

CRISTALIZACIÓN DE ZEOLITA BETA MEDIANTE CONVERSIÓN ASISTIDA POR VAPOR: INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS

Salvador Alfaro* y Miguel A. Valenzuela

Laboratorio de Catálisis y Materiales, ESQIE-Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, 07738 México, DF, México

Recebido em 8/10/12; aceito em 28/2/13; publicado na web em 14/5/13

CRYSTALLIZATION OF BETA ZEOLITE BY STEAM-ASSISTED CONVERSION: INFLUENCE OF SYNTHESIS PARAMETERS. In the present work, beta zeolites were prepared by an alternative route called steam-assisted conversion (SAC). Several zeolites were synthesized using amorphous dry gels with a low SDA concentration (0.09 mol, TEOH). Temperature and crystallization time were the main parameters studied. X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR) and scanning electron microscopy (SEM) were the characterization techniques employed. The zeolites prepared showed mixed phases such as beta, MTW and ZSM-5 while only one sample treated at 150°C with 24 h of crystallization time showed a pure ZSM-5 phase (SAC-5). These preliminary results serve as a starting point for optimizing the synthesis of a specific type of zeolite using the SAC method.

Keywords: zeolites; dry gel; steam-assisted conversion.

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas sintéticas son materiales cristalinos de alto grado de pureza, que se obtienen a partir de geles de síntesis, comúnmente en medio alcalino, bajo condiciones controladas de presión, temperatura y tiempo.¹⁻³ Este tipo de materiales, poseen una elevada resistencia térmica, química y mecánica, debido a su estructura bien definida. Las zeolitas sintéticas se utilizan ampliamente en procesos de adsorción⁴ y de separación de gases,^{5,6} en catálisis heterogénea^{7,8} o como intercambiadores iónicos.^{5,9} La historia de las zeolitas sintéticas comenzó en 1862 cuando Claire Devile^{9,10} sintetizó la levinita; sin embargo la síntesis de zeolitas como se conoce hoy en día tuvo sus orígenes durante los años 40 del siglo pasado, cuando Richard Barrer y Robert Milton sintetizaron la primera zeolita desconocida hasta entonces como un mineral natural.^{9,10} Comúnmente, las zeolitas sintéticas se obtienen mediante el método hidrotérmico, además de utilizar una elevada concentración de agentes directores de estructura (SDA, por sus siglas en inglés) para obtener una fase zeolítica determinada. Sin embargo, éste método promueve la nucleación y crecimiento de cristal de manera heterogénea.^{6,9-11}

En 1990, Xu y colaboradores,¹² reportaron por primera vez, una técnica para preparar zeolita ZSM-5, a este método le llamaron de gel seco, el cual consiste en la cristalización de un sólido amorfo de aluminosilicato en zeolita, mediante el contacto del sólido seco con vapor de agua y vapores de aminor volátiles a presión autógena y temperaturas entre 180° C y 200° C, durante un intervalo de tiempo de 5 a 7 días. En el método de gel seco existen dos metodologías de síntesis.¹³ En la primera, el gel seco ya contiene un agente director de estructura, por lo cual solo se requiere vapor de agua para que interactúe con el gel seco, a este método se le llamó conversión asistida por vapor (SAC, por sus siglas en inglés).^{11,13-16} En la segunda metodología, se tiene la variante de que el gel seco no contiene agente director de estructura, por lo cual la fase vapor ya no solo contiene agua, sino que a ésta se le adiciona una mezcla de aminor volátiles.^{17,18} A este método se le llamó transporte en fase vapor (VPT, por sus siglas en inglés) y fue empleado por primera vez por Matsukata y colaboradores.^{13,19,20} En conjunto, a estas dos metodologías de síntesis de zeolitas, se les conoce genéricamente

como métodos de conversión de gel seco (dry gel conversion, DGC, por sus siglas en inglés).^{13,21}

