

Conception d'une chambre de diffraction RX haute température pour l'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide sous haute pression

N. Gerard[†], G. Weber, V. François, M.T. Mesnier, J.F. Mazue et C. Paulin

UMR 5613 du CNRS, Université de Bourgogne, Faculté des Sciences Mirande,
Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, 9 avenue Alain Savary, BP. 400,
21011 Dijon cedex, France

Résumé : Le caractère original et innovateur de la chambre d'analyse qui est présentée dans ce travail repose sur son champ d'utilisation large, en particulier dans le domaine de l'adsorption sous haute pression d'un gaz condensable. Cette chambre qui a été spécialement conçue au Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides de l'Université de Bourgogne est susceptible d'opérer dans des domaines étendus de pression et de température, respectivement (10^{-4} - 10^4) hPa et (20 - 350) °C. Un doigt de gant en béryllium monté sur un passage électrique assure l'étanchéité de l'enceinte réactionnelle ; l'échantillon est chauffé par conduction. La chambre qui est placée dans une enceinte externe (équipée d'une fenêtre hémicylindrique en kapton) maintenue sous un vide dynamique de 10^{-4} hPa pour s'affranchir de toute oxydation du béryllium et de toutes émanations éventuelles de gaz condensable est installée sur un goniomètre à axe horizontal muni d'un compteur à localisation courbe INEL CPS 120. L'ensemble du dispositif est connecté d'une part à une ligne de vide, d'autre part à une réserve de gaz. Un exemple d'utilisation de la chambre est présenté dans le cas de l'adsorption et la désorption sous 5×10^3 hPa de l'isopentane par la zéolite 5A.

Abstract : The originality of the present new X-ray reactor chamber is based on its wide range of use for studying solid-gas reactions, especially for condensable gases under high pressure. This chamber constructed in the Laboratory of Research on the Reactivity of Solids of the University of Burgundy, permits studies at wide pressure and temperature ranges from 10^{-4} hPa to 10^4 hPa and from room temperature to 350 °C respectively. A beryllium tube mounted on a feedthrough ensures the tightness of the reactor chamber. The sample is heated by conduction. The chamber which is set into an external tight container is fixed on an horizontal axis goniometer connected to a curved X ray position sensitive detector INEL CPS 120. During the experiments a continuous vacuum of approximately 10^{-4} hPa is imposed into the external container equipped with a semi-cylindrical kapton window, to prevent any oxidation of beryllium and any casual outflow of the condensable gas. The X-ray reactor chamber is connected on one side to vacuum and on the other side to a gas reserve. One application of the X-ray reactor chamber is shown from the study of the adsorption and desorption of isopentane on a zeolite 5A under 5×10^3 hPa.

1. INTRODUCTION

Parmi les différentes techniques d'analyse des solides, la diffraction des rayons X in situ permet de suivre l'évolution que peut subir un matériau en fonction des contraintes pression et température. Grâce à l'avancée de la technologie, de nombreuses chambres de diffraction RX ont été conçues pour répondre aux exigences de plus en plus grandes des chercheurs. Si de telles chambres, disponibles pour la plupart dans le commerce (Anton Paar, Bühler...), sont susceptibles d'opérer dans des domaines de pression et de température très étendus, aucune ne permet en revanche d'opérer sous haute pression avec des gaz condensables.

C'est pour répondre à cette insuffisance que Monsieur le Professeur Norbert GERARD du Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides de l'Université de Bourgogne a été amené à concevoir et réaliser une chambre d'analyse spécifique pour étudier sous haute pression et en pression de vapeur saturante, l'interaction d'un hydrocarbure condensable avec une zéolite. Le choix d'un tel adsorbant, de structure cristalline généralement microporeuse [1], repose sur l'aptitude qu'ont ces matériaux à adsorber des molécules organiques ou minérales aussi bien à l'état gazeux qu'à l'état liquide et sur leur utilisation

[†] Décédé

potentielle dans des secteurs d'applications très divers tels que la dépollution, la séparation, la catalyse [2-4]

Si les études fondamentales relatives à l'adsorption d'un gaz par une zéolite sont nombreuses dans le domaine des basses pressions, beaucoup plus rares sont celles qui abordent le domaine des hautes pressions [5-8]. Par ailleurs les quelques travaux qui abordent le sujet ne caractérisent le couple adsorbant/adsorbat que par des mesures macroscopiques, généralement pondérales, qui restent souvent difficiles à interpréter dans la mesure où l'adsorbant peut subir des modifications microscopiques au cours du phénomène d'adsorption. La diffraction des rayons X in situ se révèle être une technique particulièrement adaptée pour aborder une telle étude.

