

저온상압하에서의 ZSM-5 결정화 반응에 대한 알칼리 양이온의 영향

김 화 중 · 이 명 철

건국대학교 공과대학 화학생물공학부
(1997년 8월 4일 접수, 1997년 11월 27일 채택)

The Effects of Various Alkali Cations on the Crystallization of ZSM-5 at Atmospheric Pressure and Low Temperature

Wha Jung Kim and Myung Churl Lee

School of Chemical and Biological Engineering, Kon Kuk University, Seoul 143-701, Korea
(Received August 4, 1997, Accepted November 27, 1997)

요 약 : 저온 상압하에서 Li^+ , Na^+ , K^+ 및 Cs^+ 과 같은 알칼리 양이온을 사용하여 M-ZSM-5를 합성한 결과 핵 생성반응 속도는 $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Cs}^+$ 순으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 특히, 저온 상압하에서는 기존의 고온 고압법과 달리 핵 생성 반응 속도가 큰 경우, 결정의 크기도 크다는 것을 알 수 있었다. 즉, 결정의 크기는 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Li}^+$ 의 순으로 감소하였다. 또한 알칼리 양이온의 종류와 관계없이 52 시간 이내에 BET 표면적이 $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 특히 Na^+ 이온의 경우 32 시간 이내에 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 ZSM-5의 합성이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

Abstract : It was realized that the nucleation rate in the synthesis of M-ZSM-5 using various alkali cations such as Li^+ , Na^+ , K^+ and Cs^+ at low temperature and atmospheric pressure was decreased in the order of $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Cs}^+$. Unlike conventional synthesis method at high temperature and pressure, the results showed that at low temperature and atmospheric pressure, the higher the nucleation rate is, the larger the crystal size of M-ZSM-5 obtained; that is, the crystal size in the order of $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Li}^+$. In addition, it also suggests that regardless of alkali cations to be used, the current synthesis method can produce M-ZSM-5 with BET surface area greater than $300 \text{ m}^2/\text{g}$ within 52 hrs. of reaction time, in particular greater than $400 \text{ m}^2/\text{g}$ within 32 hrs. for Na^+ cation.

1. 서 론

다양화, 세분화되어 가고 있는 촉매 반응들에 대한 촉매 특성의 다양화 및 기술 집약화가 최근에 매우 활발히 진행되면서, 합성변수를 조절하여 촉매성능을 최적화함으로써 고부가가치의 촉매를 합성하고자 하는데 연구의 초점이 맞춰지고 있다. 특히, 고체산촉매로서 촉매적 성능이 우수한 ZSM-5의 합성은 고온 고압하에서 알칼리 및 유기 템플레이트를 사용하여 이루어지고 있으며, 이 두 물질은 ZSM-5를 생성시키는 기본적인 물질로서 촉매의 최종적인 형성에 매우 큰 영향을 미치는 인자들로 널리 알려져 있다. 또한, 촉매의 활성 및 선택도는 생성 메커니즘에 따라 매우 민감하게 변화하므로 각 반응에 미치는 반응 변수들을 잘 조절해야 하는 것으로 알려져 있다[1-3]. Nastro 등은 Li^+ , Na^+ , K^+ 과 같은 알칼리 양이온을 이용하여 ZSM-5를 합성한 결과, 결정의 핵 생성반응 속도와 결정크기에 매우 큰 영향을 미칠 뿐만 아니라 알루미늄도 실리케

이트 겔을 형성할 때에 주위의 TPA^+ 와의 상호작용과 함께 각 알칼리 양이온의 특성에 따라 결정이 형성된다는 것을 보고한 바 있다[4]. 또한, 고온 고압의 결정화 반응시에 알칼리 양이온들은 각각의 물리적 특성에 따라 결정의 크기, morphology, 조성 및 격자 구조의 균일성 등에 매우 큰 영향을 미치는 것으로 알려졌다[5].

그러나 최근에 기존의 고온-고압법 대신 저온-상압하에서 양질의 ZSM-5를 합성하는 논문[6-7]이 발표된 이래 촉매적 특성에 큰 영향을 갖는 알칼리 양이온의 효과에 관한 체계적인 연구의 필요성이 대두되고 있다.

