



Communication / Preliminary communication

## Synthèse et caractérisation des zéolithes de type ZSM-5

Ahcène Soualah <sup>a,\*</sup>, Madjid Berkani <sup>a</sup>, Mohamed Chater <sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire des procédés catalytiques et thermodynamique des matériaux, département de génie des procédés, faculté des sciences et des sciences de l'ingénieur, université de Béjaïa, 06000 Béjaïa, Algérie*

<sup>b</sup> *Laboratoire de valorisation des coupes pétrolières. faculté de chimie, USTHB, BP 32, El Alia, 16111 Alger, Algérie*

Reçu le 23 juillet 2003 ; accepté après révision le 28 avril 2004

Disponible sur internet le 10 juin 2004

### Résumé

Le présent travail a pour but la synthèse de la zéolithe de type ZSM-5 en faisant varier le rapport Si/Al et la longueur de la chaîne alkyle de l'agent structurant, en utilisant le bromure de tétrapropylammonium, le bromure de tétrabutylammonium et le bromure de tétraméthylammonium. Les zéolithes obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X et par microscopie électronique. Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons A (TPA, Si/Al = 36), B (TPA, Si/Al = 60) et C (TPA, Si/Al = 120) ont indiqué une zéolithe ZSM-5 pure, avec cependant des morphologies différentes. En revanche, le diagramme de diffraction des rayons X ainsi que la micrographie de l'échantillon F (TPA, Si/Al = 30) font apparaître un mélange de phases. Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons D (TBA, Si/Al = 30) et E (TMA, Si/Al = 30) ont également indiqué un mélange de phases. **Pour citer cet article :** A. Soualah *et al.*, *C. R. Chimie 7 (2004)*.

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

### Abstract

**Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolites.** The purpose of this work is the synthesis of the ZSM-5-type zeolite by varying the Si/Al ratio and the length of the alkyl chain of the template by using tetrapropylammonium bromide, tetrabutylammonium bromide and tetramethylammonium bromide. The obtained zeolites were characterized by X-ray diffraction and electron microscopy. The X-ray diffraction patterns of samples A (TPA, Si/Al = 36), B (TPA, Si/Al = 60) and C (TPA, Si/Al = 120) indicated a pure zeolite ZSM-5, with however different morphologies. On the other hand, the X-ray diffraction patterns as well as the micrograph of sample F (TPA, Si/Al = 30), show a mixture of phases. The X-ray diffraction patterns of the samples D (TBA, Si/Al = 30) and E (TMA, Si/Al = 30) also indicated a mixture of phases. **To cite this article:** A. Soualah *et al.*, *C. R. Chimie 7 (2004)*.

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

**Mots clés :** Synthèse ; Zéolithes ; Agents structurants ; Diffraction des rayons X ; Microscopie électronique

**Keywords:** Synthesis; Zeolites; Template; Powder diffraction; Electron microscopy

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : [soualah\\_ahcene@yahoo.com](mailto:soualah_ahcene@yahoo.com) (A. Soualah).

## 1. Introduction

Les zéolithes sont des matériaux de choix utilisés comme catalyseurs, adsorbants et tamis moléculaires [1]. Parmi ces zéolithes, un type a retenu l'attention, en l'occurrence les zéolithes de type ZSM-5, en raison de leurs propriétés particulières dans de nombreux procédés industriels, tels le déparaffinage des huiles lourdes [2], la transalkylation du toluène [3,4], l'isomérisation des xylènes [4,5] ou la transformation directe du méthanol en un mélange d'hydrocarbures à indice d'octane élevé [6,7]. Ces propriétés, dues à la sélectivité de forme au niveau des réactifs, des complexes intermédiaires ou des produits de réaction [8,9], dépendent de la dimension, de la géométrie des canaux et de la morphologie (taille et forme) des cristaux. Ces paramètres ainsi que le degré de cristallinité et la pureté de la zéolithe obtenue dépendent d'un certain nombre de facteurs : l'alcalinité [10], la température [11], le temps de cristallisation [12], le type et la teneur en cation [13–16], la nature des réactifs [12], la composition chimique du mélange réactionnel [17] et la méthode de préparation [18,19]...

