

저온상압에서 합성된 Na,TPA-ZSM-5의 결정화에 관한 Solid State ^{27}Al 및 ^{29}Si MAS NMR 분광학적 고찰

尹英子[†] · 河載穆

[†] 숭실대학교 화학과

국립기술품질원

(1996. 6. 20 접수)

Solid State ^{27}Al , ^{29}Si MAS NMR Spectroscopic Studies on Crystallization of ZSM-5 Synthesized at Low Temperature and Atmospheric Pressure

Young Ja Yun[†] and Jae Mok Ha

[†] Department of Chemistry, SoongSil University, Seoul 139-742, Korea

National Institute of Technology and Quality, Kwacheon 427-010, Korea

(Received June 20, 1996)

요 약. 저온상압법에 의해 Si/Al의 비가 100 정도되는 ZSM-5를 합성하였으며 시간 경과에 따른 결정화 과정을 ^{27}Al 및 ^{29}Si MAS NMR spectra 및 FT-IR로 고찰하였다. 저온상압 하에서 합성한 결과 초기 반응물질 및 성분비에 따라 화학적 이동은 기존의 연구와는 다른 경향을 보였으나 반응이 진행됨에 따라 최종 생성물의 화학적 이동은 전형적인 ZSM-5 영역에서 나타나고 있음을 확인하였다. 그리고 극부결함은 소성에 의해 제거되었으며 최종생성물의 XRD 및 SEM의 결과에서도 합성된 물질이 ZSM-5임을 확인하였다.

ABSTRACT. Using low temperature and atmospheric pressure method, we synthesized Na,TPA-ZSM-5 with Si/Al ratio of about 100. We employed ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy and FT-IR to investigate the crystallization process as a function of time. The chemical shift depends on the initial composition of reactants and changes during the course of synthesis different from those reported by others earlier. However, the chemical shift of our final product showed in the range of typical ZSM-5. And the defect site was removed by the calcine. From XRD and SEM data, the formation of ZSM-5 was also confirmed.

서 론

$a\text{Na}_2\text{O} + b\text{SiO}_2 + c\text{Al}_2\text{O}_3 + d\text{TPA} + e\text{H}_2\text{O}$ 의 5성분 계로 합성되는 ZSM-5는 실리카 대 알루미늄의 비가 25~무한대까지의 다양한 조성을 가지고 있으며 이를 자유로이 변화시킬 수 있는 대표적인 고체 산촉매로서 산도는 격자내 알루미늄의 양과 매우 밀접한 관계를 가지고 있다. 따라서 격자내에 함유되어 있는 알루미늄의 함량에 따라 산성도를 달리하므로 이 비를 조절하면 다양한 촉매 특성을 가질 수 있다. 이러한 알루미늄이 산촉매로서의 역할을 하기 위해서는 Brønsted acid site로 존재하여야 한다. 일단

형성된 결정구조내에서 알루미늄의 골격구조가 8면체로 존재하면 Brønsted acid site로서의 기능을 갖지 못하고 Lewis acid site의 기능을 갖게 되므로 산촉매의 기능을 발휘할 수 없다. 따라서 Brønsted acid site로 존재하기 위해서는 구조내에 3가 알루미늄이 산소원자가 가교된 정사면체구조를 이루어야 한다. 이들의 결정이 형성되는 주요과정은 핵심생성 반응단계 및 결정화 반응단계로 구분되는데 결정화에 영향을 미치는 주요인자로는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, OH^- , 무기⁺ 유기⁺ 양이온, 및 H_2O^{26} 등이 있으며 기타 변수로서 숙성, 교반 및 혼합과정 등²⁷을 들 수 있다.