La estructura cristalina de la zeolita tipo beta (BEA) crece en forma desordenada por lo que tiene de dos a tres polimorfos.²² Por otra parte la estructura con topología BEA llama mucho la atención debido a que tiene un sistema de canales tridimensionales formando poros grandes, además de un alto (volumen) contenido de microporos, así como la presencia de sitios ácidos de concentración variable, que son útiles en reacciones catalíticas que suceden por este tipo de especies activas.^{8,23} Generalmente la zeolita beta tiene una elevada relación SiO₂/Al₂O₃ y se utiliza ampliamente como tamiz molecular, así como en reacciones de hidroisomerización^{8,24} e hidrotratamiento.^{8,25,26} Lo anterior se justifica porque la zeolita beta tiene un sistema de poros formados por la abertura de anillos de 12 miembros con canales tridimensionales y tamaños de poro de 0.55 x 0.55 nm y 0.76 x 0.64 nm.²⁶ La síntesis de zeolita beta depende de factores como la temperatura, el tiempo, el tipo de agente director de estructura, etc., aunque la relación Si/Al tiene un mayor efecto, ya que la zeolita beta cristaliza fácilmente con relaciones Si/Al en el intervalo entre 10 y 30.^{27,28} Sin embargo, se han hecho estudios para ampliar este intervalo en el sentido de que el número de sitios ácidos y el carácter hidrofóbico e hidrofílico dependan de la relación Si/Al.²⁹ Por otra parte, la zeolita beta tiene gran importancia industrial debido a su elevada estabilidad térmica y química. No obstante, es necesario mejorar sus propiedades fisicoquímicas y su carácter hidrofóbico, mediante el desarrollo de métodos alternos de síntesis que permitan reducir la cantidad de reactivos químicos, sobre todo los agentes directores de estructura, que no son amigables con el medio ambiente y que son de alto costo.^{13,19,28,30} Por tal motivo, en el presente trabajo se prepararon zeolitas por el método de conversión asistida con vapor de agua empleando una baja concentración de agente director de estructura y una elevada relación Si/Al (Si/Al = 83). Las zeolitas sintetizadas presentaron más de una fase zeolítica (ZSM-5 (MFI), ZSM-12 (MTW) y BETA (polimorfo A y polimorfo B), con diferente grado de cristalinidad y ordenamiento atómico, a excepción de la muestra SAC-5, con la que se obtuvo la fase ZSM-5 pura. Las zeolitas sintetizadas se caracterizaron mediante difracción de rayos-X (DRX), espectroscopía de infrarrojo (IR) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Para la discusión de resultados, se escogió como referencia una zeolita beta comercial, en su forma amónica (CP814E,

*e-mail: salfaroh@ipn.mx

Zeolyst international, PQ corporation), la cual se utilizó sin ningún tratamiento adicional y se caracterizó en las mismas condiciones que las zeolitas preparadas en este trabajo.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para sintetizar materiales zeolíticos, por el método de conversión asistida por vapor, se empleó un gel precursor que está compuesto de una fuente de sílice; sílice coloidal 40 % peso (Ludox AS-40 Aldrich), como fuente de aluminio; Isopropóxido de aluminio ($(\text{CH}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$, Aldrich), como agente director de estructura; hidróxido de tetra étil amonio (TEAOH, Aldrich), como agente mineralizante; hidróxido de sodio (NaOH, fluka) y agua destilada. Los reactivos se utilizaron sin mayor purificación. La relación de silicio/aluminio (Si/Al) que se empleó fue de 83 y la composición del gel de referencia fue de $25\text{SiO}_2:0.15\text{Al}_2\text{O}_3:0.35\text{Na}_2\text{O}:9\text{TEAOH}:297\text{H}_2\text{O}$.²⁷ Cabe resaltar, que en este trabajo se utilizó la misma composición, a excepción de que la concentración del agente director de estructura se redujo considerablemente de 9 moles a 0.09 moles, resultando la siguiente composición final:



