J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.4, No.1, March 1993, 94-102

제올라이트 A의 결정화 속도에 대한 결정화 조건의 영향

정 경 환 · 서 곤

전남대학교 공과대학 공업화학과
(1992년 9월 8일 접수, 1992년 11월 9일 채택)

The Effect of Crystallization Condition on the Crystallization Rate of Zeolite A

Kyeong-Hwan Chung and Gon Seo

Department of Chemical Technology, College of Engineering,
Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
(*Received September 8, 1992, Accepted November 9, 1992*)

요 약 : 제올라이트 A의 결정화 과정에서 온도, Na_2O와 SiO_2 조성의 영향을 조사하였다. 각 결정화 조건에서 결정화 곡선과 최종 생성물의 결정크기 분포를 조사하고 반응 경로 모델을 이용하여 결정화 속도를 구하였다. 결정화 과정은 길이 성장 속도상수가 결정 크기와 무관하게 일정하고 무정형 고형 겔과 용해된 반응물이 평형을 이룬다는 가정으로 잘 모사되었으며, 실험결과와 비교하여 길이성장 속도상수 등을 결정할 수 있었다.

온도가 높아지면 길이성장 단계와 용해된 반응물의 분율이 커져서 결정화 속도가 커졌다. 반면 Na_2O/H_2O 몰비가 커지면 성장단계는 촉진되지 않으나 용해된 반응물의 분율이 커졌으며 핵심생성이 촉진되었다. SiO_2/Al_2O_3 몰비에 따라 용해된 반응물 분율과 핵심생성 속도가 달라진다. 각 결정화 조건에서 제올라이트 A의 길이성장 속도상수는 0.07~0.24 $\mu m \cdot min^{-1}$로 추정되었으며 겉보기 활성화에너지는 49 $kJ \cdot mol^{-1}$이었다.

Abstract: The effects of temperature and of Na_2O and SiO_2 contents on the crystallization of zeolite A were studied, by examining crystallization curves and particle size distributions of final products at various crystallization conditions. Crystallization process could be simulated adopting the assumptions of constant linear growth rate and equilibrium between amorphous solid phase and soluble species. Rate constants were determined by comparing the simulated crystallization curves with experimental data.

Rate constant for linear growth increased with temperature and crystallization rate at different mole ratio of Na_2O/H_2O correlated reasonably well with increase of soluble species. The rate constant of crystallization did not increase with incease in mole ratio of Na_2O/H_2O, but the rate of nuclei formation and the fraction of soluble species were enhanced. The rate constants for linear growth of zeolite A were determined as 0.07~0.24 $\mu m \cdot min^{-1}$ at these experimental conditions. Apparent activation energy was estimated as 49 $kJ \cdot mol^{-1}$.

1. 서 론

제올라이트 A는 결정구조가 비교적 단순하며, 흡수제와 세제 지지체로 많이 사용되므로[1, 2], 제올라이트 A의 합성방법과 결정화 기구는 여러 각도에서 많이 연구되었다[3-6]. 온도와 반응물 조성 등 결정화 속도에 영향을 미치는 인자에 대해서나 결정모양의 조절이나 결정크기 분포의 제어 등이 광범위

하게 조사되었다[7]. 일반적으로 온도와 알칼리도를 높혀주면, 제올라이트 A의 결정화 속도가 빨라지나 결정크기는 작아진다. 합성모액 조성에 따라 결정모양이 달라지며, 핵심을 넣어주면 유도기간이 없이 결정화가 진행된다. 혼합순서와 교반도 결정화 속도와 결정크기 분포에 영향을 준다[8, 9]. 그러나 이러한 내용들은 결정화 곡선이나 결정크기 분포를 비교한 정성적인 설명으로, 이들 인자의 효과를 정량적으로 검토하려면 결정화 속도에 영향을 주는 속도상수를 비교하여야 한다.

제올라이트는 불균일한 실리케이트-알루미네이트 혼합물에서 수열합성된다[10]. 과포화 상태의 용해된 반응물에서 핵심이 생성되고 이들 표면에서 결정화가 진행된다. 무정형 고형 겔과 용해된 반응물은 평형을 이루며, 고형 겔이 모두 소모될 때까지 결정화가 진행된다. 그러나 미시적인 진행 과정은 아직도 확실히 규명되지 않아 용해된 반응물의 축합에 의해 결정이 성장되는지, 아니면 고체상에서 해중합과 결정화가 이어서 진행되는지 뚜렷히 밝혀지지 않았다. 더욱이 결정화 속도를 결정화 초기부터 결정화가 종료될 때까지 한 식으로 나타내기도 어렵고, 무정형 고형 겔과 크기가 다른 결정이 섞여 있으므로 실험결과에서 속도상수를 결정하기도 쉽지 않다.

