



Avances en Ciencias e Ingeniería

E-ISSN: 0718-8706

crojas@exeedu.com

Executive Business School

Chile

Barbosa, Antonielly dos S.; Barbosa, Antusia dos S.; Santos, Everton R.F.; Leite, Romulo C.N.;
Rodrigues, Meiry G.F.

OBTENCIÓN DE LA ZEOLITA MCM-22 A TRAVÉS DE LA SÍNTESIS HIDROTHERMAL UTILIZANDO
DIFERENTES MÉTODOS

Avances en Ciencias e Ingeniería, vol. 3, núm. 3, julio-septiembre, 2012, pp. 59-67

Executive Business School

La Serena, Chile

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323627687007>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

OBTENCIÓN DE LA ZEOLITA MCM-22 A TRAVÉS DE LA SÍNTESIS HIDROTHERMAL UTILIZANDO DIFERENTES MÉTODOS

COLLECTION OF ZEOLITE MCM-22 VIA HYDROTHERMAL SYNTHESIS USING DIFFERENT METHODS

**Antonielly dos S. Barbosa¹, Antusia dos S. Barbosa¹, Everton R.F. Santos¹,
Romulo C.N. Leite¹, Meiry G.F. Rodrigues¹**

(1) Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, 58109-970, Campina Grande, Paraíba - Brasil
(e-mail: antoniellybarbosa@yahoo.com.br)

Recibido: 16/03/2011 - Evaluado: 27/05/2011 - Aceptado: 04/08/2011

RESUMEN

En este estudio se evaluaron diferentes metodologías en la preparación de la zeolita MCM-22. Estos materiales se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y termogravimetría (TG). La preparación de la zeolita MCM-22 fracturó los hidrogeles con la siguiente composición molar: 0.511 SiO₂: 0.039 NaOH: 0.024 Al₂O₃: 23.06 H₂O (método A) y 0.511 SiO₂: 0.048 NaOH: 0.038 Al₂O₃: 23.06 H₂O (método B). La obtención de la zeolita MCM-22 puede ser confirmada por los picos de difracción de rayos X que mostró la topología típica de las capas laminares intercaladas con moléculas orgánicas, como conductor de estructuras hexametilendiamina (HMI). Imágenes SEM mostraron que las zeolitas se componen de conjuntos de partículas esféricas e identifican un cambio en la morfología en función del método empleado. A través de los resultados se concluye que es posible sintetizar zeolita MCM-22 con los dos métodos (A y B).

ABSTRACT

This study aims to evaluate different methodologies in the preparation of zeolite MCM-22. These materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetry (TG). The preparation of zeolite MCM-22 broke the hydrogels with the following molar composition: 0.511 SiO₂: 0.039 NaOH: 0.024 Al₂O₃: H₂O 23.06 (Method A) and 0.511 SiO₂: 0.048 NaOH: 0.038 Al₂O₃: H₂O 23.06 (method B). Obtention of zeolite MCM-22 can be confirmed by the peaks of X-ray diffraction showed that the typical topology of lamellar layers intercalated with organic molecules, the director of structures hexametilenoimina (HMI). SEM images showed that the zeolites are composed of clusters of spherical particles and identifies a change in morphology depending on the method employed. Through the results it is concluded that it is possible to synthesize zeolite MCM-22 with the two methods (A and B).

Palabras clave: zeolita MCM-22; síntesis hidrotérmica; difracción de rayos X; capas laminares
Keywords: MCM-22 zeolite; hydrothermal synthesis; X-ray diffraction; lamellar layers

INTRODUCCIÓN

La zeolita MCM-22 (Güray *et al.*, 1999) es un tamiz molecular compuesto por aluminosilicatos sintetizado con hexametilendiamina (HMI), como conductor de la infraestructura. Este material tiene una estructura laminar, típica de la familia MWW. El catalizador de la zeolita MCM-22 ha sido intensamente estudiado debido a la alta estabilidad térmica y alta actividad de catálisis ácida y selectividad molecular (Wu *et al.*, 2008).