Les premières synthèses ont fait appel à des bases simples, telles que la soude, la potasse ou leur mélange. Elles ont permis la préparation de zéolithes à larges pores X, Y ou mordenite, généralement obtenues à partir de gels de silice–alumine neutralisés par des cations alcalins [20,21]. Depuis, la gamme des produits cristallisés s'est largement étendue, grâce au remplacement partiel ou total des cations alcalins par des cations organiques permettant la synthèse des zéolithes riche en silice. Barrer et Denny [22] ont découvert que la présence simultanée d'ions quaternaires et alcalins conduisait à la formation des structures cristallines plus ouvertes. C'est ainsi que de nombreuses zéolithes ont été synthétisées, en utilisant comme cation alcalin  $\text{Na}^+$  et des ions quaternaires : tétraméthylammonium  $\text{TMA}^+$  pour les zéolithes ZK-4 [23], Oméga et errionite [24], tétraéthylammonium  $\text{TEA}^+$  pour la zéolithe béta [25], tétrabutylammonium  $\text{TBA}^+$  pour la zéolithe ZSM-11 [26,27] et tétrapropylammonium  $\text{TPA}^+$  pour la ZSM-5 [28].

Argauer et Landolt [28] ont donné un domaine préférentiel pour la synthèse des zéolithes ZSM-5, à l'intérieur duquel les variations des différentes proportions en  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}/(\text{Na} + \text{TPA})$  ne modifient

que la composition et non la structure de la zéolithe. Cundy et al. [29] indiquent que, sous certaines conditions, la taille des particules diminue avec la diminution du rapport Si/Al. Cependant, Persson et al. [30] ont constaté que la taille des particules augmente lorsque le rapport Si/Al diminue.

Erdem et Sand [31] ont accentué sur le rôle essentiel des cations  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ , ajoutés sous forme d'hydroxydes, dans la formation des zéolithes ZSM-5 et ont rapporté que ces dernières ne pourraient pas être obtenues en l'absence de cations alcalins. Toutefois, il a été rapporté que la ZSM-5 peut se cristalliser en absence des cations  $\text{Na}^+$  [10]. Van Grieken et al. [32] ont rapporté que la présence des ions  $\text{Na}^+$  est nuisible pour l'obtention des cristaux de petite taille. Bien que la diminution de la concentration en ions  $\text{Na}^+$  n'influe pas de manière significative sur la cristallinité du solide, une diminution importante de la taille des cristaux est facilement observée.

Notre travail porte sur l'influence de la longueur de la chaîne alkyle de l'agent structurant, le rapport Si/Al et le taux de sodium présent dans le gel de départ.

Dans ce but, nous avons préparé une série de zéolithes et caractérisé les phases cristallines obtenues par diffraction des rayons X (XRD). La morphologie des cristaux a été observée par microscopie électronique.

## 2. Partie expérimentale

### 2.1. Préparation

La première série de zéolithes protoniques H-ZSM-5 a été préparée avec différents rapports Si/Al, avec comme agent structurant le bromure de tétrapropylammonium.

La seconde série a été préparée en faisant varier la longueur de la chaîne alkyle de l'agent structurant, le rapport Si/Al dans le gel de départ étant maintenu constant. À cet effet, trois *templates* ont été utilisés : l'ion tétraméthylammonium ( $\text{TMA}^+$ ), l'ion tétrapropylammonium ( $\text{TPA}^+$ ) et l'ion tétrabutylammonium ( $\text{TBA}^+$ ).

Le Tableau 1 donne la composition molaire du gel de synthèse.

Les réactifs utilisés sont : une solution de silicate de sodium (Merck, 29,1%  $\text{SiO}_2$ , 9,1%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 61,8%

Tableau 1  
Composition molaire du gel de synthèse

Échantillon	Si/Al du gel de départ	Stœchiométrie du gel de départ
Série1		
A	36	27,6 Na <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5,9 TPA <sup>+</sup> , 72,3 SiO <sub>2</sub> , 2875 H <sub>2</sub> O
B	60	46,9 Na <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 11,7 TPA <sup>+</sup> , 120,5 SiO <sub>2</sub> , 5564 H <sub>2</sub> O
C	120	93,9 Na <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 23,5 TPA <sup>+</sup> , 241,0 SiO <sub>2</sub> , 11 114 H <sub>2</sub> O
Série2		
D	30	23,5 Na <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4,9 TBA <sup>+</sup> , 60,2 SiO <sub>2</sub> , 2789 H <sub>2</sub> O
E	30	23,5 Na <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 10,2 TMA <sup>+</sup> , 60,2 SiO <sub>2</sub> , 2789 H <sub>2</sub> O
F	30	30,9 Na <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5,9 TPA <sup>+</sup> , 60,5 SiO <sub>2</sub> , 2687 H <sub>2</sub> O

H<sub>2</sub>O), le sulfate d'aluminium (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 18 H<sub>2</sub>O) (Merck, pur), la soude (Merck), l'eau distillée et, comme agent organique, le bromure de tétrapropylammonium (Merck) pour les échantillons A, B et C, le bromure de tétrabutylammonium (Merck) pour l'échantillon D et le bromure de tétraméthylammonium (Merck) pour l'échantillon E.