용해된 반응물이 핵심이나 결정 표면과 반응하여 일정한 길이성장 속도로 성장한다고 가정하여 ZSM-5 제올라이트의 결정화 과정을 모사할 수 있다[11]. 실험적으로 측정한 유도기간과 무정형 고형 겔의 용해시간을 대입하고, 무정형 고형 겔과 용해된 반응물의 평형을 전제하여 결정화 곡선에서 구한 용해된 반응물의 분율을 고려해주면 결정화 초기부터 용해된 반응물이 소모되어 결정화가 종료되는 시간까지 결정화 곡선의 모사가 가능하다. 이 과정에서 길이성장 속도상수를 결정할 수 있다.

이 연구는 제올라이트 A의 결정화 과정에서 온도나 알칼리와 실리카 농도 등이 결정화 속도에 미치는 영향을 정량적으로 검토하려는 것이다. 결정화 곡선과 최종 생성물의 결정크기 분포를 조사하였으며, 결정화 과정에 근거한 경로모델로 결정화 곡선의 모사를 시도하였다. 모사과정에서 결정된 길이성장 속도로부터 이들 인자의 영향을 정량적으로 검토하였다.

2. 실험 및 방법

수산화나트륨(Tokyo Kogyo, GR 97%), 수산화알루미늄(Fluka, AG 98%), 콜로이드실리카(LUDOX HS-40, Du Pont, SiO_2 40 wt%)의 혼합물로부터 제올라이트 A가 결정화되는 과정을 조사하였다. 핵심 생성이 빨라서 결정성장 단계가 속도결정 단계가 되도록, 용해가 용이한 콜로이드실리카를 실리카원으로 사용하였다. 혼합된 반응모액은 25℃에서 65시간 묵혔다. 반응모액은 냉각기가 부착된 삼구 플라스크에 옮겨, 이를 PID 온도조절기(한영, HY-AT96)로 ± 1℃ 범위로 온도가 조절되는 기름욕탕에 넣고 350 rpm으로 교반시키며 결정화시켰다. 일정한 시간간격으로 20 ㎖씩 시료를 채취하여 세척한 후 105℃에서 하룻동안 건조시켰다.

$1.65SiO_2$-$5.08Na_2O$-Al_2O_3-$305H_2O$ 조성의 반응모액에서 60, 70, 80 ℃로 온도를 달리하여 온도의 영향을 조사하였다. 알칼리 조성의 영향은 70℃에서 $1.65SiO_2$-$5.08Na_2O$-Al_2O_3-$184H_2O$, $1.65SiO_2$-$5.08Na_2O$-Al_2O_3-$305H_2O$, $1.65SiO_2$-$4.08Na_2O$-Al_2O_3-$306H_2O$의 반응모액으로 조사하였다. 수산화나트륨과 물의 몰비(Na_2O/H_2O)로는 각각 0.0133, 0.0167, 0.0222이다. 실리카 조성의 영향은 70℃에서 SiO_2-$5.08Na_2O$-Al_2O_3-$305H_2O$ $1.65SiO_2$-$5.08Na_2O$-Al_2O_3-$305H_2O_3$ $2.3SiO_2$-$5.08Na_2O_3$-Al_2O_3-$305H_2O$ 반응모액으로 조사하였다. SiO_2/Al_2O_3 몰비로 각각 1.00, 1.65, 2.30이며, Na_2O/H_2O의 몰비는 모두 0.0167로 일정하다.

제올라이트 A의 함량은 X-선 회절 분석기(Rigaku, Model Geigerflex)를 이용하여 CuKα, Ni-filter, 35kV, 15mA 조건에서 얻은 회절패턴으로 결정하였다. 제올라이트 A의 특성 회절피크 면적을 표준시료의 피크 면적과 비교하여 계산하였다. 결정모양은 전자 현미경(JEOL, JSM-35C)으로 조사하였고, 최종 생성물의 입자크기 분포와 평균 입자크기는 입도 분석기(Malvern, Master size)로 구하였다.

3. 결 과

Fig. 1에 $1.65SiO_2$-$5.08Na_2O$-Al_2O_3-$305H_2O$ 조성의 반응물을 70℃에서 결정화시키면서 시간에 따라 채취한 시료의 X-선 회절패턴을 보였다. 결정화가 진행됨에 따라 제올라이트 A의 특성피크가 커지며 최종 생성물의 회절패턴은 문헌[12]과 잘 일치한다. Fig. 2에는 70℃에서 Na_2O/H_2O 몰비가 0.0167로 일정하고 SiO_2/Al_2O_3 몰비가 1.00, 1.65, 2.30으로 다른

