

## Synthesis and Characterization of Zeolite P using Technical-grade Materials

Aghabozorg\*, H.R., Salehi Rad\*, F.,

Aghabozorg\*\*, H. and Sharif\*\*\*, M.

\* NIOC Research Institute of Petroleum Industry

\*\*Teacher Training University of Tehran

\*\*\*Islamic Azad University North Tehran Branch

**Key words:** *Zeolite P, effective parameters on synthesis, molar ratios of reactants, crystallisation time.*

**Abstract** Research attempts on zeolites show structural and industrial importance of these inorganic compounds. In this regard, the synthesis of zeolites is of great importance, because their natural occurring counterparts are often impure. Zeolite Na-P with a silicon to aluminium ratio of one has a better ion exchange capacity than Na-A and can be used as a detergent builder. In this work, zeolite Na-P of high purity was successfully synthesized using commercial silica and alumina sources. Parameters such as  $H_2O:Al_2O_3$ ,  $Na_2O:Al_2O_3$  and  $SiO_2:Al_2O_3$  molar ratios and crystallization temperature and time were investigated. So that the optimum condition was obtained. X-ray powder diffraction, infrared, scanning electron microscopy and elemental analysis were utilized for the characterization of the product.

## پژوهشی

## سنتز و شناسایی زئولیت P با استفاده از مواد تجاری داخلی

حمیدرضا آقابزرگ\*، فتح‌اله صالحی راد\*،

حسین آقابزرگ\*\*، محبوبه السادات شریف\*\*\*

\* پژوهشگاه صنعت نفت \*\* دانشگاه تربیت معلم تهران

\*\*\* گروه شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

(دریافت مقاله ۱۳۷۹/۰۸/۱۷ دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۰/۰۵/۰۶)

چکیده: تلاشهای تحقیقاتی آکادمیک و صنعتی در مورد زئولیتها حاکی از اهمیت این ترکیبهای معدنی از نظر ساختار شیمیایی و کاربرد صنعتی است. هر چند پاره‌ای از زئولیتها در طبیعت یافت می‌شوند اما به علت همراه بودن با ناخالصی، سنتز آنها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. زئولیت P با نسبت  $\text{Si:Al} \cong 1$  (MAP) به تازگی به عنوان جایگزینی برتر نسبت به زئولیت A برای تبادل یونی در پودرهای شوینده مطرح شده است. در این کار تحقیقاتی سنتز زئولیت P خالص با به کارگیری مواد اولیه صنعتی با موفقیت انجام پذیرفت. با بررسی پارامترهای سنتز از قبیل نسبتهای مولی  $\text{H}_2\text{O:Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Na}_2\text{O:Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ ، دما و زمان واکنش، مورد بررسی قرار گرفت. از طیف فرسرخ میانی برای شناسایی نمونه‌ها، از الگوی پراش پرتو - X (XRD) برای شناسایی فاز زئولیت P، و از تصویرهای SEM برای ریخت شناسی نمونه‌های سنتزی استفاده شد. برای تعیین نسبت سیلیسیم به آلومینیوم در زئولیت‌های سنتز شده داده‌های تجزیه عنصری استفاده شده است.

## مقدمه

زئولیتها دسته‌ای از آلومینوسیلیکاتها هستند که برخی از آنها به طور طبیعی در معدنها یافت می‌شوند. زئولیتها از به هم پیوستن چاروجهیهای  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  و  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  که به وسیله اکسیژن‌ها به هم متصل می‌شوند تشکیل یافته‌اند که به دلیل پیدایش بار منفی ناشی از حضور هر چهار وجهی آلومینیم، ضروری است تا یک کاتیون وارد ساختار زئولیت شود. این کاتیون معمولاً از فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی است که می‌تواند به وسیله کاتیونهای دیگر جایگزین شود. از پیوند چاروجهیها به یکدیگر حفره‌ها و کانالهای بازی ایجاد می‌شود که ملکولهای آب و کاتیونهای موجود در ساختار زئولیت را در خود جای می‌دهند [۱] و [۲]. زئولیتها به دلیل وجود حفره‌ها و کانالهای ویژه‌ای که دارند به عنوان مبادله‌کننده یون، غربال مولکولی، و کاتالیست استفاده می‌شوند [۳ و ۴]. به دلیل کاربرد وسیع زئولیتها در سالهای اخیر، تلاشهای فراوانی برای سنتز آنها صورت گرفته است.

