

УДК 544.4

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЛИГОМЕРНЫХ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

© 2014 г. **М.Р. Аглиуллин,**
В.А. Веклов, Р.Р. Талипова,
Н.Г. Григорьева,
Б.И. Кутепов

Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа

Материал II Российско-Азербайджанского симпозиума «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (сентябрь 2013 г., Санкт-Петербург)

Введение

Большие возможности для осуществления реакций кислотно-основного типа предоставляют каталитические системы на основе различных пористых алюмосиликатов. Такие микропористые кристаллические алюмосиликаты, как цеолиты, широко применяются в качестве промышленных катализаторов [1]. В то же время малый размер пор (менее 1 нм) делает цеолиты непригодными для каталитических превращений крупных молекул.

Ожидалось, что для каталитических превращений молекул размером 1 нм и более будут эффективны мезопористые мезофазные маталлосиликаты (МММ) [2, 3], первые публикации о синтезе которых появились в начале 90-х гг. XX в. Формирование их структуры происходит с участием поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве темплатов, на поверхности упорядоченных мицелл которых происходит формирование исходной формы мезопористых силикатов. Удаление темплата путем прокаливания образцов на воздухе при 450–600 °С приводит к получению материалов, имеющих высокую удельную площадь поверхности — до 1100 м²/г и размер пор от 2 до 10 нм и более. Пористое пространство в таких материалах, возникающее после удаления ПАВ с

помощью отжига, является высокоорганизованным и образовано мезопорами, имеющими калиброванный размер в нанометровом диапазоне. К сожалению, большие надежды, связанные с использованием таких материалов в качестве катализаторов, пока не оправдались. Алюмосиликаты, полученные таким методом, легко разрушаются под действием компонентов реакционной смеси, а их синтез из-за использования темплатов довольно дорог [4]. Поэтому внимание исследователей все больше привлекают аморфные смешанные алюмосиликаты.

Традиционно аморфные алюмосиликаты синтезируют совместным гидролизом силиката натрия и источника алюминия (алюминат натрия, сульфат алюминия) в растворах минеральных кислот. Однако такой метод не позволяет синтезировать материал с узким распределением пор, и требуется ионный обмен для перевода алюмосиликата в каталитически активную форму [5]. Поэтому в 1980-е гг. был разработан золь-гель синтез, основанный на использовании алкоксидов кремния и алюминия. Он включает пять основных этапов: гидролиз алкоксидов кремния и алюминия, поликонденсация продуктов гидролиза и рост частиц золя, агрегация золя в сетку геля, старение геля и сушку. Этот способ позволяет регулировать характеристики пористой структуры алюмосиликатов в широких интервалах и обеспечивает гомогенное распределение катионов Al^{+3} в кремниевой матрице [6]. Полученные алюмосиликаты по каталитической активности в реакциях кислотно-основного типа практически не уступают мезоструктурированным алюмосиликатам [7]. При явных преимуществах

Аглиуллин М.Р. – аспирант. E-mail: kutepoff@inbox.ru

Веклов В.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник.
E-mail: kutepoff@inbox.ru

Талипова Р.Р. – канд. хим. наук, науч. сотрудник.
E-mail: kutepoff@inbox.ru

Григорьева Н.Г. – д-р хим. наук, ст. науч. сотрудник.
E-mail: kutepoff@inbox.ru

Кутепов Б.И. – д-р хим. наук, зав. лабораторией приготовления катализаторов. E-mail: kutepoff@inbox.ru

золь-гель синтеза с использованием алкоксидов метод имеет определенные недостатки: дороговизна алкоксидов и их высокая пожароопасность. В [8] описан способ получения аморфных мезопористых алюмосиликатов с использованием в качестве источника кремния и алюминия смеси олигомерных эфиров ортокремниевой кислоты и водно-спиртовых растворов солей алюминия. Однако остается неясным влияние pH на стадии гидролиза при золь-гель синтезе с использованием указанных выше реагентов на характеристики пористой структуры и каталитическую активность подобных алюмосиликатов. Изучению этих вопросов и посвящена данная работа.

