

GRZEGORZ LEWANDOWSKI^{*)}, AGNIESZKA WRÓBLEWSKA, EUGENIUSZ MILCHERTPolitechnika Szczecińska
Instytut Technologii Chemicznej Organicznej
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

Otrzymywanie 1,4-cykloheksanodimetanolu w wyniku uwodornienia tereftalanu dimetylowego i jego zastosowanie jako substratu w syntezie poliestrów

Streszczenie — Przedstawiono przegląd literatury dotyczącej sposobu otrzymywania alicyklicznego diolu — 1,4-cykloheksanodimetanolu (CHDM) — służącego jako substrat w syntezie poliestrów. CHDM syntetyzuje się w wyniku dwuetapowego uwodornienia tereftalanu dimetylowego. Produktem przejściowym w tym procesie jest 1,4-cykloheksanodikarboksylan dimetylowy (CHDKM). Podano podstawowe warunki (katalizator, temperatura, ciśnienie) obydwu etapów tego procesu oraz szczegółowo omówiono jego rozwiązanie technologiczne. Scharakteryzowano też poliestry i kopoliestry wytwarzane z udziałem CHDM, podkreślając ich zalety użytkowe (wysokie wartości temperatury topnienia, znaczna krystaliczność, dobra stabilność termiczna, korzystna wytrzymałość mechaniczna) i przedstawiając najważniejsze kierunki stosowania.

Słowa kluczowe: 1,4-cykloheksanodimetanol, synteza, polikondensacja, poliestry.

SYNTHESIS OF 1,4-CYCLOHEXANEDIMETHANOL BY HYDROGENATION OF DIMETHYL TEREPHTHALATE AND ITS APPLICATION AS A SUBSTRATE IN SYNTHESSES OF POLYESTERS

Summary — A review concerning the preparation of alicyclic diol 1,4-cyclohexanedimethanol (CHDM), being the substrate for the polyesters' syntheses, is presented. CHDM synthesis consists of two-stage hydrogenation of dimethyl terephthalate [equation (1) and (2)]. Dimethyl 1,4-cyclohexanedicarboxylate (CHDKM) is an intermediate product in the process. General conditions of both stages of the process were given (catalyst, temperature, pressure) and technological solutions (Fig. 1) were discussed in detail. Polyesters and copolyesters produced with use of CHDM were characterized and their useful advantages (high melting point, significant crystallinity, good thermal stability and mechanical strength) were stressed. Most important directions of applications have been presented.

Key words: 1,4-cyclohexanedimethanol, synthesis, polycondensation, polyesters.

Wprawdzie nasycone poliestry liniowe zostały uzyskane już dawno, bo pod koniec XIX wieku, to jednak istotny rozwój badań nad tą grupą polimerów nastąpił w latach czterdziestych ubiegłego wieku i został zwieńczony syntezą poliestru zawierającego w łańcuchu głównym pierścienie aromatyczne [1]. Otrzymany wówczas poli(tereftalan etylenu) (PET) miał wysoką temperaturę topnienia (256 °C), znaczny stopień krystaliczności i bardzo dobre właściwości włóknotwórcze. Do dziś stanowi on jeden z najważniejszych polimerów stosowanych w produkcji włókien, tkanin, części samochodowych i elektronicznych a także materiałów opakowaniowych oraz butelek i pojemników. O znaczeniu PET i pokrewnych poliestrów alkilo-aromatycznych (por. np. [2]) w przemyśle włókienniczym świadczy ich udział w światowej produkcji włókien syntetycznych: w latach 1982—2002 wzrósł on z 37 % (5 mln t) do 58 % (21 mln t)

[3]. Poliestry, obok poliolefin i poliamidów, stanowią najważniejszą grupę włókien syntetycznych [4, 5].

