

## 소수성 제올라이트로의 변환을 위한 고온 수증기처리에 의한 NH<sub>4</sub>Y-제올라이트의 탈알루미늄

김진영 · 전동환 · 정병환 · 모세영<sup>†</sup>

충북대학교 공과대학 환경공학과

(2004년 12월 6일 접수, 2005년 4월 19일 채택)

### Dealumination of NH<sub>4</sub>Y-Zeolite to Convert to the Hydrophobic Zeolite by High-Temperature Steam Treatment

Kim Jin-Young · Jeon Dong-Hwan · Chung Byung-Hwan · Mo Se-Young<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, National Chungbuk University

**ABSTRACT** : This study was performed to change the hydrophilic NH<sub>4</sub>Y-zeolite to the hydrophobic one for removal of VOCs by removing the Al<sup>3+</sup> in the zeolite-structure to increase the Si/Al ratio, for which the three pelleted NH<sub>4</sub>Y-zeolite samples were contacted separately with the steam of 400°C, 500°C and 600°C, respectively, in a stainless steel column for 4 hours. Then extraction of the ex-structure aluminum of the hydrolyzed zeolites with the nitric acids of 0.25, 0.50, 0.75, and 0.10 M at 90°C in 500 mL-flasks, respectively, according to steam temperature were followed. XRD analyses of the dealuminated zeolites showed that the peaks of the zeolites that had been hydrolyzed with the steams of both 500°C and 600°C are distorted more with the increase of the concentration of nitric acid used for extraction of the ex-structure aluminums, however, those hydrolyzed with steam of 400°C became amorphous phase when treated with the all nitric acids of four concentrations. Also the EDX analyses showed that the BET surface areas and TPVs of the zeolites that had been hydrolyzed with the steam of 600°C were increased with the concentration of the nitric acid when the nitric acids of 0.25 M and 0.5 M had been used but decreased when the nitric acids of 0.75 M and 1.0 M had been used. These results led to the conclusion that both the 600°C and 500°C-steam and the 0.5 M-nitric acid are appropriate to change the hydrophilic NH<sub>4</sub>Y-zeolites to the hydrophobic one, which were proven by the measurement of the benzene and toluene-adsorbing capacities showing the same trend as the BET surface area and TPV. The Si/Al ratios and water-adsorbing capacities of the dealuminated zeolites were increased and decreased, respectively, with the concentration of the nitric acids so that it showed that the hydrophobicity is increased.

**Key Words** : Si/Al Ratio, Dealuminated Zeolite, Ex-Structure Aluminum, Zeolite-Structure, Hydrophobicity

**요약** : 본 연구는 연속적인 고온수증기에 의한 가수분해와 질산추출공정으로 제올라이트결정구조내의 알루미늄을 제거하여 Si/Al 비를 높임으로서 친수성인 NH<sub>4</sub>Y형 제올라이트를 VOCs제거용 소수성의 것으로 바꾸기 위해 수행하였으며, 이를 위해 펠렛으로 만든 3가지 NH<sub>4</sub>Y형 제올라이트 시료들을 각각 스테레스제 컬럼에서 400°C, 500°C 그리고 600°C 등 3가지 온도의 수증기와 4시간 동안 접촉시킨 후, 각 온도에서 처리된 제올라이트별로 제올라이트의 결정구조로부터 이탈한 알루미늄을 500 mL 플라스크 속에서 90°C의 0.25 M, 0.50 M, 0.75 M, 그리고 0.10 M 등 4가지 농도의 질산용액으로 추출하였다. 그 결과 탈알루미늄된 제올라이트들의 XRD분석을 통해 500°C와 600°C의 수증기로 가수분해한 제올라이트들은 결정구조로부터 이탈한 알루미늄을 추출하기 위해 사용된 질산의 농도가 높은 것일수록 피크가 많이 일그러졌고, 400°C의 증기로 가수분해한 제올라이트들은 4가지 농도의 질산으로 처리한 모든 제올라이트들이 무정형으로 변환됨이 확인되었다. 또한 EDX분석을 통해 600°C의 증기로 가수분해한 제올라이트들의 BET비표면적과 TPV값이 0.25 M과 0.50 M의 질산을 사용했을 때는 높은 농도의 질산으로 처리된 것이 컸고 0.75 M과 1.0 M의 질산을 사용했을 때는 작음이 확인되었다. 이상의 실험결과들로부터 친수성인 NH<sub>4</sub>Y형 제올라이트를 소수성의 것으로 변환시키기 위한 수증기의 온도는 500°C와 600°C가, 그리고 질산의 농도는 0.5 M이 적합한 것으로 결론지을 수 있고, 이와 같은 결론은 BET비표면적과 TPV값과 같은 경향을 보인 벤젠과 톨루엔의 흡착용량측정결과로 입증되었다. 탈알루미늄된 제올라이트들의 수분에 대한 Si/Al 비와 흡착용량은 각각 높은 농도의 질산으로 처리된 것일수록 증가하고 감소하여 소수성이 증가함을 나타내었다.

**주제어** : Si/Al 비, 탈알루미늄, 이탈한 알루미늄, 제올라이트 구조, 소수성

## 1. 서론

최근 정부(환경부)의 VOCs배출규제강화로 인해 반도체 제조공장을 포함한 유기용매를 사용하는 대형 사업장을 증

심으로 대기 중으로 배출되는 휘발성 폐유기용제(VOCs)의 흡착/제거장치의 설치에 대한 시설투자비가 크게 증가하고 있다. 그러나 값이 저렴하고 흡착효율이 뛰어나서 악취물질을 포함한 여러 가지 유·무기성분의 흡착착제로서 광범위하게 사용되어지고 있는 활성탄은 가연성이며 내열온도가 약 140°C로 낮아 VOCs의 농도가 10,000 ppm 이상이면 과열되어 화재를 일으킬 수 있을 뿐만 아니라 구조가 쉽게

<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: msyoung@trut.chungbuk.ac.kr

Tel: 043-261-2468

Fax: 043-261-2465

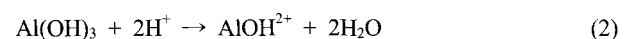
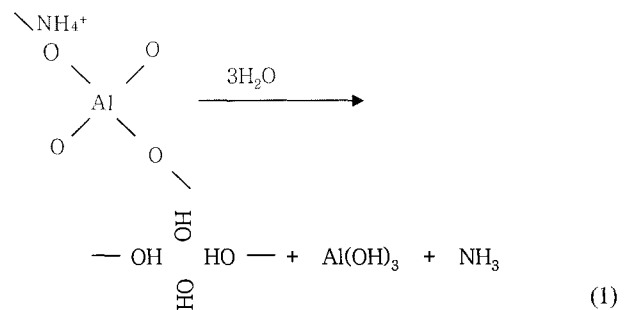
열화될 수 있는 등의 단점들 때문에 각종 VOCs배출업체들은 700~1,100°C의 온도범위까지 구조적으로 안정한 열적 안정성과 Si/Al 비가 높은 특징을 갖는 소수성인 제올라이트를 흡착제로 사용하는 VOCs분리/제거장치들을 외국으로부터 수입하여 설치하고 있다. 이와 같이 VOCs의 흡착분리용 장치들이 수입되고 있는 것은 친수성인 X형이나 Y형 제올라이트와는 달리 배출가스 중의 수분을 흡수하지 않을 만큼 충분히 소수성인 제올라이트를 직접 합성하는 것이 매우 어렵고, 또한 판로가 좁아 아직까지 우리나라에서는 소수성제올라이트의 합성기술이 상용화되지 못하고 있기 때문이었다. 따라서 이제는 소수성 제올라이트제조기술의 국산화가 시급하고, 이를 위해서는 직접 합성에 의하지 않고 소수성 제올라이트를 제조할 수 있는 방법들에 대한 특징을 보다 철저히 파악할 필요가 있다.

