

합성조건의 변화에 따른 FAU(Faujasite)형 제올라이트의 합성

임형미[†] · 김봉영 · 남중희 · 안병길 · 오성근** · 정상진*

요업기술원 신기능재료연구부

*요업기술원 세라믹·건재부

**한양대학교 화학공학과

(2002년 11월 22일 접수; 2003년 1월 22일 승인)

Synthesis of FAU(Faujasite)-type Zeolite with Variation of Synthesis Condition

Hyung Mi Lim,[†] Bong Young Kim, Joong Hee Nam, Byeng Gil Ahn,
Seong-Geun Oh,** and Sang-Jin Jung*

New Functional Materials Research Department, KICET, Seoul 153-801, Korea

*Building Materials Department, KICET, Seoul 153-801, Korea

**Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received November 22, 2002; Accepted January 22, 2003)

초 록

출발물질의 종류와 몰비, 혼합 방법, 숙성, 결정화 온도와 결정화 시간 등 제올라이트 입자를 합성하는 조건이 FAU형 제올라이트의 입자크기에 미치는 영향을 연구하였다. 동일한 출발물질이라도 혼합 경로에 따라 생성물의 결정상이 달랐다. 일반적으로 숙성과정을 거친 경우, 특히 숙성온도가 낮은 쪽이 입자 크기가 작았다. 2단계의 혼합겔 제조 방법을 거치는 경우 결정화 시간은 크게 단축되고 입자 크기도 작아졌으나, 1단계에서 제조된 2종의 혼합겔을 모두 숙성하지 않는 경우에는 결정화 시간은 단축되지만, 입자크기는 작아지지 않았다. 액상규산나트륨과 알루미늄나트륨, 수산화나트륨을 출발물질로 하여, 저농도와 고농도의 혼합겔을 1차 제조하고, 이 혼합겔을 각각 숙성하고 다시 혼합하여 숙성하는 방법으로 결정화 시간을 단축하고 평균입경 0.4 μm , 비표면적 838 m^2/g 의 우수한 특성을 가지는 FAU형 제올라이트를 합성하였다.

ABSTRACT

The effect of synthesis condition, type of starting materials, mole ratio, mixing, aging, and crystallization temperature and time, on the size of FAU-type zeolite has been studied. Different mixing route may lead to the different phase of zeolite even with the same starting materials. In general, the size of particles is smaller after aging, especially at lower aging temperature. Two step mixture gel preparation method resulted to not only the reduction of crystallization time but also that of particle size, but without the aging of two mixture gels before the preparation of the overall gel in the second step, only the crystallization time was reduced, not the particle size. The FAU-type zeolite with average particle size 0.4 μm and BET surface area 838 m^2/g was obtained from starting materials of liquid sodium silicate, sodium aluminate, and sodium hydroxide with two step preparation of mixture gel, aging of the mixture gels in two steps, which effectively reduced the crystallization time and particle size.

Key words : FAU, Zeolite, Particle size, Hydrothermal synthesis, Synthesis condition

1. 서 론

제올라이트는 3차원적으로 발달된 골격구조를 가진 결정형 규산알루미늄염(alumino-silicate)로 일정한 크기의 미세 기공과 규칙적인 배열을 가진 것이 특징이다. 제올라이트는 종류에 따라 기공의 크기, 형태, 분극성 및 친수

성과 소수성 등의 다양한 특성을 가지고 있으며, 제올라이트는 무정형 규산알루미늄염에 비하여 내구성, 내산성 및 내열성이 강하다. 활성 양이온 교환에 의하여 세공 입구의 크기 조절도 가능하고 세공 내 정전기장도 변화되어 흡착 및 촉매특성이 달라진다.¹⁾ 또 금속이온의 교환과 환원으로 금속성분의 담체로도 이용되고있다.²⁾ 제올라이트의 구조적인 특성을 이용하여 세제, 양이온 교환제, 건조제, 흡착·분리제, 토양개량제 등으로 활용되고 있으며 촉매로도 다양하게 활용되는데 제올라이트는 선택성과 열에 대한 안정성이 우수하여 중금속 제거,

[†]Corresponding author : Hyung Mi Lim

E-mail : lim@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2448 Fax : +82-2-3282-2460