따라서 본 실험에서는 저온 상압법을 이용하여 ZSM-5를 합성할 때 촉매 결정의 물리 화학적 특성에 가장 큰 영향을 미치는 인자들중 하나인 알칼리 양이온들 즉, Li^+ , Na^+ , K^+ 및 Cs^+ 을 각각 사용하여 결정화 초기 및 최종 단계에서 이들 각 양이온들이 미치는 영향을 살펴보는데 연구의 목적을 두고 있다.

2. 실험

본 연구에 사용된 반응물들은 다음과 같다. 실리카 원료 Ludox AS-40(Du Pont), 유기 템플레이트로는 tetrapropyl ammonium bromide(동경화성), 알루미늄 원료로는 특급시약인 알루미늄산 소다(Junsei Chem. Co.), 알칼리 원료로는 NaOH 펠릿(Junsei Chem. Co.), KOH 펠릿(Junsei Chem. Co.), LiOH·H₂O 분말(Junsei Chem. Co.), CsOH·H₂O 분말(Acros Organics)을 이용하여 본 실험실에서 제조한 50 wt.% Alkali hydroxide 용액을 사용하였다.

실험에 사용된 물 조성은 7.83M₂O-0.25Al₂O₃-100SiO₂-3TPABr-3500H₂O를 기본 조성으로 하였다. 여기서 M는 알칼리 양이온으로서 Li⁻, Na⁻, K⁻, Cs⁻을 나타내고 각각의 양이온에 따라 독립적으로 실험을 수행하였다. 반응은 100℃로 고정되어진 실리콘 오일조에서 환류장치가 장착된 1 l 테플론 상압 반응기를 350 rpm으로 교반하면서 진행되었다.

2.1 실험절차

반응물을 준비하기 위하여 2개의 비이커를 사용하였다. 반응에 요구되는 50 wt.% Alkali hydroxide 및 증류수 각각 반을 실리카 용액이 들어있는 비이커 I에 첨가하고 나머지는 알루미늄산 소다 용액이 들어있는 비이커 II에 넣었다. 균일한 용액이 될 때까지 각각의 비이커를 잘 혼합한 후, 두 비이커의 용액을 함께 섞어 충분히 교반하여 얻어지는 알루미늄-실리케이트 용액에 TPABr을 첨가하여 균일상 용액이 될 때까지 교반하였다. 균일상 용액이 얻어지면 교반을 멈추고 테플론 상압 반응기에 넣고 100℃, 대기압하에서 일정시간 동안 합성 반응을 수행하였다.

2.2 분석

생성물의 확인과 결정화도 계산을 위하여 CuK_{α1}을 이용한 X-선 회절분석(Rigaku Model D/Max III)이 사용되었다. 생성된 결정의 크기 및 morphology의 확인을 위해서 SEM(Akasi Alpha-25A)을 사용하여 분석하였고, 알칼리 양이온에 따른 결정 구조분석을 위해 ²⁹Si-MAS NMR 및 solid state ²⁷Al-NMR이 사용되었다. NMR 분석에는 Varian UNITY plus-300 FT-NMR spectrometer가 사용되었는데 78.2 MHz와 59.6 MHz에서 각각 측정하였으며, 실온에서 zirconia rotor를 사용하였다. 화학적 이동은 외부 표준물질로 TMS (tetramethylsilane)와 Al(NO₃)₃에 대하여 ppm으로 나타내었다. ²⁷Al 스펙트럼은 반복시간 1.05초로 90° 단일펄스(duration 5 μs)로 여기시켰고 ²⁹Si 스펙트럼은 반복시간 30초 90° 단일펄스(duration 6 μs)로 여기시켜 측정하였다. 마지막으로 생성물의 비표면적은 질소흡착을 이용한 BET(Micrometrics ASAP 2000) 분석을 통하여 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 알칼리 원료 네가지 종류의 알칼리 양이온을 이용하여 저온 상압하에서 합성된 시료들에 대한 반응시간별 결정화도를 나타내었다. 알칼리 양이온에 따른 결정화도 곡선

