

УДК 544.473

СИНТЕЗ ИЗОПРЕНА ИЗ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ИЗОБУТИЛЕНА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2019 г. О. А. Пономарева^{1,2, *}, Д. Л. Чистов¹, П. А. Коц¹, И. И. Иванова^{1,2}

¹Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: oaponomareva@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 20.09.2018 г.

После доработки 04.03.2019 г.

Принята к публикации 14.03.2019 г.

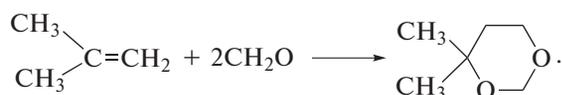
Изучен одностадийный газофазный синтез изопрена из формальдегида и изобутилена на цеолитных катализаторах структурного типа MFI, BEA и FAU(Y), а также Al-, Zr-, Sn- и Nb-BEA, полученными методами изоморфного замещения. Исследование каталитических свойств показало, что выход изопрена увеличивается в ряду Zr-BEA < Sn-BEA < Nb-BEA < Al-BEA, что коррелирует с содержанием кислотных центров Бренстеда в образцах, тогда как образование основного побочного продукта монооксида углерода, образующегося при разложении формальдегида, растет с увеличением количества льюисовских кислотных центров. Сравнение каталитических свойств цеолитов различной структуры показало, что наиболее селективными по изопрену являются среднепористые цеолиты структуры MFI с диаметром пор 5.5 Å.

Ключевые слова: реакция Принса, изопрен, изобутилен, формальдегид, BEA, MFI, FAU(Y), изоморфное замещение.

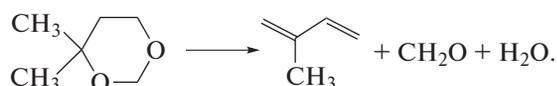
DOI: 10.1134/S0028242119040154

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в промышленности изопрен, являющийся мономером многотоннажных процессов синтеза изопреновых каучуков, получают главным образом из раствора формальдегида и изобутилена в две стадии (диоксановый способ) [1]. На первой стадии происходит образование 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД) в присутствии серной кислоты; реакция протекает в жидкой фазе при температуре около 100°C и давлении около 20 атм:



Получение изопрена происходит путем расщепления ДМД при температуре 370–390°C на гетерогенном катализаторе:



Недостатки этого процесса — многостадийность; низкая селективность по изопрену; использование серной кислоты в качестве катализатора на первой стадии процесса, ведущее к корро-

зии оборудования и экологическим проблемам; большое число стадий упаривания и концентрирования, приводящее к очень высоким расходам водяного пара и электроэнергии.

В связи с этим, актуальной задачей является разработка одностадийного процесса получения изопрена с использованием гетерогенных катализаторов. Существует два направления, по которым ведется работа в создании одностадийного процесса получения изопрена. Первый способ — модифицирование существующего двухстадийного процесса, в котором с помощью технологических решений удается получать изопрен уже на первой стадии. Для этого рядом компаний предлагается смещать равновесие за счет отвода изопрена из зоны реакции, например путем использования реакционно-дистилляционной колонны, в верхней части которой отгоняется изопрен, вода, непрореагировавшие вещества и другие низкокипящие компоненты [2].

Другой способ — проведение реакции в газовой фазе с использованием гетерогенных катализаторов:



В качестве кислотных катализаторов одностадийного газофазного процесса в проточных условиях изучали гетерополиокислоты [3, 4], оксиды [5, 6], фосфаты [7, 8], сульфаты [9]. Главные недостатки этих систем — их невысокая эффективность в получении изопрена, быстрая дезактивация практически всех из них, отсутствие возможности регенерации. Исключением являются ниобий- и цирконийсодержащие фосфаты, которые, по данным [7], работают стабильно и проведение реакции в течение 30 ч не оказывает сильного влияния на активность этих катализаторов. Авторы [7] объясняют высокую устойчивость катализаторов ZrP и NbP к дезактивации восстановлением *in situ* кислотных центров Бренстеда непосредственно во время протекания реакции при участии находящейся в зоне реакции воды.

Перспективными гетерогенными катализаторами данного процесса являются цеолиты, которые обладают форм-селективными свойствами, легко регенерируются, а их кислотно-основные свойства могут быть легко модифицированы путем ионного обмена, пропитки, деалюминирования, изоморфного замещения. К сожалению представленные в литературе данные по синтезу изопрена из изобутилена и формальдегида на цеолитах [10–13] получены в импульсном режиме и их сложно сравнивать с данными для других гетерогенных катализаторов, полученными в проточном режиме.

