

A NEW SYNTHESIS OF NANOPORE (MCM-41), SUBNANOPORE (ZSM-5) AND COMPOSITES ZSM-5/MCM-41 FROM VENEZUELAN KAOLIN. EFFECT OF CTAB/Si RATIO

Eleida Sosa^a, Fernando Aguirre^a, Pedro Rodríguez^a, Alvaro Uzcátegui^a, Andrés Eloy Mora^b, Jorge Fernández^b, Gema González^c y Freddy Emilio Imbert^{a*}

^aLaboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101.

^bLAQUEM Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101

^cLaboratorio de Materiales, Centro de Ingeniería III, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Altos de Pipe, Carretera Panamericana Km 11, Los Teques.

*Autor de Correspondencia, e-mail: imbert@ula.ve, phone: +58 274 2401371, Fax: +58 274 2401286.

Recibido: Mayo 2011. Aprobado: Septiembre 2011.

Publicado: Noviembre 2011.

ABSTRACT

The use of national kaolin and silicates as feedstock for the synthesis of micropore (ZSM-5, sub-nanometric dimensions: $\varnothing = 0.56$ nm), mesopore (MCM-41, nanometric dimensions: $\varnothing = 3$ nm) and composites subnano/nano pores (ZSM-5/MCM-41) materials was successful. The pure phases ZSM-5 and Al-MCM-41 were synthesized using TPA and CTABr as structure directing agent, respectively. The composite materials were prepared from zeolites crystallised for 18 or 24 h and surfactant/Si = 0.26 or 0.17. The solids were characterized by SEM-EDX, TEM, XRD and N₂ adsorption. The SEM-EDX analysis showed an increase of crystalline domain size and Si/Al ratio of zeolite with crystallization time. The composite materials were obtained from gels with surfactant/Si = 0.17.

Keywords: synthesis, ZSM-5, MCM-41, Kaolin, composite materials ZSM-5/MCM-41.

NUEVA SINTESIS DE MATERIALES NANO (MCM-41), SUBNANOPOROSOS (ZSM-5) Y COMPUESTOS ZSM-5/MCM-41 A PARTIR DE CAOLÍN VENEZOLANO. EFECTO DE LA RELACIÓN CTAB/Si

RESUMEN

El empleo de caolín nacional y silicatos de producción nacional, como materia prima para las síntesis de los materiales microporosos (ZSM-5, de dimensiones sub-nanométricas: $\varnothing = 0,56$ nm), mesoporosos (MCM-41, de dimensiones nanométricas: $\varnothing = 3$ nm) y compuestos subnano/nano porosos (ZSM-5/MCM-41) fue exitoso. Se sintetizaron las fases puras empleando TPA como agente director de estructura para la para la MCM-41. Los materiales compuestos se prepararon a partir de zeolitas cristalizadas por 18 ó 24 h y relaciones surfactante/silicio = 0,26 ó 0,17. Los sólidos obtenidos se analizaron mediante las técnicas de MEB-EDX, TEM, DRX y adsorción de N₂. Mediante MEB-EDX se observó el aumento de las dimensiones del dominio cristalino de la zeolita y de la relación Si/Al, con el tiempo de cristalización. Los sólidos compuestos se obtuvieron a partir de los geles con relación surfactante/silicio = 0,17.

Palabras claves: síntesis, ZSM-5, MCM-41, caolín, materiales compuestos ZSM-5/MCM-41.

INTRODUCCIÓN

Existe un gran número de procesos industriales, como la alquilación de butenos con isobutano y pentanos para obtener gasolinas de alto octanaje, que requieren de catalizadores ácidos que puedan remplazar los catalizadores tradicionales (ácido sulfúrico o fluorhídrico ambos muy tóxicos y corrosivos) [1]. Todo esto ha dirigido el interés hacia la preparación de tamices moleculares con un sistema combinado de nano y

subnanoporos, a partir de materia prima nacional, basados en experiencias previas de nuestro laboratorio [2, 3], lo cual puede abaratar los costos de producción. Varias estrategias han sido diseñadas para obtener materiales que posean altas áreas superficiales y un tamaño de poro que permita la transferencia de moléculas de gran tamaño, característico de los sólidos mesoporosos, los cuales poseen poros entre 2 y 5 nm, y con la acidez y estabilidad hidrotérmica de las zeolitas [4]. El objetivo del presente

trabajo es sintetizar sólidos tipo ZSM-5, tipo MCM-41 y materiales compuestos tipo ZSM-5/MCM-41, a partir de caolín venezolano y en particular determinar el efecto de la relación CTMAB/Si en la síntesis de estos materiales compuestos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Todas las síntesis se realizaron utilizando caolín venezolano como fuente de partida de aluminio y silicio, y silicato de sodio (GlassVen), lo que representa una alternativa muy económica por ser materia prima de origen nacional.