Les réactifs utilisés pour l'échantillon F sont : une solution de silicate de sodium (Prolabo, 33% SiO<sub>2</sub>, 14% Na<sub>2</sub>O, 53% H<sub>2</sub>O), le sulfate d'aluminium (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 18 H<sub>2</sub>O) (Merck), la soude (Merck), l'eau distillée et le bromure de tétrapropylammonium (Merck).

La préparation du gel des zéolithes a été réalisée de la manière suivante :

À la solution aqueuse de silicate de sodium, on ajoute, sous agitation, de la soude dissoute dans l'eau distillée, puis on rajoute successivement le sulfate d'aluminium et l'agent organique dissous dans l'eau distillée. Le gel obtenu est ensuite cristallisé en autoclave à une température de 175 °C pendant 48 h. Le produit obtenu est filtré, lavé, séché et calciné à 450 °C pendant 8 h.

La forme protonique de la zéolithe est obtenue par reflux avec une solution d'acide chlorhydrique 0,3 M à 80 °C.

## 2.2. Caractérisation

La caractérisation structurale des zéolithes est essentielle, car les propriétés catalytiques et d'adsorption sont étroitement liées à la taille et à la configuration des canaux constituant les zéolithes. Ainsi, une première caractérisation a été effectuée par diffraction des rayons X (XRD) ; les résultats obtenus sont ensuite comparés à ceux obtenus par microscopie électronique.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre de poudre de type Philips PW 1710, utilisant la radiation K $\alpha$  du cuivre sous une intensité de 30 mA. La taille et la morphologie des zéolithes ont été observées au microscope électronique (Philips EM 420 T).

L'indexation des raies est effectuée par comparaison des angles  $2\theta$  et des intensités relatives des raies avec les données de la littérature [26,33]. Après identification de la zéolithe, les paramètres linéaires de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont déterminés à l'aide d'un programme de calcul itératif, utilisant les carrés des inverses des distances réticulaires.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Analyse par diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon A ayant un rapport Si/Al de 36 et comme agent structurant le bromure de tétrapropylammonium est représenté sur la Fig. 1. Le doublet et le triplet, situés respectivement entre 7–9° et 22–25°, sont caractéristiques de la zéolithe ZSM-5 et apparaissent nettement sur le diagramme de l'échantillon A. Aucune autre phase cristalline n'est apparente.

Cette caractérisation nous a permis d'identifier tous les plans de diffraction de la ZSM-5, à partir desquels nous avons déterminé les paramètres de maille ( $a = 20,08 \text{ \AA}$ ,  $b = 19,94 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,41 \text{ \AA}$ ) de symétrie orthorhombique idéale.

Les échantillons B et C ayant respectivement des rapports Si/Al de 60 et 120 et comme agent structurant le bromure de tétrapropylammonium conduisent également à la formation de la ZSM-5 pure.

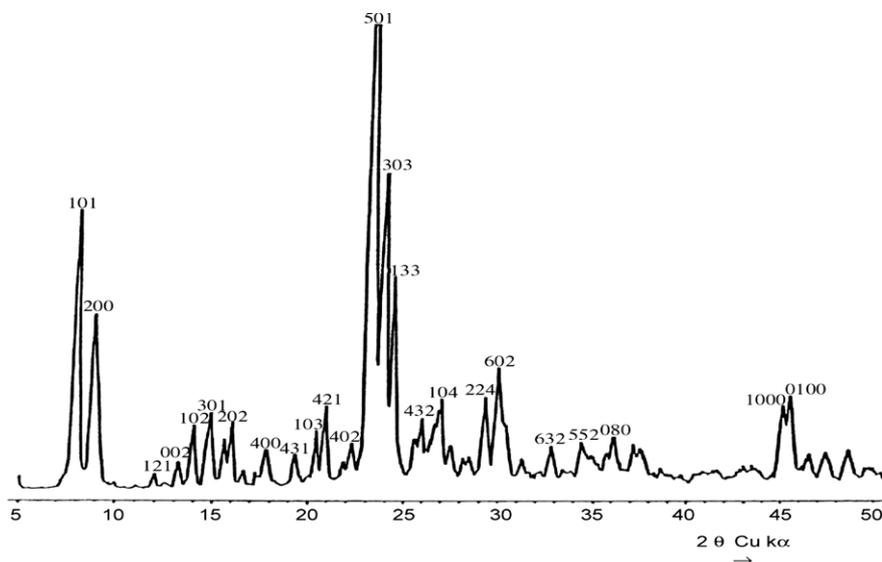


Fig. 1. Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon A (TPA, Si/Al = 36).