Ce travail se propose de présenter la chambre d'analyse qui a été construite spécialement au Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides de l'Université de Bourgogne, ses caractéristiques de fonctionnement ainsi qu'une application de la technique d'analyse par diffraction des rayons X in situ pour la mesure de la variation du paramètre de maille d'un solide au cours de l'adsorption d'isopentane par une zéolite 5A sous haute pression.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

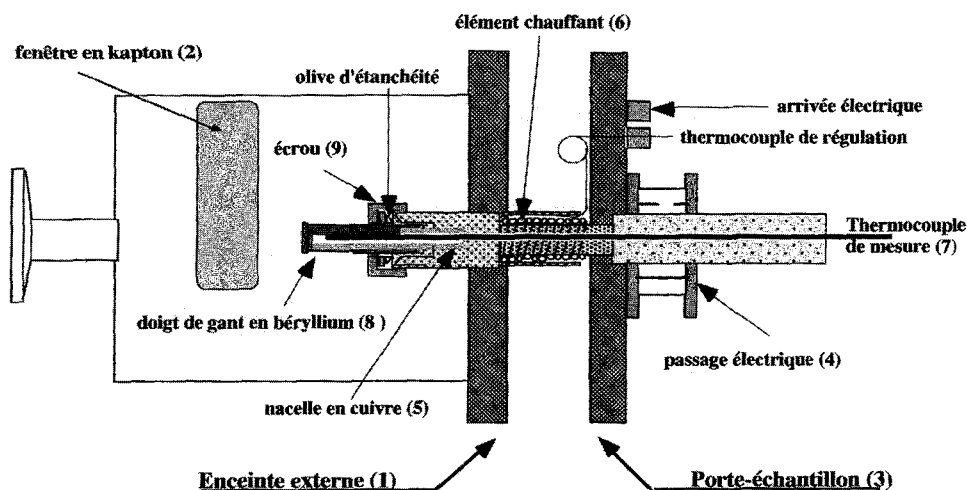


Figure 1 : Représentation schématique d'une coupe transversale de la chambre d'analyse

2.1. Description de la chambre d'analyse

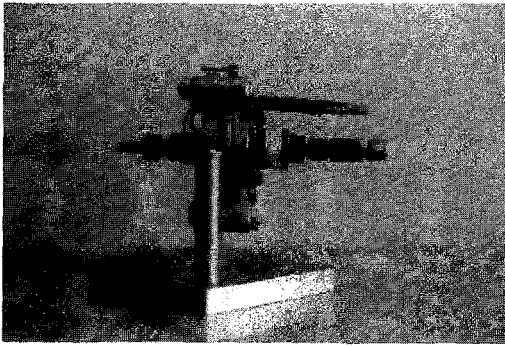
La chambre d'analyse représentée schématiquement sur la Figure 1 est composée d'une enceinte externe (1) équipée d'une fenêtre héli-cylindrique en kapton (2) dans laquelle est fixé un porte-échantillon solide d'une embase (3).

Le porte-échantillon est constitué par un passage électrique BALZERS (type UKD036 DN40 CF-F) (4), dans lequel est introduite une nacelle en cuivre (5) de 8 mm de diamètre et 5 cm de longueur. Le chauffage de l'échantillon qui s'effectue par conduction, est assuré grâce à un élément chauffant (6) de puissance maximale 50 W (alliage Ni/Cr : 80-20%) bobiné extérieurement au passage électrique. La tension maximale d'utilisation de l'élément chauffant est de l'ordre de 50 V. Aussi pour s'affranchir au mieux des pertes de chaleur dues à la conduction, l'élément chauffant est isolé thermiquement grâce à de la laine de quartz. La température de l'échantillon qui peut être maintenue constante entre la température ambiante et 350 °C, est mesurée par un thermocouple J (7) positionné au cœur de la nacelle. Un doigt de gant en béryllium, de nuance S65 et d'épaisseur minimum 0,3 mm (8) monté sur le passage électrique avec un raccord type Gyroloc (9), assure l'étanchéité de l'enceinte réactionnelle.