Síntesis de los sólidos tipo ZSM-5

Para la síntesis de ZSM-5, se preparó una solución **A**, disolviendo el agente director de estructura, Bromuro de tetra propil amonio (TPA, Merck-Schuchardt, 99%) y Silicato de Sodio (GlassVen, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,18$), en agua (bidestilada y desmineralizada) agitando a temperatura ambiente por media hora. A esta solución **A** se le agregó la solución **B**, preparada previamente, dispersando la cantidad adecuada de metacaolín (900°C por 3h) en agua (bidestilada y desmineralizada) acidificada con ácido sulfúrico. La composición del gel de síntesis fue $\text{SiO}_2:0,0165\text{Al}_2\text{O}_3:0,11\text{TPA}:27,24\text{H}_2\text{O}$. Se dejó cristalizar a 160 °C durante 3, 6, 12, 18 y 24 horas, al finalizar este período se enfría hasta temperatura ambiente, se filtra, se seca y calcina [4].

Síntesis de los materiales compuestos ZSM-5/MCM-41

La síntesis de los materiales compuestos se llevó a cabo a partir de los productos del proceso anterior, obtenidos a dos tiempos de cristalización ($t_c = 18$ y 24 h), antes de filtrar. A este material de partida se le agregó una solución **C** del surfactante (Ste), Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Merck), en agua (destilada y desmineralizada) para obtener relaciones $\text{Ste/Si} = 0,17$ y 0,26, se agitó por media hora, a continuación se ajustó el pH a 10,5 con H_2SO_4 , luego se le aplicó un tratamiento hidrotérmico a 100°C por 24h, subsecuentemente se filtró y se lavó con

etanol, se seco durante la noche a 100°C, finalmente se calcinó 6 h en una mufla a 520°C y luego en un horno en flujo de aire de 60 ml/min a 520°C, 6h.

Síntesis de los materiales tipo Al-MCM-41

En la síntesis de MCM-41 modificado con aluminio, inicialmente, se dispersó el metacaolín (900°C por 3h) en silicato de sodio y luego de agitar durante 30 min se calentó a 100 °C por 3 horas, posteriormente, se dejó enfriar y se agregó a una solución que contenía Bromuro de cetiltrimetilamonio. La composición del gel de síntesis fue la siguiente: $\text{SiO}_2:0,0165\text{Al}_2\text{O}_3:0,26\text{CTMB}:100\text{H}_2\text{O}$. El pH se reguló a 10,5 empleando ácido sulfúrico concentrado, se agitó durante 3 horas a temperatura ambiente, posteriormente la mezcla se colocó en un reactor provisto de una camisa de teflón para llevar a cabo un tratamiento térmico a 100°C durante 24 horas. A continuación el sólido obtenido se filtró, se lavó con etanol y se secó durante la noche a 100°C, luego se calcinó 6 h en una mufla a 520°C y luego en un horno en flujo de aire de 60 ml/min a 520°C, 6h. Se siguió el procedimiento reportado en [6], con modificaciones en el tiempo de tratamiento térmico y la relación Si/Al.