Цель настоящей работы — изучение одностадийного газофазного синтеза изопрена из формальдегида и изобутилена в проточном режиме на цеолитных катализаторах Al-, Zr-, Sn- и Nb-BEA, полученных методами изоморфного замещения, а также на цеолитах различного структурного типа (MFI, BEA и FAU(Y)), исследование влияния природы активных центров и структуры цеолитов на физико-химические и каталитические свойства полученных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных образцов были взяты цеолиты фирмы Zeolyst BEA с Si/Al 12.5 и 150, MFI с Si/Al 11.5, FAU с Si/Al 15. Синтез Sn-BEA проводили по методике, представленной в [14], Zr-BEA — в [15], Nb-BEA — в [16]. Для получения H-формы цеолитов из NH₄-формы образцы про-

каливали в токе осушенного воздуха при 550°C в течение 6 ч.

Элементный состав всех использованных в работе образцов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе ThermoScientific ARL PERFORM'X WDXRF с операционной родиевой трубкой и мощностью 2.5 кВт.

Фазовый состав образцов определяли на порошковом дифрактометре D2 PHASER фирмы BRUKER с CuK_α-излучением. Обработку дифрактограмм проводили с использованием программного пакета diffrac.EVA от BRUKER. Идентификацию фаз проводили по базе ICDD PDF2.

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота получали на автоматическом порометре ASAP2000 (Micromeritics, США). Объем микропор определяли с использованием метода t-plot.

Изучение морфологии синтезированных образцов проводили методом СЭМ на электронном микроскопе Hitachi Tabletop Microscope TM3030Plus. Напряжение на ускоряющем электроде 15 кВ.

Кислотные свойства образцов изучали методом ТПД NH₃ на универсальном сорбционном газовом анализаторе УСГА-101. Навеску образца помещали в кварцевый реактор, нагревали в токе гелия до температуры 500°C, прокачивали при этой температуре в течение 1 ч в токе гелия, после чего охлаждали до 60°C. Насыщение аммиаком проводили в токе осушенной смеси NH₃/N₂ (1 : 9) в течение 15 мин. Удаление физически адсорбированного аммиака проводили при 100°C в токе сухого гелия в течение 1 ч. После этого проводили линейный подъем температуры в реакторе со скоростью 8°C/мин до 800°C. Изменение теплопроводности потока регистрировали катарометром.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Protege 460 (Nicolet) с Фурье-преобразованием, укомплектованном МТС-детектором, в интервале 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Образец катализатора массой 20 мг прессовали в диск диаметром 2 см. Удаление воды с образцов проводили на вакуумной установке, оснащенной датчиками абсолютного давления с рабочим вакуумом 5 × 10⁻⁴ Па. Таблетку образца помещали в ИК-ячейку, нагревали за 2 ч до 450°C и выдерживали 1 ч при 450°C. Адсорбцию СО проводили при температуре жидкого азота (77 К) путем дозирования газа до полного насыщения. Ад-

сорбцию пиридина (Py) проводили при 150°C в течение 30 мин с последующим вакуумированием при 150°C в течение 1 ч. Обработку полученных ИК-спектров проводили с помощью пакета программ OMNIC ESP версии 7.3.

Реакцию изобутилена с формальдегидом изучали в каталитической установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при температуре 300°C, массовой скорости подачи изобутилена 3.85 г/г ч, формалина 1.09 г/г ч и мольным отношении изобутилен : формальдегид = 5 : 1. Перед экспериментом катализаторы нагревали до 350°C в токе гелия, затем снижали температуру до температуры реакции. Формалин, содержащий 37 мас. % формальдегида, 3 мас. % метанола и 60 мас. % воды, использовали без предварительной очистки.

Хроматографический анализ жидких и газообразных продуктов реакции проводили на газо-

жидкостном хроматографе Кристалл 2000М фирмы “Хроматэк Аналитик”, снабженном пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и капиллярной колонкой с неполярной фазой SE-30 длиной 40 м и диаметром 0.32 мм. В жидкие пробы в качестве внутреннего стандарта добавляли диоксан, в газообразные продукты – метан.

Для определения количества СО газообразные пробы анализировали также на хроматографе Кристалл 2000М, оснащенный детектором по теплопроводности и набивной колонкой с фазой “Porapak-Q” длиной 3 м. Концентрацию формальдегида в жидких пробах определяли титрованием с Na₂SO₃.

