

Algoritmo de cálculo de los coeficientes de difusión de agua en zeolitas naturales cubanas

Jesús E. Hernández Ruiz, Carlos de las Pozas del Río,* Miguel Autie Pérez,* Gabriel Montesinos Figueroa* y Marisol Carreras Glacial.*

Departamento de Física, Universidad Central de Las Villas, Carretera a Camajuaní km 5½, Código Postal 54830, Villa Clara, Cuba. *Grupo de Zeolitas, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y Calle 158, Playa, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 3 de noviembre del 2000. Aceptado: 16 de octubre del 2001.

Palabras clave: zeolitas naturales, adsorción de agua, cinética, difusión, coeficientes de difusión.
Key words: natural zeolites, water adsorption, kinetic, diffusion, diffusion coefficients.

RESUMEN. En el presente trabajo se describe el estudio de la cinética de adsorción de agua realizado a tres de las zeolitas naturales cubanas más estudiadas. La necesidad e importancia, así como la novedad y actualidad de este tipo de estudio son argumentadas en la parte introductoria. Empleando los elementos de la teoría de la transferencia de sustancia desarrollada por Ruthven para el caso de los materiales porosos y la teoría del llenado volumétrico de microporos de Dubinin se diseñó un procedimiento de cálculo para los coeficientes de transferencia y de difusión de vapor de agua en tales materiales. El algoritmo gráfico-numérico se desarrolló para la zona de predominio de las interacciones no específicas del modelo de Dubinin. Este método de cálculo se aplicó al estudio de la cinética de adsorción de vapor de agua por las zeolitas de los yacimientos de Tasajera, Castilla y Palmarito en sus diferentes formas catiónicas. Los cálculos se efectuaron a partir de datos de la cinética y la termodinámica de la adsorción de agua obtenidos mediante un equipo estático volumétrico clásico. Los coeficientes de transferencia de vapor de agua y de difusión de este en las muestras estudiadas están en el orden de lo reportado para materiales de esta naturaleza. En los cálculos se empleó el radio granulométrico en vez del radio del cristal zeolítico, argumentándose el porqué de tal elección de acuerdo con los diferentes criterios que han sido reportados. Se obtuvo además que la etapa limitante del proceso cinético es la difusión intercrystalina.

ABSTRACT. In the present paper the study of the kinetics of water adsorption at three of the more investigated Cuban natural zeolites is described. In the introductory part, the necessity, importance and the novelty of this study are argued. The calculation of transfer and diffusion water vapor coefficients in this materials were obtained using the elements of the substance transfer theory developed by Ruthven for the case of the porous materials and the theory of the volumetric filling of micropores developed by Dubinin. The graph-numeric algorithm was developed for the area of prevalence the non-specific interactions of Dubinin's model. This calculation method was applied to the study of the vapor water adsorption kinetics by the zeolites from Tasajera, Castilla and Palmarito deposits in their different cationic forms. The experimental data was obtained by means of a classic static volumetric device. The water vapor transfer and diffusion coefficients of the studied samples were in the same order of the literature reported for materials of this nature. In the calculations of coefficients, the granulometric radius of the samples were used instead of the radius of the zeolitic crystal in agreement with the different reported approaches about the restrictive stage of the intracrystaline diffusion for the studied kinetic process.

INTRODUCCION

La termodinámica de la adsorción del agua en las zeolitas naturales cubanas ha sido bien estudiadas.¹⁻⁴ Sin embargo, la cinética de adsorción de agua en ellas ha sido poco investigada. Además, para la caracterización integral de un material dado y particularmente de un material zeolitoide es necesario el conocimiento no solo de su comportamiento termodinámico, sino también, su evaluación cinética. Es por tanto un problema de interés actual desarrollar estudios cinéticos en las zeolitas naturales cubanas, en los que se determinen los coeficientes de difusión y los de transferencia de vapor de agua en estos materiales.

