

## 하동 고령토로부터 Zeolite A 합성 반응기구

권 영 수 · 김 면 섭  
한양대학교 화공과  
(1983년 7월 20일 접수)

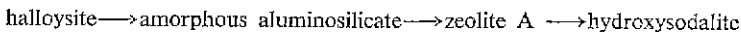
### Reaction Mechanism for Zeolite A Synthesis from Hadong Kaolin

Yeong-Soo Kwon and Myun-Sup Kim  
Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.  
(Received July 20, 1983)

#### ABSTRACT

Amorphous aluminosilicate, zeolite A and hydroxysodalite were obtained by reaction of Hadong kaolin (halloysite) with 1N sodium hydroxide solution in the temperature range of 60 to 100°C. For determination of the mechanism of the reaction, various possible mechanisms were compared with the experimental results.

It was observed that the reaction mechanism of zeolite A synthesis from Hadong kaolin was first order consecutive reaction as follows:



#### 1. 서 론

Kaolin을 수산화나트륨수용액으로 반응시키면 zeolite A가 생성되며 이 zeolite A는 수산화나트륨수용액의 농도와 반응시간 및 반응온도에 따라서는 hydroxysodalite로도 된다는 사실은 잘 알려져 있다<sup>1,2)</sup>. 또한 zeolite A의 생성을 많게 하고 hydroxysodalite의 생성을 억제하기 위하여서는 kaolin을 900°C에서 하소하여 수산화나트륨수용액으로 반응시키면 수산화나트륨의 농도, 반응온도, 반응시간에는 별 관계가 없이 hydroxysodalite의 생성이 억제된다는 것도 잘 알려져 있다<sup>3)</sup>. 이와 같이 zeolite 합성에 관한 연구는 비교적 오래전부터 행하여 졌으며<sup>4,5,6)</sup> zeolite가 촉매 또는 이온교환재로서 그 이용이 다양하여짐에 따라 합성법에 관한 특허도 대단히 많다.

그러나 이것들의 합성과정에서의 zeolite의 생성기구에 관한 연구는 별로 찾아 볼 수 없었다. Andrew 등은<sup>7)</sup> SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 삼성분계에 관한 상평형도를 제시하고 zeolite가 원토비에 따라서 대단히 영향을 받기 쉽다고 하고 있고 高橋 등은<sup>8)</sup> halloysite와 불유리

트부터 P형 zeolite와 faujasite형 zeolite의 합성에 관하여 언급하고 있으나 거의가 반응기구의 해석은 행하지 않았다. Kerr는<sup>9,10)</sup> zeolite의 생성기구를 연구하여 핵생성과 결정성장예 의해 행해지는 zeolite 생성반응은 겔보기 1차반응으로 표시된다고 하고 있다.

본 연구에서는 우리나라 하동 kaolin을 수산화나트륨수용액으로 반응온도와 시간을 달리하면서 반응시켜 생성되는 zeolite와 hydroxysodalite의 생성속도로부터 zeolite 생성반응기구를 구명하여 보았다.

#### 2. 실험

고령토 시료, 고령토 시료는 우리나라 하동산의 담홍색의 것으로 그의 X선 회절도는 Fig. 1A에 있으며 화학적성분표는 Table 1에 있다. 이 고령토시료는 110°C에서 1일간 건조하여 분쇄 후 수비하여 건조, 시분하여 200 mesh 통과분을 110°C에서 1일간 다시 건조하였다.

1N 수산화나트륨수용액, 日本藥光製 시약 1급의 수산화나트륨으로 1N 수산화나트륨수용액을 만들어 규정 농도의 염산으로 적정하여 factor가 1이 되도록 조절

Table 1. Chemical compositions of Hadong keaoilin

SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	RO+R <sub>2</sub> O (%)	Ignition loss (%)
42.2	37.8	6.0	14.8

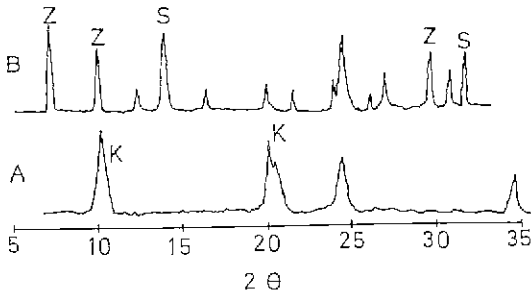


Fig. 1. X-ray diffraction patterns.

