

## 활성탄 지지체상에서 제올라이트 4A 합성 및 특성

박 중 환 · 서 정 권\* · 정 순 용\* · 이 정 민\* · 도 명 기

영남대학교 화학과, \*한국화학연구소 화학공학연구부  
(1996년 10월 15일 접수, 1997년 2월 19일 채택)

## Synthesis and Characterization of Zeolite 4A on Activated Carbon Supports

Jeong-Hwan Park, Jeong-Kwon Suh\*, Soon-Yong Jeong\*, Jung-Min Lee\*, and Myung-Ki Doh

Dept. of Chem., Yeungnam Univ., Kyongsan, Kyungbuk, 712-749, Korea

\*Div. of Chem. Eng., Korea Res. Inst. of Chem. Tech., Taejon 305-606, Korea

(Received October 15, 1996, Accepted February 19, 1997)

**요 약 :** 입상활성탄의 기공내에 알루미늄노실리케이트 겔을 침적시킨 후 수열합성하여 제올라이트 4A가 담지된 복합 분자체를 제조하였다. 평균입경이  $0.8\mu\text{m}$  정도되는 미세한 제올라이트 4A 결정이 활성탄의 macro pore상에 포획된 상태로 존재하였다. 입상활성탄의 기공부피는  $0.67\text{ml/g}$ 이었으며, 제올라이트 4A가 21.6wt% 담지된 시료의 경우에는  $0.41\text{ml/g}$ 으로서 약 40% 정도 기공부피가 감소하였다. 입상활성탄에 담지된 제올라이트 4A의 칼슘이온 교환능은  $320\text{mg CaCO}_3/\text{g}$  zeolite 정도로서 분말상 제올라이트 4A와 거의 비슷하였다. 초음파 분산 과정에서 입상활성탄 지지체상에 담지된 제올라이트 4A 결정은 용액상으로 분리되지 않았다. 제올라이트 4A가 담지된 시료의 수분흡착 등온선은 Type I과 Type III의 중간 형태였으며, 친수 및 친유성 흡착 특성을 동시에 나타내었다.

**Abstract :** Zeolite 4A-impregnated complex molecular sieve was prepared by hydrothermal reaction after aluminosilicate gel was penetrated into the pore of activated carbon granule. The crystals of zeolite 4A mainly were formed in the macropore of activated carbon, and their average diameter is  $0.8\mu\text{m}$ . The pore volume of activated carbon granule is  $0.67\text{ml/g}$ , and the pore volume of the sample including 21.6wt% of zeolite 4A crystal is  $0.41\text{ml/g}$  decreasing the pore volume by 40% due to the crystallization of zeolite 4A crystals on the internal surface of activated carbon. The calcium ion exchange capacity of zeolite 4A-impregnated sample is  $320\text{mg CaCO}_3/\text{g}$  zeolite, and this value is almost the same as that of zeolite 4A powder. The crystal of zeolite 4A was not separated from the support of activated carbon granule in the course of ultrasonic dispersion. The adsorption isotherm of water on zeolite 4A-impregnated sample shows the intermediate shape between types, I and III. In addition, zeolite 4A-impregnated sample shows the hydrophilic and hydrophobic properties simultaneously.

### 1. 서 론

제올라이트는 결정성 알루미늄노실리케이트로서 분자크기의 규칙적인 세공을 가지고 있는 것이 특징이다. 1960년대 이래 합성 제올라이트의 특이한 흡착능과 촉매로서의 가능성이 보고되면서부터 합성방법, 흡착 및 촉매 현상에 대한 연구논문과 특허가 많이 발표되었다[1, 2]. 향후 제올라이트에 대한 연구는 새로운 신소재로서 고

체화학 분야에 많은 기여를 할 것으로 보이며, 그 응용 분야로는 분리막, 분자 전자재료, 제올라이트 전극, 비선형 광학물질, 화학 센서 등에 대한 새로운 방향을 제시할 것으로 기대된다[3]. 최근의 제올라이트 합성에 대한 응용분야로 볼 때 제올라이트를 이용한 박막제조 또는 금속표면과 다공성 세라믹 지지체상에 피막(coating) 제조에 대한 연구가 많이 보고되고 있다[4-10]. 그 이유는 제올라이트의 응용성을 높이기 위해

서는 어떤 일정한 형상으로 성형화시키는 것이 필요하게 되는데 제올라이트 성형화 과정에서 기공 분포의 변화, 결합제에 의한 활성도 및 선택성의 저하, 성형체 내부로의 물질 전달의 저해 등의 문제점이 발생하게 되었다. 이러한 점을 개선하기 위하여 지지체의 표면이나 기공 내에 순수한 제올라이트의 피막을 형성시키는 것이 바람직하다.