"برک" در سال ۱۹۵۶ برای نخستین بار زئولیت P را در زیر دمای  $200^\circ\text{C}$  سنتز کرد [۵]. همچنین "بارر" در سال ۱۹۵۹ زئولیت P را در دو سری آزمایش در دماهای  $60^\circ\text{C}$  تا  $150^\circ\text{C}$  و  $250^\circ\text{C}$  سنتز کرد [۵]. در سال ۱۹۶۰ "رجیس" با استفاده از  $\text{SiO}_2$  کلوییدی به عنوان منبع سیلیسیم زئولیت P را سنتز کرد. وی از دو مخلوط ژل با نسبتهای متفاوت  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  استفاده کرد و موفق شد که با تغییر نسبت  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  از  $1/33$  به  $2/1$  مدت زمان سنتز را از ۳ تا ۴ روز به یک روز کاهش دهد. "بارر" در سال ۱۹۶۷ با افزودن دی متیل آمین به مخلوط ژل حاوی  $\text{SiO}_2$  کلوییدی زئولیت Na-P را سنتز کرد [۶]. در سال ۱۹۷۱ "کیم" و "بارلی" با استفاده از  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSiO}_4$  در فشار  $0.5$  تا  $10$  کیلو بار و دمای  $160^\circ\text{C}$  تا  $900^\circ\text{C}$  زئولیت P را مورد سنتز قرار داد [۵]. "هاکانسن" در سال ۱۹۸۹ در یک اتوکلاو فولادی در دمای  $200^\circ\text{C}$  زئولیت P را در مدت ۷ روز سنتز کرد [۷]. در سال ۱۹۹۱ "آنوکی" با استفاده از NaCl در مخلوط ژل به عنوان کنترل کننده pH زئولیت P را در دمای  $80^\circ\text{C}$  تا  $180^\circ\text{C}$  سنتز کرد [۸]. "هاکانسن" همچنین در سال ۱۹۹۳ با استفاده از مخلوط  $\text{SiO}_2$ ,  $0.6$  و  $\text{NaAlO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  در دماهای  $90^\circ\text{C}$  تا  $150^\circ\text{C}$  زئولیت  $\text{H}_2\text{O}$  در اتوکلاو فولادی در دو سری آزمایش در دماهای  $90^\circ\text{C}$  تا  $150^\circ\text{C}$  زئولیت P را سنتز کرد [۹]. "ار. بی. آلبرت" در سال ۱۹۹۸ زئولیت P را در مدت ۵ روز در دمای  $100^\circ\text{C}$  با استفاده از واکنش سدیم آلومینات و سدیم سیلیکات تعلیقی سنتز کرد [۱۰].

ژئولیت P نیز یکی از ژئولیت‌های سنتزی است که می‌تواند به عنوان مبادله کننده یونهای  $Mg^{2+}$ ،  $Ca^{2+}$ ،  $Sr^{2+}$ ،  $Ba^{2+}$ ،  $Pb^{2+}$  و  $Cs^{+}$  مورد استفاده قرار گیرد. از خاصیت تبادل یونهای کلسیم و منیزیم این ژئولیت در پودرهای شوینده استفاده می‌شود [۱۱ تا ۱۷].

ژئولیت P همچنین می‌تواند به عنوان جاذب گازهای  $Me_3N$ ،  $NH_3$  (گروه متیل  $Me$ )،  $MeSH$ ،  $H_2S$  و استیرن به کار گرفته شود. به عنوان مثال، از این ژئولیت جهت خارج ساختن گاز آمونیاک از آبهای آشامیدنی، فاضلابهای شهری، کشاورزی و صنعتی استفاده می‌شود [۱۸].