- A: Hadong kaolin
- B: Reaction product for 50 hrs at 100°C
- K: Halloysite, Z: Zeolite A, S: Hydroxysodalite

하여 사용하였다.

합성실험. 고령토 시료 10g 와 1N 수산화나트륨수용액 300ml 를 500ml round bottom flask 에 넣고 heating mantle 에 의하여 60, 80 또는 100°C 로 유지하면서 1~50 시간 반응시켰다. 이 때 환류냉각기를 달고 1 분간 30 회 의 속도로 교반하여 주었다. 생성물은 원심분리하고 세액의 pH 가 10 이 될때까지 증류수로 세척하여 다시 원심분리하여 침전은 110°C 에서 1 일간 건조한 다음 다시 분쇄하여 200 mesh 를 통과하게 하고 황산암모늄포화수용액을 넣어 둔 desiccator 중에 1 주야 이상 보관하였다가 사용하였다.

X 선 회절도 실험. X 선 회절도 그림은 日本島津제 X 선 회절기 VD-1 을 사용하여 CuK<sub>α</sub> 와 Fe filter 에 의해 얻었으며 정량시에는 내부표준물질로 α-alumina 를 각 시료에 시료질량의 10% 를 가하여 얻은 X 선 회절도 그림의 각 결정의 특성 peak 의 넓이로 부터 검량선에 의하여 각 결정의 질량분율을 구하였다. 무정형 aluminosilicate 의 질량분율은 1 에서 모든 결정의 질량분율을 빼 것으로 하였다. Zeolite A 의 특성 peak 는 2θ=7.2, 10, 15, 29.8° 로 딱하였고 halloysite 는 2θ=12, 20.1 20.45° hydroxysodalite 는 2θ=14.1, 31.9° 로 딱하였다.

### 3. 결과 및 고찰

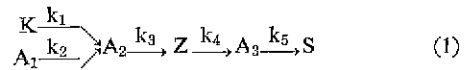
하동고령토를 1N 수산화나트륨수용액과 60, 80 및

Table 2. Mass fractions of crystals in products

Reaction temp. (°C)	Reaction time (hr)	Halloysite	Zeolite A	Hydroxysodalite	Amorphous aluminosilicate
60	0	1.53	0.00	0.00	0.47
	10	0.56	0.06	0.04	0.34
	20	0.52	0.16	0.09	0.23
	30	0.52	0.28	0.09	0.11
	40	0.46	0.34	0.14	0.06
	50	0.42	0.40	0.12	0.06
80	5	0.54	0.12	0.02	0.32
	10	0.53	0.19	0.03	0.25
	20	0.47	0.35	0.08	0.10
	30	0.37	0.48	0.10	0.05
	40	0.27	0.50	0.20	0.03
	50	0.18	0.54	0.27	0.01
100	5	0.52	0.19	0.06	0.23
	10	0.41	0.44	0.01	0.14
	20	0.25	0.59	0.14	0.02
	30	0.11	0.61	0.28	0.00
	40	0.08	0.54	0.38	0.00
	50	0.07	0.49	0.44	0.00

100°C 에서 0~50 시간 반응시켜 얻은 생성물 중의 무정형 aluminosilicate, halloysite, zeolite A 및 hydroxysodalite 의 질량분율은 Table 2 와 같으며 100°C, 50 시간 반응생성물의 X 선그림은 Fig. 1 의 B 와 같다.

본 실험조건에서는 halloysite 를 1N 수산화나트륨수용액과 반응시켰을 때의 생성물 중에는 무정형 aluminosilicate, zeolite A, hydroxysodalite 의 다른 결정은 발견되지 않았으며 白崎<sup>10)</sup>, 高橋<sup>5)</sup>, Kerr<sup>8)</sup> 은 zeolite 의 생성반응은 1 차반응이라 하였으며 이들의 실험의 반응계나 반응조건이 본 실험의 반응계나 반응조건과 유사하며 또한 이 실험의 조건하에서는 생성물중의 각 결정들의 질량분율 증감으로 미루어 zeolite A 가 다시 halloysite 로 되지 않았으며 hydroxysodalite 도 zeolite A 나 halloysite 로 되지 않는 점으로 보아 반응기구를 다음과 같은 일차연속반응으로 가정할 수 있다.