본 연구에서는 활성탄을 지지체로 이용하여 기공 및 표면에 미립자의 제올라이트 4A를 합성 삽입시키거나 담지시킴으로써 제올라이트 4A와 활성탄의 미세기공을 적절히 연결시켜 새로운 복합기능을 갖는 분자체를 합성하였으며, 결정구조(XRD), 전자 현미경(SEM) 관찰, 기공분포, 칼슘이온 교환능, 수분흡착특성 및 친수/친유성 흡착 특성 등을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 출발원료

본 연구에서는 코코넛 껍질을 원료로한 활성탄((주)삼천리제, 입상형 8~12메쉬)을 증류수로 충분히 수세하여 잔류 염분 및 유분을 제거한 다음 120℃에서 24시간 건조시켜 지지체로 사용하였다. 한편 제올라이트 4A의 합성 원료로서 규산나트륨용액은 KS 규격품 1, 2, 3호 중에서 SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 몰비가 3.5인 것(3호)을 사용하였으며, 알루미늄나트륨 용액은 분말상 수산화알루미늄(Junsei제, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 64wt%)에 일정량의 수산화나트륨(Tedia제, GR grade)과 증류수를 가하고 상압에서 가열 용해시킨 후 다시 증류수를 가하여 희석시켜 Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 3.06, H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O 몰비가 27.81이 되도록 조절하여 사용하였다.

### 2.2. 제올라이트 합성

위에서 기술한 방법으로 제조한 규산나트륨용액과 알루미늄나트륨용액을 상온에서 다음과 같은 조성비가 되도록 배합하여 하이드로겔화(hydrogelation)시켰다.

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 1.98 \\ \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 1.54 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} &= 46.95 \end{aligned}$$

생성된 겔조성물에 활성탄(40wt%)을 가하고 감압처리하여 활성탄기공내에 존재하는 기체성분을 탈기(degassing)시켜 겔조성물이 충분히 함침되도록 하였다. 다음에 40℃로 온도를 일정하게 유지하면서 24시간 동안 노

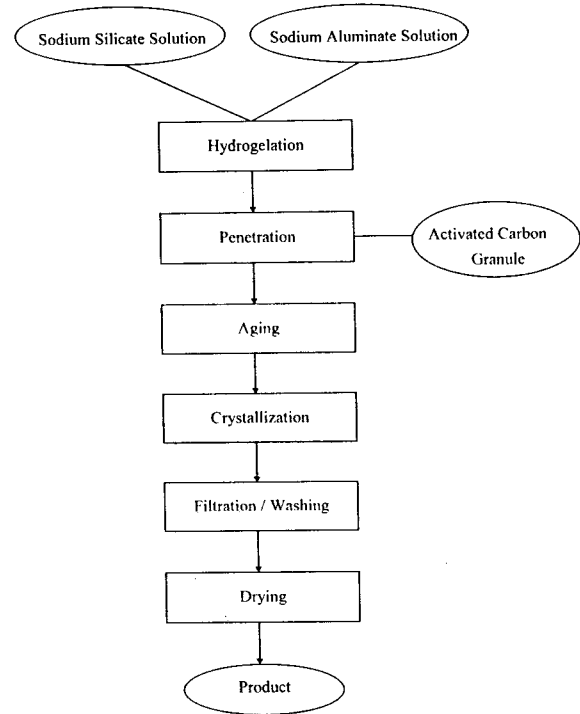


Fig. 1. Schematic diagram for the synthesis of zeolite 4A on activated carbon.

화(aging)시킨 후 95℃로 승온하여 4시간 동안 결정화시켰다. 결정화가 끝난 반응물을 30메쉬 표준체로 여과하여 제올라이트 4A가 담지된 입상활성탄을 반응모액과 분리한 후 초음파세척기에서 pH 10으로 맞춘 세척수로 충분히 수세하고 120℃에서 6시간동안 건조한 것을 1차 합성시료로 사용하였다. 한편 1차 합성시료를 다시 지지체로 사용하여 전술한 방법과 동일한 방법으로 4차까지 재처리하여 합성시료를 제조하였다. Fig. 1은 이상에서 언급한 합성방법에 대한 개략도이다.