자동차 배기가스 정화, 폐수처리 등 환경분야에 이용 가능하다.³⁾

일반적으로 합성된 제올라이트는 수 마이크로 정도의 크기지만, 입자크기를 키워 가능하면 큰 단결정 제올라이트를 얻으려는 노력⁴⁾과 동시에 입자를 작고 균일하게 만드는 것에 대한 연구⁵⁾도 활발히 이루어지고 있다. 특히 나노 크기의 제올라이트 입자를 제조하는 것^{2,6-8)}은 주로 유기 주형(template)를 첨가하여 제조하는 방법을 적용하여 결정화 시간이 비교적 길다. 제올라이트의 생성과정은 먼기 핵이 생성되고, 여기에 제올라이트의 구성성분을 가진 반응물이 축합되어 결정화하며, 그 표면에서 성장이 진척되는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 결정화 속도를 증가시키기 위해서 합성 배치(batch)에 제올라이트(zeolite) 핵(seed)을 첨가하는 연구들이 보고되어져 왔으며,¹⁰⁾ 핵의 첨가는 표면적의 증가를 유도하여 반응물의 반응 진행속도를 증가시키고 과포화도를 감소시킨다. 또한 2차 핵생성 메커니즘에 의해서 seed는 핵 생성을 촉진하고 이중 결정의 핵생성은 억제되어진다고 보고되고 있으나 정확한 결정화 속도의 증가에 대한 기구(mechanism)는 명확하게 밝혀지지 않았다.^{11,12)}

본 연구에서는 기존에 알려진 FAU형 제올라이트 합성 조건¹³⁻¹⁸⁾을 검토하고, Table I에서와 같이 정리하였다. 일반적으로 TMAOH(Tetramethyl Ammonium Hydroxide)를 주형(template)로 사용하는 경우에 생성되는 입자의 크기는 작지만, 결정화 시간이 10일 이상으로 길고 출발물질의 비용이 Na를 주형으로 사용하는 경우보다는 상대적으로 고가이며, 마이크로웨이를 적용하는 경우에는 동일한 조건에서도 입자의 크기가 작아지는 것으로 알려져 있으나, 0.8 μm 이하의 FAU형 제올라이트를 제조한 사례는 찾아보기 어렵다. 그러므로, 다양한 합성 조건, 혼합젤의 제조 경로, 출발물질의 종류 및 물비, 혼합젤의 숙성 조건, 결정화 조건 등의 변화에 따라 생성되는 제올라이트의 결정상과 입자 크기, 특성을 비교하여 저가의 출발물질과 단시간의 합성시간을 유지하면서 입자를 작고 균일하게 합성할 수 있는 조건을 모색하였다.

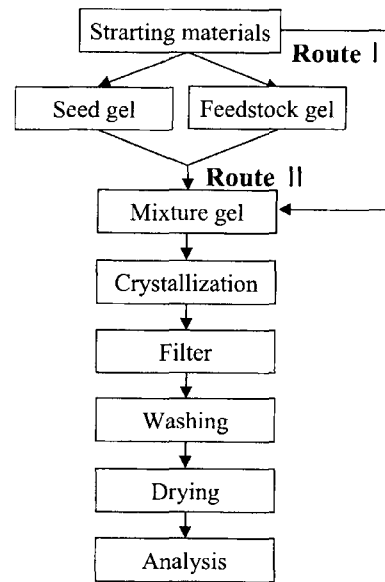


Fig. 1. Procedure of experiment.

2. 실험방법

FAU형 제올라이트의 합성 및 평가 과정을 Fig. 1에 정리하였다. 무정형 알루미늄실리케이트 혼합젤(mixture gel)을 제조하는 경로에 따라 경로 I과 경로 II로 구분되며, 경로 I에서는 Si-source와 Al-source의 출발물질을 바로 혼합하여 혼합젤을 제조하는 방법이며, 경로 II에서는 고농도젤(seed gel)과 저농도젤(feedstock gel)의 1차 혼합젤을 제조한 뒤에 이들을 혼합하여 2차 혼합젤(overall gel)을 제조하는 두 단계 방법이 적용되었다. 출발물질로는 실리카졸(30% SiO₂), 액상규산나트륨(liquid sodium silicate-28.55 wt% SiO₂, 9.13 wt% Na₂O), 알루미늄산나트륨(sodium aluminate-Na₂O/Al₂O₃=1.1~1.3, Showa), 수산화나트륨(97% NaOH, Kanto)을 이용하였다. 주로 경로 I에서는 실리카졸, 경로 II에서는 액상규산나트륨을 Si-source로 사용하였지만, 비교를 위해 한가지 조성에 대해 다른 Si 출발물질을 사용하여 비교 실험을 하였다.

Table 1. Molar Composition and Crystallization Conditions of the Mixture Gel for the Synthesis of FAU-type Zeolite

No.	Condition	Composition							Crystallization		Ref.
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	(TMA) ₂ O	NaCl	H ₂ O	Na ₂ O	EtOH	Temp. (°C)	Time	
I	seed	10	1	-	-	180	10.67	-	100	5 h	13
	feed	10	1	-	-	180	4.30	-			
	over all	10	1	-	-	180	4.62	-			
II		10	1	-	-	156.5	3.9	-	95	48~72 h	14
III		3.4	1.0	2.3	0.1	300	-	-	100	11~18 d	15
IV		2.8		1	-	40	-	11.2	80	3 d	16
V		6.3	1.0	-	-	48	6.0	-	100	2 h	17
VI		3.0	1.0	-	-	135	4	-	100	15 h	18