여기에서

K : halloysite

A : 무정형 aluminosilicate

Z : zeolite A

S : hydroxysodalite

k : 반응속도상수 (hr<sup>-1</sup>)

이 반응기구의 미분반응속도식은 다음과 같다.

$$\frac{d[K]}{dt} = -k_1[K] \quad (2)$$

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_2[A_1] \quad (3)$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = -k_3[A_2] + k_1[K] + k_2[A_1] \quad (4)$$

$$\frac{d[Z]}{dt} = -k_4[Z] + k_3[A_2] \quad (5)$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = -k_5[A_3] + k_4[Z] \quad (6)$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_5[A_3] \quad (7)$$

여기에서 [ ] 는 질량분율을 나타낸다. 시간 t=0 에서 [K] = [K]<sub>0</sub>, [A] = [A]<sub>0</sub> 라면 적분속도식은 다음과 같다.

$$[K] = [K]_0 e^{-k_1 t} \quad (8)$$

$$[A_1] = [A]_0 e^{-k_2 t} \quad (9)$$

$$[A_2] = \frac{k_1 [K]_0}{k_1 - k_3} (e^{-k_3 t} - e^{-k_1 t}) + \frac{k_2 [A]_0}{(k_2 - k_3)} (e^{-k_3 t} - e^{-k_2 t}) \quad (10)$$

$$[Z] = k_1 k_3 [K]_0 \left( \frac{e^{-k_4 t}}{(k_3 - k_4)(k_1 - k_4)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_4 - k_3)(k_1 - k_3)} + \frac{e^{-k_1 t}}{(k_4 - k_1)(k_3 - k_1)} \right) + k_2 k_3 [A]_0 \left( \frac{e^{-k_4 t}}{(k_3 - k_4)(k_2 - k_4)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_4 - k_3)(k_2 - k_3)} + \frac{e^{-k_2 t}}{(k_4 - k_2)(k_3 - k_2)} \right) \quad (11)$$

$$[A_3] = k_1 k_3 k_4 [K]_0 \left( \frac{e^{-k_5 t}}{(k_4 - k_5)(k_3 - k_5)(k_1 - k_5)} + \frac{e^{-k_4 t}}{(k_5 - k_4)(k_3 - k_4)(k_1 - k_4)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_5 - k_3)(k_4 - k_3)(k_1 - k_3)} + \frac{e^{-k_1 t}}{(k_5 - k_1)(k_4 - k_1)(k_3 - k_1)} \right) + k_2 k_3 k_4 [A]_0 \left( \frac{e^{-k_5 t}}{(k_4 - k_5)(k_3 - k_5)(k_2 - k_5)} + \frac{e^{-k_4 t}}{(k_5 - k_4)(k_3 - k_4)(k_2 - k_4)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_5 - k_3)(k_4 - k_3)(k_2 - k_3)} + \frac{e^{-k_2 t}}{(k_5 - k_2)(k_4 - k_2)(k_3 - k_2)} \right) \quad (12)$$

Table 3. Reaction rate constants of equation(1)

Temp. (°C)	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>3</sub>	k <sub>4</sub>	k <sub>5</sub>	$\sqrt{\frac{\sum(a-b)^2/n}{b}}$
60	0.0382	0.5374	0.0208	0.0122	5.245 × 10 <sup>7</sup>	0.0211
80	0.0698	5.2971 × 10 <sup>7</sup>	0.0394	0.0145	8.5587 × 10 <sup>7</sup>	0.0123
100	0.1288	0.9628	0.1027	0.0212	0.4591	0.0213

\* a: experimental value b: theoretical value  
n: the number of data

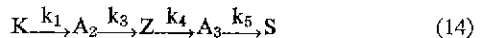
또한

$$[S] = [K]_0 + [A]_0 - [K] - [A_1] - [A_2] - [Z] - [A_3] \quad (13)$$

실험에서 얻은 [K]<sub>0</sub>, [A]<sub>0</sub>, [K], [Z], [S] 및 [A] = [A]<sub>1</sub> + [A]<sub>2</sub> + [A]<sub>3</sub>를 (8)~(13)식에 대입하여 전자계산기에 의하여 k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub>, k<sub>4</sub>, k<sub>5</sub>의 값을 얻은 결과는 Table 3과 같다. 이 Table에서  $\sqrt{\frac{\sum(a-b)^2/n}{b}}$ 은 실험된 각 결정의 질량분율 a와 계산된 k<sub>1</sub>~k<sub>5</sub>의 값에 의하여 (8), (9), (11), (13)으로부터 이론적으로 구한 각 결정의 질량분율 b의 차의 제곱의 평균의 제곱근을 말한다.