그리고 반응온도 및 시간 역시 큰 변수로 작용하여 생성될 제올라이트의 종류를 결정하는데 직접적으로 관여하는 것으로 알려져 있다.⁵

ZSM-5는 1972년 Mobil사의 Argaure와 Landolt⁷에 의해 Autoclave법에 의해 최초로 합성되었다. 그후 1978년 Kokotailo⁸가 그 구조를 밝힌 바 있으며 Mobil 특허에 의해 세계시장을 독점하여 왔다. Autoclave에 의한 합성은 비교적 고온(160~180℃)이 요구되고 반응기내의 자체압력 발생하에서 수행되므로 실험실 규모뿐만 아니라 대규모 공정관리 측면에서 낮은 온도에서의 합성은 관심의 대상이 되어왔다. 이에 따라 100℃의 대기압하에서 ZSM-5의 합성연구가 보고되어 저온상압(100℃ 이하, 대기압)하에서도 합성이 가능하다는 사실이 알려졌다.⁹⁻¹² 그러나 이들 저온상압하의 합성들은 반응시간이 6일 전에는 ZSM-5 결정이 전혀 생성되지 않았고 8일 경과 후에야 100%의 결정화도를 나타낸 것과 반응이 11일 이상 경과되어서야 100%의 결정화도를 얻을 수 있어 결정화 반응이 느리다는 단점이 있었다. 이와 같이 반응시간이 긴 경우 Autoclave에 의한 기존 합성법과 비교하여 장점으로 부각될 수 없었다. ZSM-5의 결정화에 관한 연구는 여러가지 분석장비를 이용하여 다방면에서 광범위하게 수행되어 왔다. 그러나 이들은 Autoclave법에 의해 합성된 ZSM-5의 결정화 연구이며 저온상압법의 결정화에 관한 연구는 현재까지 발표된 바 없다.

본 연구는 단시간 내에 ZSM-5를 합성하기 위해 기존의 합성법들과는 다른 반응장치 및 조성을 이용하여 저온상압(100℃ 이하, 대기압)하에서 Si/Al의 비가 100 정도되는 Na,TPA-ZSM-5의 합성과정 중 시간의 변화에 따른 결정화과정과 초기반응 용액 중에 첨가한 TPA⁻를 소성하여 제거한 후 소성에 따른 스펙트라의 변화를 ^{27}Al 및 ^{29}Si MAS NMR 스펙트라 등 기기를 이용하여 고찰하였다.

실 험

시 약

반응물질이 수열합성에서 생성되는 제올라이트 결정의 종류 및 morphology에 미치는 영향을 최소화하기 위해 본 실험에 사용된 출발원료는 동일한 시

약을 사용하였다. 실리카원은 40 wt%의 콜로이드실리카용액인 Ludox As-40(Du Pont Chem.Co)을, 알루미늄원으로는 특급시약 알루미늄산나트륨(Junsei Chem.Co)을, 알카리원으로는 특급시약 수산화나트륨 젤릿(Junsei Chem. Co.)을 50 wt% 용액으로 제조하였으며 유기템플레이트로는 Tetrapropyl ammonium bromide [동경화성(주)]를 사용하였고 물은 1차 증류하였다.

기 기

Na,TPA-ZSM-5의 시간 변화에 따른 결정화 과정과 최종생성물의 확인을 위하여 사용된 기기와 조건은 다음과 같다.

Nuclear magnetic resonance spectroscopy(NMR). Solid State ^{27}Al 및 ^{29}Si MAS NMR Spectra(Spinning Frequency 3.5~4.5 KHz)는 Varian UNITYplus-300 FT-NMR Spectrometer를 사용하여 각각 78.2와 59.6 MHz에서 측정하였다. 실온에서 Zirconia rotor를 사용하였고 화학적 이동의 변화는 외부 표준물질로 TMS(Tetramethylsilane)와 $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3$ 에 대하여 ppm으로 나타내었다. ^{27}Al Spectra는 반복시간 1.05초로 90° 단일펄스(duration 5 μs)로 여기시켰고 ^{29}Si Spectra는 반복시간 30초 90° 단일펄스(duration 6 μs)로 여기시켜 측정하였다.

Fourier transform-infrared(FT-IR). Single Scan Transmittance Infrared Spectra는 Nicolet Model Impect400 spectrometer로 KBr disk 상으로 측정하였다(시료 : Br=1 : 200 weight parts).

X-ray diffractometer(XRD). Powder X-ray 회절분석은 Rigaku Model D/Max-IIIa로 monochromatic CuKα 상으로 측정하였다(2θ, 5~50).