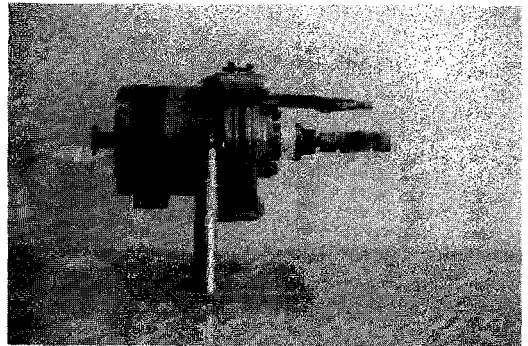
Le doigt de gant solidaire du porte-échantillon est ensuite introduit dans l'enceinte externe (1) dans laquelle est effectué un vide dynamique de 10^{-3} hPa pour prévenir toute oxydation du béryllium et/ou toutes émanations éventuelles de gaz condensable.

L'étanchéité entre le porte-échantillon et l'enceinte externe est assurée par un joint INOX/VITON DN100 et trois brides pleines à griffes.

Des photographies du porte-échantillon seul et de la chambre d'analyse sont présentées sur la Figure 2.



a)



b)

Figure 2 : Photographies a) du porte-échantillon seul et b) de la chambre d'analyse

2.2. Dispositif expérimental utilisé pour l'étude des réactions solide/gaz sous haute pression

L'ensemble du dispositif expérimental utilisé pour étudier par diffraction des rayons X in situ l'adsorption sous haute pression d'un gaz condensable par un matériau poreux comprend outre la chambre d'analyse décrite au paragraphe 2.1, une réserve de gaz, une ligne de vide, un dispositif diffractométrique et des appareils de contrôle (Figure 3).

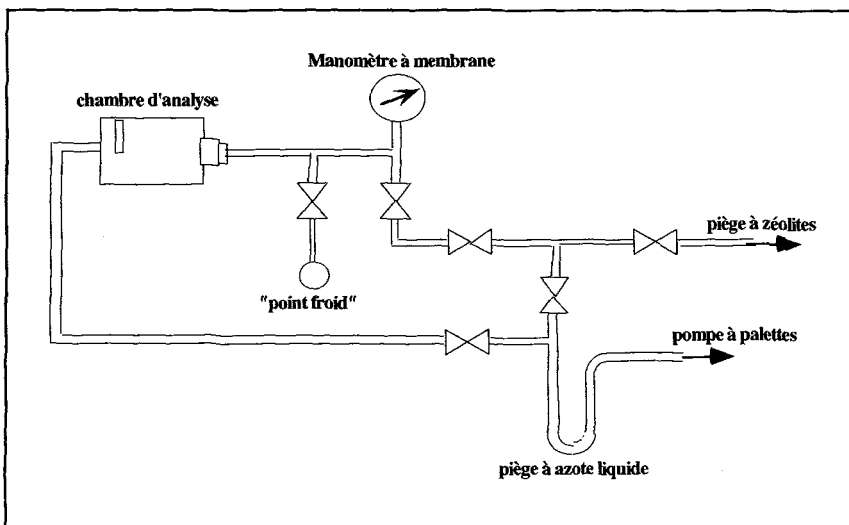


Figure 3 : Représentation schématique du dispositif expérimental

2.2.1. La réserve de gaz et la ligne de vide

La chambre d'analyse est connectée d'une part à une ligne de vide et d'autre part, dans sa partie porte-échantillon, à une réserve de gaz appelée par la suite "point froid" car toutes les expériences sont effectuées en pression de vapeur saturante.

La réserve de gaz est constituée par une ampoule métallique contenant l'hydrocarbure "anhydre", liquide à température ambiante dans le cas de l'isopentane.

