

## Dealumination에 의한 NaY zeolite의 개질과 VOCs 흡착특성에 관한 연구

강신춘<sup>†</sup> · 이화열 · 박용호

한양대학교 화학공학과  
426-791 경기 안산시 상록구 한양대학교로 55  
(2014년 7월 31일 접수, 2014년 9월 12일 수정본 접수, 2014년 9월 17일 채택)

### A Study on Dealumination of NaY Zeolite and its VOCs Adsorption Properties

Shinchoon Kang<sup>†</sup>, Hwayeol Lee and Yeungho Park

Department of Chem. Engineering, Hanyang University, 55 Hanyangdaehak-ro, Sangnok-gu, Ansan, Gyeonggi 426-791, Korea  
(Received 31 July 2014; Received in revised form 12 September 2014; accepted 17 September 2014)

#### 요 약

본 연구에서는 활성탄을 대체하는 소재로서 재생이 용이하고 열적 안정성이 높은 DAY (Dealuminated Y-type) 제올라이트를 제조하였다. 원료물질로는 NaY 제올라이트를 이용하였으며, 이온교환, 소성, 수증기처리, 산처리의 단계를 거쳐 DAY 제올라이트를 제조하였다. 이때 결정성을 유지하면서 높은 Si/Al ratio를 얻기 위하여 소성 온도, 시간 및 수증기 처리 시간에 변화를 주었다. 또한 제조한 DAY 제올라이트, 원료 물질인 NaY 제올라이트 및 상용 제올라이트인 HISIV 1000에 대하여 상대습도 50%의 공기 흐름 중에서 VOCs 들에 대한 흡착 실험을 하였다. 520 °C에서 4시간 소성 및 7시간의 수증기처리를 통해 제조한 DAY 제올라이트는 결정성이 유지되었고, Si/Al ratio는 80.4이었다. 수분흡착특성은 NaY 제올라이트의 10% 정도로 소수성을 나타내었다. 상용 DAY 제올라이트인 HISIV 1000과 비교한 결과 극성이 강한 MEK에 대해서는 0.8배 정도의 흡착용량을 보였으나, 무극성이거나 극성이 약한 toluene과 EA에 대해서 각각 1.6배, 1.3배 정도 높은 흡착 용량을 보였다.

**Abstract** – In this work, DAY (Dealuminated Y-type) zeolites were prepared to be used as easily regenerable and thermally stable adsorbent substituting activated carbon. NaY zeolites were transformed into DAY zeolites through ion exchange, calcination, steaming, and acid leaching. Calcination temperature and time, and steaming time were changed to increase the Si/Al ratio and maintain crystallinity. Adsorption of VOCs were done for prepared DAY, commercial NaY and Hisiv 1000 in air with relative humidity of 50%. The DAY zeolite prepared by calcination at 520 °C for 4 hrs and steaming for 7 hrs had a same structure and a Si/Al ratio of 80.4. Its adsorption capacity for water vapor was 10% of NaY, indicating its hydrophobicity. Its adsorption capacity for MEK was 0.8 times of Hisiv 1000, that for toluene 1.6 times, and that for EA 1.3 times.

Key words: Dealumination, NaY Zeolite, VOCs, Adsorption, Hydrophobicity

#### 1. 서 론

대기 오염에 영향을 미치는 인자들 중 기존의 오염 물질에 비해 휘발성 유기화합물 (VOCs)이 새롭게 대두되고 있으며, 양적으로도 크게 증가하고 있는 실정이다. 이러한 VOCs는 대부분 증기압이 낮기 때문에 공기 중에서 쉽게 휘발하여 기체가 되어 호흡기에 직접적으로 유입되거나 피부 접촉을 통하여 소화기나 호흡기에 각종 질환을 일으킨다. VOCs의 제어기술로는, 저 VOCs 제품으로의 전환에 의

한 배출 억제, 새로운 시설의 설치 및 관리 등의 개선을 통한 배출 억제, 그리고 VOCs 처리장치를 설치하여 VOCs를 회수하는 방법 등으로 분류할 수 있는데 산업별로 발생원에 따라 농도, 조성, 유량, 온도, 폭발에 대한 안전성 등 배출물의 종류와 그 특성이 다양하다.

지금까지 VOCs의 흡착처리 공정에서 광범위하게 사용되고 있는 활성탄은 뛰어난 경제성과 흡착효율, 그리고 낮은 재생온도의 이점이 있으나 가연성이며, 약 140 °C의 낮은 내열온도를 갖고 있다[1]. 또한, 10,000 ppm 이상의 고농도에서는 과열되어 화재의 위험성이 있을 뿐 아니라 구조가 쉽게 열화될 가능성이 있다. 또한 일부 VOCs에 대해서는 촉매작용으로 인한 또 다른 유해물질의 합성이 이루어질 수 있으며, 50% 이상의 상대습도(relative humidity) 또는 50 °C 이상의 온도에서 흡착용량이 감소하는 등의 단점이 있다.

활성탄의 대체 흡착제로 사용되는 제올라이트(zeolite)는 분자체

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: kangsc@hanyang.ac.kr

‡이 논문은 한양대학교 배성열 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.  
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

(molecular sieve)의 한 종류로서 견고한 3차원 구조를 지닌 결정성 알루미늄 실리케이트이다. 극미세공(microscopic pore)을 내부에 갖고 있는 3차원 구조의 다공성(porous) 결정인 제올라이트는 흡착제 용도로 널리 사용되고 있다. 특히 화제가 빈번한 케톤류의 흡착시에도 사용할 수 있는 소수성 흡착제로서 Y zeolite로부터 알루미늄을 제거하여 DAY zeolite를 만들어 사용하고 있는데, 보통 이온교환, 산처리, 소성, 결정으로부터의 탈알루미늄의 과정을 거쳐서 생산된다[2-9].

제올라이트의 탈알루미늄 방법은 주로 고온에서 스팀을 이용한 수증기처리[2,9], 산처리[4,10] 그리고  $\text{SiCl}_4$ 나  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  등과 접촉하여 Al을 Si로 직접 치환시키는 구조치환[11] 등이 있다. 이외에 EDTA 시약을 사용하거나[4] 포스젠을 사용하는 방법[12] 등 다양한 탈알루미늄법들이 개발되어왔다.

본 연구에서는 VOCs를 저감·회수하기 위하여, 개발 비용이 상대적으로 적고 연속적인 조업이 가능하며 안전도가 높은 흡착제로서 NaY 제올라이트로부터 DAY 제올라이트를 개발하는 연구를 수행하였다.

## 2. 실험방법

DAY 제올라이트의 제조 실험에 사용한 시료는 (주)코스모축매에서 판매되는 분말(powder) 상태의 NaY 제올라이트였으며, 이온 교환과 산 추출에는 일본 JUNSEI사의 70 wt% 질산과 암모니움설페이트(Ammonium sulfate)를 사용하였고, 이들의 특성을 Table 1에 나타내었다. 암모니움설페이트, 질산 및 증류수(DI water)를 각 조건에 맞게 혼합하여 조제한 후 사용하였다.

흡착 실험에 사용될 펠렛은 제조된 DAY 제올라이트만을 사용하여 성형하였다. 흡착 실험에 사용되는 VOCs는 Aldrich사의 액상 Toluene, EA(ethyl acetate), MEK(methyl ethyl ketone)를 버블링하여 사용하였고, 흡착 실험 장치의 보정에는 Rigas(Korea)사의 Master Standards 등급의 Toluene, EA, MEK 가스를 사용하였다(Table 1).

DAY 제올라이트 제조에서 소성 과정에는 Muffle furnace(KMF-300)를 사용하였으며, 탈 알루미늄과정은 스팀 공급 장치를 제작하여 사용하였다(Fig. 1). 비커에 담긴 DI water를 정량펌프로 밀어내 250 °C로 가열된 전기로 1을 통과시켜 스팀으로 전환한 후 전기로 2 내에 설치된 제올라이트가 담긴 내경 30 mm, 길이 450 mm인 quartz reactor로 공급하여 수행하였다.

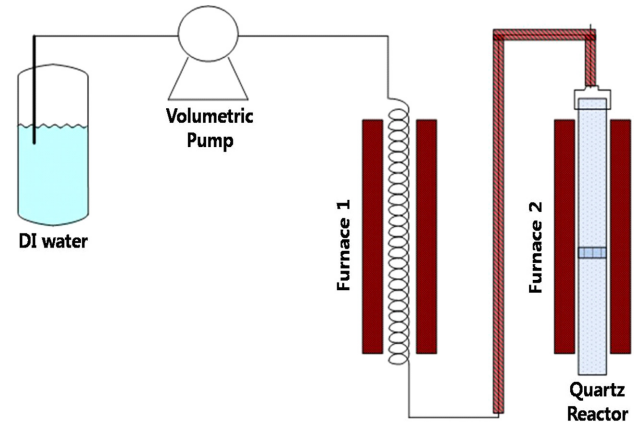


Fig. 1. Scheme of hydrothermal treatment apparatus.