Znakomite właściwości fizyczne, mechaniczne, elektryczne i termiczne PET, wynikające z obecności w łańcuchu polimeru pierścieni fenyłowych, skłoniły do badań szeregu innych zawierających pierścienie poliestrów. Zastąpienie w reakcji z kwasem tereftalowym (TPA) lub tereftalanem dimetylowym (DMT) glikolu etylenowego 1,4-cykloheksanodimetanolem (CHDM) pozwala na otrzymanie poliestru o takiej właśnie strukturze, charakteryzującego się stosunkowo wysoką temperaturą topnienia i temperaturą zeszklenia. Zarówno tak uzyskiwany poli(tereftalan 1,4-cykloheksylenodimetyleny), jak i jego kopoliestry z udziałem innych kwasów karboksylowych wykazują wytrzymałość mechaniczną i stabilność termiczną (w tym charakterystyki odkształceń cieplnych) lepsze niż PET.

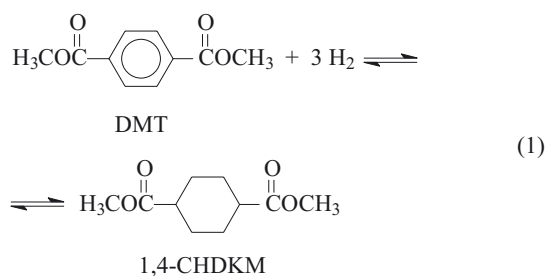
W niniejszej publikacji przedstawiamy syntezę, podstawowe właściwości oraz kierunki zastosowania CHDM. Specjalny nacisk położyliśmy przy tym na omó-

^{*)} e-mail: Grzegorz Lewandowski@ps.pl

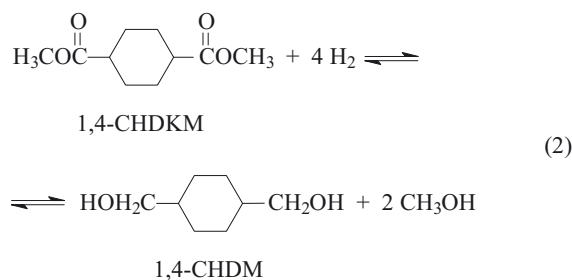
wienie parametrów i możliwych modyfikacji dwuetapowego procesu uwodornienia DMT do CHDM, ze szczególnym uwzględnieniem stosowanych na obu etapach katalizatorów i rozwiązań technologicznych.

OTRZYMYWANIE 1,4-CYKLOHEKSANODIMETANOLU

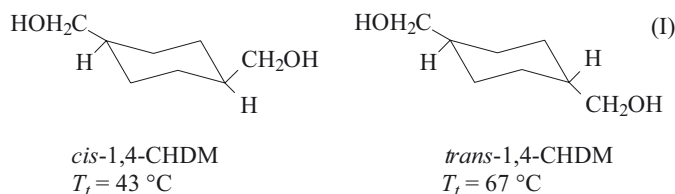
CHDM otrzymuje się w wyniku dwuetapowego uwodornienia tereftalanu dimetylowego. Pierwszy etap polega przy tym na uwodornieniu pierścienia aromatycznego DMT z utworzeniem 1,4-cykloheksanodikarboksylanu dimetylowego (CHDKM):



a na drugim etapie następuje redukcja grup estrowych w CHDKM:



Powstający CHDM tworzy dwa izomery, różniące się temperaturą topnienia (T_f):



Uwodornienie DMT do CHDKM

Uwodornienie DMT do CHDKM wymaga konwencjonalnych katalizatorów palladowych [6]. Pallad w ilości 0,25–10 % mas. (zwykle 0,5 % mas.) osadza się na nośnikach takich jak aktywowany tlenek glinu, węgiel aktywny, ziemia krzemkowa, odwodniony tlenek cyrkonu, odwodniony żel krzemionkowy, tlenek chromu lub bentonit, uformowanych w postaci tabletek lub granulki. Do ich formowania stosuje się ogólnie znane, rozpuszczalne w wodzie materiały wiążące, np. krzemian sodu, skrobię, pektynę, dekstran, żywice roślinne. Najwyższe stopnie przereagowania uzyskano dotychczas

w przypadku palladu osadzonego na tlenku glinu i węgla aktywnym.

