

УДК 661.183.6, 665.733, 541.128

DOI: 10.15372/ChUR2020242

Изменение физико-химических свойств никельсодержащего цеолита ZSM-5 при механической обработке

Л. М. ВЕЛИЧКИНА¹, В. И. ЗАЙКОВСКИЙ^{2,3}, Я. Е. БАРБАШИН¹, Н. В. РЯБОВА¹, С. А. ПЕРЕВЕЗЕНЦЕВ¹, А. В. ВОСМЕРИКОВ¹¹Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)

E-mail: mps@ipc.tsc.ru

²Институт катализа СО РАН,
Новосибирск (Россия)³Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск (Россия)

(Поступила 05.11.19; после доработки 23.12.19)

Аннотация

Методом “сухого” механического смешения цеолита ZSM-5 с силикатным модулем 40 и порошка никеля со средним размером частиц 50 нм в количестве 0.5 % от массы алюмосиликата в вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч приготовлены никельсодержащие цеолитные образцы, которые затем там же дополнительно подвергали механической обработке (МО) в течение 24–120 ч. Степень кристалличности всех никельсодержащих цеолитов определяли с помощью методов ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Установлено, что при МО снижается степень кристалличности цеолита за счет разрыхления структуры как поликристаллических блоков, так и первичных кристаллитов. Методами ультрафиолетовой и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовано состояние наноразмерных частиц никеля в полученных образцах. Показано практически полное отсутствие окисления частиц никеля. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения изучена морфология кристаллов цеолитов до и после МО и установлено, что такая обработка приводит к уменьшению размеров кристаллов ZSM-5 и частичной миграции кластеров никеля с поверхности в поры цеолита. Размеры частиц никеля в начальный период МО уменьшаются, а более длительное механическое воздействие способствует их агломерации. Частицы цеолита ZSM-5 в исходном образце имеют вид крупных агломератов с общими размерами в несколько микрометров. Агломераты состоят из более мелких поликристаллических блоков с размерами 0.5–1.0 мкм. Однако первичными частицами являются кристаллиты цеолита с размерами 50–100 нм. При МО происходит дезинтеграция крупных агломератов цеолита на более мелкие поликристаллические блоки с размерами менее 1 мкм; первичные кристаллиты, образующие поликристаллическую структуру, также диспергируются, уменьшаясь в размере до ~50 нм. Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота, МО никельсодержащего цеолита снижает его удельную поверхность и объем пор. Изменение физико-химических свойств катализатора Ni/ZSM-5, вызванное механическим воздействием, при использовании его в процессах нефтепереработки должно способствовать селективной конверсии компонентов сырья и гибкости регулирования в направлении образования целевого продукта.

Ключевые слова: цеолит ZSM-5, наноразмерный порошок никеля, механическая обработка

ВВЕДЕНИЕ

Твердофазные процессы, инициируемые механическим воздействием, на протяжении дли-

тельного времени служат предметом интенсивных исследований, что связано с перспективами создания новых, так называемых сухих методов модифицирования, которые достаточно просты

в аппаратурном оформлении, экологически безопасны и экономически выгодны [1, 2]. Большая часть исследований посвящена оптимизации стадии измельчения твердых веществ, в частности цеолитных катализаторов, с целью получения максимальной поверхности при минимальных затратах энергии [3–5]. Работ, посвященных использованию мельниц для проведения механической обработки (МО) с целью активации катализатора, опубликовано гораздо меньше [1, 6]. В результате более интенсивного воздействия МО происходит не только изменение морфологии, удельной поверхности и степени кристалличности, но и улучшение стерических условий для протекания процесса вследствие частичного разрушения крупных агломератов цеолита и появления большего количества активных центров, доступных для молекул исходного сырья. Так, в работе [6] нами установлено, что предварительная МО немодифицированного цеолита ZSM-5, снижая степень кристалличности, удельную поверхность и кислотность, способствует улучшению каталитических свойств, в частности, уменьшению его ароматизирующей активности и увеличению выхода катализата при переработке прямогонной бензиновой фракции нефти. Совместная МО цеолита и наноразмерного порошка (НПП) никеля, как показано нами в работе [7], приводит к усилению этого эффекта.

Взаимодействие между твердыми веществами происходит в местах контактов частиц, их число и площадь имеют решающее значение, поэтому необходимо предварительное измельчение и смешение компонентов в условиях, предотвращающих агрегацию частиц, которая приводит к снижению удельной каталитической активности. “Сухое” механическое смешение цеолитного носителя совместно с оксидами, солями [8] или НПП переходных металлов [9, 10] позволяет стабилизировать изолированные катионы в каналах и полостях цеолитов и синтезировать металлсодержащие цеолитные системы в одну стадию без применения растворителей и при отсутствии сточных вод. Кроме этого, “сухое” смешение – единственный способ введения НПП металлов в состав цеолита, так как при добавлении металлов в цеолит традиционными методами пропитки теряются их уникальные свойства.