Caracterización

Los materiales preparados fueron analizados y caracterizados mediante las diversas técnicas. La morfología y el tamaño de partícula de los sólidos sintetizados fue determinada empleando el microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Hitachi modelo S-2500 acoplado a una interfase NORAN para la captura de las imágenes. Los análisis se llevaron a cabo dispersando las muestras en butanol utilizando ultra sonido, luego una gota se deposita sobre un porta muestra de grafito, una vez secas se recubren con una delgada capa de oro, para elevar su conductividad. El análisis por EDX se realizó en un KEVEX Delta-3, acoplado al MEB. El análisis de microscopía electrónica de transmisión (MET) se hizo en un Philips modelo CM10. El análisis estructural se llevó a cabo mediante difracción de Rayos-X (DRX). Para el

rango de 2θ de 5 a 70° , las medidas se tomaron utilizando el método de difracción de polvo, empleando un equipo de rayos-X marca Philips PW 1130/90/96, utilizando una radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) a una velocidad de 0.02° . Para el análisis de la mesoestructura se empleó un equipo Siemens modelo D5005, el generador fue operado a 40 kV y 30 mA, con una radiación Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), con rendija receptora fija en 0,2 mm y la de divergencia variable fue ajustada a 1mm. Se barrió un rango de 2θ comprendido entre 1° a 7° , con un paso de barrido de $0,020^\circ$ y un tiempo de paso de 0,8s. La textura fue investigada utilizando la adsorción de N $_2$ a 77K en un sortómetro marca Micromeritics modelo ASAP 2010.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Morfología y tamaño de cristales

Las síntesis de las fases puras (ZSM-5 y MCM-41) y de los materiales compuestos (ZSM-5/MCM-41) fueron exitosas, como lo evidenciaron los análisis de MEB, TEM, DRX y adsorción de N $_2$. En La fig. 1 se muestran las micrografías de MEB, de la evolución de la síntesis de la zeolita ZSM-5 a partir de metacaolín en función del tiempo de cristalización.

En la imagen mostrada en la figura 1A se aprecia el arreglo laminar que posee el metacaolín empleado como fuente de silicio y aluminio para todas las síntesis. Las figuras 1B-F muestran que en la medida que se incrementa el tiempo de cristalización, aumenta la presencia de cristales de zeolita ZSM-5 y disminuye el material de partida. Los cristales de la zeolita ZSM-5 presentan una forma cúbica con biselados cada vez más definidos, esta morfología coincide con la reportada para la zeolita ZSM-5 en la literatura [5, 7]. A partir de las imágenes obtenidas por MEB se calculó el tamaño promedio de los dominios cristalinos de la zeolita, éste exhibe una clara tendencia a crecer en la medida que aumenta el tiempo de cristalización, como se aprecia en la figura 2.

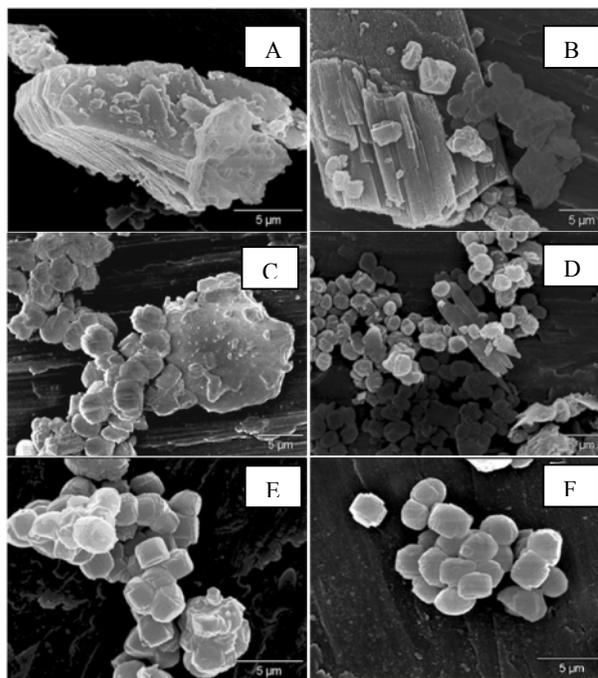


Fig. 1. Micrografías de los sólidos: A) metacaolín, material obtenido a diferentes tiempos de cristalización: B) 3 h, C) 6 h, D) 12 h, E) 18 h y F) 24 h.

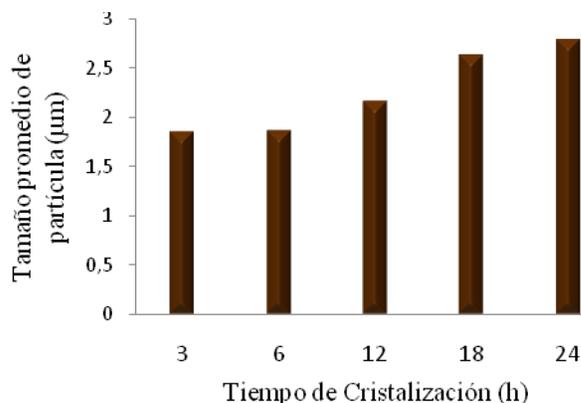


Fig. 2. Tamaño del dominio cristalino en función del tiempo de cristalización de la zeolita.