### 3.1.1. Influence de la longueur de la chaîne alkyle

La structure tétraédrique des ions alkylammonium laisse penser que la cristallisation de la zéolithe débute par cet ion, qui définit dès lors la structure finale de la zéolithe. À cet effet, nous avons réalisé l'étude suivante, où l'on a fait varier la longueur de la chaîne alkyle allant du groupement méthyle au groupement butyle.

**3.1.1.1. Chaîne alkyle : méthyle.** Le diagramme de diffraction X de l'échantillon E préparé à partir de l'ion

tétraméthylammonium comme agent organique structurant et ayant un rapport Si/Al de 30 est représenté sur la Fig. 2. Il montre un mélange de phases dont nous avons identifié deux composantes : la zéolithe hydroxysodalite et le quartz. Ce diagramme ne montre aucune raie correspondant à la zéolithe ZSM-5. Cependant, en utilisant le même agent structurant dans le mélange réactionnel contenant un gel de silice-alumine et comme cation inorganique le sodium, Kerr [23] a obtenu une autre zéolithe de type ZK-4 avec un temps de cristallisation de 24 h et une température de

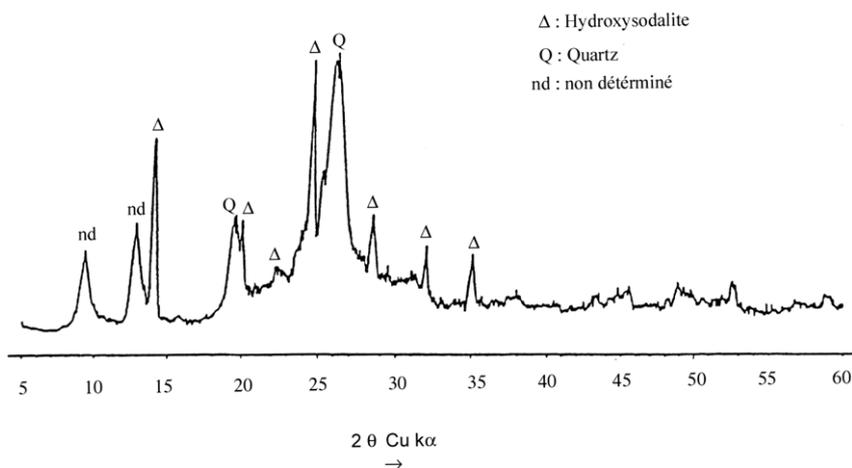


Fig. 2. Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon E (TMA, Si/Al = 30).

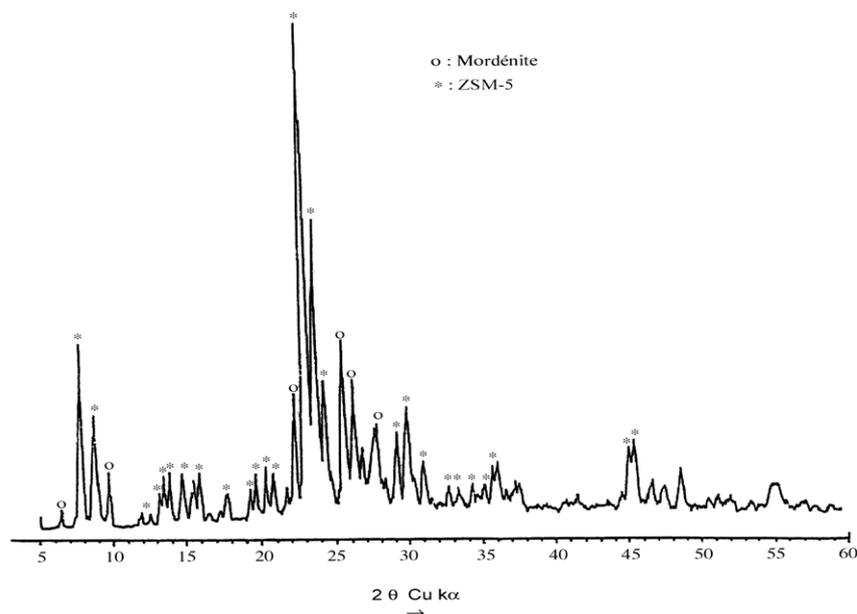


Fig. 3. Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon D (TBA, Si/Al = 30).