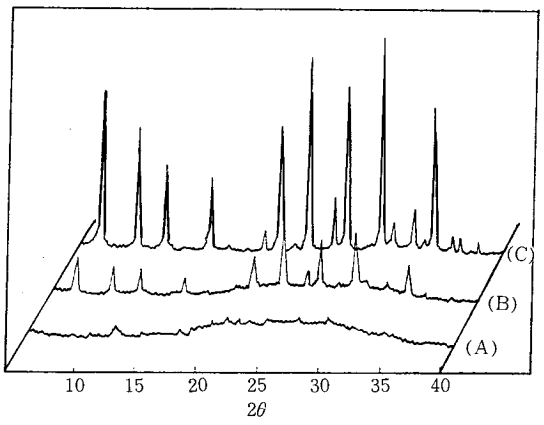
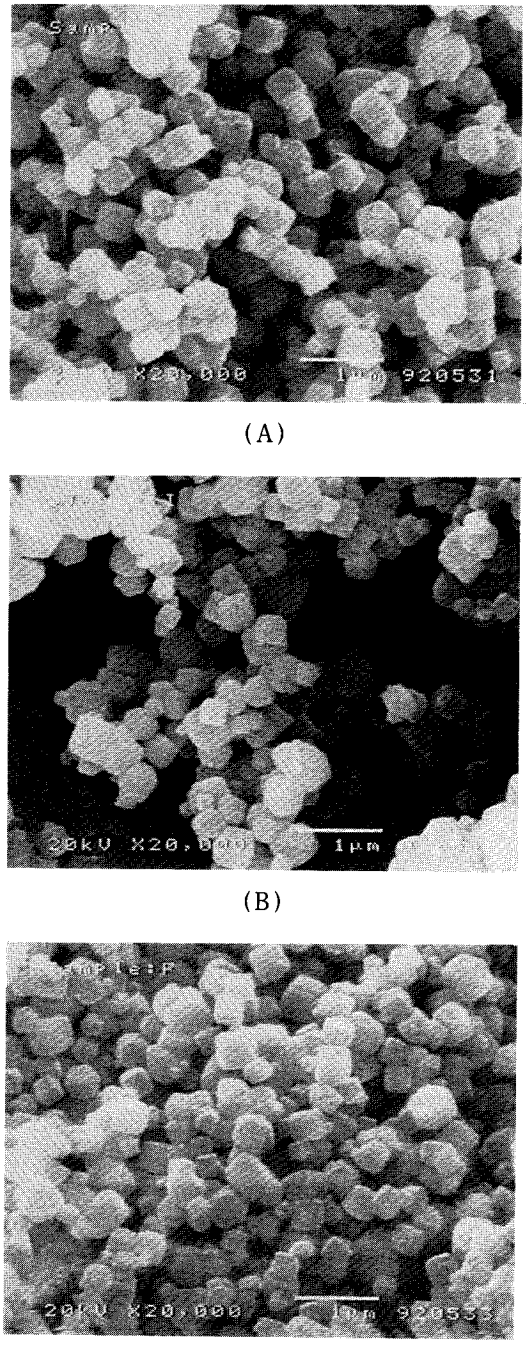


Fig. 1. Crytallization of zeolite A at 70℃ (XRD patterns).
(A) 20min, (B) 40min, (C) 120min

반응모액을 70℃에서 결정화시켜 얻은 최종 생성물의 전자 현미경 사진을 보였다. 합성된 제올라이트 A의 최종 생성물에서 무정형 겔은 관찰되지 않았으며, 결정모양은 모서리가 약간 닳아진 정육면체이었다.

온도를 달리하여 얻은 제올라이트 A의 결정화 곡선을 Fig. 3에 보였다. 온도가 높아지면 결정화 속도가 빨라져, 60℃에서는 4시간이 소요되나 80℃에서는 2시간 이내에 결정화가 종료되었다. 물유리로 같은 조성의 반응모액을 만들어 결정화시켰을 때와 비교하면 2시간 정도 결정화 시간이 짧아졌다[13]. Fig. 4에는 최종 생성물의 입자크기 분포를 보였다. 온도가 높아질수록 결정크기가 작아지며 분포폭은 좁아진다. 60℃에서는 평균크기가 1.06 ㎛이고, 10 ㎛ 이상의 큰 결정도 조금 생성된다. 70℃에서는 평균크기가 0.82 ㎛로 작았고 80℃에서는 0.61 ㎛로 더 작았다. 온도가 높아지면 결정크기가 작아지는 현상은 높은 온도에서 핵심생성 속도가 빨라 많은 핵심이 생성되고, 길이 성장속도 역시 빨라 제한된 반응물이 짧은 시간내에 모두 소모되어 평균크기가 작아진다고 설명될 수 있다. 핵심이 빨리 생성되고 짧은 시간내에 결정화가 끝나므로 핵심 생성기간과 성장기간이 모두 짧아서 입자크기 분포가 고르다는 뜻이다.

