

수열결정화법에 의한 A 및 Y형 제올라이트 박막의 제조

김건중, 박노춘, 안화승, 남세종
인하대학교 화학공학과, 인천, 402-751

Preparation of A and Y type zeolite film by hydrothermal crystallization

Geon-Joong Kim, No-Chun Park, Wha-Seung Ahn and Se-Jong Nam
Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

요 약 조성이 각각 $1.9 \text{ SiO}_2 \cdot 1.5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40 \text{ H}_2\text{O}$ 인 반응물과 $10 \text{ SiO}_2 \cdot 7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 280 \text{ H}_2\text{O}$ 인 반응물로부터 다공성 지지판에 성장된 A형 및 Y형 제올라이트 결정박막을 합성하였다. 합성된 제올라이트 막은 X선회절분석기와 주사전자현미경으로 특성을 검토하였다. 지지체 상에 붙어 성장한 A 및 Y형 제올라이트 결정은 치밀하게 서로 붙은 상태였으며 그 두께가 약 8-15 μm 정도였다. 또한 반응물을 조제할 때, 물은 첨가하지 않은 채로 혼합하고 디스크형으로 가압 성형하여 100°C에서 결정화시켜도 치밀하게 성장된 제올라이트 결정박막을 합성할 수 있었다. 박막으로 결정화시킨 A형 제올라이트는 미세세공의 분자체기능을 통하여 물과 메탄올의 혼합 수용액에서 물만을 선택적으로 투과시키는 것을 알 수 있었다.

Abstract A and Y type zeolitic crystal films were synthesized on porous supports from the reaction mixture of $1.9 \text{ SiO}_2 \cdot 1.5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40 \text{ H}_2\text{O}$ and $10 \text{ SiO}_2 \cdot 7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 280 \text{ H}_2\text{O}$ composition, respectively. The zeolite film was characterized by XRD and SEM. The crystals grown on the porous matrix were very closely bound together and the thickness of membrane was about 8-15 μm . The densely intergrown crystals could be also synthesized by the hydrothermal treatment at 100°C after pressing the reaction mixture without addition of water. A zeolite membrane crystallized as a thin film showed the selective permeability of water from water and methanol mixture through the molecular sieving activity of micropores.

1. 서 론

일반적으로 제올라이트(zeolite)를 수열합성하는 경우에는 미세한 분말 상태로 얻어지게 되는데[1-3] 이들을 무기막으로 사용하기 위해서는 지지체상에 필름형상으로 성장시켜야만 한다. 분말상태로 합성된 제올라이트를 각종 용도로 응용하기 위해서는 여러 바인더를 첨가하여 소성하는 공정을 거쳐야만 하는데, 바인더를 사용하지 않고 성형체를 제조하는 방법으로 우선 원료 혼합물을 성형시키고 소성한 후에 강알칼리 용액 중에서 100°C 정도로 처리하면 처음의 형태를 유지하면서 고순도의 제올라이트로 결정화되는 것이 알려져 있다[4]. 이와 유사한 제조법으로서 일본 오오사카 대학의 마쓰가타 등[5]은 제올라이트를 합성할 수 있는 조성의 반응물을 제조한 뒤에, 이 겔을 다공성의 지지체 위에 도포하여 건조시킨 다음 물과 유기화합물이 들어 있는 반응기내에 넣어 제올라이트 막을 합성하였다. 아직까지 제올라이트를 필름상으로 다공성지지체에 코팅시켜 합성하는 방법은 그다지 연구가 진행되지 못하였으며, 이제 많은 관심을 갖고 연구가 시작되는 실정이다[6-8]. 더욱이 제올라이트의 결정막을 합성하여 분리막으로 사용하려는 경우에는 제올라이트가 갖는 미세한 세공의 특성 즉 Molecular Sieve (분자체)적인 특성이 발휘되어야 하므로 핀-홀이 전혀 발생하지 않은 막을 합성하여야만 한다. 제올라이트는 그 종류에 따라 세공구조가 다르고 또 세공경의 크기가 현저히 달라진다. 이미 발표된 문헌들은 ZSM-5 제올라이트를 위주로 한 막합성과 분리특성에 관한 연구가 주된 것이었다. 현재 제올라이트 중에서 가장 널리 사용되고 있는 A, Y, Mordenite 구조의 결정막에 관한 연구결과는 거의 알려져 있지 않다. 제올

라이트의 양이온을 다른 양이온으로 교환하거나, Al을 추출해 내면 세공구조나 산성도가 변화하며, 흡착량이 증가하고 촉매로서의 활성과 그 선택성이 달라지는 것으로 알려져 있다[9].