ژئولیت سنتزی Na-P همان اسکلت ژئولیت طبیعی گیسومندین با کد ساختاری GIS را دارد. این ژئولیت از دسته ژئولیت‌های کم سیلیس است که در سیستم  $Al_2O_3 - SiO_2 - Na_2O - H_2O$  با نسبت‌های مولی متفاوت مواد و در حضور مقدار اضافی قلیا تشکیل می‌شود. با استفاده از روشهای SEM، X-ray، و DTA/TGA می‌توان سه نوع بلور را در ژئولیت P مورد شناسایی قرار داد که عبارت‌اند از:

Na-P1 (سیلیس کم)، Na-P2 (سیلیس متوسط) و Na-P (سیلیس زیاد) [۹

و ۱۰]

همانند سایر ژئولیتها، Na-P از چاروجیهیهای  $[AlO_4]^{5-}$  و  $[SiO_4]^{4-}$  به وجود آمده است. از اتصال این چاروجیهیها حلقه‌های چهارگوشه‌ای به وجود می‌آیند که به صورت میل‌لنگ به یکدیگر متصل شده و کانالهایی با دهانه هشت گوشه ایجاد می‌کنند. این کانالها در دو جهت بلوری [۰۰۱] و [۰۱۰] هستند [۱۹]. ساختار انواع ژئولیت‌های Na-P به صورت زیر بررسی شده است:

فرمول شیمیایی سلول واحد سه فاز ژئولیت P عبارت‌اند از [۱۰]:

Na-P1	$Na_8Al_8Si_{10}O_{32} \cdot 12H_2O$	(چارگوشی و شبه مکعبی)
Na-P2	$Na_4Al_4Si_{12}O_{32} \cdot 14H_2O$	(راستگوشه)
Na-P	$Na_{3,6}Al_{3,6}Si_{12,4}O_{32} \cdot 14H_2O$	(چارگوشی)

همان طور که در بالا اشاره شد ژئولیت P سنتزی امروزه به عنوان جایگزین مناسبتری نسبت به ژئولیت A برای استفاده در پودرهای شوینده مطرح است. بر این اساس در این کار تحقیقاتی این ژئولیت با استفاده از مواد داخلی در دمای پایین ( $92 \pm 2^\circ C$ )، با یک

سیستم ساده و در مدت کوتاه سنتز و عوامل مؤثر بر سنتز مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند. افزون بر آن قابلیت تبادل یونی این زئولیت نسبت به زئولیت A بررسی شد.

### روند تجربی

برای سنتز زئولیت P نسبتهای مولی متفاوت مخلوط سدیم آلومینات (تهیه شده از آلومینیوم هیدروکسید صنعتی با خلوص ۹۲ درصد) و سدیم سیلیکات صنعتی (تهیه شده از شرکت پارس سیلیس با نسبت  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3/2$ ) استفاده و ژل مربوط تهیه شد. این ژل به یک بالون متصل به سردکننده منتقل و در حالی که به هم زده می‌شد به دمای بلوری شدن رسانده شد. پس از مدت معین محصول با آب مقطر شسته و سپس خشک شد.

در شرایط متفاوت، سنتز زئولیت P مورد بررسی قرار گرفت. به گونه‌ای که در هر آزمایش فقط یکی از عوامل مؤثر بر سنتز متغیر و سایر عوامل ثابت بودند. عوامل مورد بررسی به شرح زیرند:

الف) نسبت مولی  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  در گستره مولی ۴-۱/۷۵، ب) نسبت مولی  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  در گستره مولی ۶/۵-۳، پ) نسبت مولی  $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  در گستره مولی ۴۰۰-۱۰۰ (ت، زمان، ث) دما

### بحث و برداشت

الف) بررسی اثر  $\text{SiO}_2$ : در جدول ۱ گستره تغییر مولی  $\text{SiO}_2$  به همراه شرایط واکنش نشان داده شده است.