Scanning electron microscopy(SEM). 결정의 형태 및 크기를 관찰하기 위해 사용된 SEM은 Shimadzu제 Model alpha 25a로 분말상의 시료를 분산시켜 금으로 코팅하여 가속전압 15 Kv로 측정하였다.

Na,TPA-ZSM-5의 합성

Na,TPA-ZSM-5는 저온상압법(100℃ 이하, 대기압)에 의해 Si/Al의 비가 100 정도되게 합성하였다. 이는 초기반응에 첨가되는 물질들을 일정하게 혼합하여 균일한 겔을 만드는 과정과 결정화 과정의 전 단계인 유도기간을 최소화하기 위하여 Fig. 1의 질차에 따라 단계적으로 투입하였다. 그리고 반응은

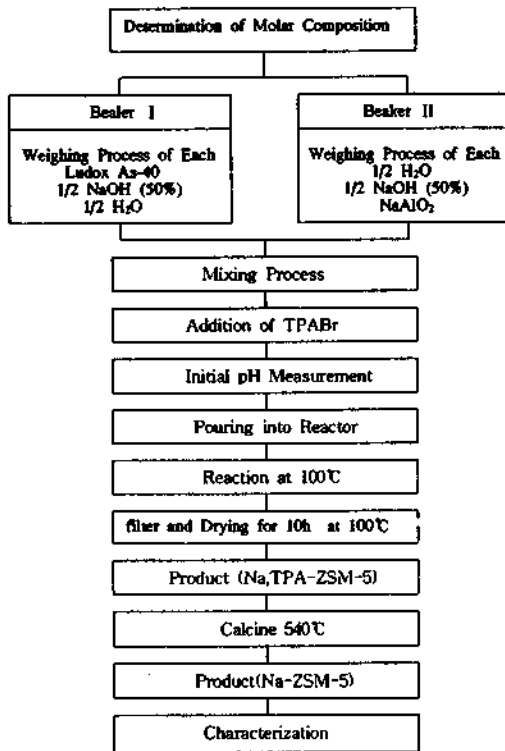


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedures.

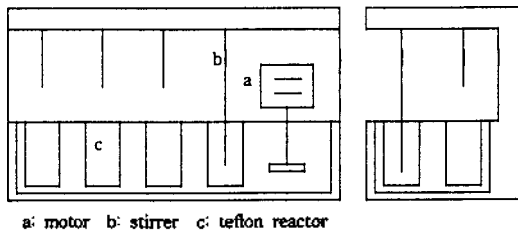


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

1 L 용량의 테플론 반응기를 oil bath내에 장착하였고 열매체로는 실리콘 오일을 사용하였으며 반응이 균일하게 일어날 수 있도록 회전속도를 조절할 수 있는 모터를 oil bath 상단에 설치하여 벨트로 각 반응기에 장착할 수 있는 교반기에 연결하여 동일한 속도로 반응기를 교반하였다. 반응기의 개략도는 Fig. 2에 나타내었다.

결과 및 고찰

저온상압하에서 합성되는 ZSM-5의 결정화 과정

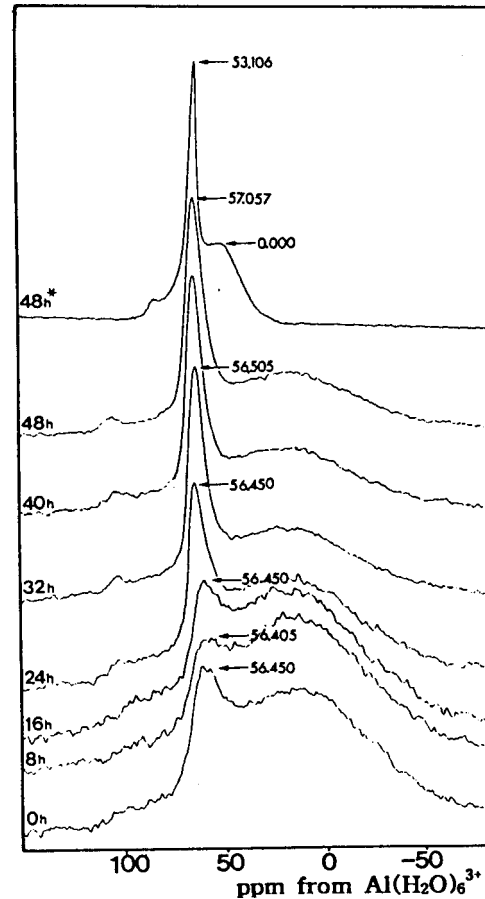


Fig. 3. Solid state ^{27}Al MAS NMR spectra at 79.8 MHz of the samples (*: calcined) (Repetitions: 400 for uncalcined and 10,000 for calcined of samples, an exponential line broadening of 0.5 Hz for samples has been used).