La zeolita MCM-22 fue sintetizada por primera vez por investigadores de Mobil en 1990 (Rubin & Chu, 1990). Su estructura (MWW, código IZA) consta de dos poros independientes. Un sistema se define por los canales de dos dimensiones sinusoidales, de acceso por anillos de 10 miembros (0,40 x 0,59 nm). El otro sistema consiste en super jaulas grandes, con un diámetro interior de 0,71 nm, en que la libertad está limitada por los anillos de 12 miembros. La altura de estas super jaulas llega a 1,82 nm, donde sus espacios intracristalinos, son enormes vacíos y las aberturas, sólo son accesibles por los anillos de 10 miembros (0,40 x 0,54 nm) (Cejka *et al.*, 2002). Por su estructura característica, MCM-22 muestra inusuales propiedades catalíticas (Corma & Martínez-Triguero, 1997; Xia *et al.*, 2006).

Para la síntesis de la zeolita MCM-22 se requiere: la hexametilenoimina (HMI) que se introduce en el sistema durante la cristalización, y el cristalino poroso puede ser irre recuperable, así como los cationes inorgánicos como compensadores de carga, sílice, aluminato de sodio y agua (Marques *et al.*, 1999). Así como largos tiempos de cristalización, lo que conduce a la formación excesiva de zeolita de la especie hidrotermal más estable (Mochida *et al.*, 1997, Testa *et al.*, 1999). La síntesis de MCM-22 se lleva a cabo por tratamiento hidrotérmico y largos tiempos son necesarios para la cristalización completa, con un crecimiento gradual de los cristales de 10-14 días para la síntesis estática (He *et al.*, 1998).

Existe un considerable interés en la síntesis de zeolitas con nuevas estructuras cristalinas (Gopal *et al.*, 2001, Araujo *et al.*, 2005). Existen básicamente dos formas de cambiar las propiedades fisicoquímicas de una zeolita: (i) a través de modificaciones después de la síntesis de procesos como: el intercambio de iones, el tratamiento con vapor de ácido o agua y deposición de vapor; (ii) la otra forma sería a través de cambios en la síntesis. En este caso se ve el cambio de parámetros tales como: la composición de la mezcla, materiales precursores, tipo orgánico del conductor y también la temperatura y tiempo de cristalización.

La cristalización de las zeolitas es un proceso cooperativo, donde diferentes reacciones se producen en un proceso complejo y heterogéneo (Anderson *et al.*, 2001; De Soler-Illia *et al.*, 2002.). Cada paso del proceso de síntesis implica un gran número de especies reactivas, con solubilidades de diferentes participantes en la nucleación y numerosas reacciones de polimerización (Tsokanis & Thompson, 1992; Coker *et al.*, 2001). Muchos estudios que se encuentran en la literatura, tratan de explicar las situaciones relacionadas con la formación de diferentes estructuras de materiales zeolíticos microporosos (Goretsky *et al.*, 1999; Zones & Hwang, 2003). Sin embargo, hay aún muchas interrogantes sobre el proceso de cristalización de las zeolitas (Franklin & Lowe, 1988).

El mecanismo de la síntesis (Burkett & Davis, 1995; Chang & Bell, 1991; Kokotailo *et al.*, 1995) consta de tres fases: (i) la precipitación del gel, la reorganización de la disolución de los reactivos y el envejecimiento a temperatura ambiente, (ii) nucleación y (iii) el crecimiento (Corma & Davis, 2004; Koller *et al.*, 1995; Flanigen *et al.*, 1998). Durante el proceso existen varios factores que son cruciales para la cristalización: la concentración y la naturaleza de los reactivos, el envejecimiento y la temperatura de síntesis y el tiempo de cristalización.

En este trabajo, se evalúan diferentes metodologías en la preparación de la zeolita MCM-22. Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (o análisis térmico gravimétrico) (TG) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

MATERIALES Y MÉTODOS

- Método A: El método A utilizado está basado en el trabajo de Rouleau *et al.* (2008). La preparación de la zeolita, MCM-22, consistió en los siguientes pasos: inicialmente se prepara una solución de hidróxido de sodio (Merck) a temperatura ambiente, luego se agrega el aluminato de sodio (Dehaene-Riedel), con agitación durante 20 minutos para disolver completamente la sal. Después de la disolución total, se agregaron 25,4 g de hexametilenoimina (HMI - Aldrich), gota a gota durante 40 minutos y sílice (Aerosil 200, Degussa). El último reactivo se añadió durante un período de 30 minutos, para la obtención de un gel, que fue envejecido durante 30 minutos bajo agitación a temperatura ambiente.