Table 2. Molar Compositions of Mixture Gels in Molar Ratio

Sample	Composition				
	Na ₂ O	Al ₂ O	SiO ₂	H ₂ O	Ref.
A	4	1	10	135	18
B	4	1	10	160	14
C	4.62	1	10	180	13

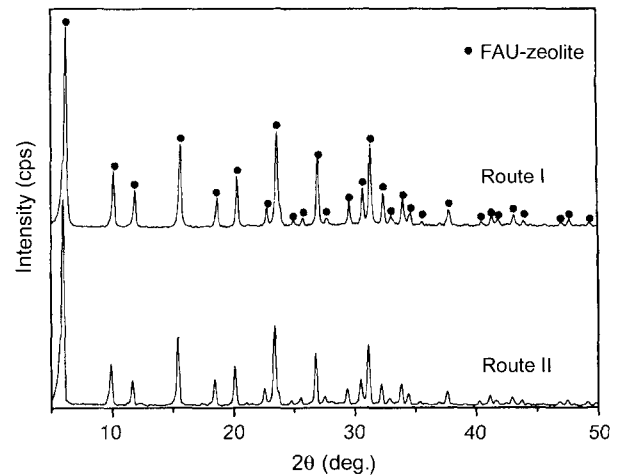
Table 3. Molar Compositions of Seed Gel, Feedstock Gel, and Overall Gel in Route II¹⁵⁾

Mixture gel	Composition			
	Na ₂ O	Al ₂ O	SiO ₂	H ₂ O
Overall gel(C)	4.62	1	10	180
Seed gel	10.67	1	10	180
Feedstock gel	4.2	1	10	180

Table 2의 조성이 되도록 적정량의 수산화나트륨과 알루미늄산화나트륨을 증류수에 넣어 교반기를 이용하여 완전히 녹을 때까지 교반하여 준다. 완전히 녹은 Al-source를 교반하면서 여기에 Si-source를 서서히 10~20 g/min 적가하여 준다. 15~20분 정도 교반하여 준 다음 실온에서 정해진 숙성시간동안 숙성한다. 숙성시킨 혼합물을 250 ml Polypropylene(PP)재질의 병에 담아서 100°C 건조오븐(conventional oven)에 넣고 48~72시간동안 결정화시킨다.

경로 II의 경우에는 Table 3의 seed gel과 feedstock gel 조성이 되도록 적정량의 수산화나트륨과 알루미늄산화나트륨을 증류수에 넣어 교반기로 용해하여 Al-source를 제조하고, 여기에 Si-source를 10~20 g/min 적가하며 15~20분 정도 교반하는 방법으로 두 종류의 혼합겔, seed gel과 feedstock gel을 각각 제조한다. 1차 혼합겔을 숙성 조건별로 숙성한 후에 seed gel 일정량을 feedstock gel에 넣어 2차 혼합겔(overall gel)을 제조하고 다시 교반기로 15~20분 교반한 후 숙성하여 250 ml PP병에 넣은 다음 100°C 건조 오븐에 넣고 5~7시간에 걸쳐 결정화시킨다. 합성된 제올라이트를 진공필터(0.02 Torr, 45 mm)를 이용하여 여과하고, 여액이 pH 9 이하가 될 때까지 세척하여, 100°C에서 12시간 이상 건조하여 합성 분말을 얻는다.

합성된 분말의 결정구조를 알아보기 위해서 X-선 분말 회절(XRD, MXP, MAC SCIENCE) 패턴을 분석하였다. 측정조건은 CuK α target, Ni filter를 사용하여 40 kV의 전압과 30 mA의 전류상태로 조절하였으며, 2 θ 의 값은 5~50° 범위에서 Scan speed는 4.0°/min로 측정하였다. 합성된 분말의 형상·조직 및 입자를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, ABT-32 or AKASHI DS-130S, Japan)을 사용하였다. 생성된 분말의 조성은 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)를 이용하여 분석하였고, 입자의 평균 크기는 전기영동광산란계(ELS-800, Photal)를 분말의 비

**Fig. 2.** XRD patterns of zeolites synthesized from the mixture gel in route I and route II.

표면적은 질소가스를 운반기체로 하여 BET(ASAP 2010, Micrometics)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발 물질의 종류와 혼합겔의 제조경로에 따른 변화

Table 2의 조성은 FAU형 제올라이트가 합성되는 조건으로 잘 알려져 있으나, 동일한 조성이라도 일부 합성 변수의 변화에 따라 GIS형 제올라이트가 나타나기도 하였다. 대부분의 경우 Fig. 2에서와 같은 XRD 패턴이 관찰되었고, 이를 참고문헌¹⁹⁾에 나타난 FAU형 제올라이트의 XRD 피크 위치 및 상대적인 강도와 비교하여 순수한 FAU형 제올라이트의 합성을 확인하였다.