Las micrografías de la figura 3 corresponden al Al-MCM-41 sintetizado como referencia, en ellas, se pueden apreciar partículas en forma de bastones y tipo coral ambas morfologías han sido reportadas en la literatura para sólidos mesoporosos [8].

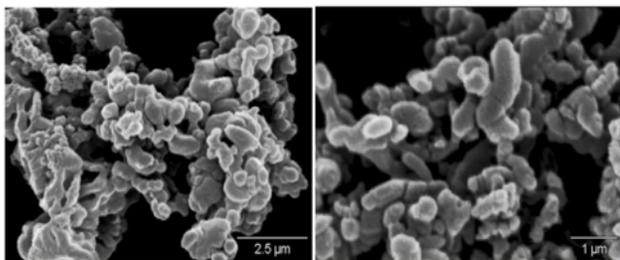


Fig. 3. Micrografía del sólido tipo MCM-41 sintetizado a partir de metacaolín

La figura 4 contiene las micrografías de los sólidos sintetizados con relación surfactante/silicio (S_{te}/Si) de 0,26 ó 0,17 y con 18 ó 24 horas de cristalización (t_{Cr}).

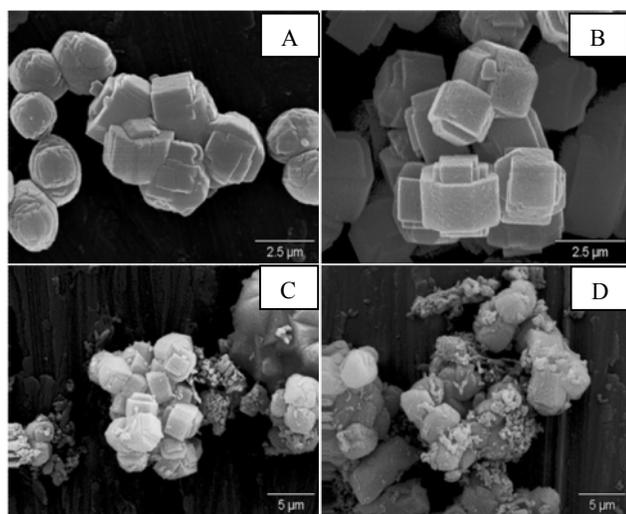


Fig. 4. Micrografías de los sólidos: A) $S_{te}/Si=0,26$, $t_{Cr}=18h$, B) $S_{te}/Si=0,26$, $t_{Cr}=24h$, C) $S_{te}/Si=0,17$, $t_{Cr}=18h$ y D) $S_{te}/Si=0,17$, $t_{Cr}=24h$.

Las imágenes correspondientes a las muestras $S_{te}/Si=0,26$ a ambos tiempos de cristalización (fig. 4A y B) presentan solo la morfología típica de las zeolitas ZSM-5. No obstante, los sólidos obtenidos con $S_{te}/Si=0,17$ están constituidos por dos morfologías (fig. 4C y D), una correspondiente a la zeolita ZSM-5 de cristales grandes y la otra típica de la MCM-41 (partículas más pequeñas). En estas imágenes (Fig. 4C y 4D) se observa la topografía de los cristales con una superficie rugosa. La formación del material mesoporoso se está formando a partir del gel sin reaccionar y de la disolución parcial del material superficial de los cristales de zeolita. La ausencia de

material mesoporoso, en los sólidos $S_{te}/Si=0,26$, puede estar relacionada con la cristalización preferencial de ZSM-5 aun después de incorporar el surfactante (CTAB) al gel de síntesis, debido a la competencia que existe entre la formación de los cristales aislados de ZSM-5 y la condensación de los gérmenes (partículas coloidales) de ZSM-5 en torno al agente director de la mesofase (CTAB) para formar las paredes del sólido mesoporoso [9].