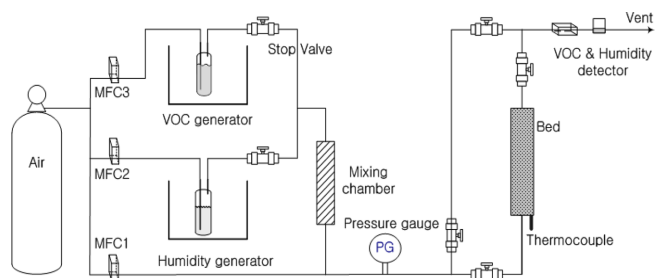


Fig. 2. Scheme of VOCs adsorption experiment apparatus.

제올라이트의 VOC 흡착 실험 장치를 Fig. 2에 나타내었다. carrier로 사용된 air는 moisture generator를 통과시켜 상대습도를 50%로 유지하였으며, 이를 VOC generator를 통과한 air와 mixing chamber에서 혼합한 후 총괄유량 1.4 L/min의 유속으로 흡착 베드를 통과시켰다. 흡착 베드를 통과한 air의 VOCs 농도 및 상대습도는 독일 AHLBORN사의 ALMENO®2890-9 Detector로 매 1초마다 측정하였다.

제조한 DAY 제올라이트의 결정성 분석은 일본 Philips사의 X선 회절 분석기(XRD, X-ray diffractometer, PW-1730)를 사용하였고, 입자 형태 및 표면 관찰과 성분 분석에는 일본 Hitachi사의 전계방사형 주사전자현미경(FE SEM, Field Emission Scanning Electron Microscope, S-4800)을 사용하였으며, 성분 분석은 일본 Rigaku사의 파장분산형 형광 X선 분석기(XRF, Wavelength Dispersive X-ray

Table 1. NaY zeolite & used materials properties

zeolite type	Si/Al ratio	Composition (Atomic%)			
		O	Na	Al	Si
NaY zeolite	2.9	64.7	7.18	7.2	20.92
Compound name	MW(g/mol)	Density(g/cm <sup>3</sup> )	Assay(%)	Grade	Company
Ammonium Sulfate (S)	132.14	1.769	99.5	GR	JUNSEI
Nitric Acid (L)	63.01	1.413	69 - 70	GR	JUNSEI
Toluene (L)	92.14	0.867	99.8	-	Sigma Aldrich
Ethyl Acetate (L)	88.11	0.897	99.6	-	Sigma Aldrich
Methyl Ethyl Ketone (L)	72.11	0.805	99.6?	-	Sigma Aldrich
Toluene (g)	92.14	0.867	98 - 99?	Master Stds	Rigas, Korea
Ethyl Acetate (g)	88.11	0.897	98 - 99	Master Stds	Rigas, Korea
Methyl Ethyl Ketone (g)	72.11	0.805	98 - 99	Master Stds	Rigas, Korea

**Table 2. Procedure for the preparation of DAY zeolite**

Abbreviated nomenclature of the zeolite	Description of the operation
NaY	1. Commercial NaY zeolite 8 g
NaNH4Y-1	2. Ion exchange 1 : 0.5hr at 102 °C, 132.14 g Ammonium Sulfate + 500 ml DIwater
NaNH4Y-2	3. Ion exchange 2 : 0.5hr at 102 °C, 132.14 g Ammonium Sulfate + 500 ml DIwater
NaHY	4. Calcination : (0.5, 2, 3, 4)hr at (280, 400, 520, 640)°C
NH4HY-1	5. Ion exchange 3 : 1.0hr at 102 °C, 198.21 g Ammonium Sulfate + 1500 ml DIwater
NH4HY-2	6. Ion exchange 4 : 1.0hr at 102 °C, 198.21 g Ammonium Sulfate + 1500 ml DIwater
HY	7. Steaming : (1, 3, 4, 5, 7)hr at 820 °C, 50 ml(DIwater)/hr
DAY	8. Acid Leaching : 4.0hr at 103 °C, Nitric Acid (4.0 N)
DAY	9. Activation : 3.0hr at 300 °C

Fluorescence, ZSX Primus II)를 사용하였다.

DAY 제올라이트의 제조 방법은 McDaniel and Maher[5]의 방법을 기본으로 하였다. 이는 수증기처리나 또는 산 처리시 수반되는 결정성의 손실을 방지하기 위해 이온 교환, 수증기처리 및 산 처리를 조합하여 사용하는 방법이며, 이를 Table 2에 요약하였다.

이온 교환은 Table 2에 나타난 것처럼 총 4회 수행하였다. 첫 번째와 두 번째 이온교환에서는 2-neck 둥근 플라스크에 정해진 양의 ammonium sulfate와 DI water를 사용해 조제한 2 M의 ammonium sulfate solution에 원료 NaY 제올라이트를 넣고 가열 및 교반시켰다. 이후 muffle furnace에서 소성(calcination)하는 과정을 거치는데 이는 수열 처리와 산 처리에서 생길 수 있는 제올라이트의 결정성(crystallinity) 저하를 방지하기 위한 매우 중요한 작업이다[13]. 본 연구에서는 이 이온 교환 과정 중간에 소성과정을 삽입하였다. 소성은 280, 400, 520 및 640 °C에서 수행하여 소성 온도가 결정성에 미치는 영향을 살펴보고, 또한 소성 시간을 0.5, 2, 3 및 4시간으로 변화시켜 소성 시간이 결정성에 미치는 영향을 살펴보았다. 이런 과정의 상이점을 시료의 이름과 함께 Table 3에 정리하였는데, 시료명의 의미는 앞의 DA가 탈 알루미늄(Dealumination)을 의미하고, Y는 Y 제올라이트, C는 소성 시간, T는 소성 온도, S는 스팀 공급 시간을 의미하며, 앞의 숫자들은 각각 소성 시간, 소성 온도, 스팀의 공급 시간을 의미한다. DAY0C0T3S는 이온 교환과정 사이에 소성과정을 거치지 않은 시료이다.

수증기 처리는 Fig. 1의 장치를 이용하여 수행하였다. Furnace 1로 주입되는 DI water의 양은 정량펌프를 이용하여 조절하였다. Furnace 1에 주입된 DI water의 양은 시간 당 공급된 양으로 표시하였다. 50 ml의 DI water가 스팀으로 기화할 경우, 부피가 약 1673배로

팽창하게 된다. DI water 50 ml/hr는 스팀 83.7 L/hr에 해당된다. 이렇게 공급된 DI water는 250 °C로 가열된 Furnace 1을 통과 하면서 스팀으로 전환되고, 전환된 스팀은 Furnace 2에 장착된 Quartz reactor로 공급한다. 이 때 스팀의 응축을 방지하기 위해 Heating tape을 이용하여 이동 경로를 200 °C로 가열하였다. Quartz reactor의 내경은 30 mm, 길이는 450 mm로 제작하였다.

수증기 처리는 처리 온도, 시간 및 스팀의 양에 영향을 받는데, 본 연구에서는 처리온도와 DI water 공급량을 820 °C와 50 ml/hr로 고정하였고[14], DI water의 공급 시간을 1, 3, 4, 5 및 7 hr로 하여 공급 시간에 따른 Si/Al ratio의 변화를 확인하였으며, 이런 처리시간의 상이점을 시료의 이름에 반영하여 Table 2와 Table 3에 나타내었다.

산 처리는 150 ml의 2-neck 둥근 플라스크에 69~70% 질산과 DI water를 사용하여 4.0N 질산 100 ml를 조제하여 사용하였다. 산 추출의 경우 산의 종류와 농도, 온도, 시간 등에 따라 수열 처리에 의해 격자 외부로 나온 Al의 제거가 충분히 이루어지지 않을 수 있거나 제올라이트의 결정성 저하를 초래 할 수 있기 때문에 예비 실험을 통해 적절한 조건을 찾았으며, 결정된 산처리 조건은 4.0N의 질산농도에서 4 hr, 103 °C 이었다.

산 처리된 제올라이트는 아스피레이터를 사용해 감압 건조하였고 건조된 시료를 다시 muffle furnace 내에서 3 hr, 300 °C로 활성화시켜 주었다. 제올라이트의 경우 전체 부피의 약 40% 이상을 차지하는 세공으로 인해 단순 건조만으로 산의 제거가 충분히 이루어지지 않기 때문에 세공 내부로 침투한 산을 완전하게 제거하기 위해 활성화시켜주는 과정이 필수적으로 있어야 한다.

순수한 제올라이트만의 흡착 특성을 보기 위해 펠렛 제조 과정에서 바인더 등과 같은 다른 시료는 섞지 않고, 내경 4 cm로 제작한 몰드(Mold) 속에 1.5 g의 시료를 채워 넣고 5분 동안 3000 kg의 압력을 가하였다. 만들어진 펠렛을 분쇄하여 7번과 14번 체(seive) 사이에 모이는 입자들을 흡착실험을 위한 시료로 보관하였다. 형성된 입자의 크기는 1.4~2.8 mm 정도이었다.