بررسیها نشان می‌دهند که در نمونه‌های شماره‌های ۱ و ۲ مخلوطی از زئولیت‌های A و سودالیت و در نمونه شماره ۳ مخلوطی از زئولیت‌های P و سودالیت وجود دارد. در

جدول ۱ گستره تغییر مقدار مولی  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  در ترکیب ژل جهت سنتز زئولیت P با دمای واکنش  $92 \pm 2^\circ\text{C}$ ، زمان واکنش ۲۶ ساعت،  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 3/85$  و  $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 192/5$

شماره نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶
$\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$	۱۷۵	۲	۲۵	۳	۳۵	۴

حالی که نمونه‌های ۴ تا ۶ فقط شامل زئولیت P است. می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش  $\text{SiO}_2$  در مخلوط ژل میزان سیلیس وارد شده در محصول زئولیتی افزایش پیدا کرده است.

الگوی پراش پرتو-x نمونه سنتزی شماره ۵ همراه با الگوی شبیه سازی شده زئولیت P [۲۰] در شکل ۱، طیف فروسرخ میانی نمونه سنتزی شماره ۵ همراه با طیف فروسرخ قرمز استاندارد [۱۰] زئولیت P در شکل ۲ و تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه سنتزی شماره ۵ در شکل ۳ نشان داده شده است.

ب) بررسی اثر  $\text{Na}_2\text{O}$ : در جدول ۲ گستره مولی  $\text{Na}_2\text{O}$  به همراه شرایط واکنش نشان داده شده است.

بررسیها نشان می‌دهند نمونه‌های ۷ تا ۱۰ فقط شامل زئولیت P بوده ولی در نمونه شماره ۱۱ علاوه بر زئولیت P اندکی هم زئولیت A وجود دارد. نتیجه نشان می‌دهد که با افزایش  $\text{Na}_2\text{O}$  در مخلوط ژل، سیلیس بیشتری وارد محصول زئولیتی شده است.

جدول ۲ گستره تغییر مقدار مولی  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  در ترکیب ژل جهت سنتز زئولیت P با دمای واکنش  $92 \pm 2^\circ\text{C}$ ، زمان واکنش ۲۶ ساعت،  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 3/5$  و  $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 192/5$

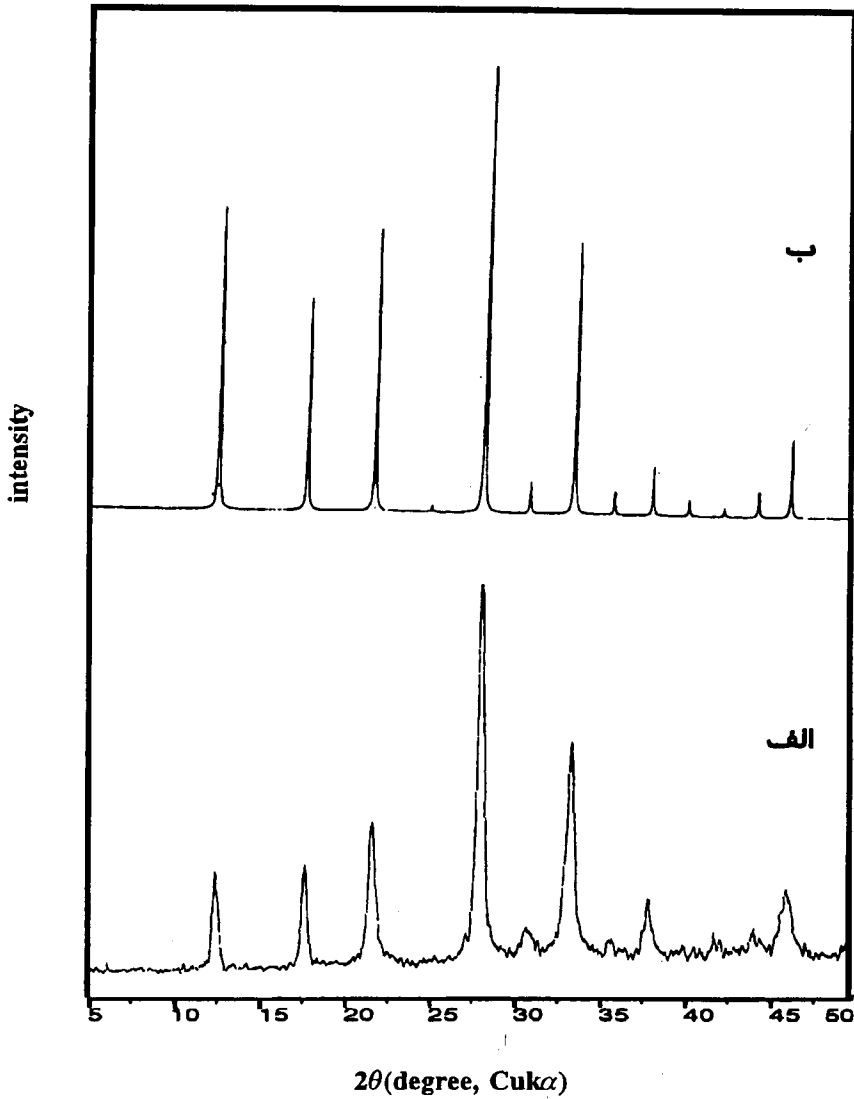
شماره نمونه	۷	۸	۹	۱۰	۱۱
$\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$	۳	۳٫۸۵	۴٫۵	۵٫۵	۶٫۵