Obtención del gel seco

Una vez preparado el gel precursor, es necesario obtener un gel seco. Por lo que después de la etapa de envejecimiento, se tomó una alícuota de 10 mL del gel de síntesis y se depositó en una caja petri para su posterior secado en una estufa precalentada a 100° C con la finalidad de eliminar la fase líquida, por medio de la evaporación de agua y obtener un gel seco amorfo. Previamente a la cristalización, el gel seco se pulverizó finamente en un mortero de ágata para, de esta forma, lograr un mayor contacto con el vapor. Finalmente, la cristalización del gel seco amorfo se llevó a cabo de la siguiente manera: primero se depositó el gel seco en un soporte de teflón y se introdujo a una autoclave de acero inoxidable con recubierta de teflón, la cual contenía 10 mL de agua, para la generación del vapor. Una vez transcurrido el tiempo de síntesis, la autoclave con el sólido dentro de ésta, se sometió a un enfriamiento súbito con agua durante 10 minutos. Posteriormente, el producto obtenido se depositó en una caja petri y se seco en una estufa a 100° C, para eliminar la humedad. Después de esta última etapa, las muestras no tuvieron ningún tipo de purificación adicional.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se presentan las condiciones de síntesis de los materiales preparados, así como la identificación de fases cristalinas. Como se puede observar, para el caso de la muestra SAC-5, solo se obtiene una fase pura correspondiente a la zeolita ZSM-5. Por otro lado, en la muestra SAC-7, al aumentar la temperatura y el tiempo de síntesis se promueve la formación tanto de la zeolita beta (con dos polimorfos A y B) como de la zeolita ZSM-12. Cabe destacar que la zeolita beta y la ZSM-12 tienen una estructura cristalina similar y que ambas presentan canales formados por anillos de 12 miembros.^{31,32} Sin embargo, la diferencia entre estas zeolitas es el tipo de canales, para la zeolita beta son de tipo tridimensionales, por lo que tiene un crecimiento desordenado conteniendo fases polimorfos tipo A (BEA) y tipo B (BEB).²⁶ Por el contrario, la zeolita MTW es un material rico en silicio que tiene canales unidimensionales y aberturas de poro de $0.57 \times 0.61 \text{ nm}$,^{32,33,34} ligeramente mayores a los poros de la estructura de la fase ZSM-5 que tiene poros de 0.51×0.55 y $0.53 \times 0.56 \text{ nm}$. Adicionalmente se observa en la Tabla 1 que al aumentar el tiempo de

síntesis, la fase correspondiente a la zeolita beta tiende a desaparecer y se forma cuarzo ($\alpha\text{-SiO}_2$) como ocurrió para la muestra SAC-8.

Tabla 1. Condiciones de síntesis de zeolitas y fase cristalina después de la cristalización

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo de síntesis (h)	Relación Si/Al	Fase Cristalina
SAC-5	150	24	83	ZSM-5
SAC-7	170	48	83	BEA, BEB, ZSM-5, ZSM-12
SAC-8	170	72	83	ZSM-5, BEA, $\alpha\text{-SiO}_2$
B-Zeolyst	Referencia comercial		25	ZSM-12 (MTW), BEA

Difracción de rayos-X

En la Figura 1a se muestra el patrón de difracción correspondiente al experimento SAC-5, en el cual se puede observar claramente que a temperaturas moderadas (150° C) y en un corto periodo de tiempo (24 h) se lleva a cabo la formación de la zeolita ZSM-5 prácticamente pura. En principio esto se atribuye a que la fase ZSM-5 se puede obtener, a partir de geles con baja concentración de agente estructurante o bien sin la adición de este reactivo.^{2,10} Otro factor que favorece la formación de la fase ZSM-5, es que se tiene una composición con un alto contenido de silicio, la relación Si/Al fue de 83. Es bien conocido que partiendo únicamente de sílice se forma la zeolita llamada silicalita, que junto con la estructura ZSM-5 se les denomina estructuras tipo MFI.^{5,9-11} Por otra parte, como el objetivo del trabajo es obtener la fase de la zeolita beta, utilizando el método de cristalización asistido con vapor de agua y baja concentración de SDA, se decidió modificar los parámetros de síntesis aumentando el tiempo y la temperatura, estos cambios se reportan en la Tabla 1. Para el caso de la muestra SAC-7 (Figura 1b) se obtuvo una mezcla de tres fases, las que corresponden a las zeolitas ZSM-5, ZSM-12 y zeolita BETA (BEA), existiendo esta última en mayor proporción, aunque, cabe aclarar que la fase beta está compuesta por tres tipos de polimorfos.^{2,3,26} En esta muestra solo se presentan dos polimorfos de zeolita beta, el tipo A y el tipo B (identificados comúnmente como BEA y BEB, respectivamente) como se muestra en la Figura 1b. Con el fin de aumentar la concentración de zeolita beta, se incrementó el tiempo de síntesis de 48 a 72 h, manteniendo constante la temperatura. Bajo estas condiciones se obtuvo la muestra SAC-8 (Figura 1c) en donde se observa que al aumentar el tiempo de cristalización (72 h), tiende a desaparecer la fase de zeolita beta y se favorece la cristalización de óxido de silicio en forma de cuarzo, además de la presencia de zeolita ZSM-5. Como se mencionó anteriormente, se aumentó el tiempo de cristalización y se mantuvo la temperatura a 170° C para eliminar la presencia de ZSM-5 y ZSM-12. Sin embargo, sucedió lo contrario y se favoreció la formación de $\alpha\text{-SiO}_2$ (cuarzo) cristalino debido a la presencia de una alta concentración de sílice y a la baja concentración de agente director de estructura. Estudios previos,³¹⁻³⁴ sobre los efectos de la temperatura y la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la síntesis de zeolita beta mediante el método hidrotérmico, establecen que la obtención de la fase beta se favorece con relaciones de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el intervalo de 20 - 60 y al aumentar esta relación, se forma la fase MTW^{32,34} sobre todo a temperaturas elevadas de cristalización (170° C). El efecto de la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que fue de 83 en este trabajo, se explica en función de la cantidad de aluminio en los geles precursores, debido a que, una mayor concentración de aluminio favorece la formación de anillos de cuatro miembros en la estructura zeolítica.³³ Las fases zeolíticas BEA y MTW tienen una topología parecida y su estructura ésta formada por la conjunción de anillos de 4, 5, 6 y 12 miembros.