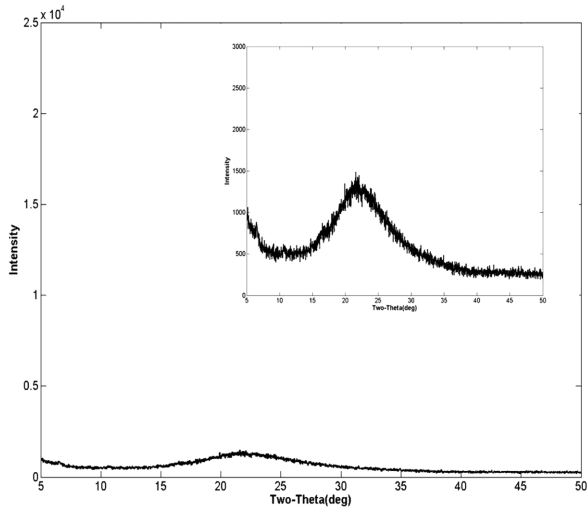
흡착 실험은 Fig. 2에 도시된 실험 장치를 사용하여 동적흡착 실험을 하였다. 보관된 펠렛은 Muffle furnace에서 500 °C, 1 hr의 하소 단계를 거쳐 Silica gel이 채워진 Desiccator에서 1 hr 동안 방랭 및 방향화를 거친 후, 흡착 베드에 장착하였으며, 펠렛 상태의 시료 2 g을 흡착 베드(내경 5 mm)에 8 cm 정도의 높이로 쌓았다. VOC generator, Moisture generator, 흡착 베드에 공급되는 모든 유량은 MFC(Mass Flow Controller)로 조절하였으며, 일정한 VOCs와 수분을 발생시키기 위해 2대의 항온수조(JEIO TECH, RW-2025G, Korea)를 사용하였다. VOCs (Toluene, MEK 또는 EA)는 main flow인 air와 수분(25 °C, RH 50%)을 혼합하여 총 1.4 L/min의 유속으로 흘러주

**Table 3. Treatment variations in the modified NaY zeolite**

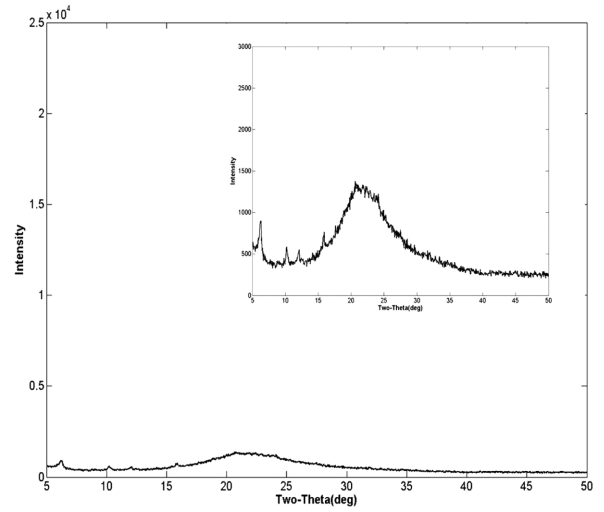
Symbol	Variations*
DAY0C0T3S	4. Calcination : none
DAY1C280T3S	4. Calcination : 1hr at 280 °C
DAY1C400T3S	4. Calcination : 1hr at 400 °C
DAY1C520T3S	4. Calcination : 1hr at 520 °C
DAY1C640T3S	4. Calcination : 1hr at 640 °C
DAY0.5C520T3S	4. Calcination : 0.5hr at 520 °C
DAY2C520T3S	4. Calcination : 2hr at 520 °C
DAY3C520T3S	4. Calcination : 3hr at 520 °C
DAY4C520T3S	4. Calcination : 4hr at 520 °C
DAY1C520T1S	7. Steaming : 1hr at 820 °C, 50 ml/hr
DAY1C520T4S	7. Steaming : 4hr at 820 °C, 50 ml/hr
DAY1C520T5S	7. Steaming : 5hr at 820 °C, 50 ml/hr
DAY1C520T7S	7. Steaming : 7hr at 820 °C, 50 ml/hr

었으며, 흡착 베드의 후단에서 air의 VOC 농도 및 상대습도는 독일 AHLBORN사의 ALMENO<sup>®</sup> 2890-9 Detector로 매 1초마다 측정하였다.

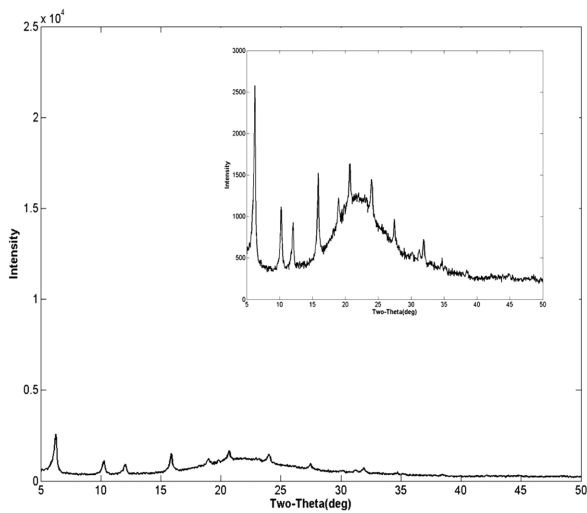
제조된 DAY 제올라이트의 소수성 전환을 확인하기 위하여, 친수성인 NaY 제올라이트와 동일한 조건에서 흡착 실험을 하여 비교하였고, VOCs에 대한 흡착 성능을 평가하기 위하여, 판매중인 DAY



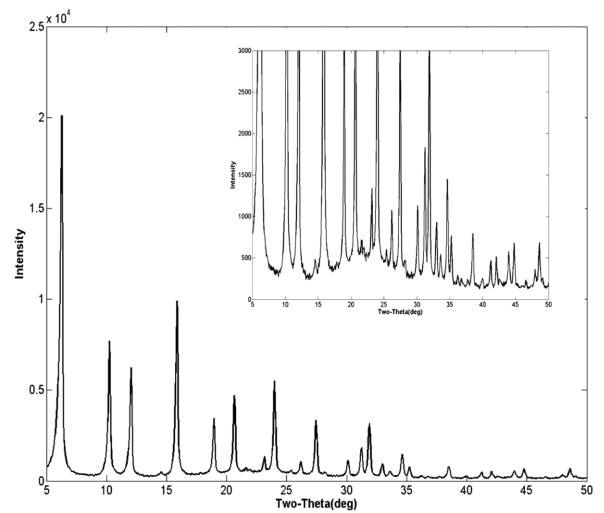
(a) DAY0C0T3S, 0°C



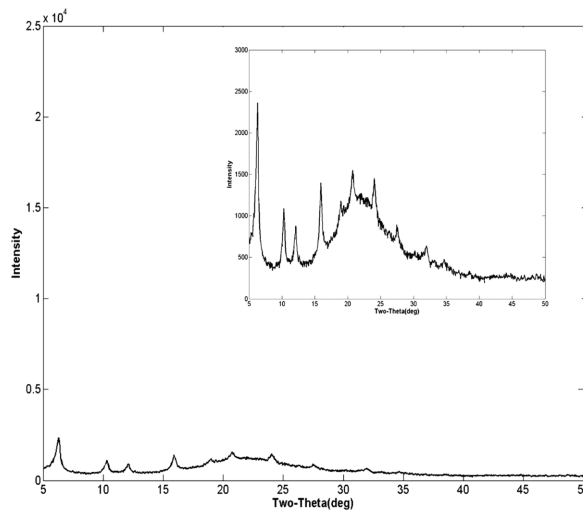
(b) DAY1C280T3S, 280°C



(c) DAY1C400T3S, 400°C



(d) DAY1C520T3S, 520°C



(e) DAY1C640T3S, 640°C

Fig. 3. XRD patterns of zeolites as a function of calcination temperatures.

제올라이트 중의 하나인 UOP사의 HISIV 1000과 동일한 조건에서 흡착 실험을 하여 비교하였다.

### 3. DAY 제올라이트의 제조

#### 3-1. 소성 온도의 영향

소성 온도가 DAY 제올라이트를 제조함에 있어서 결정성에 미치는 영향을 알아보기 위해 Table 2에 있는 다른 조건은 모두 동일하게 진행하되 소성 시간은 1시간으로 고정하고 소성 온도에 변화를 주어 실험을 하였다. 실험에 사용된 시료는 DAY0C0T3S, DAY1C280T3S, DAY1C400T3S, DAY1C520T3S, DAY1C640T3S이다.

제조된 시료의 XRD 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 소성을 하지 않은 DAY0C0T3S는 결정이 완전히 무너져 2theta 20° 부근에서 완만한 경사를 보이는 비결정형(Amorphous phase)의 XRD pattern을 나타내었다. 280 °C, 400 °C, 640 °C에서 소성한 DAY1C280T3S, DAY1C400T3S, DAY1C640T3S는 결정형과 비결정형의 XRD pattern이 혼재되어 있음을 알 수 있다. 280 °C에서 소성한 DAY1C280T3S는 결정형의 XRD pattern의 intensity가 특히 낮아 비결정형의 XRD pattern에 일부 가려지기 때문에 2theta 20° 부근에서는 잘 확인되지 않았다. DAY1C400T3S, DAY1C640T3S는 결정형 XRD pattern이 존재하고 있음은 구별이 가능하지만 XRD peak intensity가 낮아서 비결정형의 XRD pattern이 뚜렷하게 확인되었다. 하지만 520 °C에서 소성한 DAY1C520T3S는 전형적인 DAY 제올라이트의 XRD pattern을 보이고 있으며, 비결정형의 XRD pattern을 찾을 수 없었다.