Цель настоящей работы – изучение влияния дополнительной МО никельсодержащего цеолита, полученного “сухим” механическим смешением ZSM-5 с НПП никеля, на свойства его

структуры, а также локализацию и состояние частиц никеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модифицирование цеолита типа пентасил (ZSM-5) с силикатным модулем (молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 40 проводили методом “сухого” механического смешения НПП никеля и цеолита в вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч. Нанопорошок никеля со средним размером частиц 50 нм получен газофазным способом, его содержание в цеолите составляло 0.5 мас. %. Синтезированный никельсодержащий образец для сохранения свойств нанопорошка Ni и предотвращения его окисления не прокаливали.

Полученный катализатор Ni/ZSM-5 был подвергнут МО в вибромельнице КМ-1 в течение 24, 48, 72, 96 и 120 ч. Для проведения каталитических испытаний образцы прессовали в таблетки, которые затем измельчали, и с помощью сит отбирали фракцию 0.5–1.0 мм.

Степень кристалличности никельсодержащих образцов до и после МО определяли с помощью методов ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). ИК-спектры цеолитов записывали с помощью ИК-Фурье спектрометра с Раман модулем Nicolet 5700 (TermoElectron, США) в области $2000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. ИК-Фурье спектрометр предоставлен Томским региональным центром коллективного пользования (ТомЦКП СО РАН) Томского научного центра СО РАН. Рентгеноструктурный анализ проводили с использованием дифрактометра DISCOVER D8 (Bruker, Германия) в диапазоне углов $2\theta = 10\text{--}70$ град.

Электронное состояние никеля в цеолитной матрице исследовано методом ультрафиолетовой (УФ) спектроскопии с помощью спектрометра Cary 300 Scan (Varian, Австралия) с приставкой диффузного отражения и методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью спектрометра Riber-Cameka Mac-3 (Riber, Франция) с использованием AlK_α -излучения ($h\nu = 1486.6$ эВ). В обоих методах образцы для исследования наносились на углеродную проводящую подложку. При обработке спектров вычитания фона не производилось. Исследования микроструктуры катализаторов выполнены методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) с использованием электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония) с разреше-

нием по решетке 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для электронно-микроскопического анализа препарировали на перфорированные углеродные подложки, закрепленные на медных сетках.

Удельную поверхность катализаторов определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) из данных низкотемпературной ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) адсорбции азота с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора Sorbtometer M (ЗАО «КАТАКОН», Россия). Объем и размер пор образцов вычисляли по модели ВЖН (Barett–Joyner–Halenda) из данных изотерм адсорбции и десорбции при относительном давлении $P/P_0 = 0.99$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены ИК-спектры (см. рис. 1, а) и дифрактограммы (см. рис. 1, б) исходного Ni/ZSM-5 и его механообработанных форм.

По данным ИК-спектроскопии установлено (см. рис. 1, а), что все образцы имеют полосы поглощения, характерные для цеолитов со структурой ZSM-5 [11]. Так, полоса поглощения с максимумом в области $550\text{--}560\text{ см}^{-1}$, определяющая структуру цеолита, относится к колебаниям по внешним связям тетраэдров SiO_4 и AlO_4 и обусловлена присутствием сдвоенных четырех-, пяти- и шестичленных колец в каркасе. Отношение интенсивностей полос поглощения в области 550 и 450 см^{-1} позволяет оценить степень кристалличности исследуемых образцов, которая составляет 90 % для исходного цеолита, а после 120 ч его МО снижается до 80 %.

Набор характеристических полос на дифрактограммах, полученных методом PCA (см. рис. 1, б), также свидетельствует о фазовой чистоте цеолита и соответствует типу ZSM-5 [12]. Подвергнутые МО образцы имеют дифракционные полосы, идентичные рефлексам «чистых» цеолитов, но интенсивность дифракционных полос в области $2\theta = 23\text{--}25$ град уменьшается с увеличением времени обработки, что также указывает на частичное разрушение структуры цеолитных образцов и уменьшение степени их кристалличности. Так, для исходного образца Ni/ZSM-5 она составляет около 88 %, МО цеолита в течение 24 и 48 ч практически не изменяет эту величину (87 и 86 % соответственно). С увеличением времени МО до 72, 96 и 120 ч кристалличность цеолита снижается до 81, 80 и 78 % соответственно.

В работах [9, 10] нами показано, что после прокаливания Ni/ZSM-5 на воздухе при $550\text{ }^\circ\text{C}$ никель переходит в окисленные формы, что способствует протеканию нежелательных реакций ароматизации при переработке прямогонной бензиновой фракции нефти. С помощью УФ-спектроскопии и РФЭС определено электронное состояние никеля на поверхности механообработанных образцов, не подвергавшихся прокаливанию. Установлено, что даже при обработке Ni/ZSM-5 в вибромельнице на воздухе в течение 120 ч в катализаторе практически отсутствуют окисленные формы металла, так как в соответствующих областях спектров отсутствуют характерные полосы поглощения и максимумы (рис. 2).

