Таким образом, бутандиол, как продукт переработки биомассы, является альтернативным дешевым сырьем для синтеза МЭК и бутадиена-1,3.

В качестве катализаторов процесса дегидратации могут выступать различные кислотные системы – оксиды металлов, гетерополикислоты, цеолиты и т.д. [14–19]. При определенных условиях проведения реакции можно добиться высоких выходов того или иного продукта. Чаще всего для получения высокого выхода диена реакцию проводят при повышенных температурах (350–450°C). В более мягких условиях основным продуктом дегидратации 2,3-бутандиола является МЭК [15, 17], однако, меньшая состав катализатора, его поверхностные характеристики и силу активных центров, представляется возможным влиять на селективность процесса и при относительно низких температурах (250–300°C).

Целью данной работы стало исследование влияния типа и силы кислотных центров на селективность процесса дегидратации 2,3-бутандиола. В качестве катализатора с бренстедовскими кислотными центрами был выбран цеолит ВЕА с соотношением Si/Al = 75. Для создания системы с льюисовской кислотностью на основе ВЕА (75) был синтезирован катализатор Zr-ВЕА. Цеолиты типа ВЕА имеют широкое применение в качестве катализаторов различных процессов [20–22], а возможность их модифицирования такими металлами как олово или цирконий расширяют область их использования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного цеолита ВЕА (75) использовали коммерчески доступный цеолит фирмы “Zeolyst” (марки CP 811E-150) с соотношением Si/Al = 75 в H-форме (H-ВЕА).

Введение циркония в катализатор проводили методом пост-синтетического модифицирования. Цеолит BEA (75) деалюминировали трехкратной обработкой концентрированной HNO_3 , после чего полученный образец обрабатывали раствором $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО. Изоморфное замещение Al на Zr в тетраэдрических позициях каркаса цеолита доказывали методами РФЭС, ЯМР и УФ-спектроскопии.

В качестве катализатора с низким содержанием центров использовали деалюминированный цеолит BEA (deAl BEA), который содержал как центры Бренстеда, так и Льюиса. В качестве катализатора сравнения использовали $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (UOP) как материал с льюисовской кислотностью.

Все образцы прокаливали в токе сухого воздуха при температуре 550°C в течение 6 ч.

Для определения элементного состава использовали метод рентгено-флуоресцентного анализа (РФА). Измерения проводили на рентгеновском флуоресцентном кристалл-дифракционном сканирующем спектрометре “Спектроскан МаксGF2E” фирмы “Спектрон” с рабочим напряжением 40 кВ и силой тока -50 мкА. Порошкообразные образцы прессовали в виде таблеток массой 200 мг. Содержание металлов определяли методом калибровки.

Структуру и фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре “Bruker D2 Phaser” ($\text{CuK}\alpha$) в регионе 2θ 580.

Для изучения кислотно-основных свойств полученных образцов использовали метод термogramмированной десорбции аммиака (ТПД NH_3), измерения проводили на приборе УСГА-101 (“УНИСИТ”). Исследуемый образец массой 0.1 г помещали в кварцевый реактор и прокаливали в токе сухого воздуха при температуре 500°C в течение 1 ч с последующей продувкой азотом. Насыщение образцов осуществляли в токе осушенного аммиака, разбавленного азотом (1 : 20), в течение 30 мин. Удаление физически адсорбированного аммиака проводили при 100°C в токе сухого гелия (со скоростью 30 мл/мин) в течение 1 ч, затем образец охлаждали до комнатной температуры. Для получения кривой ТПД производили линейный подъем температуры до 800°C со скоростью около 8 град/мин.

