

## SORPTION VON PROPYLEN AN WISMUTPHOSPHORMOLYBDÄNKATALYSATOR

J. TICHÝ und J. KŮSTKA

*Institut für physikalische Chemie,  
Technische Hochschule für Chemie, Pardubice*

Eingegangen am 6. Januar 1971

Es wurde die Sorption von Propylen an einem oxidischen Mo-Bi-P/SiO<sub>2</sub>-Katalysator im Temperaturbereich von 30 bis 250°C beim Propylen-Druck bis 70 Torr experimentell untersucht. Die Untersuchung wurde in einer Vakuumapparatur unter Anwendung einer Quarzspirale zur Bestimmung der adsorbierten Propylenmenge ausgeführt. Die Ergebnisse werden unter dem Gesichtspunkt der Wechselwirkung des Propylens mit der Katalysatoroberfläche diskutiert.

Die selektive Oxydation und Ammoxydation von Propylen zu Acrolein und Acrylnitril am Wismut-molybdän- bzw. Wismutphosphormolybdänkatalysator ist aus der Literatur<sup>1,2</sup> gut bekannt. Der eigentliche katalytische Prozeß der beiden Reaktionen ist ein komplizierter Vorgang, und trotz aller Bemühungen der intensiven Forschung in den letzten Jahren ist er bisher nicht in ganzem Umfang geklärt. Die kinetischen Messungen von Adams und Mitarbeitern<sup>3</sup> gestatten die Bestimmung, daß die Oxydationsgeschwindigkeit von Propylen zu Acrolein von erster Ordnung in bezug auf den Propylen-Partialdruck und unabhängig vom Partialdruck des Sauerstoffes und der Reaktionsprodukte ist. Auch für die Ammoxydation von Propylen wurde gefunden<sup>4</sup>, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit des Propylens von erster Ordnung ist und somit nur vom Partialdruck des Propylens abhängt. Hinsichtlich des Mechanismus der Reaktionskinetik gelangten Adams und Jennings<sup>5,6</sup> im Verlauf ihres Studiums der isotopischen Oxydations- und Ammoxydationsprodukte von deuteriertem Propylen zum Schluß, daß das langsamste Reaktionsstadium die Abtrennung eines Wasserstoffatoms aus der Methylgruppe des Propylens unter gleichzeitiger Bildung des Allylzwischenproduktes ist. Die anschließende weitere Dehydrierung kann an einem der beiden endständigen Kohlenstoffatome dieses symmetrischen Zwischenproduktes erfolgen, wobei, wenn man in Gegenwart von Sauerstoff arbeitet, Acrolein, oder wenn man in Gegenwart von Sauerstoff und Ammoniak arbeitet, Acrylnitril entsteht.

Der Befund, daß der langsamste Schritt des gesamten katalytischen Prozesses die Abtrennung eines Wasserstoffatoms aus der Methylgruppe ist, wurde auch von Sachtler<sup>7</sup> und McCain<sup>8</sup> bestätigt, die die Oxydation von Propylen mit den Kohlenstoffisotopen <sup>13</sup>C und <sup>14</sup>C untersuchten. Nach Sachtler<sup>9</sup> verläuft im ersten Stadium dissoziative Chemisorption unter Bildung des adsorbierten symmetrischen Allyl-Intermediärproduktes und von adsorbiertem Wasserstoff. Dann folgt die gegenseitige Reaktion des Sauerstoffes an der Katalysatoroberfläche mit dem adsorbierten Intermediärprodukt unter Bildung von Acrolein und Wasser. Nach der Desorption der Reaktionsprodukte verläuft rasche Reoxydation des Katalysators durch den chemisorbierten Sauerstoff.

Die Schlußfolgerung, daß die Chemisorption des Propylens unter Dissoziation verläuft, wird von allen Autoren akzeptiert. Es ist aber bisher nicht bekannt, ob das organische Allylfragment am Metallkation oder Sauerstoffanion der Katalysatoroberfläche adsorbiert wird.