직접 합성하지 않고 소수성 제올라이트를 제조하는 방법으로서 Y-형 제올라이트나 mordenite 등을 산처리 또는 수증기처리(hydrothermal treatment)하여 결정구조내의 Al<sup>3+</sup>을 제거하거나, SiCl<sub>4</sub> 또는 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>를 사용하여 그 Al<sup>3+</sup>을 Si<sup>4+</sup>로 직접 치환시킴으로 Si/Al 비를 높게 하여 소수성으로 변환시키는 방법들<sup>1)</sup>에 대해서는 이미 많은 연구들이 수행된 바 있으나, 최근 Peixoto 등<sup>2)</sup>이 H-ferrierite를 소성, 수증기처리, 그리고 염산추출 및 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>용액에 의한 치환반응 등의 방법으로 여러 가지의 Si/Al 비가 되도록 변환시킨 후 XRD, BET, 그리고 NMR분석을 통해 제올라이트의 특성을 측정된 결과에 의하면, 알루미늄이 제거되어도 제올라이트의 결정과 조직상의 성질에 변화가 없으며, 특히 수증기처리에 의한 탈알루미늄의 경우 알루미늄의 제거율이 높고 제올라이트의 골격구조로부터 제거된 알루미늄은 산추출 후에도 제올라이트 구조(matrix)위에 남아 있다.<sup>3,4)</sup> 그런데 Zhim Yan 등<sup>5)</sup> 등이 USY-제올라이트를 질산과 옥살산으로 처리하여 Si/Al 비를 증가시켜 알루미늄의 제거효율을 측정해 본 실험결과에 의하면 제올라이트의 결정구조내와 밖의 알루미늄이 산처리에 의해 효과적으로 제거되고 결정구조내의 알루미늄이 여러 가지의 구조로 되어 있었으며, 또한 이와 관련된 Carsten K.W. Meininghaus 등의 연구<sup>6)</sup>에서는 친수성 유기용매분자들의 흡착은 골격구조내의 알루미늄 함유율뿐만 아니라 결정구조 밖의 알루미늄과 실라놀그룹의 농도에 의해서도 영향을 받으며, 소수성 제올라이트가 친유기성표면(organophilic surface)을 가짐<sup>7)</sup>에도 불구하고 MeOH와 MEK 등을 포함하는 친수성 휘발성 분자들에 대한 탈알루미늄된 제올라이트의 흡착용량이 감소함이 확인되었다.

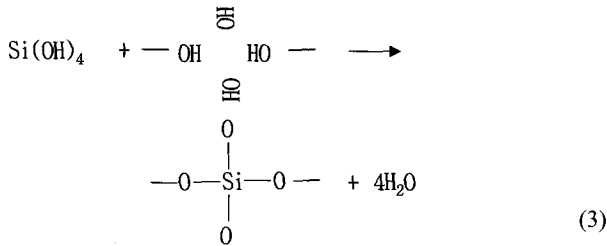
따라서 본 연구에서는 수증기처리에 의한 소수성 제올라이트의 제조기술을 확립하기 위해 먼저 Si/Al 비가 3~4인 Y-형 제올라이트를 600°C, 500°C, 그리고 400°C 등 각기 다른 3가지 온도의 수증기로 처리하여 가수분해반응에 의해 제올라이트결정구조내의 알루미늄을 분리시킨 후, 그 알루미늄을 0.25 M, 0.50 M, 0.75 M, 그리고 1.0 M 등 4가지 각기 다른 농도의 질산용액으로 추출/제거하여 XRD, SEM, EDX, 그리고 NMR분석 등을 통해 Si/Al 비를 포함한 특성들을 확인하였으며, 수분과 벤젠 및 톨루엔에 대한 흡착실험을 통해 각기 다른 3가지 온도의 수증기와 각기 다른 4가지 농도의 질산용액으로 처리한 제올라이트의 Si/Al 비별 소수성의 정도와 유기용매에 대한 흡착용량을 측정하여 알루미늄이 제거된 Y-형 제올라이트의 소수성과 친유기성의 정도를 측정하였다.

## 2. 이론

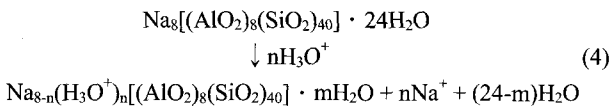
500°C 부근의 고온수증기로 처리(steaming treatment)하여 알루미늄이 결정구조로부터 이탈되도록 한 후 산추출(acid leaching)에 의해 제거하는 방법에서는 NaY-형 제올라이트인 경우에는 먼저 Na<sup>+</sup>을 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>으로 치환시켜 HY-형으로 변화시킴으로서 알루미늄의 제거속도를 향상시키는 것이 유리하고, 이와 같은 이온교환반응은 질산암모늄 등의 용액을 사용하여 쉽게 이루어진다. HY-형으로 변환된 제올라이트를 과량의 수증기와 접촉시키면 제올라이트결정구조내의 알루미늄은 가수분해되어 수산화알루미늄[Al(OH)<sub>3</sub>]을 형성하면서 결정구조밖으로 떨어져 나오며,<sup>8)</sup> 알루미늄이 제거된 자리에는 4개의 수소원자가 수산화기(OH<sup>-</sup>)를 형성한다 [반응 (1)]. 제올라이트의 결정구조로부터 이탈된 수산화알루미늄은 산처리에 의해 제거되어 Si/Al 비가 크고 구조적으로 열과 산에 보다 안정한 초안정 제올라이트 Y(Ultra-stable zeolite : USY)로 변환된다. 탈알루미늄화 반응(dealuminum)에서는 Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> 및 AlOH<sup>2+</sup>과 Al<sup>3+</sup>이 생성될 수 있으며 [반응 (2)], 이것들은 결정구조내 알루미늄의 전하결손을 없애주는 역할을 함으로써 일종의 안정화효과를 제공한다. 제올라이트에서 알루미늄이 산처리에 의해 쉽게 제거되는 이유는 점토(clay)와 달리 알루미늄이 결정표면이나 세공표면에 존재하고 있기 때문이며, hydrated silica 존재하에서 알루미늄의 용해도가 약간 제약을 받으나 pH 4 부근에서 hydrated aluminum의 용해도는 상당히 크다.<sup>1)</sup>



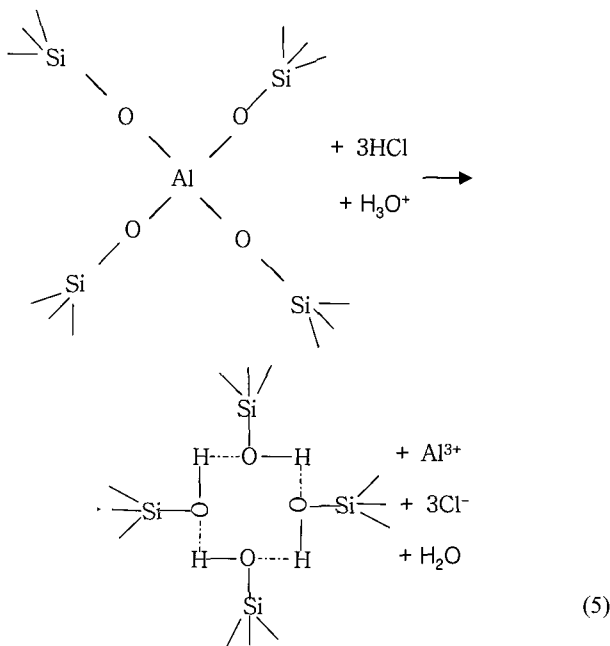
제올라이트를 좀 더 높은 온도의 수증기로 처리하면 반응 (3)이 진행되어 Al<sup>3+</sup>이 제거된 자리에 Si<sup>4+</sup>가 들어갈 수 있다. 이때 규소(Si)성분은 구조내의 다른 부분에서 공급될 수도 있고, 무정형(amorphous)상태의 실리카로 보충해줄 수도 있다.



한편 mordenite나 clinoptilolite와 같이 Si/Al 비가 높은 제올라이트들은 직접 산으로 처리하여 H-form으로 만들 수 있으며, mordenite를 산으로 직접 처리할 때의 반응식은 식 (4)와 같다.



Mordenite의 모든 양이온은  $\text{H}_3\text{O}^+$ 에 의해서 교환될 수 있으며, 산으로 더 처리하게 되면 결정구조내의 알루미늄이 반응 (5)에 의해 제거된다.<sup>1)</sup> 그러나 결정구조내의 Si/Al = 1인 정도로 합성된 제올라이트를 직접 산추출하면 결정이 파괴되고 또한 Na와 같은 많은 양이온을 포함하고 있어 가수분해될 때 제한요소로 작용한다. 그러므로 Si/Al 비가 낮은 제올라이트의 탈알루미늄은 이온교환 및 수증기처리와 산추출을 결합하여 수행하여야 한다.