При наличии окисленных форм в УФ-спектре (см. рис. 2, а) должны наблюдаться следующие полосы поглощения: в области 240 нм – полоса переноса заряда с O^{2-} на Ni^{2+} ; 320 нм – $d\text{--}d$ -переход Ni^{2+} в составе NiO; 724, 649 и 400 нм – $d\text{--}d$ -переходы Ni^{2+} в октаэдрической координации; 400–650 нм – $d\text{--}d$ -переходы Ni^{1+} [13, 14]. Для исследованного никельсодержащего образца можно отметить только наличие пиков небольшой интенсивности в области до 400 нм.

Данные РФЭС для образца Ni/ZSM-5 после МО в течение 120 ч также указывают на практически полное отсутствие перехода частиц никеля в окисленные формы и оставшуюся без изменения его степень окисления, о чем свидетельствует отсутствие сдвига пиков в область более высоких энергий связи на спектре и сравнение со спектром порошка металлического никеля, нанесенного на подложку (см. рис. 2, б). Видны максимумы в основном в области 852.3–852.8 эВ, которые, согласно литературным данным [15], соответствуют энергии связи Ni^0 , а также гораздо меньшие максимумы в областях 853.2–854.2 эВ, соответствующие энергии связи Ni^{2+} , и 855.8–857.2 эВ, характеризующие Ni^{3+} .

Таким образом, после МО частицы никеля находятся в цеолите преимущественно в виде Ni^0 , который, в отличие от окисленных форм металла, проявляет бóльшую гидрирующую способность при превращении углеводородов, позволяющую снизить образование поликонденсированных продуктов и увеличить межрегенерационный пробег катализатора.

Ниже представлены электронно-микроскопические изображения исходного катализатора Ni/ZSM-5 (рис. 3) и механообработанных образцов (рис. 4, 5).

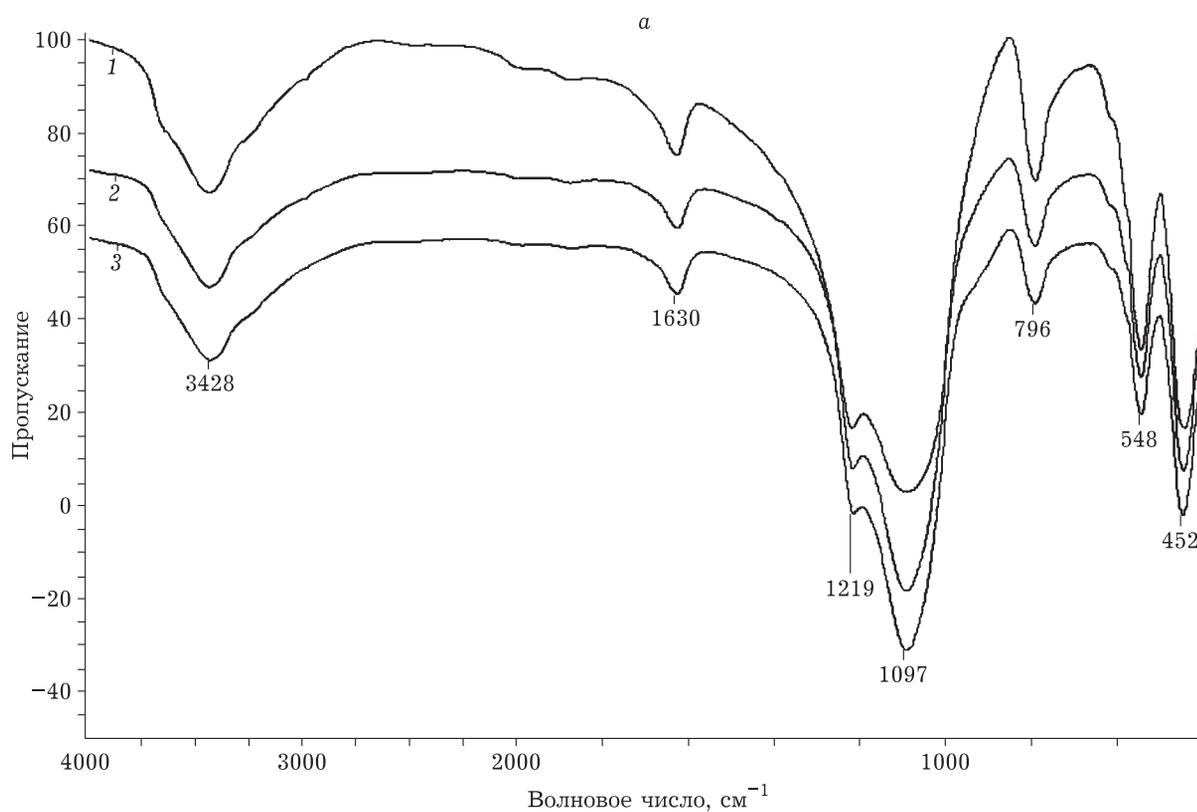


Рис. 1. ИК-спектры (а) и дифрактограммы (б) никельсодержащих цеолитов: 1 – Ni/ZSM-5; 2 – Ni/ZSM-5 (48 ч МО); 3 – Ni/ZSM-5 (120 ч МО).