En el desarrollo de métodos físicos para el cálculo de los coeficientes de difusión de un soluto gaseoso en un disolvente poroso como las zeolitas, autores como Crank,⁵ Breck⁶ y Ruthven⁷ muestran coincidencia en el empleo del modelo de difusión en una partícula esférica en que la concentración es constante en su superficie y para tiempos cortos (medio seminfinito). Ellos establecen que el coeficiente de difusión puede determinarse a partir de la expresión:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{6}{R_p} (D_t / \pi)^{1/2} \quad (1)$$

donde:

M_t/M_∞ relación entre las masas adsorbidas en un tiempo t y en el tiempo $t = \infty$ respectivamente.

R_p radio de la partícula.

t tiempo.

El coeficiente de difusión lo determinan a partir de la pendiente del gráfico de en función de $t^{1/2}$. Similarmente lo aborda Roque-Malherbe⁸ y lo hace Autie.⁹

Por otra parte, Ruthven¹⁰ determina los coeficientes de transferencia de masa en materiales porosos a partir del establecimiento de un modelo de transporte de sustancia que obedece a una ley del tipo:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{15D}{R_p^2} (q^* - \bar{q}) \quad (2)$$

donde:

\bar{q} y q^* pueden ser interpretadas como las cantidades de sustancia adsorbida en el tiempo y en el equilibrio respectivamente.

R_p radio de las partículas,

t tiempo.

D coeficiente de difusión de la sustancia dada en el material.

Ruthven se limita a resolver este problema para el caso en que la presión es constante en la superficie de la muestra y obtiene la solución:

$$\bar{q} = q^* (1 - e^{-\frac{15D}{R_p^2} t}) \quad (3)$$

Sin embargo, el problema es más complejo, pues en el ensayo de la cinética de adsorción de agua con el equipo de adsorción estático volumétrico empleado por Autie y Roque¹¹ la presión en la superficie de la muestra no es constante, hecho este que se registra en el propio experimento. Esto hace que el cálculo de los coeficientes de difusión o de transferencia de masa realizado por estos métodos sea en una primera aproximación y resulte con un determinado nivel de error debido a la imprecisión de estos modelos para describir el comportamiento del sistema experimental.

El diseño de un procedimiento que permita calcular los coeficientes de transferencia de masa y de difusión, tomando como base el hecho real de la variación de la presión del vapor de agua sobre el material adsorbente (o del gas en sentido general), permitiría realizar estos cálculos de manera tal que ofrezcan información más fidedigna del proceso al cual está sometido el material en las condiciones experimentales concretas.

Es posible determinar los coeficientes de transferencia de vapor de agua en los materiales porosos y particularmente en las zeolitas naturales cubanas, de tal manera que describan adecuadamente el comportamiento cinético de estos materiales,

si se asume el modelo planteado por Ruthven,¹⁰ considerando presión variable en la frontera soluto-disolvente, situación esta que tiene mayor correspondencia con lo que ocurre en los ensayos cinéticos con zeolitas en el equipo estático volumétrico, tal cual se manifestó en el párrafo precedente.

El propósito del presente trabajo fue desarrollar un procedimiento para el cálculo de los coeficientes de transferencia de vapor de agua y de difusión en la zona de las interacciones no específicas del modelo de Dubinin y aplicarlo al estudio de la cinética de adsorción de agua por zeolitas naturales cubanas en formas homioónicas.

MATERIALES Y METODOS

La solución de la ecuación (2) para el caso de presión variable en la frontera adsorbato-adsorbente viene dada por la expresión (4):

$$\bar{q} = \left[\frac{15D}{R_p^2} \int e^{\frac{15D}{R_p^2} t} q^* dt \right] e^{-\frac{15D}{R_p^2} t} + C e^{-\frac{15D}{R_p^2} t}$$

donde:

C constante que se determina al evaluar en las condiciones iniciales.

Como puede apreciarse, el cálculo directo del coeficiente de difusión a partir de la ecuación (4) puede resultar una tarea relativamente compleja. Sin embargo, auxiliándose de los resultados de los ensayos cinéticos y termodinámicos y del modelo planteado por Ruthven [ecuación (2)] es posible desarrollar el algoritmo de cálculo de los coeficientes de transferencia de masa, relativamente simple para estos casos.