을 Autoclave에 의한 합성 과정과 비교하였다. 그리고 반응초기 템플레이트로 첨가한 TPA^- 를 540 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성하여 소성에 의한 스펙트라의 변화 과정을 고찰하였다. 고찰은 solid state ^{27}Al 및 ^{29}Si MAS NMR 스펙트라와 FT-IR을 이용하였다. Fig. 3은 ^{27}Al 의, Fig. 4는 ^{29}Si 의 MAS NMR 스펙트라이며 Fig. 5에는 FT-IR 스펙트라를 나타내었다.

Fig. 3의 모든 스펙트라는 전형적인 AlO_4 사면체구조가 공명하는 화학적 이동 범위인 70~50 ppm에서 나타나며^{13,14} 팔면체구조의 Al이 공명하는 0 ppm에서는 피크가 관찰되지 않았다.^{15,16} 그리고 초기반응인 0시간의 피크가 8시간이 되면서 완만하

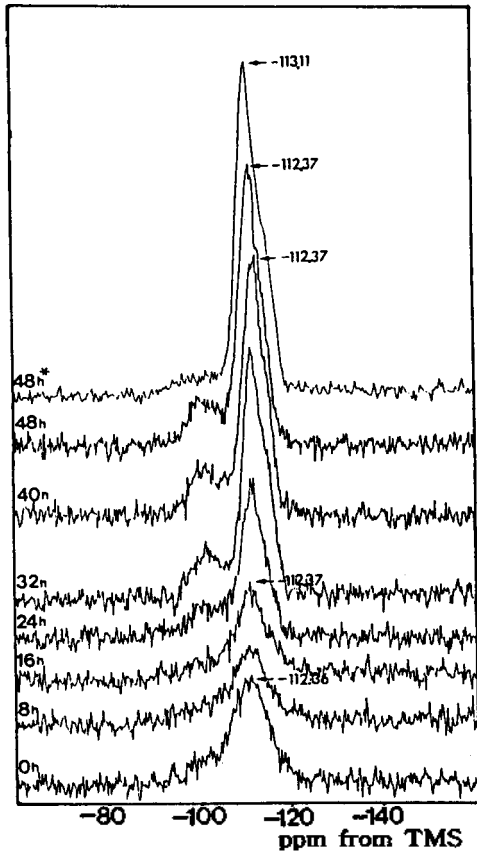


Fig. 4. Solid state ^{29}Si MAS NMR spectra at 59.6 MHz of the samples (*: calcined) (Repetitions: 400 for uncalcined and 100 for calcined of samples, an exponential line broadening of 0.5 Hz for samples has been used)

게 되었다가 16시간 후 피크의 선너비가 다시 좁아지고 날카롭게 되는 것을 볼 수 있다. 이는 Fig. 4의 ^{29}Si 의 MAS NMR 스펙트라에서도 나타나는 현상으로 반응전 겔의 혼합과정에서 형성된 약한 결합의 $\text{TO}_4(\text{T}=\text{Si}, \text{Al})$ 가 반응온도의 상승과 강알칼리의 주변환경의 영향으로 결합이 끊어지면서 무질서 상태로 된 후 다시 반응이 진행되면서 무질서도가 큰 Si 환경에서 Al이 산소원자가 배워된 사면체의 Al로 전이되어 구조격자내로 배향되는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 ^{29}Si NMR 스펙트라로서 초기반응 겔부터 최종 생성물까지의 모든 스펙트라는 $-105 \sim -120$ ppm에서 $\text{Si}(\text{OAl})$ 및 Q^4 의 피크가 나타나고 24시간 부터 $-100 \sim -105$ ppm의 $\text{Si}(\text{1Al})$, $\text{Q}^3(\text{OAl})$ 및 sila-