Природу кислотных центров изучали методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Nicolet Protege 380 с разрешением 4 см^{-1} . Для адсорбции СО использовали низкотемпературную ячейку для регистрации ИК-спектров в статических условиях. Адсорбцию молекул зондов проводили на вакуумной установке с рабочим вакуумом 5×10^{-4} Па, оснащенной датчиками абсолютного давления. Масса таблетки образца составляла 0.02 г. Перед

экспериментом образцы катализаторов вакуумировали, нагревали до 450°C со скоростью 0.5 град/мин и прокаливали при данной температуре до достижения вакуума $\leq 1 \times 10^{-3}$ Па. Адсорбцию молекул-зондов проводили при температуре -173°C . Давление контролировали с помощью датчика Barocell.

Адсорбционные измерения проводили на автоматическом сорбтометре ASAP 2010 (Micromeritics, USA). Перед измерениями все образцы были вакуумированы при 120°C и давлении 10–1 мм рт. ст. в течение 2 ч. Количественную обработку изотерм адсорбции азота проводили с помощью пакета программ, входящих в комплектацию прибора.

Термогравиметрический анализ катализаторов осуществляли на приборе SDT Q600 (TA Instruments) с регистрацией теплового потока и соответствующего изменения массы. Образцы нагревали со скоростью 10 град/мин в интервале температур 25– 800°C в токе сухого воздуха 100 мл/мин.

Каталитическую активность полученных систем исследовали в реакции дегидратации 2,3-бутандиола. Реакцию проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении, температуре 250°C ; массовую скорость подачи сырья варьировали в интервале 110 ч^{-1} . В качестве газа носителя использовали азот со скоростью подачи 25 мл/ч. Продукты реакции анализировали с помощью газового хроматографа с капиллярной колонкой FFAP (40м). Метан и диоксан-1,4 использовали в качестве внешних стандартов для анализа газообразных и жидких продуктов, соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики полученных образцов приведены в табл. 1.

Для контроля процесса деалюминирования и последующего введения циркония во всех образцах определялось массовое содержание металлов. Полученные результаты показали, что деалюминирование исходного цеолита BEA прошло не полностью, и в образце deAl BEA массовое содержание алюминия составило 0.05%.

Предложенный в работе метод введения циркония позволил получить образец с высоким содержанием циркония равным 2%.

В литературе представлены разные способы синтеза системы Zr-BEA [23, 24], в частности гидротермальный синтез цеолита с введением соли циркония в реакционную смесь или пропитка по влагеомкости водными солями циркония. Однако зачастую данные методы не позволяют вводить цирконий в большом количестве, и массовое содержание металла не превышает 1% [23].

Фазовый состав образцов исследовали методом РФА (рис. 1). Все цеолитные образцы имели структуру цеолита BEA. Последовательное деа-

Таблица 1. Характеристики образцов

Образец	Элементный состав, ω %	Si/Me, моль/моль	Объем пор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г	Количество адсорбированного NH ₃ , мкмоль/г
H-BEA	Si – 46% Al – 0.5%	86	0.76	0.16	220
deAl BEA	Si – 46% Al – 0.05%	960	0.86	0.16	43
Zr-BEA	Si – 46% Zr – 2%	89	0.81	0.15	270
Al ₂ O ₃	–	–	0.54	0.01	189

люминирование и введение циркония в решетку материала не влияет на кристалличность систем и на вид дифрактограмм [24–26].

Дифрактограммы образцов содержат характерные для цеолита BEA рефлексы с 2θ 7.74 и 22.1. Для образца deAl BEA наблюдается снижение интенсивности данных рефлексов. Это может говорить об образовании мелких дефектах на поверхности образца, что вполне может иметь место после агрессивной обработки цеолита концентрированной кислотой. Для материала Zr-BEA также характерно некоторое снижение интенсивности дифракционных максимумов по сравнению с исходным BEA.

На дифрактограмме γ -Al₂O₃ наблюдаются характерные для данного оксида рефлексы в области 2θ 37–39, 46, 62 и 67, что хорошо согласуется с литературой и подтверждает модификацию и фазовый состав этого катализатора [27].

Кислотные свойства систем изучали методами ТПД NH₃ и ИК адсорбированного СО. Общее количество кислотных центров и их распределение по силе исследовали с помощью метода термопрограммированной десорбции аммиака (рис. 2а).