- Método B: El Método para las muestras B se basó en el trabajo de Marques *et al.* (1999). La zeolita MCM-22 se prepara usando la hexametilenoimina (HMI) (99%, Aldrich), sílice (Aerosil 200, Degussa), aluminato de sodio (50 a 56% Al_2O_3 , Fe_2O_3 máximo de 0,05%, 40-45% Na_2O , Dehaene-Riedel), hidróxido de sodio (97%, Merck) y agua desionizada. Inicialmente formó una solución de NaOH a temperatura ambiente. A esta solución se añade 3.110 g NaAlO_2 , con agitación durante 20 minutos para disolver completamente la sal. Luego se agregaron 25,4 g de HMI, mediante goteo durante 40 minutos y 30,7 g de sílice (Aerosil 200, Degussa). El último reactivo fue añadido durante un período de 30 minutos.

Al final del envejecimiento, las mezclas de reacción fueron transferidas a crisoles de teflón, que se insertan en autoclaves de acero inoxidable. Se pusieron en la incubadora precalentada a 150 °C, dando inicio a un tratamiento hidrotérmico, por un período de 10 días. La Tabla 1 muestra la composición molar del gel de síntesis de cada método.

Tabla 1: Composición molar del gel de síntesis

	Método A	Método B
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	23,04	23,06
$\text{SiO}_2 / \text{NaAlO}_2$	13,26	13,22
$\text{HMI} / \text{SiO}_2$	0,26	0,26
$\text{NaOH} / \text{SiO}_2$	0,08	0,039
Temperatura (°C)	150 °C	150 °C
Cristalización tiempo (día)	10 días	10 días

En el patrón (o estándar) de difracción de rayos X que está a continuación (Figura 1) es el diagrama de flujo presentado según las metodologías utilizadas en la síntesis de la zeolita MCM-22.

Caracterizaciones

- Difracción de rayos x (DRX): Se utilizó el método de polvo, empleándose un difractómetro Shimadzu DRX-6000 con radiación $\text{CuK}\alpha$, tensión de 40 KV, corriente de 30 mA, tamaño de paso de 0.020 2θ y tiempo por paso de 1.000 s, velocidad de barrido de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, con un ángulo de 2θ recorrido de 2 a 40° .

- Análisis termogravimétrico: Para el ensayo se utilizó un analizador termogravimétrico TGA-51 Shimadzu, acoplado a un equipo monitoreado por el programa TA-60 WS Collection Monitor. Las muestras fueron analizadas en el rango de temperatura de 30 a 100°C , a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y un caudal de aire de 50 mL/min.

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) - Las micrografías de las muestras de zeolita se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido de marca FEI Quanta 200 FEG.