Los anillos de cuatro miembros representan el 21% dentro de la celda unitaria correspondiente a la fase beta y solo el 5% en la fase MTW,³² por lo que cuando se disminuye la concentración de aluminio en los geles precursores se favorece la formación de zeolita MTW ya que requiere menos anillos de 4 miembros.^{32,35} Otra posible causa del bajo rendimiento hacia la zeolita beta, es la baja concentración de agente director de estructura (0.09 moles de TEOH). El TEOH es un compuesto que es sensible a la temperatura, por lo que es posible que los cationes TEA⁺ se degraden parcialmente antes de agruparse con los TO (donde T = Si o Al).^{32,36} Una manera de estabilizar los cationes TEA⁺, es la presencia de aluminio durante la etapa de envejecimiento a temperatura ambiente. De acuerdo con lo anterior, se puede establecer que para un tiempo mayor de 48 h de síntesis y una temperatura alta (170° C), la formación de una estructura de zeolita tipo beta no se favorece, debido a una posible degradación parcial del agente director de estructura y la baja concentración de aluminio, condiciones que provocan la cristalización de la fase MTW y la formación de cuarzo al seguir aumentando el tiempo de cristalización a 72 h. También es posible promover la formación de zeolita beta (BEA) utilizando un gel de síntesis que contenga baja concentración de agente director de estructura (0.09 moles) y mediante el uso del método de gel seco asistido con vapor de agua, aunque no pura, pero sí con alta concentración de zeolita beta (Figura 1b) en el producto final. Con estos resultados se puede proponer que el factor de mayor influencia en la cristalización de la zeolita Beta, asistida con vapor de agua es la temperatura. Como se puede ver en la Figura 1d, al comparar los patrones de difracción de la muestra

SAC-7 y de la muestra comercial de zeolita beta (CP814E, zeolyst), se comprueba que la muestra preparada sintéticamente presenta una mayor cristalinidad, resultado que se confirma con las micrografías de microscopía electrónica de barrido.

Microscopía electrónica de barrido y EDS

La Figura 2 presenta una serie de micrografías que corresponden a las muestras SAC-5, SAC-7 y SAC-8. En la Figura 2a, se presenta una micrografía en donde se pueden ver cristales típicos de las zeolitas tipo MFI, en este caso ZSM-5. Los cristales presentan una morfología hexagonal en forma alargada y con tamaños del orden de 5 micrones. Este resultado es congruente con el patrón de difracción de la Figura 1a, en donde se aprecia que la fase cristalina corresponde a la zeolita ZSM-5. Por otra parte con el fin de comparar la calidad de los materiales obtenidos por el método de conversión asistida por vapor se tomaron fotografías de microscopía electrónica de barrido de la muestra SAC-7 (Figura 2b) y de la zeolita comercial beta (zeolyst, Figura 2c). En ambos casos se observa una morfología en forma de esponjas (aglomerados), que están formadas por cristales individuales, aunque la muestra sintetizada presenta mejor morfología que la muestra comercial (zeolyst), debido a que se observan aglomerados más densos, del orden de 1 micrón. Por el contrario, en la muestra SAC-7 presenta cristalitas menores a 1 micrón. En la Figura 3, se presentan dos espectros de análisis elemental por EDS, en donde se comprueba claramente la diferencia que hay en la relación Si/Al en las dos muestras comparadas. Por un lado, en la Figura 3a se presenta