Форма кривых ТПД NH₃ для образцов H-BEA и deAl BEA имеет одинаковый вид, который характеризуется двумя пиками в области температур 150–180°C и 330–380°C. Первый пик связывают с физисорбцией аммиака, а также с образованием групп NH₄⁺(NH₃)_n, n ≥ 1 [17]. Данный пик также можно связать с десорбцией аммиака со слабых кислотных центров, однако известно, что температура его максимума, а также его площадь сильно зависят от условий отдувки аммиака перед проведением эксперимента. Высокотемпературный пик в области 350°C отвечает десорбции аммиака с сильных кислотных центров и с центров средней силы. Для deAl BEA общее количество кислотных центров в 5 раз меньше, чем у исходного цеолита (табл. 1), что связано с высокой степенью деалюминирования этого образца.

Для образцов Zr-BEA и Al₂O₃ вид кривых характеризуется более размытым профилем, что говорит о менее однородном распределении центров.

Для определения типа кислотных центров образцов использовали метод ИК-спектроскопии адсорбированного СО (рис. 2б). На ИК-спектре

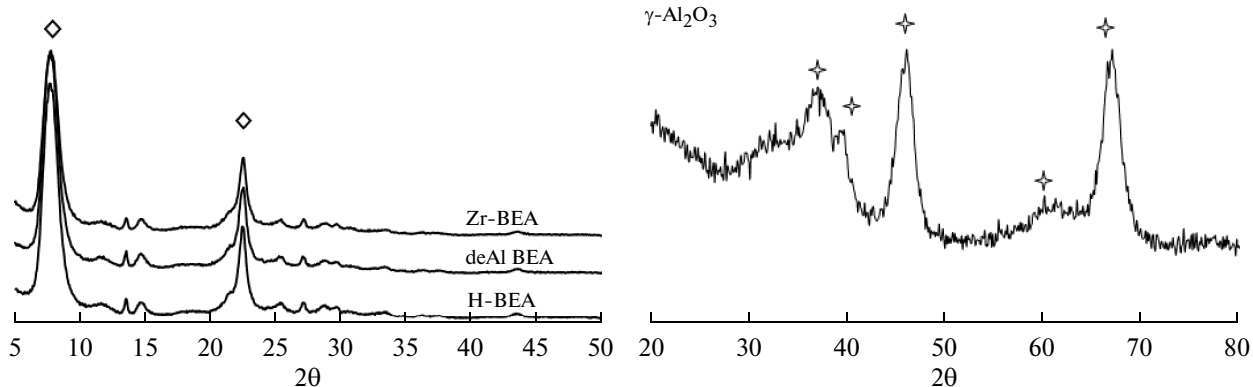


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ катализаторов.