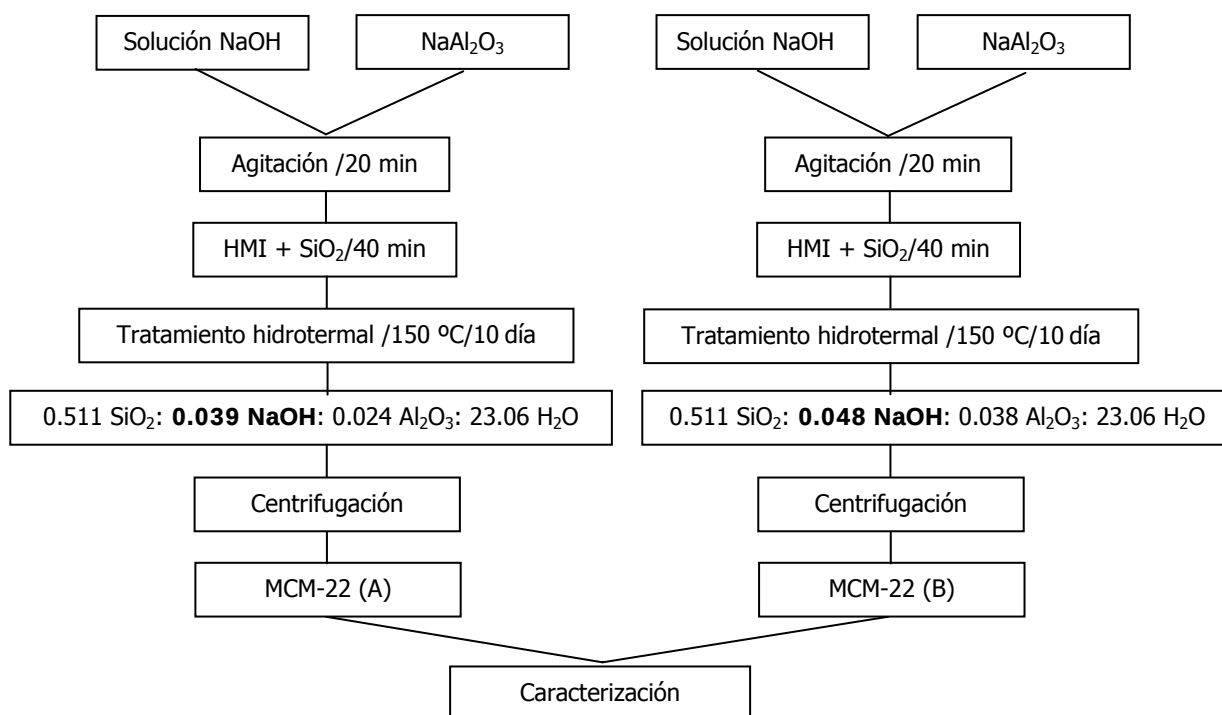


Fig. 1: Diagrama de las etapas de preparación de la zeolita MCM-22 (métodos A y B).

RESULTADOS Y DISCUSION

Las Figuras 2a y 2b muestran los resultados de la difracción de rayos X de las zeolitas obtenidas por los métodos A y B, respectivamente.

De acuerdo a los estándares de difracción de rayos X (Figura 2), se observó la formación de la zeolita MCM-22 en las regiones correspondientes a $2\theta = 25 - 12^\circ$ y $2\theta = 26 - 29^\circ$.

Debido a estos resultados se puede concluir que el método, con menor contenido de sodio en su composición molar, ofrece resultados similares que el método B, pero con una menor intensidad de sus picos.

La Tabla 2 muestra los parámetros cristalográficos (parámetros de red y el volumen de la celda unitaria), obtenidos a través de difracción de rayos X, precursor laminar de la zeolita MCM-22, que corresponde a los métodos A y B con los tiempos de cristalización de 10 días.

Tabla 2: Resultados de los parámetros cristalográficos obtenidos por difracción de rayos X de la zeolita MCM-22 correspondiente a un décimo de la cristalización

	Días	Tejido de parámetros (nm)			Volumen de la celda unitaria (nm) ³
		a	B	c	
Lawton <i>et al.</i> (1996)	10	1,426	1,426	2,680	4,719
Método A	10	1,424	1,424	2,698	4,737
Método B	10	1,424	1,424	2,672	4,692