Z punktu widzenia aktywności, istotny jest sposób przygotowania katalizatora palladowego. Dobre wyniki uzyskuje się mianowicie w przypadku katalizatora otrzymanego na drodze traktowania nośnika wodnym roztworem soli palladu i następczej redukcji wodorem tej soli do palladu metalicznego. Ze względu na stosunkowo niewielką wytrzymałość mechaniczną nośnika, w reaktorach stosuje się nieruchome złożo katalizatora. W typowym rozwiązaniu proces prowadzi się w temp. 150–275 °C, pod ciśnieniem 20–40 MPa.

Nowe układy katalityczne w procesie uwodornienia pierścienia aromatycznego DMT składają się z dwóch lub większej liczby metali [7]. Obok palladu, zawierają też mianowicie metal grupy VIII układu okresowego wybrany spośród niklu, platyny, rutenu bądź ich mieszaniny i są osadzone na tlenku glinu. Metal grupy VIII znacznie zwiększa aktywność układu w porównaniu z samym katalizatorem palladowym. Dzięki temu uwodornienie prowadzi się wówczas z zadowalającą szybkością w niższej temperaturze (140–220 °C) i pod niższym ciśnieniem (0,5–17,0 MPa). Zawartość palladu wynosi tu 0,5–2,0 % mas., a metalu grupy VIII 0,01–0,5 % mas. — w obydwu wypadkach w przeliczeniu na całkowitą masę katalizatora. Ponad 90 % mas. palladu znajduje się przy tym w warstwie powierzchniowej nośnika, tj. na głębokości nie większej niż 100 μm. Głębokość impregnacji jest oceniana metodą mikroskopii optycznej lub skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) [8]. Objętość porów katalizatora, oznaczana najczęściej metodą adsorpcji azotu [9], powinna wynosić ok. 0,63 ml/g, a średnica porów 211–224 Å. Aktywność katalizatora zależy w znacznej mierze również od rodzaju fazy krystalicznej tlenku glinu. Polecane są odmiany θ-, δ- i α- lub ich mieszaniny, przy czym najkorzystniejsza jest odmiana θ-. Pole powierzchni oznaczone metodą BET (z wykorzystaniem azotu) powinno wynosić 30–150 m²/g.

Reaktory uwodornienia na omawianym pierwszym etapie syntezy pracują zwykle w wariacie ciągłym metodą złoża zraszanego. Oznacza to znaczne rozproszenie stopionego DMT zmieszanego z CHDKM — recykulowanym surowym produktem — w proporcji 30:70 części masowych. Wodór przepływa tu przeciwnie do kierunku przepływu surowca.

Uwodornienie CHDKM do CHDM

Drugi etap syntezy, czyli uwodornienie CHDKM do CHDM pierwotnie realizowano w wariacie periodycznym lub półciągłym [10]. Reakcja przebiegała w fazie ciekłej, w temperaturze zawartej w przedziale 255–300 °C, pod ciśnieniem 20–30 MPa, w ciągu ok. 50 min, z recykulacją wodoru.

Dotychczas najlepszym katalizatorem uwodornienia na drugim etapie jest chromit miedzi — CuCr₂O₄. W opisanych warunkach CHDM powstaje z wydajnością

cią ok. 77 % mas. W procesie, jak już wspomniano, zawsze tworzy się mieszanina izomerów *cis*- i *trans*-1,4-CHDM. W stanie równowagi stosunek izomerów *trans*:*cis* wynosi 2,57—3,01:1. W wyjściowym CHDKM ten stosunek ma mniejszą wartość — zwykle 0,5—0,6:1.