100 °C. En revanche, la synthèse de la zéolithe Oméga exige un temps de cristallisation de 2 à 8 j et des températures situées entre 80 et 150 °C [24,33].

**3.1.1.2. Chaîne alkyle : butyle.** L'examen du diagramme obtenu avec les ions tétrabutylammonium et avec un rapport Si/Al de 30 (Fig. 3) montre toutes les raies caractéristiques de la zéolithe ZSM-5, en particulier le doublet situé entre 7 et 9° et le triplet situé entre 22 et 25°. Ce diagramme fait également apparaître des pics supplémentaires, correspondant à la mordénite. Cette phase semble toutefois se former en moindre quantité que la phase ZSM-5. Contrairement aux résultats rapportés par Jablonski et al. [26] où ils ont obtenu de la ZSM-11 par ajout de l'ion potassium. Giannetto et al. [27] s'accordent à dire que l'ion tétrabutylammonium, conduit à la zéolithe ZSM-11 pure avec un temps de cristallisation de 60 heures. Le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon D donne les raies (10,0,0) et (0,10,0), dans le domaine  $2\theta = 44\text{--}46^\circ$ , caractéristiques de la ZSM-5.

### 3.1.2. Influence du taux de sodium

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon F ayant un rapport Si/Al de 30 et comme chaîne alkyle propyle de l'agent structurant est représenté sur la Fig. 4. Il montre un mélange de phases.

Nous avons identifié trois composantes : la ZSM-5, la mordénite et l'analcime.

La composition du mélange réactionnel de l'échantillon F (30,9 Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,9 TPA<sup>+</sup>, 60,5 SiO<sub>2</sub>, 2687 H<sub>2</sub>O), dans lequel le rapport Na/(Na + TPA) relativement élevé par rapport à l'échantillon A (TPA, Si/Al = 36), de rapport Si/Al voisin, influe sensiblement sur la cristallisation de la zéolithe ZSM-5. La formation de phases comme la mordénite ou l'analcime est favorisée par l'excès de sodium du mélange réactionnel. En effet, ce type de zéolithe a été synthétisé à partir des gels de silice-alumine neutralisées par des cations alcalins exempts de cations organiques [20,21].

### 3.2. Analyse par microscopie électronique

La micrographie de l'échantillon A (TPA, Si/Al = 36) (Fig. 5) est très similaire à celle rapportée dans la littérature [34] pour la zéolithe ZSM-5. On peut observer des cristaux sous formes de prismes hexagonaux et intercroisés, caractéristiques de la zéolithe ZSM-5. Les cristaux présentent des formes géométriques régulières et bien définies.

Cette micrographie ne montre qu'une seule phase cristalline et l'absence de phase amorphe indique que la cristallisation est totale pour cet échantillon.

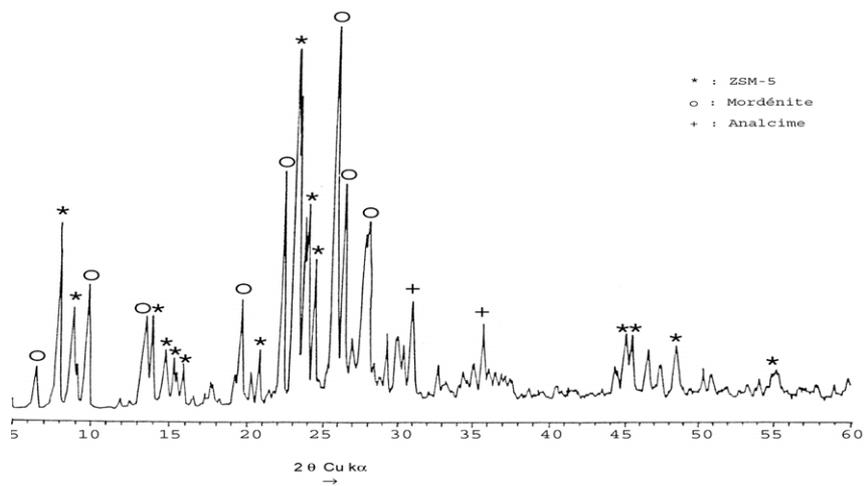


Fig. 4. Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon F (TPA, Si/Al = 30).