Aunado a esto, la presencia de gran cantidad de micelas en lugar de favorecer la formación del mesoporoso, entorpece la interacción entre las moléculas de surfactante y las especies de silicio o aluminio, debido a la poca libertad que hay en el gel para la transferencia de especies, predominando la interacción orgánica-orgánica e inorgánica-inorgánica sobre la interacción electrostática surfactante-silicio y/o aluminio [10]. Este efecto disminuye en la síntesis de los sólidos $S_{te}/Si=0,17$ en donde la menor cantidad de surfactante favorece la relación del par orgánico-inorgánico, eje principal del mecanismo de formación de la MCM-41.

Composición química

La relación Si/Al del material de partida y de los sólidos sintetizados se determinó mediante el análisis por EDX. En el caso de las zeolitas se pudo observar que existe mayor incorporación de silicio al aumentar el tiempo de cristalización (tabla 1).

Esto puede atribuirse al proceso de zeolitización (transformación del material amorfo metacaolín a un material cristalino: zeolita), aunado a esto, la estructura zeolítica a medida que aumenta el tiempo de cristalización continua en transformación para alcanzar mayor estabilidad, lo cual favorece la incorporación de silicio (especie más estable que el Al en la red) [7].

Tabla 1. Relación Atómica Si/Al del caolín (material de partida) y las zeolitas, medida por EDX.

Sólido	Tiempo de Cristalización (h)	Si/Al (nominal)	Si/Al (experimental)
Metacaolín	---	1	1,1
ZSM-5	---	25	26,1
ZSM-5	3	30	12,4
ZSM-5	6	30	12,9
ZSM-5	12	30	19,8
ZSM-5	18	30	25,9
ZSM-5	24	30	27,7

El valor experimental de la relación Si/Al del sólido Al-MCM-41, que se sintetizó como referencia, fue 32 muy cercano al esperado (Si/Al=30).

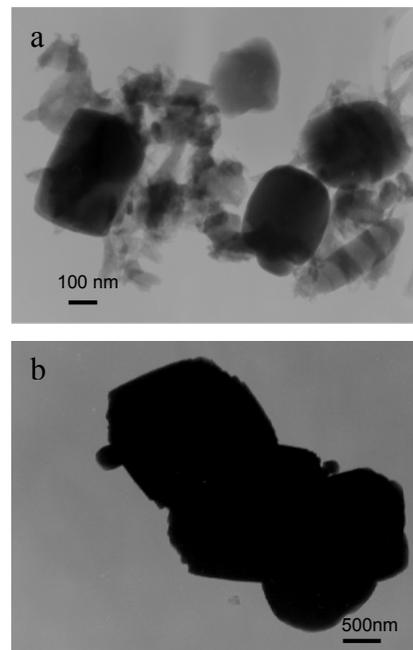
En los sólidos compuestos, que tienen dos tipos de morfologías como se mencionó anteriormente (Fig.4C y 4D). El análisis químico se realizó a cada una de las morfologías separadamente, para determinar la relación Si/Al de cada una.

Los sólidos sintetizados con $S_{te}/Si = 0,26$ presentan mayor relación Si/Al que las zeolitas de partida para su síntesis, esto se debe al tratamiento térmico que se realiza luego de la incorporación del surfactante, que favorece la cristalización y la incorporación de silicio en la red cristalina con el tiempo (ver tablas 1 y 2). Por otra parte, en los sólidos sintetizados con $S_{te}/Si = 0,17$, las partículas con morfologías diferentes tienen distintas relaciones Si/Al, con un notable aumento de silicio en las estructuras típicas de los sólidos mesoporosos. Esto se puede atribuir a que, la incorporación del aluminio, proveniente del gel remanente, en la estructura mesoporosa está limitada [11].

Tabla 2. Relación Atómica Si/Al medida por EDX de los sólidos a diferentes tiempos de cristalización.

SÓLIDO	*tc (h)	CTAB/Si	ZSM-5 Si/Al	MCM-41 Si/Al
ZSM-5/MCM-41	18	0,26	33,13	----
ZSM-5/MCM-41	24	0,26	30,72	----
ZSM-5/MCM-41	18	0,17	33,62	132,6
ZSM-5/MCM-41	24	0,17	32,10	118,33

La Fig. 5 corresponde a las imágenes de MET para las muestras con 24h de cristalización y relación CTAB/Si 0,26 ó 0,17. En la imagen correspondiente a la relación 0,17 (Fig. 5a) se pueden observar los cristales de zeolita y de material mesoporoso mientras que en la relación 0,26 (Fig. 5b) solo se observan los cristales de la zeolita.

