

A 및 Y형 제올라이트의 결정화 반응기구에 관한 연구

이광자 · 한상섭 · 조찬휘 · 이한주

연세대학교 공과대학 화학공학과
(1990년 9월 5일 접수, 1991년 3월 23일 채택)

A Study on Reaction Mechanisms of Crystallization of Zeolite A and Y

Kwangja Lee, Sangsup Han, Chanhwi Cho and Hanju Lee

Department of Chem. Eng., Yonsei Univ., Seoul, Korea
(Received 5 September 1990; accepted 23 March 1991)

요 약

본 연구는 A형, Y형 제올라이트 결정화 반응기구에 대해 연구한 것으로 두 단계 실험을 통하여 대립된 두 가지 반응기구 즉, 용액수송과 고상전환 반응기구를 규명해 보고자 하였다. 첫 단계로, 고상과 액상의 접촉을 달리하는 순환, 분리, 혼합반응 실험을 통해 같은 시간후의 결정화도를 살펴보고 두 번째 단계로는 일반적인 혼합반응 실험을 통해 액상과 고상을 자세히 관찰하였으며 숙성에 관해서도 살펴보았다. 첫 단계 실험결과, A형 제올라이트의 경우 결정화시키는 동안 액상은 결정화에 지배적인 역할을 하지 못하는 것으로 나타났지만 Y형의 경우 결정화동안 액상의 역할이 중요하다고 할 수 있다. 두 번째 실험결과, A형 제올라이트는 실온에서 짧은 숙성기간 동안 핵이 충분히 형성되고 결정화시키는 동안 액상의 이온들이 고상으로 이동하는 것이 관찰되었다. 또한 Y형 제올라이트는 숙성기간이 A형보다 훨씬 길며 반응물의 Si/Al비가 5에서 고상의 Si/Al비가 2가 될 때까지 실리카이트 이온들이 용해되며 액상의 알루미늄이온 이온들은 일부 고상으로 이동하는 것이 관찰되었다. 또한 이온들의 이동후에 고상에서 자체내 재배열이 확인되었다. 따라서 숙성기간을 거치고 이온들의 이동을 통해 결정성 제올라이트의 Si/Al비를 형성한 후에는 고상의 재배열에 의한 고상전환을 통해 주로 결정이 이루어진다고 결론지을 수 있다.

Abstract—This study concerns with the reaction mechanisms of zeolite A and Y crystallization. Currently, there are two different mechanisms proposed: the solution transport mechanism and the solid phase transformation mechanism. In an attempt to clarify this matter of mutually conflicting theories, three different types of experiments were carried out as follows. 1) Circulating reactions, in which clear solution is separated from solid gel and continually circulated through solid gel bed. 2) Separate reactions, in which clear solution and solid gel phases are separated and kept at reaction temperature in separate flasks. 3) Mixed reactions, in which the gel solution mixture is kept at reaction temperature in the conventional way. Samples of clear solution as well as solid gel were analyzed by XRD and IR for zeolite formation, and concentration changes of these samples were analyzed by I.C.P.A. From these experiments, the following conclusions were obtained. In crystallization of zeolite A, the predominating mechanism is the solid phase transformation, although some ions are consumed from the solution phase on incorporation in the solid phase reaction. In crystallization of zeolite Y, the aluminate ions in solution phase are transported to the solid phase until the Si/Al ratio reaches about 2, then the solid phase is transformed to zeolite Y crystals.

1. 서 론

제올라이트는 잘 규명된 세공의 크기를 가지고 있고 이온교환이 가능한 양이온을 가지고 있기 때문에 흡착제, 촉매 및 이온교환제로서 산업적으로 널리 사용되고 있다. 사용범위가 넓어짐에 따라 제올라이트에 대한 산업적 측면의 연구가 활발히 이루어져 있으나 제올라이트 합성 반응기구에 대해서는 아직 명확한 규명을 내리지 못하고 있다. 이는 제올라이트의 반응물이 실리케이트와 알루미늄에이트 및 알루미늄노실리케이트 이온들이 포함된 액상과 무정형의 고상 알루미늄노실리케이트로 이루어진 복잡한 혼합물이며[1] 또한 초기에 형성된 겔이 출발물질과 반응물조성 및 합성조건에 상당히 의존하기 때문이다. 상이한 결정화 반응기구 이론들을 종합해보면 크게 둘로 대별해 볼 수 있다. 그 하나는 용액수송 메카니즘으로 고상이 용해되어 용해된 이온들이 액상에서 중합반응으로 핵을 형성하고 열수반응에 의해 핵주위로 계속 용해되어 나온 이온들이 중합하면서 결정이 성장한다는 이론이다. 또 다른 하나는 고상전환 메카니즘으로 용해침전 과정을 거치지 않고 고상내에 핵이 형성되어 핵주위로 나머지 고상의 재배열에 의해 결정이 성장한다는 이론이다.