Unter Zugrundelegung der bisherigen Vorstellung über die Bildung des  $\pi$ -Allylkomplexes mit Molybdänionen läßt sich nicht erklären, warum Wasser und Sauerstoff, die mit den Ionen der Übergangsmetalle starke Bindungen eingehen, in der Oxydationskinetik des Propylens nicht zur Geltung kommen. Ferner ist nicht erwiesen, ob die  $\pi$ -Allylkomplexe der Übergangsmetalle bei höheren Oxydationstemperaturen genügend stabil sind. Auch spricht gegen diese Vorstellung die Tatsache, daß diese Komplexe mit Wasser Propylen und nicht sauerstoffhaltige Produkte ergeben.

In letzter Zeit erhielt Dewing<sup>10</sup> eine Beziehung zwischen der Arrheniusschen Aktivierungsenergie der Reaktion und der Frequenz der Absorptionskante in den Spektren der oxidischen Mo-Bi-Katalysatoren verschiedener Zusammensetzung im sichtbaren Bereich. Die gefundene Beziehung führte ihn zum Schluß, daß ein gemeinsamer Faktor für die Aktivierung des Propylens und den die Absorption bewirkenden spektroskopischen Übergang besteht. Auf Grund der Ergebnisse früherer Arbeiten<sup>11-13</sup> über die Absorptionsspektren der Molybdän-Wismutoxide und MoO<sub>3</sub> setzt Dewing voraus, daß an der Katalysatoroberfläche Mo=O-Gruppen des oktaedrischen MoO<sub>6</sub> existieren, die im Katalysatorgitter Schichten mit Koohlinitstruktur bilden. Die Elektronenübertragung vom Propylen zum Molybdänion bei der Abspaltung eines Wasserstoffes aus der Methylgruppe erfolgt dann an der Ligand-Metall-Bindung. Nach Dewing entsteht so ein Allyl-Carboniumion mit *sp*<sup>3</sup>-Konfiguration aller Kohlenstoffatome, das durch Wechselwirkung mit dem Sauerstoff des Katalysators das cyclische Zwischenprodukt<sup>10</sup> bildet.

Aus der angeführten Übersicht ist offensichtlich die Adsorption des Propylens ein wichtiger Reaktionsschritt. Die Gewinnung genauerer Vorstellungen über die Sorptionseigenschaften des oxidischen Wismutphosphormolybdän-Katalysators bildet den Gegenstand unserer experimentellen Untersuchung. Zur Messung wandten wir die klassische gravimetrische Methode an, die zur Bestimmung der adsorbierten Menge eine Quarzspirale benutzt.

### EXPERIMENTELLER TEIL

**Katalysator.** Es wurde ein gefällter Bi-Mo-P/SiO<sub>2</sub>-Oxidkatalysator der Zusammensetzung 50 Gew.-% Trägermaterial SiO<sub>2</sub>, 24 Gew.-% Bi, 14,5 Gew.-% Mo und 1,5 Gew.-% P verwendet. Die mittels der BET-Methode aus der Argonadsorption bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff bestimmte spezifische Oberfläche des Katalysators betrug 72 m<sup>2</sup>/g. Die Phasenanalyse des Katalysators mittels der Röntgenstrahlenbeugung spricht für die Anwesenheit von überwiegend Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3 MoO<sub>3</sub>.

**Gas.** Propylen war von 99,8%iger Reinheit mit einem kleinen Propangehalt. Sauerstoff wurde durch thermische Zersetzung von KMnO<sub>4</sub> bereitet und durch Ausfrieren bei der Temperatur von Kohensäureschnee von Feuchtigkeit befreit.

**Apparatur.** Die Propylensorption wurde in einer Vakuumapparatur gemessen, wobei die eigentliche Bestimmung der adsorbierten Propylenmenge an einer Quarzspirale erfolgte. Der Meßteil der Apparatur war durch Quecksilberventile mit den Gasbehältern und dem Vakuumnetz verbunden. Auch der Schliff des Meßrohrs mit der Spirale war mit Quecksilber abgedichtet, so daß die Apparatur keine mit Fett geschmierten Teile enthielt. Zur Messung des Drucks bis 5 Torr wurde ein McLeod-Manometer und für höhere Drücke ein Quecksilber-U-Rohrmanometer verwendet. Die angewandte Quarzspirale hatte folgende Parameter: Durchmesser der Spirale 20 mm, Fadendurchmesser 0,2 mm, Zahl der Windungen 100, maximale Einwaage 800 mg und Empfindlichkeit 2,06 mg/mm. Die Verlängerung der Spirale und die Differenz der Quecksilberniveaus im U-Rohrmanometer wurde mit dem drehbaren Kathetometer KM-8 (UdSSR) mit

einer Ablesegenauigkeit von 0,01 mm gemessen. Der obere Teil des Rohrs mit der Spirale wurde mit einem Thermostaten auf 30°C erhitzt, und die Erhitzung des unteren Teils mit der Probe auf die Sorptionstemperatur erfolgte im Wasserbad und auf höhere Temperaturen mit einem elektrischen Widerstandsofen. Zur Messung der Temperatur im Ofen diente ein Eisen-Konstantan-Thermoelement.