70℃에서 Na_2O/H_2O 몰비를 0.0133, 0.0167, 0.0222로 달리하여 얻은, 즉 알카리도가 다른 조건에서 얻은 결정화 곡선을 Fig. 5에 보였다. Na_2O/H_2O 몰비가 0.0133이면 4시간이 지나야 결정화가 끝나는데 비해, Na_2O/H_2O 몰비가 0.0222로 크면 80분 정도에서 결정화가 끝난다. 최종 생성물의 입자크기 분포를



(A)

(B)

(C)

Fig. 2. Crytallization of zeolite A at 70℃ (SEM photos).
(A) SiO_2/Al_2O_3=1.00, (B) SiO_2/Al_2O_3=1.65, (C) SiO_2/Al_2O_3=2.30

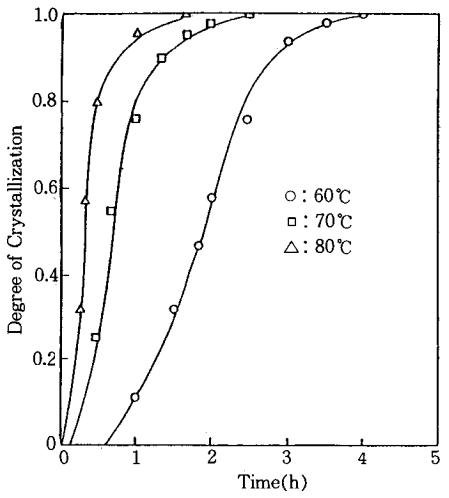


Fig. 3. Crystallization curves of zeolite A at various temperatures.

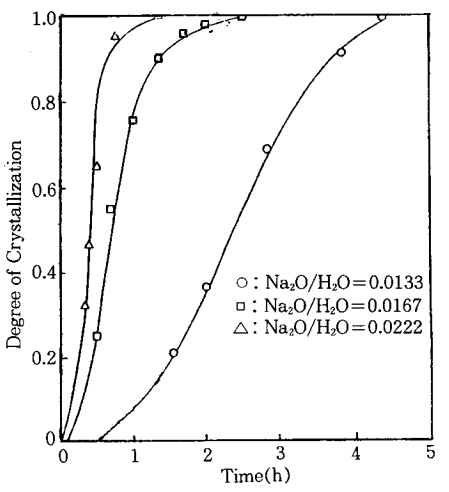


Fig. 5. Crystallization curves of zeolite A from different mole ratio of Na_2O/H_2O.

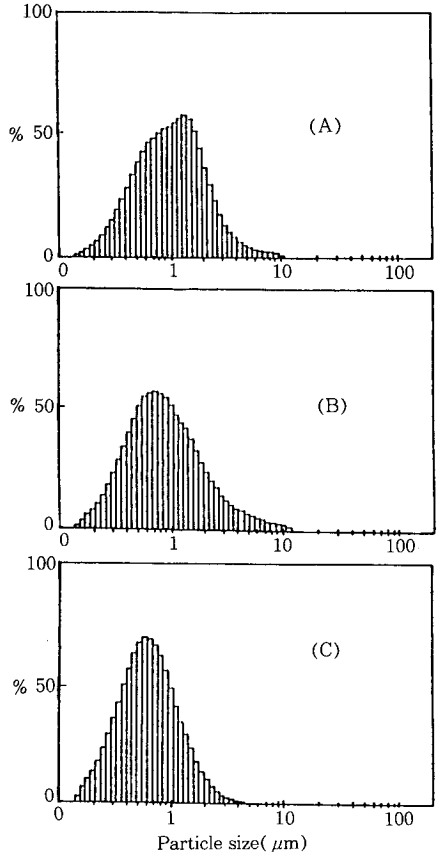


Fig. 4. Particle size distributions of zeolite A crystallized at various temperatures.
(A) 60℃, (B) 70℃, (C) 80℃

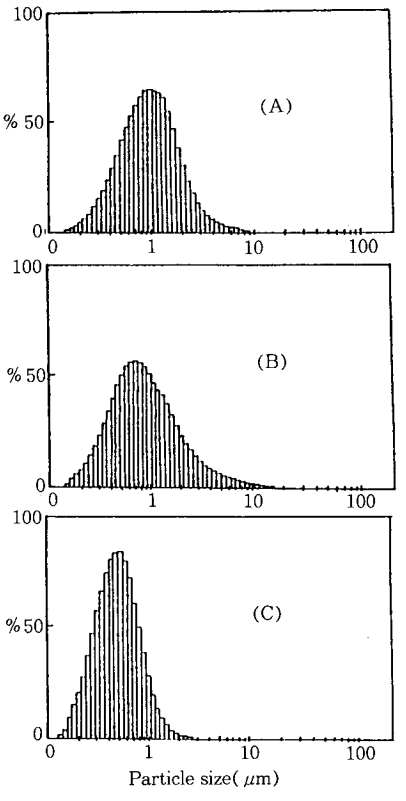


Fig. 6. Particle size distributions of zeolite A crystallized from reactants with different mole ratios of Na_2O/H_2O at 70℃.
(A) Na_2O/H_2O=0.0133, (B) Na_2O/H_2O=0.0167, (C) Na_2O/H_2O=0.0222

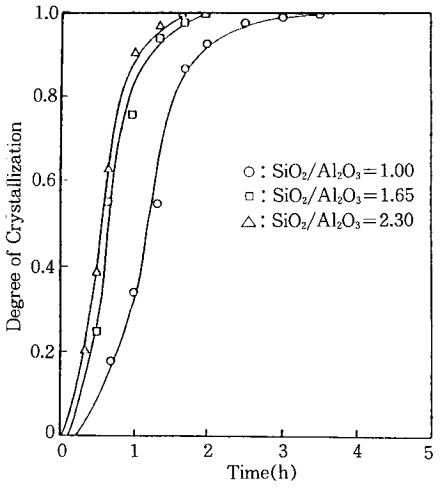


Fig. 7. Crystallization curves of zeolite A from different mole ratio of SiO_2/Al_2O_3.