Ze względu na większą użyteczność techniczną *trans*-1,4-CHDM dąży się do uzyskania jak największego jego udziału w produkcie końcowym; izomer *trans* umożliwia mianowicie otrzymywanie poliestrów i poliastroamidów o wyższych wartościach temperatury topnienia. W związku z tym opracowano również sposoby izomeryzacji izomeru *cis*- do postaci *trans*-. Proces polega na ogrzewaniu *cis*-1,4-CHDM (lub wzbogaconej w niego mieszaniny z izomerem *trans*-) do temp. 200 °C w obecności alkoholu np. litu, sodu, potasu, wapnia lub glinu. Inne rozwiązanie polega na destylacji *cis*-1,4-CHDM w obecności wodorotlenku lub alkoholu metalu alkalicznego w przedziale temp. 150—200 °C pod ciśnieniem 1—50 mmHg (133—6650 Pa). Stosowanie alkoholanów w skali przemysłowej stwarza niebezpieczeństwo pożaru, a katalizator ten trzeba usunąć z produktu ze względu na dalsze zastosowania. Koszty ruchove i inwestycyjne takiej instalacji są zatem wyższe.

Uwodornienie z jednoczesną izomeryzacją umożliwia natomiast użycie katalizatora miedziowo-cynkowego [11]. Z uwodornionego produktu wyodrębnia się następnie metodą krystalizacji *trans*-1,4-CHDM, a pozostały produkt wzbogacony w *cis*-1,4-CHDM zawraca się do reaktora uwodornienia. Do reaktora tego można ponadto wprowadzać świeży CHDKM. Katalizator miedziowo-cynkowy pełni więc podwójną rolę katalizując zarówno uwodornienie, jak i izomeryzację. Ten sposób postępowania powoduje jednak powstawanie produktów ubocznych np. 1-metylo-4-hydroksymetylocykloheksanu.

Ilość produktów ubocznych można ograniczyć prowadząc proces uwodornienia CHDKM w fazie ciekłej w nieco łagodniejszych warunkach, tj. w temp. 240 °C i pod ciśnieniem 20 MPa. Warunki te powodują jednak zmniejszenie konwersji wyjściowego CHDKM, a są nadal bardzo niebezpieczne ze względu na wysokie wartości temperatury i ciśnienia. Wymaga to więc stosowania reaktora ze ściankami znacznej grubości. Koszty eksploatacji takiej instalacji są również duże.

Istotny postęp w realizacji procesu osiągnięto prowadząc uwodornienie w sposób ciągły w fazie gazowej. Dotyczy to zwłaszcza obniżenia ciśnienia i zwiększenia szybkości reakcji. Ponadto stosowanie surowca o zwiększonej zawartości *cis*-1,4-CHDM pozwala na uzyskanie produktu, w którym stosunek izomerów *trans*- do *cis*-1,4-CHDM zmienia się w przedziale 3,10—3,84:1. Dłuższy czas przepływu przez kontakt sprzyja uzyskaniu większej wartości tego stosunku.

Proces polega na przepuszczaniu mieszaniny wodoru i CHDKM przez kontakt katalityczny w temp. 210—260 °C pod ciśnieniem 3,1—7,0 MPa z szybkością objętościową (liczoną na objętość pustego reaktora) wynoszącą 0,2—1,0 h⁻¹. Parametry te mieszanina reakcyjna