La ligne de vide est constituée par une canalisation en acier inoxydable reliée d'une part à une pompe à palettes ALCATEL (vide primaire de 10^{-3} hPa) équipée d'un séparateur de brouillard et d'un filtre à poussière, d'autre part à un piège à zéolites qui permet d'imposer ensuite un vide propre de l'ordre de 10^{-4} hPa.

Quatre vannes VAT à soufflet (DN16) sont utilisées sur la ligne de vide et deux vannes LYON VANNES RACCORDS à soufflet (type MVCR référence SS4BWVCR) sur le "circuit" de gaz. Les deux vannes connectées sur le "circuit" de gaz sont utilisables dans un large domaine de pression (4×10^{-5} hPa - 68×10^3 hPa) et à une température maximale de 482 °C.

2.2.2. Le dispositif diffractométrique

La chambre est installée sur un goniomètre à axe horizontal équipé d'un compteur à localisation courbe INEL CPS 120. Le cuivre est utilisé comme rayonnement monochromatique ($K\alpha_1 = 0,154056$ nm). L'angle d'incidence est de 8°.

Le compteur est calibré grâce à un étalon externe (ZnO) qui permet de positionner les raies de diffraction de l'échantillon à étudier.

2.2.3. Les appareils de contrôle

Les températures de la chambre et du "point froid" contenant le fluide adsorbable sont contrôlées grâce à deux régulateurs EUROTHERM (type 818P4). La température de l'échantillon est mesurée au moyen d'un afficheur digital EUROTHERM (type régulateur 92).

La pression, imposée à une température donnée du "point froid" par l'équilibre liquide-gaz du fluide adsorbable, est contrôlée grâce à un manomètre séparateur à membrane PNEUTEC muni d'un capillaire de un mètre. Le domaine relatif des pressions explorées par le capteur est compris entre 10^{-3} hPa et 15×10^3 hPa.

Le contrôle du vide se fait au moyen d'un manomètre ALCATEL (type Bourdon BD101A DN16) pour couvrir la plage 10^3 hPa - 1 hPa et d'une jauge à thermocouple ALCATEL reliée à un coffret de mesure (type TA 111) pour couvrir le domaine 1 hPa- 10^{-4} hPa.

2.3. Méthodologies

2.3.1. Préparation de la source de fluide

La préparation du "point froid" est une opération délicate et importante car l'eau résiduelle, toujours présente même en quantité infinitésimale dans les hydrocarbures commercialisés, s'adsorbe sur les matériaux microporeux hydrophiles. L'opération consiste tout d'abord à déposer dans la réserve de gaz, une zéolite 4A hydrophile qui est ensuite activée (élimination de tous les gaz adsorbés à température ambiante) sous un vide dynamique de 10^{-4} hPa à 400 °C pendant une nuit. Le fluide commercialisé contenu dans une ampoule annexe est ensuite dégazé puis transféré in situ dans la réserve de gaz qui contient la zéolite 4A activée.

2.3.2. Mise en œuvre des expériences

Avant de procéder à l'adsorption d'un gaz par un matériau poreux, la première étape consiste à activer l'échantillon pulvérulent déposé dans la nacelle du porte-échantillon de la chambre d'analyse en le chauffant sous un vide dynamique de l'ordre de 10^{-4} hPa à une température de 350 °C pendant 12 heures environ.

Dans le cas où les expériences sont réalisées en pression de vapeur saturante et en isobare, l'échantillon activé à la température T_{act} est tout d'abord porté sous vide à la température T puis placé dans une atmosphère de gaz sous la pression P imposée par la température T_{pf} du "point froid". Pour décrire la

branche d'adsorption de l'isobare, la température T est ensuite abaissée par des décrets successifs de température jusqu'à atteindre la saturation de l'échantillon ($T = T_{pf}$). Inversement pour décrire la branche de désorption de l'isobare, la température de l'échantillon varie de la température du "point froid" T_{pf} à la température d'activation T_{act} par des incréments successifs de température. Les incréments ou décrets de température sont effectués après des temps d'équilibre en moyenne de 8 heures. L'analyse du solide est réalisée au cours des phénomènes d'adsorption et de désorption en enregistrant pendant 2 heures et sur 4096 canaux (1 canal $\approx 0,03^\circ 2\theta$) des diffractogrammes après chaque incrément ou décrement de température.