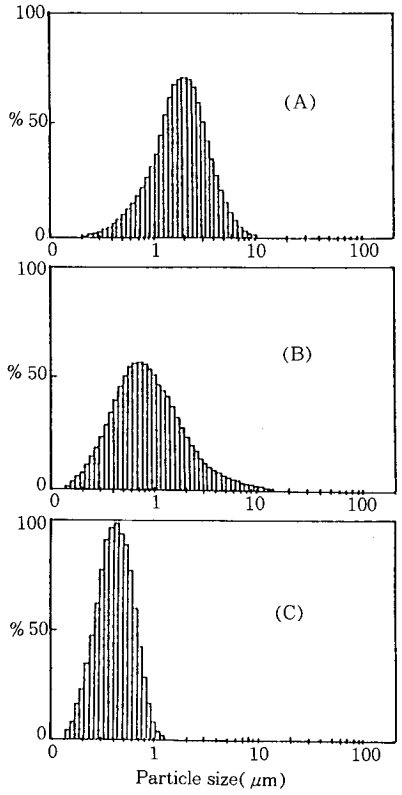


Fig. 8. Particle size distributions of zeolite A crystallized from reactants with different mole ratios of SiO_2/Al_2O_3 at 70℃.
(A) SiO_2/Al_2O_3=1.00, (B) SiO_2/Al_2O_3=1.65, (C) SiO_2/Al_2O_3=2.30

Fig. 6에 보였다. Na_2O/H_2O 몰비가 0.0133, 0.0167, 0.0222로 높아지면 평균결정 크기는 0.96, 0.82, 0.48 ㎛로 작아졌다. 반응물의 Na_2O/H_2O 몰비가 커진 경우도 온도를 높혀줄 때와 마찬가지로, 결정화 속도도 빨라지고 핵심생성도 촉진되었다.

SiO_2/Al_2O_3 몰비에 따라서도 결정화 속도가 달라진다. Fig. 7에 보인 것처럼 SiO_2/Al_2O_3 몰비가 1.0이면 4시간 정도에서 결정화가 끝나나, SiO_2/Al_2O_3 몰비가 2.3이면 2시간 정도에서 결정화가 끝난다. Fig. 8의 최종 생성물의 입자크기 분포에서 볼 수 있듯이, SiO_2/Al_2O_3 몰비가 1.00, 1.65, 2.30으로 클수록 최종생성물의 평균결정 크기는 1.93, 0.83, 0.41 ㎛으로 작았다. 온도가 높아지고 Na_2O/H_2O 몰비가 커질 때처럼 SiO_2/Al_2O_3 몰비가 커지면, 핵심생성이나 길이 성장속도가 빨라져서 최종 생성물의 결정크기가 작아지고 분포 폭이 좁아진다.

4. 고 찰

제올라이트의 결정화 과정을 핵심이나 결정 표면에서 성장하는 자기촉매반응으로[14] 보면 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{무정형 고형 겔} \underset{\text{(빠름)}}{\rightleftharpoons} \text{용해된 반응물} \xrightarrow[\text{(+핵심 또는 결정)}]{} \text{제올라이트}$$

전체 반응물에 대한 무정형 고형 겔, 용해된 반응물, 제올라이트 각각의 분율을 y_1, y_2, y_3로 정의하면 다음과 같이 나타내어진다.

$$y_1 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} y_2 \xrightarrow{k_3} y_3$$

k_i는 각 단계의 겉보기 속도상수를 나타낸다.

결정화 시간에 따른 각 상태의 분율 변화는 아래 식으로 나타낼 수 있다[11]. 표면에서 결정이 성장하므로, 제올라이트 생성속도는 함량의 2/3차로 나타내었다[15, 16].

$$\frac{dy_1}{dt} = -k_1y_1 + k_2y_2 \quad (1)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = k_1y_1 - k_2y_2 - k_3y_2y_3^{2/3} \quad (2)$$