본 연구는 현상학적인 측면의 실험, 즉 일반적인 혼합반응 이외에 용액수송 메카니즘을 고려한 분리반응 등 액상과 고상의 접촉을 달리하며 같은 시간후의 제올라이트 결정도를 살펴본 후 혼합반응 실험을 통해 구체적으로 액상과 고상을 살펴보았다.

2. 이 론

2-1. 제올라이트의 합성조건

제올라이트는 출발물질 및 반응물의 조성, 결정화 조건에 따라 생성되는 제올라이트 종류가 달라진다. A형, X형, Y형 제올라이트는 비교적 낮은 온도에서 결정화가 잘 일어나기 때문에 실험실조건에 용이하다. 대표적인 sodium A형, X형, Y형 제올라이트에 대한 초기반응물 조성과 생성되는 제올라이트 종류와의 관계를 Fig. 1에 나타내었다[2]. 이들 제올라이트는 실온에서 175°C 온도범위의 수열조건(hydrothermal condition)에서 결정화되며 압력은 결정화온도에서 수증기압과 비슷한 수준으로 유지된다. 반응시간은 A형 제올라이트의 경우 수시간에서 Y형 제올라이트의 경우 수일이 걸린다. 또한 실리카원으로 사용된 물질이 반응초기에 저분자량의 실리카 이온으로 존재하는가에 따라 반응시간이 달라지기도 한다. 가령 무정형 SiO_2 -sodium aluminate의 경우 주로 단량체의 이온이 존재하는 반면 water glass인

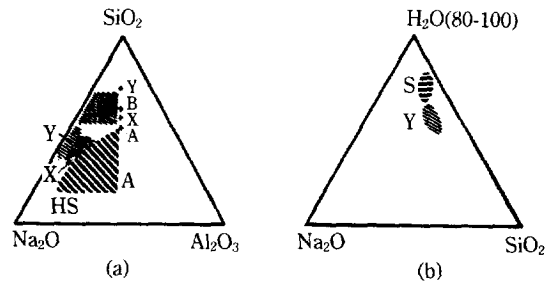


Fig. 1. Reaction composition diagrams.

(a) Projection of the $\text{NaO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 100°C. H_2O content of gels is 90-98 mol%, and sodium silicate used as a source of SiO_2 .

(b) Effect of water content in gel on synthesis of zeolite Y and S. Colloidal silica employed at 100°C. Al_2O_3 content is 2-10 mol% of anhydrous gel composition.

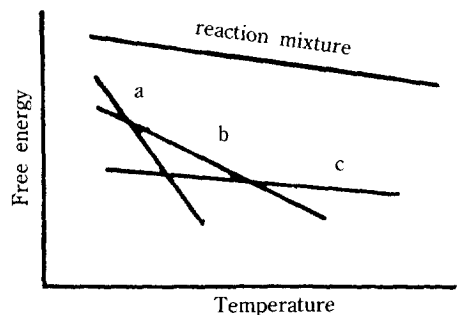


Fig. 2. Schematic free energy relations between reaction mixtures and various zeolite phases, represented by a, b, c.

경우 고분자의 실리케이트 이온이 존재하여 전자의 경우 쉽게 원하는 제올라이트가 형성되는 반면 후자의 경우 단량체로 해중합되어야 한다[3].

초기반응물의 알칼리농도는 결정화속도와 결정크기에 큰 영향을 준다. Kerr[4]는 무정형 aluminosilicate로부터 A형 제올라이트를 합성하는데 있어 알칼리 농도 및 용액의 부피 변화에 따른 결정화속도의 측정 결과 제올라이트의 생성속도는 알칼리 농도의 증가에 따라 빨라지는 것을 알았다. 또한 seed를 첨가할 경우 결정화를 가속시키는 효과가 있다는 것도 밝혀냈다.

2-2. 제올라이트의 결정화 이론

대부분의 합성 제올라이트는 비평형 조건하에서 생성되며, 열역학적인 면에서 준안정상(metastable phase) [2, 5]으로 알려져 있다. 즉, 많은 합성제올라이트들은 비평형상으로 진평형(true equilibrium)이 우세한 상황