Table 3에서 k<sub>1</sub>, k<sub>3</sub> 및 k<sub>4</sub>를 비교해 보면 각 온도에서 흔히 k<sub>1</sub> > k<sub>3</sub> > k<sub>4</sub>이며 온도별로는 온도가 높을수록 k<sub>1</sub>, k<sub>3</sub> 및 k<sub>4</sub>의 값이 커진다. 즉 halloysite의 파괴속도가 무정형 aluminosilicate(2)로 부터 zeolite A의 생성속도보다 빠를 뿐만 아니라 zeolite A의 파괴속도보다도 빠르며 zeolite A의 생성속도가 파괴속도보다 빠름을 알 수 있다. 그리고 무정형 aluminosilicate(1)이 무정형 aluminosilicate(2)로 되는 속도는 위의 모든 속도보다 훨씬 빠르다. 즉 무정형 aluminosilicate(1)에서 무정형 aluminosilicate(2)로 되는 반응은 다른 반응속도에 미하여 빠르므로 반응속도 지배단계에서 제외하더라도 무방함을 알 수 있다. 또한 같은 방법으로 k<sub>5</sub>의 값도 대단히 크므로 파괴된 zeolite A는 곧 hydroxysodalite로 됨을 알 수 있었다. 그리고 실험값과 이론값의 차의 제곱의 평균의 제곱근 들은 모두 결정들을 경량할때의 실험오차를 ±0.025 질량분율로 볼 때 그 이하의 값이므로 이 k<sub>1</sub>, k<sub>3</sub> 및 k<sub>4</sub>의 값을 믿을 수 있다고 볼 수 있다.

그러하여 이번에는 반응기구를 다음과 같이 가정하였다.



즉 무정형 aluminosilicate(1)이 무정형 aluminosilicate

(2)로 도는 반응은 대단히 빠르므로 무시하여 무정형 aluminosilicate(1)과 무정형 aluminosilicate(2)은 합하여 무정형 aluminosilicate(2)로 간주하였다.

이 때의 미분속도식에서  $\frac{d[K]}{dt}$ 와  $\frac{d[Z]}{dt}$ ,  $\frac{d[A_3]}{dt}$  식은 각각 (2)와 (5), (6)식과 같고

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_3[A_2] - k_1[K] \quad (15)$$

이때 적분속도식에서 [K]식은 (8)식과 같으며

$$[A_2] = \frac{k_1[K]_0}{(k_1 - k_3)} (e^{-k_3 t} - e^{-k_1 t}) + [A]_0 e^{-k_3 t} \quad (16)$$

$$[Z] = k_1 k_3 [K]_0 \left( \frac{e^{-k_1 t}}{(k_3 - k_4)(k_1 - k_4)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_4 - k_3)(k_1 - k_3)} + \frac{e^{-k_4 t}}{(k_4 - k_1)(k_3 - k_1)} \right) + \frac{k_3 [A]_0}{(k_1 - k_4)} (e^{-k_1 t} - e^{-k_3 t}) \quad (17)$$

$$[A_3] = k_1 k_3 k_4 [K]_0 \left( \frac{e^{-k_1 t}}{(k_4 - k_5)(k_3 - k_5)(k_1 - k_5)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_5 - k_4)(k_3 - k_4)(k_1 - k_4)} + \frac{e^{-k_5 t}}{(k_5 - k_3)(k_4 - k_3)(k_1 - k_3)} + \frac{e^{-k_4 t}}{(k_5 - k_1)(k_4 - k_1)(k_3 - k_1)} \right) + k_3 k_4 [A]_0 \left( \frac{e^{-k_1 t}}{(k_4 - k_5)(k_3 - k_5)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_5 - k_4)(k_3 - k_4)} + \frac{e^{-k_4 t}}{(k_5 - k_3)(k_4 - k_3)} + \frac{e^{-k_5 t}}{(k_5 - k_1)(k_4 - k_1)} \right) \quad (18)$$

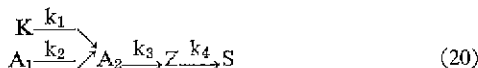
또한

$$[S] = [K]_0 + [A]_0 - [K] - [A_2] - [Z] - [A_3] \quad (19)$$

이다. 이상을 전과 같이 전자계산기로 계산하여 구한 결과는 Table 4와 같다.