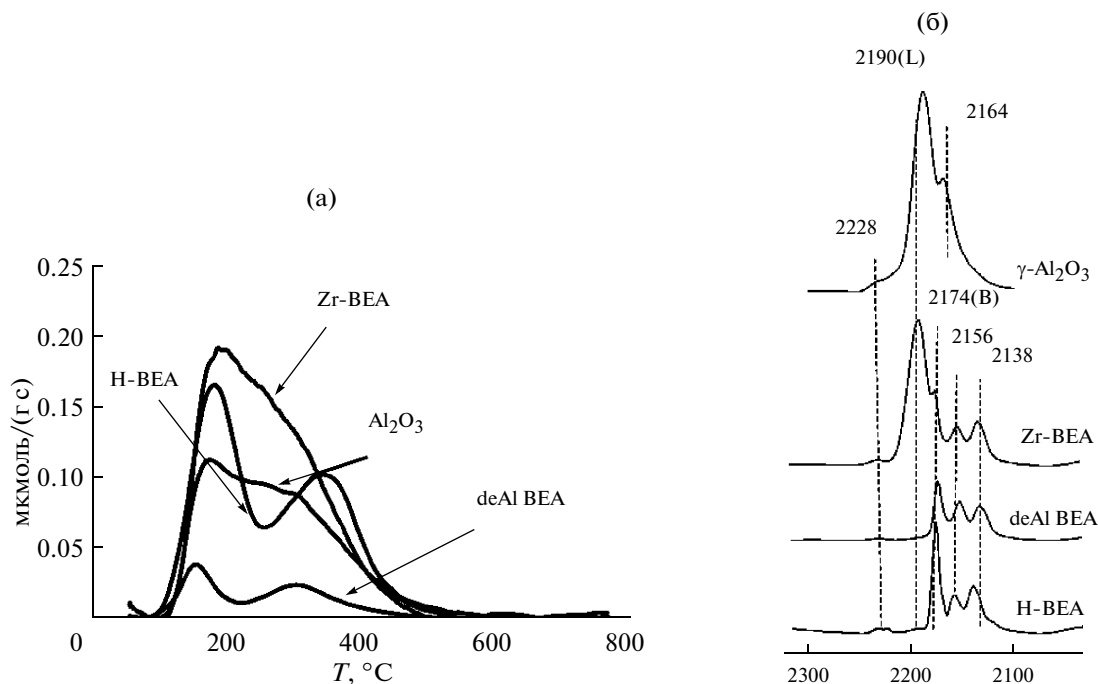


Рис. 2. а – кривые ТПД NH_3 ; б – ИК-спектры адсорбированного CO .

исходного цеолита H-BEA наблюдаются три характерные полосы – 2174, 2156 и 2138 cm^{-1} . Полоса 2174 cm^{-1} отвечает колебаниям CO , адсорбированного на Бренstedовских кислотных центрах цеолита, полосы 2156 и 2138 cm^{-1} относят к CO , адсорбированному на поверхностных OH -группах и физисорбированному CO , соответственно [23, 28, 29]. Для образца deAl BEA данные полосы сохраняются, однако интенсивность полосы 2174 снижается по сравнению с интенсивностью этой полосы для исходного цеолита, что говорит об уменьшении количества центров Бренстеда.

Zr-содержащий образец помимо вышеперечисленных полос характеризуется наличием полосы 2190 cm^{-1} , соответствующей молекулам CO , адсорбированным на льюисовских кислотных центрах. Для данного материала также наблюдалась полоса 2174 cm^{-1} . Таким образом, мы можем заключить, что данная система характеризуется большим содержанием центров Льюиса и незначительным вкладом центров Бренстеда.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладает ярко выраженной льюисовской кислотностью, что хорошо согласуется с литературными данными [28]. В ходе адсорбции CO на этом образце наблюдалось смещение полосы при 2195 cm^{-1} в низкочастотную область (до 2186 cm^{-1}). Авторы [28] связывают это либо с диполь-дипольными взаимодействиями (маловероятными в случае Al_2O_3), либо с неоднородностью активных центров, когда CO вначале адсорбиру-

ется на более сильных центрах (2195 cm^{-1}), а затем на более слабых (2186 cm^{-1})

Помимо полосы 2195–2186 cm^{-1} , для Al_2O_3 наблюдается полоса 2168 и плечо в области 2145 cm^{-1} . Полоса 2168 соотносится с колебаниями CO на неокислотных гидроксильных группах оксида, а плечо 2145 связывают с физисорбированным CO .

Для двух образцов – Zr-BEA и Al_2O_3 – достаточно явно видна полоса 2228 cm^{-1} . Ее можно увидеть и для систем с бренstedовской кислотностью, но с гораздо меньшей интенсивностью. Согласно [28] эта полоса отвечает колебаниям CO на сильных центрах Льюиса, которые образовались из бренstedовских в ходе дегидратации (все образцы вакуумировали при 450°C).