에서는 제올라이트가 생성될 수 없다[5, 6]. 제올라이트의 결정화를 자유에너지의 관점에서 살펴본 그림이 Fig. 2이다. 초기반응 혼합물은 우선적으로 a상을 형성하나 시간이 지나면서 b 또는 c 상으로 전환될 수 있다. a 또는 b 상을 이루는 온도영역에서는 핵생성속도가 중요한데 여러 준안정상의 핵들은 안정한 상의 핵들보다 더욱 성장한다. 즉 준안정상 a가 우선적으로 형성되나 이것은 보다 안정한 상인 b로 변할 수 있고 이어서 c로 변할 수 있다. 또한 상평형 접근방법보다는 화학적인 접근방법에 의해 제올라이트의 합성이 이해되고 있는데 결정화의 용이성과 구조적인 simplicity를 관련지어 Goldsmith[7]은 simplicity원리를 제안했다. Simplicity란 구조적인 복잡성 정도를 말하며 high simplicity를 무질서, 구조적 단순함, 또는 높은 entropy의 상태라 정의하였다. 제올라이트와 같은 결정성 알루미늄실리케이트는 결정화 과정의 초기에 핵의 생성을 필요로 하는데 이 이론에 의하면 높은 무질서도의 계에서는 가장 높은 simplicity를 갖는 핵이 생성되고 이것이 준안정상의 핵이 될 수 있다는 것이다. 즉 알루미늄이온은 알루미늄실리케이트에서는 4 혹은 6배위에 위치가능하지만 제올라이트에서는 4배위되므로 알루미늄실리케이트 보다 더 결정화가 용이하다(higher simplicity). Mirskii[8] 등은 X형 제올라이트의 결정화 연구에서 반응계내에 seed를 가함으로써 유도기간(induction period)과 총 결정화 시간을 줄일 수 있음을 보고하고 결정화 속도는 반응물이 가해진 seed결정의 외부 표면적의 함수라고 하였다. 아울러 Breck과 Flanigen도 제올라이트의 형성은 반응계내에 존재하는 핵에 의하여 촉진되는 자촉매 반응적인 과정이라는 견해를 내 놓았다[2].

3. 실험

3-1. 실험 장치 및 기기분석

본 실험에 사용한 장치는 Fig. 3과 같다. 순환 반응기의 경우 1L 용량의 3구 flask 위에 Soxhlet 추출기를 설치하였고, 수증기의 증발 손실을 방지하기 위해 응축기를 사용하였다. Soxhlet추출기는 heating band를 연결하여 Soxhlet가열온도와 맨틀에 의한 3구 flask의 가열온도를 같게 해 주기 위해 하나의 온도 조절기에 연결하였다. 액상은 두 개의 micro pump를 이용하여 순환시켰으며 3구 flask의 중간에 suction flask를 설치하여 원통여과지를 통한 액상의 원활한 순환과 시료채취를 수행할 수 있게 하였다.

제올라이트의 판별과 결정도를 살펴보기 위해 X선 회절분석(Rigaku D max III)을 사용하였으며 내부결

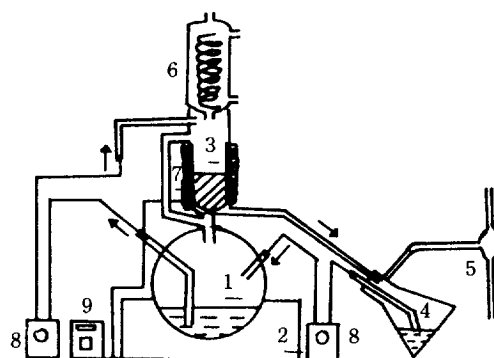


Fig. 3. Schematic diagram of the experimental apparatus for circulation reaction.

- | | |
|----------------------|---------------------------|
| 1. 3-Neck flask | 6. Condenser |
| 2. Mantle | 7. Heating band |
| 3. Soxhlet extractor | 8. Micro pump |
| 4. Suction flask | 9. Temperature controller |
| 5. Aspirator | |

정구조의 변화는 적외선 분광광도법(Shimadzu IR-440)으로 결정화 시간에 따라 관찰하였다. 분리한 고상과 액상은 I.C.P.A(inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometer)를 사용하여 반응시간에 따른 알루미늄과 실리콘의 농도를 분석하였다. 또한 순환반응에서 얻어진 액상에서의 침전물은 세정건조의 과정을 거친 후 XRD로 살펴보았다.

3-2. 실험방법

초기 반응물 겔의 조성은 $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ 의 비를 A형 제올라이트의 경우 4.8 : 1 : 2 : 146, Y형 제올라이트의 경우 5.7 : 1 : 10 : 182로 하였다. 숙성은 실온(약 25°C)에서 10시간, 20시간씩 방치하였고, 결정화단계로서 순환반응인 경우 숙성이 끝난 반응물을 soxhlet 장치내의 원통여과지(Toyo Roshi사 D=6")에 넣어 suction flask를 이용하여 액상과 고상을 분리한 다음 각상의 온도가 95°C가 되도록 가열하고 이 온도에 달하면 micro pump를 작동하여 액상을 10.5 ml/min의 유량으로 순환시켰다. 이 때 3구 flask에 연결한 micro-tube는 액상의 상층액이 순환되도록 조절하였다.