### 3. 실험장치 및 방법

시료로서는 미국 Aldrich社 제품인 분말 상태의  $\text{NH}_4\text{Y}$ -제

올라이트(Molecular Sieve AM, Cat. No. 334413)를 사용하였으며 고온 수증기와의 접촉을 원활히 하기 위해 펠렛으로 제조하였다.<sup>8)</sup>

고온 수증기는 실험에 필요한 일정량(180 mL/hr)의 증류수를 HPLC용 고압펌프(LabAlliance : Model Series I Pump)를 통해 증기발생장치(가열최대온도: 1,200°C; (주)삼흥계기)로 주입하여 발생시켰으며, 고온수증기처리용 반응탑으로서는 직경과 길이가 각각 25.4 mm와 200 mm인 스텐레스(SUS 316)제 컬럼을 사용하였고 시료 제올라이트의 충전량은 25 g으로 하였다. 수증기의 온도는 400°C, 500°C 그리고 600°C 등 3가지로 하였으며 3가지 온도 공히 수증기와 제올라이트의 접촉이 충분히 이루어질수록 수증기를 4시간 동안 연속적으로 통과시켰고, 반응탑은 그 중심부에 꽂은 열전대와 연결된 온도조절장치를 갖춘 가열장치(furnace) 속에 넣어 탈알루미늄이 진행되는 동안 반응탑 내부온도가 항상 실험온도로 유지될 수 있도록 하였다. 수증기에 의해 제올라이트의 결정구조로부터 이탈된 알루미늄의 추출용 산으로서의 비중이 1.38이고 순도가 60~62%인 질산(동양화학)을 0.25, 0.50, 0.75 그리고 1.0 M 등 4가지 각기 다른 농도로 조제하여 각 농도별로 알루미늄을 추출하였으며, 질산추출공정은 고온 수증기로 처리된 일정량의 제올라이트를 10 mL- $\text{HNO}_3$ /g-zeolite 비율로 500 mL 용량의 플라스크에 넣은 후 가열용 맨틀(heating mantle)에서 90°C의 온도에서 300 rpm으로 1시간 동안 교반하면서 수행한 후 여과/세척하고 110°C에서 24시간 동안 건조하였다. 편의상 어느 것으로도 처리하지 않은 시료 제올라이트( $\text{NH}_4\text{Y}$ )는 NHY로; 400°C와 500°C, 그리고 600°C의 수증기로 처리한 제올라이트는 각각 400S와 500S, 그리고 600S로; 그리고 3가지 온도의 수증기로 처리한 후 다시 0.25 M, 0.50 M, 0.75 M, 그리고 1.0 M 등의 질산용액으로 처리한 제올라이트들은 각각 400S-0.25A, 400S-0.50A, 400S-0.75A, 400S-1.0A; 500S-0.25A, 500S-0.50A, 500S-0.75A, 500S-1.0A; 그리고 600S-0.25A, 600S-0.50A, 600S-0.75A, 600S-1.0A 등으로 명명하였다. 수증기처리에 의한 가수분해와 질산용액으로 알루미늄을 추출/제거한 NHY의 특성은 먼저 XRD(JXA 8800R)와 FE-SEM(LEO 1530FE) 그리고 EDX (SCINTAG MODEL XDS 2000) 등의 분석을 통해 결정의 정도와 결정의 형태, 그리고 Si/Al비를 측정하여 수증기의 온도와 질산농도의 영향을 확인한 후 NMR spectrometer(Unity INOVA600) 분석으로 알루미늄의 구조변화를 확인하였다.

끝으로 이 제올라이트들의 수분 흡착용량과 벤젠 및 톨루엔의 흡착용량을 측정하여 소수성(hydrophobicity)의 정도와 친유기성의 정도를 측정하기 위한 실험용 흡착탑으로서 직경과 길이가 각각 6.35와 150 mm인 스텐레스제 관을 사용하였고, 흡착공정이 진행되는 동안에는 이 흡착탑을 20°C의 물을 순환시키는 직경과 길이가 각각 10과 180 mm인 관으로 감아 항상 일정한 온도가 유지되도록 하였다. 흡착실험을 위해 분말인 제올라이트시료들은 수증기처리를 위한 펠렛과 동일한 방법으로 제조하였다. 흡착탑에 주입할 물과 그리고 벤젠 및 톨루엔의 시료들은 각각 1 L 플라스크

크와 직경과 높이가 각각 50과 150 mm인 유리제 포기탑 (bubble column)에 물, 벤젠 또는 톨루엔(순도 99.5%: Junsei Chem. Co.)을 채운 후 발포관을 통해 질소가스를 20 mL/M씩 통과시켜 물이 증발되고 벤젠 또는 톨루엔이 휘발되어 질소가스에 섞여 배출되도록 하였다. 포기탑에서 배출되어 나온 혼합가스는 다시 순수한 질소가스와 혼합시켜 수분과 벤젠 및 톨루엔의 농도를 각각 36.6~38.2 mg/L와 36.5~39.4 mg/L가 되도록 조절한 후 흡착탑에 주입하였다. 흡착탑으로 주입하는 시료가스와 흡착탑을 통과한 시료 가스 중의 수분과 벤젠 및 톨루엔의 함유율은 각각 수분분석기(NOVA MODEL 51520-D)와 FID가 장착된 GC(Younglin M600D)를 사용하여 측정하였으며, GC의 분석조건은 Split ratio는 80 : 1, 온도조건은 Injection과 Detector의 온도는 각각 200°C와 250°C, 그리고 Oven온도는 벤젠과 톨루엔에 대해 각각 40°C와 60°C로 하였다. 또한 수소, 공기, 그리고 수송가스의 flow rate는 각각 45 mL/M, 270 mL/M, 그리고 1.14 mL/M으로 하였고, Injection volume은 연속 250 µL로 하였으며, column은 길이, 내경, 그리고 두께가 각각 30 m, 0.32 mm, 그리고 0.10 µm인 capillary column을 사용하였다. GC용 가스는 질소 99.999%, 수소 99.999%와 최고표준등급의 공기를 사용하였다. 측정된 흡착실험결과로 파파곡선을 작성하였고 또한 Sigma plot program에 적용하여 흡착량을 산출한 후 그 양을 다시 흡착탑에 충전한 제올라이트의 양으로 나누어 흡착용량을 산출하였다.

#### 4. 실험결과 및 고찰

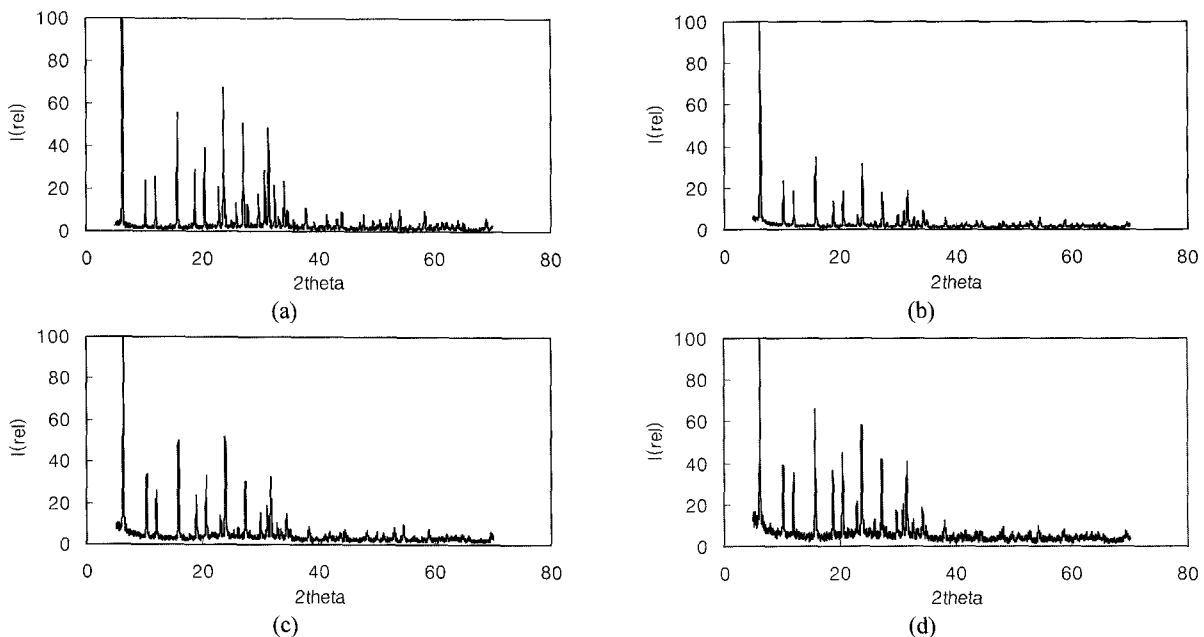
##### 4.1. XRD 및 SEM분석

시료인 NHY와 600S, 500S, 그리고 400S 등의 XRD분석 결과는 각각 Fig. 1(a), Fig. 1(b), Fig. 1(c), 그리고 Fig. 1(d)

이다. 이들 측정결과에서 NHY의 주요 피크의 2θ값은 6.313, 10.314, 12.097, 15.827, 19.029, 20.736, 24.071, 27.532, 31.305, 그리고 31.971° 등에서 나타나고 있고, 600S, 500S, 그리고 400S의 주피크들의 위치도 약간의 차이는 있지만 거의 동일한 위치에서 나타나고 있다(Table 1). 이들 위치에서의 각 피크들의 상대적 강도는 높은 온도의 수증기로 처리된 것일수록 감소폭이 크게 나타나고 있다. 예로서 2θ 값이 15°, 24°와 그리고 27° 부근일 때의 각 피크들의 상대적 강도는 NHY의 경우 각각 55, 67, 그리고 52이고, 400S, 500S, 그리고 600S의 피크강도들은 각각 66, 58, 42; 47, 52, 31; 그리고 35, 32, 18이다. 이 경우에서 XRD피크의 상대적 강도의 감소정도는 600S의 경우가 가장 크고, 400S의 XRD 피크는 2θ값이 15°부근일 때 증가한 것을 제외하고는 500S의 것들보다 감소폭이 작다. 그러나 3가지 온도로 처리한 제올라이트 모두 NHY의 피크들에 비해서는 피크강도의 감소정도가 작으며 2θ값이 15°인 피크강도는 오히려 증가하였고 600S에 대한 피크강도가 모든 2θ값이 가장 낮다. 이와 같이 NHY와 600S, 500S, 그리고 400S 등 3가지 온도의 수증기로 가수분해한 제올라이트들의 주요 XRD피크들의 2θ값에 큰 차이가 없는 것은 수증기로 처리된 모든 제올라이트들의 결정구조가 대체로 그대로 유지되고 있