Fig. 4에 원료 물질인 NaY 제올라이트와 결정이 잘 발달된 DAY1C520T3S의 XRD pattern을 함께 나타내었다. NaY 제올라이트의 주요 XRD pattern을 intensity 크기순으로 나열하면 2theta가 6.30, 23.70, 15.72, 27.10, 31.44, 20.42, 10.20에서 나타나고 DAY1C520T3S의 경우는 6.30, 15.90, 10.30, 12.05, 24.05, 20.70, 27.50에서 나타난다. 전체적으로 DAY1C520T3S의 XRD pattern이 NaY 제올라이트에 비해 더 높은 intensity를 갖고 있으며, XRD pattern이 오른쪽으로 이동하는 Blue shift 현상이 관찰되었다. 이는 제올라이트의 골격 구조에서 알루미늄이 제거됨에 따라 격자의 일부에 변화가 있었거나

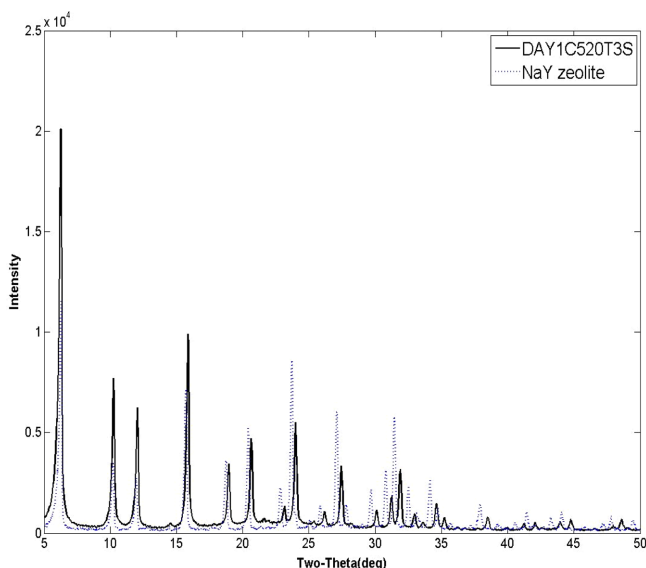


Fig. 4. XRD patterns of DAY1C520T3S and NaY zeolites.

Si가 제거됨에 따른 제올라이트 구성 성분의 조성에 변화가 생겼기 때문이며, 제올라이트의 후처리에 의해 조성이 변하더라도 결정성은 유지된 것으로 판단되었다.

소성 온도에 따른 실험결과로부터 비소성시료와 280 °C, 400 °C, 640 °C에서 소성한 시료들은 전반적으로 NaY 제올라이트에 비해 XRD peak intensity가 낮아졌기 때문에 결정성에 큰 손실이 생겨 본래의 기능을 하기 어렵지만, 520 °C에서 소성한 시료는 후처리에 의해 조성이 변하더라도 결정성은 유지하고 있음을 확인할 수 있었다.

#### 3-2. 소성 시간의 영향

소성 시간이 DAY 제올라이트의 결정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 다른 실험 조건은 Table 2를 따라 진행하되 소성 온도를 520 °C로 고정하고 소성 시간을 0.5, 1, 2, 3 및 4hr로 변화시켜 실험 하였다. 사용된 시료는 DAY0.5C520T3S, DAY1C520T3S, DAY2C520T3S, DAY3C520T3S, DAY4C520T3S이며, XRD 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

0.5hr 동안 소성한 시료는 1hr 이상으로 소성한 시료들에 비해 XRD peak intensity가 낮게 나왔으며 또한 2theta가 20° 근처에서 완만한 비결정형의 XRD pattern이 발견되었다. 반면에 1hr 이상 소성한 시료들에서는 전체적으로 NaY 제올라이트에 비해 XRD peak intensity가 높아지고, 소성 시간에 따라 약간의 변화를 확인할 수 있었으며, 비결정형 XRD pattern도 보이지 않았다.

이 실험을 통해 결정성 저하가 생기지 않는 온도인 520 °C로 소성을 하더라도 1hr 이상 소성해야만 충분한 결정성의 유지가 이루어진다는 결론을 내릴 수 있었다. 0.5hr의 경우와 같이 적절한 온도에서 소성하더라도 소성 시간이 부족하면 제올라이트의 결정성 저하가 생길 수 있음을 확인하였다. 따라서 적절한 소성 조건은 520 °C에서 1hr 이상이라 판단되며, 또한 1hr 보다는 2hr 이상의 조건에서 조금 더 높은 XRD peak intensity를 확인할 수 있었다. NaY 제올라이트를 이용하여 DAY 제올라이트를 제조함에 있어서 이온 교환, 수증기처리, 산 처리와 같이 여러 단계를 거치지만 이온 교환 작업 사이에 있는 소성 단계가 제올라이트의 결정성에 지대한 영향을 미치는 요인 중에 하나임을 알 수 있었다.

한편 원료 물질인 NaY 제올라이트와 결정성이 무너진 DAY0C0T3S, 후처리 후에도 결정성이 유지된 시료 중 하나인 DAY4C520T3S에 대하여 FE SEM(Scanning Electron Microscope) 분석을 통해 입자의 형태 및 표면을 관찰하였으며 이를 Fig. 6에 나타내었다.

일부 문헌[13]에는 결정성이 확보된 Y 제올라이트의 경우 뚜렷한 입방체의 형태를 나타내며, 결정성이 떨어질수록 원형에 가깝게 나타난다고 하였으나, NaY 제올라이트와 결정성이 무너진 DAY0C0T3S, 그리고 결정성이 유지된 DAY4C520T3S의 20,000배율에서는 모두 비슷한 크기와 형태의 입자가 관찰되어 그 차이점을 찾을 수 없었다. 그러나 200,000배율에서는 입자의 표면 상태가 관찰 되었는데, DAY0C0T3S는 결정을 볼 수 없지만, DAY4C520T3S는 표면에 작은 돌기가 모인 듯한 형태의 결정을 관찰할 수 있었다.

#### 3-3. 스팀 공급 시간의 영향

DAY 제올라이트 제조 과정에서 탈 알루미늄 정도를 높이기 위해, 스팀 공급 시간에 따른 Si/Al ratio의 변화를 조사하였다. 기본적인 실험 방법은 Table 2와 동일하게 진행하나, 앞의 실험을 통해 얻은 소성 온도 520 °C, 소성 시간 4시간을 동일하게 적용하였으며, 수열