A형 제올라이트는 이온교환 능력이 우수하여 이온의 분리 및 세제보조제로서 널리 사용되고 있으며, 다공성과 흡착 및 수화작용을 이용하여 기체와 액체의 정제 및 선택적 분리 등에 사용되고 있다[10]. 특히 A형 제올라이트는 탄화수소의 분리, 건조 및 산업폐수 중의 중금속제거에 응용되고 있다. X형 제올라이트는 이온교환에 의하여 세공의 크기를 7-10 Å 사이로 조절할 수 있기 때문에 화합물들이 서로 혼합되어 있는 경우에 여러가지 이성체를 분리하는데 유용하게 사용될 수 있다. 1970년 미국의 UOP에서는 X형 제올라이트를 사용하여 p-xylene을 선택적으로 흡착, 분리하였으며, 경제성이 기존의 분리방법보다 우수하다고 하였다. 이러한 흡착 분리에 있어서 각 성분의 선택도는 이온교환된 양이온의 종류나 그 함량의 변화에 따라 크게 달라질 수 있다. 제올라이트 A는 보통 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 계 기질로 부터 합성한 $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12} \cdot (\text{SiO})_{12}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 의 단위조성식을 가진 제올라이트이며, 4개 및 6개씩의 (Si, Al) tetrahedra가 산소원자를 공유하여 고리를 이루면서 형성한 sodalite cage(14면체, β -cage)들이 cubic unit를 사이에 두고 3차원적으로 연결된 형태로 되어 있다. 이때 형성된 세공입구의 크기는 4.2 Å이며, 동공의 내경은 11.4 Å이다[11].

X와 Y형 제올라이트는 단위조성식이 $\text{Na}_x [(\text{AlO}_2)_x \cdot (\text{SiO}_2)_{192-x}] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 로 나타내어지며, 천연 Faujasite와 동일한 구조를 가지고 있다. 다만 X와 Y형은 구조내의 Si/Al비율에 의하여 구분된다. Y형 제올라이트는 so-

dalite cage 10개가 hexagonal prism에 의하여 서로 결합되어, 세공경이 7~8 Å인 super cage를 형성한다. 따라서 Y형 제올라이트는 세공입구직경이 약 2.6 Å인 sodalite cage(내경 6.6 Å)와 약 7.4 Å인 super cage(내경 12 Å)의 2가지 종류의 세공을 가지고 있다[11].

본 연구에서는 A와 Y형 구조를 갖는 제올라이트를 수열합성법으로 다공성 알루미늄 지지판에 성장시켜 박막으로 제조하고 이들의 표면 특성을 검토하였다.

또한 성장된 A형 제올라이트 결정필름을 무기막으로 사용하였을 때, 알코올과 물의 혼합용액으로부터 선택적으로 물을 분리할 수 있는지의 여부를 검토하였다.

2. 실험

2.1. 다공성 지지체상에 형성된 제올라이트 필름의 수열합성

A형 제올라이트 결정막을 수열합성하기 위하여 선정된 반응기질의 조성은 $1.9 \text{ SiO}_2 \cdot 1.5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40 \text{ H}_2\text{O}$ 가 되는 몰비이다. Y형 제올라이트는 $10 \text{ SiO}_2 \cdot 7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 280 \text{ H}_2\text{O}$ 인 반응물 몰비를 택하였다. 반응물의 혼합은 다음의 순서를 따랐다. 우선 적정 조성의 NaOH용액에 실리카원료로서 사용된 무정형 실리카(Zeosil 77)를 첨가하고, 여기에 계량된 양의 NaAlO_2 수용액을 서서히 첨가한 다음 30분 동안 격렬하게 교반시킨다.