Таким образом, суммируя, можно сказать, что образцы H-BEA и deAl BEA обладают ярко выраженной бренstedовской кислотностью и различаются только общим количеством кислотных центров. В системе Zr-BEA присутствует большое количество слабых центров Льюиса, а также незначительное число бренstedовских и сильных льюисовских центров. Для Al_2O_3 характерно наличие большого числа центров Льюиса различной силы.

Каталитические свойства образцов изучали в реакции дегидратации 2,3-бутандиола. Реакцию проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении. Температуру и массовая скорость подачи сырья варьировали с целью выбора оптимальных условий проведения экспериментов.

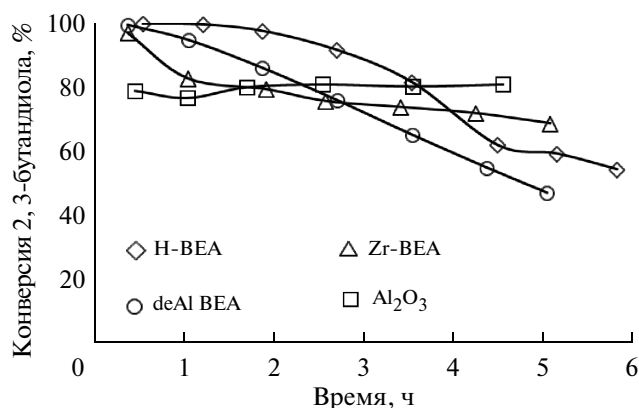


Рис. 3. Дегидратация 2,3-бутандиола на исследуемых катализаторах (250°C, 1 атм., скорость подачи 2,3-бутандиола – 10 ч⁻¹).

При повышенной температуре ($\geq 300^\circ\text{C}$) и низкой скорости подачи сырья ($\geq 10 \text{ ч}^{-1}$) все исследуемые катализаторы показывали высокую активность; конверсия бутандиола составляла 100%.

Для более корректного сравнения катализаторов была выбрана температура 250°C.

На рис. 3. представлена зависимость конверсии бутандиола от времени для всех исследуемых систем. Наиболее активным оказался катализатор H-BEA с большим количеством центров Брэнстеда. Его деалюминированный аналог deAl BEA показал меньшую активность, при этом оба катализатора характеризуются быстрой дезактивацией в ходе эксперимента. При переходе к системам с льюисовскими кислотными центрами стабильность работы катализаторов во времени значительно увеличивается; оксид алюминия работает стабильно в течение всего эксперимента.

Термогравиметрический анализ катализаторов после реакции показал, что максимальное количество кокса (15%) накапливается на образцах H-

BEA и Zr-BEA, характеризующихся максимальным содержанием кислотных центров (рис. 4).

Общая потеря массы после отжига на этих образцах одинакова, однако тип продуктов уплотнения различен. В случае H-BEA кокс выгорает при температуре 380–540°C, в то время как в случае Zr-BEA температура выгорания кокса значительно ниже (380–440°C). Это, по-видимому, объясняет более высокую устойчивость к дезактивации цеолита Zr-BEA.

Оксид алюминия характеризуется наименьшим соотношением кокс/активный центр. Температура отжига кокса на этом катализаторе составляет 380°C, что соответствует образованию легких продуктов уплотнения. Полученный результат согласуется с данными для Zr-BEA (рис. 4) и подтверждает, что на центрах Льюиса образуются легкие продукты уплотнения, легко удаляющиеся с поверхности катализатора.

Следует также отметить, что текстура этого катализатора сильно отличается от цеолитных. Al₂O₃ не содержит микропор, которые могут блокироваться продуктами уплотнения. Это обстоятельство, вероятно, объясняет высокую стабильность работы данного катализатора во времени (рис. 3).