Algoritmo gráfico-numérico de cálculo de los coeficientes de transferencia de masa y de difusión

De los ensayos cinéticos y termodinámicos realizados por el método líquido volumétrico en un equipo construido de vidrio Pirex para estos fines¹¹ se obtienen las funciones que describen el comportamiento del sistema durante el proceso de adsorción del vapor de agua por una muestra dada.

De los estudios cinéticos se determinan las funciones de cambio de la magnitud adsorbida por el material poroso y de la presión del vapor de agua en la frontera adsorbato-adsorbente en el tiempo, obteniéndose cómo cambia la cantidad de vapor adsorbido en el tiempo por la muestra $\{\bar{q} = f(P(t))$ y la variación

que experimenta la presión (concentración) en la frontera sólido-vapor durante la adsorción [$P = g(t)$], hasta alcanzar aproximadamente la presión de equilibrio del vapor de agua (Figuras 1 y 2). En tanto el estudio termodinámico ofrece la isoterma de adsorción de agua, es decir la función que describe el comportamiento de la magnitud adsorbida para los diferentes estados de equilibrio en función de la presión del vapor de agua [$q^* = h(P)$, Fig. 3], hasta que esta alcanza la presión del vapor saturado.

Si la cinética de transferencia de vapor de agua por un material poroso puede ser descrita mediante la ecuación (2) y al mismo tiempo, el cálculo directo del coeficiente de transferencia de masa a partir de la ecuación (4) resulta complicado, entonces se hace necesario desarrollar una metodología que permita a partir de la información experimental que se obtiene de los ensayos cinéticos y termodinámicos determinar la magnitud incógnita.

Haciendo:

$$\frac{15D}{R_p^2} = k \quad (5)$$

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = Der \quad (6)$$

$$q^* - \bar{q} = \delta \quad (7)$$

De (2), (5), (6) y (7) se obtiene:

$$k = Der/\delta \quad (8)$$

Expresión esta última que permite el cálculo del coeficiente de transferencia de masa (k), más bien de la velocidad con que el material adsorbe vapor de agua mediante la relación entre las funciones Der y δ . Entonces el coeficiente de difusión fenomenológico se determina por intermedio de la ecuación (5).

El cálculo de la función Der se realiza por diferenciación gráfico-numérica de la función $\{\bar{q} = f(P(t))\}$ (Fig. 4) y el cálculo de la función δ puede realizarse a partir del conocimiento de las funciones \bar{q} y q^* dependientes de la presión P_i en la frontera sólido-vapor.

Las funciones \bar{q} y q^* no están determinadas para iguales $P(t_i)$. Aplicando la teoría del llenado volumétrico de microporos (TLLVM) de Dubinin^{12,13} que como se ha probado describe satisfactoriamente la adsorción de vapores en los sólidos microporosos a temperaturas por debajo de la temperatura crítica del adsor-

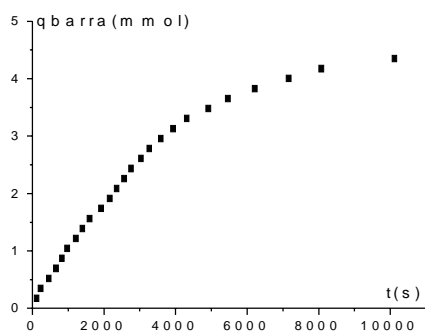


Fig. 1. Comportamiento de la adsorción de agua en el tiempo para la muestra CMT-Ca.

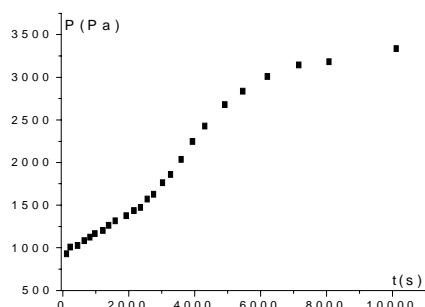


Fig. 2. Comportamiento de la presión del vapor de agua en el tiempo en la frontera adsorbato-adsorbente para la muestra CMT-Ca.