Общую конверсию формальдегида (F), селективность по продуктам (S_i), а также съём изопрена (производительность по изопрену, P) рассчитывали по следующим формулам:

$$F = (m_{\text{под. формальдегида}} - m_{\text{непрореаг. формальдегида}}) \times 100 / m_{\text{под. формальдегида}}, \%$$

$$S_i = n_i \times 100 / \sum n_i, \%$$

$$P = n_{\text{изопрена}} M_{\text{изопрена}} / m_{\text{кат}},$$

где $m_{\text{под. формальдегида}}$ – масса поданного за 1 ч формальдегида, $m_{\text{непрореаг. формальдегида}}$ – масса непрореагировавшего формальдегида, n_i – количество молей i -го продукта, образовавшихся за 1 ч, $\sum n_i$ – количество молей образовавшихся за 1 ч продуктов, $M_{\text{изопрена}}$ – молярная масса изопрена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства катализаторов.

Для исследования влияния природы активных центров на физико-химические и каталитические свойства в работе изучали металлсодержащие образцы Al-, Sn-, Zr- и Nb-BEA с близким отношением Si/Me, полученные методом изоморфного замещения, а также цеолиты структурных типов BEA, MFI и FAU(Y) с близким отношением Si/Al. Физико-химические характеристики катализаторов представлены в табл. 1.

Me-BEA, полученные изоморфным замещением.

На рис. 1 представлены дифрактограммы металлсодержащих BEA. Все дифракционные пики на них соответствуют структуре BEA [17].

По данным РФА степень кристалличности Zr-BEA и Nb-BEA составила 97%, Sn-BEA – 93%, Al-BEA – 82%.

На фотографиях, полученных методом СЭМ (рис. 2), можно видеть, что кристаллы металлсо-

держащих BEA представляют собой усеченные октаэдры, характерные для цеолитов со структурой BEA, размером от 0.3 до 12–15 мкм.

Кривые ТПД NH₃ для металлсодержащих BEA, полученных изоморфным замещением, приведены на рис. 3.

Кривые десорбции для всех образцов характеризуются наличием пика при 100–250°C, который соответствует слабым кислотным центрам или физически адсорбированным молекулам аммиака. Для олово- и ниобийсодержащих образцов наблюдается пик с температурой максимума 250–300°C, который соответствует центрам средней силы. На кривых десорбции Al-BEA/150 и Zr-BEA/200 присутствуют пики с температурой максимума при 400–450°C, которые соответствуют сильным кислотным центрам. Количество десорбированного аммиака соответствует рассчитанному содержанию металла в Zr-, Sn-, Al- и Nb-содержащих образцах, что свидетельствует о том, что все кислотные центры доступны молекулам аммиака (табл. 1).

Природу кислотных центров в изоморфнозамещенных BEA изучали методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (Py) (рис. 4). Полосы 1545 и 1638 см⁻¹ соответствуют адсорбции Py на брэнстедовских кислотных центрах, 1446 и 1606 см⁻¹ – на льюисовских кислотных цен-

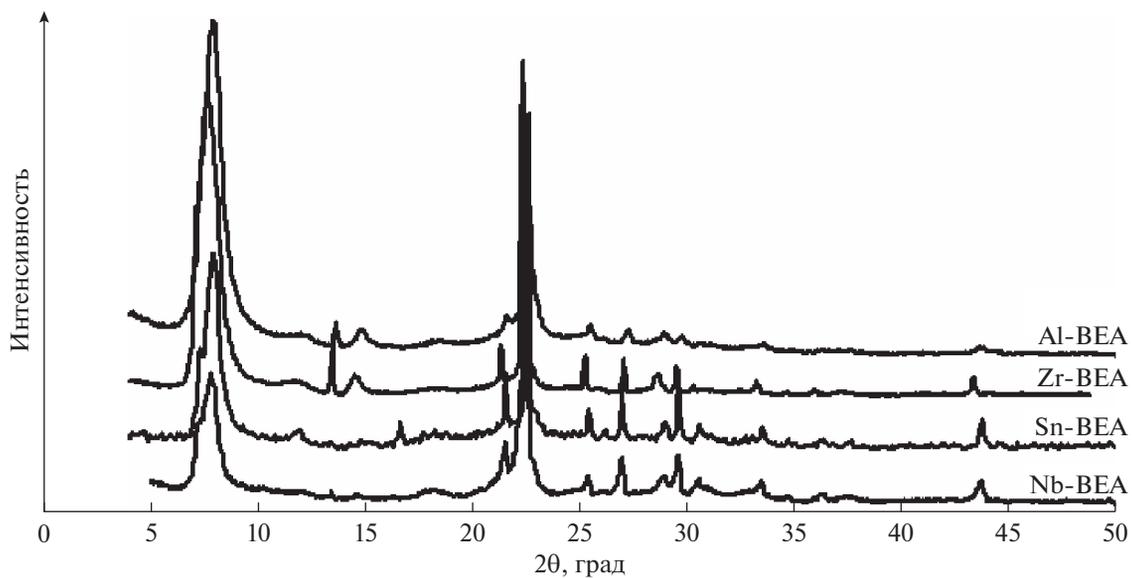


Рис. 1. Данные рентгенофазового анализа для Al-, Sn-, Zr- и Nb-BEA.