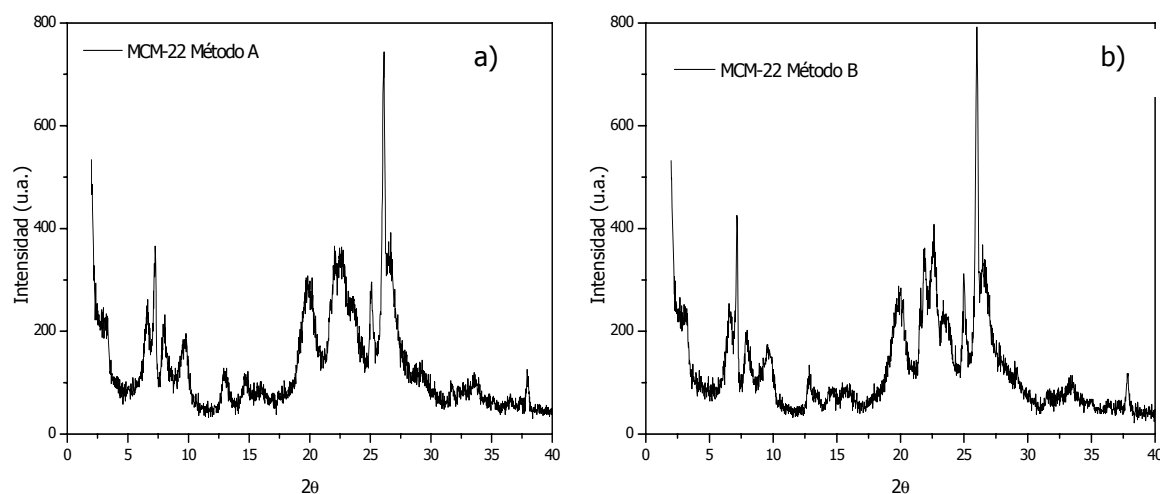


Fig. 2: Los patrones de difracción de rayos X de la zeolita MCM-22 obtenidos a partir de la síntesis hidrotermal. a) método A y b) el método B.

El precursor de capas de la zeolita MCM-22, tiene una estructura de capas hexagonales de poro de dos dimensiones (He *et al.*, 1998). Esta simetría hexagonal se caracteriza por tener los parámetros de celda unidad $a = b \neq c$. Este hecho es confirmado por los resultados presentados anteriormente, donde los valores de los parámetros a y b son parámetros iguales y diferentes en c . Los valores de los volúmenes de unidad de la celda de la Tabla 2 se calcularon utilizando la ecuación (1), (como se indican a continuación), que es específico para materiales con simetría hexagonal:

$$V = 0,866. a^2. c \quad (1)$$

Las diferencias entre los valores de los volúmenes de celda unidad calculado por la ec. (1) (Lawton *et al.*, 1996) son relativamente pequeños, lo que indica que los valores de los volúmenes de unidad de la celda de las muestras obtenidas son similares a las presentadas por Lawton *et al.* (1996). A partir de los patrones (estándares) de difracción de rayos X de las muestras, los datos de cristalinidad se calcularon según la ecuación (2) y se muestran en la Tabla 3.

Los valores de cristalinidad se calculan dividiendo la suma de las intensidades de los picos de la muestra (I_a) por la suma de las intensidades de los picos de la norma (en este caso IP-MCM-22), como se muestra en la ecuación 2.

$$\% \text{ Cristalinidad} = I_a/I_p \quad (2)$$

Tabla 3: Porcentaje de cristalinidad del precursor laminar de la zeolita MCM-22 (Métodos A y B con los tiempos de cristalización de 10 días)

Amostra	Cristalización tiempo	Cristalinidad (%)*
Método A	10 días	100
Método B	10 días	94

* Calculado por difracción de rayos X

Suponiendo que el precursor laminar de la zeolita MCM-22 obtenido por el método A (10 días) tiene 100% de cristalinidad, es posible comprobar que las otras muestras (método A) tienen su cristalinidad afectada, según los resultados presentados en la Tabla 3.

Estas diferencias pueden deberse, probablemente, a los cambios de sodio en la preparación de los precursores de capas de la zeolita MCM-22.

Las Figuras 3a y 3b muestran las imágenes obtenidas por medio de la microscopía electrónica de barrido de MCM-22, realizadas por los métodos A y B, respectivamente.