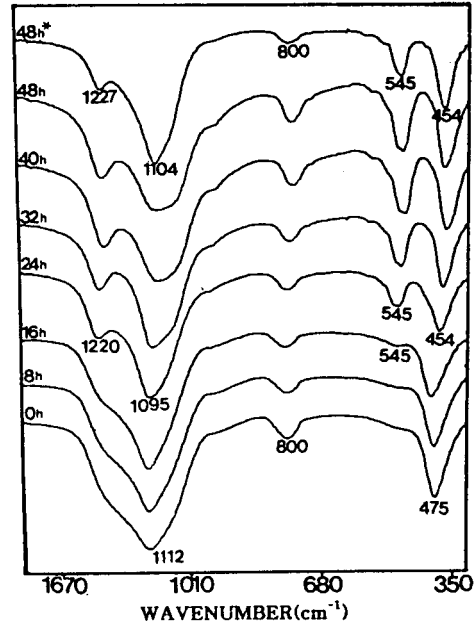


Fig. 5. FT-IR Spectra of the samples (*: calcined).

noI 그룹¹⁶의 피크가 서서히 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 그리고 반응이 진행될수록 선너비가 좁아지고 날카로워지는 것은 결정이 성장되고 있는 것으로 Si-rich겔에서 Si-rich 결정으로의 전이를 알 수 있다.¹⁷

본 연구의 결정화 과정 중 Autoclave법과 비교하여 특이한 현상을 발견할 수 있는데 그중 첫번째로는 ^{27}Al 및 ^{29}Si 의 화학적 이동의 변화이다. Fig. 3과 4의 결정화 과정중 초기반응과 최종생성물의 화학적 이동의 변화는 ^{27}Al 은 약 0.6 ppm, ^{29}Si 는 약 0.01 ppm으로 이동의 변화가 없는 거의 같은 영역에서 피크가 관찰되고 있다. ^{27}Al 및 ^{29}Si 의 화학적 이동에 관하여 Scholle¹⁸ 등은 $\text{Al}(\text{Si})_n(n=1\sim 4)$ 의 관계에 있어 Al 주변에 Si의 양이 증가함에 따라 낮은 장에서 높은 장으로 화학적 이동이 일어난다고 하였다. 여기에서는 Si/Al의 비가 25~50 정도로 비교적 낮기 때문에 결정화 시간이 6일에서 8일 정도로 다소 길어졌다고는 생각되지만 초기반응과 최종생성물의 화학적 이동의 변화가 약 4.2 ppm 정도로 크게 이동하였다. 이 이유는 반응초기 Al 주변에 Si보다 Al이 결합할 확률이 높고 반응이 진행되는 동안 겔의 재배열로 인하여 먼저 결합된 Al 자리에 Si가 다시 치환되는

과정을 통해 반응이 진행되므로 피크의 이동범위가 크고 결정화 시간이 길어진 것으로 생각된다. 그러나 본 연구에서는 Fig. 3과 4에서 보여주는 바와같이 피크의 이동이 거의 없는 것을 볼 수 있다. 이는 반응 초기부터 $\text{Al}(\text{Si})_4$ 에 가까운 반응으로 시작되어 최종 생성물까지 반응이 균일하게 진행되고 있는 것으로 볼 수 있다. 그러므로 겔의 재배열 시간이 단축되어 결정화 시간도 짧아진 것이라 생각된다.