**Fig. 5.** Imágenes de MET material sintetizado a partir de zeolitas con tiempo de cristalización de 24 y relación CTAB/Si: a) 0,17 y b) 0,26.

Análisis estructural

En los patrones de difracción de rayos-X de las zeolitas, se observó, un aumento en las intensidades de las líneas de reflexión, con el tiempo de cristalización (fig. 6), lo que soporta lo encontrado por MEB (fig.1) y MET (fig. 5). Demostrando que la cristalinidad de las muestras aumenta con el tiempo de cristalización.

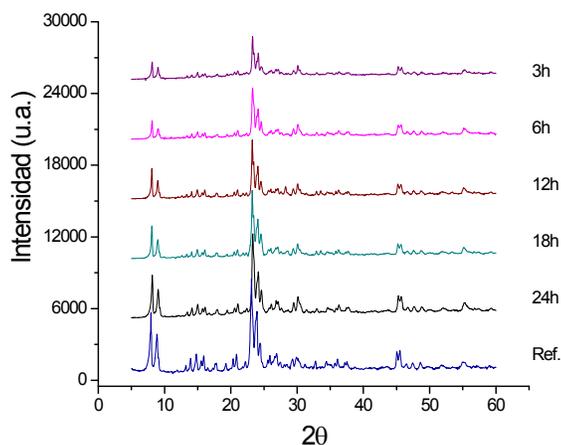


Fig. 6. Difractogramas de la zeolita ZSM-5 sintetizada a partir de caolín con diferentes tiempos de cristalización y la ZSM-5 de referencia.

El difractograma del mesoporoso sintetizado presenta las reflexiones correspondientes a materiales del tipo Al-MCM-41, altamente ordenado como se desprende de la intensidad de las líneas de difracción (fig. 7).

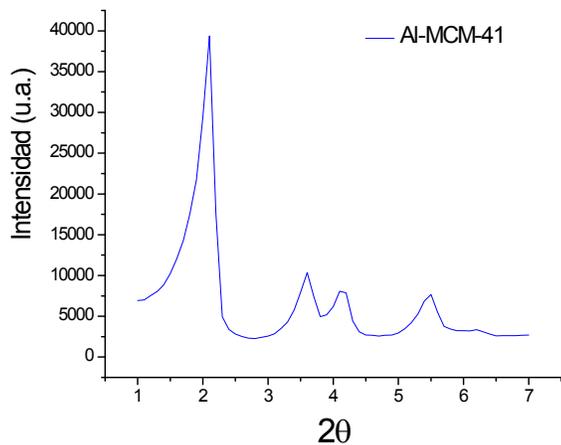


Fig. 7. Difractograma del sólido mesoporoso tipo Al-MCM-41 sintetizado a partir de caolín.

Los difractogramas de los sólidos compuestos sintetizados a partir de las zeolitas sintetizadas 18 ó 24 h y de ambas relaciones de Surfactante/Silicio ($St_e/Si = 0,17$ ó $0,26$), confirmaron la presencia de ZSM-5 (fig. 8A). Sin embargo, en los difractogramas de ángulos bajos solo se aprecia la formación de material mesoporoso, para los sólidos sintetizados con relación molar $S_{te}/Si = 0,17$, como puede observarse en la figura 8B. Estos resultados concuerdan con las micrografías de MEB (fig. 4) y MET (fig. 5) para estos materiales.