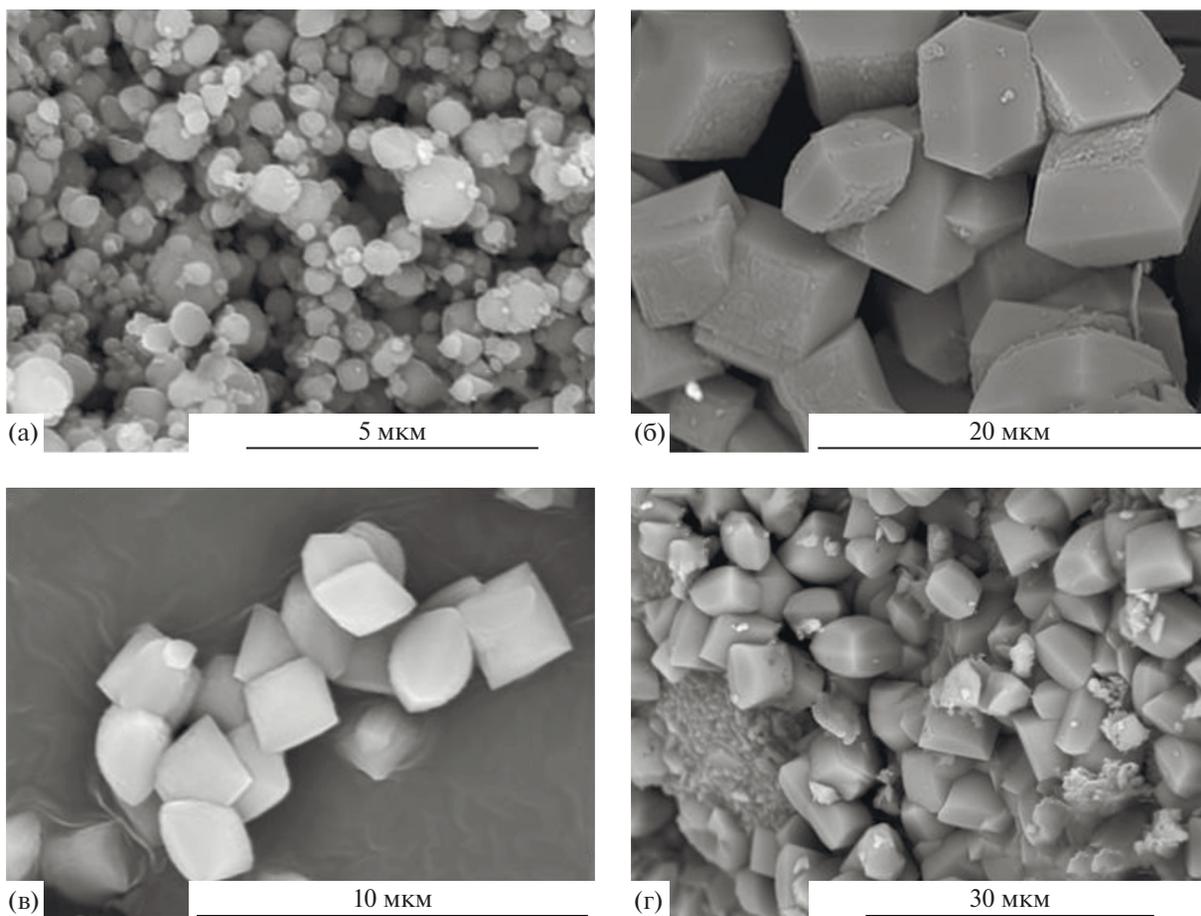


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ для (а) Al-, (б) Sn-, (в) Zr- и (г) Nb-BEA.