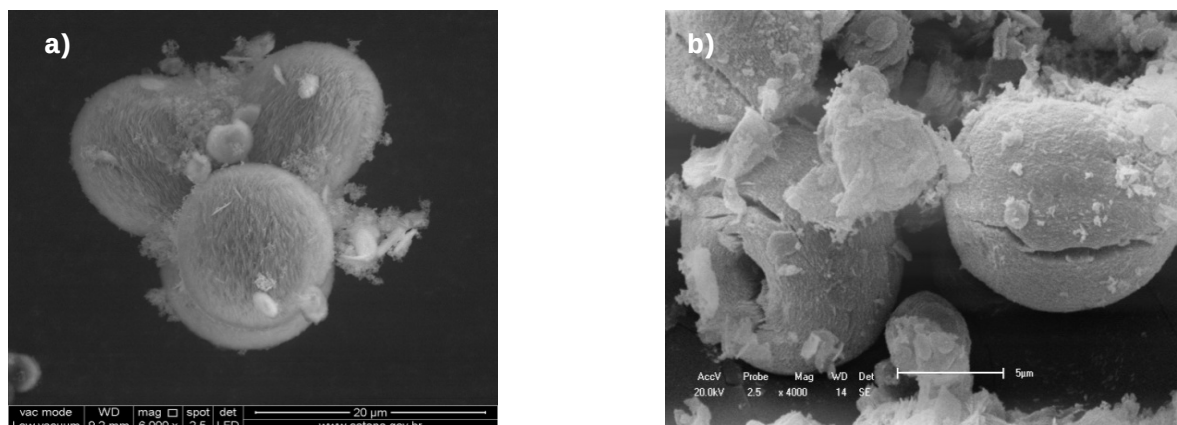


Fig. 3: Micrografías de la zeolita MCM-22 obtenidas por el método de síntesis hidrotermal (método A) y las obtenidas por el método B.

Los resultados referidos a la figura 3a, la zeolita MCM-22 obtenidos por el método A, muestran una estructura formada por grupos de partículas esféricas, que varían en el rango de 4,4 - 14,4 micrómetros (magnitud de 10.000). La Zeolita MCM-22 obtenidos por el método B (Figura 3b) muestra una morfología de las partículas finas que se convierten en estructuras esféricas, como resultado de la aglomeración de estas partículas, con una zona central deprimida.

Los resultados del análisis TG, para las muestras de zeolita MCM-22, se muestran en la Figura 4.

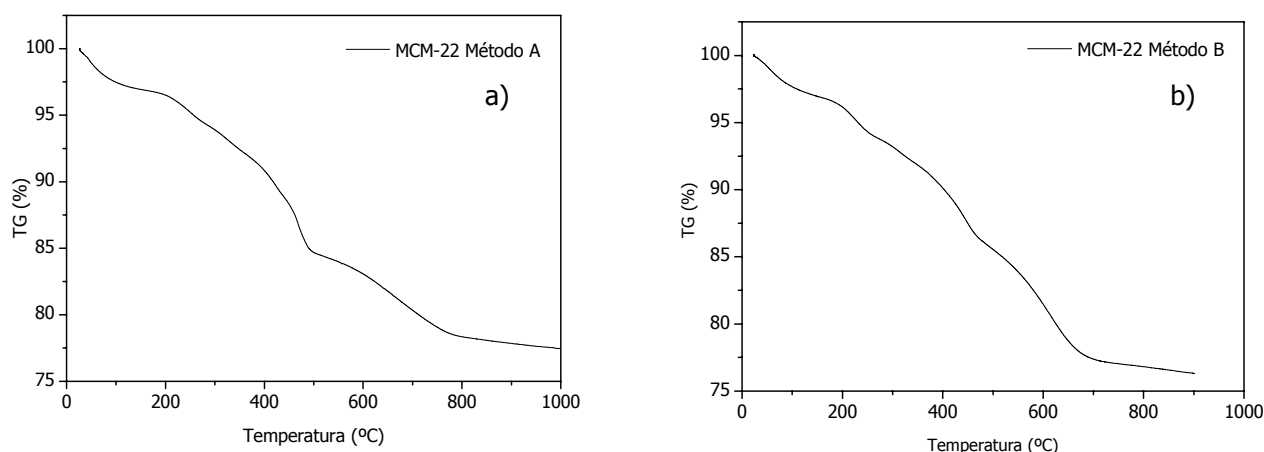


Fig. 4: TG curvas de la zeolita MCM-22 obtenidas por síntesis hidrotermal a) método A y b) método B.