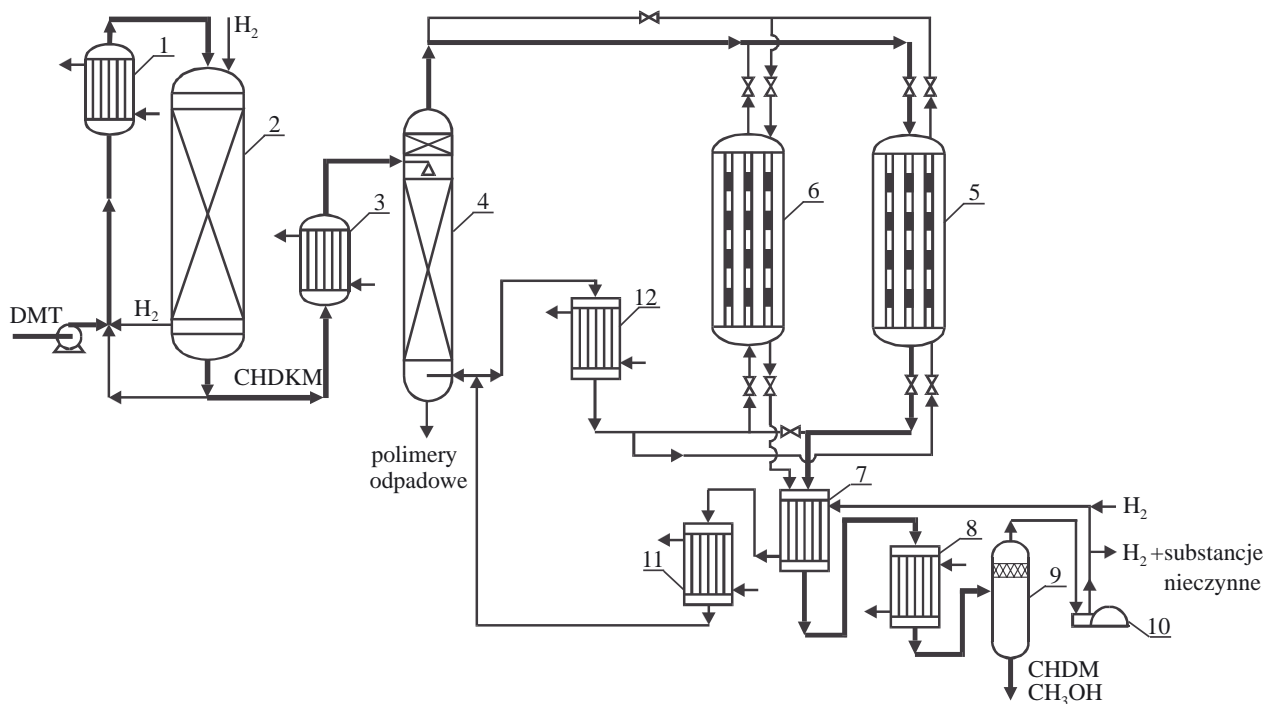
powinna osiągnąć przed wprowadzeniem do reaktora. Ponadto, aby zapobiec wykraplaniu cieczy (CHDM + CHDKM) na katalizatorze, stosunek molowy H₂:CHDKM powinien wynosić od 200:1 do 1000:1. Gaz uwodorniający może zawierać inne składniki, np. CO, CO₂, CH₄, N₂ lub Ar, przy czym najkorzystniejsze stężenie wodoru powinno wynosić co najmniej 97 % mol. W przypadku recyrkulacji faza gazowa zawiera ponadto produkty reakcji i surowiec organiczny; zwłaszcza trudne jest usunięcie z niej metanolu.

Największe znaczenie w katalizowaniu omawianego procesu ma chromit miedzi [12] (CuCr₂O₄), często domieszkowany innymi metalami, mianowicie Zn, Mn, Ba albo Al. Gorsze efekty uzyskano stosując w charakterze katalizatorów układy Pd/ZnO, Pd/Zn bądź Cu/TiO₂ [13—15]. Szerszego zastosowania nie znalazła również miedź osadzona na Al₂O₃ a także zredukowany tlenek miedzi(II) na ZnO. Nośnikami wymienionych katalizatorów uwodornienia są z reguły ZnO, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, SiC, zeolity lub węgiel. Ostateczną postać użytkową katalizatora stanowią zwykle granulki.

Również w tym sposobie uwodornienia tworzą się produkty uboczne, przede wszystkim 4-metoksymetylocykloheksanometanol oraz eter bis(4-hydroksymetylocykloheksylometylowy). Powstające też jako produkty uboczne nietlone poliestry i poliastroetery pokrywają powierzchnię katalizatora, powodując jego dezaktywację. W związku z tym konieczna jest regeneracja katalizatora wodorem w temperaturze nieco wyższej od temperatury pracy. Proces prowadzi się zwykle w reaktorach rurowych z nieruchomym złożem, pracujących w sposób adiabatyczny. Zastosowanie dwóch reaktorów umożliwia ciągłą pracę instalacji. Podczas wykorzystywania jednego reaktora drugi jest poddawany regeneracji polegającej na przepuszczaniu przez złożę strumienia gazu uwodorniającego w temperaturze o 10 do 50 °C wyższej od temperatury pracy katalizatora. Z mieszaniny poreakcyjnej wykrapla się następnie produkty i recyrkuluje wodór częściowo zanieczyszczony metanolem. W przedstawionych warunkach technologicznych stosunek izomerów *trans*:*cis* mieści się w przedziale od 2,6:1 do 3,8:1. W procesie tym konwersja CHDKM wynosi 98 % mol., a selektywność przemiany do CHDM osiąga 96 % mol.