Экспериментальная часть

Микро-мезопористые алюмосиликаты синтезировали смешением олигомерных эфиров ортокремниевой кислоты с водно-спиртовым раствором $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при 20–25 °C в течение 25–30 мин с последующим нагреванием до 60 °C при перемешивании. На этой стадии происходил гидролиз исходных соединений, поликонденсация его продуктов, образование золя и затем геля. В ряде опытов для изменения на стадии смешения pH среды гидролиза добавляли спиртовый раствор азотной кислоты или аммиака. Полученные гели сушили в атмосфере воздуха при 150 °C в течение 8 ч, затем прокачивали в муфельной печи при 650 °C в течение 5 ч. Прокаленные алюмосиликаты размалывали до порошка фракционного состава <100 мкм.

В качестве источника кремния применяли смесь олигомерных эфиров ортокремниевой кислоты марки этилсиликат-40 (ТУ 2435-427-05763441–2004) с содержанием кремния около 40 мас.% в пересчете на SiO_2 . Источником алюминия служил нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. В качестве растворителя использовали этиловый спирт. Катализатором гидролиза в ряде опытов служили водные растворы азотной кислоты или аммиака с концентрацией 2 моль/л. Для более полного протекания гидролиза его проводили при соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 10$ (моль/моль) [9]. Исследовали влияние pH осаждения от 1 до 12, отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (моль/моль) от 2 до 120 на характеристики алюмосиликатов.

Состав полученных алюмосиликатов анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Shimadzu AA-6300. Фазовый состав образцов анализировали на дифрактометре

D8 Advance (BRUKER) в монохроматизированном CuK_α -излучении в области углов от 5 до 40° по 2 θ с шагом 0,5 градус/мин и временем накопления в каждой точке 20 с. Для оценки внедрения атомов алюминия в силикатный каркас использовали ИК-фурье-спектрометр Advance BRUKER Vertex 70V. Образцы прессовали в таблетку с KBr, помещали в кювету и прокачивали при 500 °C в течение 25 мин для удаления физически связанной воды, после чего снимали ИК-спектры поглощения в области 1800–400 cm^{-1} .

Характеристики пористой структуры определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (77 K) на сорбтометре ASAP-2020 (Micromeritics). Перед анализом образцы вакуумировали 6 ч при 350 °C. Удельная площадь поверхности рассчитана по БЭТ при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0,2$. Распределение размера пор рассчитано по десорбционной кривой методом ВЈН, общий объем пор определен по ВЈН при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0,95$. Для определения объема микропор в присутствии мезопор использовали *t*-метод де Бура и Липпенса [10].

Кислотные свойства алюмосиликатов изучали методом термопрограммированной десорбции предварительно адсорбированного аммиака (ТПД). Методика проведения термодесорбционных опытов описана в [11].

Каталитические свойства полученных алюмосиликатов изучали в реакции димеризации α -метилстирола (АМС). Димеризацию α -метилстирола проводили в периодическом изотермическом реакторе с мешалкой (частота вращения 120 об/мин) при 80 °C в присутствии 10 мас.% катализатора в среде хлорбензола (Acros Organics). Перед проведением реакции катализатор прокачивали при 350 °C в течение 3 ч. Использовали фракцию катализатора 80–100 мкм. Предварительными экспериментами показано, что такой размер частиц обеспечивает протекание реакции в кинетической области. Более подробное описание методики эксперимента приведено в работе [12]. Для экспериментов использовали свежеперегнанный АМС (99,8 мас.%), предварительно осушенный над прокаленным оксидом бария. Начальная концентрация АМС в хлорбензоле составляла 3,3 моль/л.

Текущую концентрацию α -метилстирола и количественный состав димеров определяли методом газожидкостной хроматографии на приборе HRGS 5300 Mega Series «Carlo Erba» с пламенно-ио-

низационным детектором; условия анализа: стеклянная капиллярная колонка 25 м, фаза SE-30, программирование температуры 50–280 °С (8 °С/мин), температура детектора 250 °С, температура испарителя 300 °С, газ-носитель — гелий, 30 мл/мин.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что в образцах полученных алюмосиликатов соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (моль/моль) близко к таковому в реакционной смеси.

Из результатов РФА следует, что все образцы рентгеноаморфны.