**Table 1.** The relative strength of the major XRD peaks of NHY, 600S, 500S, and 400S at 2θ-values of 10~25°

2θ-values zeolites	10.314	12.907	15.827	19.029	20.736	24.071
NHY	10.22	11.98	15.74	18.78	20.44	23.68
600S	10.26	12.02	15.82	18.88	20.56	23.86
500S	10.32	12.03	15.86	18.95	20.62	23.92
400S	10.18	11.98	15.72	18.80	20.46	23.76



**Fig. 1.** XRD patterns of NHY(a), 600S(b), 500S(c), and 400S(d).

음을 가리킨다. 그런데 400S의 피크강도는 수증기처리를 하지 않은 것에 비해 주요 피크강도들의 감소정도가 작고, 600S의 피크강도의 감소정도가 큰 것은 높은 온도의 수증기로 가수분해한 제올라이트일수록 그 결정구조로부터 이탈하는 알루미늄의 양이 증가하여 그 구조에 변화가 발생하기 때문인 것으로 해석될 수 있으며, 이와 같은 해석은 수증기온도를 높게 하여 가수분해한 것일수록 피크가 바닥으로부터 더 많이 들뜨는 것으로 나타난 것에 의해 뒷받침된다. 그러나 400S의 피크는 들뜨는 정도가 매우 현저하여 결정구조가 더욱 불안정하다. 또한 Fig. 2와 Fig. 3에 보인 바와 같이 400S/500S/600S-0.25A, 0.50A, 0.75A, 그리고 1.0A 등에 대한 XRD와 SEM분석결과<sup>8)</sup>에 의하면 모든 제올라이트들이 높은 농도의 질산용액으로 처리한 것일수록 XRD 피크들이 바닥으로부터 들뜨는 정도가 크고, 600S의

피크들에 비해 500S의 것들이,<sup>8)</sup> 그리고 500S의 것들에 비해 400S의 피크들이 그 정도가 크며 400S-0.25A는 400S와 현저한 차이가 없으나 400S-0.5A는 결정이 불안정하며, 400S-0.75A와 400S-1.0A는 무결정상태의 규소(Si)에 대해 측정된 XRD 피크와 동일한 형태를 나타내어 이것들은 골격구조의 파괴가 급격히 증가되었음을 알 수 있다. 한편 400S-0.5A와 500S-0.75A의 피크형태가 비슷한 것으로 나타난 것은 높은 온도의 수증기로 처리할수록 결정구조내의 다른 부분에 존재하는 규소가  $Al^{3+}$ 이 제거된 자리에 들어가 좀더 안정된 구조를 만들기 때문으로 판단된다. 또한 600S/500S-0.25A~1.0A의 피크가 안정된 형태를 유지하는 것은 제올라이트의 결정구조가 붕괴되지 않고 기본형태를 유지하고 있음을 가리키고, 400S의 것에서 결정구조가 붕괴되는 것으로 나타난 것은 수증기의 온도가 제올라이트의 결

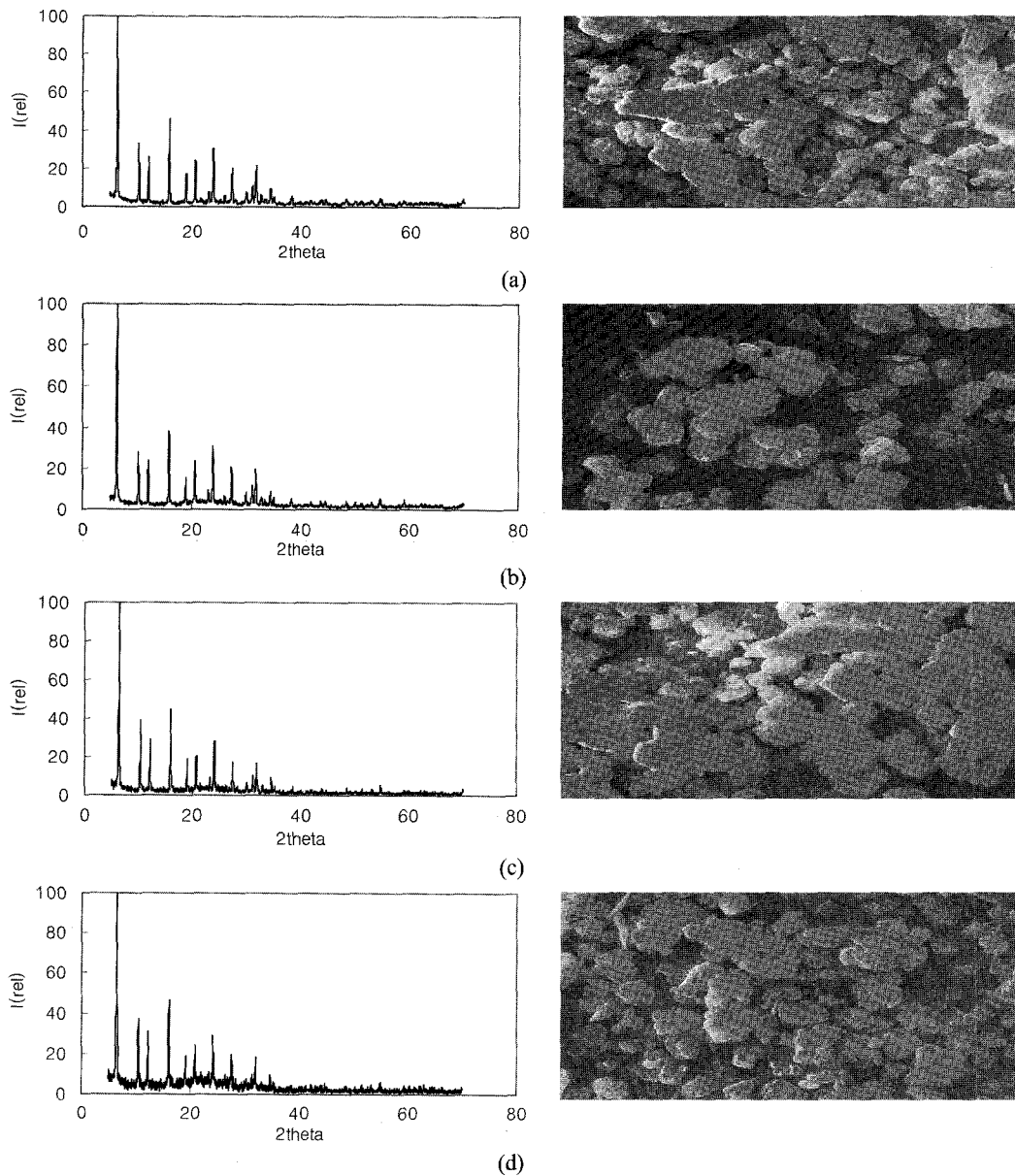


Fig. 2. XRD patterns and SEM micrographs( $\times 10k$ ) of 600S-0.25A(a), 0.50A(b), 0.75A(c), 1.0A(d).

