

## 천연 Mordenite로부터 X-형 제올라이트 합성에 관한 연구

이미재 · 조재훈\* · 허혜경 · 최병현

요업기술원

\*경희대 화학공학과

(1994년 8월 10일 접수)

### Studies on Synthesis of X-type Zeolite from the Natural Mordenite

Mi-jae Lee, Jai-hun Cho\*, Hye-kyung Huh and Byung-hyun Choi

Institute of Ceramic Technology, NITI

\*Department of Chemical Engineering, Kyung-Hee Univ.

(Received August 10, 1994)

#### 요 약

구룡포지역에 풍부하게 매장된 mordenite계 광물을 이용하여 수열합성법으로 X-형 제올라이트를 제조하였다. 이때  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 몰비, 하소온도 및 수산화나트륨과 염화나트륨 첨가효과 등에 대하여 연구하였다. 분쇄된 mordenite원료, 수산화나트륨, 염화나트륨 및 물을 혼합한 후 반응기에서  $30^\circ\text{C}$ 로 0~48시간 숙성한 후, 숙성혼합물을  $90\sim 100^\circ\text{C}$ 에서 결정화시켜 X-형 제올라이트를 합성하였다. X-형 제올라이트 합성의 최적 조건은  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 몰비,  $\text{NaCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비 및  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 각각 0.68, 11.4 및 40이었고, 출발원료의 하소온도는  $900^\circ\text{C}$ , 숙성시간은 48시간 및 결정화온도는  $100^\circ\text{C}$ 였다. 최적조건에서 합성한 X-형 제올라이트의 생성율은 55~60%였고, 주결정상은 faujasite상이었다. NaCl을 첨가하지 않은 경우는 P-형 제올라이트만이 생성되었고 NaCl의 첨가량이 많아질수록 X-형 제올라이트의 생성율은 증가되었다. 또한 X-형 제올라이트는 출발원료를 하소하지 않았을 때보다 하소하였을 때 생성율이 증가하였다.

#### ABSTRACT

Effect of  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  molar ratio, calcining temperature and addition of NaCl were investigated on the hydrothermal formation of X-type zeolite from the natural mordenite, which is a kind of rock deposited abundantly in Kuryong po. Pulverized mordenite was first mixed with NaOH or NaOH-NaCl solution, and crystallized under hydrothermal condition at  $90\sim 100^\circ\text{C}$  for 10 hrs. Optimum condition for synthesis of the X-type zeolite were ① the ratio  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ : 0.68, 11.4 and 40, respectively, ② calcining temperature of starting materials:  $900^\circ\text{C}$ , ③ aging time: 48 hrs. and ④ crystallization temperature:  $100^\circ\text{C}$ . The yield of X-type zeolite under the optimum condition was about 55~60%, and the major crystallized X-type zeolite was faujasite phase. Zeolite of then type X was crystallized when NaCl was added to treating solution with in the limit 14.25 of  $\text{NaCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio. As the calcination temperature (from  $500^\circ\text{C}$  to  $950^\circ\text{C}$ ) of starting materials increases, yield of zeolite x increase.

#### 1. 서 론

제올라이트는  $\text{SiO}_4$ 사면체와  $\text{AlO}_4$ 사면체가 서로 산소를 공유하여 3차원적 골격구조의 축합으로서, 수  $\text{\AA}$ 의 균일한 공동(空洞)이 형성되어 이 공동에 의해 흡착특성, 이온 교환특성 및 촉매작용특성을 갖고 있어 널리 이용되고 있다<sup>1)</sup>

제올라이트는 천연적으로도 존재하나 순도가 낮아 이

용이 한정되어 있을 뿐만 아니라 제올라이트 특성도 우수하지 못하여 S.C. Devill에 의해 최초로 인공으로 합성되기 시작하여 현재는 고순도의 제올라이트가 공업적으로 대량생산 되고 있다<sup>2-4)</sup>. 합성 제올라이트는 천연 원료를 전혀 사용하지 않거나 고순도 원료를 사용하여 구조식으로  $\text{Mx}/n[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y]\cdot\text{ZH}_2\text{O}$ 가 되게끔 한다.