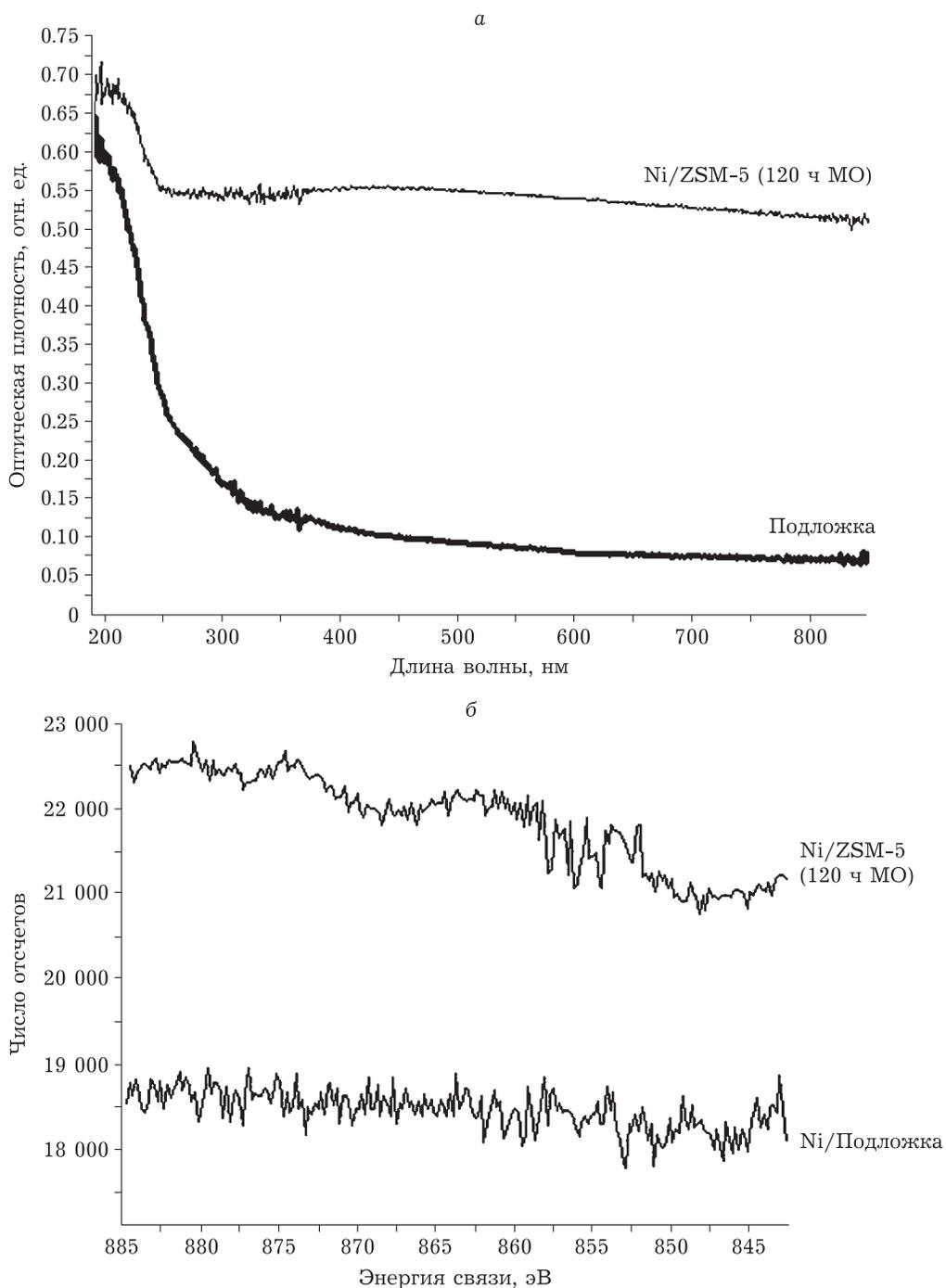


Рис. 2. Спектры Ni/ZSM-5, подвергнутого МО на воздухе в течение 120 ч: УФ (а), РФЭС (б).

По данным ПЭМБР, частицы цеолита ZSM-5 в образце до МО имеют вид крупных агломератов с общими размерами в несколько микрометров (см. рис. 3, а). Эти агломераты состоят из более мелких поликристаллических блоков с размерами 0.5–1.0 мкм. Однако первичными частицами являются кристаллиты цеолита с размерами 50–100 нм (см. рис. 3, г). Такое строение отражается в неровности (шероховатости) по-

верхности агрегатов цеолита, которая показана на врезке (см. рис. 3, а) и на снимках с более сильным увеличением (см. рис. 3, в, г).