### 2.3. 분석

활성탄에 담지된 제올라이트 성분의 결정성은 X-ray 회절 분석기(Rigaku제 Model D-Max-3B)에 의해 Ni-Filter를 통과시킨 CuK<sub>α</sub> radiation으로 2θ = 5~50° 범위에서 측정하였으며, 결정형태는 주사식 전자현미경(Jeol제 Model JSM-840A)으로 관찰하였다. 한편 시료의 기공도는 porosimeter(Micromeritics제 Model Autopore E9220)를 사용하여 수은 침투 압력 50,000psi까지 측정하였으며, 칼슘이온교환능은 ASTM법[11]에 준하여 측정하였다. 활성탄에 담지된 성분의 함량은 시료를 800℃의 대기중에서 4 시간 동안 처리하여 탄소 성분을 완전히 제거한 다음 열작감량(Loss of ignition)으로 분석하

였으며, 활성탄 자체의 회분량과 열분석에 의한 탈수 감량을 보정하였다. 또한 활성탄에 담지된 성분의 조성은 EDAX(Link Systems제 Model AN10000-85S)로 분석하였으며, 활성탄 자체의 회분조성을 보정하였다. 시료의 수분흡착 등온선은 Cahn balance(Cahn Instruments제 Model Cahn 2000)을 사용하여 0°C에서 측정하였으며, 친수 및 친유성 흡착 특성은 헬륨으로 희석된 NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S 및 CH<sub>3</sub>SH 표준가스를 고정층 흡착 칼럼에 통과시킨 후 중량법으로 측정하였다. 시료의 미세기공분포는 BET 측정장치(Micromeritics제 Model Asap 2400)를 사용하여 질소흡착 등온선으로부터 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

지지체로 사용한 활성탄과 1차에서부터 4차까지 처리한 시료의 X-선회절 특성피크를 Fig. 2에 나타내었다. 활성탄은 무정형 상태의 불규칙한 특성피크들이 관찰되었으며, 1차 처리한 시료의 경우에는 제올라이트 4A의 특성피크가 나타나는 것으로 보아 활성탄 지지체상에 제올라이트 4A의 결정이 생성되었음을 알 수 있다. 한편 1차처리한 시료를 2차, 3차, 4차까지 반복해서 처리한 경우에 제올라이트 4A를 나타내는 특성피크의 상대강도가 점차적으로 증가하였다. 이러한 결과는 재처리과정에서 활성탄 지지체상에 계속해서 제올라이트 4A가 생성되고 있음을 의미하며, 또한 기존에 활성탄 지지체에 담지되어있는 제올라이트 4A가 재처리과정에서 주

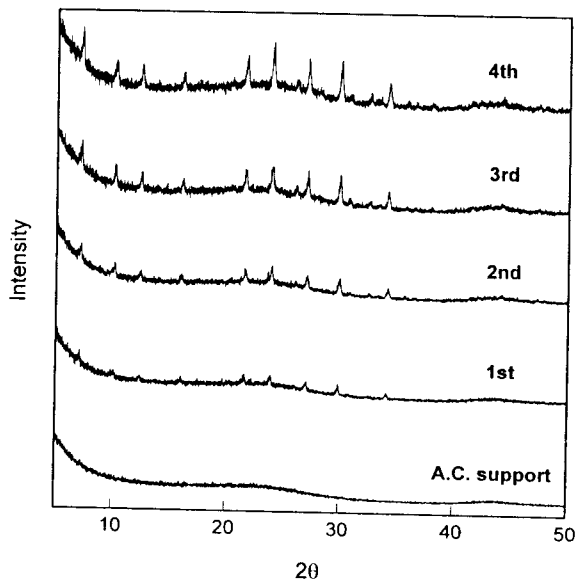


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of samples with the number of treatment.