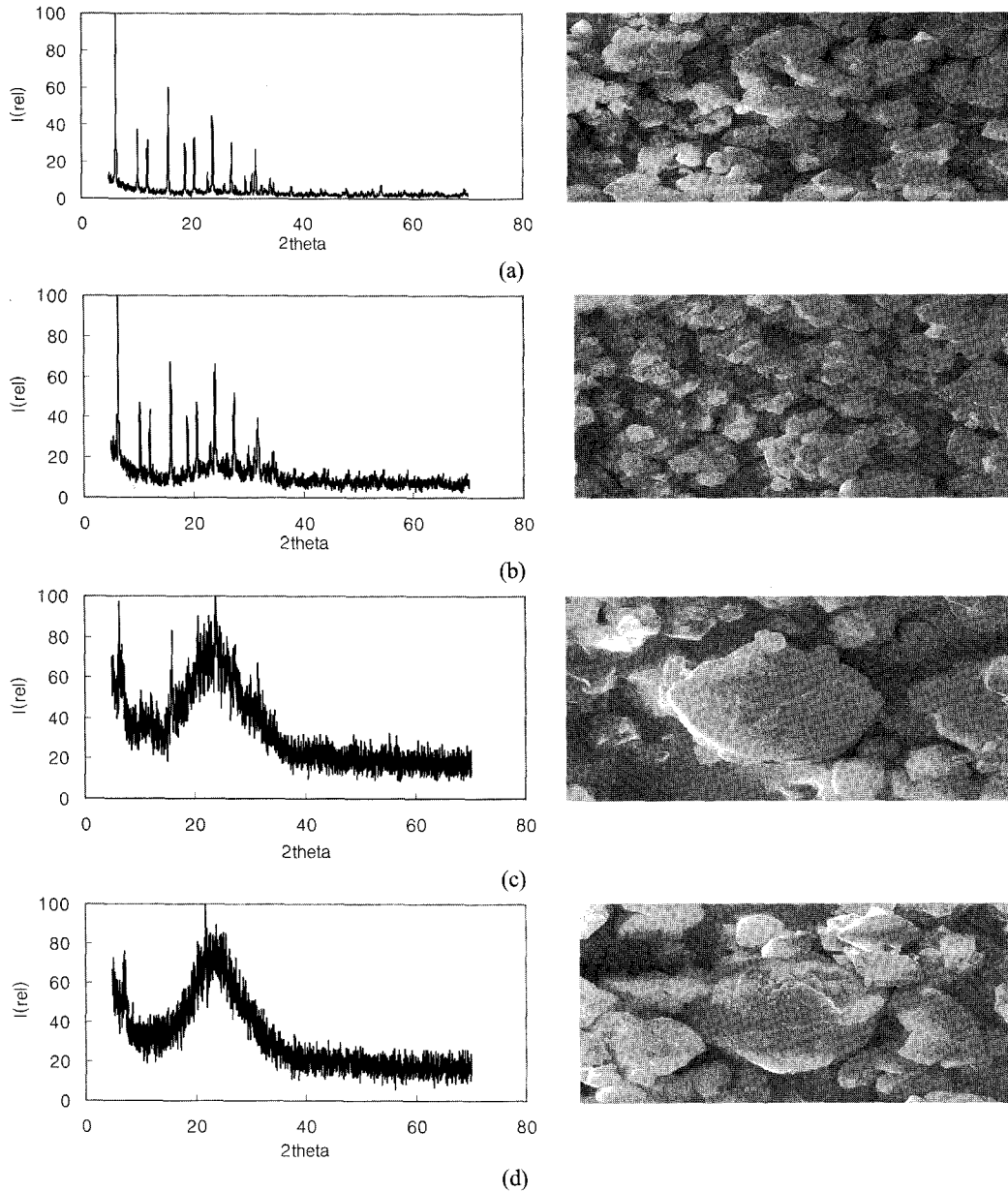


Fig. 3. XRD patterns and SEM micrographs 400S-0.25A(a), 0.50A(b), 0.75A(c), and 1.0A(d).

정구조에 미치는 주요 영향인자임을 알 수 있도록 한다. NH<sub>4</sub>Y가 과량의 500℃의 수증기와 접촉하면 결정구조내의 알루미늄이 Al(OH)<sub>3</sub>로 전환되면서 암모니아 가스가 발생하고[반응(1)], 높은 온도에서 수증기로 처리할수록 알루미늄이 제거된 자리에 규소가 치환되어 들어갈 수 있으며[반응(5)], 이때 규소는 제올라이트 결정구조내의 다른 부분의 일부로부터 들어갈 수도 있고 무결정의 규소를 넣어서 보충할 수도 있으며, 더 높은 온도의 수증기로 처리할수록 규소가 결정구조내 알루미늄이온이 제거된 자리로 치환되어 들어가기 때문에 구조적으로 더 안정하게 될 수 있다. 그러므로 더 높은 온도의 수증기로 처리한 제올라이트가 낮은 온도에서 처리한 것들 보다 질산추출공정 후 결정의 파괴정도가 작을 것이다.<sup>9,10)</sup> 결정구조내의 알루미늄이 Al(OH)<sub>3</sub>로

전환되면서 발생한 암모니아가스는 가열함으로써 제거된다.

Fig. 2와 Fig. 3의 600S/400S-0.25A~1.0A의 SEM사진에서는 결정형태에서의 큰 변화를 관찰할 수 없다. 그러나 400S-0.75A와 400S-1.0A의 SEM사진에서는 일부의 결정크기가 커지고 형태가 변화된 것이 관찰되고 있다. 이로써 두 가지 시료의 SEM사진으로부터 결정구조에 변화가 있음을 알 수 있으나, 대부분의 결정형태가 처리전과 유사하므로 결정이 파괴되어 무결정상태가 되었는지는 확인하기 어렵다. 정확한 알루미늄의 성분과 그 구조의 변화는 EDX와 NMR분석을 통하여 확인할 수 있다.

4.2. EDX분석과 BET표면적 및 TPV측정

3가지 다른 온도의 수증기로 처리한 400S와 500S 그리

고 600S와 그것들 각각을 0.25 M, 0.50 M, 0.75 M, 그리고 1.0 M 등 4가지 농도의 질산용액으로 처리한 제올라이트들의 EDX분석결과,<sup>8)</sup> 3가지 각 온도별로 처리한 모든 제올라이트들이 높은 농도의 질산용액으로 처리한 것일수록 Si/Al 비가 크고, 특히 400S는 400S-1.0A를 제외하고는 동일한 농도의 질산으로 처리된 600S의 Si/Al비들 보다 높고 500S의 것들보다는 낮은 것으로 나타났으며, 모든 제올라이트들이 높은 농도의 질산용액으로 처리한 것일수록 Si/Al 비가 큰 것은 Z. Yan 등의 연구결과<sup>9)</sup>와 일치한다. 그러나 BET비표면적은 600S의 경우 600S-0.25A의 BET비표면적(646.8 m<sup>2</sup>/g)이 NHY의 것(766.5 m<sup>2</sup>/g)에 비해 감소하였으나 600S-0.50A의 BET비표면적(651.6 m<sup>2</sup>/g)은 이 600S-0.25A의 것보다 크며 600S-0.75A의 BET비표면적은 587.8 m<sup>2</sup>/g로서 600S-0.50A의 것보다 작고 600S-1.0A의 BET비표면적은 448.18 m<sup>2</sup>/g로서 600S-0.75A의 것보다 작으며, 이와 같은 경향은 TPV(total pore volume)값에서도 동일하다. EDX분석결과들 중 각 시료 제올라이트의 Si/Al 비와 NHY 및 600S-0.25A~1.0A의 BET비표면적과 TPV(total pore volume)의 측정결과는 Table 2와 같다. 이와 같은 측정결과는 500S와 600S가 높은 농도의 질산으로 처리한 것일수록 XRD 피크가 바닥으로부터 많이 들뜸(Fig. 2)을 고려할 때 500S와 600S 모두 수증기처리 후 결정구조로부터 이탈한 알루미늄을 추출하기 위해 0.75 M 이상의 질산용액을 사용할 경우 결정구조가 일부 손상되며, 이로 인해 BET비표면적과 TPV값이 감소한 것으로 판단되고, 0.5 M의 질산으로 처리한 제올라이트까지 BET 비표면적과 TPV가 증가한 것은 제올라이트결정구조내의 알루미늄이 제거된 후 그 자리에 규소가 치환되어 들어가면서(반응 3) mesopore를 형성하기 때문이다. 한편 400S는 앞의 XRD분석에서 나타난 바와 같이 400S-0.25A를 제외하고는 400S-0.50A와 400S-0.75A, 그리고 400S-1.0A가 모두 제올라이트의 결정구조가 파괴되어 무결정의 상태로 되면서 Si/Al 비가 증가한 것으로 판단된다. 또한 3가지 온도로 가수분해한 모든 제올라이트들의 Si/Al 비가 높은 농도의 질산으로 추출한 것일수록 크지만 400S는 400S-1.0A를 제외하고는 동일한 농도의 질산으로 처리된 600S의 Si/Al 비들 보다 높고 500S의 것들<sup>8)</sup> 보다는 낮다. 이와 같이 Si/Al 비가 BET와 TPV의 변화경향과

달리 전체적으로 증가하는 경향을 나타낸 것은 질산의 농도가 적정값 이상이 되면 알루미늄이 파인으로 제거되므로써 결정구조가 파괴되어 부분적으로 비정형으로 되기 때문이며, 특히 400S-1.0A의 경우 Si/Al 비가 다른 모든 시료들의 Si/Al 비에 비해 가장 큰 것은 파인으로 빠져나간 알루미늄의 양이 매우 많아 결정구조가 완전히 무정형으로 되었음을 나타내고, 이는 완전히 붕괴된 것으로 나타난 XRD피크에 의해 입증되고 있다.