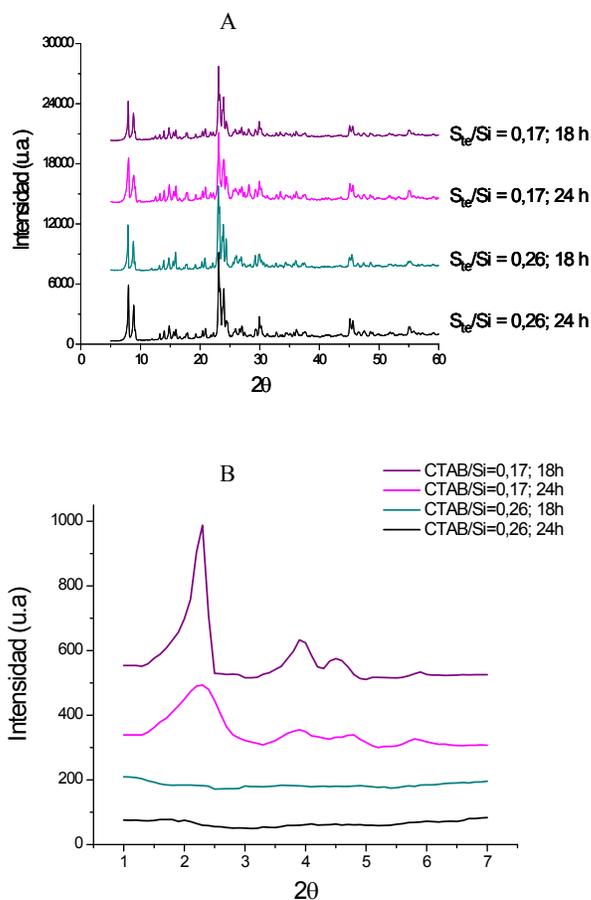


Fig. 8. Difractogramas de los sólidos compuestos a partir de zeolitas sintetizadas a diferentes tiempos de cristalización (18 ó 24 h) y con relación $St_e/Si = 0,26$ y $0,17$: A) Ángulos convencionales y B) Ángulos bajos.

Análisis textural

La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del mesoporoso sintetizado, es tipo IV y totalmente reversible

característica de los materiales mesoestructurados del tipo Al-MCM-41 (fig. 9) [12]. El área superficial específica fue 813,58 m²/g, con un volumen y diámetro de poro de 0,62 cm³/g y 3,14 nm, respectivamente. Estos valores son similares a los de sólidos sintetizados con fuentes de aluminio y silicio convencionales [12].

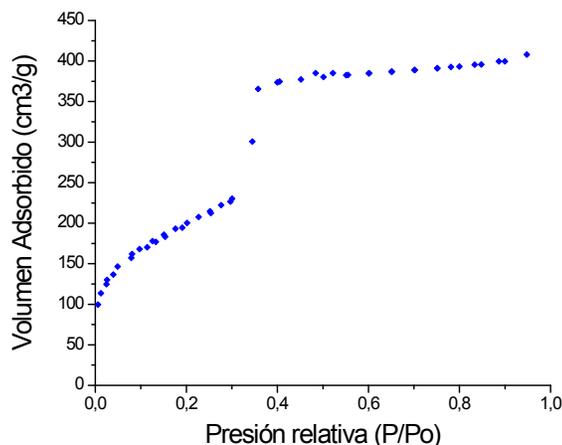


Fig. 9. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno del mesoporoso tipo Al-MCM-41.

Los sólidos compuestos obtenidos con relación $S_{te}/Si = 0,26$ tienen isothermas de adsorción tipo I (fig. 10), características de los sólidos microporosos, esto coincide con los resultados obtenidos por MEB, MET y DRX, en donde se identificó la estructura y morfología de la ZSM-5. Para los sólidos obtenidos con menor relación S_{te}/Si las isothermas a bajas presiones relativas son similares a las tipo I, sin embargo a presiones relativas superiores se observó un aumento del volumen de gas adsorbido relacionado con el llenado de mesoporos (fig. 10).

A partir de los datos de la adsorción de nitrógeno se obtuvieron las áreas superficiales específicas y los volúmenes de poro de los sólidos sintetizados. Como se aprecia en la tabla 3 el área superficial de las zeolitas aumenta con el tiempo de cristalización, corroborando que el proceso de zeolitización del metacaolín fue exitoso y es función del tiempo de cristalización; mientras que el volumen de poro presenta cambios en el rango de 0,06 a 0,09 cm³/g. Al disminuir la relación Ste/Si , para los

sólidos compuestos se produjo un aumento significativo del área superficial y del volumen de poro. El volumen de poro prácticamente se triplica al pasar de 0,09 (Ste/Si = 0,26) a 0,3 cm³/g (Ste/Si = 0,17), demostrando así la formación de mesoporos en estos materiales.