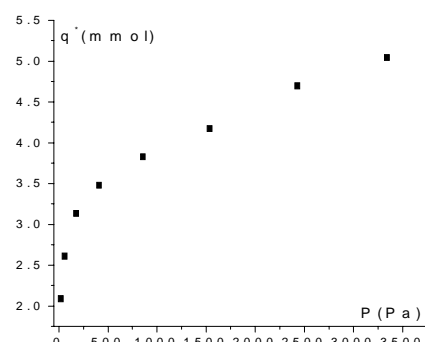


Fig. 3. Isotherma de adsorción de agua a 300 K para la muestra CMT-Ca.

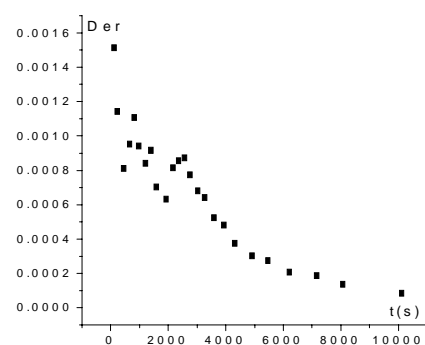


Fig. 4. Derivada de la magnitud adsorbida $[\bar{q} (qbarra)]$ en el tiempo para la muestra CMT-Ca.

bato,^{1,3} se puede resolver esta aparente limitación. Se ajusta la isoter-

ma experimental por el modelo de Dubinin, para a partir de este propio modelo, generar la función $q^* = f(P)$ en todo el intervalo de presiones que corresponda a las presiones P_i de la función $\bar{q} = f[P(t)]$, (Fig. 5). El parámetro empírico relacionado con la estructura del adsorbente para el agua en zeolitas naturales cubanas puede ser tomado como $n = 2$ con lo cual se obtienen resultados satisfactorios.¹⁻³

De manera que se puede calcular la diferencia $q^* - \bar{q} = \delta$ para cada $P_i(t_i)$ coincidentes (Fig. 6) y consecuentemente los valores de K y D aplicando las fórmulas (8) y (5) respectivamente.

Para la aplicación de este procedimiento se seleccionaron para su estudio tres zeolitas naturales cubanas, una mezcla de Clinoptilolita y Mordenita del yacimiento de Tasa-jera (CMT), una Mordenita del yacimiento de Palmarito (MP) y una Clinoptilolita del yacimiento de Castilla (HC). La composición química y de fase de estas muestras se han reportado con anterioridad.^{14,15}

Las muestras de minerales se molieron y tamizaron. En cada caso, se seleccionó la fracción con tamaño de partícula desde 0,4 hasta 0,8 mm. Estas muestras se lavaron con agua destilada a 373 K para eliminar las sales solubles. Los materiales así obtenidos fueron sometidos cinco veces sucesivamente a intercambios catiónicos con disoluciones 1 mol/L de diferentes cloruros (Ba, Sr, Ca, Mg, Na, K y NH_4) a reflujo durante 2 h a temperatura entre 90 y 95 °C. Los materiales se lavaron con agua destilada hasta la eliminación de las sales residuales y se secaron en estufa a 80 °C. Las muestras se activaron durante 15 h a 573 K y 0,13 Pa. Tanto las isothermas, como la cinética de adsorción de agua se determinaron en un equipo líquido-volumétrico de adsorción construido a tal efecto.¹¹ Se trabajó a temperatura de 300 K.

Los cálculos se ejecutaron con un programa de computación elaborado para este propósito.