ج) اثر  $\text{H}_2\text{O}$ : در جدول ۳ گستره مولی  $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  به همراه شرایط واکنش نشان داده شده است.

بررسیها نشان می‌دهند که در نمونه شماره ۱۲ مخلوطی از زئولیت‌های P و

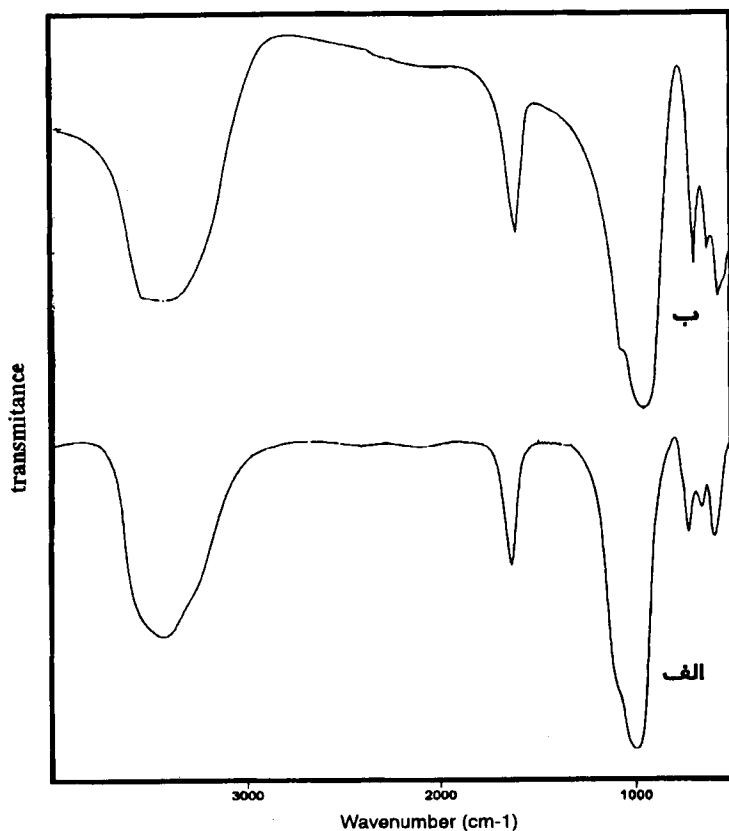
جدول ۳ گستره تغییر مقدار مولی  $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  در ترکیب ژل جهت سنتز زئولیت P با دمای واکنش  $92 \pm 2^\circ\text{C}$ ، زمان واکنش ۲۶ ساعت،  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 3/85$  و  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 3/5$

شماره نمونه	۱۲	۱۳	۱۴	۱۵
$\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$	۱۰۰	۱۹۲٫۵	۳۰۰	۴۰۰



شکل ۱ الف) الگوی پراش پرتو-X نمونه سنتز شده شماره ۵  
ب) الگوی شبیه‌سازی شده ژئولیت P