TECHNOLOGICZNY OPIS PROCESU WYTWARZANIA 1,4-CYKLOHEKSANODIMETANOLU [6, 12, 14]

Uproszczony schemat technologiczny otrzymywania CHDM w wyniku uwodornienia DMT przedstawia rys. 1. Stopiony DMT, po zmieszaniu z recyrkulowanym wodorem i częścią roztworu poreakcyjnego, podaje się pompą do podgrzewacza 1. Tu ogrzewa się go do temp. ok. 200 °C i przesyła do reaktora pierwszego stopnia uwodornienia 2, zawierającego pallad z domieszką niklu osadzony na tlenku glinu. Roztwór w tym reaktorze miesza się ze świeżym wodorem. Po przereagowaniu,



Rys. 1. Uproszczony schemat technologiczny procesu uwodornienia DMT do CHDM: 1 i 3 — podgrzewacze, 2 i 5 — reaktory uwodornienia, 4 — kolumna odparowująca, 6 — reaktor reaktywacji katalizatora, 7, 11 i 12 — wymienniki ciepła, 8 — chłodnica, 9 — rozdzielacz faz, 10 — kompresor (por. opis w tekście)

Fig. 1. Simplified technological scheme of the process of DMT hydrogenation to CHDM: 1 and 3 — heaters, 2 and 5 — hydrogenation reactors, 4 — evaporator, 6 — reactor of the catalyst reactivation, 7, 11 and 12 — heat exchangers, 8 — condenser, 9 — phase separator, 10 — compressor (see description in the text)

część roztworu recyrkuluje się do reaktora 2 a pozostałość, po przejściu przez podgrzewacz 3, kieruje do kolumny odparowującej 4. Na wypełnieniu kolumny odparowuje ciekły CHDKM, a odparowanie ułatwia strumień gazu zawierający wodór zarówno świeży, jak i pochodzący z reaktywacji katalizatora. Nasycona gazowa mieszanina CHDKM z wodorem z kolumny 4 miesza się z gorącym strumieniem wodoru z reaktywacji katalizatora w reaktorze 6; w połączonym strumieniu stosunek molowy H_2 :CHDKM wynosi ok. 400:1.

Układ ten wprowadza się do reaktora drugiego stopnia uwodornienia 5 pracującego w temp. 250 °C pod ciśnieniem 5,0–6,2 MPa. Reaktor jest wypełniony heterogenicznym katalizatorem uwodornienia — granulowanym chromitem miedzi. Strumień produktów uwodornienia przepływa do wymiennika ciepła 7, chłodzonego połączonym strumieniem wodoru nadmiarowego (zawierającego część utworzonego w reakcji metanolu) oraz wodoru świeżego. Ze strumienia poreakcyjnego z reaktora 5 w chłodnicy 8 wykrapla się CHDM, część metanolu, nieprzereagowany CHDKM i produkty uboczne. Ich oddzielenie od wodoru następuje w rozdzielaczu faz gaz/ciecz 9, po czym skropliny rozdewoluje się. Gaz z rozdzielacza zawiera głównie wodór i jest sprężany w kompresorze 10. Aby nie dopuścić do kumulacji nieczynnych substancji obojętnych (inertów) w gazie uwodorniającym część gazu odpuszcza się ze

świeżym wodorem i podgrzewa ciepłem gazów poreakcyjnych — najpierw w wymienniku ciepła 7, po czym w wymienniku ciepła 11.