Fig. 3은 출발물질의 종류와 혼합겔을 제조하는 경로를 변화시켜 생성되는 FAU형 제올라이트의 형상 및 입자 크기를 관찰하였다. Si-source로 액상규산나트륨과 실리카졸을 사용한 것을 비교하였고, 또한 경로 I과 II를 비교하였다. 실리카졸을 사용한 경우, 혼합겔의 제조 경로에 무관하게 FAU형 제올라이트가 얻어졌으나, 액상규산나트륨을 사용한 경우에는 혼합겔의 제조경로에 따라 동일한 조성이라도 GIS형 제올라이트가 주요상으로 생성되는 경우가 있었다. 액상규산나트륨을 사용한 경우, 두단계로 혼합겔을 제조한 경우에는 FAU형 제올라이트가 합성되었으나, I의 방법으로 혼합겔을 제조한 경우 GIS상 제올라이트가 주로 나타났다. 액상규산나트륨의 경우 어느정도 축합이 되어있어, Al-source와 섞었을 때 균일한 혼합겔을 만드는 데 시간이 소요되기 때문에 핵생성 및 입자 성장에 필요한 성분(nutrient)가 상대적으로 적으므로,²⁰⁾ GIS형이 생성되는 것으로 이해할 수 있다.²⁰⁾ 경로 I과 II를 비교하였을 때, II의 경우 1차 혼합겔의 숙성 및 최종 혼합겔의 2단계 숙성을 거치면서 더욱 입경이 작아지는 것을 볼 수 있

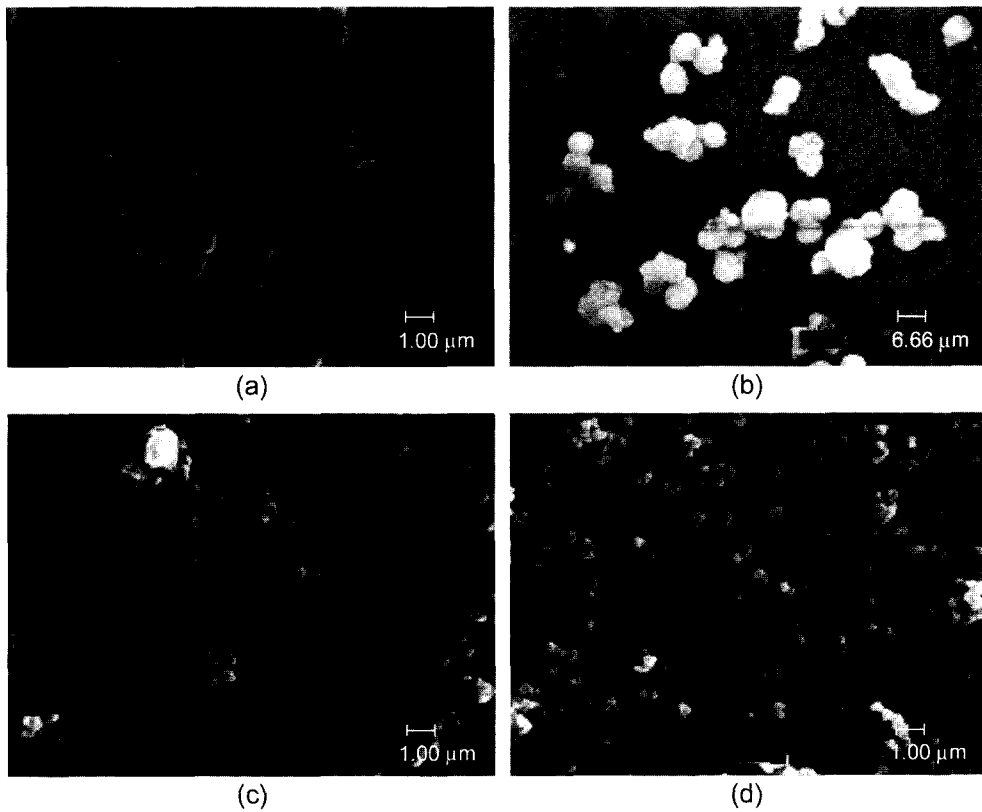


Fig. 3. SEM images of samples obtained from (a) route I with silica sol, (b) route I with sodium silicate, (c) route II with silica sol, and (d) route II with sodium silicate.

Table 4. Average Particle Size(nm) Measured by ELS for Samples Prepared from the Gel Mixture in Composition C with Different Starting Materials

Condition	Sodium silicate	Silica sol
Route I	5 μm*	612
Route II	408	454

*Particle size from SEM observation, major phase is GIS with little bit of FAU phase

다(Table 4). 이는 고농도의 seed gel에서 핵생성이 촉진되어, 1단계로 혼합겔을 제조하여 2일 숙성시킨 것보다 더욱 입경을 작게하는 효과를 보였다.