$$\frac{dy_3}{dt} = k_3y_2y_3^{2/3} \quad (3)$$

세 개의 속도상수만 결정되면 수치해석적인 방법으로 위 미분방정식을 풀어 시간에 대한 각 상태의 분

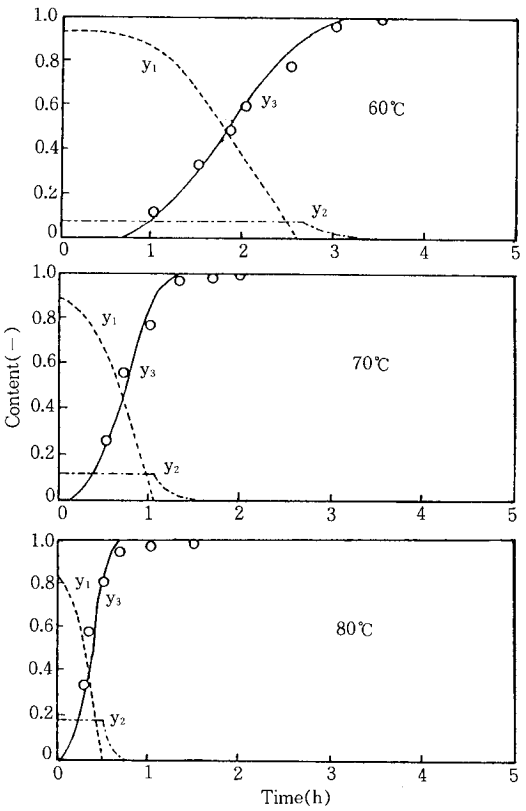


Fig. 9. Comparison of crystallization curves of zeolite A at various temperatures. line: simulated curve point: experimental data.

율을 계산할 수 있다.

제올라이트 A의 결정화 곡선 모사는 ZSM-5 제올라이트 결정화 과정에 대한 모사와 동일한 방법을 적용하였다[11]. 무정형 겔과 용해된 반응물 사이에는 평형을 이룬다고 볼 수 있으므로[17], 무정형 겔이 남아 있는 한 용해된 반응물의 분율은 일정하다. 길이성장 속도상수는 일정하지만 무정형 고형 겔이 모두 녹아 용해된 반응물의 농도가 감소하면 결정화 속도가 느려지므로, 결정화 곡선을 미분하여 무정형 겔이 남아 있는 시간 t_a와 용해된 반응물의 분율 s를 측정하였다. 무정형 고형 겔과 용해된 반응물 사이에 평형을 가정하면 k_1과 k_2는 k_3에 비해 값이 커서 결정화 곡선에 대한 영향이 적어지므로, 결정화 곡선은 주로 k_3에 의해 결정된다. 결정 성장반응이 본격적으로 진행되기 시작하는 시간, 즉 유도시간은 $t-Z^{1/3}$ 그래프에서 t축의 절편값으로 결정된다.

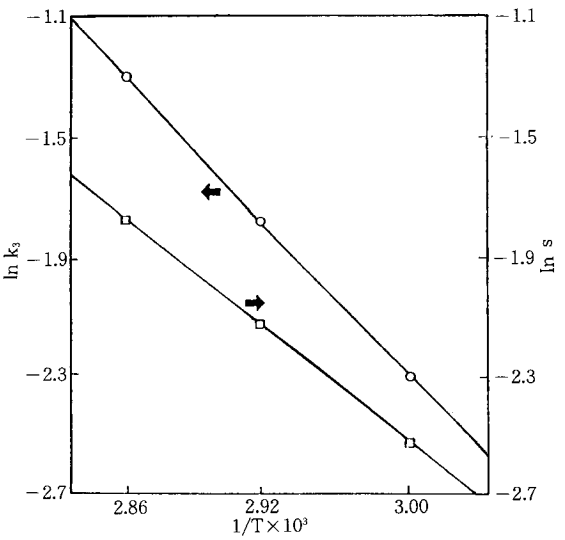


Fig. 10. Temperature dependence of the rate constant for linear growth and the fraction of soluble species in zeolite A crystallization determined from simulated curves.

여러 온도에서 얻어진 결정화 곡선을 아래 자료를 이용하여 모사한 결과를 Fig. 9에 보였다. 어느 온도에서나 실험결과를 잘 모사하고 있다. 추정값이기는 하나 용해된 반응물의 분율은 온도가 높아지면 증가되고, 유도기간은 짧아진다.

Temperature, ℃	Rate constant, $\mu m \cdot min^{-1}$	Fraction of soluble species	Induction period, min
60	0.10	0.08	30
70	0.17	0.12	10
80	0.27	0.17	0

길이성장 속도상수 역시 온도가 높아지면 커진다. Fig. 10에 속도상수와 용해도의 온도 의존성을 보였다. 기울기부터 구한 길이성장 단계의 겉보기 활성화에너지는 49 kJ · mol^{-1}로, 비슷한 결정화 조건에서 구한 겉보기 활성화에너지[18] 46 kJ · mol^{-1}와 비슷하다. 용해과정의 겉보기 활성화 에너지는 37 kJ · mol^{-1}로 길이성장 속도상수의 온도 의존성 보다는 작다.

SiO_2/Al_2O_3 몰비를 1.65로 일정하게 하고 Na_2O/H_2O 몰비를 달리하여 70℃에서 얻은 결정화 곡선은 아래 값들을 적용하여 모사한 결과를 Fig. 11에 보였다.

모사 결과는 실험결과와 잘 일치하였다.