En base a la teoría de Barrer¹⁶ de la difusión elaborada para la cinética del intercambio catiónico y teniendo en cuenta los criterios de Chelishchev,¹⁷ Rodríguez-Fuentes,¹⁸ Breck⁶ y Rodríguez-Iznaga¹⁹ en cuanto al empleo del radio de la partícula en lugar del radio del cristal zeolítico, se seleccionó el radio granulométrico para los cálculos de los coeficientes efectivos de difusión del vapor de agua en las mues-

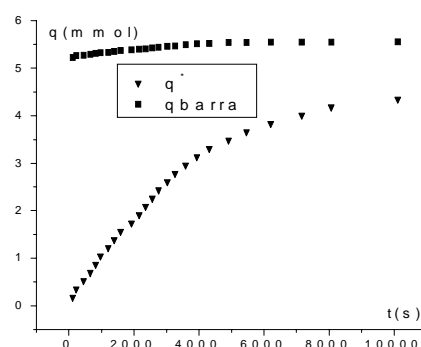


Fig. 5. Comportamiento de la adsorción en el tiempo $[\bar{q} (qbarra)]$ y en el equilibrio (q^*) en el intervalo de presiones y tiempos en que se corresponden para la muestra CMT-Ca.

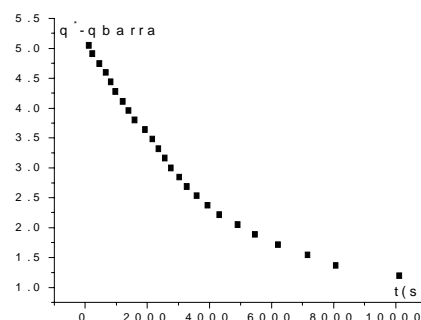


Fig. 6. Diferencia de la adsorción en el equilibrio (q^*) y la adsorción en el tiempo $[\bar{q} (qbarra)]$ en función del tiempo para la muestra CMT-Ca.

tras seleccionadas. El radio medio de las partículas seleccionadas fue de 0,6 mm.

Los coeficientes de transferencia de vapor de agua (K) y de difusión de éste (D) fueron determinados para valores de recubrimiento (θ) entre 0,7 y 0,9 de los microporos.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados del ajuste de las isothermas de adsorción de agua para las muestras estudiadas se presenta en la Tabla 1. Este ajuste se realizó por la ecuación de la TLLVM de un solo término con $n = 2$ (Dubinin-Radushkevich).^{20,21} Este tipo de modelo desarrollado inicialmente para la caracterización de carbones microporosos, en que el tipo de interacción adsorbato-adsorbente viene dado por interacciones no específicas, es válido³ para el estudio de la adsorción de agua en zeolitas naturales cubanas de los tipos mordenitas y clinoptilolitas del grupo tecnológico¹ en formas monocatiónicas y en el intervalo de presiones relativas desde 0,2 hasta 0,5.

Las isothermas correspondientes son de tipo II según la clasificación

Tabla 1. Energía característica (E) y adsorción máxima (A_m) para las muestras CMT, MP y HC en sus diferentes formas catiónicas.

Muestra	E (kJ/mol)	A_m (mmol/g)
CMT-Ba	13,20	4,83
CMT-Ca	13,64	5,55
CMT-K	18,96	5,46
CMT-Mg	15,11	6,40
CMT-Na	14,80	6,33
CMT-NH ₄	13,20	4,69
CMT-Sr	15,90	4,90
MP-Ca	17,37	5,55
MP-K	13,33	5,40
MP-Na	17,30	7,11
MP-NH ₄	15,60	4,26
HC-Ca	16,12	4,53
HC-K	14,23	5,62
HC-Mg	16,23	6,34
HC-Na	18,94	7,11

Tabla 2. Coeficientes de transferencia de masa (K) y de difusión (D) para las muestras CMT, MP y HC en sus diferentes formas catiónicas.

Muestra	$K \cdot 10^{-4}$ (s ⁻¹)	$D \cdot 10^{-5}$ (mm ² /s)
CMT-Ba	7,44	1,79
CMT-Ca	2,27	0,55
CMT-K	8,15	1,96
CMT-Mg	5,38	1,29
CMT-Na	3,64	0,87
CMT-NH ₄	4,57	1,10
CMT-Sr	5,31	1,27
MP-Ca	5,31	1,27
MP-K	8,35	2,00
MP-Na	4,72	1,13
MP-NH ₄	7,75	1,86
HC-Ca	8,81	2,47
HC-K	7,32	1,76
HC-Mg	9,08	2,18
HC-Na	5,31	1,27

de Brunauer,^{22,23} lo cual es típico de los materiales micro y mesoporosos.