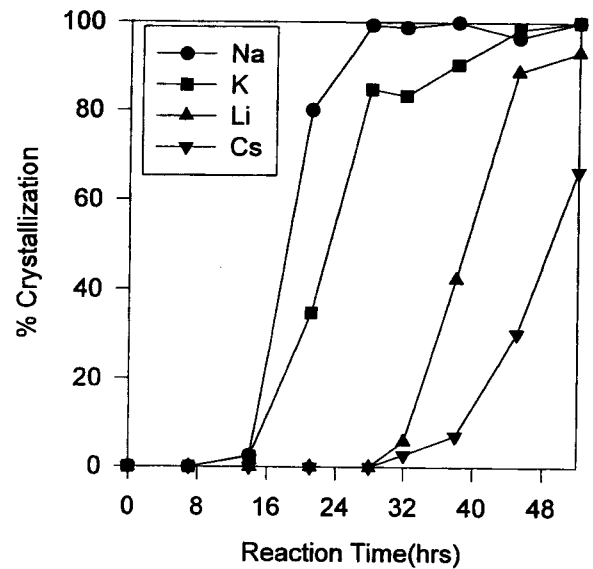


Fig. 1. % Crystallization of M-ZSM-5 obtained from various alkali systems at low temperature and atmospheric pressure.

을 살펴보면 핵심의 유도기간은 Na⁻, K⁻, Li⁻, Cs⁻ 순으로 증가하고 있음을 볼 수가 있다. 이미 알려진 바와 같이 sodium 양이온은 실리카 함량이 높은 제올라이트, 특히 ZSM-5 합성에는 가장 효과적인 결정화제이다[9]. 일반적으로 Na⁻ 이온은 수소결합하고 있는 물분자들을 끊어 보다 규칙적이고 안정된 구조를 형성하여 알루미늄 실리케이트 음이온을 효과적으로 중성화시키는 structure-forming 효과를 가지고 있다. 따라서, Na⁻ 이온은 다른 양이온보다는 알루미늄 실리케이트 음이온과의 결합에 있어서 보다 안정한 형태를 취할 수 있고, 핵 생성 및 결정화 반응을 원활히 진행시킨다. 반면에, 이온반경이 가장 큰 Cs⁻ 이온은 물분자와 상호작용을 통하여 수소결합된 물분자들을 끊어주지만, 물분자와 안정한 구조를 형성하지 못하는 structure-breaking 효과를 가지고 있어 알루미늄 실리케이트 음이온과의 결합으로 발생하는 구조 형성에 오히려 입체적 방해 요인으로 작용한다.

Table 1에는 수화반경이 다른 각각의 양이온에 대한 핵 생성반응 속도를 요약하였다. Na⁻의 경우는 반응초기에 효과적으로 신속한 구조배열이 이루어지기 때문에 핵 생성반응 속도가 가장 크게 나타난 반면, 이온 반경이 가장 큰 Cs⁻ 이온의 경우에는 구조 형성 방해 효과로 인해 다른 양이온들보다 핵 생성반응 속도가 가장 낮음을 볼 수 있다. 또한, Li⁻의 경우는 Na⁻와 함께 구조형성 양이온으로서 용액내에서 작용하지만 본 실험 조건하에서는 효과적인 결정화제로 작용을 못하고 있다. K⁻ 이온은 structure-breaking 양이온으로 알려져 있으나 본 연구 결과를 보면 Na⁻ 이온 다음으로 핵 생성 및 결정화 반응속도가 큰 것을 보여주고 있다.

지금까지 보고된 바에 따르면, 알칼리 양이온의 역할은 매우 다양한 것으로 알려져 있다. Na⁻계에 K⁻ 이온을 첨가하는 경우 핵 생성반응 속도가 증가하는 것은 electrostatic potential의 감소로 알루미늄 실리케이트 음이온의 중성화를 위한 TPA⁻

Table 1. Nucleation Rate of M-ZSM-5 Obtained by Using Various Alkali Cations with their Hydrated Radius

	Alkali cations			
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺
Hydrated cation radius(Å)	2.0	2.28	2.17	2.07
Nucleation rate (hr ⁻¹ ×100)	3.125	7.142	6.666	2.631