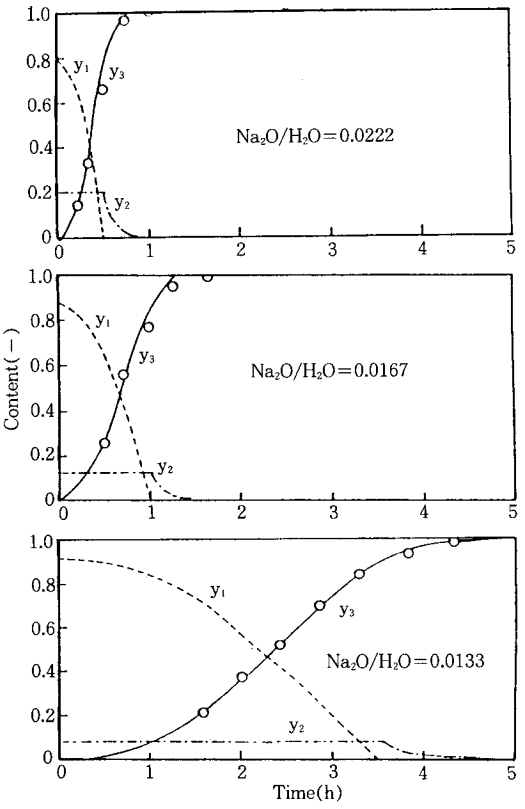


Fig. 11. Comparison of crystallization curves of zeolite A from reactants with different mole ratio of Na_2O/H_2O. line: simulated curve point: experimental data.

Mole ratio of, Na_2O/H_2O	Rate constant, $\mu m \cdot min^{-1}$	Fraction of soluble species	Induction period, min
0.0133	0.07	0.08	15
0.0167	0.17	0.12	10
0.0222	0.24	0.20	0

길이성장 속도상수는 Na_2O/H_2O 몰비가 커질수록 커졌으며, 용해된 반응물의 분율과 같은 비율로 증가되었다. 결정의 성장 단계는 핵심이나 결정표면과 용해된 반응물이 반응하는 단계이므로 $k_3=kcrys \cdot s$로 쓸 수 있다[19]. Na_2O/H_2O 몰비가 커짐에 따른 k_3와 s의 증가비가 비슷하다는 것은, 알칼리 농도 증가로 길이성장이 촉진되기 보다 용해된 반응물의 분율이 증가되어 결정화 속도가 빨라진다는 것을 뜻한다. 핵심이 충분히 생성된 후에 진한 수산화나트륨 용액을 가하여도 결정화 속도가 증가하지 않았다는 보고[13]와도 일치되는 결과이다. 그러나 Na_2O/H_2O 몰비가 커지면 최종 생성물의 평균결정 크기가 작았고 분포폭도 좁으며(Fig. 6) 유도기간이 짧아진다는 점에서, 주형물질(template)로도 작용하는 알칼리 이온이 많아져 핵심생성 단계도 촉진된다고 볼 수 있다.

70℃에서 Na_2O/H_2O 몰비는 0.0167로 일정하나 SiO_2/Al_2O_3 몰비를 달리한 반응물의 결정화 곡선 모사 결과를 Fig. 12에 보였다. 아래 값들을 대입하여 얻은 모사 결과는 실험결과와 잘 일치하였다.

Mole ratio of, SiO_2/Al_2O_3	Rate constant, $\mu m min^{-1}$	Fraction of soluble species	Induction period, min
1.00	0.13	0.07	15
1.65	0.17	0.12	10
2.30	0.20	0.16	0

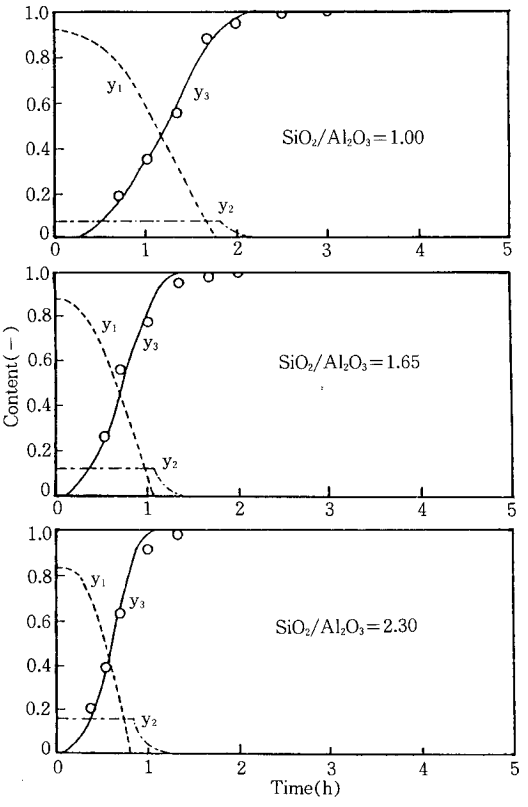


Fig. 12. Comparison of crystallization curves of zeolite A from reactants with different mole ratio of SiO_2/Al_2O_3. line: simulated curve point: experimental data.