## ERGEBNISSE

Die Propylenadsorption wurde im Temperaturbereich von 30–250°C und im Propylen-druckbereich bis 70 Torr untersucht, wobei jeweils in einem Zyklus sowohl die Adsorption als auch die Desorption verfolgt wurde, um dadurch die reversibel und irreversibel gebundene Substanzmenge bestimmen zu können. Die durchschnittliche Zeit für die Ablesung eines jeden Wertes betrug 70 Minuten. Vor der eigentlichen Messung wurde die Katalysatorprobe in allen Fällen 5 Stunden bei 400°C auf  $10^{-4}$  Torr evakuiert; unter diesen Umständen änderte der Katalysator seine Farbe von Gelb nach Grau. Die Röntgenstrukturanalyse des Katalysators vor und nach der Evakuierung zeigte keine strukturellen Änderungen.

In Abb. 1 sind die Adsorptionsäste der bei 30, 70 und 136°C gemessenen Isothermen aufgeführt. Aus den Meßresultaten ist zu ersehen, daß in diesem Temperaturbereich die Gesamtmenge des adsorbierten Propylens mit steigender Temperatur abnimmt. Die Adsorption ist teilweise reversibel und teilweise irreversibel. Bei 30°C bleiben selbst nach vierstündiger Evakuierung auf  $10^{-4}$  Torr  $0,3 \text{ cm}^3 \text{ NTP/g}$ , d. i. ca. 23% des maximal adsorbierten Propylens an der Oberfläche gebunden. Unter den gleichen Bedingungen bleiben bei 70°C  $0,31 \text{ cm}^3 \text{ NTP/g}$ , d. i. etwa 50% des ursprünglich adsorbierten Propylens irreversibel gebunden. In beiden Fällen erfolgt vollständige Desorption erst bei Erhöhung der Temperatur auf 120°C. Bei 136°C ist die adsorbierte Propylenmenge sehr gering. Mit Änderung des Drucks bewegte sich der Unterschied in der adsorbierten Propylenmenge an der Grenze der Kathetometerempfindlichkeit. Aus diesem Grunde wurde auch nicht die Desorption verfolgt.

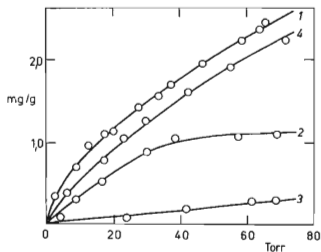


ABB. 1  
Adsorption von Propylen bei Temperaturen bis 140°C  
1 30°C; 2 70°C; 3 136°C; 4 30°C (nach Präadsorption von Sauerstoff).

Zur Beurteilung des Zeitverlaufes der Propylenadsorption wurde im weiteren nachstehende Meßserie bei 30°C ausgeführt. Einmalig wurde in die Apparatur Propylen bis zum Druck 50,7 Torr eingeleitet und die Zeitabhängigkeit der sorbierten Propylenmenge verfolgt. Ein weiterer Versuch wurde beim Druck 72,4 Torr ausgeführt. In dieser Weise wurde festgestellt, daß während der ersten zehn Minuten 80–85% des gesamten adsorbierten Propylens gebunden werden.

Einmalig wurde Propylen bis zum Druck 61,1 Torr in die Apparatur eingeleitet und die Desorption nach 5 Minuten vorgenommen. Unter diesen Bedingungen wurde das gesamte gebundene Propylen desorbiert.

In die Apparatur wurde Propylen bis zum Druck 63,2 Torr eingeleitet und die Desorption nach 15 Minuten vorgenommen. An der Oberfläche blieben 7% des ursprünglich adsorbierten Propylens gebunden.