На рис. 1. приведены ИК-спектры полученных микро-мезопористых алюмосиликатов в области 1800–400 см^{-1} и силикагеля, приготовленного по аналогичной методике в кислой среде. Согласно [13], к характерным полосам поглощения кремнезема относятся: широкая полоса при 1090 см^{-1} , которая соответствует асимметричному колебанию связи Si—O в Si—O—Si в тетраэдре, полоса 970 см^{-1} , свя-

занная с колебанием связи Si—O в Si—O—H, полоса 803 см^{-1} , отвечающая за симметричные колебания тетраэдра SiO_4 , а полоса 455 см^{-1} — за его деформационные колебания. Видно, что при переходе от силикагеля к алюмосиликатам наблюдается смещение полос поглощения в длинноволновую область. Смещение полосы 1090 $^{-1}$ указывает на то, что при увеличении содержания атомов алюминия в образце уменьшается количество связей Si—O—Si в каркасе вследствие внедрения атомов алюминия, замещающих атомы кремния в тетраэдрах SiO_4 . Это смещение пропорционально количеству алюминия, внедренного в кремнеземную матрицу. Для образца с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$ (моль/моль) практически исчезает полоса в области 970 см^{-1} и появляются новые при 865, 698 и 600 см^{-1} , обусловленные появлением фазы Al_2O_3 . Таким образом синтезировать алюмосиликаты, в которых содержание алюминия (в пересчете на Al_2O_3) превышает 16,6 мол.% ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$), не целесообразно.

Влияние pH на характеристики пористой структуры

Известно [9], что основным параметром регулирования пористой структуры получаемых осадением материалов является pH. На рис. 2 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота для алюмосиликатов, синтезированных при разных pH. Видно, что полученные в щелочной среде (pH = 12) образцы имеют изотерму H1 по классификации ЮПАК [10]. Такие изотермы характерны для пористых систем,

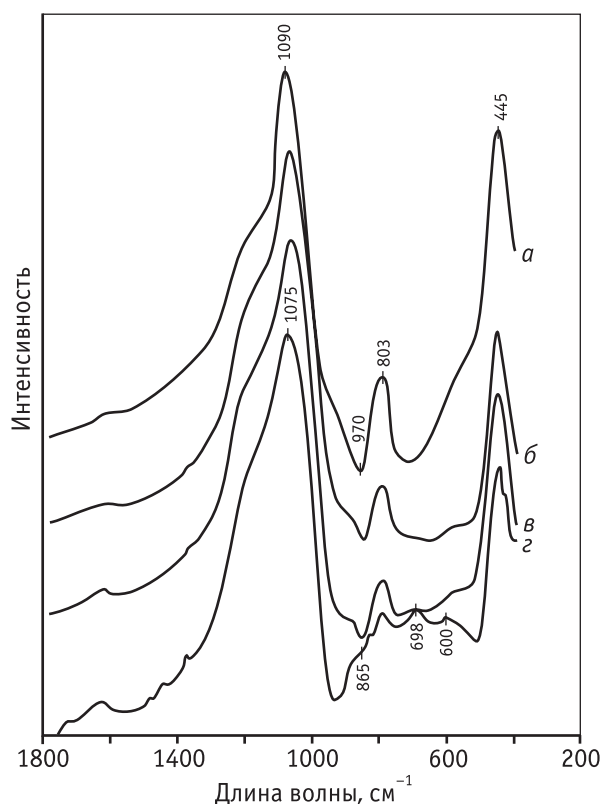


Рис. 1. ИК-спектры колебания каркаса аморфных алюмосиликатов и силикагеля:

а — силикагель; б — $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 120$ (моль/моль); в — $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ (моль/моль); г — $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$ (моль/моль). Условия синтеза: pH = 3, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 10$ (моль/моль), $t_{\text{синтеза}} = 60$ °С

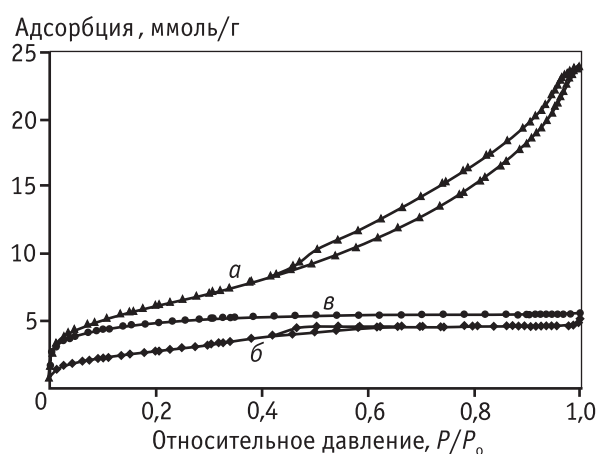


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции пористых алюмосиликатов:

а — pH = 12; б — pH = 3; в — pH = 1,5. Условия синтеза: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ (моль/моль), $\text{SiO}_2 = 1$ моль, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 10$ (моль/моль), $t_{\text{синтеза}} = 60$ °С

сочетающих мезо- и макропоры. Объем микропор, определенный t-методом, близок к нулевому значению. Сформированные при $\text{pH} = 3$ алюмосиликаты имеют изотерму H_2 , характерную для материалов, сочетающих в себе комбинацию микро- и мезопор. Для алюмосиликатов, синтезированных при $\text{pH} = 1,5$, характерен 1-й тип изотермы без петли гистерезиса. По классификации Брунаэра такой тип изотерм характерен для микропористых материалов [10].