Pour des raisons de sécurité l'enceinte externe de la chambre d'analyse est placée sous un vide dynamique de l'ordre de 10^{-3} hPa pendant toute la durée des expériences.

2.3.3. Exploitation des diffractogrammes

Les diffractogrammes sont exploités grâce à un logiciel INEL. Les raies de diffraction sont ajustées à des profils de raies de type pseudo-Voigt.

Le paramètre de maille de l'échantillon de référence, c'est-à-dire l'échantillon dans les conditions ambiantes de température et de pression, est déterminé à partir d'un enregistrement effectué précisément dans les mêmes conditions expérimentales que l'étalon, en l'occurrence l'oxyde de zinc. Lorsque l'échantillon de structure cubique est analysé dans des conditions expérimentales autres que celles de l'échantillon de référence, donc de l'étalon, seules les variations du paramètre de maille sont calculées en fonction des contraintes pression et température.

Les variations du paramètre de maille du solide sont calculées à partir d'un logiciel mis au point au Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides de l'Université de Bourgogne par Pascal PERRIAT. L'affinement de paramètre consiste à calculer le paramètre de maille conduisant aux angles de diffraction qui ajustent aux mieux les positions expérimentales des raies de diffraction. Ce programme qui prend en compte la position expérimentale des raies d'indices hkl , calcule la valeur du paramètre de maille ainsi que le décalage en zéro (erreur systématique de mesure commise sur la position des raies de diffraction) et le décentrage de l'échantillon par rapport à l'axe goniométrique.

D'un point de vue pratique, l'affinement de paramètre est réalisé sur un grand nombre de raies (de l'ordre de 20) pour assurer la crédibilité des résultats.

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

3.1. Caractéristiques de la chambre d'analyse

La chambre d'analyse est susceptible d'opérer dans un large domaine de pression compris entre 10^{-4} hPa et 10^4 hPa, la température de l'échantillon pouvant varier de la température ambiante à 350°C environ.

La température T_c imposée est toutefois très différente de la température T de l'échantillon comme le montre la courbe de la Figure 4a. En effet il faut imposer une température de contrainte de 100°C pour maintenir l'échantillon seulement à une température de 50°C . Cette différence entre les températures de contrainte et de mesure qui résulte du mode de chauffage adopté, est de l'ordre de 310°C lorsque l'échantillon est porté à la température de 350°C et ceci quelle que soit la pression.

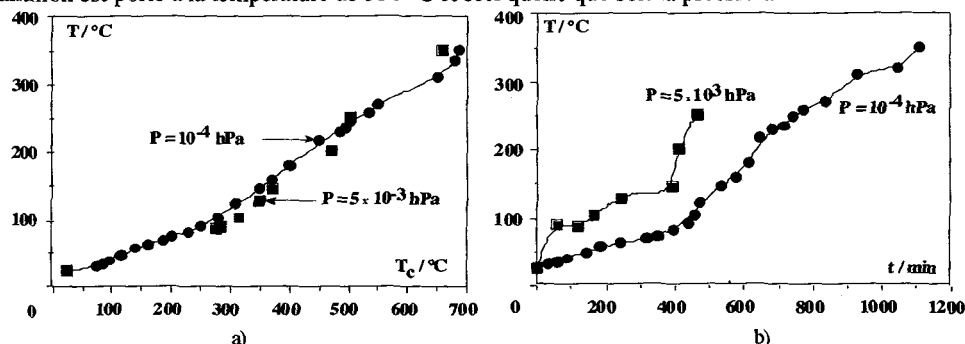


Figure 4 : Variation sous vide et sous pression d'isopentane de la température T de l'échantillon en fonction a) de la température T_c de la chambre et b) du temps.