합성 제올라이트의 조성을 분석한 결과 Table 5와 같고, 혼합겔의 제조경로와 무관하게 Si/Al 몰비가 2.0 정도로 NaY 제올라이트가 합성된 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 혼합겔의 물비에 따른 변화

1의 경로로 실리카졸을 출발물질로 하여 제올라이트를 합성할 때, H₂O/Al₂O₃의 물비가 높고 Na₂O/Al₂O₃의 물비가 낮은 쪽이 제올라이트 입자의 크기가 더 작게 생성되었다(Fig. 4). 이 결과는 LTA형 제올라이트의 합성에서 조성의 변화에 따른 입자 크기의 변화²¹⁾와는 반대의 결과

Table 5. ICP Analysis Data of Samples

Samples	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O(%)	Si/Al mole ratio
Route I	46.6	19.7	11.5	2.01
Route II	45.9	19.3	11.3	2.02

인데, Si-source 제조 출발물질의 종류가 나트륨 이온을 포함하고 있는 액상규산나트륨인지 실리카 단독으로 존재하는 실리카졸인지의 출발물질 종류에 따라 영향을 미치는 효과가 다르게 나타날 수 있는 것으로 생각된다. FAU형 제올라이트가 생성되는 최적조건에서 벗어날수록 핵생성 속도는 느려질 것이고, 입자 성장 속도가 동시에 느려지면, 입자가 생성되는 시간이 오래 걸리더라도 일정한 크기의 입자가 생성되는 것이고, 입자 성장 속도가 상대적으로 덜 느려지면, 시험된 결정화 시간동안 결정화는 완료되지만, 입자의 크기가 커질 것으로 사료된다.

3.3. 숙성조건에 따른 변화(숙성 유무, 숙성 온도, 숙성 시간)

일반적으로 제올라이트의 합성에서 숙성은 입자의 크기를 작게하는 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 혼합겔을 제조하는 방법에 따라 숙성조건이 미치

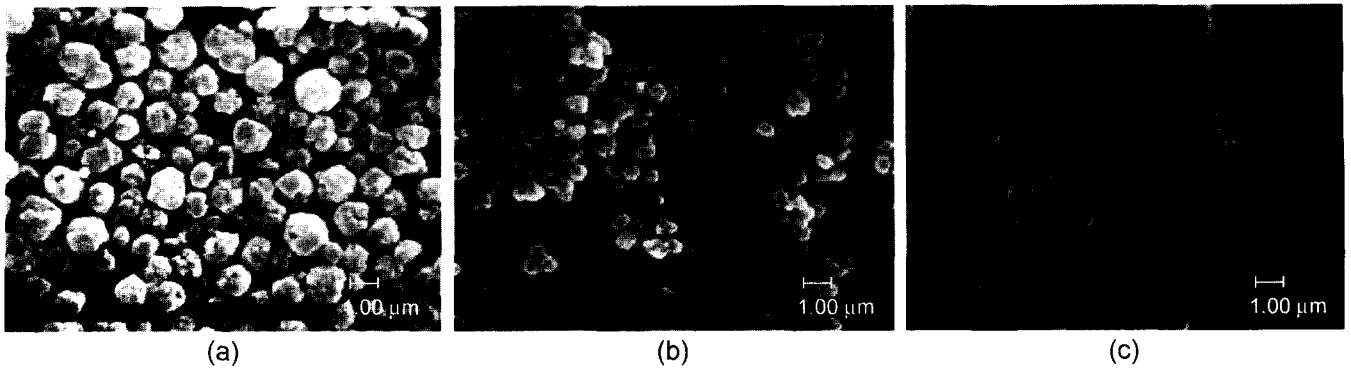


Fig. 4. SEM images of samples obtained from mixture gel in composition (a) A, (b) B, and (c) C with route I.