분리반응인 경우 숙성시킨 반응물을 액상과 고상으로 분리하여 고상을 polyethylene 용기에 넣어 95°C의 오븐에 넣었다. 혼합반응인 경우 polyethylene 용기에 숙성시킨 반응물 전체를 넣어 95°C의 오븐에서 A형 제올라이트는 3시간, Y형 제올라이트는 30시간 동안 반응시켜 고상과 액상의 변화를 관찰했다. 결정화가 끝나면 고상은 즉시 여과장치로 옮겨 여과한 후 탈이온수를 사용하여 여액의 pH가 9-9.5로 낮아질 때까지 씻어주

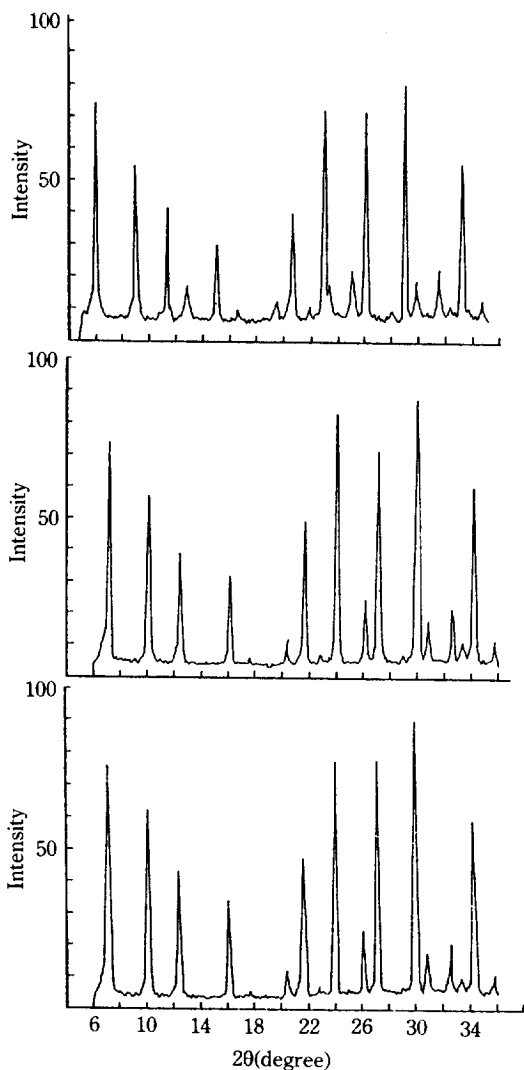


Fig. 4. X-ray diffraction analysis of solid sample in (a) circulating (b) separate (c) mixed reaction with 3 h reaction time for zeolite A.

었고 세정이 끝난 고상은 건조기에 넣어 100℃에서 24 시간 이상 건조시켰다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 반응방법에 따른 결과 분석

Fig. 4는 순환반응, 분리반응, 혼합반응에 따른 3시간 후의 고상의 XRD 결과로서 전형적인 A형 제올라이트 peak를 나타내고 있다. 세 개의 다른 실험방법 즉, 액상과 고상의 접촉에 변화를 주면서 반응시켰으나 3시간 후의 XRD peak의 intensity의 차이가 별로 없는 것으로

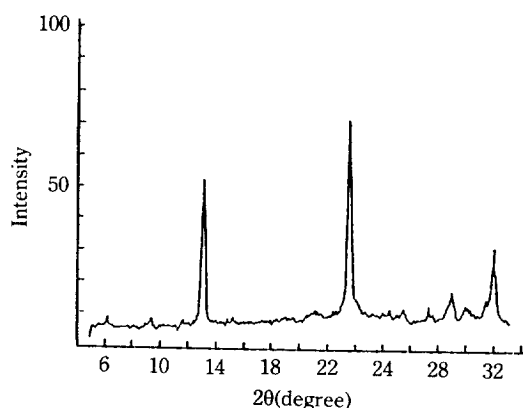


Fig. 5. X-ray diffraction analysis of precipitated material in clear solution in circulating reaction for zeolite A.

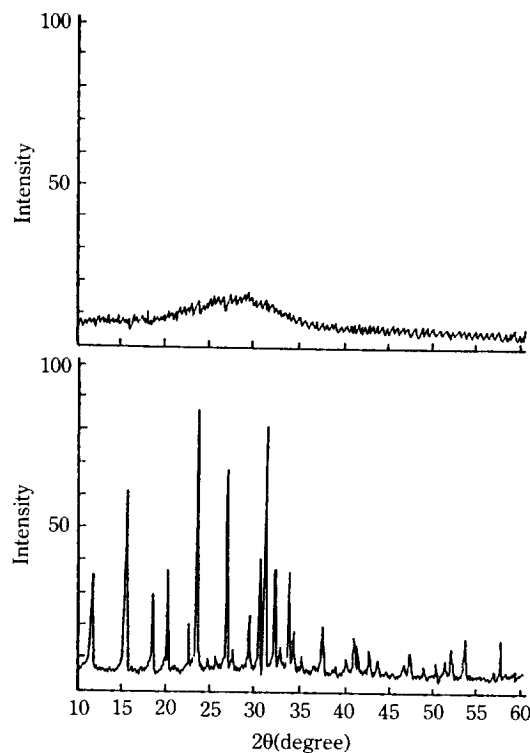


Fig. 6. X-ray diffraction analysis of solid sample in (a) separate (b) mixed reaction for zeolite Y.