Table 1. Elemental Composition for Various Samples

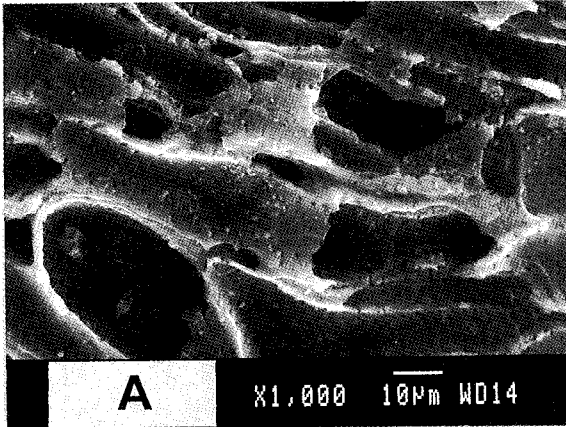
Component	Composition (wt%)		
	A. C. Support	1st Treated Sample	4th Treated Sample
SiO <sub>2</sub>	0.18	3.62	7.69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	3.11	6.51
Na <sub>2</sub> O	-	2.05	4.38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.01	0.01
CaO	0.03	0.01	0.01
LOI <sup>a)</sup>	98.7	91.2	81.4

a) Loss of ignition

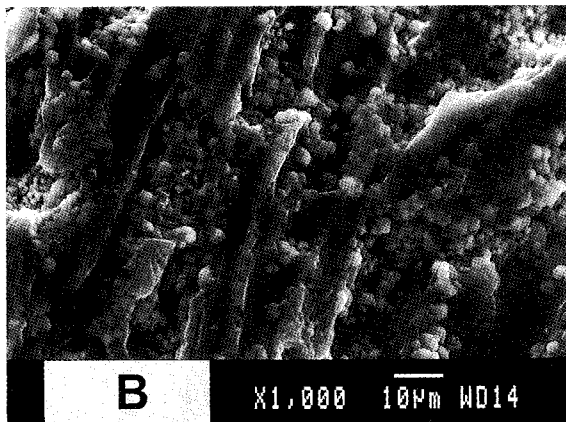
변의 반응계와 계속적으로 접촉됨으로서 결정화도가 증가하기 때문으로 볼 수 있다.

Table 1은 활성탄 지지체와 1차 및 4차 처리한 시료의 열작감량 및 그 회분성분의 EDAX 분석결과를 나타낸 것이다. 활성탄 지지체의 열작감량은 98.7wt%였으며, 그 회분성분은 주로 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성되어 있음을 알 수 있다. 한편 1차처리한 시료의 열작감량은 91.2 wt%, 4차의 경우에는 18.6wt%였으며, 그 회분성분중에 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Na<sub>2</sub>O의 조성비는 활성탄 지지체의 회분성분을 보정할 경우에 무수물 상태의 제올라이트 4A와 조성비가 일치하였다.

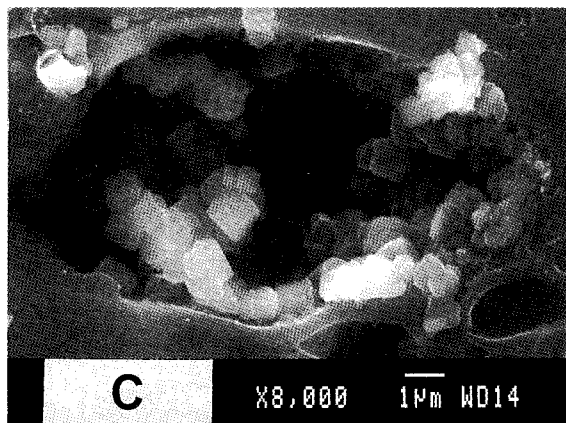
Fig. 3은 활성탄 지지체와 1차 처리한 시료를 주사식 전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 활성탄 지지체의 경우(Fig. 3:A) macro pore상에 침적된 물질이 거의 없는 상태로 기공이 열려 있는 것을 알 수 있다. 1차처리시료의 표면(Fig. 3:B)은 미세한 제올라이트 4A 결정입자들이 scale 형태로 침적되어 기공을 덮고 있음을 확인할 수 있으며, 1차 처리시료를 절단하여 그 단면을 관찰한 경우(Fig. 3:C)에 기공내부에 제올라이트 4A 결정입자들이 많이 형성되어 있는 것으로 보아 활성탄 기공내로 함침된 겔상의 반응물이 제올라이트 4A 결정으로 전환되었음을 알 수 있다. 활성탄 기공내에 함침된 겔로부터 생성되는 제올라이트 4A는 평균입경이 0.8 $\mu$ m 정도로서 매우 미세한 결정형태를 보였다. 이와 같이 활성탄 기공내에서 미세한 제올라이트 4A 결정이 생성될 수 있는 것은 활성탄 자체에 함유되어 있는 SiO<sub>2</sub>나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 같은 성분들이 알칼리 모액과 접촉하여 종정(seed) 역할을 하는 수많은 활성점으로 작용하였다고 생각할 수도 있고, 또는 활성탄 기공이 일종의 micro 반응기역할을 하여 기공내에 함침되어 있는 반응물 자체가 그대로 제올라이트 4A로 전환되어 활성탄의 기공외부에