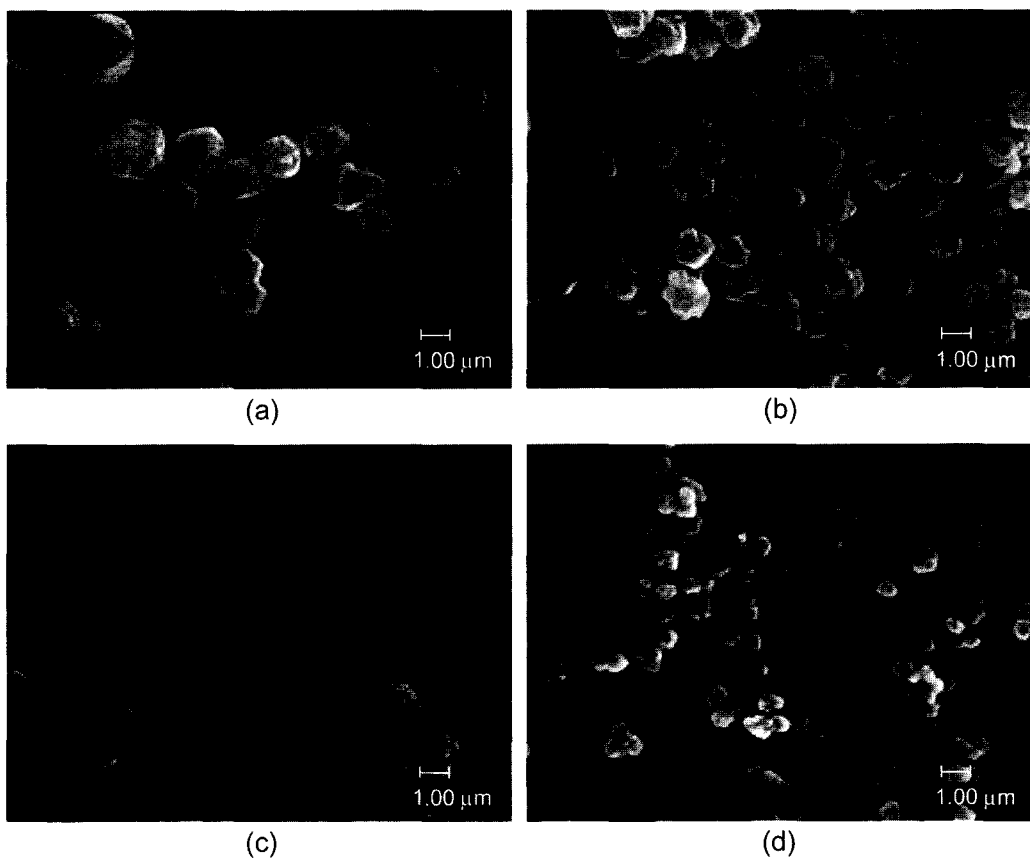


Fig. 5. SEM images of samples obtained with different aging time in route I: (a) 0 h, (b) 6 h, (c) 12 h, and (d) 24 h.

는 영향을 관찰하였다. 1단계로 혼합겔을 제조하는 경우, Fig. 5에서와 같이 숙성 시간에 따라 입자 크기가 작아지지만, 실온(25°C)에서 24시간 이상 숙성한 경우 거의 유사한 효과를 보였다. 2단계로 혼합겔을 제조하는 경우, seed gel의 숙성 뿐 아니라, feedstock gel의 숙성도 중요한 효과를 미치는데, Fig. 6에서와 같이 seed gel을 숙성 하더라도 숙성되지 않은 feedstock gel을 혼합할 경우, 생성되는 입자의 크기는 더 크며, 응집도도 높아서 SEM으로 관찰되는 1차 입자 크기와 광산란법을 이용하여 측정

한 입자 크기 사이의 차이가 크다. 또한 seed gel의 숙성 온도에 따라서도 생성되는 제올라이트의 입자 크기가 달라지는데, 숙성온도가 낮은 쪽이 생성되는 입자의 크기가 더 작고, Table 6에서와 같이 입도분포도 더 좁으며, 따라서 높은 비표면적 값을 나타내었다. 숙성온도가 25°C에서 50°C로 증가하는 것은 핵 생성 속도보다 입자 성장 속도를 더 크게 하는 효과가 있는 것으로 생각된다. 따라서 숙성온도가 낮아지는 방향이 입자의 미세화에 효과가 있는 것으로 생각된다.

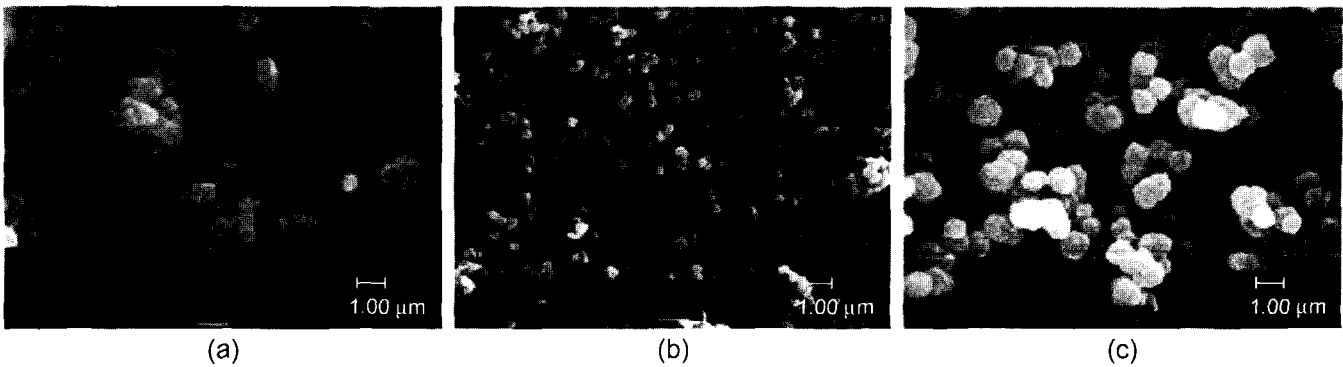


Fig. 6. SEM images of samples obtained from overall gel mixed from (a) seed gel (aging at 25°C)+feedstock gel (without aging), (b) seed gel (25°C)+feedstock gel (25°C), and (c) seed gel (50°C)+feedstock gel (25°C).