Los rangos de temperatura y los porcentajes de pérdida de masa de las zeolitas estudiadas se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Cuantificación de los eventos de pérdida de masa las zeolitas estudiadas

zeolitas	Pasos de las pérdidas de masa		Pérdida Total (%)
	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta m(\%)$	
Método A	0; 150	3,06	15,04
	150; 350	4,51	
	370; 520	7,47	
Método B	0; 150	3,05	14,46
	150; 350	5,11	
	370; 520	6,30	

Mediante las curvas de termogravimetría (Figuras 4a y 4b), se observaron las siguientes inflexiones: hasta 150 °C, hubo una pérdida de masa 3,1% y 2,9% respectivamente, correspondientes a la pérdida de agua adsorbida. Entre 150 y 370 °C las pérdidas de masa se deben a la descomposición HMI protonada (H^+ -HMI) y no protonados, ubicado probablemente en la superficie del semisótano y capa intermedia de 12 miembros, y entre 370 y 520 °C, H^+ -HMI y HMI en los canales sinusoidales bidimensionales de 10 miembros. Por último, por sobre los 520 °C se observa pérdida de masa en relación con la deshidroxilación y/o desorción de residuos producidos por la fragmentación de HMI a altas temperaturas (Marques *et al.*, 1999).

CONCLUSIONES

A través de difracción de rayos X, es posible comprobar que los métodos utilizados fueron eficaces en la obtención de la síntesis de la zeolita MCM-22.

Desde el análisis térmico se pudo confirmar la pérdida de materia orgánica y agua de la condensación de los grupos silanol. El análisis SEM mostró que la morfología de la zeolita MCM-22, Método A y B, presenta una forma esférica.

A través de los resultados se llega a la conclusión de que es posible sintetizar MCM-22 con los dos métodos desarrollados en el presente trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Al Plan de Reestructuración y Expansión de las Universidades Federales (REUNI)/CAPES para el apoyo financiero y el Centro de Tecnologías Estratégicas del Nordeste - CETENE por la realización de las análisis de Microscopía electrónica de barrido. A PETROBRAS por el apoyo financiero.

REFERENCIAS

1. Anderson, M.W., Hanif, N., Agger, J.R., Chen, C.Y. & Zones, S.I. (2001). Atomic force microscopy (AFM) used to relate surface topography growth mechanisms in SSZ-42. Zeolites and Mesoporous Materials at the dawn of the 21st century, Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, pp. 135-141.
2. Araujo, A.S., Silva, A.O.S., Souza, M.J.B., Coutinho, A.C.S.L.S., Aquino, J.M.F.B., Moura, et al. (2005); Crystallization of ZSM-12 zeolite with different Si/Al ratio. *J. Adsorption*, 11, 159-165.
3. Burkett, S.L. & Davis, M.E. (1995). Mechanism of Structure Direction in the Synthesis of Pure-Silica Zeolites. 2. Hydrophobic Hydration and Structural Specificity. *Chem. Mater.*, 7, 1453-1463.
4. Cejka, J., Krejčí, A., Zilková, N., Kotrla, J., Ernst, S. & Weber, A. (2002). Activity and selectivity of zeolites MCM-22 and MCM-58 in the alkylation of toluene with propylene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 53, 121-133.