두번째로 관찰되는 특이한 현상은 최종생성물의 ^{27}Al 의 화학적 이동이다. Fig. 3에서 최종생성물의 ^{27}Al 의 화학적 이동은 약 57.1 ppm에서 나타났다. 이에 관하여 Kentgens과 Scholle¹⁸ 등은 Al 주변에 Na^+ 가 위치하면 60 ppm에서 그리고 Al 주변에 TPA^+ 가 위치하면 53.5 ppm에서 각각의 화학적 이동이 일어난다고 하였다. 또한, Kokotailo⁸ 등은 일반적으로 Al 주변의 TPA^+ 가 AlO_4 음전하와 균형을 이룬 후 여분의 음전하를 중화시키기 위해서는 Na^+ 가 필요하므로 Si/Al의 비가 23 이상인 경우 AlO_4 주변에 위치한 TPA^+ 가 54 ppm에서 나타난다고 하였다. 여기서 TPA^+ 는 템플레이트로서 D5R이 형성될 때 전하균형을 유지하는 역할을 해주는 것으로 알려져 있으므로¹⁸ 위의 Si/Al비가 23인 경우에는 TPA^+ 가 모두 전하균형을 유지하는데 그 역할을 하였다고 생각된다. 그러나 Fig. 3의 결과는 이와는 다르게 나타났는데 이는 합성원료 물질의 조성비 및 합성 방법이 달라 나타나는 현상이라 생각되지만 본 연구의 경우 Si/Al비가 100임에도 불구하고 57.1 ppm에서 나타난 것은 TPA^+ 이외에 Na^+ 역시 전하균형을 유지하는데 참여하기 때문에 나타나는 현상이라 보여지며 앞으로 지속적인 연구가 필요한 부분이다.

한편, 소성에 의한 스펙트라의 변화는 Fig. 3과 4에서 각각 약 4 ppm과 1 ppm 정도 높은 자장쪽으로 화학적 이동이 일어난 것을 볼 수 있으며 특히 Fig. 4의 경우 -100 ~ -105 ppm의 피크가 사라진 것을 볼 수 있다. 이에 관하여 Boxhoorn²⁰ 등은 합성된 Na.TPA-ZSM-5 의 소성 및 열처리는 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼의 개선을 가져오는데 이는 구조내에 존재하는 국부결합이 제거되었기 때문이라 하였으며 화학적 이동의 변화도 구조내의 유기물이 제거되면서 Si 주변환경이 변화하였기 때문이라고 설명하고

있다. 또한, Scholle²¹ 등은 결정 격자내의 결합위치인 $\text{SiOR}(\text{R}=\text{H}^+, \text{Na}^+, \text{TPA}^+)$, SiOH 및 silanol 그룹들은 소성 후 제거되고 이에 따라 Si-O-Si 결합이 증가되어 구조내가 더 안정된 균일상태로 되어 스펙트럼의 개선을 가져온다고 하였다. 따라서 본 연구의 결과에서도 소성에 의한 국부결합이 제거되어 화학적 이동이 높은 장쪽으로 이동된 것으로 나타났다.

Fig. 5는 FT-IR 스펙트라로 NMR의 결과를 다시 한번 확인해 보고자 하였다. 그림에서 모든 스펙트라상의 1,100(s), 800(w) 및 450(s) cm^{-1} 의 3개의 흡수는 겔상태인 반응초기부터 최종생성물까지 모든 시간대에서 나타나고 있는 것을 볼 수 있는데 이들은 TO_4 사면체구조를 갖는 대부분의 제올라이트에서 공통적으로 나타나고 있는 흡수들이다.²² 따라서 이들 피크가 모든 반응시간대에서 나타나고 있는 것으로 보아 반응 초기에는 겔 속에 산재해 있는 비정질의 non-zeolite siliceous로 존재하나 최종 생성물에서는 결정구조를 가진 제올라이트 실리케이트의 흡수임을 알 수 있다. 이로부터 전술한 Si-rich 겔에서 Si-rich 결정으로의 전이를 다시 한번 확인할 수 있다. 시간의 경과에 따라 16시간에서 545 cm^{-1} 부근의 흡수가 서서히 나타나고 24시간에서는 1,220 cm^{-1} 의 흡수가 커지고 있는 것을 볼 수 있다. 이에 대하여 Jansen²³ 등은 545 cm^{-1} 부근의 D5R(double 5-member ring)의 흡수와 1,220 cm^{-1} 부근의 진동흡수는 제올라이트의 종류를 구분하는데 응용되어져 Pentasil 그룹인 D5R을 빠르게 확인할 수 있어 ZSM-5의 구조확인에 매우 유용하다 하였다. 또한, Szostak²⁴는 545 cm^{-1} 부근의 흡수는 구조안의 D5R block의 존재를 나타내며 1,220 cm^{-1} 부근의 흡수는 TO_4 사면체구조가 이중나사선축 주변에 배열된 4개의 D5R chain을 포함하는 스펙트럼이라 하였다. 따라서 Fig. 5의 545 cm^{-1} 와 1,220 cm^{-1} 의 순차적인 흡수는 초기 겔중의 Si와 Al이 TO_4 사면체인 PBU(Primary Building Unit)와 SBU(Secondary Building Unit)를 거쳐 D5R block이 형성된 후 D5R block들이 가수분해와 축합반응에 의해 D5R chain을 형성한다. 이러한 chain은 ring-open과 중합반응을 통해 pentasil층의 상호연결 고리를 만드는 일련의 과정으로 Fig. 3과 4에서 관찰된 결정의 성장을 매우 잘 뒷받침해 주고