점토, 고령토 및 Shrasu 등의 천연원료로부터 제올라이트 합성은 오래전부터 많이 연구되어 왔다. 연구자

**Table 1.** Chemical Composition and Physical Properties of Starting Materials

Chemical composition (wt.%)								
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ig. loss	Total
70.40	12.64	0.59	2.23	0.38	2.18	2.20	8.95	99.57

Physical properties						
Specific gravity	TG loss (wt.%)			Specific surface area		Crystal phase
	0~200°C	200~700°C	700~1000°C	*BET (m <sup>2</sup> /g)	Blaine value (cm <sup>2</sup> /g)	
2.18	7.10	3.56	0.17	19*	4800	Mordenite Clinoptilolite

\*Degassing temperature and time: 500°C, 10 hrs.

들에 의하면 점토로부터 X-형 제올라이트는 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2.0~19.8의 범위내에서 합성된다고 하였고, 저결정도를 갖는 고령토광물에서는 수산화나트륨과 함께 처리하여 A-형제올라이트를 합성할 수 있다고 보고한 바 있다<sup>5-8)</sup>.

위와 같이 선진국에서는 천연원료를 이용하여 제올라이트를 합성하려는 연구가 계속되고 있으나 국내에서는 천연원료를 이용하여 X-형 제올라이트를 제조하려는 연구가 거의 진행되고 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 구룡포지역에 유류자원으로 다량 매장되어 있는 결정도가 높은 mordenite를 이용하여 부가가치성이 높은 X-형 제올라이트를 합성하고 이에 따른 최적 생성조건과 합성제올라이트 특성을 규명하고자 하였다.

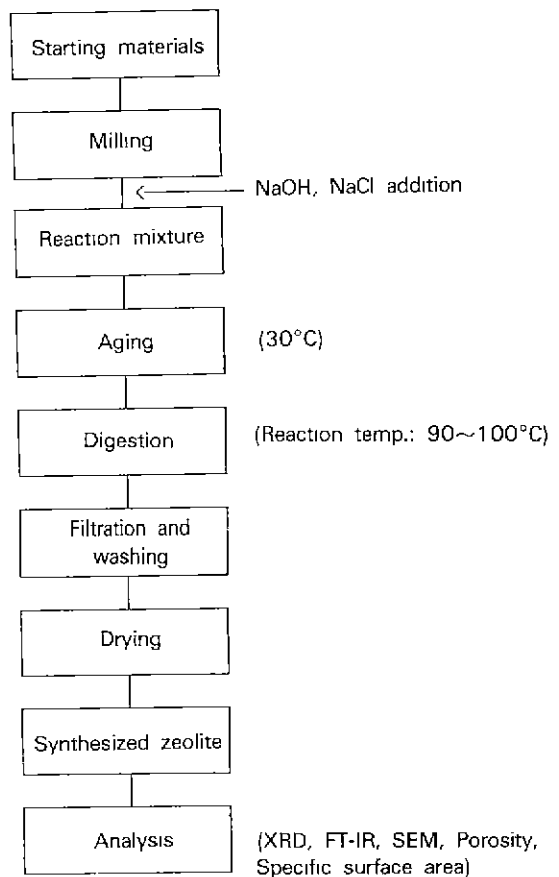
## 2. 실험

### 2.1. 출발원료

X-형 제올라이트 합성을 위해 사용한 원료는 구룡포 지역에서 산출된 천연원료로서 화학성분 및 물리적 특성은 Table 1에 나타내었고, 결정학적 특성은 이미 보고한 바 있다<sup>9)</sup>. 천연원료의 주결정상은 mordenite이고 부결정상은 clinoptilolite로 결정성이 높고, 성분적으로 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 높으며, 알칼리성분이 낮다. 이 원료를 BET값이 19 m<sup>2</sup>/g 정도, blaine값이 4800 cm<sup>2</sup>/g 이상으로 미분쇄하여 천연 상태로 사용하였거나 반응성을 증진하기 위하여 500~1000°C에서 4시간 하소 열처리한 후 사용하였다.