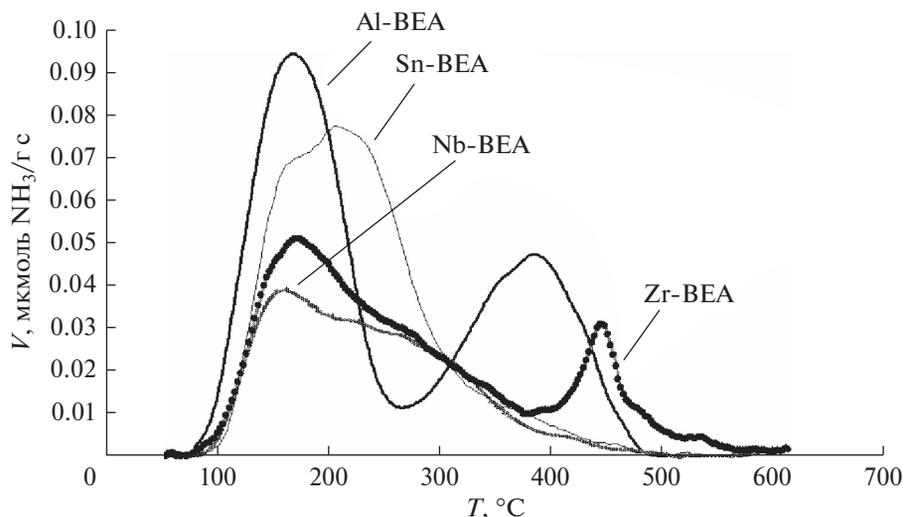


Рис. 3. Кривые ТПД NH_3 для Al-, Sn-, Zr- и Nb-BEA.

трах. В Sn-, Zr-содержащих BEA присутствуют только льюисовские кислотные центры, тогда как в Nb-BEA и Al-BEA – как льюисовские, так и брэнстедовские кислотные центры.

Таким образом, в изоморфнозамещенных цеолитах количество кислотных центров Бренстеда увеличивается в ряду $\text{Sn-BEA} \approx \text{Zr-BEA} < \text{Nb-BEA} < \text{Al-BEA}$, при этом количество кислотных центров Льюиса изменяется в обратной последовательности.

Основные каталитические превращения взаимодействия изобутилена с формальдегидом представлены на схеме 1 [1, 18]. Основной путь реак-

ции связан с реакцией Принса взаимодействия формальдегида с изобутиленом, приводящей к 3-метилбутен-1-олам, дегидратация которых приводит к образованию целевого продукта изопрена. Изомеризация двойной связи 3-метил-2-бутен-1-ола ведет к 3-метил-1-бутен-1-олу, который далее может превращаться в 3-метилбутаналь в ходе кетоенольной таутомерии либо гидратироваться с образованием 3-метил-1,3-бутандиола. Побочными процессами являются разложение формальдегида на монооксид углерода и водород, а также взаимодействие изопрена с самим собой или изобутиленом с образованием конденсированных ароматических систем и терпенов.

Таблица 1. Текстуальные и кислотно-основные характеристики образцов

Me-BEA	Si/Me	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Кол-во Me, мкмоль/г	Концентрация кислотных центров, (мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$) в интервале температур десорбции аммиака, °C			
					100–600	100–250	250–400	400–600
Zr-BEA/200	205	0.28	0.19	82	76	40	21	15
Sn-BEA/200	204	0.31	0.16	82	88	60	24	4
Nb-BEA/300	340	0.28	0.20	49	54	33	19	2
Al-BEA/150	150	0.40	0.16	110	105	63	30	12
BEA	12.5	0.49	0.16	1248	1057	514	358	185
MFI	11.5	0.19	0.13	1349	1538	583	470	485
FAU(Y)	15	0.44	0.25	1051	627	199	266	162