Los valores obtenidos de los coeficientes de transferencia de vapor de agua (K) y de difusión de este (D) (Tabla 2) están en el orden de lo reportado para la difusión vapor de agua en materiales porosos de similar naturaleza.^{7,10,24-27} Al comparar con lo reportado para la difusión de vapor de agua en Clinoptilolita natural,²⁴ en chabasita natural,²⁵ en NaX, CsNaX y LiX²⁶ y en zeolita tipo A²⁷ es necesario tener en cuenta que estos autores toman el radio del cristal zeolítico, pues ellos, en estos trabajos, se refieren a la difusión intracristalina, mientras en este trabajo se seleccionó el radio granulométrico, dado que en los cálculos preliminares se obtuvo que la etapa limitante del proceso es la difusión intercrystalina, por lo cual se siguió el criterio de Chelishchev, Rodríguez-Fuentes, Breck y Rodríguez-Iznaga para la elección del radio granulométrico según se dijo en el penúltimo párrafo de sección materiales y métodos. Si para las muestras CMT se hubiese tomado el radio del cristal zeolítico, el cual se encuentra en el orden de 10⁻⁶ m,¹⁸ entonces se obtienen coeficientes de difusión del orden de los 10⁻¹² mm²/s. Este valor coincide con el límite superior del intervalo de 10⁻¹² hasta 10⁻¹⁶ mm²/s reportado por Ackley y colaboradores²⁴ como de órdenes posibles para los coeficientes de difusión

de vapor de agua en una clinoptilolita natural.

Por otra parte, debe ser considerado el hecho demostrado²⁸ de que el comportamiento de la cinética de difusión en zeolitas depende decisivamente de la naturaleza del sistema en estudio.

En los cálculos se emplearon los gráficos experimentales correspondientes a la termodinámica y la cinética de la adsorción de agua por cada una de las muestras. El algoritmo gráfico-numérico se ilustró usando las figuras 1-6 correspondientes a la muestra CMT-Ca.

Al comparar el comportamiento de los parámetros K y D para los diferentes tipos de zeolitas y particularmente en las cuatro formas catiónicas más estudiadas,³ no se aprecia el cumplimiento de regularidad alguna. De acuerdo con lo descrito por Autie para el comportamiento de la adsorción máxima,³ se esperaba que análogamente se verificara el cumplimiento de algún tipo de regularidad que pudiera ser explicada en términos de la ubicación de los cationes en los canales de estas zeolitas monoiónicas, de la forma y distribución de los canales en éstas, así como de la interacción de las moléculas de agua con la estructura correspondiente.

El análisis del comportamiento cinético para las cuatro muestras mencionadas y en cada una de los tipos de zeolitas pone de manifiesto que (tabla 2):

CMT: K > Mg > Na < Ca.

MP: K > Ca > Na (No se incluye en este análisis la muestra magnésica porque no se poseía en el momento en que se ejecutaron estos estudios).

HC: Mg > Ca > K > Na.

De esta forma, en la zona de las interacciones no específicas del modelo de Dubinin, la etapa limitante del proceso resulta la difusión intercrystalina, en la cual la influencia del tipo y de la posición de los cationes y el bloqueo de los canales por éstos no desempeña un papel fundamental en los procesos de adsorción y difusión que tienen lugar.

CONCLUSIONES

El algoritmo gráfico-numérico para el cálculo de los coeficientes de transferencia y de difusión de vapor de agua en zeolitas naturales cubanas, en particular, en la zona de predominio de las interacciones no específicas del modelo de Dubinin, toma en cuenta los resultados de los ensayos termodinámicos y cinéticos, lo cual hace que estos parámetros sean portadores no solo de información cinética, sino también, de información termodinámica, a la vez que permite resolver un modelo más cercano a las condiciones concretas de los experimentos con el equipo estático volumétrico.