(A)



(B)



(C)

Fig. 3. SEM photographs of A. C. support and 1st treated sample. (a) A.C. support; surface (b) 1st treated sample; surface (c) 1st treated sample; cross section.

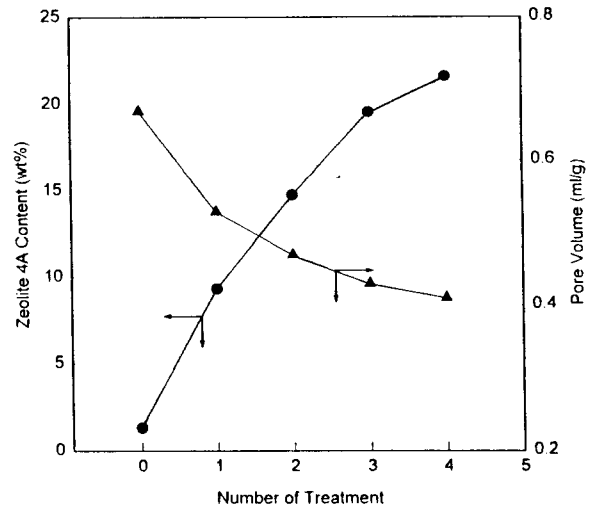


Fig. 4. Zeolite 4A content and pore volume of samples with the number of treatment.

존재하는 반응계와 기공내부와는 상호 물질전달이 어렵기 때문이라고도 생각된다.

한편 활성탄 지지체상에서 겔상의 반응물을 함침시킨 후 제올라이트 4A 결정으로 전환시킨 시료를 메탄올용액에 넣고 초음파분산시켰을 경우에 지지체로부터 분리되어 용액상에서 존재하는 제올라이트 4A 입자를 거의 감지할 수 없었다. 이러한 결과로부터 활성탄 지지체상에서 생성된 제올라이트 4A는 활성탄 기공입구나 기공내부벽에 견고하게 고착되어 있음을 알 수 있다.

1차에서부터 4차까지 반복처리한 시료에 함유되어 있는 제올라이트 4A의 함량과 기공부피를 Fig. 4에 나타내었다. 1차 처리한 시료의 경우에 활성탄 지지체상에 담지된 제올라이트 4A는 약 9.3wt% 정도였으며, 1차 처리한 시료를 계속해서 반복 처리하는 경우에 활성탄 지지체상에 담지된 제올라이트 4A의 함량은 점차 증가하지만 그 증가는 점점 감소하여 4차 처리한 시료는 약 21.6wt% 정도의 제올라이트 4A를 함유하였다. 한편 수은 침투법으로 측정된 활성탄의 기공부피는 0.67ml/g 정도였으며, 1차 처리한 시료는 기공부피가 0.53ml/g으로서 활성탄 지지체에 비하여 약 20% 정도 기공부피가 감소하였다. 계속해서 4차까지 반복 처리한 시료는 기공부피가 0.41ml/g 정도로서 활성탄 지지체에 비하여 약 40% 정도의 기공부피가 감소하였다.

Fig. 5는 활성탄 지지체와 1차 처리한 시료의 기공크기 분포를 나타낸 것이다. 활성탄 지지체상에 제올라이트 4A가 담지되는 과정에서 활성탄 기공크기 분포중에서 주로 50~500µm 정도의 macro pore에 해당되는 기공크기 분포가 급격히 감소됨을 알 수 있다.