Table 4의 k의 값들을 Table 3의 k의 값들과 비교하면 k<sub>1</sub>, k<sub>3</sub>, k<sub>4</sub>의 값들에는 별차가 없으며 k<sub>5</sub>의 값은 여전히 대단히 큰 값을 나타내므로 zeolite A 결정의 파괴에 의해 생성된 무정형 aluminosilicate(3)이 hydroxysodalite로 되는 속도는 대단히 빠름을 또한 말해 주고 있다. 또한 Table 4에서의 실험값과 이론값의 차의 평균의 제곱근값은 Table 3에서의 값과 거의 같았다.

이번에는 Table 3에서의 k<sub>1</sub>의 값이 대단히 크며 믿을 수 없는 값이라고 생각되는 점으로 미루어 다음과 같이 반응기구를 가정하였다.



이 때의 미분속도식에서  $\frac{d[K]}{dt}$ ,  $\frac{d[A_1]}{dt}$ ,  $\frac{d[A_2]}{dt}$

Table 4. Reaction rate constants of equation(14)

Temp (°C)	k <sub>1</sub>	k <sub>3</sub>	k <sub>4</sub>	k <sub>5</sub>	$\sqrt{\sum \frac{(a-b)^2}{n}}$ *
60	0.0386	0.0200	0.0117	1.4811 × 10 <sup>7</sup>	0.0215
80	0.0695	0.0394	0.0144	8.4078 × 10 <sup>7</sup>	0.0123
100	0.1343	0.0938	0.0207	0.7822	0.0223

\* a: experimental value    b: theoretical value  
n: the number of data

Table 5. Reaction rate constants of equation(20)

Temp (°C)	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>3</sub>	k <sub>4</sub>	$\sqrt{\sum \frac{(a-b)^2}{n}}$ *
60	0.0382	0.5374	0.0208	0.0122	0.0211
80	0.0698	1.0561 × 10 <sup>7</sup>	0.0394	0.0145	0.0123
100	0.1324	2.2061	0.0927	0.0207	0.0228

\* a: experimental value    b: theoretical value  
n: the number of data

Table 6. Reaction rate constants of equation(24)

Temp (°C)	k <sub>1</sub>	k <sub>3</sub>	k <sub>4</sub>	$\sqrt{\sum \frac{(a-b)^2}{n}}$ *
60	0.0386	0.0200	0.0117	0.0215
80	0.0695	0.0394	0.0144	0.0123
100	0.1348	0.0904	0.0205	0.0230

\* a: experimental value    b: theoretical value  
n: the number of data

및  $\frac{d[Z]}{dt}$ 은 각각 (2), (3), (4) 및 (5)식과 같으며  $\frac{d[S]}{dt} = k_4[Z]$  (21)

이고 미분속도식에서 [K], [A<sub>1</sub>], [A<sub>2</sub>] 및 [Z]식은 각각 (8), (9), (10) 및 (11)식과 같으며

$$[A_3] = 0 \quad (22)$$

$$[S] = [K]_0 + [A]_0 - [K] - [A_1] - [A_2] - [Z] \quad (23)$$

이다. 이것들로 부터 얻은 결과는 Table 5와 같다.

Table 5에서의 k<sub>1</sub> k<sub>3</sub> 및 k<sub>4</sub>의 값들을 Table 3의 값들과 비교하면 역시 거의 같으므로 k<sub>5</sub>의 값은 여전히 대단히 크리라 예측된다. 이것은 zeolite A가 파괴되어 무정형 aluminosilicate (3)으로 되는 동시에 hydroxysodalite 결정씨가 생성되어 이것들이 X선회절그림에는 나타나지 않고 있다거나 곧 hydroxysodalite 결정이 성장됨에 따

라 X 선회절도 상에 나타난다고 생각할 수 있다.

이상의 결과들을 고려하여 무정형 aluminosilicate(1)이 무정형 aluminosilicate(2)로 되는 속도는 빠르고 zeolite A가 직접 hydroxysodalite로 변한다고 볼 수 있으므로 다음과 같이 반응기구를 가정하였다.



이 때의 미분속도식에서  $\frac{d[K]}{dt}$ ,  $\frac{d[A_2]}{dt}$ ,  $\frac{d[Z]}{dt}$  및  $\frac{d[S]}{dt}$ 는 각각 (2), (15), (5) 및 (21)과 같으며 적분속도식에서 [K], [A<sub>2</sub>] 및 [Z]는 (8), (16) 및 (17)과 같으며 무정형 aluminosilicate(1)과 무정형 aluminosilicate(2)의 합을 무정형 aluminosilicate(2)로 하였고 [A<sub>3</sub>]는 영이요

$$[S] = [K]_0 + [A]_0 - [K] - [A_2] - [Z] \quad (25)$$

이다. 이것들로부터 얻은 결과는 Table 6과 같다.