Основными продуктами реакции на всех исследуемых катализаторах были метилэтилкетон (МЭК), изобутаналь и бутадие-1,3. Кроме того наблюдали значительные количества более тяжелых продуктов – диоксоланов (C₈–C₁₂). В соответствии с литературными данными [15, 18, 19] МЭК образуется в результате отрыва молекулы воды и последующей миграции гидрид иона (схема). В случае изобутанала происходит миграция метильной группы. Бутадие-1,3 образуется в ходе последовательного отрыва двух молекул воды через стадию образования ненасыщенного спирта – 3-бутен-2-ола. Образование тяжелых продуктов проис-

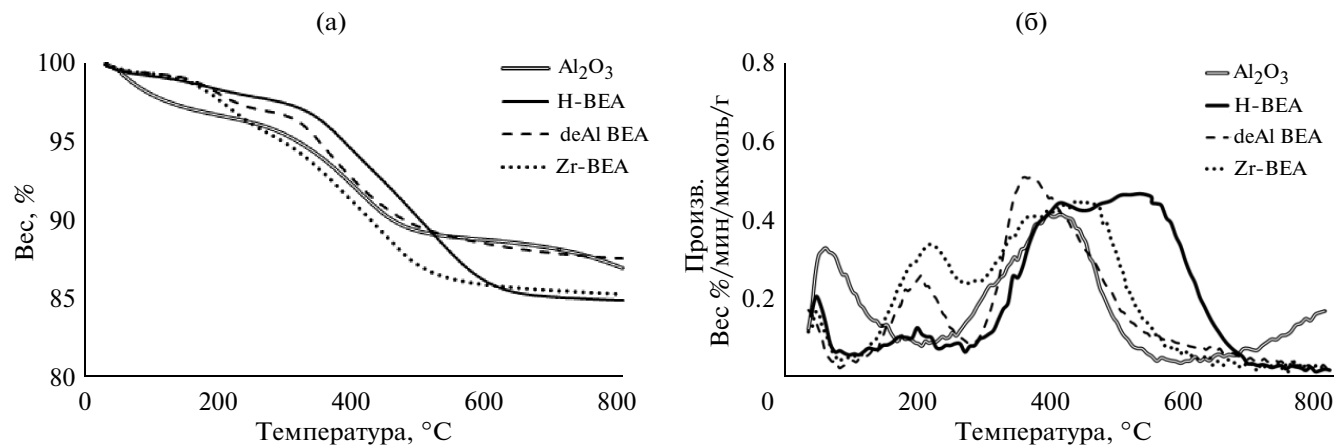


Рис. 4. Термогравиметрические кривые катализаторов после реакции дегидратации 2,3-бутандиола (отдувка катализатора – 250°C, 25 мл/мин N₂, 30 мин).

ходит в результате взаимодействия первичных продуктов реакции с исходным бутандиолом.

В табл. 2 приведены данные по распределению продуктов реакции при одинаковой конверсии.