Частицы никеля в данном образце катализатора имеют морфологию отдельных (не связанных с поверхностью цеолита) агрегатов дендритного строения (размеры до 1 мкм), состоящих из связанных сферических частиц с размерами 20–200 нм (см. рис. 3, б). Электронная дифракция

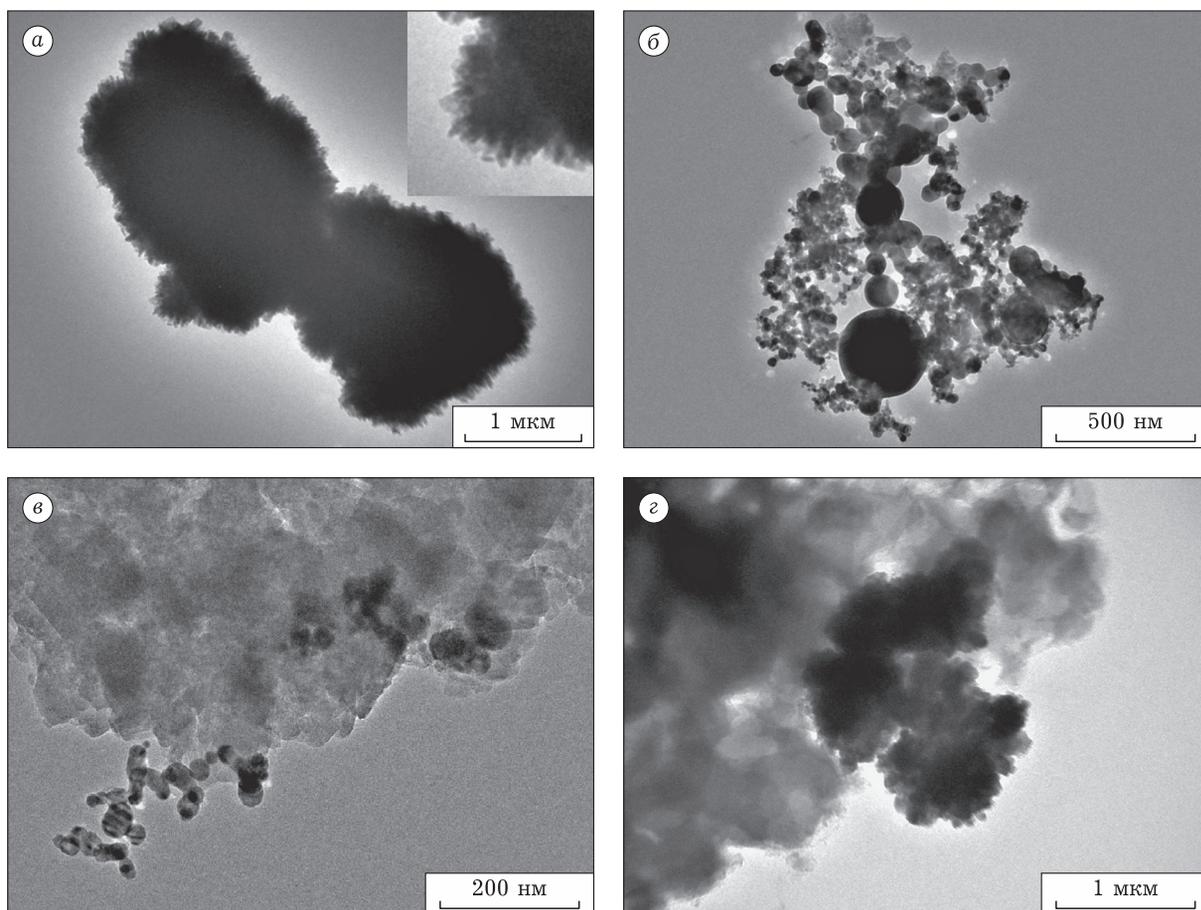


Рис. 3. Изображения ПЭМВР исходного цеолита Ni/ZSM-5 (до МО): а – частицы в виде крупных агломератов с неровной поверхностью (см. врезку); б – частицы никеля в виде не связанных с поверхностью цеолита агрегатов дендритного строения; в, з – неровности поверхности агрегатов цеолита, кристаллиты цеолита при разном увеличении.

от агрегатов однозначно указывает на фазу металлического никеля; межплоскостные расстояния составляют [16]: 2.03, 1.76, 1.25, 1.05 Å. Отметим, что более мелкие агрегаты Ni связаны с поверхностью цеолита и отличаются по компактности в упаковке частиц металла (см. рис. 3, в, з).

Механическая обработка никельсодержащего цеолита в течение 72 ч приводит к изменениям в морфологии его кристаллов, а также дисперсности никеля и локализации частиц металла на поверхности цеолита (см. рис. 4).

Так, происходит дезинтеграция крупных агломератов цеолита на более мелкие поликристаллические блоки с размерами менее 1 мкм (см. рис. 4, а, б). Их поверхность сглажена и в значительной степени менее шероховата, чем для блоков в образце до МО. Влияние МО проявляется еще и в том, что первичные кристаллиты, образующие поликристаллическую структуру, также несколько диспергируются, уменьшаясь в размере приблизительно до 50 нм (см. рис. 4, в, з).