En la zona de las interacciones no específicas no es evidente para los coeficientes de transferencia y de difusión de vapor de agua en las distintas muestras de las zeolitas naturales cubanas de los yacimientos de Tasajera, Castilla y Palmarito en sus diferentes formas homoiónicas el cumplimiento de regularidad alguna en función del tipo de catión y del sitio que éste ocupe en el enrejado del cristal zeolítico.

BIBLIOGRAFIA

1. Autie M., Balmaseda J., De las Pozas C., López C. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, **1**, 3,1999.
2. Autie M., Balmaseda J., De las Pozas C., López C. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, **1**, 7,1999.
3. Autie M., Tesis en opción al grado de Doctor en Ciencias Químicas, Las zeolitas naturales cubanas como adsorbentes y separadores de vapores y gases, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, 1999.
4. De las Pozas C., Autie M., López C., Balmaseda J., Carreras M., Gulin J., De la Cruz J., Hernández J., Desarrollo de adsorbentes para la separación de gases, Editores: Francisco Rodríguez Reinoso y Paulino Andreu, Alicante, España, 187-204, 1998.

5. Crank J., *The mathematics of Diffusion*, Second Edition, Clarendon Press, Oxford, 84, 1975.
6. Breck D.W., *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley & Sons, New York, 672, 1974.
7. Ruthven D.M., *Principy of the Adsorption and Process of Adsorption*, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, 133, 1984.
8. Roque-Malherbe R., *Física-Química de las Zeolitas*, Centro Nacional de Investigaciones Científicas-Ministerio de Educación Superior, Ciudad de La Habana, 226, 1988.
9. Autie M. y otros., *Serie Geológica*, **4**, 81, 1984.
10. Ruthven D.M., Farooq S. and K.S. Knaebel., *Pressure swing adsorption*, VCH Publishers, 43, 1993.
11. Guerasimov Ya. *et al.*, *Curso de Química Física*, Tomo I, Edit. Mir, Moscú, 443, 1978.
12. Dubinin, M.M., *Quart. Rev.*, **9**, 101, 1955.
13. Nikolaev K.M., Dubinin M.M., *Izv. Akad. Nauk. Otd. Khim. Nauk*, **10**, 1165, 1958.
14. De las Pozas C., Tesis en opción al grado de Doctor en Ciencias Físicas, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, 1993.
15. Roque-Malherbe R. y otros., *A. Nat. Zeol.*, **93**, D.W. Ming and Fa. Mumpton Edit., 299-308, 1993.
16. Barrer, R. *et al.*, *J.C.S. Faraday I*, **76**, 1038, 1980.
17. Chelishchev, N. *et al.*, *Goskhimia*, **12**, 1803, 1976.
18. Rodríguez-Fuentes, G., Tesis en opción al grado de Doctor en Ciencias Físicas, Centro Nacional de Investigaciones Científicas: Propiedades Físico-Químicas y aplicaciones industriales de la Clinoptilolita Natural, Ciudad de La Habana, 1987.
19. Rodríguez-Iznaga, I. *et al.*, *Minería y Geología*, **XIV**, 65, 1997.
20. Bering B.P., Dubinin M.M. and V.V. Serpinski., *J. Coll. int. Sc.*, **21**, 378-393, 1966.
21. Dubinin M.M., Kadlets O. and V.V. Serpinski., *Izv. Akad. Nauk SSSr, Ser. Jim.*, **3**, 502-505, 1984.
22. Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S. and Teller E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1723, 1940.
23. Sing K.S.W. *et al.*, *Pure and Appl. Chem.*, **57**, 603, 1985.
24. Ackley M.W., Yang R.T., *AIChE. Journal*, **37**, 1645-1656, 1991.
25. Nils-Karsten B. *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, **22**, 289, 1998.
26. Kirmse A. *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, **188**, 241-246, 1999.
27. Kärger J. *et al.*, *Zeolites*, **9**, 247, 1989.
28. Hahn K. and Kärger J., *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5766, 1998.