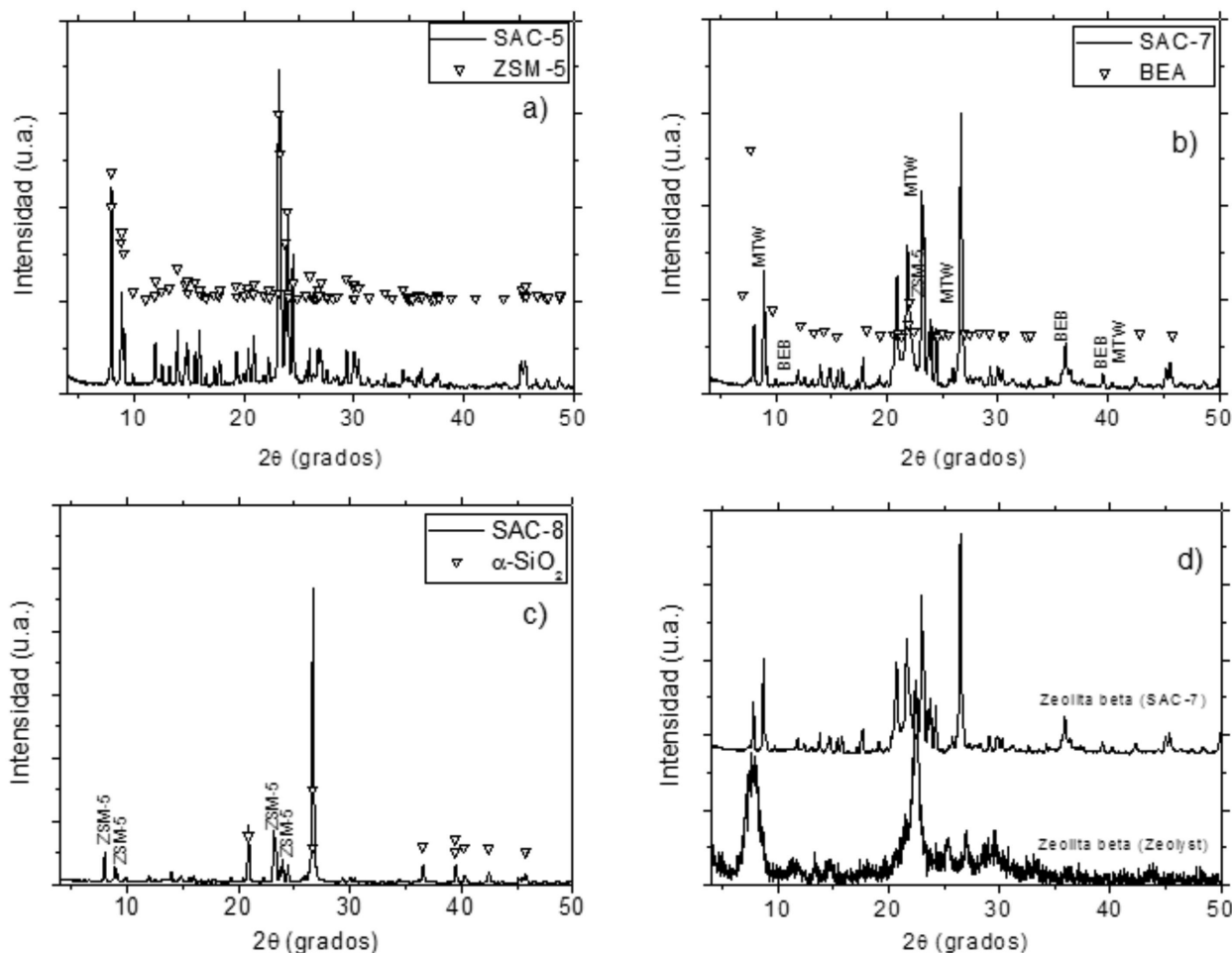


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X, a) zeolita ZSM-5 pura, b) Mezcla de fases zeolíticas, destacando la presencia de zeolita beta (BEA) c) Mezcla de fases con trazas de zeolita beta y aparición de cuarzo, d) muestra comercial Zeolyst y muestra SAC-7, para comparación