모사 결과에 의하면 SiO_2/Al_2O_3 몰비가 커질수록 길이성장 속도상수가 커졌다. 이는 faujasite의 경우에 SiO_2/Al_2O_3 몰비가 증가할수록 길이성장 속도상수가 커지는 경향과 일치한다[20]. SiO_2/Al_2O_3 몰비에 따른 길이성장 속도상수의 증가정도는 용해된 반응물의 분율 증가정도보다 작다. 제올라이트 A의 SiO_2/Al_2O_3 몰비는 2이기 때문에 반응모액의 SiO_2/Al_2O_3 몰비가 낮으면 실리카 공급이 감소되어 결정 성장이 용이하지 않을 것이다. ZSM-5 제올라이트에서 핵심은 실리카 함량이 많은 조건에서 잘 생성된다는 보고[21]도 있고 SiO_2/Al_2O_3 몰비가 커질수록 최종생성물의 입자크기가 작았다는 점에서, 실리카 함량이 작으면 핵심생성이 느려지고, 실리카 함량이 많아지면 핵심생성이 빨라져 전반적으로 결정화 속도가 빨라진 것으로 설명할 수 있다.

핵심생성 단계가 아직 명확하게 밝혀지지 않았고 길이성장 속도상수를 직접 측정한 보고가 매우 적어서, 모사 결과만으로 핵심생성과 결정성장 단계를 종합하여 언급하기는 용이하지 않다. 그러나 온도, Na_2O/H_2O 몰비, SiO_2/Al_2O_3 몰비에 따른 제올라이트 A의 결정화 속도변화 이유가 서로 같지 않다는 점은 유추할 수 있다. 핵심 생성은 이들 인자를 높혀주면 모두 촉진되지만, 길이성장에 미치는 영향은 서로 달랐다.

5. 결 론

1. 합성온도, Na_2O/H_2O 몰비, SiO_2/Al_2O_3 몰비를 달리하여 얻은 제올라이트 A의 결정화 곡선은, 용해된 반응물을 거치는 반응경로와 길이성장 속도상수가 결정크기와 무관하게 일정하며 고형겔과 용해된 반응물이 평형을 이룬다는 가정으로 잘 모사되었다.

2. 온도가 높아지면 길이성장 속도상수가 증가하고 용해된 반응물의 분율이 증가하여 성장반응이 촉진된다. Na_2O/H_2O 몰비에 따른 결정화 속도 변화는 용해된 반응물의 분율 증가와 상관성이 컸다. 1.0에서 2.3인 범위에서 SiO_2/Al_2O_3 몰비에 따라 용해된 반응물의 분율과 핵심생성 속도가 달라졌다.

3. 길이성장 속도상수는 이 실험조건에서 0.07~0.24 $\mu m min^{-1}$로 측정되었으며, 문헌에 보고된 0.02~0.21$\mu m min^{-1}$과[22] 비슷하였다. 겉보기 활성화에너지 역시 49kJmol^{-1}로 문헌값[18]과 비슷하다.

감 사

이 연구 수행에 도움을 주신 촉매공정연구센타에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. R. A. Lenado, *Proc. 6th Intern. Zeolite Conf.*, 940(1983).
2. L. Kravetz, *Proc. 6th Intern. Zeolite Conf.*, 966 (1983).
3. J. Ciric, J. Colloid and Interface Sci., **28**, 315 (1968).
4. C. L. Angell and W. H. Flank, *ACS Symp. Ser.*, **40**, 194(1977).
5. S. P. Zhdanov, *Adv. Chem. Ser.*, **101**, 20(1971).
6. W. M. Meier, *Proc 7th Intern. Zeolite Conf.*, 134 (1986).
7. W. Meise and F. E. Schwochow, *Adv. Chem. Ser.*, **121**, 169(1972).
8. J. A. Kostinko, *Acs Symp. Ser.*, **218**, 3(1983).
9. R. A. Cournoyer, W. L. Kranich and L. B. Sand, *J. Phys. Chem.*, **79**, 15(1975).
10. R. M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press(1982), p. 46.
11. G. Seo, K. H. Chung and T. J. Park, *HWAHAK GONGHAK*, **30**, 285(1992).
12. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York(1974), p. 353.
13. G. Seo, *HWAHAK GONGHAK*, **23**, 295(1985).
14. R. M. Barrer, *Zeolites*, **1**, 130(1981).
15. H. Kacirek and H. Lechert, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1589(1975).
16. H. Kacirek and H. Lechert, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1291(1976).
17. G. T. Kerr, *J. Phy. Chem.*, **70**, 1047(1966).
18. D. W. Breck and E. M. Flanigen, "Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, London (1968), p. 47.
19. K. H. Chung, K. S. Kim and G. Seo, *Korean J. Chem. Eng.*, **9**(3), 144(1992).
20. ref. 10. p. 141.
21. P.A. Jacobs and J. A. Martens, "Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites", Elsevier, New York(1987), p. 58.

22. J. Bronic, B. Subotic, I. Smit, LJ. A. Despotovic, "Innovation in Zeolite Material Science", P. J. Gorbet *et al*, Eds., Studies in Surface Science and Catalysis No. **37**, Elservier, Amsterdam (1988), p. 107.