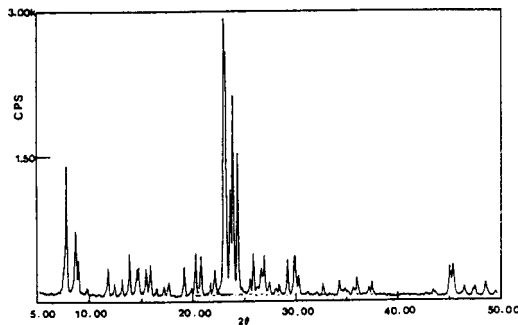


Fig. 6. XRD pattern of the 48 hr sample (uncalcined).

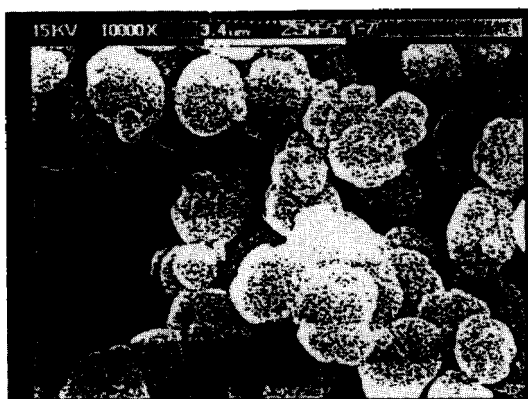


Fig. 7. SEM of the 48 hr sample (uncalcined).

있다.

Fig. 5의 소성에 의한 스펙트라의 변화는 1227 cm^{-1} 와 545 cm^{-1} 의 피크 강도의 약화와 스펙트럼의 이동을 볼 수 있다. 먼저 이들 두 피크는 전술한 바와 같이 D5R block과 chain의 형성에 기인한 것으로 이들이 만들어지는 과정에서 국부 결합도 같이 형성된다는 것은 Fig. 4의 24시간 이후 반응에서 확인할 수 있다. 따라서 두 피크 강도의 약화는 D5R들의 기본골격 이외의 국부결합이 제거된 것이라 볼 수 있다. 그리고 Coudurier²⁵ 등에 의하면 1230 cm^{-1} 의 진동수 이동은 Si비의 변화나 D5R chain의 존재와 상호관계가 있다고 하면서 Si의 비가 높아질수록 높은 진동수로 이동한다고 하였다. 따라서 Fig. 5에서 1220 cm^{-1} 의 피크가 1227 cm^{-1} 로 이동한 것은 이 역시 소성으로 인한 탈알루미늄과 격자내의 국부결합이 제거되어 나타나는 현상으로 이 순간에는 Al보다 Si 주위가 상대적으로 더 큰 전기음성도를 띠고 있어 Si-O 결합이 Al-O 또는 Si-R(R: OH⁻, Na⁺,

TPA⁺) 결합보다 결합길이가 짧고 강하므로 안정된 Si-O 결합이 증가되어 진동 에너지의 흡수대가 이동된 것으로 보여진다. 끝으로 최종생성물의 X-RD 및 SEM 결과를 Fig. 6과 7에 나타내었다. Fig. 6 역시 ZSM-5의 특성 피크인 2θ $23\sim 25^\circ$ 및 $8\sim 9^\circ$ 에서 매우 뚜렷한 피크가 나타나고 있으며 ZSM-5 이외의 다른 상은 존재하지 않았다. 그리고 SEM 결과도 ZSM-5의 결정형태를 보여주고 있다.