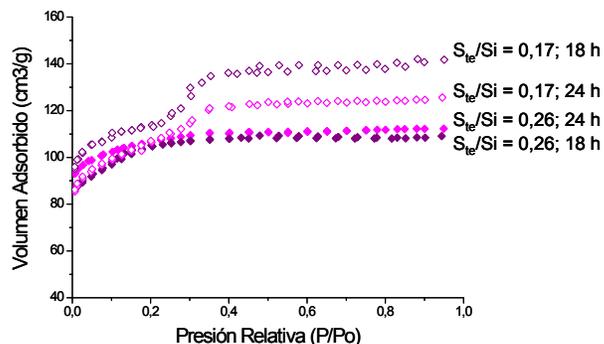


Fig. 10. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los sólidos compuestos.

Tabla 3. Área Superficial específica y volumen de poro de los sólidos sintetizados.

SÓLIDO	*tc (h)	Ste/Si	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³)
ZSM-5	3	---	232,8	0,07
ZSM-5	6	---	253,1	0,07
ZSM-5	12	---	273,7	0,06
ZSM-5	18	---	304,4	0,06
ZSM-5	24	---	313,1	0,08
ZSM-5/ MCM-41	18	0,26	337,4	0,09
ZSM-5/ MCM-41	24	0,26	345,71	0,09
ZSM-5/ MCM-41	18	0,17	435,16	0,30
ZSM-5/ MCM-41	24	0,17	394,96	0,28

CONCLUSIONES

En la ruta de síntesis seguida, la formación de mesoporosidad en los sólidos compuestos se ve favorecida con la disminución de la relación Ste/Si. Los resultados obtenidos confirman que el uso de fuentes minerales como caolín es una excelente alternativa para obtener aluminosilicatos disminuyendo los costos de la síntesis. En las condiciones de la presente síntesis los sólidos compuestos presentan dos morfologías diferenciadas con composiciones químicas diferentes.

ACKNOWLEDGEMENTS

Los autores agradecen al CDCHT-ULA por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo a través de los proyectos C-1603-08-08-EM, C-1460-07-08-A y C-1601-08-08-AA.

REFERENCES

- [1] A. Corma, A. Martínez “The Chemistry of Catalytic processes” in (M. Guisnet, J.P. Gilson, Eds) *Zeolites for Cleaner Technologies*. Imperial College Press, London, 2002.
- [2] F. E. Imbert, C. Moreno, A. Montero, B. Fontal y J. Lujano (1994) “Venezuelan Natural aluminosilicates as a feedstock in the synthesis of zeolite A” *Zeolites*, 1: 374 – 378.
- [3] Br. Isabel Jaimes (2000), “Síntesis de zeolitas tipo A, a partir de Aluminosilicatos Naturales” Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias.
- [4] Tao Y., Kanoh H., Abrams L., Kaneko K. (2006) “Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications” *Chem. Rev.*, 106:896-910.
- [5] Contreras Y., (2002), “Síntesis de zeolitas tipo ZSM-5 y MOR a partir caolín” Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias.

- [6] Kang F., Wang Q., Xiang S. (2005) “Synthesis of mesoporous Al-MCM-41 materials using metakaolin as aluminum source” *Mat. Lett.*, 59: 1426-1429.
- [7] G. Giannetto, A. Montes, G. Rodríguez, *Zeolitas, Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*. Editorial Innovación Tecnológica, Caracas (2000).
- [8] Attard G., Glyle J., Göltner C. (1995) “Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica” *Nature* 378:366-368.
- [9] Lee D., Liu T., (2001) “Synthesis of Micropore/Mesopore Composite Materials” *React. Kinet. Catal. Lett* 72-2:209-218.
- [10] Monnier A., Schüth F., Huo Q., Kumar D., Margolese D., Maxwell R., Stucky G., Krishnamurty M., P. Petroff, Firouzi A., Janicke M., Chmelka B. (1993) “Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures” *Science* 261: 1299-1303.
- [11] Luan Z., Cheng Ch., He H., Klinowski J. (1995) “Thermal Stability of Structural Aluminum in the Mesoporous Molecular Sieve MCM-41” *J. Phys. Chem.* 99:10590-10593.
- [12] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, (2007). *Chemistry of Zeolites and related Porous Materials*. John Wiley & Sons, Singapore, pp 500.