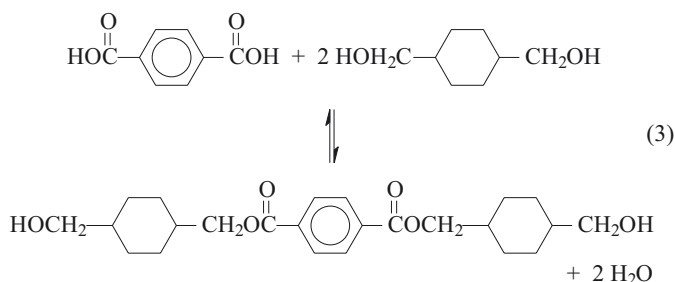
Gorący gaz wodorowy dzieli się następnie na dwa strumienie. Podgrzanie gazu tworzącego jeden strumień do temp. ok. 200 °C zapewnia efektywne odparowanie CHDKM w kolumnie 4, podczas gdy drugi strumień wodorowy podgrzewa się w wymienniku ciepła 12 do temp. 240 °C i kieruje do reaktywacji katalizatora w reaktorze 6. Reaktywacja polega na uwodornieniu oraz rozkładzie poliestrów i poliestroeterów pokrywających katalizator. Gorący gaz wodorowy z reaktywacji katalizatora łączy się ze strumieniem wodoru nasyconego parą CHDKM z kolumny odparowującej 4 i kieruje do reaktora 5.

Po określonym okresie pracy katalizator w reaktorze 5 ulega dezaktywacji. Z tego powodu reaktor 5 wyłącza się wówczas z cyklu produkcyjnego i zawarty w nim katalizator poddaje reaktywacji, a funkcje aparatu uwodorniającego przejmuje reaktor 6 z regenerowanym poprzednio katalizatorem. Wymaga to oczywiście zmiany przebiegu strumieni za pomocą zaworów sterujących. Po dłuższym czasie pracy katalizator wymaga wymiany.

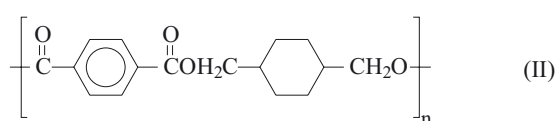
ZASTOSOWANIE CHDM [6, 7, 16]

CHDM ma duże znaczenie jako substrat w otrzymywaniu nowych liniowych poliestrów i poliestroamidów.

W reakcji CHDM z kwasem tereftalowym (lub z DMT) powstaje tereftalan bis(4-hydroksymetylocykloheksylo-metylu) [równanie (3)]:



W procesie polikondensacji tego tereftalanu z TPA tworzy się poli(tereftalan 1,4-cykloheksylenodimetyle-nu) (PCT) o wzorze (II):



Izomer *cis* tego poliestru ma temperaturę topnienia 260–267 °C, a *trans* 315–320 °C. PCT zawierający 25–30 % mas. izomeru *trans* topi się w temp. 275–287 °C, co pozwala na modyfikację jego składu polegającą na wprowadzeniu 15–25 % mas. ugrupowań alifatycznego kwasu dikarboksylowego (np. sebacynowego, bursztynowego, adypinowego) zamiast kwasu tereftalowego, bez istotnego obniżenia temperatury topnienia produktu. Tego rodzaju modyfikowane kopoliestry są bardzo pożądane w otrzymywaniu butelek, folii, włókien oraz tkanin z „pamięcią kształtu” i o ulepszonych zdolnościach do barwienia. Ich wysoka temperatura topnienia oraz znaczna krystaliczność powoduje, że wykazują one doskonałą stabilność termiczną, wytrzymałość mechaniczną i poprawne charakterystyki odkształceń cieplnych, znacznie lepsze niż klasyczny PET. Znajdują więc korzystne zastosowanie w wytwarzaniu włókien, folii i butelek o specjalnych zastosowaniach.