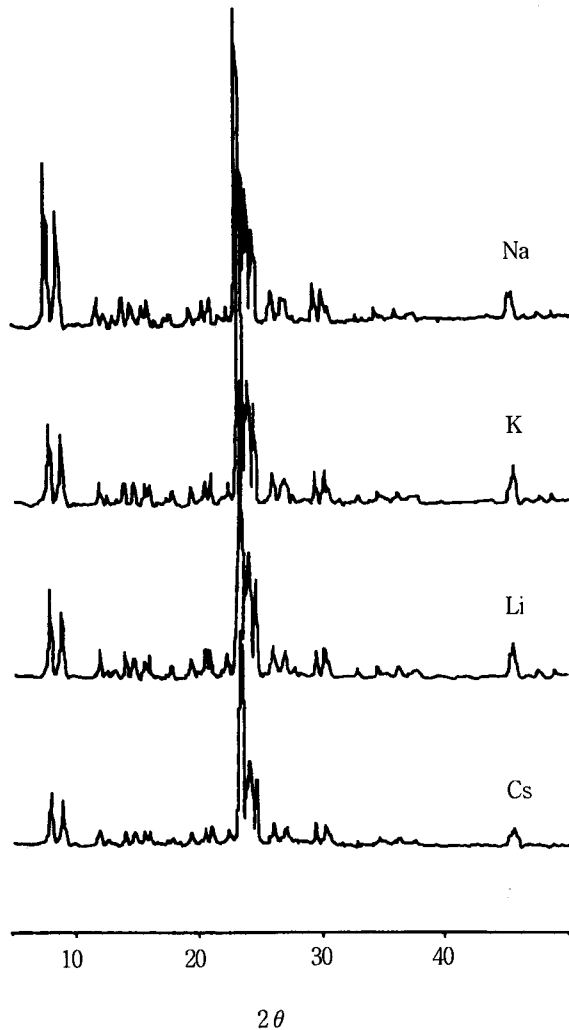


Fig. 2. XRD patterns of M-ZSM-5 obtained from various alkali cations after 52 hrs. of reaction at low temperature and atmospheric pressure.

이온과의 경쟁력이 떨어지기 때문에 알려졌다[9-10]. 따라서, Na⁺ 이온의 경우보다 많은 양의 TPA⁻ 이온이 중성화에 참여할 수 있기 때문이다. 그러나 알칼리 양이온의 실질적인 역할은 반응계에 존재하는 이온의 종류 및 실리카원에 따라 상당히 달라지기 때문에 아직도 명확하게 규명되지 않은 상태이다.

52시간의 반응 후에 얻어진 생성물들에 대한 XRD 패턴을 Fig. 2에 보여주고 있는데 사용된 알칼리 양이온들에 관계없이 ZSM-5 이외의 상은 존재하지 않는 것을 알 수 있다.

Table 2. % Yield of M-ZSM-5 Obtained by Using Various Alkali Cations with Reaction Time

Crystallization time (hr)	Alkali cations			
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺
21	-	6.9	-	-
28	-	10	6.5	-
32	-	11	14.3	-
38	-	34.1	20.7	-
45	-	42	34.2	-
52	20	65	59	12

Table 2는 얻어진 시료에 대한 반응시간별 수율을 나타내었다. 수율은 각각의 반응 시간후에 얻어진 생성물들을 1N의 NaOH 용액으로 서서히 가열하면서 미반응물을 완전히 용해시킨 후 여과하고 건조시켜 얻어진 ZSM-5 결정물의 무게를 쟈 후 초기 용액에 사용된 실리카의 무게로 나누어 얻었다. 그러나 Li⁺과 Cs⁺의 경우에는 결정화도가 매우 낮고 결정의 크기가 작아 반응시간이 48시간 이하에 대해서는 언급한 절차에 의하여 수율을 계산하는데 실패하였다. 결정화도와 마찬가지로 Na⁺, K⁺, Li⁺, Cs⁺순으로 수율이 감소함을 볼 수 있다. 여기서 Na⁺, K⁺의 경우에는 Li⁺, Cs⁺과는 달리 초기에 핵 유도기간이 짧았고 생성된 핵들이 전체적으로 동시다발적인 성장을 이루어 비교적 빠른 시간내에 상대적으로 많은양의 생성물을 얻을 수 있었다.

지금까지 알려진 바에 의하면 핵 유도기간이 짧고 핵 생성 반응 속도가 빠른 경우에는 최종 결정의 크기가 일반적으로 감소한다. 그러나 본 연구에서 수행한 저온 상압법에 의하여 얻어진 결과를 보면 이와는 반대의 결과를 보여주고 있다. 핵 생성반응 속도가 낮은 Li⁺이나 Cs⁺ 이온의 경우에는 다른 두 알칼리 양이온들과는 달리 저온 상압하에서는 결정화 및 성장이 매우 느리게 일어나는 것으로 사료된다.