반응물이 균일하게 섞이면, 이들을 테프론이 코팅된 스테인레스 반응기에 넣고, 이 반응물중에 지지체로서 초벌구이된 타일용 점토판이나 다공성 알루미늄 디스크판(직경 4.5 cm, 평균세공크기; 0.5~2 μm)을 잠기

도록 방치한 다음 100~170°C 온도로 1~3일간 수열반응 처리하였다.

아울러 위의 조성에 해당하는 반응물을 물은 첨가하지 않은 상태로 조제한 후에 막자 사발내에서 균일하게 혼합하고 디스크형으로 가압성형(10 ton/cm²)하여 100°C의 NaOH 용액에서 결정화시켰다. 채취한 생성물은 증류수로 세척, 여과한 다음 393 K에서 12시간 건조한다. 합성한 제올라이트 박막의 특성검토를 위하여 X-선회절분석(Philips, PW-1700) 및 IR 분석(Bruker IFS48)을 행하였다. 제올라이트 박막결정은 알루미늄 지지체의 표면에서 성장하였으므로 박막 X선회절 분석기를 사용하여 분석하였다. 얻어진 결정막의 모양은 주사전자현미경(SEM, Hitachi X-650)을 사용하여 조사하였다.

2.2. 제올라이트 막을 이용한 물/알코올 혼합물의 선택적 분리

위의 방법으로 합성한 A형 제올라이트 박막의 특성을 살펴보기 위하여 Fig. 1과 같은 장치를 사용하고 메탄올/물 혼합용액으로부터 메탄올의 분리실험을 행하였다. 막을 경계로 한 쪽으로는 액이 공급되고 다른 한 쪽은 진공으로 투과액을 빼내어 응축시키도록 하였다. 투과 및 응축된 액은 개스크로마토그래프(Hitachi, Porapak Q column)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 합성한 제올라이트 박막의 X선회절분석 결과를 나타낸 것이다. A형 제올라이트의 특성피크는 2θ 값이 7.2, 10.2, 12.5, 16.1, 21.7, 27.1, 29.9 등에서 나타나는 것으

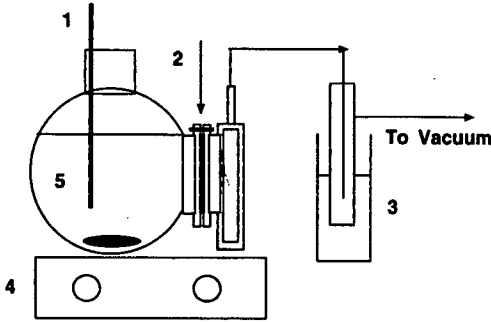


Fig 1. Schematic diagram of pervaporation apparatus. 1) thermometer 2) zeolite membrane 3) cold trap 4) magnetic stirrer 5) water/alcohol mixture.

로 알려져 있다[12]. Fig. 2(A)는 제올라이트 결정의 성장을 위하여 사용한 두께 5 mm의 타일용 초벌구이 점토판 지지체의 X 선회절분석 결과이다. 이 지지판은 2θ 값이 34도 부근에서 약한 피크를 나타내며, 제올라이트 A의 특성피크와는 겹쳐서 나타나지 않고 있다. Fig. 2(B)는 반응시간이 8시간인 경우로, 아직 제올라이트의 결정은 완전히 성장하지 않았으나 몇 개의 제올라이트 특성 피크를 관찰할 수 있다. 반응시간이 16시간에 이르면 Fig. 2(C)와 같이 완전히 결정화된 제올라이트 A의 특성피크가 나타남을 관찰할 수 있다. 반응시간이 더 연장되어 24시간에 이르면 A형 제올라이트 결정은 완전히 P형 제올라이트로 변화된 것을 알 수 있다 (Fig. 2(D)). 제올라이트의 합성에 있어서는 동일 조성의 반응물에서도 다른 종류의 제올라이트가 함께 생성되기도 하지만, 알칼리도가 강한 반응조건에서 반응시간을 연장시키면 생성된 A나 Y형 제올라이트가 P형으로 전환되기도 한다[13]. Fig. 2(E)는 지지체로서 다공성 알루미나를 사용하고 제올라이트 A를 성장시켰을 때, 얻어진 생성물