el espectro correspondiente a la zeolita beta (zeolyst) comercial con una relación Si/Al de 25 y en la Figura 3b se muestra el análisis elemental de la muestra SAC-7, que corresponde a una relación Si/Al de 83. Estos datos también se presentan en la Tabla 1.

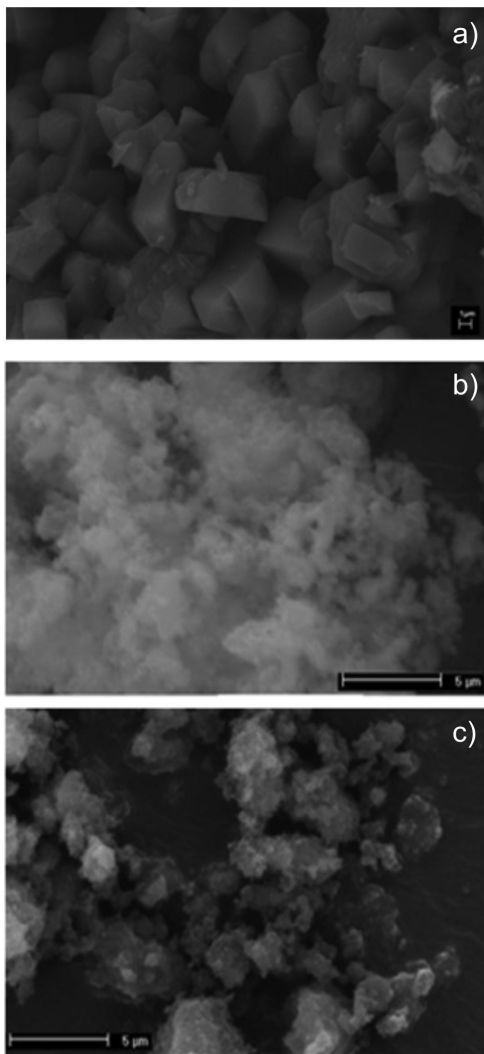


Figura 2. Morfología de zeolitas preparadas, a) zeolita ZSM-5, denominada SAC-5, b) zeolita beta, denominada SAC-7 y c) zeolita beta comercial (Zeolyst)

Espectroscopia de infrarrojo

En la Figura 4 se presentan dos espectros de infrarrojo que corresponden a la muestra SAC-7 y a la zeolita beta comercial (zeolyst) en donde se aprecia por comparación que prácticamente las bandas son las mismas. Por ejemplo, ambos espectros presentan bandas en 457, 520 cm^{-1} , aunque en el caso de la muestra SAC-7, sean menos pronunciadas y aparezcan como hombros, estas bandas son características de las fases zeolíticas, ya que reflejan el enlace de TO (donde T = Si o Al), así como del grado de cristalinidad y ordenamiento de la estructura.^{1,2} También presentan las bandas de 798 y 1097 cm^{-1} , las cuales indican los enlaces de tipo Si-O-Si de tipo simétrico y asimétrico respectivamente. Como era de esperarse la muestra SAC-7 presenta una mayor intensidad en la banda de 798 cm^{-1} , debido a su mayor concentración de sílice. Finalmente, cabe destacar la banda que aparece en la región de 1230 cm^{-1} y que es característica de la zeolita beta,^{28,29} así como la banda en 1398 cm^{-1} que corresponde al agente director de estructura.^{28,29} Como se observa en la Figura 4, solo la zeolita beta (zeolyst) comercial presenta esta banda. Por el