일반적으로, 결정 크기 및 morphology는 ZSM-5의 촉매적 특성에 매우 큰 영향을 주며, 알칼리도와 유기 템플레이트는 이들을 조절할 수 있는 매우 중요한 물질중의 하나인 것으로 알려졌다. Gabelica 등[11]은 결정의 크기가 알칼리 양이온이 반응물내에 존재하는 알루미늄 실리케이트 겔과 얼마나 효과적으로 결합할 수 있는가에 따라 결정될 수 있다고 보고한 바 있다.

Fig. 3은 각각의 양이온을 사용한 경우 반응시간에 따른 평균 결정크기를 보여주고 있다. 그림에서 보여주고 있는 바와 같이 평균결정 크기는 K⁺ > Na⁺ > Cs⁺ > Li⁺ 순으로 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 structure breaking 효과를 갖고 있는 K⁺ 이온의 핵생성 반응속도가 structure forming 효과를 갖는 Na⁺ 이온보다 느리기 때문에 K⁺ 이온의 경우 평균결정 크기가 큰 것으로 사료된다. 그러나 핵생성 반응속도가 Na⁺와 K⁺ 이온보다 상당히 느린 Cs⁺과 Li⁺ 이온의 경우에는 저온 상압하에서는 Na⁺와 K⁺ 이온과 비교하기 어렵다. 그러나 비슷한 범위의 핵생성 반응속도를 갖는 Cs⁺과 Li⁺ 이온을 비교하면 핵생성 반응속도가 느린 Cs⁺의 경우가 Li⁺ 이온의 경우보다 결정 성장속도가 크다는 것을 알 수 있다. 이들 알칼리 양이온들

Table 3. Linear Crystal Growth Rate Constants and Aspect Ratios of M-ZSM-5 with Various Alkali Cations

Alkali cation	Linear growth rate constant ($\mu\text{m. hr}^{-1}$)	Aspect ratio*
Na ⁺	0.0602	1.03
K ⁺	0.0874	1.06
Li ⁺	0.0164	1.08
Cs ⁺	0.0166	1.12

* : Based on 52 hrs of reaction time

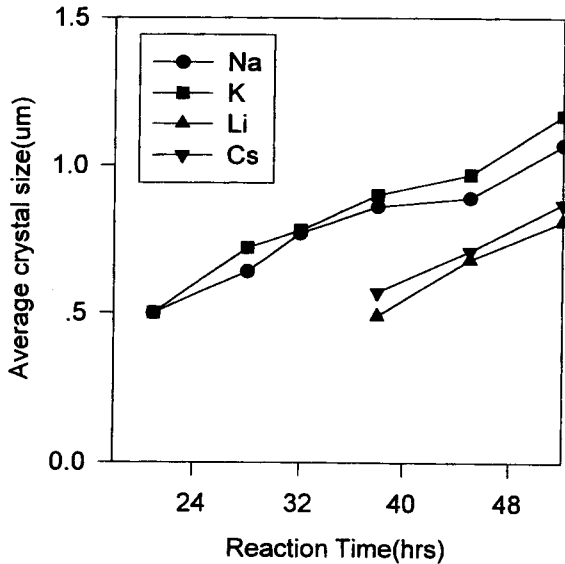


Fig. 3. Average crystal size of M-ZSM-5 with reaction time.

에 대한 선형 결정성장 속도상수 및 aspect 비 ratio(length to width ratio)를 계산하여 Table 3에 요약하였다.

저온 상압법을 이용하여 여러 종류의 알칼리 양이온들을 이용하여 합성한 ZSM-5 시료들에 대한 SEM 사진을 Fig. 4에 보여주고 있다. 앞에서 언급한 대로 Na⁺, K⁺의 결정크기가 Li⁺, Cs⁺보다 큰 것을 볼 수 있다.