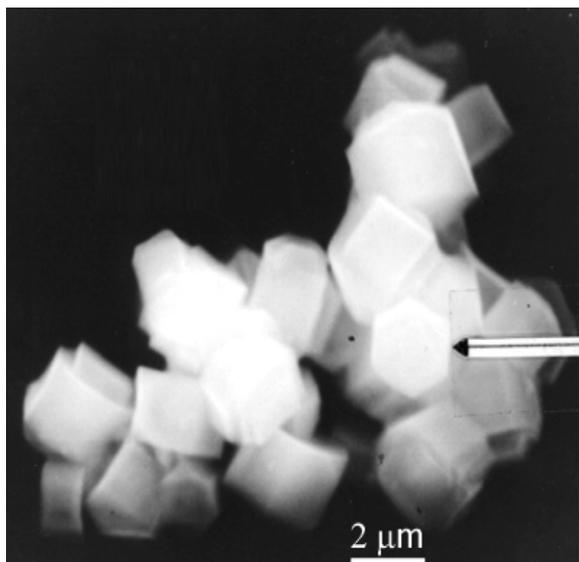


Fig. 5. Morphologie de l'échantillon A (TPA, Si/Al = 36).

### 3.2.1. Influence du rapport Si/Al

Bien que les échantillons A, B et C ayant respectivement des rapports Si/Al de 36, 60 et 120 présentent la même phase cristalline ZSM-5 pure, les analyses par microscopie électronique révèlent des différences appréciables (Figs. 5–7). La taille ainsi que la forme des cristaux sont très hétérogènes ; de même leur géométrie n'est pas bien définie en comparaison des cristaux de l'échantillon A, dans lesquels la forme hexagonale prismatique apparaît nettement.

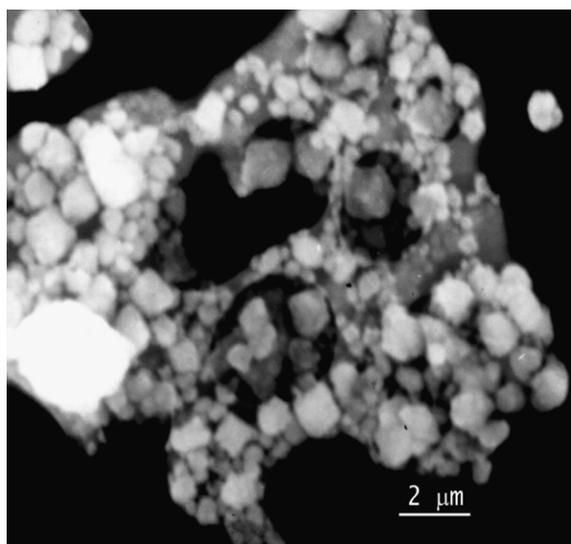


Fig. 6. Morphologie de l'échantillon B (TPA, Si/Al = 60).

### 3.2.2. Influence de la longueur de la chaîne alkyle du template

L'examen des micrographies des échantillons E, D et F confirme les résultats obtenus par diffraction des rayons X (Figs. 2–4).

La micrographie de l'échantillon E (Fig. 8) préparé à partir de l'ion tétraméthylammonium, montre un mélange de trois phases. On distingue nettement des cubes, des prismes allongés et des cristaux fins sans formes géométriques particulières.

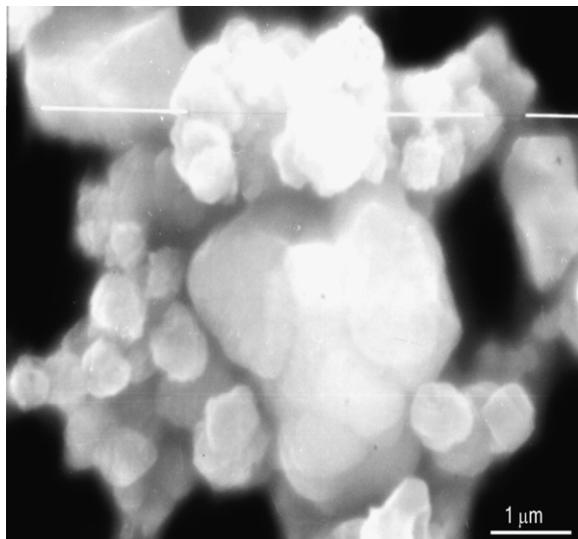


Fig. 7. Morphologie de l'échantillon C (TPA, Si/Al = 120).