سودالیت ولی در نمونه‌های ۱۳ تا ۱۵ فقط ژئولیت P وجود دارد. می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش نسبت آب، ناخالصی حذف و تنها ژئولیت P تشکیل می‌شود. با توجه به این که سودالیت نسبت به ژئولیت P فاز متراکم‌تری (با چگالی بیشتر) دارد تشکیل این ژئولیت در مقادیر کم آب قابل انتظار است و با افزایش میزان آب در مخلوط ژل



شکل ۲ (الف) طیف IR نمونه سنتز شده شماره ۵ (ب) طیف IR استاندارد ژئولیت P

امکان تشکیل فاز دارای تراکم کمتر ژئولیت P مهیا شده است.

(د) بررسی اثر زمان: جدول ۴ نسبت مولی مواد شرکت کننده در ژل و شرایط واکنش را نشان می دهد.

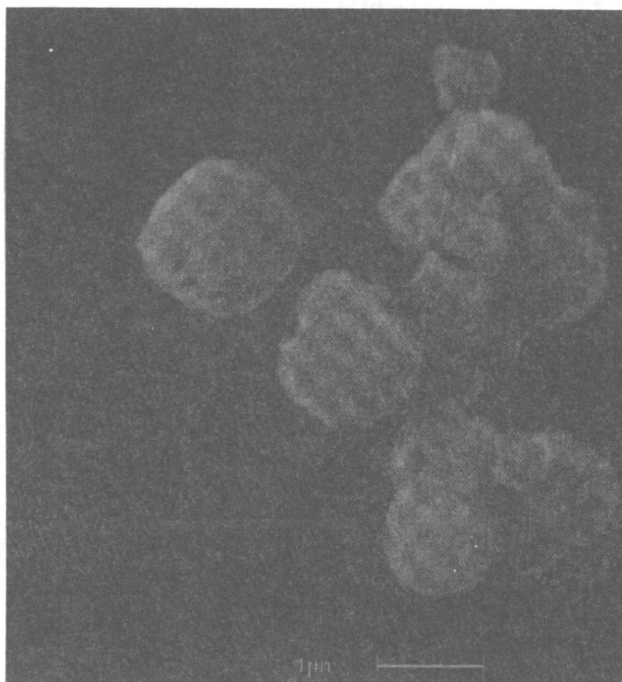
بررسیها نشان می دهند که پس از حدود ۲۰ ساعت ژئولیت P تشکیل شده تنها

جدول ۴ گستره تغییر زمان جهت سنتز ژئولیت P، با دمای واکنش  $92 \pm 2^\circ\text{C}$ .

$\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=3/5$  و  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3=3/85$ ،  $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3=192/5$

شماره نمونه	۱۶	۱۷	۱۸	۱۹	۲۰	۲۱
زمان واکنش (ساعت)	۱۸	۲۰	۲۳	۲۵	۲۶	۴۱





شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه سنتز شده شماره ۵.

فاز موجود است که حتی تا ۴۱ ساعت همچنان پایدار باقی مانده است.  
 (ه) بررسی اثر دما: جدول ۵ ناحیه تغییر دما و نسبت‌های مولی مواد شرکت کننده در ژل را به همراه شرایط واکنش نشان می‌دهد.

جدول ۵ ناحیه تغییر دما جهت سنتز زئولیت P با زمان واکنش ۲۶ ساعت



شماره نمونه	۲۲	۲۳
دمای واکنش (°C)	۸۲±۲	۹۲±۲

بررسیها نشان می‌دهند که در هر دو حالت تنها محصول به دست آمده زئولیت P است. از آن جاکه سنتز زئولیت P نیاز به دمای بالا ندارد. تغییرات کم دما (±۱۰°C) تأثیر

قابل ملاحظه‌ای در بلوری شدن زئولیت P ندارد.