Table 6을 Table 3~5와 비교하여 보면 k<sub>1</sub>, k<sub>3</sub> 및 k<sub>4</sub>의 값들이 거의 같다. 또한 실측값과 이론값의 차의 제곱의 평균의 제곱근 값이 Table 3의 값에 비해 Table 6의 값이 0~8% 크지만 역시 실험오차의 범위 내에 있으므로 (24)식과 같이 반응기구를 생각하더라도 무난함을 알 수 있다. 즉 halloysite를 1N 수산화나트륨수용액으로 60~100°C에서 50시간까지 반응시킬 때의 반응기구는 halloysite와 무정형 aluminosilicate(1)이 무정형 aluminosilicate(2)로 되었다가 이 무정형 aluminosilicate(2)가 zeolite A로 되고 이 zeolite A가 다시 무정형 aluminosilicate(3)으로 되고 이것이 다시 hydroxysodalite로 되는 반응으로 볼 수 있으나 이 중 무정형 aluminosilicate(1)이 무정형 aluminosilicate(2)로 되는 반응과 무정형 aluminosilicate(3)이 hydroxysodalite로 되는 반응은 다른 반응에 비해 대단히 빠르므로 halloysite가 직접 무정형 aluminosilicate로 되고 이것이 zeolite A로 되었다 이 zeolite A가 hydroxysodalite로 되는 연속 1차반응으로 볼 수 있음을 알았다.

#### 4. 결 론

하동고령토를 수산화나트륨수용액으로 처리하여 zeolite A를 합성시의 반응기구를 조사하여 다음 결론을 얻었다.

반응기구는 halloysite와 무정형 aluminosilicate(1)

이 무정형 aluminosilicate(2)로 되고 이것이 zeolite A로 되고 이 zeolite A가 파괴되어 무정형 aluminosilicate(3)으로 되고 이것은 결국은 hydroxysodalite로 되는 반응기구라고 생각할 수 있는데 무정형 aluminosilicate(1)이 무정형 aluminosilicate(2)로 되는 속도는 대단히 빠르며 또한 zeolite A의 파괴 속도는 느리나 파괴된 zeolite A 즉 무정형 aluminosilicate(3)이 hydroxysodalite로 되는 속도는 다르므로 halloysite가 무정형 aluminosilicate로 되고 이것이 zeolite A로 되고 이 zeolite A가 hydroxysodalite로 되는 연속 1차반응으로 보아도 별차는 없음을 알 수 있었다.

#### 인 용 문 헌

- 1) 後藤忠一, 上甲勲, “ハロイサイトから合成したA型ゼオライトの脱着條件の動的吸着性におよぼす影響”, 日本工業化學雜誌, 74, 2219 (1971).
- 2) 高橋浩, 西村陽一, “カオリン鑛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”, 日本化學雜誌, 88, 528 (1967).
- 3) 김영대, 김현집, “국산고령토로 합성한 제올라이트 A의 이온교환성”, 오염학회지, 18, 91 (1981).
- 4) T. B. Reed and D. W. Breck, “Crystalline Zeolite (II)”, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 5972 (1956).
- 5) 高橋浩, 西村陽一, “カオリン鑛物の水酸化ナトリウム處理によるホージャサイト型ゼオライトの合成”, 日本化學雜誌, 89, 373 (1968).
- 6) 中垣正幸, 藤江忠雄, “結晶性アルミノケイ酸鹽の物理化學的研究(III)”, 日本藥學雜誌, 86, 947 (1966).
- 7) L. B. Sand, A. J. Regis and M. E. Gilwood, “Phase studies in the portion of soda-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-water system producing zeolites”, *J. Phys. Chem.*, 64, 1567 (1960).
- 8) G. T. Kerr, “Chemistry of crystalline aluminosilicate (IV)”, *J. Phys. Chem.*, 72, 1385 (1968).
- 9) G. T. Kerr, “Chemistry of crystalline aluminosilicate (III)”, *J. Phys. Chem.*, 70, 1047 (1966).
- 10) 白崎高保, 小林正弘, 岡崎洪, 森川清, “Y型ゼオライトの水溶液からの合成における生成機構” 日本工業化學雜誌, 72 (5), 1041 (1968).