Une estimation du temps nécessaire pour atteindre une température T de l'échantillon placé sous vide dynamique de 10^{-4} hPa ou sous une pression d'isopentane de 5×10^3 hPa est donnée sur la Figure 4b. Dans cette représentation le temps t nécessaire pour atteindre une température T de l'échantillon après n incréments successifs de température, est calculé en faisant la somme des temps correspondant à chacun de ces incréments. Ainsi sous pression d'isopentane il faut compter environ 2 heures pour amener l'échantillon à 100°C alors que sous vide dynamique, 7 heures de chauffage sont nécessaires pour effectuer cette même opération.

3.2. Evolution du paramètre de maille de la zéolite 5A au cours de l'activation

D'une manière générale les zéolites sont des aluminosilicates hydratés de formule $M^{n+}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y]m\text{H}_2\text{O}$ [1]. Leur structure [9] résulte de l'agencement dans les trois directions de l'espace, de tétraèdres TO_4 (T étant un atome d'aluminium ou de silicium) reliés les uns aux autres par la mise en commun d'un atome d'oxygène. L'arrangement de ces tétraèdres génère des unités de constructions secondaires qui servent de motifs de référence pour classer et décrire les différentes structures des zéolites [9]. L'électroneutralité de la charpente zéolitique est assurée par des cations compensateurs de charges M^{n+} , généralement alcalins ou alcalino-terreux. Ces derniers occupent des sites particuliers dans la charpente, sites dont la localisation dépend de la structure du matériau.

La structure des zéolites de type A, de rapport Si/Al égal à 1, est décrite par l'arrangement de deux types de polyèdres, une unité de construction D4R (« Double 4 Rings ») constituée de huit tétraèdres et un cuboctaèdre tronqué formé de 24 tétraèdres (Figure 5) [1]. Les huit cuboctaèdres tronqués qui occupent dans la pseudomaille élémentaire les sommets d'un cube de 1,23 nm de côté, sont reliés deux à deux par des unités de construction D4R. Chaque cuboctaèdre tronqué délimite un espace géométrique interne appelé cage β de diamètre libre 0,66 nm et d'ouverture de 0,22 nm. L'arrangement des 12 unités D4R et des 8 cages β définit une cavité polyédrique appelée cage α de volume géométrique $0,775 \text{ nm}^3$ et de diamètre libre environ 1,14 nm. L'accès à une cage α est assuré par six ouvertures octogonales d'une dimension de l'ordre de 0,5 nm pour la zéolite 5A.

La zéolite 5A dont la pseudomaille cubique élémentaire déshydratée est de composition $\{\text{Ca}_4^{2+}\text{Na}_4^{4+}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]\}$, présente des cations compensateurs de charges alcalins et alcalino-terreux qui sont localisés dans les cages α au voisinage immédiat du centre des faces hexagonales des cages β .

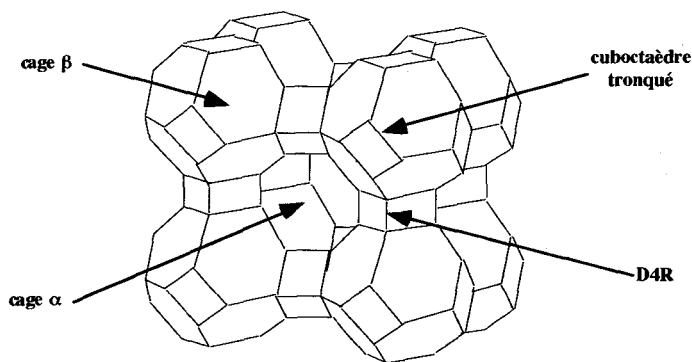


Figure 5 : Représentation schématique de la structure des zéolites de type A

Le caractère hydrophile de ces zéolites est lié à la présence d'atomes d'aluminium dans la structure. Aussi l'étape préliminaire d'activation, qui consiste à éliminer par un chauffage sous vide dynamique tous les gaz adsorbés par la zéolite dans les conditions ambiantes de température et de pression, est indispensable avant d'aborder toute étude d'adsorption.

La zéolite 5A perd la totalité de l'eau adsorbée dans les conditions ambiantes, soit 0,22 gramme par gramme de zéolite anhydre, à la température de 386°C . La courbe d'activation représentée sur la Figure 6 montre par ailleurs que le pourcentage d'eau désorbé sous vide dynamique de 10^{-4} hPa est déjà de l'ordre de 50 % à température ambiante et de 90 % à 100°C .