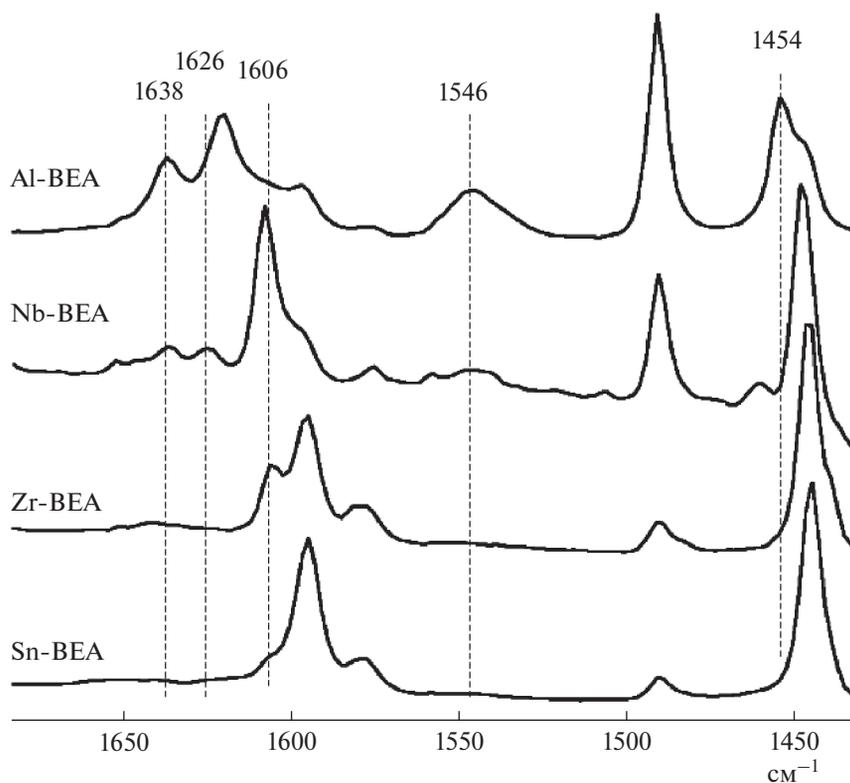
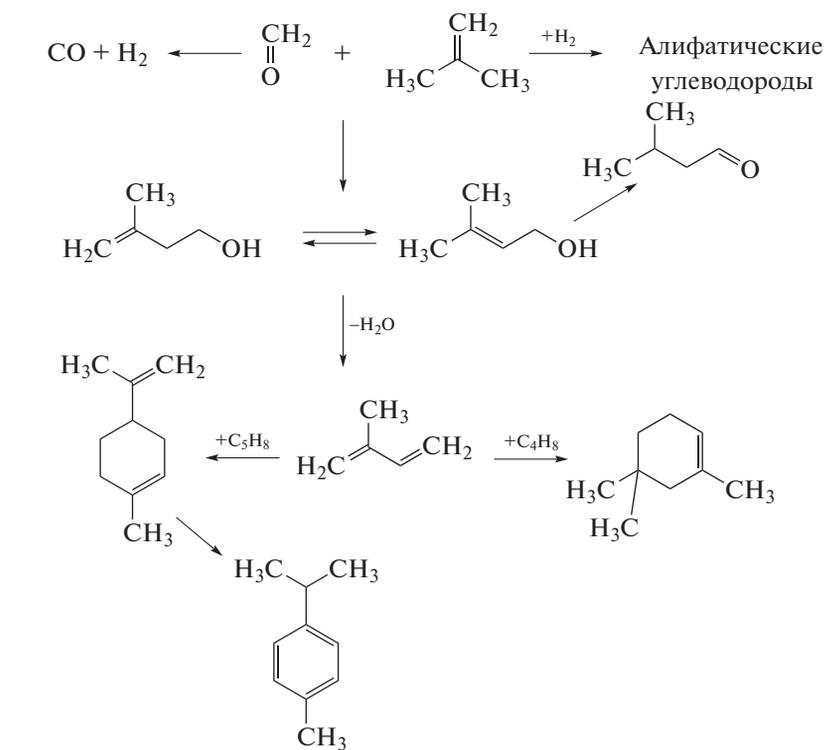


Рис. 4. Данные ИК спектроскопии адсорбированного Ru для Al-, Sn-, Zr- и Nb-BEA.

Таблица 2. Взаимодействие изобутилена с формальдегидом на металлосодержащих BEA (время реакции 3 ч)*

Катализатор	Zr-BEA	Sn-BEA	Nb-BEA	Al-BEA
Конверсия формальдегида, %	2.8	4.6	8.4	21.3
Производительность, $\times 10^3$ г/г ч				
Изопрен	13.9	25.5	48.5	84.1
CO	238.8	185.1	45.7	79.1
Другие	83.1	34.2	43.7	49.7

* В дальнейшем при представлении результатов каталитических экспериментов все продукты, кроме изопрена и монооксида углерода будут представлены как "другие".

Таблица 3. Влияние структуры цеолита на взаимодействие изобутилена с формальдегидом (время реакции 3 ч)

Катализатор	BEA	MFI	FAU(Y)
Конверсия формальдегида, %	50.2	22.7	9.7
Производительность, $\times 10^3$ г/г ч			
Изопрен	194.8	344.6	132.7
CO	163.7	93.8	178.1
Другие	42.2	245.7	84.4

Схема 1. Схема каталитических превращений взаимодействия изобутилена с формальдегидом.

Результаты исследований каталитических свойств изоморфнозамещенных образцов представлены в табл. 2.

Увеличение сьема изопрена происходит в ряду Zr-BEA < Sn-BEA < Nb-BEA < Al-BEA и коррелирует с содержанием кислотных центров Бренстеда в образцах. Тогда как количество основного побочного продукта оксида углерода(II) растет с увеличением количества льюисовских кислотных центров в образцах.