### 2.2. 합성

합성장치는 90°C로 합성한 경우 ±0.1°C까지 조절이



**Fig. 1.** Schematic diagram of X-type zeolite synthesis procedure.

가능한 수조내에서, 100°C에서는 silicon oil bath에서 행하였고, 합성은 혼합물과 용기와의 반응이 일어나지 않도록 테프론 용기를 사용하여, Fig. 1과 같이 행하였다.

**Table 2.** Reaction Conditions and Synthesized Crystal Phases

Sample No.	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	NaCl/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Reaction temp. (°C)	Reaction time (hrs.)	Synthesized Crystal Phase	
						Major	Minor
1	0.34	35	0	90	12	Mordenite	Zeolite P
2	0.34	55.5	0	100	10	Zeolite P	Mordenite
3	0.68	27	5.70	100	10	Zeolite P	Zeolite X
4	0.68	35	5.70	100	10	Zeolite X	Zeolite P
5	0.68	40	5.70	100	10	Zeolite X	Zeolite P
6	0.68	40	8.55	100	10	Zeolite X	Zeolite P

우선 천연원료 분말을 칭량하여 테프론 용기에 넣은 후 3N-NaOH, NaCl 및 증류수를 넣고 뚜껑을 닫은 후 30°C 에서 aging을 행하였다. Aging이 끝난 시료는 90~100°C 로 유지된 물 또는 oil bath에 넣고 처음 30분간 coke를 열어두어 공기가 충분히 빠지게 한 후 coke를 잠근 후 결정화시킨 후 여과, 건조하였다.

측정을 위한 시료는 상대습도 80%, 온도가 18°C 인 함온함습조에서 24시간 유지하여 readsorption된 시료를 이용하였다.

**2.3. 측정**

결정상 확인 및 생성율을 조사하기 위해서는 X-선 회절분석기(Rigaku Co., Geiger model, Japan)를 이용하였다. 이때 측정조건은 CuKα target, Ni filter를 사용하여 행하였다.

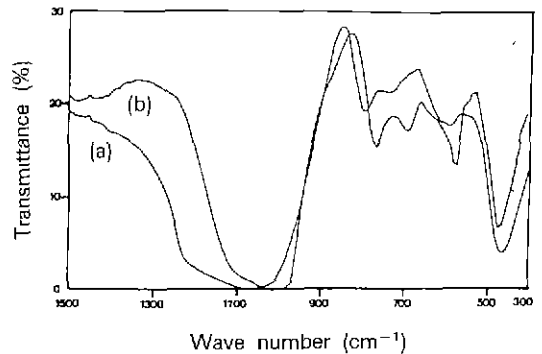
한편 X-형 제올라이트의 생성율을 구하기 위해서는 표준물로 UCC사제 MS 13X를 이용하여 d=3.80회절 peak에서 검량선을 작성한 후 구하였다.

합성 후 결정구조 확인은 적외선분광분석기(Bio-rad Co., FTS-40 model, USA)로 1500~300 cm<sup>-1</sup> 영역에서 MCT detector를 사용하여 관련 밴드(band)를 조사하였고 미세구조는 주사전자현미경(Akashi Co., DS-130S model, Japan)으로 관찰하였다.

비표면적 및 기공분포는 비표면적측정기(Micromeritics Co., Digisorb 2600 model, USA)를 이용하였는데 기공분포 측정조건은 상대압력 0.99에서 질소기체로 충전하여 Barrett-Joyner-Halenda법으로 측정하였고, 비표면적은 500°C 에서 10시간 degassing하여 BET법으로 구하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 조성이 미치는 영향**



**Fig. 2.** Mid-infrared spectra of the synthesized zeolite compared with starting materials. (a) Synthesized zeolite and (b) Starting materials.