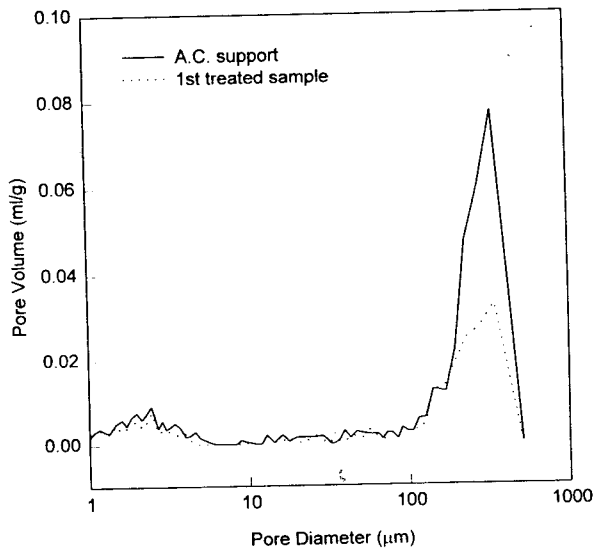


Fig. 5. Pore size distribution of A.C. support and 1st treated sample.

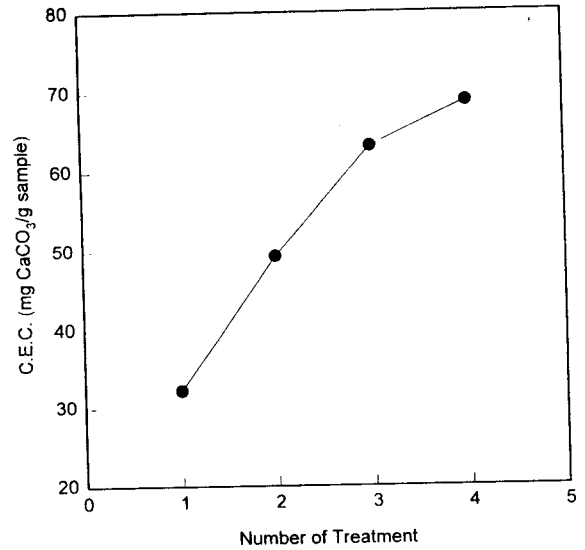


Fig. 6. Calcium exchange capacity of samples with the number of treatment at 25°C.

Table 2. Calcium Exchange Capacities of Various Samples

Sample Name	C.E.C. (mg CaCO <sub>3</sub> /g zeolite)
A. C. Support	12
Powder Type Zeolite 4A	320
Granule Type Zeolite 4A	186

활성탄 지지체에 담지된 제올라이트 4A의 함량과 기공 크기 분포 등의 분석결과를 종합해 볼 때 여러번 반복해서 처리하는 과정에서 활성탄 기공 입구와 내부에 계속해서 제올라이트 4A의 결정이 생성되어 기공벽에 침적됨으로써 macro pore에 해당하는 기공크기 분포가 줄어들게 된다.

활성탄 지지체와 시판되고 있는 분말상 및 입상 제올라이트 4A를 500ppm CaCO<sub>3</sub> 표준용액으로 25°C에서 5분간 처리하였을 경우에 이온 교환능을 Table 2에 나타내었다. 활성탄 지지체의 칼슘이온교환능은 거의 0에 가까웠으며, 분말상 제올라이트 4A의 경우에는 약 320mg CaCO<sub>3</sub>/g zeolite 정도였다. 입상형 제올라이트 4A의 칼슘이온교환능은 분말상 제올라이트 4A와 비교하여 약 절반정도로 급격히 감소하였는데, 이는 입상형 제올라이트 4A의 제조시 성형으로 인한 칼슘용액중의 칼슘성분의 성형체내로의 확산이 용이하지않은 것에 기인하는 것이다. 한편 1차에서부터 4차까지 처리한 본 시료의 칼슘이온교환능을 Fig. 6에 나타내었는데 앞에서 언급한 활성탄 지지체에 담지된 제올라이트 4A의 함량을 기