Einmalig wurde Propylen bis zum Druck 66,7 Torr eingeleitet und nach 60 Minuten die Desorption ausgeführt. Bei  $10^{-4}$  Torr blieben an der Katalysatoroberfläche 19% Propylen gebunden, und diese Menge blieb selbst nach vierstündiger Desorption unverändert. Bei Erhöhung der Temperatur auf 120°C wurde das gesamte Propylen innerhalb 20 Minuten desorbiert.

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchung bei 176°C, 200°C und 246°C erwiesen, daß in diesem Temperaturbereich die Propylenadsorption einen anderen Charakter aufweist. Die Menge des an der Katalysatoroberfläche gebundenen Propylens wächst mit steigender Temperatur. Der beobachtete Vorgang ist vollkommen irreversibel. Das beim gewählten Druck anfänglich schnelle Wachsen der adsorbierten Propylenmenge wird von einem langsamen Vorgang begleitet, so daß im angewandten Meß-Zeitintervall von 70 Minuten praktisch kein Gleichgewicht erreicht wird. Die Meßwerte sind in Tabelle I aufgeführt.

TABELLE I

Wechselwirkung des Propylens mit dem Katalysator bei Temperaturen über 170°C  
Die Werte wurden nach 70 Minuten abgelesen.

Propylen-Gleichgewichtsdruck Torr	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -Adsorption am evakuierten Katalysator mg/g			C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -Adsorption nach der Präadsorption von Sauerstoff mg/g
	176°C	200°C	246°C	
8	0,39	0,43	0,81	0,23
20	0,62	0,69	1,07	0,43
35	0,83	0,99	1,21	0,58
45	0,95	1,18	1,43	0,64
55	1,07	1,36	1,55	0,70
70	1,26	1,61	1,69	0,75

Im weiteren wurde der Einfluß von präadsorbiertem Sauerstoff auf den Sorptionsverlauf des Propylens bei 30°C und 200°C verfolgt. Die Katalysatorprobe wurde vor der eigentlichen Messung jeweils 5 Stunden bei 400°C auf  $10^{-4}$  Torr evakuiert. Dann wurde in die Apparatur Sauerstoff bis zum Druck 70 Torr eingeleitet und die Temperatur auf die Sorptionstemperatur gesenkt. Bei der Evakuierung änderte der Katalysator seine Farbe von Gelb nach Grau, und nach der Sauerstoffeinleitung nahm er wieder seine ursprüngliche Farbe an. Nachdem man den Sauerstoff aus der Apparatur evakuiert hatte, wurde die Adsorption und Desorption des Propylens in den gleichen Druckbereichen wie am evakuierten Katalysator verfolgt. Der bei 30°C gemessene Adsorptionsast der Isothermen ist in Abb. 1 verzeichnet. Aus dem Vergleich der Kurven 1 und 4 ist zu ersehen, daß sich bei dem mit Sauerstoff vorbehandelten Katalysator die maximal adsorbierte Propylenmenge verringerte. Auch das Verhältnis zwischen dem reversibel und irreversibel gebundenen Propylen nahm ab. In diesem Fall blieben an der Katalysatoroberfläche 12% der gesamten adsorbierten Propylenmenge irreversibel gebunden. Zum gleichen Schluß führt auch die Propylenadsorption bei 200°C (Tab. I). Nach der Sauerstoff-Präadsorption sank die adsorbierte Gesamtmenge des Propylens auf etwa die Hälfte. Bei langzeitiger Desorption bei  $10^{-4}$  Torr wurde auch eine Gewichtsabnahme des untersuchten Systems beobachtet. Bei der angewandten experimentellen Technik war die gleichzeitige Analyse der gasförmigen Phase nicht möglich, weshalb sich leider nicht bestimmen läßt, welche Komponenten sich bei der Adsorption von der Katalysatoroberfläche entbinden. Der Katalysator veränderte bei der Adsorption in diesem Fall seine ursprüngliche Farbe in Grau.

Zur Beurteilung der Sorptionseigenschaften des Trägermaterials des Katalysators wurde abschließend eine Serie von Propylen-Adsorptionsmessungen an Silicagel vorgenommen. Für diesen Zweck wurde chromatographisches Silicagel CH (Labora, Brno) angewendet und die Adsorptionsisobare beim Propylen-Gleichgewichtsdruck 30 Torr im Temperaturbereich von 30 bis 150°C gemessen. Die Silicagelprobe wurde jeweils vor der eigentlichen Messung unter den gleichen Bedingungen wie der Katalysator evakuiert. In diesem Fall ist die Adsorption vollständig reversibel, und das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich sehr rasch ein. Das Meßresultat erwies auch, daß die an Silicagel bei Temperaturen oberhalb 100°C gebundene Propylenmenge praktisch vernachlässigbar ist.