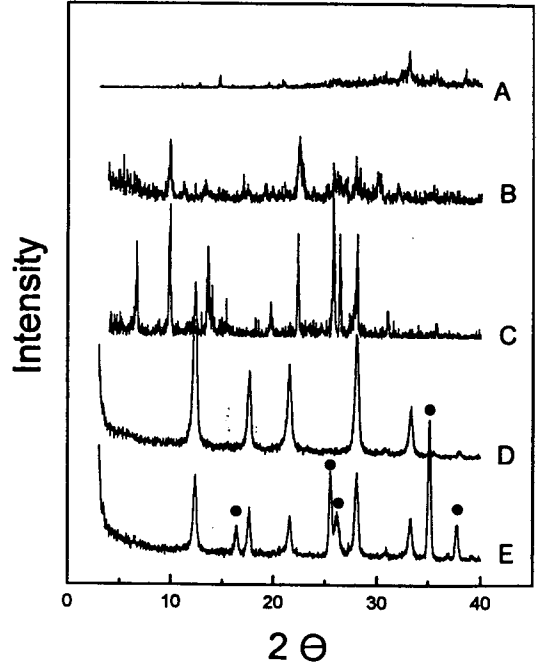


Fig. 2. Thin film X-ray diffractograms of zeolite crystals obtained with different reaction time. (A) porous inorganic support, (B) zeolite A crystals grown on the porous support after 8 hrs reaction at 100 °C, (C) zeolite A obtained after 16 hrs reaction, (D) zeolite A transformed to zeolite P after 24 hrs reaction, (E) zeolite P crystallized on a porous alumina support (● denotes the typical peaks of alumina).

의 X선분석 결과이다. 지지체로 사용한 알루미나의 특성피크는 2θ 값 16.5, 21.5, 26.0, 35.3도 등에서 나타나고 있으며, 알루미나 지지체를 사용하면 그 표면에서 제올라이트 A가 합성되기 어렵고 바로 P형 제올라이트로 결정화되는 것으로 관찰되었다.

Fig. 3은 알루미나 기관상에서 성장한 A형 제올라이트의 결정 모양을 실은 결과이다. Fig. 3(A)는 반응초기에 기관 표면에서

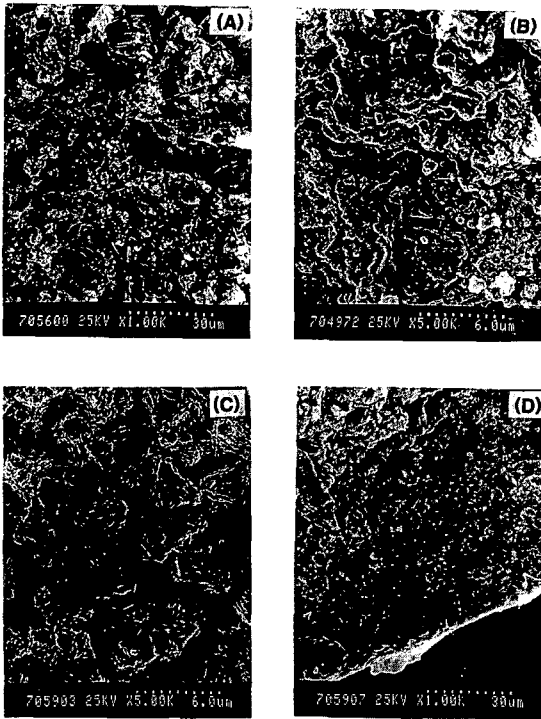


Fig. 3. SEM top view of zeolite films formed on the porous substrate after 8 hrs (A), 16 hrs (B), 24 hrs (C) and SEM cross section of pure zeolite A film (D).