Механическая обработка никельсодержащего цеолита приводит к значительным изменениям в структурной организации никеля на поверхности цеолита. Дендриты никеля распадаются на отдельные частицы с размерами 10–30 нм, которые располагаются на поверхности цеолитовых блоков (см. рис. 4, б). Выделенный фрагмент снимка (см. рис. 4, б) показан более детально на рис. 4, в: никелевые частицы локализованы в узкой щели между кристаллитами ZSM-5 вблизи поверхности поликристаллического блока. Однако эффект диспергирования металла не ограничен распадом дендритов на отдельные частицы. Наблюдаются кластеры металла с размерами не более 1 нм (см. рис. 4, з). Их присутствие проявляется в появлении достаточно большого числа темных пятен на фоне полос решетки цеолита (периодичность ~1 нм). Отсутствие этих кластеров на поверхности цеолита позволяет заключить, что кластеры никеля локализованы в каналах цеолита.

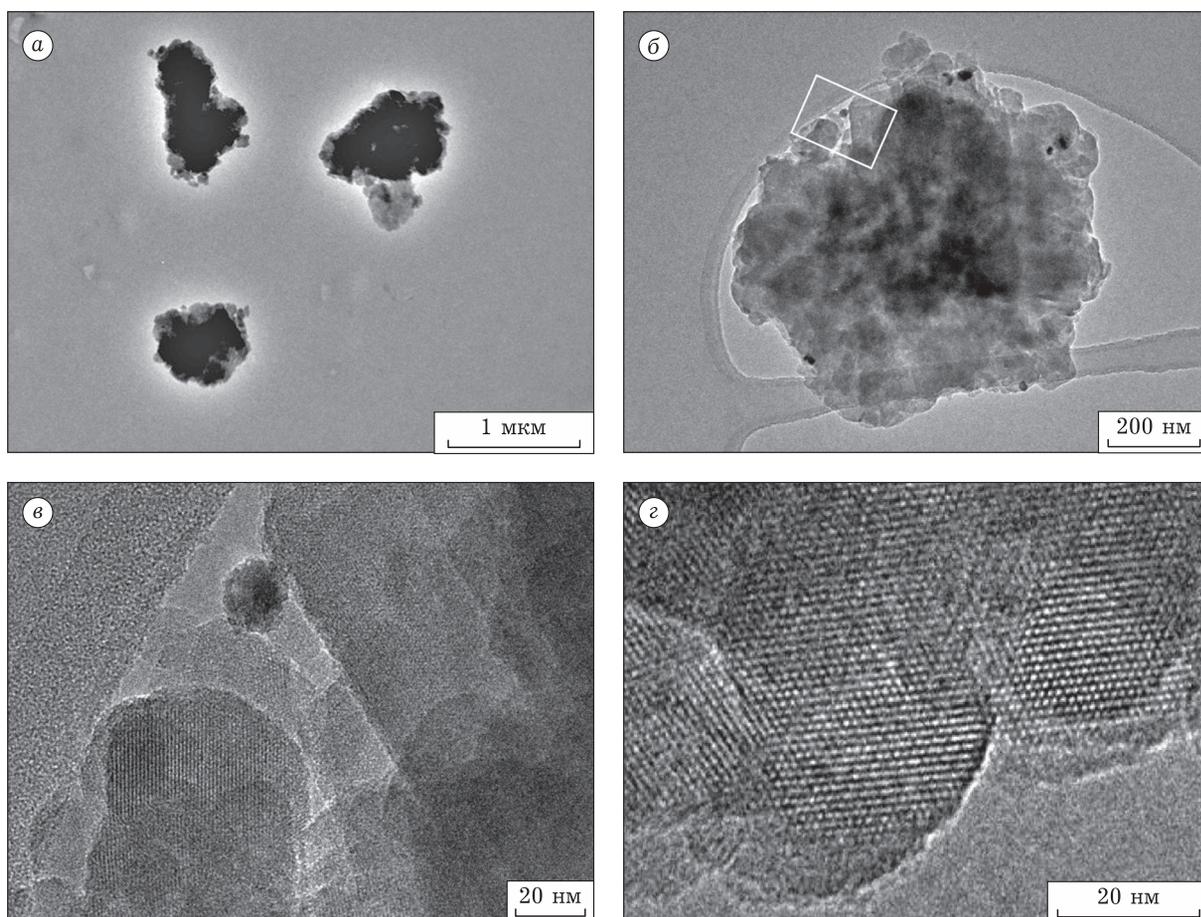


Рис. 4. Изображения ПЭМБП Ni/ZSM-5 (72 ч МО): а – дезинтеграция крупных агломератов цеолита на более мелкие поликристаллические блоки; б – распад дендритов никеля на отдельные частицы; в (выделенный фрагмент рис. 4, б) – локализация никелевых частиц в узких щелях между кристаллитами цеолита вблизи поверхности поликристаллического блока; з – кластеры никеля с размерами ≤ 1 нм в каналах цеолита.