## DISKUSSION

Aus den experimentellen Daten resultiert, daß die Propylenadsorption am oxidischen Bi-Mo-P/SiO<sub>2</sub>-Katalysator einen zweierleiartigen Charakter aufweist. Bei Temperaturen bis 100°C verläuft die Propylenadsorption teilweise reversibel und teilweise irreversibel. Die adsorbierte Gesamtpropylenmenge nimmt mit steigender Temperatur ab. Aus den Untersuchungsergebnissen des Zeitverlaufes der Adsorption und

Desorption folgt, daß zuerst rasche reversible Adsorption verläuft, gefolgt von einem langsamen Vorgang, der zu irreversibel gebundenem Propylen führt. Präadsorbierter Sauerstoff vermindert die Menge des gesamten und auch des irreversibel gebundenen Propylens. Bei 30°C sank der Anteil der irreversiblen Adsorption von 23% auf 12%. Die unabhängige Messung an Silicagel erwies, daß sich in diesem Temperaturbereich auch der Träger an der Propylenadsorption beteiligt, die in diesem Fall schnell und völlig reversibel ist. Die orientierende Berechnung der isosterischen Adsorptionswärme aus den gemessenen Isothermen unter Anwendung der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung ergab bei Adsorptionsbeginn, d.i. bei Adsorption von 0,1 cm<sup>3</sup> NTP Propylen/g Katalysator, den Wert 7,5 kcal/mol. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei 30 und 70°C die irreversibel gebundene Propylenmenge praktisch gleich groß ist und sich erst nach Erhitzen auf 120°C desorbieren läßt.

Die Auswertung dieser Befunde führt zum Schluß, daß in diesem Temperaturgebiet die Propylenadsorption an zwei verschiedenen Zentren verläuft, nämlich an SiO<sub>2</sub> und an der aktiven Katalysatorkomponente. Die Adsorption an SiO<sub>2</sub>, die physikalischer Natur ist, herrscht bei niedrigeren Temperaturen vor. Die Adsorption an der aktiven Komponente ist irreversibel, und ihr Anteil erhöht sich mit steigender Temperatur.

Im Temperaturbereich 100–150°C durchschreitet die Adsorptionsisobare des Propylens ein Minimum. Bei Temperaturen über 150°C nimmt mit steigender Temperatur die Menge des an der Katalysatoroberfläche gebundenen Propylens zu. Der beobachtete Vorgang ist völlig irreversibel und verläuft nur an der aktiven Katalysatorkomponente. Nach Präadsorption von Sauerstoff wurde teilweise Reversibilität des Vorganges beobachtet, und die Menge des adsorbierten Propylens sank innerhalb der gleichen Zeit auf annähernd die Hälfte. Nach dem Zeitverlauf und der Farbänderung des Katalysators bei der Sorption kann man schließen, daß die Propylenadsorption von Reduktion des Katalysators begleitet wird, und die Wechselwirkungsprodukte des Propylens mit dem Gittersauerstoff des Katalysators bleiben wahrscheinlich bereits an der Katalysatoroberfläche gebunden. Die Vermutung wird durch die Arbeit von Peacock und Mitarbeitern<sup>14</sup> bestätigt. Diese Autoren untersuchten die Wechselwirkung von Propylen mit dem oxidischen Mo-Bi-Katalysator anhand des Mo<sup>5+</sup>-Signals in den ESR-Spektren. Das Wachstum dieses Signals mit der Zeit bei 225°C stimmt mit dem Sorptionsverlauf, den wir bei unseren Messungen beobachtet haben, qualitativ überein. Nach Ansicht von Krylova und Margolis<sup>15</sup> entsteht dieses Signal durch Disproportionierung der 4- und 6-wertigen Molybdänionen. Die beobachtete Zunahme der adsorbierten Propylenmenge mit steigender Temperatur entspricht der Vorstellung über die dissoziative Chemisorption des Propylens. Im Einklang mit der Arbeit von Cornaz<sup>16</sup> wurde auch Reduktion des Katalysators bei der Evakuierung bei 400°C beobachtet. Wenn wir die unterschiedliche Wechselwirkung des Propylens mit dem Katalysator nach der Evakuierung und nach der Reoxydation mit Hilfe der Hypothese von Dewing<sup>10</sup> zu erklären versu-