보아 A형 제올라이트를 결정화시킬 때 용액은 결정화에 지배적인 역할을 하지 못하는 것으로 사료된다. Fig. 5는 순환반응시 액상의 침전물에 대한 XRD 결과로서 이는 전형적인 하이드락시 소달라이트의 peak이므로 고상이 액상으로 용해되어 용액속에서 반응하여 제올라이트가

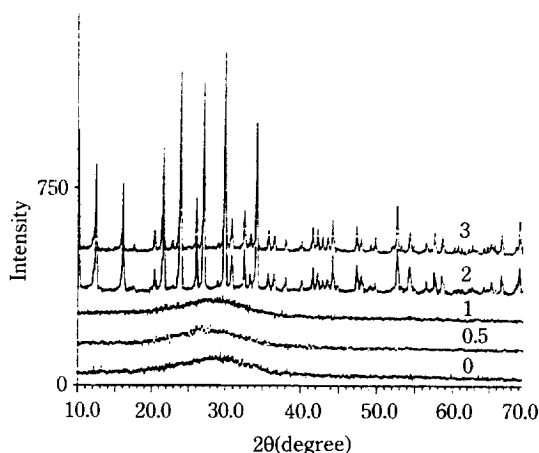


Fig. 7. X-ray diffraction analyses of zeolite A with 10 h aging according to reaction time.

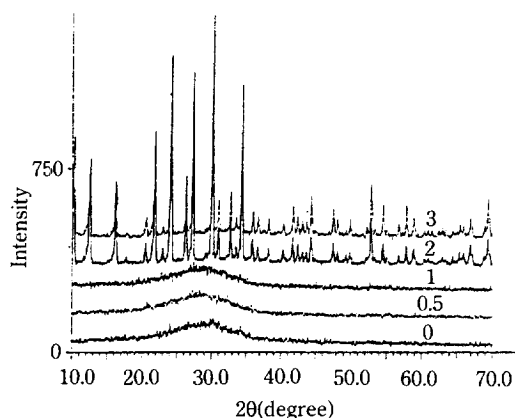


Fig. 8. X-ray diffraction analyses of zeolite A with 20 h aging according to reaction time.

형성되는 용액수층 메커니즘을 지지해 주지 못하고 있다. 한편, Y형 제올라이트 반응물을 고상만 반응시킨 실험에서는 Fig. 6에서와 같이 전혀 결정성 제올라이트 peak를 보여주지 않고 있는 반면 혼합반응의 경우는 25 시간에서 전형적인 Y형 제올라이트 peak가 나타나고 있다. 이것은 Y형 제올라이트의 경우 용액의 역할이 결정화되는 동안 중요하다라는 것을 시사해 준다.

4-2. 혼합반응에서의 반응시간에 따른 변화

4-2-1. 숙성시간에 따른 결정도의 변화

Fig. 7-10은 숙성시간에 따른 A형과 Y형 제올라이트의 고상에서의 결정도를 결정화 시간에 따라 관찰한 XRD peak이다. A형 제올라이트인 경우 10시간, 20시간 숙성한 반응물을 결정화시켰을 때 변화에 차이가 거의

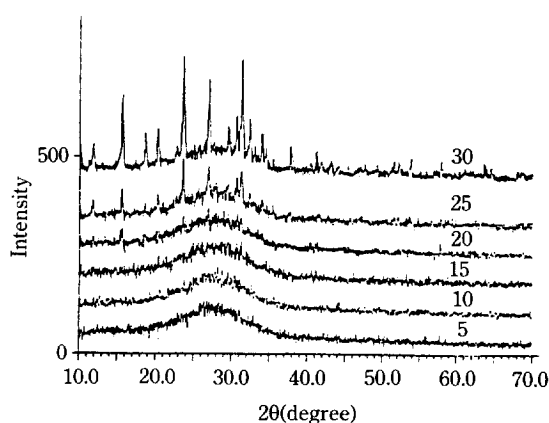


Fig. 9. X-ray diffraction analyses of zeolite Y with 10 h aging according to reaction time.