출발원료에 NaCl과 NaOH를 첨가한 후 Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O 몰비가 제올라이트 생성에 미치는 영향을 검토하여 Table 2에 나타내었다. Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>몰비 0.34, H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O의 몰비 35이며 NaCl을 첨가하지 않은 상태로 90°C 에서 10시간 합성하였을 경우는 주결정상이 mordenite였고 부결정상은 philipsite형(이하 p형)제올라이트였다 그러나 위 조건에서 NaCl을 첨가하여 반응시간을 48시간으로 변화시켰을 때는 X형 제올라이트가 미미하게 생성되었다 Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>의 몰비가 0.68, H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O의 몰비가 35,반응온도 100°C 에서 10시간 합성하였을 경우 NaCl 첨가유무에 관계없이 결정상으로 제올라이트 P-형인 philipsite가 생성되었고, Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>의 몰비가 0.68 이고 H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O의 몰비가 35 이상이며 NaCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 5.7 몰 이상으로 첨가한 경우는 X-형 제올라이트인 faujasite결정이 주결정상으로 생성됨을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 출발원료에 첨가물이 첨가된 시료 5와 6을 본 실험을 위한 시료로 고정하고 NaCl 첨가량, 합성반응시간 및 출발원료의 하소온도등을 변화시켰을 때 X-형 제올라이트 생성에 어떠한 영향을 미치는가를

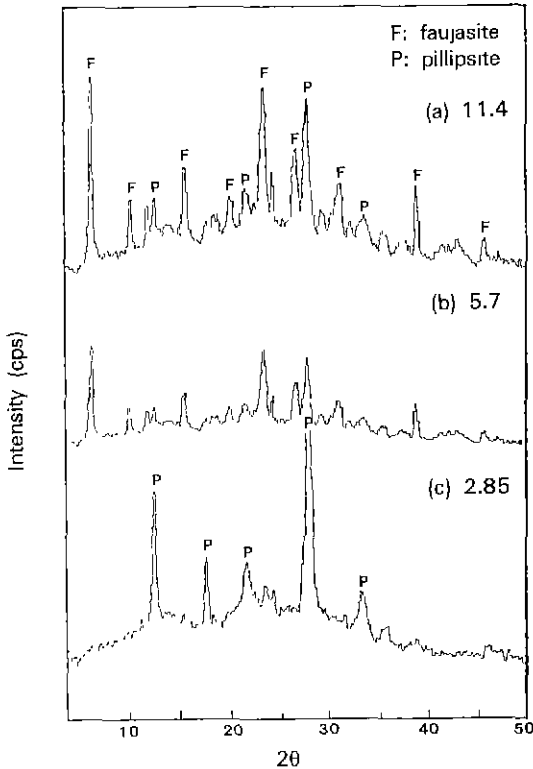


Fig. 3. XRD patterns of the synthesized zeolite as a function of NaCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio.

검토하였다.

### 3.2. 결정구조확인

Fig. 2는 결정구조를 확인하기 위하여 합성된 시료 5를 적외선흡수분광분석한 pattern을 나타낸 것이다. 제올라이트는 전형적인 IR pattern을 갖는 물질로서 2가지 spectra로 구분할 수 있는데 하나는 AO<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub> 또는 AlO<sub>4</sub>) 사면체 내부 진동으로 제올라이트 형태변화와 관계없는 구조변화이고, 다른 하나는 사면체 사이의 결합에 관계되는 진동으로 전체구조와 2차 구조단위의 각사면체끼리의 연결 및 기공의 개폐에 관련된 것이다. Fig. 2에서 보면 1200~950 cm<sup>-1</sup> 범위내의 흡수진동은 SiO-SiO(Al) 결합의 비대칭 신축진동이며, 950~650 cm<sup>-1</sup>에서는 대칭신축진동을 나타내고 있다. 또한 500~420 cm<sup>-1</sup>에서는 Si(Al)-O 사면체에 의한 흡수밴드이다.

위의 결과로부터 결정화된 생성물이 제올라이트임을 확인할 수 있었다. 또한, 1150~1050 cm<sup>-1</sup>의 비대칭신축진동 밴드는 출발원료의 IR spectrum에서는 나타나지 않는 것으로 650~420 cm<sup>-1</sup> 범위의 double ring과 함께



Fig. 4. Morphologies of synthesized zeolite in (a) NaCl addition and (b) NaCl free system.