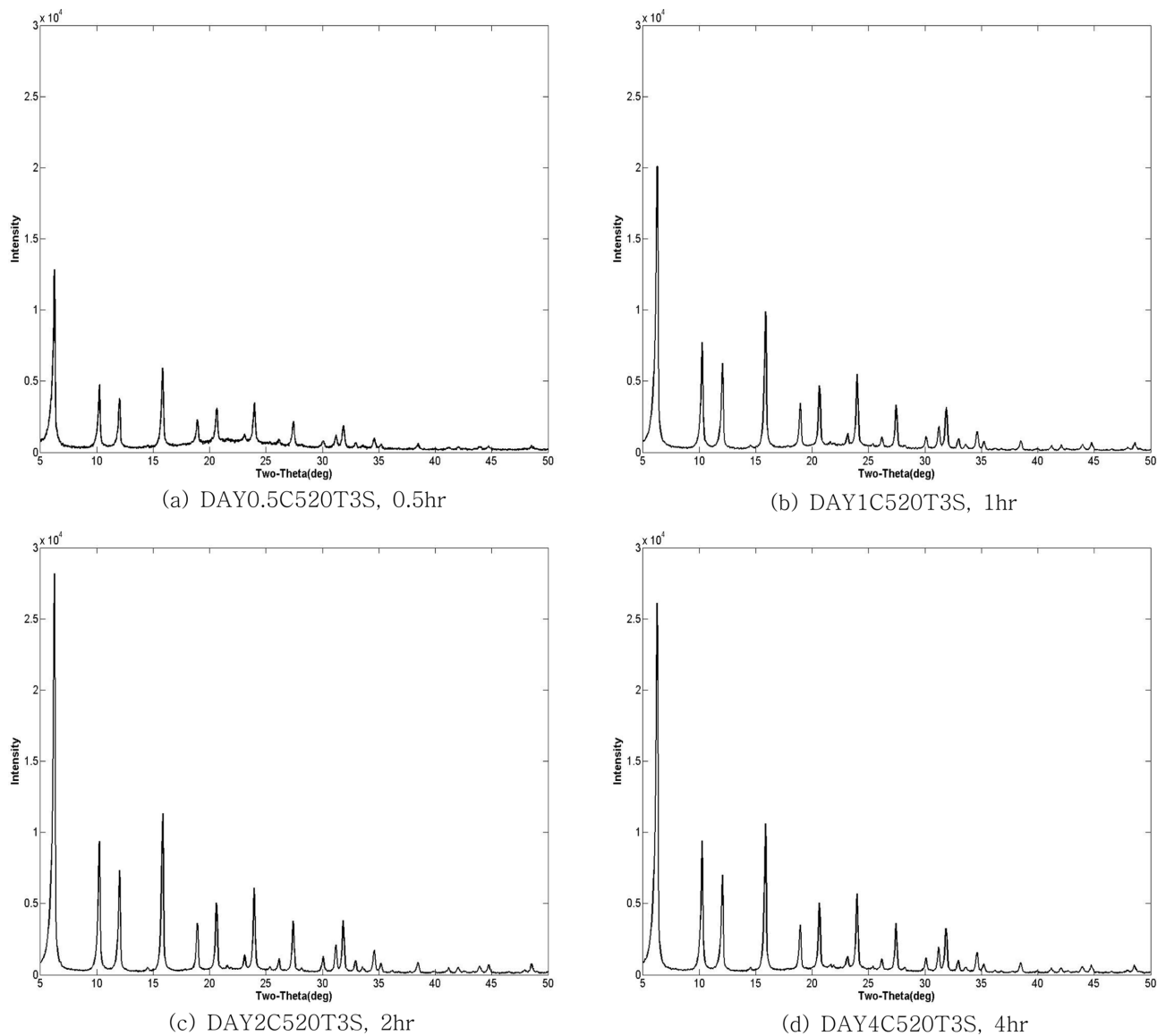


Fig. 5. XRD patterns of zeolites as a function of calcination time.

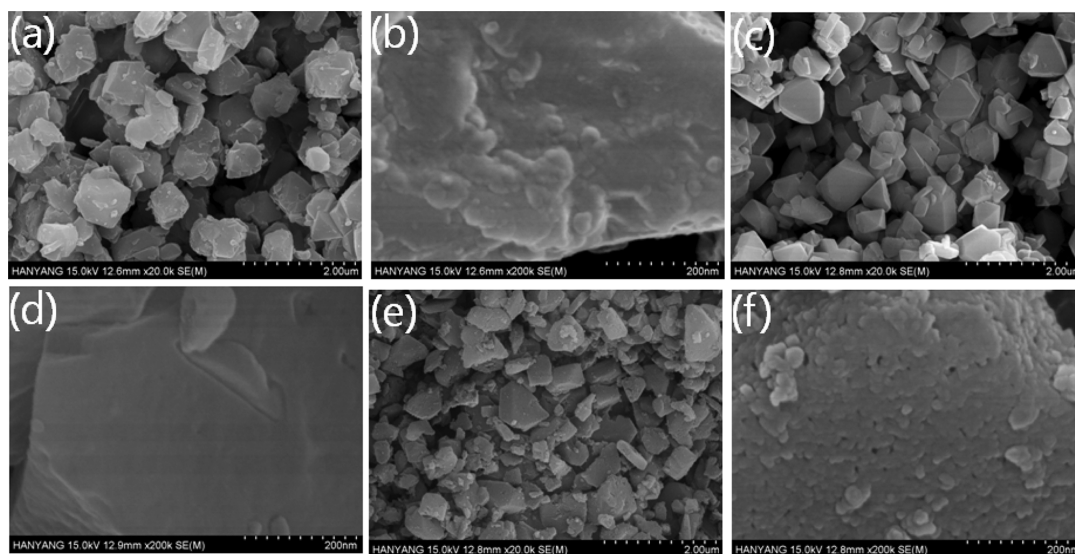
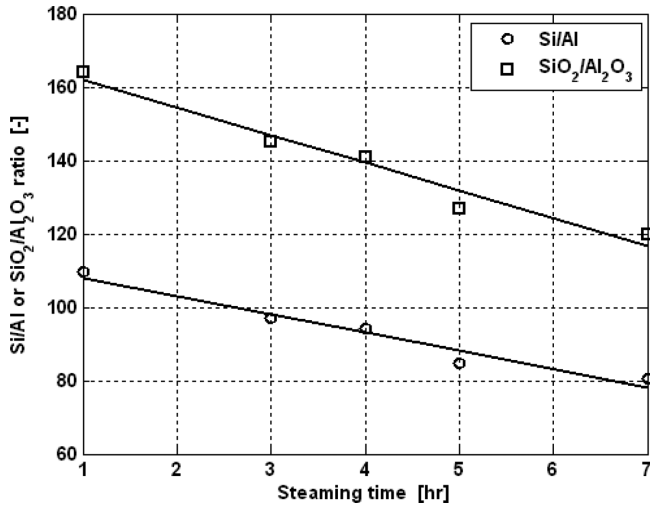


Fig. 6. FE SEM images of NaY zeolite, DAY0C0T3S, and DAY4C520T3S. (a) NaY zeolite, x20,000, (b) NaY zeolite, x200,000, (c) DAY0C0T3S, x20,000, (d) DAY0C0T3S, x200,000, (e) DAY4C520T3S, x20,000, (f) DAY4C520T3S, x200,000.

Table 4. XRF data of zeolites at different steaming time, Si/Al and SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios

Sample	Steaming time(hr)	Na	Si	Al	Si/Al ratio	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ratio
DAY4C520T1S	1	0.012	99.971	0.8593	109.5	98.344	1.0169	164.1
DAY4C520T3S	3	0.0	98.058	0.9724	96.9	98.319	1.1508	145.0
DAY4C520T4S	4	0.0	97.941	0.9998	94.1	98.241	1.1827	141.0
DAY4C520T5S	5	0.0	97.411	1.1052	84.7	97.775	1.3076	126.9
DAY4C520T7S	7	0.0	97.948	1.1705	80.4	98.091	1.3876	120.0

Fig. 7. Si/Al and SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio tendency at different steaming time.

처리 온도를 820 °C로 고정하고 스팀의 공급 시간을 1, 3, 4, 5 및 7hr로 변화시켰다. 스팀은 DI water를 시간 당 50 ml의 일정한 속도로 Furnace 1에 주입하여 스팀으로 전환한 후 공급하였다. 이 실험에 사용된 시료는 DAY4C520T1S, DAY4C520T3S, DAY4C520T4S, DAY4C520T5S, DAY4C520T7S이다.

제조된 시료의 성분 분석과 Si/Al ratio를 파악하기 위해 bulk 성분 분석이 가능한 XRF를 이용하여, 스팀 공급 시간의 변화에 따른 각 시료의 Na, Si, Al을 정량 분석하였고, 이로부터 각 성분의 무게비와 Si/Al ratio를 구하여 Table 4에 나타내었으며, Si/Al ratio의 변화를 Fig. 7에 나타내었다.

모든 시료에서 Na는 아주 적은 양이거나 검출되지 않았으며, 전체적으로 Al도 많이 제거되었음을 알 수 있다. 스팀 공급 시간을 1 시간에서 7시간으로 변화시켰을 때, Si의 무게 비는 99.12, 98.99, 99.02, 98.88, 98.82로 감소했으며, Al의 무게 비는 0.87, 1.01, 0.98, 1.12, 1.18로 증가하였다. Si/Al ratio는 110에서 80 정도의 범위를 나타내었으며, 스팀 공급 시간이 7hr로 가장 긴 DAY4C520T7S에서는 가장 낮은 80정도가 나왔으며 스팀의 공급 시간이 1hr로 가장 짧았던 DAY4C520T1S의 경우 가장 높은 110이 나왔다.

스팀 공급 시간의 증가는 제올라이트의 탈 알루미늄화를 촉진시킨다고 하였으나[15], 본 연구에서는 스팀 공급 시간의 증가에 따라 Si/Al ratio가 감소하는 경향을 보였다. Si/Al ratio는 산 처리에도 영향을 받는데 본 연구에서는 모든 산 처리 조건을 동일하게 수행하였기 때문에 수열 처리에 의해 격자 외부로 빠져나온 Al이 완전하게 제거되지 않았거나, 더 많은 Al을 격자 외부로 빼낸 시료에서 산 처리가 원활히 이루어지지 못하여 남아있는 Al이 제올라이트의 공포에 존재하기 때문에 Si/Al ratio가 감소된 것으로 생각된다.

한편 본 연구에서 표기한 Si/Al ratio를 DAY 제올라이트 판매 기업에서 표기하는 방식인 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio로 바꿔 표기할 경우, 가장 낮은 Si/Al ratio를 나타낸 DAY4C520T7S의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio는 120으로 다시 표기할 수 있다. 이는 상용 제품인 HISIV 1000(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio=22)과 비교해 보아도 상당히 높은 수치이므로 DAY4C520T7S는 높은 안정성과 큰 소수성을 확보했다고 볼 수 있다.

이상의 결과를 종합하면 소성은 520 °C, 2hr 이상에서, 수열 처리는 820 °C, 1hr 동안 50 ml/hr의 속도로 DI water를 공급, 산 처리는 4N의 질산을 이용하여 103 °C에서 4hr 수행하는 것이 최적의 조건이라 판단되었다.