Table 6. Particle Size Distribution and BET Surface Area of Samples Obtained with Seed Gel Aging at 25 and 50°C for a Day

Aging Temp. (°C)	Particle Size (nm)			BET(m ² /g)
	d(10%)	d(50%)	d(90%)	
25	264.3	375.5	566.4	837.71
50	537.1	797.7	1167	659.57

3.4. 결정화 시간에 따른 변화

결정화시간이 길어질수록 생성되는 제올라이트의 입자 크기가 커지는 경향이 관찰되었다. 생성물의 양도 증가하는 것으로 보아, 일부 미반응 반응물이 남아 입자 성장에 기여한 결과로 입자 크기의 증가가 있었던 것으로 추정된다(Figs. 7, 8).

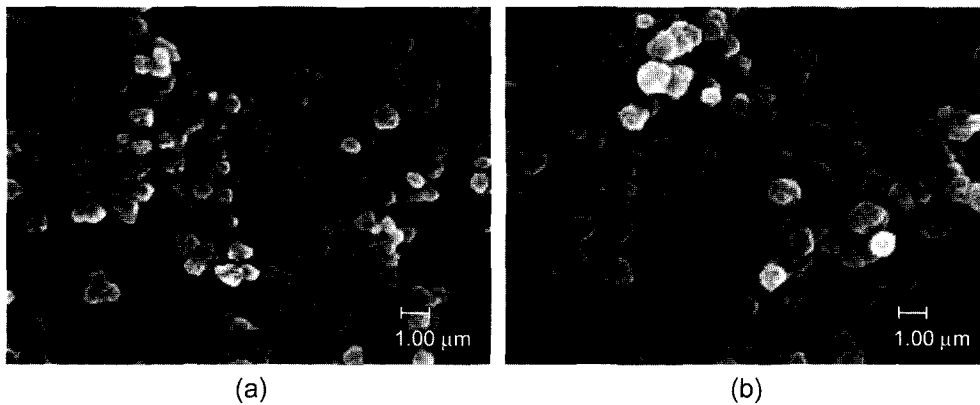


Fig. 7. SEM images of samples obtained from the mixture gel with different crystallization time in route I: (a) 48 h crystallization and (b) 60 h crystallization.

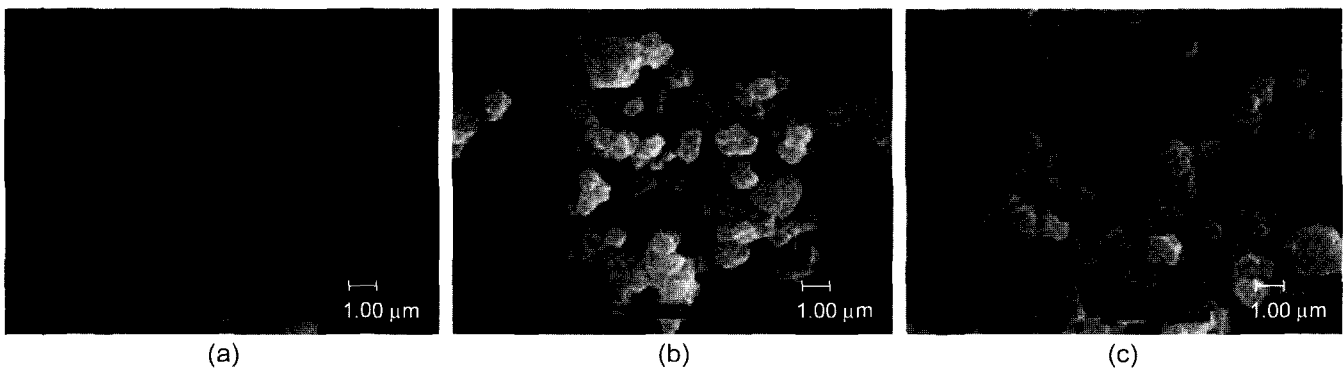


Fig. 8. SEM images of samples obtained from the mixture gel with seed gel aging at 25°C and without feedstock gel aging followed by crystallization for (a) 5 h, (b) 6 h, and (c) 7 h at 100°C.