X-형 제올라이트의 결정화를 나타내고 있다. 이 밴드위치를 Flanigen이 보고한 제올라이트 X-형의 spectrum과 비교할 때 gel로부터 60% 정도 결정화된 spectra와 매우 유사하며 Si-OH 굽음진동에 의해 생기는 850 cm<sup>-1</sup> 부근의 peak가 없는 점으로 보아 출발원료와 생성물 모두 결정화되어 있는 것을 알 수 있었다<sup>10)</sup>.

### 3.3. NaCl의 첨가효과

Fig. 3은 시료 5에서 NaCl을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대해 0~11.4몰 비로 첨가하였을 때 생성되는 결정상을 조사한 X-선 회절 pattern이다. 결정상은 NaCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 몰비가 0~2.85에서는 X-형 제올라이트 생성은 극히 미미하여 흔적만이 있을 뿐이고 5.70일 때부터 점차 증가하기 시작하여 11.40일 때는 X-형 제올라이트의 주결정상 peak가 두드러지게 나타나고 있음을 알 수 있다. 그 이유는 NaCl 첨가량이 증가함에 따라 동일한 gel로부터 두 종류의 제올라이트 결정이 생성되는데 P-형 제올라이트의 생성영역보다 X-형 제올라이트 생성영역에 더 근접해지기 때문에 p-형 제올라이트 생성은 억제하게 되고 X-형 제올

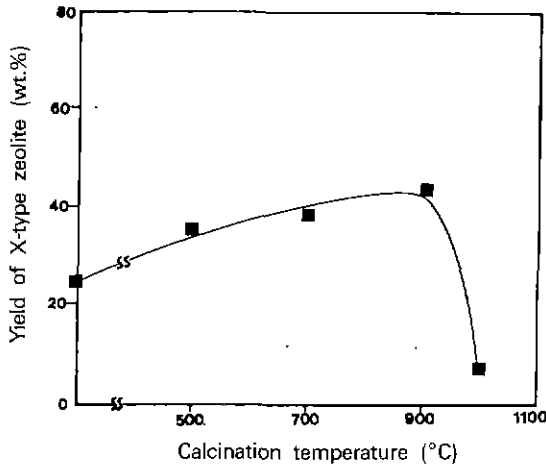


Fig. 5. Yield of X type zeolite as a function of the calcining temperature for starting materials (Sample No. 5).

라이트의 생성은 증가하게 된다.

NaCl을 첨가한 경우와 첨가하지 않고 합성하였을 때 미세구조를 관찰하여 Fig. 4에 나타내었는데 합성시료에 대해 관찰된 미세구조는 A. Yoshida가 연구 보고한 mordenite, p형 제올라이트 및 faujasite형 제올라이트의 결정형태와 일치하고 있었다<sup>3)</sup>. NaCl을 첨가하지 않고 합성한 경우 P-형 제올라이트나 mordenite 구조를 갖고 있는 반면에 NaCl을 첨가한 경우는 D.W. Break와 S.P. Zhdanov가 구조에 대해서 보고한 바와 같이 SiO<sub>4</sub>와 AlO<sub>4</sub> 정사면체가 꼭지점이 절단된 정팔면체 형태의 sodalite 단위가 점육각형 고리를 만들면서 이루어진 faujasite 구조와 동일하였다<sup>11)</sup>.

### 3.4. 출발원료의 하소효과

합성 X-형 제올라이트의 원료로 천연 mordenite를 하소하여 사용할 경우 하소온도가 X-형 제올라이트인 faujasite결정 생성율에 어떠한 영향을 미치는가를 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. 시료 5의 조건으로 각각의 하소온도에서 4시간씩 하소한 경우인데 하소온도가 높아질수록 X-형인 faujasite 생성율은 거의 직선적으로 900°C까지는 증가하다가 900°C 이상에서는 감소하였다. 증가하는 이유는 출발원료인 mordenite의 결정도가 낮아지면서 원료가 높은 엔트로피를 갖게 되어 반응성이 커지게 되기 때문이다. 그러나 1000°C에서의 감소는 많은 용융으로 반응할 수 있는 비표면적이 작아졌기 때문이라 사료된다<sup>12)</sup>.