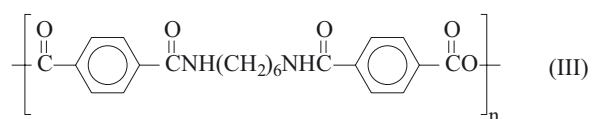
CHDM stosuje się również w transestryfikacji DMT, gdzie zastępuje on — całkowicie bądź częściowo — glikol etylenowy. Dzięki temu uzyskuje się materiały o większej krystaliczności i wyższej temperaturze topnienia, zatem o lepszych cechach użytkowych i wytrzymałości mechanicznej w porównaniu z PET. Takie poliestry, również modyfikowane, są również przydatne w otrzymywaniu folii i włókien. Folie stosuje się m.in. jako podłoże do czarnobiałych i kolorowych emulsji fotograficznych, a włókna służą do produkcji wspomnianych już tkanin z „pamięcią kształtu”, o małej nasiąkliwości wodą.

Zgodnie z ogólnym sposobem wytwarzania modyfikowanych liniowych poliestrów, kondensacji poddaje się mieszaninę zawierającą od co najmniej 50 % mol. do 100 % mol. CHDM i do 50 % mol. innego glikolu — etylenowego, 2,2-dimetylo-1,3-propanodiolu, 1,5-pentanodiolu — z dwuskładnikowym układem kwasowym, w którym co najmniej 50 % mol. stanowi cykliczny

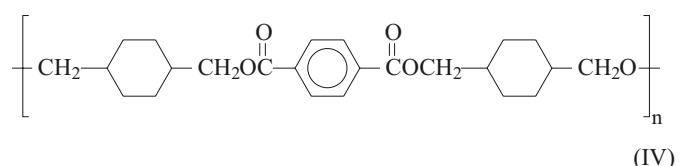
sześcioronowy kwas dikarboksylowy, np. kwas tereftalowy, a pozostałością (do 50 % mol.) jest inny związek dikarboksylowy — np. kwasy: sebacynowy, sulfonyldibenzoowy, bursztynowy, heksahydroortoftalowy bądź adypinowy.

Również poliestroamidy otrzymane z udziałem CHDM wykazują poprawę wielu właściwości użytkowych w porównaniu z podobnymi poliestroamidami na podstawie glikoli alifatycznych.

Możliwe jest wreszcie otrzymywanie kopolimerów blokowych. W takim wypadku największe znaczenie mają te z nich, w których fragment poliamidowy tworzy produkt reakcji kwasu tereftalowego lub DMT z heksametylenodiaminą:



a fragment poliestrowy — produkt reakcji TPA lub DMT z CHDM:



Z takich kopolimerów otrzymuje się włókna metodą przedzenia z fazy stopionej.

LITERATURA

- Praca zbiorowa: „Chemia polimerów” (red. Florjańczyk Z., Penczek S.), OWPW 1997, t. II, str. 232.
- Pisuka W., Pigłowski J., Kummerlöwe C.: *Polimery* 2006, 51, 341.
- Horn F. J.: *Fiber Organon*. 2003, nr 6, 104.
- Lewandowski G., Rytwińska E., Milchert E.: *Polimery* 2006, 51, nr 11–12.
- Dutkiewicz S., Boryniec S.: *Polimery* 2003, 48, 116.
- Pat. USA* 3 334 149 (1967).
- Pat. USA* 5 286 898 (1994).
- Anderson J. R.: „Structure of Metallic Catalysts”, Academic Press, 1975, str. 360.
- Satfield Ch.: „Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice”, Second Ed., Mc Graw-Hill Inc., 1999, str. 141.
- Pat. USA* 4 999 090 (1991).
- Pat. bryt.* 988 316 (1965).
- Pat. USA* 5 395 986 (1995).
- Wehner P. S., Gustafson B. L.: *J. Catal.* 1992, 136, 420.
- Pat. USA* 5 395 987 (1995).
- Kirk-Othmer: „Encyclopedia of Chemical Technology”, John Wiley & Sons Interscience, 1982, Third ed., t. 1, str. 733.
- Pat. USA* 2 901 466 (1959).

Otrzymano 5 XII 2005 r.