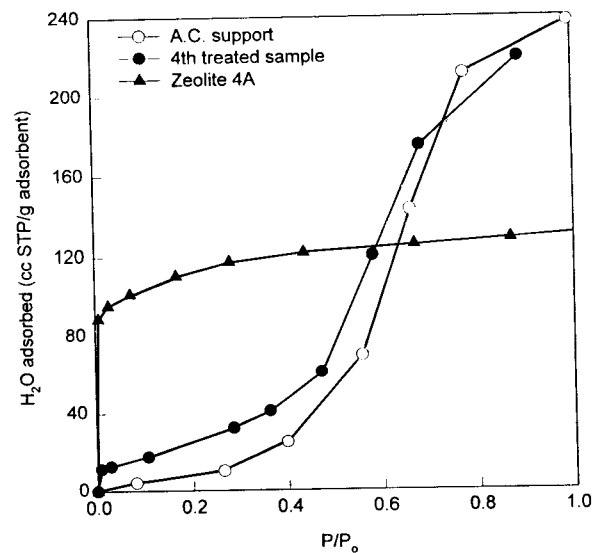


Fig. 7. Water adsorption isotherm of various samples at 0°C.

준으로 할 때 분말상 제올라이트 4A와 거의 동일한 칼슘이온교환능을 나타내었다. 이러한 결과는 활성탄 지지체에 담지된 제올라이트 4A가 기공입구와 내부에 걸쳐 포획된 상태로 넓게 분포되어 있어 용액과의 접촉이 용이하기 때문으로 생각된다.

Fig. 7은 활성탄 지지체, 입상형 제올라이트 4A 및 4차 처리한 본 시료의 수분흡착 등온선을 나타낸 것이다. 활성탄 지지체의 경우에 낮은 분압에서 거의 수분흡착량은 매우 적게 나타났는데, 이는 활성탄 지지체가 비극

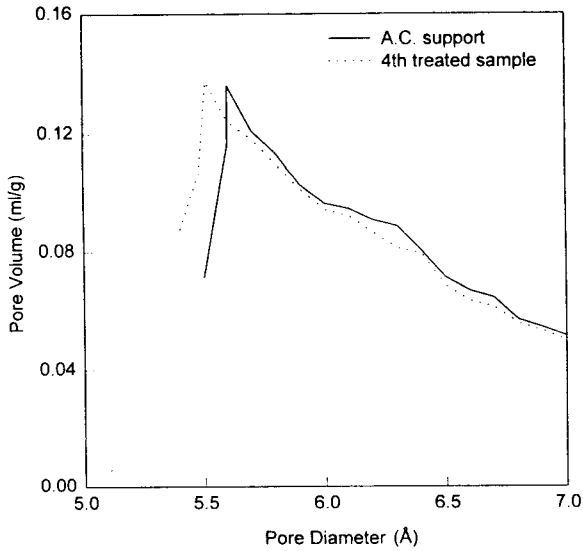


Fig. 8. Micropore size distribution of A.C. support and 4th treated sample.

성이기 때문이다. 물은 수소결합을 하려는 경향성을 나타내기 때문에 물의 흡착성은 흡착제표면의 극성도에 크게 영향을 받는다. 한편 제올라이트는 3차원적으로 규칙적인 미세기공을 갖고 있기 때문에 흡착 등온선은 Brunauer-Emmett-Teller가 분류[12]한 Type I의 형태를 나타내며 제올라이트 4A의 경우에 기공 입구(aperture) 크기가 4.2Å 정도로서 물 분자를 선택적으로 흡착할 수 있다. 활성탄 지지체에 약 20wt% 정도 제올라이트 4A가 담지된 4차 처리한 본 시료의 경우에 수분 흡착 등온선은 활성탄 지지체와 제올라이트 4A의 수분 흡착 등온선의 사이에 위치하는 것을 확인할 수 있었으며 Type I과 Type III의 중간 형태를 나타내었다.

Fig. 8은 활성탄 지지체와 4차처리한 본 시료의 미세기공 분포도를 나타낸 것이다. 이 data는 질소흡착 등온선 data를 Horvath-Kawazoe식[13]에 적용시켜 계산된 것이다. 활성탄 지지체의 미세기공의 평균직경은 6.3Å 이었으며, 4차처리 시료의 경우에 미세기공의 평균직경은 6.0Å으로서 제올라이트 4A가 활성탄 지지체의 기공내에서 생성되어 담지되는 과정에서 기공크기 분포가 더욱 미세한 기공쪽으로 옮겨지는 것을 알 수 있다. 친수성 흡착질인 암모니아 및 황화수소와 친유성 흡착질인 메틸 머캇탄(CH<sub>3</sub>SH)을 사용하여 시료의 흡착 특성을 조사한 결과를 Table 3에 나타내었다. 활성탄 지지체의 경우에 친유성 흡착 특성은 우수하였으나, 친수성 흡착 특성은 미미하였으며, 제올라이트 4A의 경우에는 이와 반대되는 특성을 나타내었다. 한편 1차에서부터 4차까지 반복처리한 시료의 경우에는 처리횟수가 증가함에