Fig. 6은 출발원료인 mordenite를 온도를 변화시키면

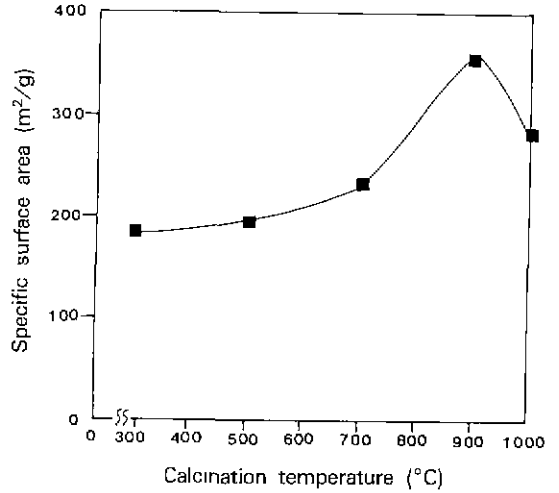


Fig. 6. Variation of the specific surface area of synthesized zeolite as a function of the calcining temperature for starting materials (Sample No. 5).

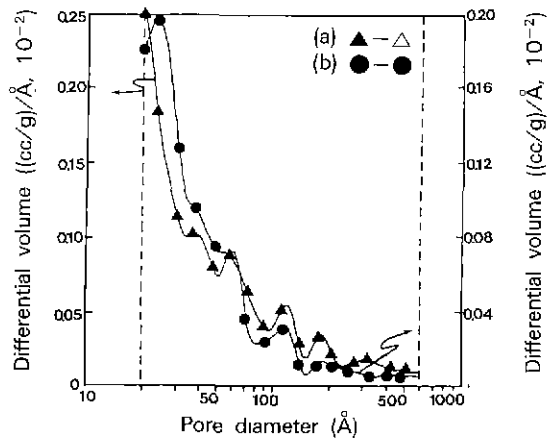


Fig. 7. Pore volume vs. pore diameter plot on calcining temperature to starting materials. (a) 900°C and (b) 1000°C

서 하소한 후 시료 5의 조건으로 합성한 생성물의 비표면적을 나타낸 것이다. 하소온도 900°C까지는 계속적으로 증가하다가 1000°C에서는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 하소온도가 증가함에 따라 비표면적이 증가하는 이유는 X-형 제올라이트의 생성량의 증가 즉, 구조차이에 의해 기공이 많아지기 때문이다.

출발원료를 하소온도에 따라 하소한 후 시료 5의 조건으로 합성한 생성물의 기공분포를 Fig. 7에 나타내었다. D.W. Break에 의하면 faujasite 결정으로 이루어진 제올라이트의 기공의 크기는 10 Å 정도라고 보고한 바

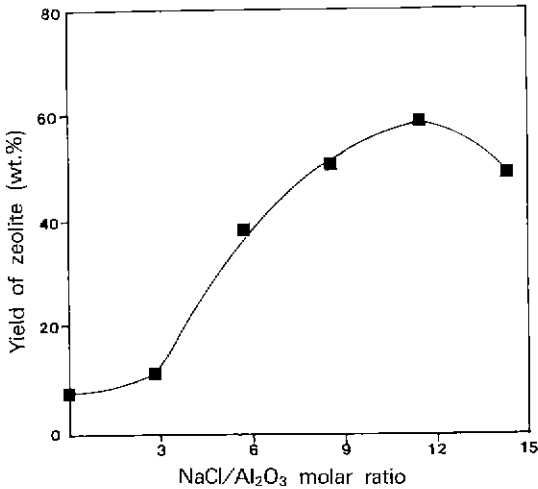


Fig. 8. Yield of X-type zeolite as a function of the NaCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio.

있다. 그런데 본 연구에서 900°C에서 하소하여 합성한 경우는 20 Å 이내에 작은 기공이 분포되어 있는 것으로 보아 10 Å 내외의 작은 기공으로 이루어졌음을 확인할 수 있었으며 반면에 1000°C에서 하소한 경우는 30 Å 부근의 큰 기공으로 분포되어 있음을 알 수 있었다. 따라서 900°C 하소 경우가 1000°C 하소 경우보다 기공의 부피가 더 크음을 알 수 있고 이는 Fig. 6의 결과와도 일치하였다.

