

분리막 두께 조절에 의한 모데나이트 제올라이트 분리막의 투과증발 물 투과유속 증진 연구

윤병진·김영무·이두형·조철희[†]

충남대학교 에너지과학기술대학원 에너지과학기술학과
(2019년 10월 21일 접수, 2019년 10월 28일 수정, 2019년 10월 28일 채택)

Improvement of Pervaporative Water Flux of Mordenite Zeolite Membrane by Controlling Membrane Thickness

Byung-jin Yoon, Young-mu Kim, Du-Hyoung Lee, and Churl-Hee Cho[†]

Graduate School of Energy Science and Technology (GEST), Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received October 21, 2019, Revised October 28, 2019, Accepted October 28, 2019)

요약: 본 연구에서는 종결정 크기, 종결정 코팅양, 수열 용액 숙성시간을 조절함으로써 분리층 두께가 제어된 모데나이트 제올라이트 분리막을 제조하고, 분리층 두께가 투과증발 물 투과유속에 미치는 영향을 90 wt.% 에탄올 수용액에서 고찰하였다. 유성 밀을 이용해 종결정을 분쇄시켜 20~30 nm 크기의 종결정을 제조하였고, 진공여과코팅 중에 종결정 용액의 농도와 통과된 양을 바꿔주면서 코팅양을 조절하였다. 제조된 분리막은 분리층 두께가 얇을수록 더 높은 물 투과유속을 나타내었으며, 약 4 μm 두께를 갖는 분리막의 경우, 760의 높은 물/에탄올 선택도와 1.0 $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$ 의 높은 물 투과유속을 나타내었다. 이는 나노크기 종결정을 사용하여 4 μm 두께로 분리층을 얇게 만들었기 때문으로 판단된다. 따라서 본 연구로부터 종결정의 크기와 진공여과 코팅양, 수열 용액 숙성시간을 조절하는 것은 분리층의 두께를 효과적으로 조절할 수 있는 방법임을 알았다. 또한, 모데나이트 제올라이트 분리층의 두께를 얇게 하는 것이 분리막의 물 투과유속을 증진시키는 중요한 방법임을 확인하였다.

Abstract: In the present study, thickness of MOR zeolite membranes was controlled by changing seed size, seeding amount, and aging time of hydrothermal solution, and then effect of membrane thickness on pervaporative ethanol dehydration for 90 wt.% ethanol-water mixture was investigated. First, nanosize MOR zeolite seeds with a diameter of 20 to 30 nm was successfully prepared by planetary milling a laboratory synthesized MOR zeolites and the coating amount was controlled by seed concentration and infiltration volume of coating solution during vacuum-assisted seeding. As seeding amount decreased, membrane thickness was reduced up to around 4 μm . The MOR zeolite membrane having a thickness of 4 μm showed a water/ethanol separation factor of 760 and water flux of 1.0 $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$. The excellent water flux was due to the reduced membrane thickness which was derived from the nanosize seed. Therefore, it could be concluded that membrane thickness control by using nanosize seed can be a crucial factor to improve pervaporative water flux of MOR zeolite membrane.

Keywords: mordenite zeolite, membrane, seeding, pervaporation, membrane thickness

1. 서론

막 분리 기술은 유기 용매의 분리 및 정제, 특히 알코올의 정제 등 공비 증류를 대신할 분리 기술로 많은

관심을 받고 있다[1,2]. 여러 종류의 막 중에서도 제올라이트 막은 화학적 안정성과 열 안정성을 가지고 있다. 특히, 고유하고 독특한 공극 시스템의 특성을 갖는 한 종류의 무기 막 재료로서, 유기 용매 분리에서 우수

[†]Corresponding author(e-mail: choch@cnu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0001-5827-3659>)