L'analyse des diffractogrammes enregistrés à différentes températures met en évidence un accroissement du paramètre de maille cubique de la zéolite lié uniquement au phénomène de désorption des

molécules d'eau. En effet, les courbes de la Figure 7 montrent que si le paramètre de maille de la zéolite augmente de 0,007 nm au cours de la période d'activation (courbe ascendante) en revanche il demeure constant lorsque le matériau activé à 350 °C est ensuite refroidi à température ambiante ou porté à nouveau à la température de 350 °C (courbe horizontale). Sous air et à température ambiante, la zéolite présente un paramètre de maille de 2,461 nm, valeur en accord avec les données de la littérature [9].

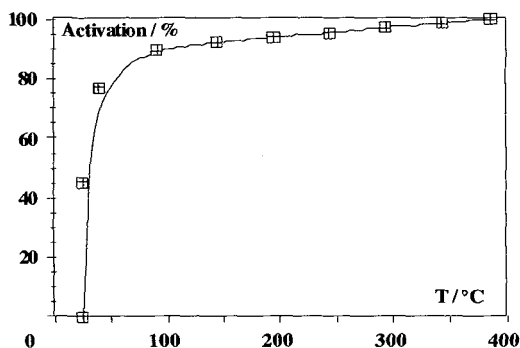


Figure 6 : Courbe d'activation de la zéolite 5A déterminée expérimentalement par thermogravimétrie McBain

L'accroissement du paramètre de maille de la zéolite se produit aux températures inférieures à 100 °C environ, c'est-à-dire dans le domaine d'activation où la zéolite a perdu 90 % de sa capacité maximale d'adsorption d'eau à température ambiante. Cette augmentation du paramètre de maille avec le taux d'activation résulte d'une part, de la disparition des liaisons hydrogène créées entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène de la charpente zéolitique et d'autre part, du déplacement des cations compensateurs de charges suite au départ des molécules d'eau de solvation.

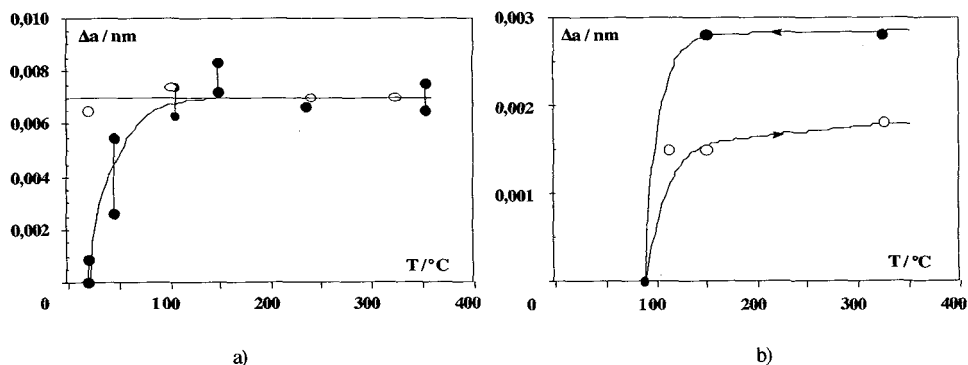


Figure 7 : Variation du paramètre de maille cubique de la zéolite 5A au cours a) de son activation sous vide dynamique et b) de l'adsorption puis la désorption de l'isopentane sous 5×10^3 hPa

3.3. Evolution du paramètre de maille au cours de l'adsorption et la désorption de l'isopentane par la zéolite 5A

L'étude de la variation du paramètre de maille de la zéolite 5A a été effectuée au cours de l'adsorption puis de la désorption d'isopentane sous 5×10^3 hPa, en fonction de la température (Figure 7b). Chaque enregistrement a été réalisé après des temps d'équilibre de l'ordre de 8 heures. Même si l'intensité diffractée diminue sous pression, les diffractogrammes sont toujours parfaitement définis.