성장하기 시작하는 제올라이트 A의 형태이며, 작은 결정들이 알루미나 표면에 붙어 성장하는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 3(B)에서 제올라이트 A가 어느 정도 성장하여 자기들끼리 둘러 붙으면서 성장하는 모습을 볼 수 있다. 반응시간의 경과와 함께 형성된 A결정은 동일한 반응기질내에서 보다 안정상으로 알려진 P형 제올라이트로 전환되었는데, Fig. 3(C)는 X선 회절분석으로 P형 제올라이트로 확인된 결정의 주사전자현미경 사진이다. A형 결정은 cubic형으로 정육면체 형태나 모서리가 닳은 구형에 가까운 다면체로 형성되는데[14], 사진의 P형 결정은 끝이 날카로운 결정집합체로 성장하였다. Fig. 3

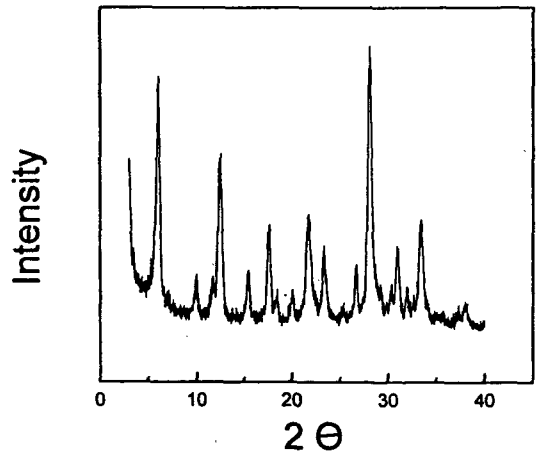


Fig. 4. X-ray diffractogram of zeolite A crystal synthesized by the hydrothermal treatment at 100°C after pressing the reaction mixture without addition of water.

(D)는 알루미나 지지체 사에서 A형 제올라이트가 성장한 단면을 절단하여 측정된 것이다. 지지체 표면에 붙은 제올라이트 A결정은 치밀하게 서로 붙은 상태로 두께가 약 15 μm 에 이르도록 성장하였다.

Fig. 4는 $1.9 \text{ SiO}_2 \cdot 1.5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40 \text{ H}_2\text{O}$ 조성의 반응물을 조제한 후에 물은 첨가하지 않은 상태로 균일하게 혼합하고 디스크형으로 가압성형하여 100°C에서 결정화시킨 생성물의 X선회절 분석결과이다. 이 조성은 제올라이트 A를 합성할 때 짧은 반응시간에 가장 높은 결정화도를 나타낸 조성이었다[15]. Fig. 4의 결과에서 고형상의 반응물은 모두 A형 제올라이트로 결정화됨을 알 수 있다. A형 제올라이트가 합성될 수 있는 조성의 반응물을 성형하여 건조시키고 이를 동일한 조성의 반응물 중에서 100°C로 처리하면 처음에 성형한 모양대로 제올라이트화하였다. 제올라이트를 합성하면 대개 분말상태로 결정화하므로, 흡착용이나 촉매용으로 사용하려면 무기바인더를 첨가하여 소성하는

방법으로 제립화시킬 필요가 있다. 반면에 위와 같이 고품상의 성형된 반응물을 결정화시키면 소위 Binderless 제올라이트 결정막을 제조할 수 있을 것이다.

Fig. 5는 가압성형법으로 만든 고품 반응기질을 결정화시킨 시료의 주사전자현미경 사진이다. 이 방법으로 결정화시킨 경우에는 초기에 가압하여 성형한 형태대로 제올라이트