Увеличение сьема изопрена происходит в ряду Zr-BEA < Sn-BEA < Nb-BEA < Al-BEA и коррелирует с содержанием кислотных центров Бренстеда в образцах. Тогда как количество основного побочного продукта оксида углерода(II) растет с увеличением количества льюисовских кислотных центров в образцах.

Из данных каталитических исследований можно сделать вывод о том, что реакция образования изопрена происходит на бренстедовских кислотных центрах, тогда как кислотные центры Льюиса катализируют реакцию разложения формальдегида до оксида углерода(II), что приводит к более низким показателям селективности по изопрену. Полученные результаты согласуются с данными работы [7]. Однако в литературе существуют и другие точки зрения о природе активных центров, ответственных за формирование изопрена. Так, авторы [3] считают, что реакцию получения изопрена катализируют слабые льюисовские кислотные центры, а кислотные центры Льюиса средней силы приводят к побочным про-

дуктам, тогда как Крживицки с соавторами [8] считают, что изопрен формируется на сильных льюисовских кислотных центрах.

Влияние структуры цеолита. Исходя из полученных данных, для исследования влияния структурного типа цеолита на показатели реакции взаимодействия изобутилена с формальдегидом, были выбраны Al-содержащие цеолиты структурных типов бета (BEA), MFI и фожазит (FAU(Y)).

Цеолиты BEA, MFI и FAU(Y) представляют собой трехмерные структуры с диаметром каналов 7.7, 5.5 и 7.4 Å соответственно. Структура FAU(Y) также содержит полости, диаметр которых составляет 12 Å, которые образованы содалитовыми ячейками, соединенными гексагональными призмами.

На рис. 5 представлены данные ТПД NH₃ для данных цеолитов.

Спектр кислотности цеолитов MFI и BEA характеризуется наличием пика при 200°C, который соответствует слабым кислотным центрам или физически адсорбированному аммиаку. В фожазите содержание таких центров мало. Пики десорбции в области температур 350–420°C относятся к кислотным центрам средней силы, при этом в MFI по сравнению с BEA и FAU кислотные центры более сильные, так как температура максимума высокотемпературного пика для MFI смещена в область более высоких температур. Отношение количества десорбированного аммиака к количеству атомов алюминия в FAU(Y) составляет 0.6, что свидетельствует о том, что либо не все кислотные центры в этом образце доступны для молекул NH₃, либо о том, что часть алюминия

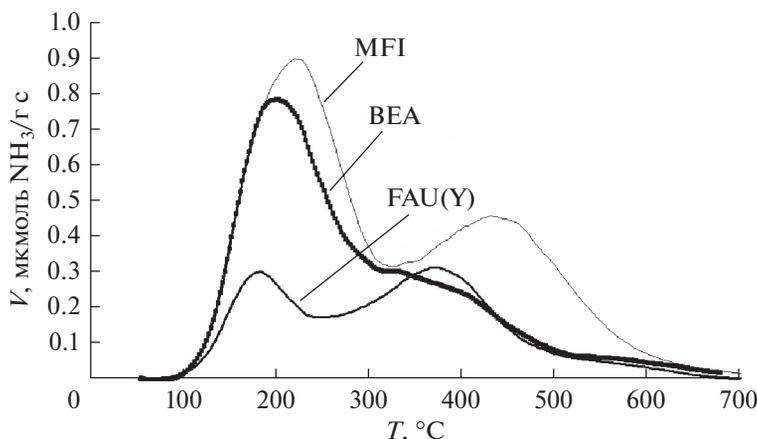


Рис. 5. Кривые ТПД NH₃ для MFI, BEA и FAU(Y).

не встроена в решетку цеолита (табл. 1). Для остальных цеолитов она близка к 1.0, что говорит о том, что образцы хорошо структурированы.

Результаты каталитических экспериментов представлены в табл. 3.

По данным каталитических экспериментов самым неэффективным является цеолит структуры FAU(Y). Вероятно, это связано со строением данного образца. Конверсия формальдегида на нем существенно ниже, чем на MFI и BEA, что связано с меньшим количеством кислотных центров в фожазите. Спустя три часа после начала реакции на катализаторе структуры FAU(Y) основными продуктами являются изопрен (21.1 мол. %) и монооксид углерода (68.7 мол. %), суммарно составляющие около 90% продуктов. Высокая селективность по СО на фожазите, вероятно, связана с тем, что в этом образце большая часть алюминия находится во внерешеточном состоянии, а, следовательно, является Льюисовскими кислотными центрами, ответственными за разложение формальдегида до СО и Н₂.