Les courbes $\Delta a = f(T)$ de la Figure 7b qui correspondent aux branches d'adsorption (courbe située dans la partie supérieure du graphique) et de désorption (courbe située dans la partie inférieure du graphique) de l'isobare, ne sont pas superposables. Elles rendent compte du fait que sous pression,

l'adsorption de l'isopentane s'effectue avec une contraction de la maille et que le phénomène de désorption n'est pas réversible.

L'existence d'une boucle d'hystérèse dans la courbe de variation du paramètre de maille conforte l'idée qu'une partie des molécules adsorbées, dont le diamètre le plus grand est supérieur à l'ouverture des cages α , restent serties à l'entrée de ces cages empêchant ainsi leur désorption. En effet des études pondérales effectuées par débitmétrie massique ont montré que l'isobare d'adsorption-désorption correspondante présentait également une boucle d'hystérèse. Le fait que le paramètre de maille de la zéolite diminue seulement de 0,003 nm, alors qu'une contraction de 0,007 nm est observée dans le cas de la déshydratation de la zéolite (Figure 7a), constitue un argument supplémentaire pour rendre compte des quantités de matière infinitésimales adsorbées ; à saturation la zéolite 5A adsorbe en effet environ 0,020 gramme d'isopentane par gramme de zéolite anhydre et seulement 20 % de cette quantité est susceptible d'être désorbée à 350 °C, même sous vide dynamique.

4. CONCLUSION

La chambre d'analyse présentée dans ce travail a été spécialement conçue au Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides de l'Université de Bourgogne par le Professeur Norbert GERARD. Elle permet d'étudier par diffraction des rayons X in situ l'adsorption d'un gaz par un solide poreux. Le caractère original et innovateur de cette chambre repose sur ses possibilités de fonctionnement, non seulement sous haute pression mais surtout avec des gaz condensables.

Ce prototype peut être utilisé dans des domaines de température et de pression étendus, respectivement (20 °C - 350 °C) et (10^{-4} hPa - 10^4 hPa). Des gaz tels que des hydrocarbures pouvant être testés comme fluides adsorbables, l'échantillon est chauffé par conduction pour des mesures de sécurité.

L'étude de l'interaction sous 5×10^3 hPa de l'isopentane avec un matériau microporeux (zéolite 5A) est présentée à titre d'application. Les premiers résultats expérimentaux obtenus par la méthode d'analyse par diffraction des rayons X in situ valorisent le potentiel d'utilisation du prototype. Ils montrent en particulier les faits suivants :

- l'activation de la zéolite 5A s'accompagne d'une augmentation du paramètre de maille,
- l'adsorption de l'isopentane induit une diminution du paramètre de maille,
- les courbes de variation du paramètre de maille relatives à l'adsorption et la désorption de l'isopentane ne sont pas superposables.

L'hypothèse que les molécules d'isopentane adsorbées restent en partie serties à l'entrée des cages α de la zéolite 5A est suggérée pour rendre compte des résultats expérimentaux qui s'accordent avec des travaux antérieurs.

Remerciements

Ce travail est dédié à la mémoire de Monsieur le Professeur Norbert GERARD (UMR 5613 Dijon) décédé le 10 avril 1997.

Références

- [1] Breck D. W., Zeolite Molecular Sieves (J. Wiley, New-York, 1974).
- [2] Cougnard C., Thèse, Dijon, 1996.
- [3] Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference, Montreal July 5-10 1992, R. von Ballmoos, J. B. Higgins and M. M. J. Treacy Eds. (Butterworth-Heinemann, Boston, 1993).
- [4] Weber G., Bertrand O., Fromont E., Bourg S., Bouvier F., Bissinger D., Simonot-Grange M. H., J. Chim. Phys. **93** (1996) 1412-1425.
- [5] Fomkin A. A., Serpinski V. V., Bull. Acad. Sci. USSR **39** (1990) 439-443.
- [6] Jensen C. R. C., Seaton N. A., Langmuir **12** (1996) 2866-2867.
- [7] Martre A. M., Thèse, Paris III, 1975.
- [8] Wakasugi Y., Ozawa S., Ogino Y., J. Colloid Interface Sci. **79** (1981) 399-409.
- [9] Meier W. M., Olson D. H., Atlas of Zeolite Structure Types (Butterworth-Heinemann, London, Third Revised Edition, 1992).