이상의 측정결과는, 따라서, Si/Al 비가 낮은 A-형과 X-형 제올라이트의 결정구조가 산성용액에서 파괴되고 Si/Al 비가 높은 mordenite는 산성용액에서 알루미늄이 용출되어 Si/Al 비가 증가<sup>11)</sup>하므로 NH<sub>4</sub>Y-형 제올라이트는 높은 농도의 산성용액으로만 추출하여 Si/Al 비를 증가시키기보다는 먼저 수증기로 처리하여 결정구조내의 알루미늄을 일부 제거하고 또한 결정구조로부터 이탈하도록 한 후에 산성용액으로 추출하는 것이 더 효과적이고, 그렇게 할 경우 500℃와 600℃의 수증기와 0.5 M의 질산이 적합함을 알 수 있도록 하는 것이다. 수증기 처리와 산추출을 병행할 경우 수증기처리온도가 높을수록 규소가 알루미늄이온이 제거된 자리로 들어가 좀 더 안정적인 상태를 유지하므로써 산추출시 결정구조의 파괴됨 없이 Si/Al 비가 증가될 수 있다. 그런데 알루미늄의 제거시 결정구조로부터 이탈한 알루미늄이온들은 완전히 제거되지는 않고 일부가 결정구조밖에 나누어져 분포<sup>5)</sup>하기 때문에 EDX 분석을 통해서 전체 성분과 Si/Al 비의 변화만을 확인할 수 있을 뿐이고 구조내의 알루미늄 성분이 어떠한 형태로 전환되는지는 확인할 수가 없었다. 이러한 알루미늄의 성분구조변화는 <sup>27</sup>Al NMR 분석을 통해서 확인된다.<sup>12,13)</sup>

4.3. NMR분석

제올라이트결정구조내의 Al<sup>3+</sup>의 함유율변화를 확인하기 위해 먼저 NHY에 대한 <sup>29</sup>Si NMR과 <sup>27</sup>Al NMR분석을 수행한 후 알루미늄이 비교적 양호하게 제거된 것으로 나타난 600℃의 수증기로 처리한 것들 중 600S-0.50A와 600S-1.0A에 대한 <sup>27</sup>Al NMR분석을 하였으며, 그 결과는 각각 Fig. 4(a)와 4(b), 그리고 Fig. 5(a) 및 5(b)와 같다. 즉 NHY에 대한 <sup>29</sup>Si NMR분석결과인 Fig. 4(a)에서는 2개의 피크가 각각 -102.722 ppm과 -108.021 ppm에 선명하게 나타나고 있으며, 이것들은 Y-형 제올라이트의 결정구조내에서 알루미늄이 규소와 결합하는 Si(1Al), Si(0Al), Si(2Al), 그리고 Si(3Al) 등 4가지의 형태들<sup>1)</sup> 중 각각 Si(1Al)과 Si(0Al) 결합을 나타내는 것이고, 이 분석결과에 나타나지 않은 Si(2Al)과 Si(3Al)의 결합형태는 각각 -95 ppm과 -90 ppm 부근에서 나타난다. NHY에 대한 <sup>27</sup>Al NMR분석결과인 Fig. 4(b)에서는 역시 2개의 피크가 각각 59.735 ppm과 -0.683 ppm에 나타나고 있으며, 이것들은 각각 결정구조내의 알루미늄과 결정구조 밖의 알루미늄에 의해서 나타나는 것으로서 결정구조내의 알루미늄은 tetrahedral구조이고 결정구조 밖으로 제거되면 octahedral구조로 바뀐다. 600S-0.50A와

Table 2. Si/Al ratio, B.E.T surface area, and TPV of the dealuminated zeolite

	Si/Al ratio			BET(m <sup>2</sup> /g)	TPV(cc/g)
	600S	500S	400S	600S	600S
NHY	-	-	-	766.5	-
S	3.63	3.80	3.55	-	-
0.25A	3.84	4.15	4.05	646.8(15.62)	0.369
0.50A	5.33	5.64	5.55	651.6(↑ 0.74)	0.375(↑ 1.6)
0.75A	5.94	7.58	7.53	587.8(9.79)	0.360(4.0)
1.0A	9.49	12.05	14.24	448.1(25.8)	0.29(19.4)

\* Numbers in parenthesis : percent of decrease (or increase) in BET surface area and TPV.

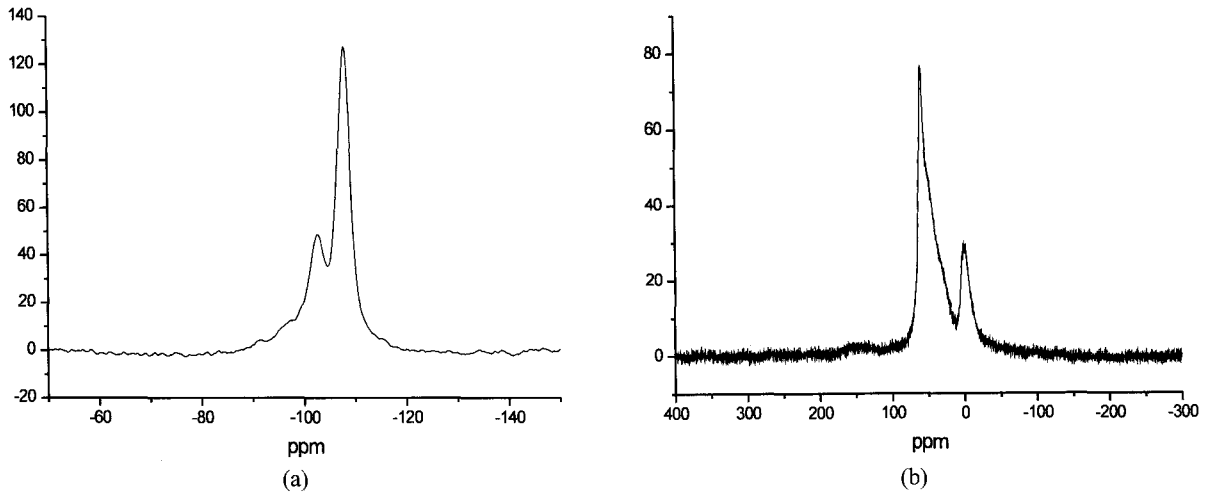


Fig. 4. <sup>29</sup>Si NMR(a) and <sup>27</sup>Al NMR Spectrum(b) of NHY.

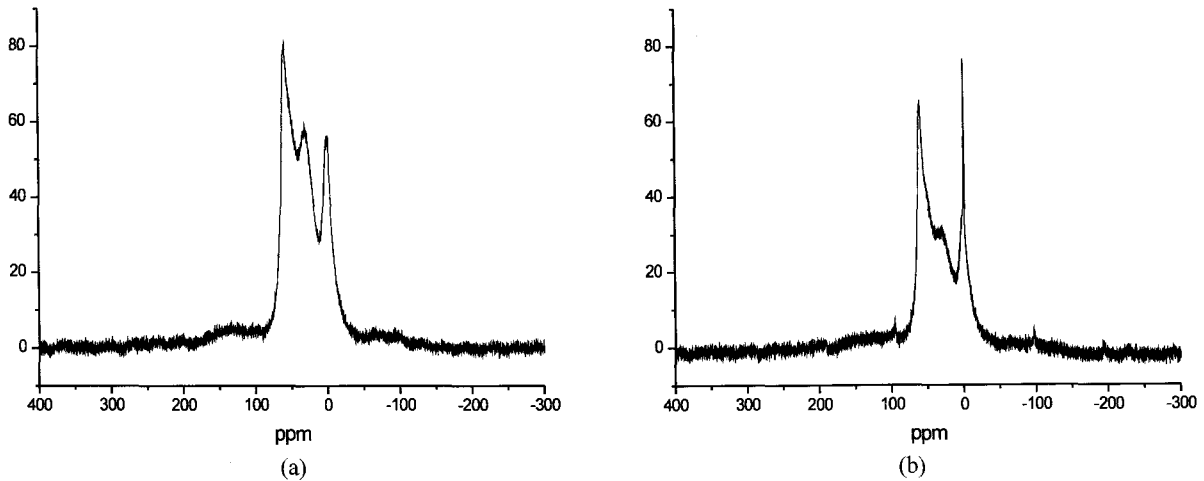


Fig. 5. <sup>27</sup>Al NMR Spectrum of 600S-0.50A(a) and 600S-0.1A(b).

600S-1.0A에 대한 <sup>27</sup>Al NMR 분석결과인 Fig. 5(a)와 5(b)에서는 Al<sup>tet</sup>(tetrahedral Al)의 peak는 감소하고 Al<sup>oct</sup>(octahedral aluminum)의 peak는 증가함을 보이고 있으며, 이것은 높은 농도의 질산용액으로 처리한 제올라이트들일수록 Al<sup>3+</sup>이 결정구조내에서 빠져나와 밖으로 이동함을 나타낸다. 따라서 EDX 분석결과로 전체 성분의 Si/Al 비의 변화를 알 수 있고, NMR 분석을 통해 결정구조로부터 이탈한 알루미늄들 중 일부가 결정구조 밖으로 빠져 나옴을 확인할 수 있다. 600S-0.50A에 대한 분석결과에서는 31.039 ppm에서 피크가 존재하지만 600S-1.0A는 상당히 줄어든 것으로 나타난 것은 결정구조 내의 알루미늄이 밖으로 이동하는 중간 단계에 나타나는 것으로 추정된다.