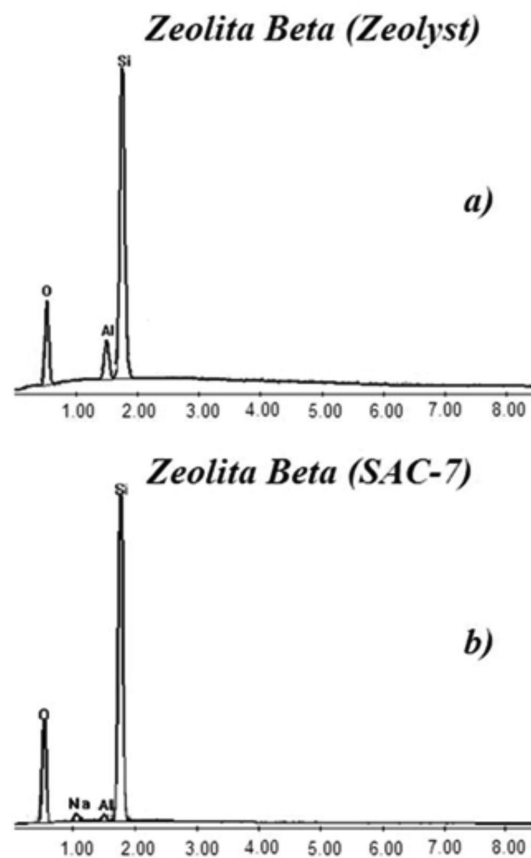


Figura 3. Espectros de análisis elemental por EDS a) zeolita beta (Zeolyst), b) zeolita beta (SAC-7)

contrario, la muestra SAC-7, aunque contiene agente director de estructura, no presenta la banda de 1398 cm^{-1} lo que es indicativo de la baja concentración utilizada de este agente en la formulación del gel precursor de zeolitas.

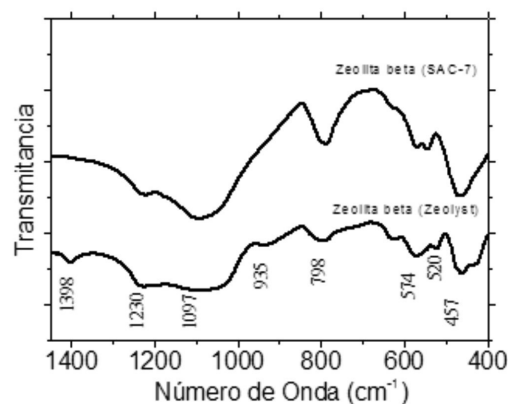


Figura 4. Espectros de infrarrojo, a) zeolita beta Zeolyst, b) zeolita SAC-7

CONCLUSIONES

Se prepararon zeolitas tipo beta ricas en contenido de silicio por el método de gel seco asistido con vapor de agua, empleando una baja concentración de agente director de estructura (0.09 moles). Se estudio el efecto de la concentración de agente director de estructura, relación Si/Al, la temperatura y el tiempo de cristalización. Las zeolitas preparadas presentaron mezclas de fases tales como BEA, ZSM-12 (MTW) y ZSM-5 (MFI), a excepción de la muestra SAC-5,

donde solo se obtuvo la fase ZSM-5. Con base en los resultados obtenidos se pueden establecer las variables de síntesis que favorecen la concentración de una fase zeolítica en particular en el producto final. Por ejemplo, para obtener una mayor cantidad de zeolita beta se requiere una temperatura en el intervalo de 160° C y 170° C y un tiempo de síntesis de 48 h aproximadamente. También, los resultados de caracterización indican que la muestra SAC-7 presenta una mayor concentración de zeolita beta y tiene mayor cristalinidad y mejor morfología que la zeolita beta (zeolyst) comercial. El trabajo futuro está orientado hacia la obtención de zeolita beta pura y sin contenido de aluminio, mediante un incremento en la concentración de agente director de estructura y evitar la formación de zeolita MTW, ya que como se discutió anteriormente el aumento de tiempo de síntesis promueve la formación de cuarzo y la disminución de la temperatura favorece la formación de zeolita ZSM-5.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero de los Proyectos SIP 2013-1239 y Conacyt 106891 y 153356.