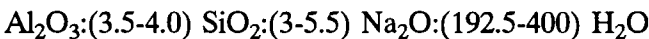
با توجه به اینکه امروزه مسئله جایگزینی زئولیت P با نسبت مولی  $1 \text{ Si:Al}$  به جای زئولیت A در پودرهای شوینده به عنوان مبادله کننده یونی مطرح است [۲۱ و ۲۲]، میزان تبادل یون در زئولیت P ( $\text{Si:Al} = 1/49$ ) و مقایسه آن با زئولیت A ( $\text{Si:Al} = 1/07$ ) با استفاده از محلولهای  $0.005 \text{ M}$  و  $0.0075 \text{ M}$  کلسیم نترات و در زمانهای متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل ۴ (الف و ب) به همراه شرایط واکنش نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود:

(الف) در غلظت  $0.005 \text{ M}$  محلول کلسیم نترات میزان جذب در دقیقه‌های اول در زئولیت A بیشتر است اما با افزایش زمان واکنش میزان جذب یون  $\text{Ca}^{2+}$  در هر دو زئولیت برابر است.

(ب) در غلظت  $0.0075 \text{ M}$  محلول کلسیم نترات میزان جذب یون  $\text{Ca}^{2+}$  در دقیقه‌های اول و دوم در زئولیت P اندکی بیشتر است (که ممکن است ناشی از خطای اندازه گیری باشد) اما با افزایش زمان واکنش میزان جذب در زئولیت A نسبت به زئولیت P افزایش بیشتری می یابد.

### نتیجه

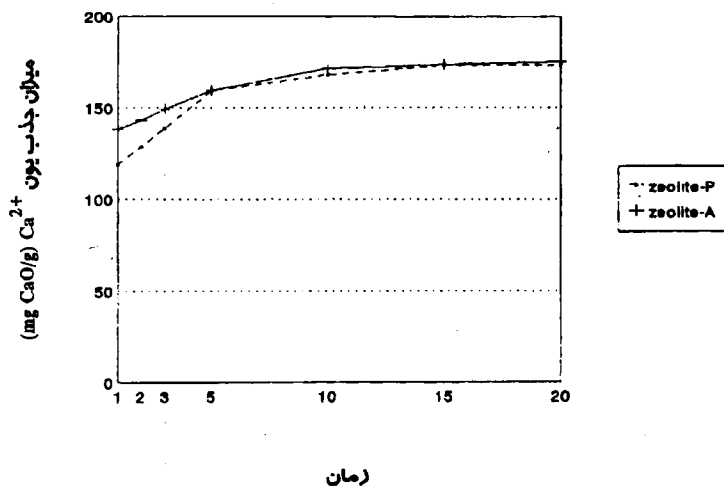
سنتز زئولیت P با استفاده از مخلوط سدیم سیلیکات و سدیم آلومینات صنعتی در گستره مولی  $\text{H}_2\text{O}:(100-400) \text{ Na}_2\text{O}:(3-6.5) \text{ SiO}_2:(1.75-4.0) \text{ Al}_2\text{O}_3$ ، دمای  $92 \pm 2^\circ\text{C}$  و در زمانهای متفاوت مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌ها نشان داد که نسبتهای مولی مناسب از واکنشگرها برای سنتز زئولیت P به قرار زیر است:



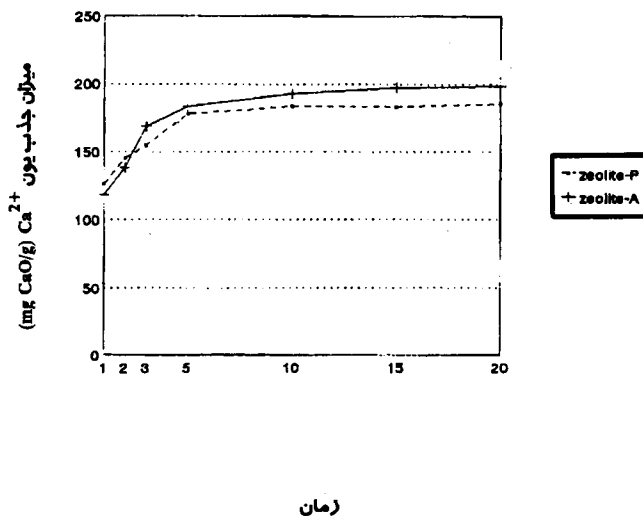
در شرایط بالا زئولیت P در مدت ۲۰ ساعت سنتز شد.