Увеличение времени МО катализатора до 120 ч (см. рис. 5, а) не приводит к заметным изменениям размеров цеолитовых блоков по сравнению с образцом, подвергнутым МО в течение 72 ч.

Можно отметить некоторое разрыхление структуры как поликристаллических блоков, так и первичных кристаллитов цеолита. Так, на снимках ПЭМБП прослеживается вариация контраста на фоне изображения решетки в виде более светлых и темных областей протяженностью 5–10 нм (см. рис. 5, б, в). Очевидно, это связано с разрыхлением поверхности с образованием на ней выступов и ямок, а также образованием внутриобъемных полостей (пор) отмеченных размеров в частицах цеолита. Таким образом, более длительное механическое воздействие проявляется в дальнейшей дезинтеграции частиц цеолита.

Изменяется и состояние никеля, локализованного в цеолите Ni/ZSM-5. Наблюдаются клас-

теры металла с размерами не более 1 нм (см. рис. 5, б), аналогичные обнаруженным в образце со временем МО 72 ч. Однако видны и более крупные кластеры с размерами около 4 нм. Можно заключить, что МО в течение 120 ч приводит к ассоциированию никеля за счет миграции по каналам цеолита. Ассоциирование во внутриобъемных полостях (порах) и на разрыхленной поверхности кристаллитов цеолита приводит к образованию более крупных кластеров (с размером 4 нм).

Одна из основных особенностей высококремнеземного цеолита – проявление им молекулярно-ситового эффекта, который выражается в том, что реагент не попадает в поры катализатора (селективность по реагенту), не образует определенное промежуточное соединение (селективность по интермедиату), не претерпевает дальнейшего превращения, если затруднена диффузия продукта из пор (селективность по про-

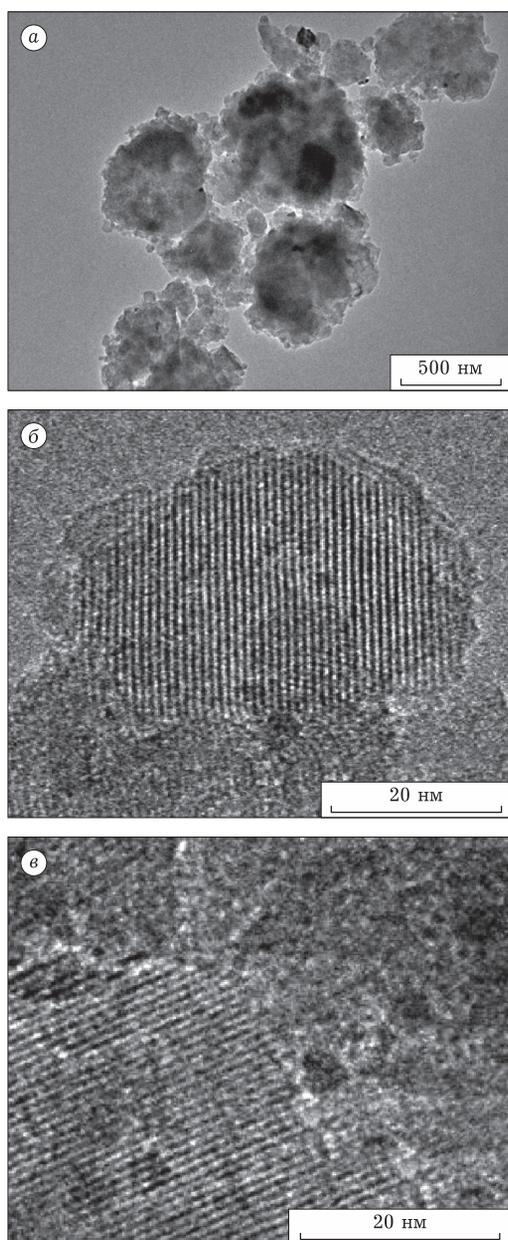


Рис. 5. Изображения ПЭМБП Ni/ZSM-5 (120 ч МО): а – цеолитовые блоки; б, в – разрыхление поверхности цеолита с образованием выступов и внутриобъемных полостей, ассоциирование никеля с образованием кластеров размерами 1–4 нм.

дукту). Поэтому важнейшими характеристиками катализаторов являются параметры их пористой структуры.