결 론

저온 상압하에서 Na,TPA-ZSM-5를 합성하고 이들의 결정화과정을 관찰한 결과, 전체 합성반응의 속도는 결정의 전구체가 형성되는 핵심생성 반응단계인 16시간 전후 시기이며 24시간 전후부터는 결정화가 급격히 일어나는 결정화 반응단계로 판단된다. 합성된 초기 intermediate solid는 구조가 없고 결정화 반응단계 이후 결정구조를 갖는 것을 알 수 있었다. 또한 합성된 Na,TPA-ZSM-5에는 국부결합이 존재하였고 소성 후에 제거됨을 알 수 있었다. 그리고 저온상압에 의한 합성과정은 Autoclave법과는 반응조건 및 성분 조성비가 다르게 구성되므로 결정화 과정 중 나타나는 특성 피크들의 이동은 다르게 나타났으나 최종 생성물의 특성 피크들은 ZSM-5의 고유영역 내에서 관찰되었다.

따라서 저온상압(100°C 이하, 대기압)에서도 48시간 이내에 Na,TPA-ZSM-5가 합성됨을 알 수 있었다.

인 용 문 헌

1. Chao, K. J.; Tasi, T. S.; Chen, M. S.; Wang, I. *J. C. B. Faraday 1* **1983**, *3*, 547.
2. Barrer, R. M.; Denny, P. J. *J. Chem. Soc.* **1981**, *62*, 971.
3. Barrer, R. M. *Hydrothermal Chemistry of Zeolite*; Academic Press: N. Y., 1982.
4. Derouane, E. G.; Nagy, J. B.; Gabelica, Z.; Blom, N. *Zeolite* **1982**, *2*, 299.
5. Rollmann, L. D.; Valyocsik, E. W. *E. P.* **1981**, *21*, 674.
6. Rollmann, L. D.; Valyocsik, E. W. *E. P.* **1981**, *21*, 675.
7. U. S. Pat., 1972, 3-702-886.

8. Kokatailo, G. T.; Lawton, S. L.; Olison, D. H.; Meier, W. M. *Nature(London)* **1978**, 272, 437.
9. Suzuki, K.; Kiyozumi, Y.; Matsuzaki, K.; Shin, S. *Appl. Catal.* **1979**, 58, 114.
10. Kiyozumi, Y.; Suzuki, K.; Shin, S.; Okado, H.; Noguchi, K.; U. S. Pat. **1986**, 4-579-994.
11. Fegan, S. G.; Lowe, B. M. *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1* **1986**, 82, 785.
12. European Pat., **1984**, 0-129-239.
13. Kentgens, A. P. M.; Scholle, K. F. M. G. J.; Veeman, W. S. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 4357.
14. Mueller, D.; Hoebbel, D.; Gessner, W. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 84, 25.
15. Fyfe, C. A.; Gobbi, G. C.; Hartman, J. S.; Klinowski, J.; Thomas, J. M. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 1247.
16. Mastikhin, V. M.; Krivoruchko, O. P.; Zolotovskii, B. P.; Buyanov, R. A. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1981**, 18, 117.
17. Araya, A.; Lowe, B. M. *J. Chem. Res.* **1985**, 192.
18. Scholle, K. F. M. G. J.; Veeman, W. S.; Freken, P.; van der Velden, G. P. M. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 3395.
19. Engelhardt, G.; Michel, D. *High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*; **1987**; Vol. I, p 296.
20. Boxtoorn, G.; Kortbeek, A. G. T. G.; Hays, G. R.; Alim, N. C. M. *Zeolite* **1984**, 4, 15.
21. Scholle, K. F. M. G. J.; Veeman, W. S.; Freken, P.; van der Velden, G. P. M. *Appl. Catal.* **1985**, 17, 233.
22. Shukla, D. B.; Pandya, V. P. *J. Chem. Tech. Biotechnol* **1989**, 44, 147-154.
23. Jansen, J. C.; Vander Gaag, F. T.; Van Vekum, H. *Zeolite* **1984**, 4, 369.
24. Szostak, *Molecular Sieve Principles of Synthesis and Identification*; **1989**; pp 323-326.
25. Coudurier, G.; Naccache, C.; Vedrine, J. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1989**, 1413.