#### 4. DAY 제올라이트의 흡착 특성

제조된 DAY 제올라이트 중 DAY4C520T7S(이하 DAY)를 대표 시료로 택하여 흡착 실험을 진행하였다. 수분 및 VOCs의 흡착 특성을 평가하기 위해 상대 습도 50%(RH50%)인 air흐름과 VOCs를 함유한 air흐름 및 bulk air흐름을 혼합하여 총 1.4 L/min의 유속으로 25 °C를 유지하면서 2 g의 흡착제가 담긴 흡착 베드로 공급하였으며 흡착 베드의 후단에서 시간에 따른 상대 습도와 VOCs의 농도 변화를 1초 간격으로 관찰하였다. 또한 개질한 DAY의 수분 흡착에 대한 성능을 비교하기 위하여 개질하기 전인 NaY 제올라이트(이하 NaY)와 DAY 제올라이트로 판매되는 HISIV 1000(이하 HIS)에 대하여 동일한 조건으로 흡착 실험을 행하였다.

흡착실험에서 흡착제에 남아있는 흡착질의 양은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{Residual Amounts} = \text{Adsorption Amounts} - \text{Desorption Amounts}$$

$$= \frac{F}{m} \int_0^{t_f} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt = \frac{F}{m} \int_0^{t_f} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt - \frac{F}{m} \int_{t_b}^{t_f} \left(\frac{C}{C_0} - 1\right) dt$$

여기서 F는 유입가스 중 흡착질의 질량유량[g/sec], m은 흡착제의 양[g], C<sub>0</sub>은 유입가스 중 흡착질의 농도[ppm], C는 검출가스의 농도[ppm]이며, t<sub>b</sub>는 경쟁흡착에 의해 흡착된 흡착질이 탈착되기 시작하는 시간으로서 C가 C<sub>0</sub>보다 커지기 시작하는 시간[sec]이고, t<sub>f</sub>는 C가 최종적으로 C<sub>0</sub>에 도달할 때의 시간[min]을 나타낸다.

흡착 실험을 일반 대기 환경과 유사한 50%의 상대 습도에서 VOCs를 혼합하여 수행했기 때문에 흡착제의 친수성-소수성이 흡착 특성과 성능에 미치는 영향이 매우 크다. 또한 단일성분이 아닌 이성분계 흡착질은 경쟁 흡착하기 때문에 서로 다른 특성을 나타낸다. RH50%에서 toluene, EA 및 MEK를 500 ppm 주입했을 때의 VOCs와 수분의 흡착실험 결과를 Fig. 8, 9 및 10에 나타내었고, RH50%에서 toluene의 주입농도를 250, 500, 1000 및 2000 ppm으로 변화시켰을 때의 toluene과 수분의 흡착실험 결과를 Fig. 11 및 12에 나타내었으며 이들 결과를 Table 5에 함께 나타내었다.

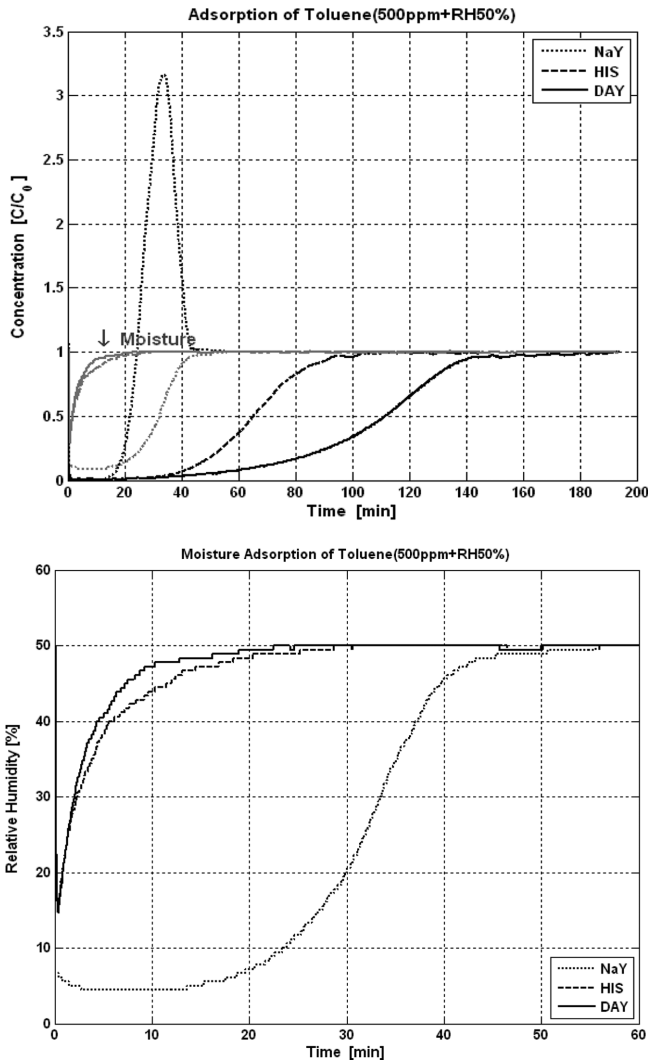


Fig. 8. Adsorption of toluene and moisture for toluene 500ppm+RH50% on NaY, HIS and DAY zeolite.

4-1. 수분흡착

Toluene(500 ppm+RH50%)의 흡착실험에서 수분 흡착은 NaY 제올라이트의 경우 흡착이 시작되고 10분 정도에 9%의 최소 흡착량을 나타내며 과파(breakthrough)되었고, 40분 정도에 90%에 도달하였으며, 제올라이트 1 g당 흡착량은 약 0.2564 g이었다. 소수성 제올라이트인 HIS의 경우는 0.3분에 30%의 최소 흡착량으로 과파되었으며 90%에 도달하는 시간은 12분이었고 흡착량은 0.0354 g이었다. 본 실험에서 제조한 DAY의 경우는 0.3분에 29%의 최소 흡착량으로 과파하여 90%에 도달하는 시간은 7.5분 정도이었고 흡착량은 약 0.0260 g로 나타났다. EA와 MEK 흡착실험의 수분흡착결과도 toluene의 경우와 유사한 경향을 나타내었으며 이들의 과파시간, 90% 흡착시간 및 흡착량을 Table 5에 나타내었다.

모든 VOCs들에 대한 DAY와 HIS의 과파시간은 NaY의 3% 정도에 불과했으며, toluene에 대한 수분의 90% 도달시간은 DAY가 NaY의 19%, HIS의 63% 정도였고, 수분흡착용량은 DAY가 NaY의 10%, HIS의 73%에 불과하였다. EA에 대한 수분의 90% 도달시간은 DAY가 NaY의 10%, HIS의 31% 정도였고, 수분흡착용량은 NaY의 6% 정도로 작았고 HIS보다는 약 45% 정도 작았다. MEK에 대한 수분의

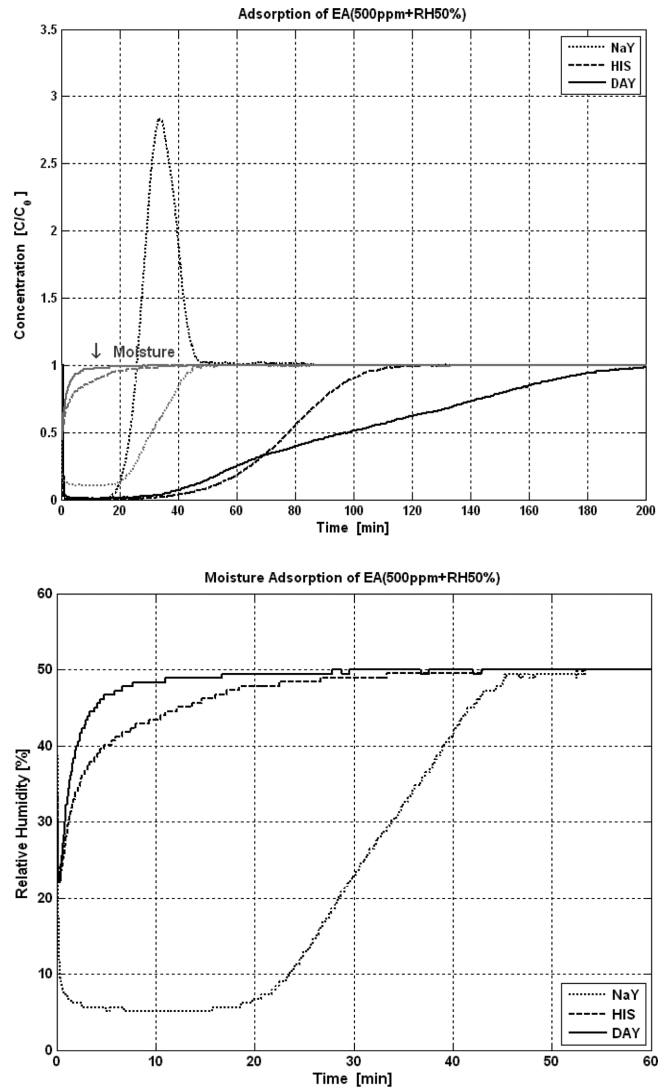


Fig. 9. Adsorption of EA and moisture for EA 500ppm+RH50% on NaY, HIS and DAY zeolite.