5. Chang, C.D. & Bell, A.T. (1991). Studies on the mechanism of ZSM-5 formation. *Catalysis Letters*, *8*, 305- 316.
 6. Coker, E.N., Jansen, J.C., Di Renzo, F., Fajula, F., Martens, J.A., Jacobs Jr., *et al.* (2001). Zeolite ZSM-5 synthesized in space: catalysts with reduced external surface activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, *46*, 223-236.
 7. Corma, A. & Davis, M.E. (2004). Issues in the Synthesis of Crystalline Molecular Sieves: Towards the Crystallization of Low Framework-Density Structures. *Chemistry Physical and Physical Chemistry*, *5*, 304-313.
 8. Corma, A. & Martínez-Triguero, J. (1997). The Use of MCM-22 as a Cracking Zeolitic Additive for FCC. *Journal of Catalysis*, *165*, 102-120.
 9. De Soler-Illia, J.G., Sanchez, C., Lebeau, B. & Patarin, J. (2002). Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chem. Rev.* *102*, 4093-4138.
 10. Flanigen, E.M., Patton, R.L. & Wilson, S.T. (1998). Structural, Synthetic and Physicochemical Concepts in Aluminophosphate-Based Molecular Sieves. *Studies in Surface Science and Catalysis*, *37*, 13-27.
 11. Franklin, K.R. & Lowe, B.M. (1988). Synthesis and characterization of diethylamine-silica-Nu-10 and diethylamine-silicalite-1. *Zeolites*, *8*, 508-516.
 12. Gopal, S., Yoo, K. & Smirniotis, P.G. (2001). Synthesis of Al-rich ZSM-12 using TEOH as template. *Microporous and Mesoporous Materials*, *49*, 149-156.
 13. Goretsky, A.V., Beck, L.W., Zones, S.I. & Davis, M.E. (1999). Influence of the Hydrophobic Character of Structure-Directing Agents for the Synthesis of Pure-Silica Zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, *28*, 387-393.
 14. Güray, I., Warzywoda, J., Baç, N. & Sacco J.A. (1999). Synthesis of zeolite MCM-22 under rotating and static conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, *31*, 241-251.
 15. He, Y.J., Nivarthi, G.S., Eder, F., Seshan, K. & Lercher, J.A. (1998). Synthesis, characterization and catalytic activity of the pillared molecular sieve MCM-36. *Microporous and Mesoporous Materials*, *25*, 207-224.
 16. Kokotailo, G.T., Fyfe, C.A., Feng, Y., Grondey, H., Gies, H., Marler, B., *et al.* (1995). Powder X-ray Diffraction and Solid State NMR Techniques for Zeolite Structure Determination. *Studies in Surface Science and Catalysis*, *94*, 78-100.
 17. Koller, H., Lobo, R.F., Burkett, S.L. & Davis, M.E. (1995), SiO₂...HOSi Hydrogen Bonds in As-Synthesized High-Silica Zeolites. *Journal of Chemical Physics*, *99*, 12588-12596.
 18. Lawton, S.L., Fung, A.S., Kennedy, G.J., Alemany, L.B., Chang, C.D., Hatzikos, G.H., *et al.* (1996). Zeolite MCM-49: A Three-Dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by in Situ Crystallization. *Journal of Physical and Chemical*, *100*, 3788-3798.
 19. Marques, A.L.S., Monteiro, J.L.F. & Pastore, H.O. (1999). Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49. *Microporous and Mesoporous Materials*, *32*, 131-145.
 20. Mochida, I., Eguchi, S., Hironaka, M., Nagao, S., Sakanishi, K. & Whitehurst, D.D. (1997). The effects of seeding in the synthesis of zeolite MCM-22 in the presence of hexamethyleneimine. *Zeolites*, *18*, 142-151.
- http://www.excedu.com/publishing.cl/av_cien_ing/

21. Rouleau, L., Pirngruber, G., Guillou, F. & Valtchev, V. (2008). Supported zeolite composite membranes synthesized by controlling the penetration or gelation of the precursor into the support pores. *Studies Surface in Science: 174*, 645-648.
22. Rubin, M.K.; Chu, P. (1990). Patente Americana 4954325.
23. Testa, F., Crea, F., Diodati, G.D., Pasqua, L., Aiello, R., Terwagne, *et al.* (1999); Synthesis and characterization of Fe- and [Fe,Al]-MCM-22 zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 30, 187-197.
24. Tsokanis, E.A. & Thompson, R.W. (1992). Further investigations of nucleation by initial breeding in the Al-free NH₄-ZSM-5 system. *Zeolites*, 12, 369-373.
25. Wu, Y., Ren, X., Lu, Y. & Wang, J. (2008). Crystallization and morphology of zeolite MCM-22 influenced by various conditions in the static hydrothermal synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 112, 138-146.
26. Xia, J., Mao, D., Tao, W., Chen, Q., Zhang, Y. & Tang, Y. (2006). Dealumination of HMCM-22 by various methods and its application in one-step synthesis of dimethyl ether from syngas. *Microporous and Mesoporous Materials*, 91, 33-39.
27. Zones, S.I. & Hwang, S.J. (2003). The inorganic chemistry of guest-mediated zeolite crystallization: a comparison of the use of boron and aluminum as lattice-substituting components in the presence of a single guest molecule during zeolite synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 58, 263-277.