위의 결과로 미루어 볼 때 하소온도가 900°C까지 증가함에 따라 기공율과 비표면적은 증가하다가 900°C 이상이 되면서 감소하는 것으로 보아 천연 mordenite를 900°C에서 하소하여 X-형 제올라이트를 합성할 경우 10 Å 부근의 미세기공을 형성할 수 있는 가장 적합한 하소온도라고 판단된다.

Fig. 8은 900°C에서 4시간 하소한 mordenite 원료를 사용하여 30°C에서 8시간 수열반응시킨 후 NaCl첨가량을 변화시켜 Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비에 따른 X-형 제올라이트의 생성율을 구한 결과이다. NaCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 몰비가 11.4일 때 최대생성율은 약 58%였고 NaCl의 첨가량이 더 이상 증가하면 오히려 생성율은 감소하였다.

### 3.5. 숙성시간 및 결정화 반응시간

Fig. 9는 900°C에서 하소한 천연원료에 NaOH, NaCl을 첨가한 시료 5에 대해 숙성온도 30°C에서 숙성시간 변화에 따른 미세구조를 나타낸 것이다. 숙성시간이 0~48시간까지 변화하여도 결정의 크기는 성장하나 형태(shape)는 거의 변함이 없음을 알 수 있었으며 이는 S.P.

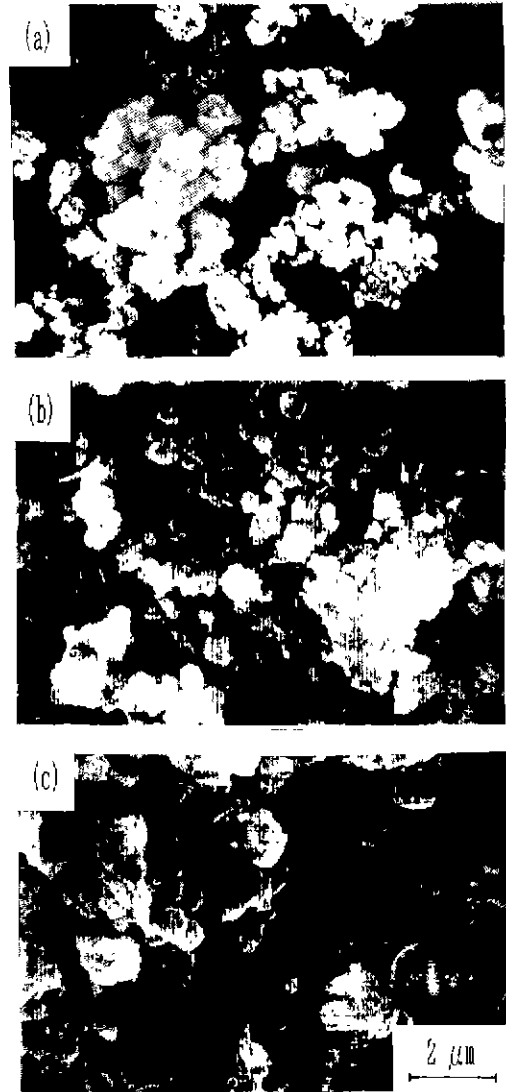


Fig. 9. SEM photographs of synthesized zeolite varying with aging time at 30°C. (a) 0 hrs., (b) 24 hrs. and (c) 48 hrs.

Zhdanov의 연구와도 일치하였다<sup>13)</sup>.

시료 6조성을 100°C에서 0~15시간 반응시켰을 때 반응시간에 따른 생성율을 구하여 Fig. 10에 나타냈다. 반응시간이 2시간일 때는 생성율이 14% 정도였으나 4시간이었을 때는 46% 정도로 급격히 증가하다가 4시간 이상이 되면서 급격한 증가상태가 둔화되어 9시간 이상에서는 거의 비슷한 생성율을 나타내었다. 따라서 숙성 및 반응조건은 제올라이트 생성율에 크게 영향을 미치는 인자라고 생각되어진다.