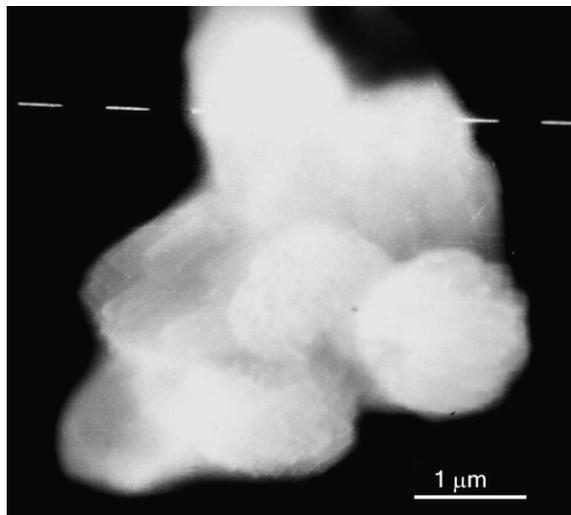


Fig. 9. Morphologie de l'échantillon D (TBA, Si/Al = 30).

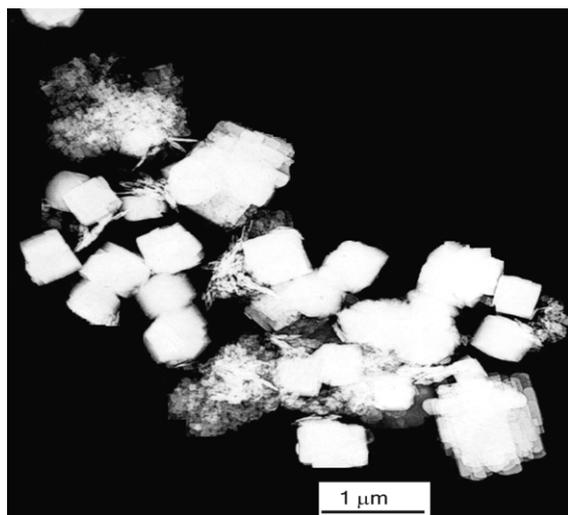


Fig. 8. Morphologie de l'échantillon E (TMA, Si/Al = 30).

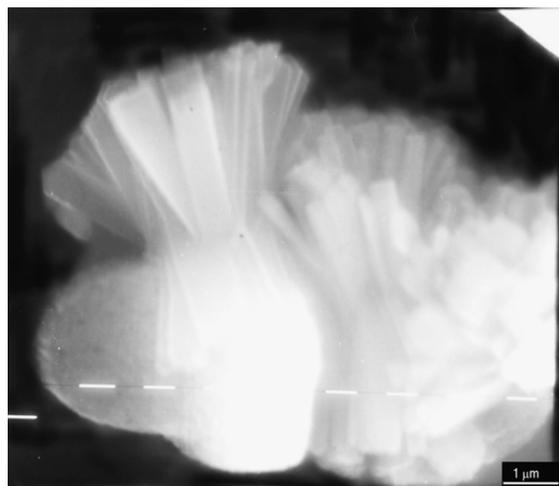


Fig. 10. Morphologie de l'échantillon F (TPA, Si/Al = 30).

La préparation de la zéolithe à partir de l'ion tétra-butylammonium ne permet également pas d'obtenir la zéolithe ZSM-5 pure. La Fig. 9, correspondant à cet échantillon, montre des cristaux de forme sphéroïde.

L'échantillon F, qui présente un rapport Na/(Na + TPA) relativement élevé, montre une structure très lamellaire (Fig. 10). Cet échantillon contient également des cristaux de formes différentes, ce qui indique un mélange de phases. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

Le taux de sodium semble apporter des modifications profondes dans la structure de la zéolithe obtenue.

#### 4. Conclusion

L'influence des différents paramètres orientant cette synthèse, tels que la nature du *template*, le taux de sodium et le rapport Si/Al, ont été examinés en utilisant la caractérisation par diffraction des rayons X (XRD) et par microscopie électronique à balayage.

Il ressort de cette étude que, pour obtenir une zéolithe ZSM-5 pure, dont les cristallites possèdent une morphologie uniforme et des formes géométriques régulières, le rapport Si/Al doit être voisin de 36, tandis que l'agent structurant doit avoir une longueur de chaîne alkyle intermédiaire, tel le cas du tétrapropylammonium.

Cependant, la synthèse de l'échantillon F, de composition : 30,9 Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,9 TPA<sup>+</sup>, 60,5 SiO<sub>2</sub>, 2687 H<sub>2</sub>O, dans lequel le rapport Na/(Na + TPA) est relativement élevé par rapport à l'échantillon A, ne permet pas la cristallisation de la zéolithe ZSM-5 pure.