90% 도달시간은 DAY가 NaY의 8%, HIS의 30% 정도에 불과하였고, 수분흡착용량은 NaY의 7% 정도로 작았고 HIS보다는 약 54% 정도 작았다.

수분에 대한 흡착시간과 흡착량을 비교하여 볼 때 DAY 제올라이트인 HIS와 DAY는 NaY와는 다르게 소수성을 나타내었으며 특히 DAY는 HIS보다 수분의 흡착시간도 짧고 흡착량도 적어 명백한 소수성을 나타내었다.

4-2. VOCs 흡착

Toluene(500 ppm+RH50%)의 흡착실험에서 toluene의 흡착은 NaY의 경우 10% 흡착에 필요한 시간은 17.3분이었고 90% 흡착에 필요한 시간은 23.8분이었다. 그러나 24.1분부터 탈착이 시작되어 이후 약 25분 동안에 거의 탈착이 진행되었다. 흡착량은 0.0316 g 탈착량은 0.0315g로서 거의 모든 toluene이 탈착되었고 흡착진행 시간과 탈착진행 시간은 거의 같았다. 이에 비해 HIS의 경우는 43.5분, 86분에 10% 흡착 및 90% 흡착을 보였으며 흡착량은 0.0938 g 정도 이었고 탈착은 일어나지 않았다. DAY도 65분 및 135분에 10% 흡

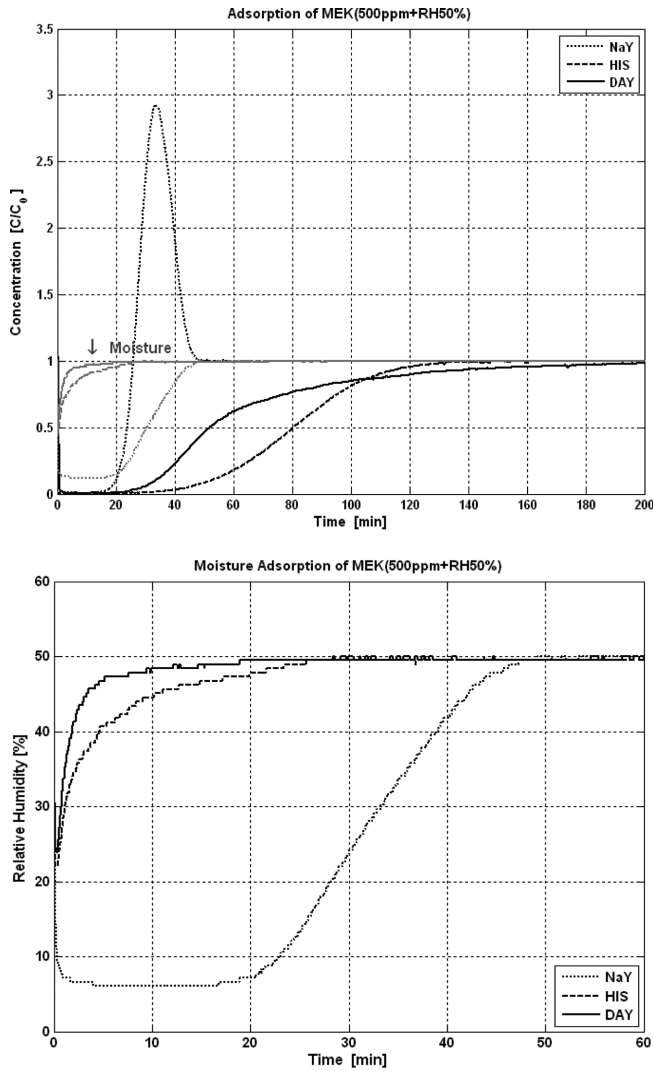


Fig. 10. Adsorption of MEK and moisture for MEK 500ppm+RH50% on NaY, HIS and DAY zeolite.

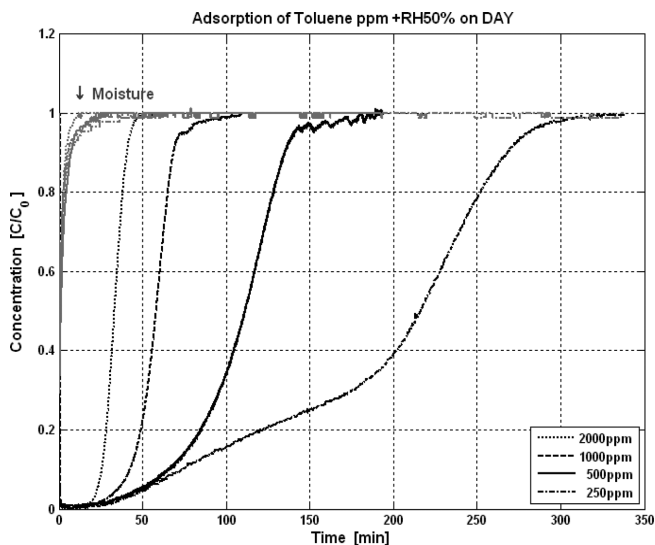


Fig. 11. Adsorption of toluene and moisture for toluene(ppm+RH50%) composition of 250, 500, 1000 and 2000 ppm on DAY zeolite.

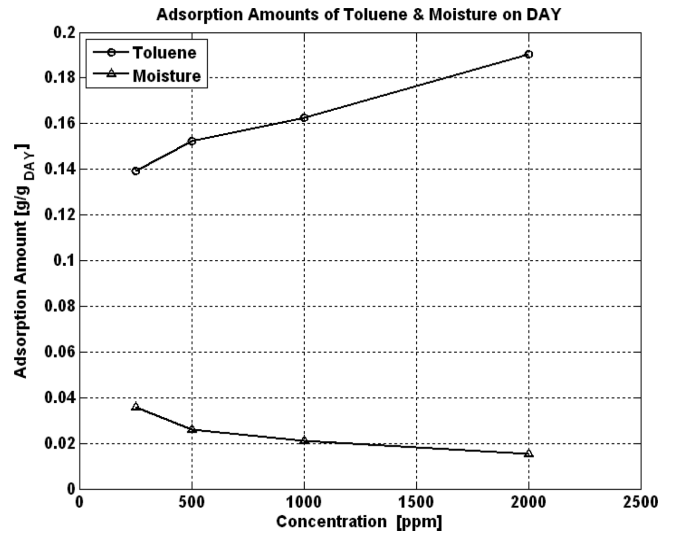


Fig. 12. Comparison of toluene and moisture adsorption capacities for toluene(ppm+RH50%) composition of 250, 500, 1000 and 2000 ppm on DAY zeolite.

착 및 90% 흡착을 보였고 역시 탈착은 나타나지 않았으며 흡착량은 0.1524 g 정도이었다.

비극성 물질인 toluene에 대한 흡착시간과 흡착량을 비교하여 볼 때 NaY 제올라이트는 친수성이 큰 물질이므로 수분의 흡착력이 VOCs 들에 비해 상대적으로 매우 커서 수분흡착량 증가에 따라 흡착되었던 소수성인 VOCs가 탈착되는 현상이 나타났다고 볼 수 있다. 흡착이 시작된 초반에는 수분흡착과 VOCs 흡착이 동시에 일어나지만 수분흡착이 증가함에 따라 흡착되었던 VOCs는 수분과의 경쟁 흡착에 의해 탈착되고 그 공간을 빠른 속도로 수분이 채우기 때문에 VOCs가 모두 탈착되는 것으로 판단되었다. 반면에 HIS나 DAY의 경우는 소수성이어서 수분을 거의 흡착하지 않기 때문에 VOCs들은 긴 시간에 걸쳐 점진적으로 흡착하여 평형에 도달하고 VOCs가 탈착하는 현상도 보이지 않는 것으로 사료되었다.

EA와 MEK의 흡착실험 결과도 toluene의 경우와 유사한 경향을 나타내었으며 이들의 10%, 90% 흡착시간 및 흡착량을 Table 5에 나타내었다. toluene의 10% 흡착 도달시간은 DAY가 NaY의 3.8배, HIS의 1.5배 더 걸렸고, 90% 도달시간은 DAY가 NaY의 5.7배, HIS의 1.6배 더 걸렸으며, 흡착량은 HIS의 1.6배 정도 컸다. EA의 10% 흡착 도달시간은 DAY가 NaY의 2.2배 더 걸렸지만 HIS의 0.8배로 짧았고, 90% 도달시간은 DAY가 NaY의 6.7배, HIS의 1.7배 더 걸렸으며, 흡착량은 HIS의 1.3배 정도 컸다. MEK의 10% 흡착 도달시간은 DAY가 NaY의 1.7배 더 걸렸지만 HIS의 0.6배로 짧았고, 90% 도달시간은 DAY가 NaY의 4.7배, HIS의 1.1배 더 걸렸으며, 흡착량은 HIS의 0.8배 정도 이었다.