В табл. 1 приведены характеристики пористой структуры этих алюмосиликатов. Видно, что приготовленные при $\text{pH} = 1,5$ образцы имеют небольшую удельную площадь поверхности — $341 \text{ м}^2/\text{г}$ и средний диаметр пор 2 нм . Образцы, полученные при $\text{pH} = 3$, обладают большим размером пор — 3 нм и большей удельной площадью поверхности — $402 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таблица 1

Характеристики пористой структуры микро-мезопористых алюмосиликатов

pH	Тип изотермы	$V_{\text{уд}}, \text{ см}^3/\text{г}$		$S_{\text{уд}}(\text{БЭТ}), \text{ м}^2/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{ нм}$
		Микро-	Мезо-		
1,5*	I	0,16	0,04	341	2
3	H2	0,08	0,24	402	3
12**	H1	0,02	0,93	684	7,5

* $\text{H}^+ = 0,1 \text{ моль}$ (образец получен подкислением HNO_3).
 ** $\text{NH}_4^+ = 0,1 \text{ моль}$ (для полученного в щелочной среде образца).
 Условия синтеза: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ (моль/моль), $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 10$ (моль/моль), $t_{\text{синтеза}} = 60^\circ\text{C}$.

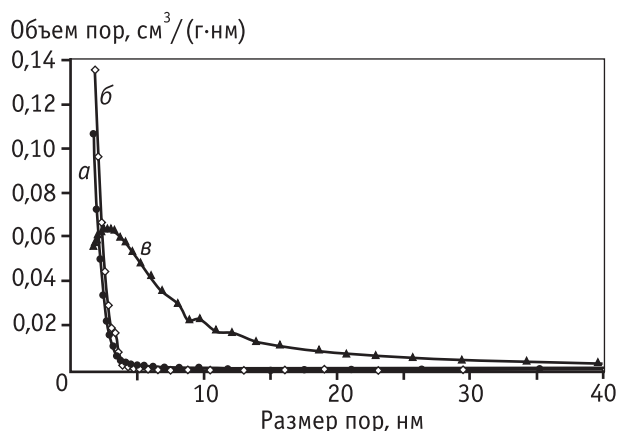


Рис. 3. Влияние pH осаждения на распределение пор алюмосиликатов по размерам: а — $\text{pH} = 1,5$; б — $\text{pH} = 3$; в — $\text{pH} = 12$.

Условия синтеза: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ (моль/моль), $\text{SiO}_2 = 1 \text{ моль}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 10$ (моль/моль), $t_{\text{синтеза}} = 60^\circ\text{C}$

Осаждение в щелочной среде при $\text{pH} = 12$ приводит к образованию ксерогеля с удельной площадью поверхности $684 \text{ м}^2/\text{г}$ и большей пористостью, чем в кислой среде.

На рис. 3 показано влияние pH осаждения на распределение пор по размеру. Для образцов, формирующихся при $\text{pH} = 1,5$, характерны мезопоры с довольно узким распределением их размера ($1,7\text{—}2 \text{ нм}$). Увеличение pH до 3 позволяет синтезировать алюмосиликат с более широким распределением размера пор. При дальнейшем повышении pH до 12 формируются образцы с размером пор от 2 до 40 нм.

Наблюдаемое влияние pH среды на формирование структуры алюмосиликата объясняется тем, что при изменении pH меняется соотношение между скоростями реакций гидролиза и поликонденсации его продуктов [14]. В кислой среде скорость гидролиза очень высока. Поэтому уже на начальной стадии взаимодействия происходит сильное пересыщение раствора по продуктам гидролиза эфиров и нитрата алюминия. В результате образуются высокодисперсные частицы золь размером порядка 1 нм, из которых формируется микро-мезопористая структура. В щелочной среде скорость конденсации выше скорости гидролиза. В этом случае образование продуктов гидролиза растянуто во времени, что способствует образованию более крупных полидисперсных частиц золь, из которых формируется более широкопористая структура. Дополнительно низкомолекулярные комплексы осаждаются в местах контакта первичных частиц, что приводит к формированию жестко связанных агрегатов, плохо поддающихся деформации при сушке.