Table 3. Adsorption Properties of Various Samples

Sample Name <sup>a)</sup>	Adsorption Amount <sup>b)</sup> (mg/g)		
	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	CH <sub>3</sub> SH
A.C. Support	1.68	1.23	75.12
Granule Type Zeolite 4A	16.56	12.86	9.15
1st Treated Sample	4.32	2.74	70.31
2nd Treated Sample	5.83	3.86	65.26
3rd Treated Sample	6.75	4.69	60.03
4th Treated Sample	7.53	5.23	56.85

a) Amount of sample : 1.0g

b) Adsorption condition ;

- NH<sub>3</sub> : 921ppm He balance, 200ml/min, 25°C/3hr

- H<sub>2</sub>S : 552ppm He balance, 200ml/min, 25°C/3hr

- CH<sub>3</sub>SH : 1025ppm He balance, 200ml/min, 25°C/3hr

따라 앞에서 언급한 바와 같이 시료중의 제올라이트 4A 함량이 증가하기 때문에 점차적으로 친수성 및 친유성 흡착 특성을 동시에 갖는 다기능 흡착제로서의 특성을 나타냄을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

입상활성탄의 기공내에 알루미늄실리케이트 겔을 침적시킨 후 수열합성하여 제올라이트 4A가 담지된 복합분자체를 제조한 후 결정구조, SEM 관찰, 기공분포 및 수분흡착특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 침적 및 수열합성을 4차까지 반복함으로써 활성탄 지지체에 약 22wt% 정도의 제올라이트 4A를 담지시킬 수 있었다. SEM으로 시료의 표면과 내부를 관찰한 결과 평균입경이 0.8μm 정도되는 미세한 제올라이트 4A 결정이 활성탄의 macro pore상에 포획된 상태로 존재하였다. 입상활성탄의 기공부피는 0.67ml/g이었으며, 4차처리한 본 시료의 경우에는 0.41ml/g으로서 약 40% 정도 기공부피가 감소하였다. 입상활성탄에 담지된 제올라이트 4A의 칼슘이온교환능은 320mg CaCO<sub>3</sub>/g zeolite 정도로서 분말상 제올라이트 4A와 거의 비슷하였다. 초음파 분산 과정에서 입상활성탄 지지체로부터 담지된 제올라이트 4A 결정이 용액상으로 분리되지 않았다. 제올라이트 4A가 담지된 시료의 수분흡착 등온선은 Type I과 Type III의 중간 형태였으며, 친수 및 친유성 흡착 특성을 동시에 나타내었다.

## 참 고 문 헌

1. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley, New York (1974).
2. P. Michiels and O. C. E. De Herdt, "Molecular Sieve Catalysts", Pergamon Press, Oxford (1987).
3. G. A. Ozin, A. Kuperman and A. Stein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 359 (1989).
4. M. D. Jia, K. V. Peinemann, and R. D. Behling, *Journal of Membrane Science*, **82**, 15 (1993).
5. E. R. Geus, M. J. den Exter and H. van Bekkum, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 3101 (1992).
6. T. Sano, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri, and M. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 146 (1992).
7. M. D. Jia, K. V. Peinemann, and R. D. Behling, *Journal of Membrane Science*, **57**, 289 (1991).
8. V. Valtchev and S. Mintova, *Zeolites*, **15**, 171 (1995).
9. R. Cahn and P. Haasen, *Physical Metallurgy*, 1, Moscow, Metallurgy(1987).
10. S. Davis, E. Borgstedt, and L. Suib, *Chem. Mater.*, **2**, 712 (1990).
11. ASTM, D511-88.
12. S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
13. G. Horvath and K. Kawazoe, *J. of Chem. Eng. of Jpn.*, **16**, 470 (1983).