REFERENCIAS

1. Barrer, R.M.; *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press: London, 1982.
2. Szostak, R.; *Molecular Sieves Principles of Synthesis*, Nostrand Reinhold: New York, 1989.
3. Breck, D. W.; *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, Wiley: New York, 1974.
4. Fengsheng, S.; Chungsyng, L.; Shih-Chun, K.; Wanting, Z.; *Energy Fuels* **2010**, *24*, 1441.
5. Coronas, J.; *Chem. Eng. J.* **2010**, *156*, 236.
6. Masters, A. F.; Maschmeyer, T.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142*, 423.
7. Dimitrov, L.; Mihaylov, M.; Hadjiivanov, K.; Mavrodinova, V.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *143*, 291.
8. Cejka, J.; Centi, G.; Perez-Pariente, J.; Roth W. J.; *Catal. Today*, **2012**, *179*, 2.
9. Cundy, C. S.; Cox, P.A.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *82*, 1.
10. Cundy, C. S.; Cox, P.A.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663.
11. Alfaro, S.; Valenzuela, M. A.; Bosch, P.; *J. Porous Mater.* **2009**, *16*, 337.
12. Xu, W.; Dong, J.; Li, J.; Li, F.; Wu, J.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 755, doi: 10.1039/C39900000755
13. Matsukata, M.; Ogura, M.; Osaki, T.; Prasad Rao, P.R.H.; Nomura, M.; Kikuchi, E.; *Top. Catal.* **1999**, *9*, 77.
14. Goergen, S.; Guillon, E.; Rebours, B.; Sorbier, L.; Patarin, J.; Rouleau, L.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *170*, 444.
15. Goergen, S.; Guillon, E.; Patarin, J.; Rouleau, L.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *126*, 283.
16. Chen, B.; Huang, Y.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *123*, 71.
17. Tianying, N.; Yingxia, L.; Jianwei, L.; Biaohua, C.; *Chin. J. Catal.* **2009**, *30*, 191.
18. Shao, H.; Yao, J.; Ke, X.; Zhang, L.; Xu, N.; *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 956.
19. Prasad Rao, P.R.H.; Leon y Leon, C.A.; Ueyama, K.; Matsukata, M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *21*, 305.
20. Matsukata, M.; Kizu, K.; Ogura, M.; Kikuchi, E.; *Cryst. Growth Des.* **2001**, *1*, 509.
21. Inagaki, S.; Nakatsuyama, K.; Saka, Y.; Kikuchi, E.; Kohara, S.; Matsukata, M.; *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 10285.
22. Higgins, J.B.; La Pierre, R.B.; Schlenker, J.L.; Rohrman, A.C.; Wood, J.D.; Kerr, G.T.; Rohrbaugh, W.J.; *Zeolites*, **1988**, *8*, 446.
23. Altwasser, S.; Welker, C.; Traa, Y.; Weitkamp, J.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *83*, 345.
24. La Pierre, R.B.; Partridge, R.D.; Chen, N.Y.; Wong, S.S.; *US Patent 4,501,926* **1985**.
25. Oleck, S.M.; Wilson, R.C.; *US Patent 4,568,655* **1986**.
26. Corma, A.; Navarro, M.T.; Rey, F.; Rius, J.; Valencia, S.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2277.
27. Wadlinger, R.L.; Kerr, G.T.; Rosinski, E.J.; *US Patent 3,308,069* **1967**.
28. Majano, G.; Mintova, S.; Ovsitser, O.; Mihailova, B.; Bein, T.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *80*, 227.
29. Mintova, S.; Valtchev, V.; Onfroy, T.; Marichal, C.; Knozinger, H.; Bein, T.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *90*, 237.
30. Arnold, A.; Hunger, M.; Weitkamp, J.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *67*, 205.
31. Chaikittisilp, W.; Yokoi, T.; Okubo, T.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *116*, 188.
32. Kamimura, Y.; Iyoki, K.; Elangovan, S. P.; Itabashi, K.; Shimojima, A.; Okubo, T.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *163*, 282.
33. Iyoki, K.; Kamimura, Y.; Itabashi, K.; Shimojima, A.; Okubo, T.; *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 730.
34. Kamimura, Y.; Itabashi, K.; Okubo, T.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *147*, 149.
35. Majano, G.; Delmotte, L.; Valtchev, V.; Mintova, S.; *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4184.
36. Bandyopadhyay, R.; Kubota, Y.; Sugimoto, N.; Fukushima, Y.; Sugi, Y.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *32*, 81.