Таким образом, варьирование pH на стадии гидролиза при золь-гель синтезе с использованием смеси олигомерных эфиров ортокремниевой кислоты марки этилсиликат-40 и водно-спиртового раствора нитрата алюминия позволяет получать как микропористые, так и мезопористые алюмосиликаты с довольно узким распределением пор.

Влияние соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на пористую структуру

В табл. 2 приведены результаты изучения влияния соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (моль/моль) на характеристики пористой структуры полученных алюмосиликатов. Из приведенных данных видно, что с ростом содержания алюминия удельный объем пор $V_{\text{уд}}$ и средний диаметр пор $D_{\text{пор}}$ возрастают. При этом удельная площадь поверхности $S_{\text{уд}}$ уменьшается. По-

Таблица 2

Характеристики пористой структуры микро-мезопористых алюмосиликатов

SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , моль/моль	Тип изотермы	V _{уд} , см ³ /г	S _{уд} (ВЕТ), м ² /г	D _{пор} , нм
5	IV	0,35	367	3,6
20	IV	0,33	453	3,4
40	IV	0,32	402	3,0
80	IV	0,28	502	2,8
120	IV	0,27	508	2,2
Условия синтеза: pH (осаждения) = 3, H ₂ O/SiO ₂ = 10 (моль/моль), t _{синтеза} = 60 °C.				

лученный результат, по-видимому, обусловлен увеличением среднего размера первичных частиц, хотя этот вопрос требует дополнительного исследования.

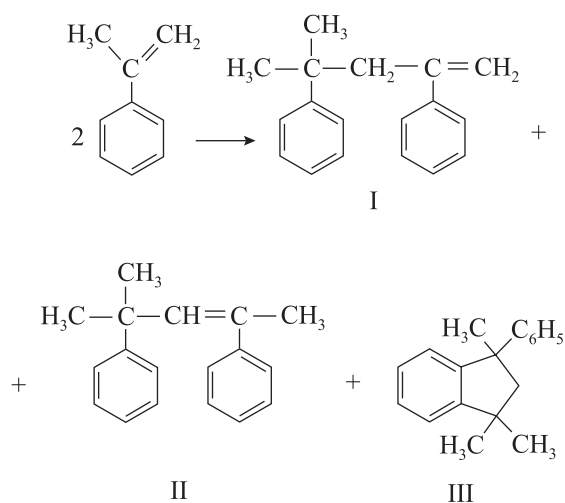
Кислотные свойства образцов

Одним из основных факторов, определяющих каталитические свойства мезопористых алюмосиликатов, является их кислотность. С ростом содержания алюминия кислотность и активность материалов, синтезированных в одинаковых условиях, как правило, возрастают [5]. В табл. 3 приведены результаты исследования кислотных свойств алюмосиликатов с различным соотношением SiO₂/Al₂O₃. Видно, что с увеличением содержания алюминия до 4,7 мол.% (в пересчете на Al₂O₃) суммарное количество кислотных центров возрастает как за счет «слабых», так и за счет «сильных» кислотных центров. При дальнейшем повышении содержания алюминия оно существенно не изменяется, по-видимому,

из-за невозможности дополнительного образования связей Al—O—Si.

Каталитические характеристики синтезированных алюмосиликатов

Каталитические свойства полученных образцов исследовали в модельной реакции димеризации α-метилстирола. Продуктами этой реакции [12] являются димеры как линейной (I, II), так и циклической (III) структуры, а также тримеры (Tr).



В табл. 4 приведены результаты димеризации α-метилстирола на мезопористых аморфных алюмосиликатах с различным мольным соотношением SiO₂/Al₂O₃. Видно, что максимальная конверсия α-метилстирола, равная 99,8 мас.%, наблюдается на образцах с соотношением SiO₂/Al₂O₃, равным 5 и 20, для которых характерны максимальные концентрации кислотных центров. На этих образцах наблюдается и максимальный выход 1,1,3-триметил-3-фени-

Таблица 3

Кислотные свойства микро-мезопористых алюмосиликатов с различным соотношением SiO₂/Al₂O₃ по данным ТПД NH₃

Содержание Al (в пересчете на Al ₂ O ₃), мол.%	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , моль/моль	«Слабые» кислотные центры*, мкмоль/г	«Сильные» кислотные центры**, мкмоль/г
16,6	5	210	195
4,7	20	212	190
2,4	40	187	177
1,2	80	112	104
0,8	120	85	87
* NH ₃ десорбируется в интервале 100–350 °C. ** NH ₃ десорбируется в интервале 350–550 °C. Условия синтеза: pH = 3, H ₂ O/SiO ₂ = 10 (моль/моль), t _{синтеза} = 60 °C.			