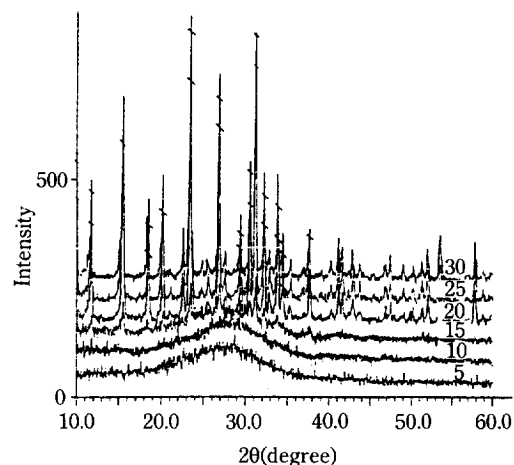


Fig. 10. X-ray diffraction analyses of zeolite Y with 20 h aging according to reaction time.

없었다. 이것은 10시간 숙성시켰을 때 이미 A형 제올라이트로 전환될 알루미늄실리케이트 겔이 충분히 만들어졌음을 말해준다. 반면 Y형 제올라이트의 경우 20 시간 숙성시킨 반응물이 25시간 정도에서 결정이 완료된 것으로 나타났으며 10시간 숙성시킨 것은 결정화하는데 더 많은 시간이 소요됐다. 따라서 Y형 제올라이트는 A형 제올라이트에 비해 seed 역할을 하는 알루미늄실리케이트 겔을 형성하는데 훨씬 긴 시간이 소요됨을 알 수 있다.

또한 Y형 제올라이트에서 10시간 숙성시킨 후 30시간 결정화시킨 반응물의 XRD peak와 20시간 숙성시킨 후 20시간 결정화시킨 반응물의 XRD peak를 비교해 보았을 때 후자의 결정화 intensity가 큰 것으로 보아 이는 핵형성 반응속도가 A형보다 느리며 따라서 숙성시간이

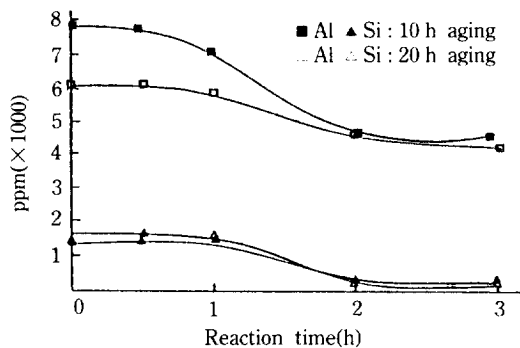


Fig. 11. Concentration change in the liquid phase of zeolite A batch with reaction time.

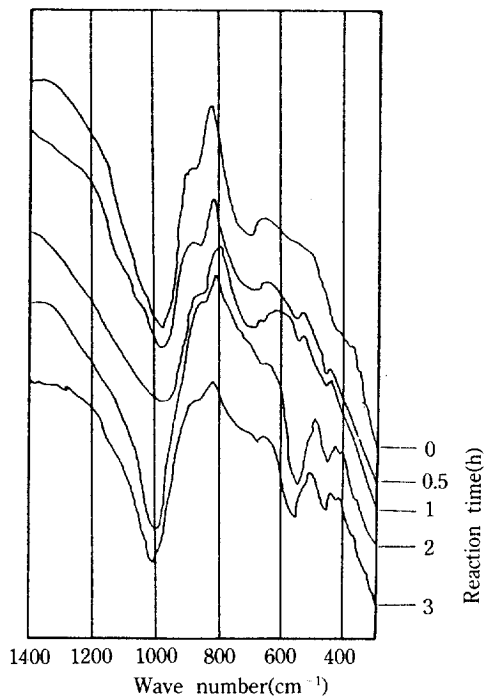


Fig. 12. Effect of reaction time on infrared spectra of zeolite A with 20 h aging.

A형보다 더 중요하다고 할 수 있다.

4-2-2. A형 제올라이트의 액상 및 고상의 변화

Fig. 7, 8에서 보면 1시간까지는 무정형의 XRD peak를 보이다 2시간대에 거의 완료된 제올라이트 peak를 나타내는 것으로 보아 1시간대에서 2시간대 사이에 결정이 급격히 이루어짐을 알 수 있다.

또한 이 시간대에서 액상에서도 커다란 변화를 보이고 있다. 즉, Fig. 11을 보면 액상에서의 실리케이트 농도와 알루미늄 농도가 1시간에서 2시간 사이에 급

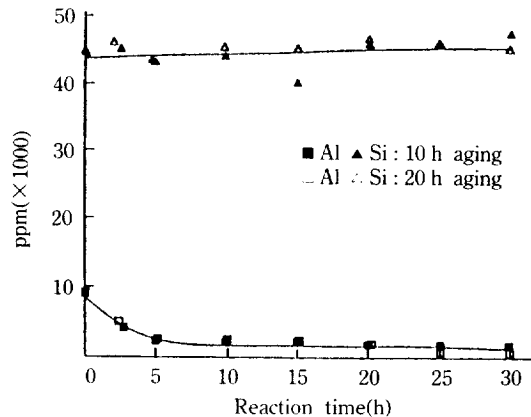


Fig. 13. Concentration change in the liquid phase of zeolite Y batch with reaction time.