4.4. 수분과 벤젠 및 톨루엔에 대한 흡착성능측정

NHY와 600/500/400S-0.25A~1.0A에 대한 수분흡착실험 결과는 Fig. 6과 같다.

이 측정결과는 수분을 주입한 후 수분이 검출되기 시작하는 시간이 NHY는 12분이고 600S의 경우 600S-0.25A와

600S-0.50A는 8분, 600S-0.75A는 7분, 그리고 600S-1.0A는 5분으로서 본래의 제올라이트에서 가장 길고, 수증기로 가수분해한 후 질산으로 추출한 것들은 600S-0.25A와 600S-0.50A가 동일한 것을 제외하고는 전체적으로 높은 농도의 질산으로 처리한 것일수록 파과시간(breakthrough time)이 짧아짐을 보이고 있으며, 이러한 경향은 정도에 차이는 있으나 500S와 400S의 것들에서도 동일하다. 이와 같은 실험 결과는 EDX 분석결과에서 높은 농도의 산으로 추출한 것일수록 Si/Al비가 높은 것으로 나타난 것과는 반대의 경향이 며, 따라서 고온수증기처리와 질산추출에 의해 결정구조내의 알루미늄을 제거한 제올라이트가 소수성으로 변환됨을 알 수 있다. 측정결과로부터 산출한 각 제올라이트시료들의 물에 대한 흡착용량은 Table 3과 같다.

이 산출결과에서는 3가지 온도의 수증기로 가수분해한 제올라이트들이 모두 높은 농도의 질산으로 처리한 것일수록 흡착용량이 작은 것으로 나타나고 있으며, 이것은 NMR 측정결과와 관련지어 볼 때 수증기처리와 산추출에 의해서 알루미늄이 제거되면서 NH<sub>4</sub>Y-제올라이트의 결정구조가 사



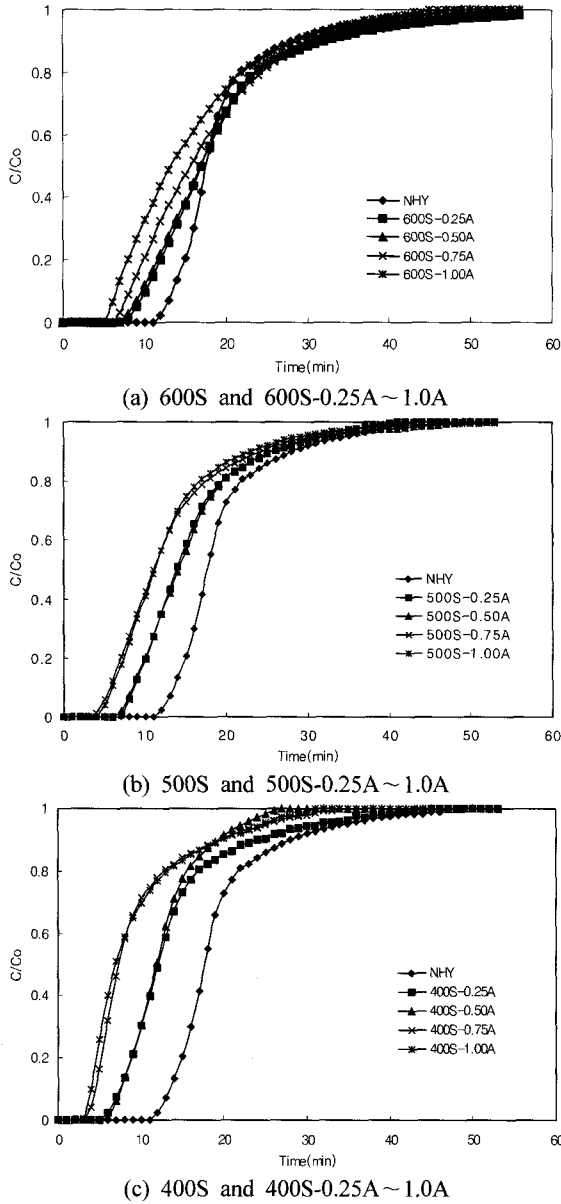


Fig. 6. Adsorption curve of water vapor on the 600Ss, 500Ss, and 400Ss.

Table 3. Adsorption capacity of the dealuminated zeolites for water

Sample	600S		500S		400S	
	Ads. capa.	% of reduc.	Ads. capa.	% of reduc.	Ads. capa.	% of reduc.
0.25A	26.7	1.1	21.9	18.9	20.5	24.1
0.50A	26.3	2.6	20.8	23.0	20.1	25.6
0.75A	25.4	5.9	19.1	29.3	13.9	48.5
1.0A	22.3	17.4	19.0	29.7	13.6	49.6
NHY	27.0					

단위 : mg · water/g · zeolite

면체구조(tetrahedral structure)에서 팔면체구조(octahedral structure)로 바뀌고 또한 공극(pore)의 표면적이 감소하였기 때

문이지만, 한편으로는 BET비표면적측정결과(Table 2)에서 나타난 바와 같이 0.75 M과 1.0 M의 질산을 사용하였을 때에는 결정구조가 부분적으로 파괴되어 표면적이 감소하므로써 흡착제로서의 기능이 저하되기 때문인 것으로 판단된다. 또한 낮은 온도의 증기로 처리한 제올라이트일수록 물에 대한 흡착용량이 작아지는 것은 산추출시 결정구조의 손상이 커서 표면적이 감소된 것이 원인이며, 이러한 판단은 Fig. 2에 보인 400S의 XRD 피크에서 0.5 M의 질산으로 추출한 제올라이트의 피크가 불안정하고 0.75 M과 1.0 M의 질산으로 추출한 제올라이트들의 피크는 완전히 일그러져 결정구조가 파괴된 것으로 나타남으로써 입증되고 있다.

600S-0.25A~1.0A의 벤젠과 톨루엔에 대한 흡착성능측정 실험결과<sup>8)</sup>와 그 측정결과로부터 산출한 각 제올라이트들의 흡착용량(Table 4)에 의하면 600S에서의 벤젠과 500S에서의 벤젠과 톨루엔의 흡착용량은 0.5A에서까지 증가하였으나, 다른 제올라이트들은 낮은 온도의 수증기처리 후 높은 농도의 질산으로 추출한 것들일수록 파괴시간이 짧고, 또한 흡착용량이 감소하였으며, 이러한 경향은 앞의 BET표면적과 TPV값의 경향과 일치하고 EDX분석을 통해 측정된 Si/Al 비의 증가추세(Table 2)와는 일치하지 않는다. 그런데 600S-0.50A에서의 흡착용량이 600S-0.25A의 흡착용량보다 큰 것과 600S-0.75A의 흡착용량의 감소정도가 큰 것은 600S-0.50A의 비표면적이 600S-0.25A의 비표적보다 크고 600S-0.50A의 비표면적에 비해 600S-0.75A의 비표면적이 급격하게 감소하기 때문이며, 또한 500S와 400S에서 0.50A와 0.75A사이의 흡착용량차이가 다른 제올라이트들 사이의 차이보다 현저한 것은 500S는 500S-0.50A에서부터는 결정구조가 불안정해지고 400S는 400S-0.50A에서부터 거의 무결정상태로 되기 때문이다(Fig. 3). 따라서 Si/Al 비가 높은 소수성의 제올라이트가 ethanol, 1-butanol, 그리고 phenol과 같은 유기화합물을 선택적으로 흡착하는 친유기성물질임<sup>1)</sup>을 고려할 때 600℃와 500℃의 수증기로 가수분해한 제올라이트의 경우 BET비표면적과 TPV, 그리고 흡착용량이 증가하는 0.5 M의 질산까지 결정구조로부터 이탈한 알루미늄의 추출용으로 적합함을 나타내며, 400℃의 수증기로 처리한 것은 0.25 M의 질산을 사용하였을 때 완전히 비결정질로 변하지는 않지만 결정구조에 다소간의 손상을 입는 것이고 따라서 400℃의 수증기는 제올라이트의 탈알루미늄에 적합하지 않은 것으로 판단된다. 한편 400S-0.25A를 제외

Table 4. Adsorption capacity of the dealuminated zeolites for benzene and toluene