Таблица 4

Каталитическая димеризация α -метилстирола в присутствии мезопористых алюмосиликатов с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (начальная концентрация α -метилстирола в хлорбензоле 3,3 моль/л)

Соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, моль/моль	Конверсия α -метилстирола, мас.%	Селективность по продуктам, %			
		III	I	II	Tr
5	99,8	54,8	28,2	13,3	3,6
20	99,8	48,2	26,3	18,8	6,7
40	83,7	40,4	40,0	15,0	4,6
80	68,1	10,0	68,2	15,6	6,2
120	50,7	9,7	70,4	13,8	6,1

линдана, для образования которого требуются более сильные кислотные центры, чем для образования линейных димеров [12]. При дальнейшем увеличении соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ конверсия α -метилстирола снижается из-за уменьшения концентрации кислотных центров на поверхности алюмосиликатов, хотя у этих образцов значения удельной площади поверхности выше (см. табл. 2), чем у образцов с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 5 и 20.

Заключение

Показано, что варьирование pH на стадии гидролиза при золь-гель синтезе с использованием смеси олигомерных эфиров ортокремниевой кислоты марки этилсиликат-40 и водно-спиртового раствора нитрата алюминия позволяет получать как мезопористые, так и мезопористые алюмосиликаты с довольно узким распределением пор.

Выявлено, что с увеличением содержания алюминия до 4,7 мол.%, в пересчете на Al_2O_3 , суммарное количество кислотных центров возрастает за счет как «слабых», так и «сильных» кислотных центров. При дальнейшем повышении содержания алюминия оно существенно не изменяется.

На синтезированных мезопористых алюмосиликатах с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (моль/моль) изучена реакция олигомеризации α -метилстирола. Установлено, что максимальная конверсия α -метилстирола, равная 99,8 мол.%, наблюдается на образцах с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 5 и 20, для которых характерны максимальные концентрации кислотных центров.

Таким образом, полученные в настоящей работе мезопористые алюмосиликаты с узким распределением пор, на поверхности которых формируются сильные кислотные центры, являются перспективными в качестве эффективных каталитических систем для таких практически важных реакций кислотно-основного типа, как олигомеризация вышших α -олефинов, алкилирование фенола и бензола объемными заместителями, для которых требуется мезопористая структура, обеспечивающая эффективную диффузию реагирующих молекул к каталитически активным центрам.

Литература

1. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Дж. Рабо. Пер. с англ.; Под ред. Миначёва Х.М. М.: Мир. 1980. Т. 2. 422 с.
2. Trong On D., Desplandier-Giscard D., Danumah C., Kallaguine S. // Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. Appl. Catal. A. 2003. Vol. 253. P. 545—602.
3. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S. // Nature. 1992. Vol. 359. P. 710.
4. Corma A. // Chem. Rev. 1997. Vol. 97. № 6. P. 2373.
5. Скарченко В.К. Алюмосиликатные катализаторы. Киев: Изд-во АН УССР, 1963. С. 120.
6. Ed. Sumio Sakka // Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization, and applications. Vol. 1—3. New York. 2004.
7. Perego C., Amarilli S., Carati A., Flego C., Pazzuconi G., Rizzo C., Bellussi G. // Microporous and Mesoporous Materials. 1999. Vol. 27. P. 345—354.
8. Пат. 2422361 РФ / Веклов В.А., Кутепов Б.И., Талипова Р.Р. и др. 2009.
9. Brinker C.J., Scherer G.W. // Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, 1990. 908 p.
10. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1999.
11. Ющенко В.В. // Кинетика и катализ. 1997. 71. № 4. С. 62.
12. Григорьева Н.Г., Паукштис Е.А., Кутепов Б.И., Галаутдинова Р.Р. и др. Цеолиты типа Y в реакции димеризации α -метилстирола // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 6. С. 453—459.
13. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968.
14. Schiith F., Unger K. // Handbook of Heterogeneous Catalysis. Vol. 1. Weinheim: John Wiley & Sons, 1997. P. 72.