Наиболее селективным в образовании изопрена оказался катализатор структуры MFI, что может быть связано с наличием каналов диаметром 5.5 Å в этом цеолите, которые приводят к ограничению образования тяжелых продуктов, предшественников кокса, что подтверждается данными термогравиметрического анализа (табл. 4). На среднепористом цеолите MFI содержание коксовых отложений в два раза ниже, чем на широкопористых BEA и FAU(Y). На цеолите BEA селектив-

ность образования изопрена ниже (30.1 мол. %), чем на катализаторе структуры MFI (46.4 мол. %), при этом конверсия формальдегида выше. Цеолит BEA является широкопористым, поэтому транспортные характеристики такого катализатора значительно лучше, чем у цеолитов типа MFI, это позволяет достигать более эффективной доставки реагентов к каталитическим центрам, приводящей к более высоким конверсиям. Однако то же наличие широких пор приводит и к образованию больших количеств побочных продуктов и, как следствие, снижению селективности по изопрену. Наличие в BEA пор большего размера приводит к увеличению содержания на нем кокса (табл. 4). Через 3 ч после начала реакции более 90% всех продуктов на BEA составляют изопрен и монооксид углерода – 30.1 и 63.6 мол. % соответственно.

Таким образом, наиболее эффективным в газофазном одностадийном синтезе изопрена из формальдегида и изобутилена оказался MFI, производительность по изопрену на котором составила 0.344 г/(г·ч).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые изучен одностадийный газофазный процесс получения изопрена из изобутилена и формальдегида на цеолитах BEA с разным составом анионного каркаса (Al-BEA, Nb-BEA, Zr-BEA и Sn-BEA) в проточных условиях. Показано, что наиболее эффективными катализаторами этого процесса являются Al- и Nb-содержащие цеолиты. Установлено, что причиной высокой актив-

Таблица 4. Данные ТГА-ДТА для MFI, BEA и FAU(Y)

Структура	BEA	MFI	FAU(Y)
Масса кокса, %	28.1	14.6	26.6
T _{макс} на кривой теплового потока, °C	360; 510	380; 520	385; 510

ности Al- и Nb-содержащих цеолитов является наличие кислотных центров Бренстеда; найдена корреляция между концентрацией бренстедовских кислотных центров и производительностью катализаторов по изопрену.

Показано, что наиболее эффективным и селективным по изопрену является среднепористый цеолит MFI с диаметром пор 5.5 Å, производительность по изопрену на котором составила 0.344 г/(г ч).

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Огородников С., Идлис Г. Производство изопрена. Л.: Химия, 1973. 296 с.
2. Ninagawa Y., Yamada O., Renge T., Kyo S., Osaki T., Kushida K. // Patent USA № 4511751 США. 1985. РЖХим. 1986. 15. С. 3.
3. Yu X., Zhu W., Zhai S., Bao Q., Cheng D., Xia Y., Wang S., Zhan W. // React. Kinet. Mech. Catal. 2016. V. 117. P. 761.
4. Sushkevich V.L., Ordonsky V.V., Ivanova I.I. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 6354.
5. Ai M. // J. Catal. 1987. V. 106. P. 280.
6. Ivanova I., Sushkevich V.L., Kolyagin Y.G., Ordonsky V.V. // Angew. Chem. 2013. V. 52. P. 2961.
7. Sushkevich V. L., Ordonsky V.V., Ivanova I. I. // Appl. Catal. A: General. 2012. V. 441. P. 21.
8. Krzywicki A., Wilanowicz T., Malinowski S. // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 11. P. 399.
9. Dang Z., Gu J., Yu L., Zhang C. // React. Kinet. Catal. Lett. 1991. V. 43. P. 495.
10. Dumitriu E., Hulea V., Fehete I., Catrinescu C., Auroux A., Lacaze J.-F., Guimon C. // Appl. Catal. A: General. 1999. V. 181. P. 15.
11. Dumitriu E., On D.T., Kaliaguine S. // J. Catal. 1997. V. 170. P. 150.
12. Dumitriu E., Hulea V., Chelaru C., Hulea T. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 84. P. 1997.
13. Dumitriu E., Gongescu D., Hulea V. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1993. V. 78. P. 669.
14. Yakimov A.V., Kolyagin Y.G., Tolbor S., Vennestrom P.N.R., Ivanova I.I. // New J. Chem. 2016. V. 40. P. 4367.
15. Zhu Y., Chuah G., Jaenicke S. // J. Catal. 2004. V. 227. P. 1.
16. Corma A., Xamena F. X. L., Prestipino C., Renz M., Valencia S. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 11306.
17. Verified Syntheses of Zeolitic Materials. Third Revised Edition, Mintova S. (Editor). N. Barrier (XRD Patterns). 2016. 405 p.
18. Misono M. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2013. V. 176. P. 97.