همچنین بررسی میزان تبادل یون  $\text{Na}^+$  زئولیت با  $\text{Ca}^{2+}$  محلول برای زئولیت‌های P ( $\text{Si:Al} = 1/49$ ) و A ( $\text{Si:Al} = 1/07$ ) حاکی از آن بود که میزان جذب یون  $\text{Ca}^{2+}$  در هر دو زئولیت تقریباً برابر است. از این رو، زئولیت P با نسبت مولی کمتر از  $\text{Si:Al} = 1/49$  می تواند به عنوان جایگزین مناسب برای زئولیت A در پودرهای شوینده

مطرح باشد.



شکل ۴- الف نمودار میزان جذب یون  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{mg CaO/g}$ ) به وسیله زئولیت‌های P و A در غلظت  $0.005 \text{ M}$  محلول کلسیم نیترات بر حسب زمان انجام واکنش



شکل ۴- ب نمودار میزان جذب یون  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{mg CaO/g}$ ) به وسیله زئولیت‌های P و A در غلظت  $0.0075 \text{ M}$  محلول کلسیم نیترات بر حسب زمان انجام واکنش

## مراجع

1. Dyer A. (1988) "*An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*", John Wiley and sons; P 7-50.
2. Subhash Bhatia (1990) "*Zeolite Catalysis; Principles and Application*", CRC Press, P 7-17.
3. Breck D.W. (1964) *J. Chém. Edu*, 41(12), 678.
4. Barrer R.M. (1982) "*Hydrothermal Chemistry of Zeolites*", Academic Press London, P 4.
5. Breck D.W. (1974) "*Zeolite Molecular Sieves*", John Wiley and sons; P 266-309.
6. Taylor A.M. , Rustun Roy (1964) *The American Mineralogist*, 49, 656.
7. Hakansson U. , Falth L. , Hansen S. (1990) *Acta. Cryst.*, C46, 1363.
8. Aoki M. , Morya K. (1993) *Jpn. Kokal Tokkyo Koho*.
9. Hansen S. , Hakansson U. , Landa A.R. , Convas and Lars Fälth, (1993) *Zeolite*, 13(4), 276.
10. Albert R.B., Cheetham A.K., Stuart J.A., and Adams C.J. (1998) *Microporous and Mesoporous Materials*, 21, 133.
11. Arts, Theodoras Johannes Corneils; Osinga Theo Jan. PCT Int. Appl. (1996) WO 96 34, 828.
12. Akkermans, Johannes, H.M., Chapple Andrew Paul, Emery, William Derek, Euser Huig, Hull Micheal, Joyeux Christophe, Knight Peter Corry, Swinkels Petrus L.J. (1993) *Eur. Patent. Appl. Ep* 544,492.
13. Chapple A.P. (1993) *Eur. Pat. Appl., Ep*, 533, 392.
14. Chapple A.P. , Emery W.D. , Knight C.P. (1993) *Eur. Pat. Appl., Ep* 521, 635.
15. Abraham A. (1996) *PCT Int. Appl.WO* 96 14, 270.
16. Kato Y. and Furusaki M. (1990) *Jpn. Kokai;Tokkyo Koho Jp.* 02,198, 630.
17. Atkins M. , Glasser F.P. , Jack J.J. (1995) *Waste Manage*, (N.y), 15(2), 127.
18. Ramoa Ribeiro F. , Alirio E. Rodrigues: L. Deane Rollman, Claude, Naccache (1984) "*Zeolites: Science and Technology*", P 151-210.
19. Meier W.M. , Olson D.H. and Bearlocher Ch. (1996) *Zeolites*, 17, 1-230.
20. Treacy M.M.J. , Higgins J.B. and Von Ballmoos R. (1996) *Zeolites*, 16, 323-802.
21. Chapple A.P. (1996) *U.S. Patent*, 5, 498, 342.
22. Chapple A.P. (1993) *U.S. Patent*, 5, 238, 492 A.