또한, 촉매 특성중의 하나인 BET 표면적을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보여주고 있는 바와 같이 BET 표면적은 알칼리 양이온의 종류와 관계없이 반응시간이 길어짐에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 결정화도가 증가함에 따라 결정의 구조가 발달함으로써 비표면적이 증가하게 된다. 특히 Na⁺ 이온을 사용한 경우 반응시간이 32시간 이상 경과하는 경우에는 400 m²/g 이상인 것을 알 수 있다. 나머지의 경우에도 52시간 이내에 300 m²/g 이상의 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 이미 보고된 바에 따르면[12] 550°C에서 메탄올의 전환반응의 경우, ZSM-5 촉매의 수명은 ZSM-5의 결정화 반응시간에 반비례하는 것으로 알려져 있다. 따라서 사용하는 알칼리 양이온의 종류와 관계없이 52시간 내에 300 m²/g 이상의 BET 표면적을 갖는 ZSM-5를 저온 상압하에서 단시간내에 합성할 수 있다는 점이 기존의 고온 고압법에 비하여 충분한 경쟁력을 가지고 있는 것으로 사료된다.

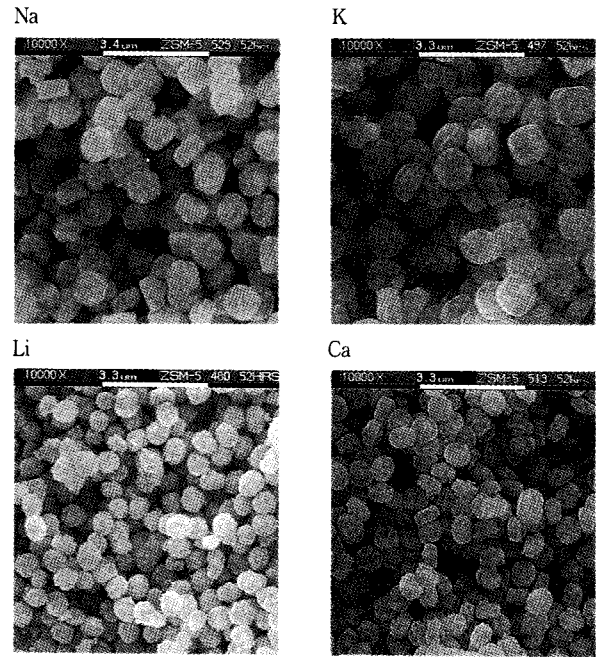


Fig. 4. SEM of M-ZSM-5 obtained from various alkali cations at low temperature and atmospheric pressure.

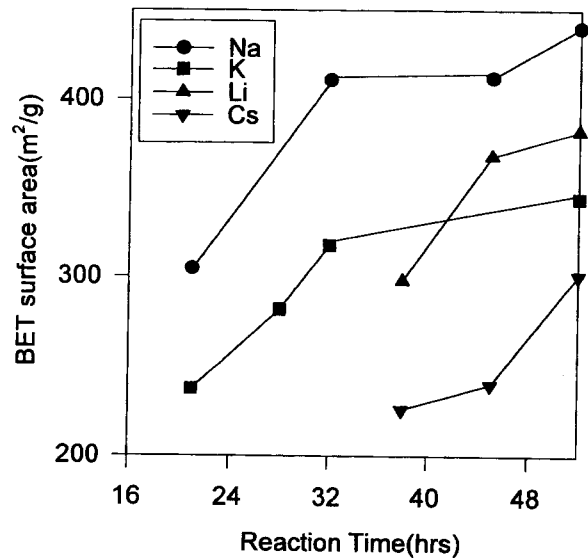


Fig. 5. BET surface area of M-ZSM-5 with reaction time.

ZSM-5의 결정 구조를 알아보기 위하여 52시간의 반응 후에 얻어진 시료들에 대한 ²⁹Si-n.m.r. 분석을 수행하여 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보여주고 있는 바와 같이 -111에서 -112 ppm 부근에서 강한 피크를 보여주고 있으며 약 -115 ppm 부근에서 약한 shoulder 형태의 피크를 보여주고 있다. 이들은 Si(0Al)의 구조에 해당하는 피크로 ZSM-5의 전형적인 특성 피크에 해당한다. 또한 -102에서 -104 ppm 부근에서 보여주고 있는 약하고 넓은 피크는 SiO⁻M (M = TPA⁺ 또는 알칼리 양이온) 또는 SiOH 형태의 골격내 defect에 기인한다