В табл. 1 приведены значения удельной поверхности и пористости изученных катализаторов. Видно, что самой высокой удельной поверхностью характеризуется исходный катализатор Ni/ZSM-5. Механическая обработка катализатора приводит к ее снижению и тем значительнее, чем длительнее его обработка. Удельный объем пор и объем микропор также максимальны для исходного Ni/ZSM-5 по сравнению с механообработанными образцами. Механическая обработка не оказывает влияния на средний диаметр пор, который не изменяется с увеличением времени воздействия. Наблюдаемые изменения, вероятно, связаны как с частичным разрушением кристаллической решетки цеолита в ходе МО, так и с изменением локализации частиц никеля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механическая обработка никельсодержащего цеолита служит эффективным способом его модифицирования, способствующим изменению кристаллической структуры, уменьшению размеров частиц цеолита и никеля, частичной миграции нанопорошка никеля с поверхности в поры цеолита, а также снижению величин удельной поверхности и пористости. Установлено отсутствие перехода никеля в окисленное состояние в свежеприготовленном никельсодержащем цеолите и его механообработанных формах. Варьируя длительность МО, можно целенаправленно изменять физико-химические свойства Ni/ZSM-5, получая катализатор, позволяющий регулировать селективное образование целевого продукта.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.1), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

ТАБЛИЦА 1

Текстурные характеристики цеолитных катализаторов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
Ni/ZSM-5	389	0.18	0.11	1.9
Ni/ZSM-5 (24 ч МО)	376	0.18	0.10	1.9
Ni/ZSM-5 (48 ч МО)	356	0.18	0.09	1.9
Ni/ZSM-5 (72 ч МО)	318	0.16	0.08	1.9
Ni/ZSM-5 (96 ч МО)	317	0.14	0.07	1.9
Ni/ZSM-5 (120 ч МО)	302	0.12	0.05	1.8

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии*. 2006. Т. 75, Вып. 3. С. 203–216.
- 2 Бакланова О. Н., Лавренов А. В., Василевич А. В., Княжева О. А. Влияние механической активации на свойства носителей и катализаторов нефтепереработки // *Рос. хим. журн.* 2018. Т. 62, № 1–2. С. 131–140.
- 3 Никашина В. А., Стрелецкий А. Н., Колбанев И. В., Мешкова И. Н., Гринев В. Г., Серова И. Б., Юсупов Т. С., Шумская Л. Г. Влияние механической активации на свойства природных цеолитов // *Неорган. материалы*. 2011. Т. 47, № 12. С. 1470–1475.
- 4 Кучеров А. В., Слинкин А. А. Реакция в твердой фазе как метод введения катионов переходных металлов в высококремнистые цеолиты // *Успехи химии*. 1992. Т. 61, Вып. 9. С. 1687–1719.
- 5 Атюцкая Л. Ю., Бебия А. Г., Милюкова И. В. Контроль удельной поверхности цеолита методом Кармана–Козени в процессе механической активации // *Ползун. альманах*. 2013. № 1. С. 95–97.
- 6 Восмерилов А. В., Величкина Л. М., Восмерилова Л. Н., Коробицына Л. Л., Иванов Г. В. Применение механохимических технологий в цеолитном катализе // *Химия уст. разв.* 2002. Т. 10, № 1–2. С. 45–51.
- 7 Величкина Л. М., Восмерилов А. В. Влияние механической обработки на кислотные и каталитические свойства никельсодержащего цеолита // *Химия уст. разв.* 2019. Т. 27, № 1. С. 5–11.
- 8 Лапидус А. Л., Павлова В. А., Некрасов Н. В., Дергачев А. А. Ароматизация этана на цеолитах Ga + Pt/HZSM-5, полученным методом твердофазного модифицирования // *Нефтехимия*. 2010. Т. 50, № 2. С. 126–131.
- 9 Величкина Л. М., Восмерилов А. В., Пестряков А. Н., Тузовская И. В., Богданчикова Н. Е., Авалос М., Фариас М., Тизнадо Х. Каталитическая активность пентасила, содержащего наночастицы Pt, Ni, Fe и Zn, в превращениях углеводородов (Сообщение 1) // *Нефтехимия*. 2008. Т. 48, № 3. С. 201–206.
- 10 Величкина Л. М., Восмерилов А. В., Пестряков А. Н., Тузовская И. В., Богданчикова Н. Е., Авалос М., Фариас М., Тизнадо Х. Каталитическая активность пентасила, содержащего наночастицы Pt, Ni, Fe и Zn, в превращениях углеводородов (Сообщение 2) // *Нефтехимия*. 2008. Т. 48, № 5. С. 353–356.
- 11 Shukla D. B., Pandya V. P. Estimation of crystalline phase in ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1989. Vol. 44. P. 147–153.
- 12 Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites / M. M. J. Treacy, J. B. Higgins (Eds.). NY: Elsevier, 2001. 586 p.
- 13 Dharmaraj N., Prabu P., Nagarajan S., Kim C. H., Park J. H., Kim H. Y. Synthesis of nickel oxide nanoparticles using nickel acetate and poly (vinyl acetate) precursor // *Mater. Sci. Eng. B*. 2006. No. 128. P. 111–114.
- 14 Srinivas D., Satyanarayana C. V. V., Potdar H. S., Ratnasamy P. Structural studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for steam reforming of ethanol // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. No. 246. P. 323–334.
- 15 Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben (Eds.). Minnesota (USA): Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, 1993. 235 p.
- 16 База данных PCPDFWIN, file 04-0850 [Электронный ресурс]. режим доступа: <http://studbooks.net/informatika/bumazhnye/ukazateli> (дата обращения 06.07.2018).