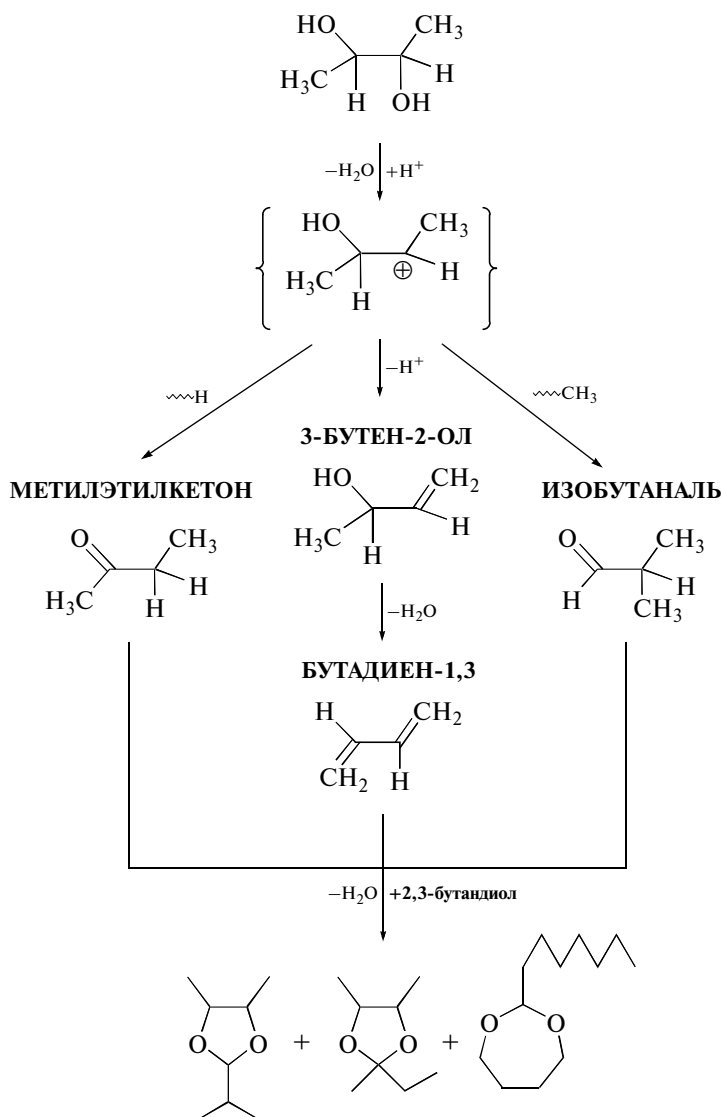


Схема реакции дегидратации 2,3-бутандиона.

Цеолиты H-BEA и deAl BEA, характеризующиеся брэнстедовской кислотностью, показывают схожую селективность. Основным продуктом дегидратации в этом случае является МЭК (селективность $\approx 50\%$), наиболее стабильный продукт реакции, который образуется в ходе отщепления 1 молекулы воды и последующего гидридного сдвига. Бутадиен-1,3 в данных условиях эксперимента образуется в незначительном количестве, также, как и ненасыщенный спирт. Содержание изобутаналь составляет 16–17%, что указывает на значительный вклад маршрута, включающего метильный сдвиг. Помимо продуктов дегидратации наблюдаются значительные количества тяжелых продуктов конденсации $\text{C}_8\text{--C}_{12}$.

В случае образца Al_2O_3 селективность по МЭК значительно выше, чем для цеолитов с брэнстедовскими кислотными центрами (около 70%), в основном за счет снижения вклада изобутаналь и тяжелых диоксаланов. Вероятно, льюисовские кислотные центры способствуют преимущественной реализации гидридного сдвига.

Образец Zr-BEA сильно отличается от остальных систем. На этом катализаторе основными продуктами реакции являются тяжелые продукты конденсации $\text{C}_8\text{--C}_{12}$ (63%). Содержание МЭК составляет около 20%, в то время как вклад изобутаналь снижается до 2%. Вероятно, сочетание брэнстедовских и льюисовских центров приводит к

Таблица 2. Распределение селективностей продуктов дегидратации 2,3-бутандиола (250°C, 1 атм., подача 2,3-бутандиола = 10 ч⁻¹)

	H-BEA	deAl BEA	Al ₂ O ₃	Zr-BEA
Тип кислотного центра*	B	B	L	L + B
Конверсия 2,3-бутандиола, %	81.6	75.9	82.8	80.0
Селективность продуктов, мас. %				
бутadiен-1,3	4.6	4.2	3.2	2.3
изобутаналь	16.3	17.4	2.8	7.2
МЭК	51.9	50.5	73.3	25.7
3-бутен-2-ол	0.2	0.2	0.0	0.1
C ₈ -C ₁₂	26.1	27.6	19.9	63.1

* B – центры Бренстеда, L – центры Льюиса.

большому вкладу конденсации продуктов реакции с 2,3-бутандиолом, и, как следствие, к снижению вклада целевых продуктов реакции.