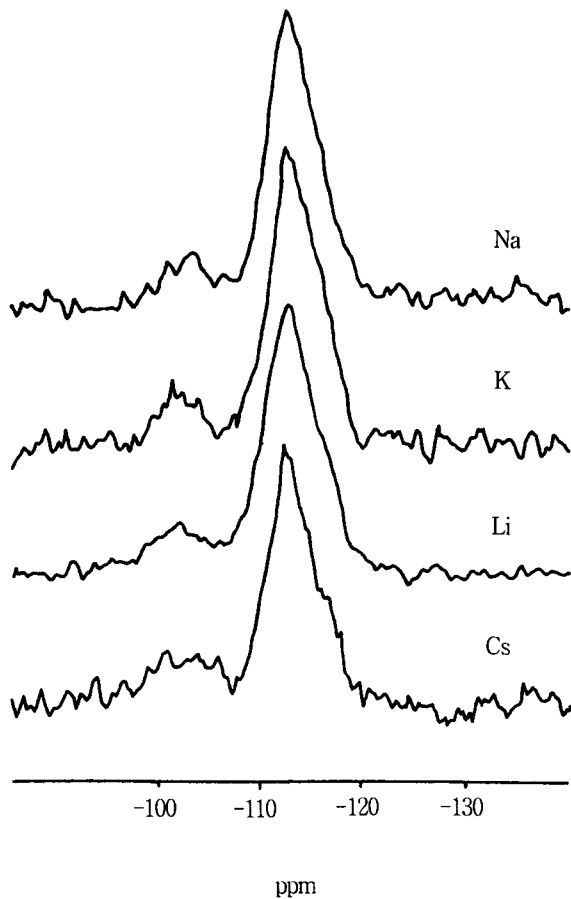


Fig. 6. ^{29}Si -NMR spectra of M-ZSM-5 obtained from various alkali cations at low temperature and atmospheric pressure.

[13-18]. 흥미로운 점은 K-ZSM-5의 경우 -102 ppm 부근의 피크 세기가 Li-ZSM-5보다 큰 것을 알 수 있다. 즉, 전자의 경우 defect site가 더 많이 존재한다는 것을 의미한다. K-ZSM-5의 경우, Fig. 1에 보여주고 있는 바와 같이 52시간의 반응후 결정화도가 Li-ZSM-5보다 약 10% 정도 높음에도 불구하고 더 많은 defect site가 존재하기 때문에 작은 BET 표면적을 갖는 것으로 사료된다.

또한 ^{27}Al -n.m.r. 스펙트럼을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보여주고 있는 바와 같이 알칼리 양이온의 종류와 관계없이 약 50 ppm 부근에서 나타나는 비교적 강한 피크는 알루미늄의 정사면체 배위 구조에 해당한다. 그러나 defect에 해당하는 팔면체 배위의 피크는 0 ppm 부근에 존재하지 않는 것을 알 수 있다. 특이할만한 점은 Cs⁻ 및 K⁻의 경우, 다른 양이온들의 경우와 달리 피크의 세기가 약하고 half-linewidth가 넓게 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 이미 앞에서 언급한대로 K⁻와 Cs⁻은 structure breaking 효과를 갖는 양이온이기 때문에 Na⁻이나 Li⁻보다 알루미늄이 실리케이트 음이온들과의 상호 작용이 약하여 Al⁻-TPA⁻-Si⁻이 우선적으로 생성되고 배열이 일그러지는 현상을 초래하여 half-linewidth가 넓어진 것으로 사료된다.

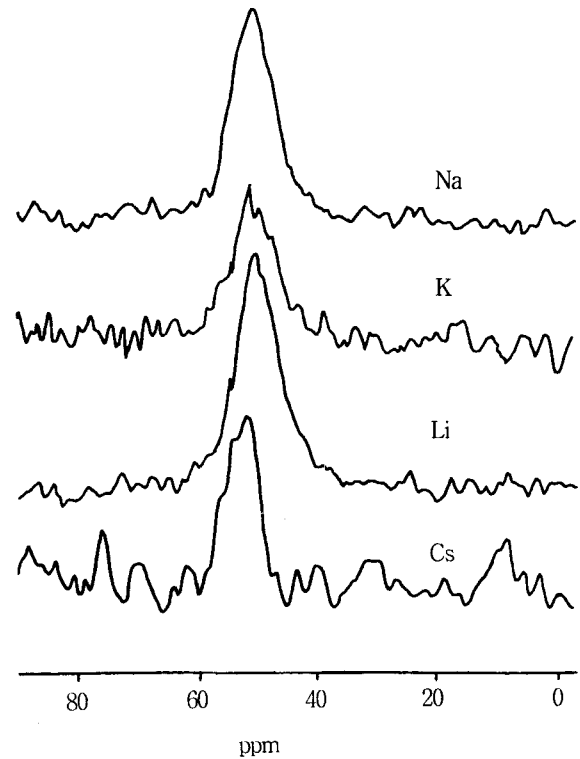


Fig. 7. ^{27}Al -NMR spectra of M-ZSM-5 obtained from various alkali cations at low temperature and atmospheric pressure.