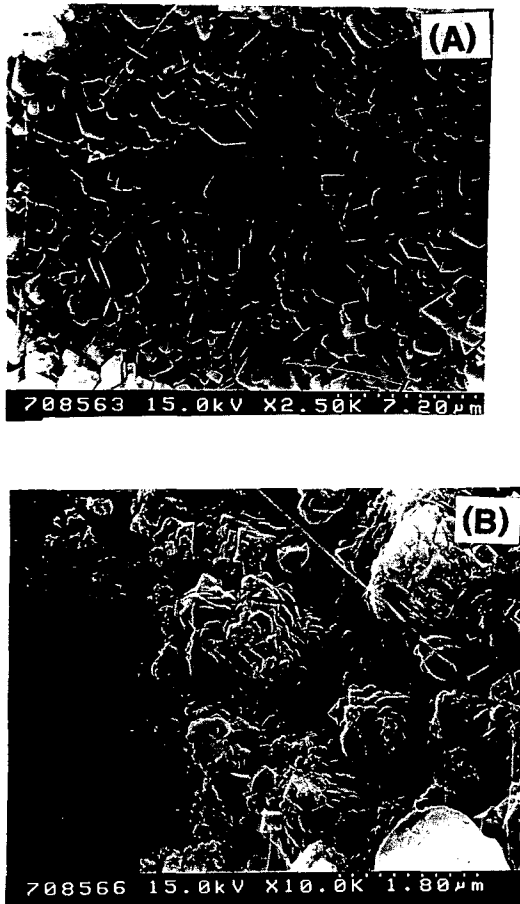


Fig. 5. Scanning electron microscope photograph of binderless zeolite A film formed by the hydrothermal crystallization after pressing the reaction mixture without addition of water (top view (A) and cross section (B)).

트화시키는 것이 가능하며, Fig. 5의 사진에서 보는 바와 같이 결정의 틈이 거의 없이 치밀한 구조로 제올라이트화하였다. 이런 결정화방법은 결정의 틈새가 전혀 없어야 하는 분리용 무기막의 제조에 적절한 것으로 생각된다. Fig. 6은 $10 \text{ SiO}_2 - 7 \text{ Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 280 \text{ H}_2\text{O}$ 조성에서 합성한 Y형 제올라이트 박막의 X선회절분석 결과를 나타낸 것이다. Y형 제올라이트의 특성피크는 2θ 값 6.3, 10.3, 12.1, 15.9, 20.7, 24.0, 27.7, 30.2 등에서 나타난다[12].

Fig. 6(A)는 지지체로 사용한 알루미나의 X선회절도로 특성피크가 2θ 값 16.5, 21.5, 26.0, 35.3도 등에서 나타나고 있다. Fig. 6(B)는 반응시간이 18시간인 경우로, 박막X

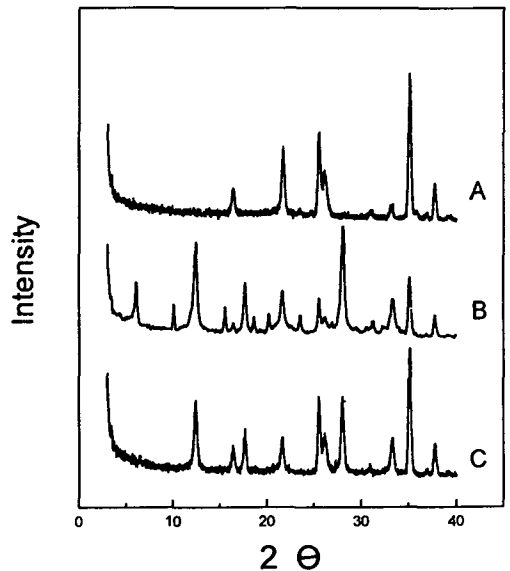


Fig. 6. Thin film X-ray diffractograms of zeolite crystals obtained with different reaction time. (A) porous alumina support, (B) zeolite Y crystals grown on the porous support after 18 hrs reaction at 100°C , (C) zeolite Y transformed to zeolite P after 36 hrs reaction.

선회절분석기로 측정하였기 때문에 지지체인 알루미늄과 Y형 제올라이트 결정의 특성피크가 함께 나타나 있다. 반응시간이 더 연장되어 36시간에 이르면 Fig. 6(B)와 같이 Y형 제올라이트 결정은 완전히 P형 제올라이트로 변화되었다. 앞의 A형 제올라이트의 합성에 있어서와 마찬가지로 Y형 제올라이트도 반응시간의 연장과 더불어 P형으로 전환됨을 알 수 있었다.