Sample	600S		500S		400S		NHY	
	Ben.	Tol.	Ben.	Tol.	Ben.	Tol.	Ben.	Tol.
0.25A	73.7	80.9	58.5	59.7	63.6	62.6		
0.50A	74.9	80.8	60.5	62.7	52.6	55.1	71.7	85.5
0.75A	64.7	76.7	46.5	59.6	24.1	40.0		
1.0A	51.6	70.0	44.7	46.2	16.0	32.4		

unit : mg/g · zeolite

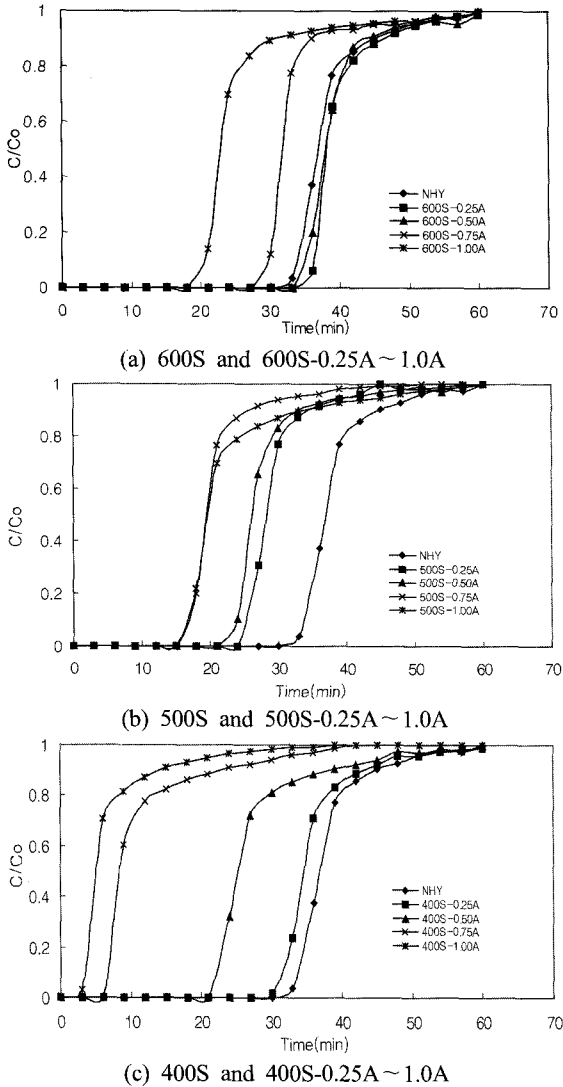


Fig. 7. Adsorption curves for Benzene.

하고는 모든 제올라이트들의 톨루엔(분자량: 80)에 대한 흡착용량이 벤젠(분자량: 78)에 대한 흡착용량보다 크게 나타나고 있어 고온 수증기와 산처리에 의해 Si/Al 비를 높여 소수성으로 변환시킨 제올라이트들도 분자량이 큰 화합물일수록 흡착용량이 커지는 일반적인 흡착특성에 따름을 알 수 있다. 600S-0.25A~1.0A의 벤젠에 대한 흡착곡선은 Fig. 7과 같다.

### 5. 결론

NH<sub>4</sub>Y-제올라이트를 소수성으로 변환시키기 위해 600°C와 500°C, 그리고 400°C 등 3가지 온도의 수증기로 가수분해한 후 그것들 각각을 0.25~1.0 M사이의 4가지 다른 농도의 질산용액으로 추출하여, XRD, EDX, 그리고 NMR분석을 통해 그것들의 결정구조변화와 Si/Al 비, BET표면적, TPV, 그리고 결정구조로부터 이탈한 알루미늄이 결정구조밖에 존재하는지의 여부를 확인하고, 또한 수분과 벤젠 및

톨루엔에 대한 흡착용량을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 600°C와 500°C 그리고 400°C 등 3가지 온도의 수증기로 가수분해한 제올라이트들이 모두 높은 농도의 질산으로 처리한 것일수록 물에 대한 흡착곡선의 파과시간이 짧아지고 흡착용량이 작아졌으며, 3가지 온도의 수증기로 가수분해한 후 0.5 M의 질산으로 처리한 제올라이트의 흡착용량은 NH<sub>4</sub>Y-제올라이트의 27 mg/g·제올라이트에서 각각 22.3 mg/g·제올라이트, 19.0 mg/g·제올라이트, 그리고 13.6 mg/g·제올라이트로 감소하여 소수성이 증가하였다.

2) 600°C의 수증기를 사용하였을 때의 BET비표면적과 TPV 및 600°C와 500°C의 수증기를 사용하였을 때의 벤젠과 톨루엔의 흡착용량은 0.25~0.50 M의 질산에서는 높은 농도의 질산일수록 컸으나 0.75~1.0 M의 질산에서는 높은 농도의 질산일수록 작았으며, 이는 수증기처리와 질산추출에 의한 친수성 제올라이트의 소수성화에 적합한 수증기의 온도와 질산의 농도가 각각 500~600°C와 0.5 M임을 나타내는 것이다. 600°C와 500°C의 수증기를 사용하였을 때 0.5 M 질산으로 처리한 제올라이트들의 벤젠과 톨루엔의 흡착용량은 각각 74.9 mg/g·제올라이트와 80.8 mg/g·제올라이트, 그리고 60.5 mg/g·제올라이트와 62.7 mg/g·제올라이트였다.

3) 3가지 온도로 처리한 모든 제올라이트들이 높은 농도의 질산으로 추출한 것일수록 Si/Al 비가 컸으며, 이는 질산의 농도가 적정치 이상일 때 알루미늄이 과잉으로 제거됨으로서 결정구조가 파괴 또는 변형되는 것으로 볼 수 있다. 질산추출시 90°C에서 1시간 동안 300 rpm으로 교반하였을 때 600°C의 수증기와 0.5 M의 질산 및 500°C의 수증기와 0.5 M의 질산으로 처리한 제올라이트들의 Si/Al 비는 각각 5.33과 5.64이었다.

4) NH<sub>4</sub>Y-제올라이트에 대한 <sup>29</sup>Si NMR 및 <sup>27</sup>Al NMR분석과 600°C의 수증기로 가수 분해하고 0.50 M과 1.0 M의 질산으로 처리한 제올라이트들의 <sup>27</sup>Al NMR분석결과 수증기처리에 의해 결정구조로부터 이탈한 알루미늄이 결정구조밖에 존재함이 확인되었다.

### 사 사

이 논문은 2004년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

### 참고문헌

- van Bekkum, H., Flanigen, E. M., Jacobs, P. A., and Jansen, J. C., "Studies in Surface Science and Catalysis 137; Introduction to Zeolite Science and Practice, Chap. 6, Elsevier(2001).
- Peixoto, D. P. B., Cabral de Menezes, S. M., Pais da

- Silva, M. I., "Influence of different processes of dealumination on acid properties of an H-ferrierite zeolite," *Mater. Lett.*, **57**, 3933~3942(2003).
3. 손종락, 류삼곤, 최상준, "Y형 제올라이트의 탈알루미늄과 그의 특성," *한국화학공학회지*, **27**(2), 168~175 (1989).
  4. 전학제, 서곤, 촉매개론, 8장, 도서출판 한림원(2002).
  5. Zhimin Yan, Ding Ma, Jianquin Zhuang, Xianchun Liu, Xiumei Liu, Xiuwen Han, Xinhe Bao, Fuxiang Chang, Lei Xu, Zhongmin Liu, "On the acid- dealumination of USY zeolite : a solid state MNR investigation," *J. Mol. Catal. A : Chemical*, **3817**, 1~15(2002).
  6. Meininghaus, C. K. W. and Roel, P., "Sorption of volatile organic compounds on hydrophobic zeolite," *Micro-porous and Mesoporous Materials*, **35-36**, 349~365 (2000).
  7. Lok, B. M., Gortsema, F. P., Messina, C. A., Rastelli, H., and Izod, T. P. J., "Zeolite Modification-Direct Fluorination," *Intrazeolite Chemistry : ACS Symposium Series 218*, edited by Galen D. Stucky and Francis G. Dwyer, American Chemical Society, Washington, D. C.(1983).
  8. 김진영, "Y-제올라이트의 탈알루미늄과 흡착특성," 석사학위 청구논문, 충북대학교(2004).
  9. Milton, R. M., Occelli, I. M. L., and Robson, H. E.(Eds.), *Zeolite Synthesis*, ACS Symposium Series. 398, American Chemical Society, Washington, D.C., 1~10(1989).
  10. Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves*, Chap. 6-C, John Wiley & Sons, Toronto, 13(1974).
  11. 이후주, 이후근, 박근일, 노성기, 최호석, 이용택, "표면 개질화된 천연제올라이트의 수분흡착 특성," *대한환경 공학회지*, **21**(4), 643~651(1999).
  12. Engelhardt G., Lohse U., Patzelova V., Magi M. and Lippmaa E., "High resolution  $^{29}\text{Si}$  n.m.r of dealuminated Y-zeolite," 1. The dependence of the extent of dealumination on the degree of ammonium exchange and the temperature and water vapour pressure of the thermochemical treatment, *Zeolite*, **3**(July), 233~238(1983).
  13. Engelhardt, G., Lohse, U., Patzelova, V., Magi, M., and Lippmaa, E., "High resolution  $^{29}\text{Si}$  NMR of dealuminated Y-zeolite," 2. Silicon, aluminum ordering in the tetrahedral zeolite lattice, *Zeolite*, **3**(July), 239~243 (1983).