4. 결 론

본 연구를 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

네 종류의 알칼리 양이온이 저온 상압하에서 ZSM-5의 결정화 반응에 미치는 영향을 보면 핵 생성반응 속도는 $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Cs}^+$ 순으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 그러나 반응 시간에 따른 선형 결정성장 속도를 보면 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Li}^+$ 순으로 핵 생성반응 속도와 비교할 때 Na⁺와 K⁺, Li⁺과 Cs⁺의 순서가 반대인 것을 제외하고는 비슷한 경향을 보이고 있다. 이러한 현상은 Na⁺과 Li⁺은 structure forming 효과를 갖는 양이온인 반면, K⁺과 Cs⁺은 structure breaking 효과를 갖는 양이온이기 때문이다. 또한 핵 생성반응 속도가 큰 경우에는 결정의 크기가 작아지는 것으로 알려져 있지만, 저온 상압하에서는 결정화 및 성장 반응 모두 핵 생성 반응에 비례한다는 것을 알 수 있었다.

촉매의 중요한 특성중의 하나인 BET 표면적의 경우 알칼리 양이온의 종류와 관계없이 52시간 이내에 300 m²/g 이상, 특히 Na⁺ 양이온의 경우에는 32시간 이내에 400 m²/g 이상인 ZSM-5의 합성이 저온 상압하에서 가능하다. 마지막으로 NMR 분석 결과 structure breaking 효과를 갖는 K⁺의 경우 defect site가 많이 존재함으로 인하여 structure forming 효과를 갖는 Li⁺의 경우보다 결정화도가 높음에도 불구하고 BET 비표면적은 오히려 작다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. P. Ratnasamy, G. P. Babu, A. J. Chandwadkar and S. B. Kulkarni, *Zeolites*, **6**, 98(1986).
2. T. Inui, T. Ishihara, N. Morinaga and Y. Takegami, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **19**, 71(1982).
3. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 304(1974).
4. A. Nastro, L. B. Sand, *Zeolites*, **6**, 474(1986).
5. R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, New York(1982).
6. 김화중, 이명철, 김조웅, 하재목, Korean patent appl. no. 2338(1996).
7. 김화중, 이명철, 김조웅, 하재목, *공업화학*, **8**, 320(1997).
8. E. G. Derouane, J. B. Nagy, Z. Gabelica and N. Blom, *Zeolites*, **2**, 299(1982).
9. A. Erdem and L. B. Sand, *J. Catal.*, **60**, 241(1979).
10. A. Nastro and L. B. Sand, *Zeolites*, **3**, 57(1983).
11. Z. Gabelica, J. B. Nagy, P. Bodart, N. Dewaele and A. Nastro, *Zeolites*, **7**, 67(1987).
12. K. Suzuki, Y. Kiyozumi, K. Matsuzaki and S. Shin, *Appl. Catal.*, **42**, 35(1988).
13. G. Engelhardt, B. Fahlke, M. Magi and E. Lippmaa, *J. Phys. Chem*(Leipzig), **266**, 239(1985).
14. K. F. M. G. J. Scholle, W. S. Veeman, P. Frenken and G. P. M. Van der Velden, *Appl. Catal.*, **17**, 233(1985).
15. J. B. Nagy, Z. Gabelica and E. G. Derouane, *Chem Lett.*, 1105(1982).
16. G. Boxhoorn, A. G. T. G. Kortbeek, G. R. Hays and N. C. M. Alma, *Zeolites*, **4**, 15(1984).
17. G. L. Woolery, L. B. Alemany, R. H. Dessau and A. W. Chester, *Zeolites*, **6**, 14(1986).
18. G. Debras, A. Gourgue, J. B. Nagy and G. De Clippelier, *Zeolites*, **6**, 161(1986).