VOCs가 흡착 평형에 도달하는 시간은 DAY가 HIS보다 더 장시간 걸렸다. Toluene과 EA의 경우 더 완만한 곡선을 그리며 평형에 도달하였고, MEK의 경우에는 더 급격한 곡선을 그리며 증가하지만 평형에 도달하는 시간은 더 늦어졌다. 또한 DAY가 극성이 약한 분자인 Toluene과 EA에 대해서는 더 큰 흡착 용량을 보이고 있으나, 극성이 강한 분자인 MEK의 경우 반대의 결과를 보여주었다.

동일한 DAY 제올라이트 중에서도 Si/Al ratio가 더 높은 DAY가 극성이 약한 분자인 Toluene과 EA에 대해서는 더 큰 흡착 용량을

Table 5. Adsorption capacities for VOCs ppm+RH50% on NaY, HIS and DAY zeolites

Adsorbent	Feed VOC+RH50%		Moisture				VOC			
			adsorption		amount [g/g]	adsorption		desorption		
	VOC	[ppm]	breakthrough time [min] minimum%/time	90%		breakthrough time [min] 10%	90%	amount [g/g]	desorption duration time [min]	amount [g/g]
NaY	Toluene	500	9%/10	40	0.2564	17.3	23.8	0.0316	25	0.0315
	EA	500	10%/10	42	0.2565	20	25.5	0.0308	25	0.0282
	MEK	500	12%/10	42	0.2507	19.8	25.5	0.0255	25	0.0242
HIS	Toluene	500	30%/0.3	12	0.0354	43.5	86	0.0938		
	EA	500	44%/0.3	13	0.0330	52	100	0.1045		
	MEK	500	44%/0.3	11	0.0316	52	110	0.0911		
DAY		2000	34%/0.3	4.3	0.0154	25.7	40.8	0.1905		
	Toluene	1000	37%/0.3	5.2	0.0210	42.3	68.5	0.1624		
		500	29%/0.3	7.5	0.0260	65	135	0.1524		
		250	31%/0.3	7.0	0.0357	73	268	0.1394		
		EA	500	45%/0.3	4	0.0148	44	170	0.1408	
	MEK	500	47%/0.3	3.3	0.0171	33.5	121	0.0734		

보이고 있으나, 극성이 강한 분자인 MEK의 경우 반대의 결과를 보여주었다. 이는 DAY가 더 우수한 세공 특성에 의해 VOCs에 대한 흡착 능력이 좋아짐에도 불구하고, Al 수의 감소에 따른 양이온의 감소에 의해 극성 분자에 대한 흡착력이 함께 감소하기 때문인 것으로 판단되었다.

DAY 제올라이트는 NaY에 비해 세공의 크기가 더 크다. 이는 알루미늄(Al)이 제거됨에 따라 세공이 발달되고, 탈 알루미늄의 정도에 따라 세공의 크기가 영향을 받기 때문이다. 또한 Al의 수가 감소함에 따라 양이온의 수도 역시 감소한다. 이러한 세공의 차이와 양이온 수의 차이가 같은 크기의 분자라도 세공 내에서의 확산되는 속도에 영향을 미쳐 동일한 소수성 DAY 제올라이트라도 Si/Al ratio나 격자 구조의 특성 등에 따라 다른 형태의 흡착 곡선 형태를 나타내었다. DAY와 HIS의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio는 120 및 22이었다.

또한 RH50%의 조건에서 Toluene의 주입농도를 250, 500, 1000 및 2000ppm으로 변화시켰을 때의 DAY의 흡착실험 결과를 Fig. 12 및 Table 5에 나타내었다. 수분흡착시간은 toluene의 주입농도에 관계없이 약 50분 이내에서 평형에 도달하였으며 수분 흡착량은 toluene의 주입농도가 증가할수록 완만하게 감소하였지만 전체적으로 약 0.02 g 정도로 거의 일정하게 나타났다. 하지만 toluene의 10% 흡착 시간은 주입농도에 따라 25.7, 42.3, 65 및 73분으로 늘어났지만, 90% 흡착시간은 40.8, 68.6, 135 및 268분으로 크게 늘어났으며, 흡착량은 0.1394, 0.1524, 0.1624 및 0.1905 g으로 거의 직선적으로 증가하였다.

주입농도가 높을 때에는 다량의 toluene이 DAY의 격자 속으로 빠르게 흡착되지만 주입농도가 낮으면 격자 속으로 침투할 때 격자의 형상에도 영향을 받는 것으로 사료되었다.

## 5. 결 론

DAY 제올라이트의 제조와 VOCs에 대한 흡착특성 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) NaY 제올라이트를 사용하여 DAY 제올라이트를 제조하기 위해서 수증기처리를 하면 결정성 저하가 수반된다. 결정성 저하를 보완하기 위하여 이온교환 도중에 소성의 단계를 추가함으로써 결정

성을 향상시킬 수 있었다. 이 때 적절한 소성 조건은 520 °C에서 2시간 이상이었다.

(2) 스팀 공급 시간이 1시간일 경우 Si/Al ratio는 110이었으며, 스팀 공급시간이 7시간일 경우는 80으로 감소하였다. 수증기 처리 시, 스팀 공급량은 DAY 제올라이트의 Si/Al ratio와 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었다.

(3) 수분흡착특성의 비교로부터 DAY 제올라이트가 친수성인 NaY 제올라이트보다 평형흡착량의 90%에 도달하는 시간이 19% 정도에 불과할 뿐만 아니라, 흡착량도 10%에 불과하여 DAY 제올라이트는 소수성임을 확인할 수 있었다.

(4) NaY 제올라이트와 DAY 제올라이트(상용 HISIV 및 제조된 DAY 제올라이트)에 대한 VOCs들의 흡착특성비교에서 소수성 DAY 제올라이트들은 친수성 NaY 제올라이트에 비해 월등한 VOCs 흡착 성능을 보였는데, VOCs 들의 출구 농도가 주입 농도의 90%에 도달하는 시간이 4-6배 이상 길어졌으며, NaY의 경우는 흡착되었던 대부분의 VOCs 들이 수분과의 경쟁흡착에 의해 탈착되었지만 DAY 제올라이트는 탈착되는 현상이 일어나지 않았다.

(5) 동일한 DAY 제올라이트라도 제올라이트의 Si/Al ratio 및 흡착되는 VOCs의 극성에 따라서 다른 흡착 특성과 용량을 보였다. 극성인 MEK의 경우, DAY 제올라이트는 Si/Al ratio가 더 낮은 HIS보다 0.8배 정도 작았지만, 무극성이거나 극성이 약한 Toluene과 EA에 대해서는 DAY 제올라이트가 각각 1.6배 및 1.3배 정도 높은 흡착 용량을 나타내었다.

## References

- Kim, S. S., Lee C. H. and Park, S. W., "Adsorption Analysis of VOCs of Zeolite Synthesized by Coal Fly Ash in a Fixed-bed Adsorber," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(6), 784-790(2010).
- Kerr, G. T., "Hydrogen Zeolite Y, Ultrastable Zeolite Y, and Aluminum-Deficient Zeolites," *Adv. Chem. Ser.*, **121**, 219(1973).
- Breck, D. W., "Zeolite Molecular Sieves," J. Wiley, New York(1974).
- Kerr, G. T., "Chemistry of Crystalline Aluminosilicates. V. Preparation of Aluminum-deficient Faujasites," *J. Phys. Chem.*, **72**, 2594(1968).

5. McDaniel, C. V. and Maher, P. K., "Molecular Sieves," *Soc. Chem. Ind., London*, 186(1967).
6. Scherzer, J. and Bass, J. L., "Infrared Spectra of Ultrastable Zeolites Derived from Type Y Zeolites," *J. Catal.*, **28**, 101(1973).
7. Vadrine, J. C., Abou-Kais, A., Massardier, J. and Dalmai-Imelik, G., "ESR Study of Deep-bed Calcined  $\text{NH}_4\text{Y}$  and Aluminum Deficient Zeolites," *J. Catal.*, **29**, 120(1973).
8. Scherzer, J., "Catalytic Materials: Relationship," *ACS Symp. Ser. Am. Chem. Soc.*, 248(1984).
9. Lee, D. G., Han, Y. J. and Lee, C. H., "Steam Regeneration of Acetone and Toluene in Activated Carbon and Dealuminated Y-zeolite Beds," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**(9), 1246-1252(2012).
10. Freude, D., Oehme, W., Schmiedel, H. and Staudte, B., "NMR Investigation of Proton Mobility in Zeolites," *J. Catal.*, **32**, 137(1974).
11. Kliknowski, J. et al., "Dealumination of Mordenite Using Silicon Tetrachloride Vapour," *Zeolite*, **3**, 5(1983).
12. Fejes, P., Hannus, I. and Kirichi, I., "Dealumination of Zeolites with Phosgene," *Zeolite*, **4**, 73(1984).
13. Seo, D. N., "Synthesis of NaY Zeolites and Dealumination," Ms. Thesis, Hanseo Univ., (2001).
14. Scherzer, J., "Dealuminated Faujasite-type Structures with  $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$  Ratios," *J. Catal.*, **54**, 285(1978).
15. Meininghaus, C. K. W. and Prins, R., "Sorption of Volatile Organic Compounds on Hydrophobic Zeolites," *Microporous Mesoporous Mater.*, **35-36**, 349(2000).