격히 감소한다.

그러나 고상에서의 Si/Al의 농도비는 반응 초기와 반응후에 각각 1과 1.01로 변화가 거의 없는 것으로 미루어 보아 액상의 이동이 결정화되는 제올라이트 형태에 영향을 미치는 것이 아니라 결정화가 활발한 시기에 액상의 실리케이트와 알루미늄이온이 고상으로 이동하면서 결정화를 가속시키는 것으로 생각된다.

Fig. 12는 결정화 시간에 따른 IR 분석 결과이다. $1100-900\text{ cm}^{-1}$, $700-650\text{ cm}^{-1}$, 560 cm^{-1} , 470 cm^{-1} 에 제올라이트 특성진동대(characteristic vibrations bands)를 포함하고 있다. 1000 cm^{-1} 에서의 band는 SiO_4 사면체에서의 Si-O band의 stretching vibration과 관련된 것으로 SiO_4 사면체의 중합을 나타낸다[10]. 이 중합 결과에 의해 소듐 알루미늄실리케이트 덩어리(sodium-aluminosilicate cluster)가 형성되며 이는 제올라이트의 전구체(precursor)가 된다. 700 cm^{-1} 에서의 band는 결정화 시간내에서 670 cm^{-1} 로 이동되고 그 시간대에서 액상의 농도는 감소하였다. 이는 진동수 $650-820\text{ cm}^{-1}$ 에서의 IR band 전이현상은 사면체의 원자조성이 변화에 따라 민감하게 나타나는 것으로[5] 사면체내의 원자조성의 변화는 액상에서 고상으로 알루미늄이온이 실리케이트 이온에 비해 다소 많이 이동되었기 때문인 것으로 사료된다.

560 cm^{-1} 에서의 band는 D4R의 진동과 관련된 것으로 intensity의 증가는 소듐 알루미늄실리케이트 겔이 제올라이트로 전환되는 것을 의미하는 것으로 본 실험에서도 역시 560 cm^{-1} 에서의 intensity가 증가하는 것으로 보아 겔에서 결정화가 이루어지고 있다고 할 수 있다.

470 cm^{-1} 에서의 band는 SiO_4 사면체의 굽은 진동(bending vibration)에 의한 것으로 이 band는 결정화

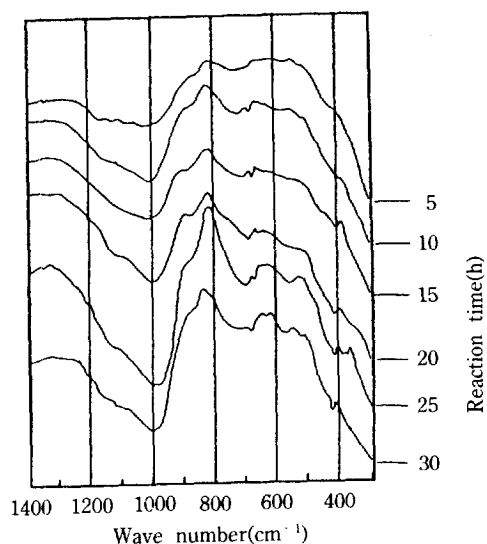


Fig. 14. Effect of reaction time on infrared spectra of zeolite Y with 10 h aging.

되는 동안 소듐 알루미늄 실리케이트의 재배열(rearrangement)을 의미하며 본 실험결과 역시 소듐 알루미늄 실리케이트의 재배열이 결정화 초기부터 이루어지고 있음을 보여준다. 지금까지의 결과를 종합해 보면, 숙성기간 동안 생성된 겔이 결정화 과정에서 고상전환을 통해 결정성의 A형 제올라이트로 변환된다고 할 수 있다.

4-2-3. Y형 제올라이트의 액상 및 고상의 변화

Y형 제올라이트가 A형 제올라이트에 비해 결정시간이 길다는 것은 일반적이다. 본 실험의 경우에도 20시간 숙성시킨 반응물을 95°C에서 결정화시켰을 때 약 25시간 이후에 완전히 결정화되었음을 보여주었다. Fig. 13은 각각 10시간, 20시간 숙성시킨 반응물의 95°C에서의 결정화 시간에 따른 액상의 변화를 나타낸 것이다. 반응물의 Si/Al비가 5에서 결정화 5시간에는 고상의 Si/Al비가 약 2가 되며 그 이후로는 대체로 일정하다. 따라서 Si/Al비가 2가 될 때까지는 실리케이트 이온의 활발한 용해가 필요하며 Fig. 13은 그러한 현상을 잘 나타내주고 있다. 또한 결정화 5시간 까지 알루미늄 이온이 감소하는데 이는 원래 액상내에 있던 알루미늄 이온이 고상으로 이동하는 것으로 여겨진다. 즉 고상의 Si/Al비가 2가 될 때까지는 고상과 액상내에서 이온들의 이동이 활발하며 그 이후에는 이온들의 이동 현상이 없다고 생각할 수 있다.