Основным продуктом дегидратации 2,3-бутандиола на катализаторах с центрами Бренстеда или Льюиса является метилэтилкетон, образующийся в результате отрыва молекулы воды и последующего гидридного переноса. Льюисовские кислотные центры способствуют более высокой селективности катализатора и устойчивости к дезактивации.

Сочетание двух типов кислотных центров с преобладанием центров Льюиса приводит к образованию большого количества тяжелых продуктов конденсации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00094).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Motwani M., Seth R., Dagainawala H.F., Khanna R. // *Bioresour. Technol.* 1993. V. 44. P. 187.
- Jiang L.-Q., Fang Z., Guo F., Yang L. // *Bioresour. Technol.* 2012. V. 107. P. 405.
- Voloch M., Jansen N.B., Ladisch M.R., Tsao G.T., Narayan R., Rodwell V.W. // *Comprehensive Biotechnology*, V. 45 (Eds.: Moo-Young M., Blanch H.W., Drew S., Wang D.I.C.) Pergamon Press. Oxford. 1985. P. 933.
- Huang C.-F., Jiang Y.-F., Guo G.-L., Hwang W.-S. // *Bioresour. Technol.* 2013. V. 135. P. 446.
- Köpke M., Mihalcea C., Liew F., Al-Sinawi B., Simpson S.D., Tizard J.H., Ali M.S., Conolly J.J. // *Appl. Environ. Microbiol.* 2011. V. 77. № 15. P. 5467.
- Anvari M., Motlagh M.R.S. // *J. Biomed. Biotechnol.* 2011. V. 2011. P. 1.
- Zhenhua L., Wenzhou H., Hao M. // *Chinese J. Chem. Eng.* 2006. V. 14. № 5. P. 676.
- US patent 7282613 B2 2007.
- US Patent 4453015 1984.
- Frolich K., Morrell C.E. // *Chem. Eng. News.* 1943. V. 21. № 14. P. 1138.
- White Wm. C. // *Chem.-Biol. Interact.* 2007. V. 166. P. 10.
- US Patent 4504692 1985.
- Morrow N.L. // *Environ. Health Perspect.* 1990. V. 86. P. 7.
- Bucsi I., Molnar A., Bartok M. // *Tetrahedron.* 1994. V. 50. № 27. P. 8195.
- Torok B., Bucsi I., Beregszaszi T., Kapocsi I., Molnar A. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1996. V. 107. P. 305.
- Lee J., Grutzner J.B., Walters W.E., Delgass W.N. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2000. V. 130. P. 2603.
- Zhang W., Yu D., Jia X., Huang H. // *Green Chem.* 2012. V. 14. P. 3441.
- Sato S., Sato F., Gotoh H., Yamada Y. // *ACS Catal.* 2013. V. 3. P. 721.
- Duan H., Yamada Y., Sato S. // *Appl. Catal. A.* 2015. V. 491. P. 163.
- Dalla Costa B.O., Peralta M.A., Querini C.A. // *Appl. Catal. A.* 2014. V. 472. P. 53.
- Han M., Lin S.X., Roduner E. // *Appl. Catal. A.* 2003. V. 243. P. 75.
- Yashima T., Wang Z.B., Kamo A., Yoneda T., Komatsu T. // *Catal. Today.* 1996. V. 29. P. 279.
- Sushkevich V.L., Palagin D., Ivanova I.I. // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 4833.
- Nie Y., Niah W., Jaenicke S., Chuah G.-K. // *J. Catal.* 2007. V. 248. P. 1.
- Dzwigaj S., Che M. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 12490.
- Lami E.B., Fajula F., Anglerot D., Des Courieres T. // *Microporous Materials.* 1993. V. 1. P. 237.
- Asenciosa Y.J.O., Sun-Kou M.R. // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 258. P. 10002.
- Kondo J.N., Nishitani R., Yoda E., Yokoi T., Tatsumia T., Domenc K. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. P. 11576.
- Sushkevich V.L., Ivanova I.I., Tolborg S., Taarning E. // *J. Catal.* 2014. V. 316. P. 121.