4. 결 론

주형으로 Na를 사용하기 위해 수산화나트륨을, 규산과 알루미늄원으로 액상 규산나트륨 혹은 실리카졸, 알루미늄 나트륨을 출발물질로 FAU형 제올라이트를 합성할 때, 최종 혼합겔의 조성은 동일하더라도 고농도의 seed 겔을 저농도의 feedstock 겔과 혼합하여 혼합겔을 제조한 경우에 입자 크기가 더욱 작았으며, 결정화 시간을 크게 단축할 수 있다. 각 혼합겔을 실온에서 하루 이상 숙성한 경우, 비표면적 838 m²/g, Si/Al 몰비 2.0이고, 평균 0.4 μm 크기의 NaY형 제올라이트를 합성하였다.

REFERENCES

1. W. M. Meier, *Molecular Sieves*, Society for Chemical industry, London, **10** 1968.
2. H. Yang, R. Li, B. Fan, and K. Xie, "Synthesis of Nanocrystal Zeolite Y and its Host Effect," in *Zeolites and Mesomorphous Materials*. Edited by A. Galarneau, F. D. Renzo, F. Fajula, and J. Vedin, Elsevier Science B. V., Amsterdam, The Netherland, 2001.
3. *Advanced Zeolites-Synthesis and Applications(in Jpn.)*, edited by Dakai Dastumi *et al.*, CMC Japan, 1999.
4. S. Shimizu and H. Hamada, "Synthesis of Giant Zeolite Crystals by a Bulk Material Dissolution Technique," *Microporous and Mesoporous Mater.*, **48** 39-46 (2001).
5. Y. Goto, H. Saegusa, and M. Koizumi, "Synthesis of Zeolite Y in Gelation Solution," pp. 31-41 in *Synthesis of Microporous Materials*, Vol. 1, Molecular Sieves. edited by M. L. Occelli and H. E. Robson, Van Nostrand Reinhold, New York 1992.
6. G. Zhu, S. Qiu, J. Yu, Y. Sakamoto, F. Xiao, R. Xu, and O. Terasaki, "Synthesis and Characterization of High-quality Zeolite LTA and FAU Single Nanocrystals," *Chem. Mater.*, **10** 1483-86 (1998).
7. Q. Li, D. Creaser, and J. Sterte, "High Yield Synthesis of Colloidal Crystals of Faujasite Zeolites," in *Zeolites and Mesomorphous Materials*. Edited by A. Galarneau, F. D. Renzo, F. Fajula, and J. Vedin, Elsevier Science B. V., Amsterdam, The Netherland, 2001.
8. L. Huang, Z. Wang, J. Sun, L. Miao, Q. Li, Y. Yan, and D. Zhao, "Fabrication of Ordered Porous Structures by Self-Assembly of Zeolite Nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, **122** 3530-31 (2002).
9. J. P. Ha and I. J. Kim, "The Effect of Seeding on Crystal Growth of NaX Zeolite," *J. of Kor. Ass. of Crystal Growth*, **9** [1] 6-13 (1999).
10. T. Kum, "Performance of Honeycomb Rotor Dehumidifiers in Improved Methods of Adsorbent Preparation," *J. of Chem. Eng. of Jpn.*, **29** 376-78 (1996).
11. A. D. Randolph and M. A. Larson, *Theory of Particulate Processes*, 2nd ed. Academic Press, London, 1988.
12. R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolite*, Academic Press, 1982.
13. <http://www.uio.no/~kpl/zeo-lib/iza-synt/R1-FAU-Linde-Y.html>
14. S. L. Holt, *Inorganic Syntheses Vol. 22*, pp. 63-6, John Wiley and Sons, New York, 1983.
15. G. Zhu, S. Qiu, J. Yu, Y. Sakamoto, F. Xiao, R. Xu, and O. Terasaki, "Synthesis and Characterization of High-quality Zeolite LTA and FAU Single Nanocrystals," *Chem. Mater.*, **10** 1483-86 (1998).
16. L. Huang, Z. Wang, J. Sun, L. Miao, Q. Li, Y. Yan, and D. Zhao, "Fabrication of Ordered Porous Structures by Self-assembly of Zeolite Nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, **122** 3530-31 (2002).
17. C.-H. Park and W.-S. Ahn, "Synthesis of Zeolites Molecular Sieve Under Microwave Heating," *HWAHAK KONHAK*, **37** [2] 297-303 (1999).
18. A. Arafat, J. C. Jansen, A. R. Ebaid, and H. van Bekkum, "Microwave Preparation of Zeolite Y and ZSM-5," *ZEO-LITES*, Vol 13, March (1993).
19. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns For Zeolites*, eds. M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, and R. von Ballmoos, Elsevier, New York (1996).
20. G. Harvey and L. S. D. Glasser, "Structure and Properties of Aluminosilicate Solutions and Gels," pp. 49-65 in *Zeolite Synthesis*, Symposium Series 398, American Chemical Society, Washington, DC 1989.
21. H. M. Lim, S. J. Jung, B. G. Ahn, B. H. Choi, and M. Y. Lee, "A Study of Zeolite Manufacturing Process from Industrial Water Glass for Water Adsorption," *J. of the Kor. Ind. and Eng. Chem.*, in press (2003).