Avec le tétraméthylammonium, on obtient un mélange de phases telles que le quartz et l'hydroxysodalite. Si la chaîne est plus longue, l'ion tétrabutylammonium permet d'obtenir un mélange de ZSM-5 et de mordénite ; la forme des cristallites est alors non homogène.

L'environnement cationique et le taux de sodium orientent la structure et influent notablement sur la nature de la phase synthétisée.

## Références

- [1] Y. Oramoto, M. Ogawa, A. Maezawa, T. Imanka, *J. Catal.* 112 (1988) 427.
- [2] N.Y. Chen, R.L. Goring, H.R. Ireland, T.R. Stein, *Oil Gas J.* 75 (1977) 165.
- [3] N.Y. Chen, W.W. Keating, F.G. Dwyer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6783.
- [4] W.W. Keating, C. Chu, L.B. Youg, B. Weinstein, S.A. Butter, *J. Catal.* 67 (1981) 159.
- [5] E.G. Derouane, P. Dejaifve, Z. Gabelica, J.-C. Vedrine, *Faraday Disc. Chem. Soc.* 72 (1982) 331.
- [6] C.D. Chang, A.J. Silvestri, *J. Catal.* 47 (1977) 249.
- [7] E.G. Derouane, J.C. Vedrine, *J. Mol. Catal.* 479 (1980) 8.
- [8] P.B. Weisz, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 2091.
- [9] E.G. Derouane, in: B. Imelik, et al. (Eds.), *Catalysis by zeolites*, Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 5.
- [10] H. Nakamoto, H. Takahashi, *Chem. Lett.* 12 (1981) 1739.
- [11] J.-L. Guth, P. Caullet, *J. Chim. Phys.* 83 (1986) 155.
- [12] E.G. Derouane, S. Detremmerie, Z. Gabelica, N. Blom, *Appl. Catal.* 1 (1981) 201.
- [13] Z. Gabelica, N. Blom, E.G. Derouane, *Appl. Catal.* 5 (1983) 227.
- [14] R. Mostowicz, L.B. Sand, *Zeolites* 2 (1982) 143.
- [15] R. Von Ballmoos, W.M. Meier, *Nature* 289 (1981) 782.
- [16] K.J. Chao, T.C. Tasi, M.S. Chen, I. Wang, *J. Chem. Faraday Trans.* 77 (1981) 547.
- [17] E. Naritta, *J. Crystal. Growth* 78 (1986) 1.
- [18] J.-P. Verduijn, WO 97/03021, to Exxon Chemical Patents Inc., 1997.
- [19] J.E. Otterstedt, P.J. Sterte, B.J. Schoeman, WO 94/05597, 1994.
- [20] D.W. Breck, E.M. Flanigen, *Mol. Sieves, Paper Conf., Soc. Chem. Ind. Londres* 47 (1968).
- [21] S.P. Zhdanov, *Mol. Sieves, Paper Conf., Soc. Chem. Ind., Londres* 62 (1968).
- [22] R.M. Barrer, P.J. Denny, *J. Chem. Soc. A* (1961) 971.
- [23] G.T. Kerr, *J. Inorg. Chem.* 5 (1966) 1537.
- [24] R.M. Barrer, *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular Sieves, Londres* (1978).
- [25] G. Paparato, E. Moretti, G. Leofanti, F. Gatti, *J. Catal.* 105 (1987) 227.
- [26] G.A. Jablonski, L.B. Sand, J.A. Gard, *Zeolites* 6 (1986) 396.
- [27] G. Giannetto, G. Perot, M. Guisnet, *Zeolites* (1985) 631.
- [28] R.J. Argauer, G.R. Landolt, US Patent, 3, 702, 886 (1972).
- [29] C.S. Cundy, B.M. Lowe, D.M. Sinclair, *Faraday Discuss.* 95 (1993) 235.
- [30] A.E. Persson, B.J. Schoeman, J. Sterte, J.E. Otterstedt, *Zeolites* 15 (1995) 611.
- [31] A. Erdem, L.B. Sand, *J. Catal.* 60 (1979) 241.
- [32] R. Van Grieken, J.L. Sotelo, J.M. Menendez, J.A. Melero, *Microporous Mesoporous Mater.* 39 (2000) 135.
- [33] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley, Londres (1974).
- [34] F.Y. Dai, M. Suzuki, M. Takamashi, Y. Saito, *Chem. Soc. Jpn* (1988).