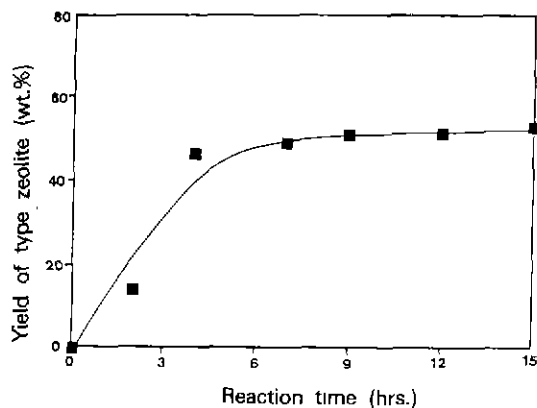


Fig. 10. Yield of X type zeolite as a function of the reaction time (Sample No. 5, NaCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 11.4).

#### 4. 결 론

천연원료인 mordenite에 NaOH-NaCl계 수용액을 혼합한 후 수열처리하여 제올라이트를 합성할때 본 연구 조건에서는 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. X-형 제올라이트의 최적 생성조성은 ① Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 몰비는 0.68, H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O 몰비는 40이었다. ② 이때 X-형 제올라이트의 결정상은 faujasite였으며, 생성률은 약 55~60%, 비표면적은 350~380 m<sup>2</sup>/g 및 기공의 크기는 10~20 Å 정도였다.

2. X-형 제올라이트의 생성물은 ① NaCl을 첨가한 경우 NaCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 11.4까지 ② 출발원료를 감소하여 사용하였을 경우에 900°C 까지 증가하였다.

3. 숙성시간이 길수록 결정의 형태는 변화하지 않지만 결정의 크기는 계속 증가하였다.

#### REFERENCES

1. 제올라이트とその利用偏執委員會, “제올라이트とその利

用”, 技報堂, 東京, 117-136 (1967).

2. K. Inoue and A. Yoshida, “Synthesis of A Type Zeolite from the Volcanic Ash “Shirasu” and Control of Particle Size”, *J. Jpn. Chem. Soc.*, **5**, 658-664 (1986).

3. A. Yoshida and K. Inoue, “Formation of Faujasite-type Zeolite from Ground Shirasu Volcanic Glass”, *Zeolite*, **6**(11), 467-473 (1986).

4. A. Yoshida, “Synthesis of High-Silica Zeolite Y”, *J. Jpn. Chem. Soc.*, **2**, 110-119 (1991).

5. B. Drzaj and S. Pejovnik, “Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application”, Elsevier Sci. Publishing Co. Inc., New York, 119-154 (1985).

6. P.C. Borthakur et al, “Preparation of Molecular Sieve Zeolite Na-X from Clay”, *J. Indian. Technol.*, **17**(4), 162-164 (1979).

7. 高橋 浩, 西村陽一, “カオリン鉱物の水酸化ナトリウム處理による A型ゼオライトの合成”, *日本化学會誌*, **88**(5), 48-52 (1967).

8. 甲斐田泰産 外 3人, “シラス火山灰から合成したゼオライトの重金屬吸着特性”, *日本鑛業會誌*, **1078**, 951-956 (1993).

9. 최병현, 김순환, 안용관, 이종민, “송지암-석회계 ALC에 대한 수열반응특성-배합비에 따른 영향”, *J. Kor. Ceram Soc.*, **29**(8), 660-666 (1992).

10. E.M. Flanigen, H.A. Szymonski, “Molecular Sieve Zeolites”, *Advan. Chem. Ser.*, **101**, Am. Chem. Soc., Washinton D.C (1971).

11. D.W. Break, “Crystalline Molecular Sieves”, *J. Chem. Education*, **41**(12), 678-689 (1964).

12. 宮田康夫, 岡崎進, “天然ゼオライトのカセイソクおよび鹽化ナトリウム混合溶液處理によるホ - ジャサイト型ゼオライトの合成”, *工業化学會誌*, **73**(9), 48-54 (1970).

13. S.P. Zhdanov, “Molecular Sieve Zeolite-1”, *Advan. Chem Ser.*, **101**, Am. Chem. Soc., **20**, 1971 Washington D.C, 20 (1971).