Fig. 7은 합성한 Y형 제올라이트 박막의 주사전자현미경 사진을 실은 것이다. Fig. 7(A)에서는 다이아몬드 결정과 같은 형태의 Y형 제올라이트 결정이 서로 붙어 있는 상태로 나타나고 있다. 반응시간이 경과하면 Y와 P형 결정이 혼합된 상태로 관찰되다가 (Fig. 7(B)), Y형 제올라이트는 모두 P형으로 전환된 결과(Fig. 7(C))를 나타내었으며 P형 제올라이트의 모양은 앞의 Fig. 3에서와

같은 결정 모양을 보이고 있다.

Fig. 7의 (D)는 알루미늄 지지체 위에서 성장한 Y형 제올라이트 결정층의 단면을 절단하여 관찰한 사진이다. 지지체 상에 붙어 성장한 Y형 제올라이트 결정은 치밀하게 서로 붙은 상태였으며 그 두께가 약 $8 \mu\text{m}$ 정도였다. 이들은 다공성인 지지체와는 구별되는 형태를 나타내고 있다.

가압성형법으로 만든 고품 반응기질을 결정화시킨 결정막은 고품반응물을 가압, 성형할 때 그 두께를 자유롭게 조절할 수 있어 반투명한 무기막으로도 제조할 수 있었다.

Table 1은 알루미늄 상에 성장시킨 A형 제올라이트를 사용하여 물과 메탄올의 혼합 수용액에서 메탄올을 분리시키는 실험을 수행한 결과이다. 이 결과에서 제올라이트 A 박막은 물만을 선택적으로 투과시키는 것을 알 수 있다. 세공의 입구크기가 4 \AA 인 A형 제올라이트는 분자체(Molecular Sieve)기능을 가지고 있어 분자크기가 작은 분자는 세공안으로 흡착, 확산될 수 있으나, 큰 분자는 세공내로 들어 갈 수 없다. 그런데 막으로 성장한 제올라이트 결정에서 이와같은 분자체

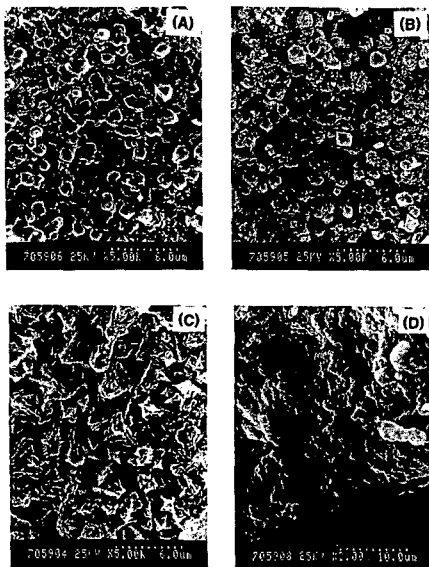


Fig. 7. SEM top view of zeolite Y films crystallized on the porous substrate after 8 hrs (A), 18 hrs (B), 36 hrs (C) and SEM cross section of pure zeolite Y film (D).

Table 1

Separation factor of zeolite A membrane in pervaporation of water/alcohol mixture

Alcohol	Feed (H ₂ Owt%)	Separation factor (α^*)
Methanol	20	2000
	80	1500
Ethanol	20	5000
	80	3000

* α is defined by $(Y_w/Y_a)(X_w/X_a)$, where Y_w/Y_a is the weight ratio of water to alcohol in the permeate and X_w/X_a is that of in the feed.

효과가 나타나기 위해서는 합성된 제올라이트 결정간에 크랙이나 핀홀이 전혀 없어야만 한다. 위 Table에서 물만이 제올라이트막 사이를 선택적으로 투과하는 것은 성장한 결정 사이에 틈이 발생하지않고 치밀하게 붙어있기 때문일 것이다.