또한 결정화가 이루어진 25시간대에서 알루미늄이 양이 감소하는 것은 결정제올라이트 내부 조성에 영향을 미치는 것이 아니라 결정화된 제올라이트 입자 주위로

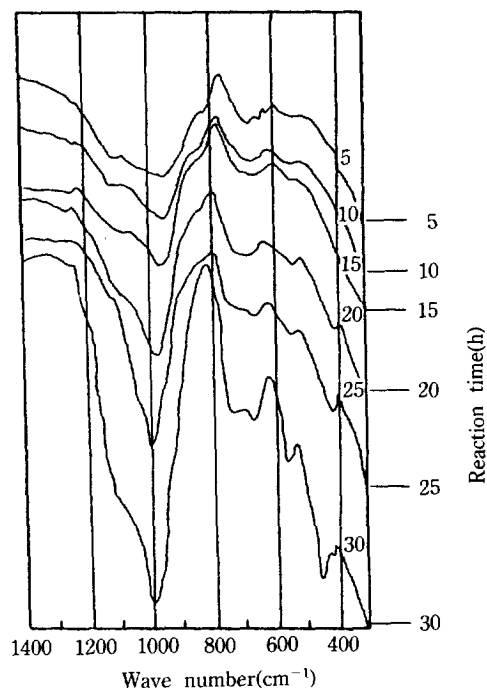


Fig. 15. Effect of reaction time on infrared spectra of zeolite Y with 20 h aging.

약간의 알루미늄 이온이 이동되는 것으로 여겨진다.

Y형의 IR분광법을 Fig. 14, 15에 나타냈다. 20시간 숙성시킨 IR결과를 살펴보면 1000 cm^{-1} 에서 band의 intensity가 초기엔 약하다가 점점 강해지는데 이는 Y형 제올라이트가 A형에 비해 결정화 시간이 오래 걸리기 때문인 것으로 사료된다. 또한 600-800 cm^{-1} 에서의 band의 이동현상은 액상에서 알루미늄 이동과 관련이 있다. 560 cm^{-1} , 470 cm^{-1} 의 band는 A형 제올라이트와 마찬가지로 고상전환을 의미하는 것으로 서서히 상전환을 통해 제올라이트가 형성되는 것을 알 수 있다. 따라서 Y형 제올라이트는 고상의 Si/Al비가 약 2가 될 때까지 이온들의 이동이 있으며 그 후에는 형성된 겔의 고상전환에 의해 제올라이트가 형성된다는 것으로 해석할 수 있다.

5. 결 론

A형 및 Y형 제올라이트의 합성 실험을 통한 결정화 반응기구에 대한 고찰에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) A형 제올라이트는 주로 고상전환 메커니즘에 의해 형성되며 결정화가 활발히 일어나는 단계에서 액상의 이온들이 일부 고상으로 이동하여 결정화에 참여

한다.

(2) A형 제올라이트는 실온에서 10시간 이내의 숙성기간을 통해 결정성장의 중심이 되는 핵이 형성된다.

(3) 초기 반응물이 생성물보다 실리카의 양이 많은 Y형 제올라이트의 경우 생성물의 Si/Al비가 2가 될 때까지 액상에서 고상으로의 Al이온의 전달이 진행되며 그 이후에는 고상전환을 통해 결정으로 성장한다.

(4) Y형 제올라이트는 A형 제올라이트에 비해 핵생성 반응 속도가 훨씬 느리므로 숙성시간이 결정화 시간에 미치는 영향이 크다.

REFERENCES

1. Engelhardt, G. and Fahlke, B.: *Zeolite*, **3**, 292 (1983).
2. Breck, D. W. and Flanigen, E. M.: "Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, London, 47 (1968).
3. Friedrich E. Schwochow: *Advan. Chem. Ser.*, **101**, 102(1971).
4. Kerr, G. T.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 1049(1966).
5. Breck, D. W.: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York(1974).
6. Angell, C. L. and Flank, W. H.: "Molecular Sieve-II", ACS Symposium Series, **40**, 194(1977).
7. Goldsmith, J. R.: *J. Geol.*, **61**, 439(1953).
8. Mirkskii, Y. V. et al.: *Zh. Fiz. Khim.*, **44**, 26464 (1970).

1. Engelhardt, G. and Fahlke, B.: *Zeolite*, **3**, 292