chen, so kann man voraussetzen, daß das organische Fragment sowohl an die Molybdänionen mit kleinerer Wertigkeit als auch an das Sauerstoffanion des Gitters gebunden sein kann. Der bei 200°C beobachtete quantitative Unterschied ist als Folge der unterschiedlichen Aktivierungsenergien möglich. Die Bindung mit den Molybdänionen ist stärker und führt zur völligen Irreversibilität des Vorganges. Die gleichzeitig angenommene Voraussetzung, daß die Chemisorption vornehmlich an den Schichten des MoO<sub>6</sub>-Oktaeders verläuft, wird auch durch die Ergebnisse einiger anderen Arbeiten unterstützt. Gelbštein und Mitarbeiter<sup>17</sup> fanden, daß die Propylenadsorption am oxidischen Mo-Bi-Katalysator bei 170°C ihrem Ausmaß nach der Adsorption an MoO<sub>3</sub> näher kommt als der Adsorption an Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die infrarotspektroskopische Untersuchung<sup>18</sup> der Eigenschaften dieses Katalysators erwies, daß bei der Adsorption von Propylen Änderungen im Spektralbereich auftreten, der der MoO<sub>3</sub>-Bande zugeordnet ist. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß bei langzeitiger Evakuierung Molybdän(VI)-oxid aus der aktiven Katalysatorkomponente freigesetzt wird.

## LITERATUR

1. Veatch F., Callahan J. L., Millberger E. C., Foreman R. W.: *Actes 2e Congr. Int. Catalyse, Paris 1960*, S. 1969, u. 2647.
2. Idol J. D.: US-Pat. 2 904 580 (1959).
3. Adams C. R., Voge H. M., Morgan C. Z., Armstrong W. E.: *J. Catal.* 3, 379 (1964).
4. Lobkina V. V., Abaev G. N., Serebrjakov B. R., Plaksunova S. L.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 145, 1058 (1962).
5. Adams C. R., Jennings T. J.: *J. Catal.* 2, 63 (1963).
6. Adams C. R., Jennings T. J.: *J. Catal.* 3, 549 (1964).
7. Sachtler W. M. H.: *Rec. Trav. Chim.* 82, 243 (1963).
8. McCain C. C., Gough C., Godin G. W.: *Nature* 198, 58 (1963).
9. Sachtler W. M. H., De Boer N. H.: *Proc. 3rd Int. Congr. Catalysis, Amsterdam 1964*.
10. Dewing J.: *Communication to the International Symposium: Catalytic Oxidation — Principles and Processes, London, July 1970*.
11. Gelbštein A. I., Strojeva S. S., Kul'kova N. V., Vašin J. M., Lapidus V. L., Sevastjanov N. G.: *Neftechimija* 4, 909 (1964).
12. Jerman L. J., Galperin E. L., Kolčín I. K., Dobržanskij G. F., Černyšev K. S.: *Ž. Neorgan. Chim.* 9, 2174 (1964).
13. Mitchell P. C. H.: *Quart. Rev.* 20, 103 (1966).
14. Peacock J. M., Sharp M. J., Parker A. J., Ashmore P. G., Hockey J. A.: *J. Catal.* 15, 379 (1969).
15. Krylova O. V., Margolis L. J.: *Kinetika i Kataliz* 11(2), 432 (1970).
16. Cornaz P. F., van Hooff J. H. C., Pluim F. J., Schuit G. C. A.: *Discussions Faraday Soc.* 41, 290 (1966).
17. Gelbštein A. I., Kul'kova N. V., Strojeva S. S., Vašin Ju. M., Lapidus V. L., Vasiljev I. B., Sevastjanov I. G.: *Naučnyje Osnovy Podbora i Proizvodstva Katalyzatorov*, S. 201. Izd. Akad. Nauk. SSSR, Novosibirsk 1964.
18. Trifiro F., Kubelková L., Pasquon I.: *J. Catal.* 19, 121 (1970).

Übersetzt von M. Wichsová.