현재는 탄화수소중에 포함된 물의 건조나 수백 ppm 이하로는 증류법으로 분리가 어려운 메탄올/물 혼합물에서 선택적으로 물만을 제거하는 경우에, 세공크기가 3 Å 정도인 A형 제올라이트 분말을 펠렛으로 만들어 흡착법으로 사용하고 있다. 제올라이트를 막으로 제조하여 분리공정에 사용하면 연속적인 처리가 가능할 뿐만 아니라 순수제조 등에도 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

조성이 $1.9 \text{ SiO}_2 \cdot 1.5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40 \text{ H}_2\text{O}$ 와 $10 \text{ SiO}_2 \cdot 7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 280 \text{ H}_2\text{O}$ 인 반응물을 조제하고, 이 반응물에 다공성 알루미늄아산화물 함께 넣어 결정화시켜 각각 A형 및 Y형 제올라이트 결정이 알루미늄 표면에서 성장된 제올라이트박막을 얻을 수 있었다. 합성된 A 및 Y형 제올라이트 결정은 반응시간이 연장되면 보다 안정상인 P형 제올라이트로 전환되었다. 성장한 제올라이트 결정층의 단면을 절단하여 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 지지체 상에 붙어 성장한 A 및 Y형 제올라이트 결정은 치밀하게 서로 붙은 상태였으며 그 두께가 약 8 - 15 μm 정도였다. $1.9 \text{ SiO}_2 \cdot 1.5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40 \text{ H}_2\text{O}$ 조성의 반응물을 조제한 후에 물은 첨가하지 않은 상태로 균일하게 혼합하고 디스크형으로 가압성형하여 100°C에서 결정화시켜도 치밀하게 성장된 제올라이트 결정박막을 합성할 수 있었다. 이 방법으

로 결정화시킨 경우에는 초기에 가압하여 성형한 형태대로 제올라이트화 시키는 것이 가능하며 소위 Binderless 제올라이트 박막을 제조할 수 있었다. 박막으로 결정화시킨 A형 제올라이트를 물과 메탄올의 혼합수용액에서 메탄올을 분리시키는 실험을 수행하였을 때, 제올라이트 A 박막은 분자체 (Molecular Sieve) 기능을 통하여 물만을 선택적으로 투과시키는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 인하대학교의 연구비 지원에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] H. Kacirek and H. Lechert, J. Phys. Chem. 79 (1975) 1589.
- [2] R.D. Edelman, D.V. Kudalkar, T. Ong, J. Warzywoda and R.W. Thompson, Zeolites 9(1989) 496.
- [3] S.Z. Chen, K. Huddersman, D. Keir and L.V.C. Rees, Zeolites 8 (1988) 106.
- [4] M. Matsugata, N. Nishiyama and K. Ueyama, Microporous Materials 1 (1992) p. 219.
- [5] 富永博夫, セォライトの 科學と應用, 1st ed., 野間推道 Ed. (講談社, 東京, 1987) p. 91.
- [6] J.G. Tsikoyiannis and W.O. Haag, Zeolites 12 (1992) 126.
- [7] T. sano, F. Mizukami, H. Takaya, T.

- Mouri and M. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Jpn. 65 (1992) 146.
- [8] W.J.W. Bakker, F. Kapteijn, J. Poppe and J.A. Moulijn, Journal of Membrane Science 117 (1996) 57.
- [9] S.M. Csicsery, Zeolites 4 (1984) 202.
- [10] H.G. Smolka and M.J. Schwuger, Colloid and Polymer Sci. 256 (1978) p. 270.
- [11] S. Bhatia, Zeolite Catalysis; Principles and Applications (CRC press, Inc., Florida, 1990) p. 7.
- [12] D.W. Breck, Zeolite, Molecular Sieve, (John Wiley & Sons, New York, 1974) p. 353.
- [13] 白崎高保, 小林正弘, 工業化學雜誌 72 (1969) p. 1042.
- [14] 富永博夫, ゼオライトの 科學と應用, 1st ed., 野間推道 Ed. (講談社, 東京, 1987) p. 183.
- [15] 김건중, 정상진, 김태준, 권이묵, 한국 화학공학회지 26 (1988) 251.