한 잠재력을 보여준다[3-8]. 그 중 Si/Al 비가 낮은 친수성 제올라이트 분리막은 투과증발에 의해 유기 용매로부터 물만을 선택적으로 분리하는 용도로 사용될 수 있다. 친수성 제올라이트 분리막 중 하나인 제올라이트 A의 경우 이미 에탄올 및 프로판올 등 유기 용매 탈수 산업에 적용되고 있다[9,10]. 제올라이트 A 분리막은 70°C에서 10,000 이상의 높은 선택도와 2.00 kg/m²h 투과유속의 높은 분리성능을 보여주며 선택적 물 분리에 매우 효율적이며 실험적으로 증명되었다[11-17]. 그러나 제올라이트 A 분리막은 이소프로판올 용매 탈수에서 용매 내 수분 함량이 매우 낮거나 높을 때 감소된 분리 성능으로 인하여 제한되어 왔다. 1 정도의 매우 낮은 Si/Al 비를 갖고 있기에 용매 내 수분 함량이 부족할 경우 흡착된 물이 결정 간 결합을 차단하고, 용매 내 수분 함량이 풍부할 경우 결정성이 저하되어 유기 용매의 지속적인 탈수로 제올라이트 A 막이 불안정해진다[18-20]. 또한 매우 낮은 Si/Al 비로 인하여 에스테르화 반응에서의 탈수, 아세트산의 분리 그리고 반도체 산업 폐수 이소프로판올 용매 탈수 등의 산성 환경에서의 분리는 열악하다. 산성 환경에 대한 제올라이트의 안정성은 실리카 함량이 많아질수록 증가하므로 Si/Al 비를 증가시켜서 산 안정성을 향상시킬 수 있다. 이러한 이유로 Si/Al이 1인 제올라이트 A보다 약 5 정도의 Si/Al 비를 갖는 모데나이트(mordenite, MOR) 제올라이트 막이 산성 조건에서 유기 용매 탈수 및 분리에 대해 안정적으로 사용되어질 적합한 후보로 연구되고 있다[21-23].

모데나이트 제올라이트는 제올라이트 중에 한 종류로 우수한 친수성 및 5 내지 10의 비교적 높은 Si/Al 비로부터 구조적 안정성과 용매 탈수 성능이 우수한 물질이며, Na₈[Al₈Si₄₀O₉₆] · 24H₂O의 화학조성을 갖고 있다. 또한 격자구조는 격자길이 a : 1.121 Å, b : 20.517 Å, c : 7.544 Å의 사방정계 구조를 갖으며, 8 원자 고리(2.6 × 5.7 Å)와 12 원자 고리(6.5 × 7.0 Å) 두 개의 기공 채널(Channels) 구조가 b축과 c축에 따라 생성되어 있다[24-27]. 모데나이트 제올라이트는 5 내지 10의 Si/Al 비에 의해 우수한 친수성과 내산성 및 열적 안정성을 갖으며 석유 화학 공정의 촉매, 이온 흡착제, 분리막 소재 등 다양한 분야에 적용되고 있다[28-32]. 따라서 모데나이트 제올라이트 분리막은 산성 환경에서의 안정성과 우수한 친수성으로 인한 선택적 물 분리가 가능하기 때문에 에스테르화 반응에서의 에탄올 탈수나 아세트산의 분리 그리고 반도체 산업 폐수의 이소프로판올

탈수 등 산성 환경의 탈수에 용이할 것으로 판단된다.

보고된 문헌에 따르면, G. Li 등[33]은 다공성 α-알루미나 지지체 표면에 종결정을 코팅한 후 1SiO₂-0.004Al₂O₃-0.27Na₂O-12.2H₂O의 조성으로 180°C에서 48시간 동안 수열처리하여 분리막을 제조하였다. 모데나이트 제올라이트 분리막의 두께는 20 μm이며, 75°C에서 물과 에탄올의 투과증발 실험을 한 결과, 선택도 10,000 이상, 총 투과유속 0.11 kg/m²h의 성능을 나타내었다. R. Zhou 등[34]은 다공성 플라이트 지지체 위에 1SiO₂-0.1Al₂O₃-0.25Na₂O-35H₂O-0.1NH₄F의 조성에서 170°C에서 16시간 동안 수열처리하여 분리막을 제조하였다. 분리막의 두께는 8 μm이며, 75°C에서 물/에탄올의 선택도 1,300, 총 투과유속 1.60 kg/m²h의 성능을 나타내었다. C. Chen 등[35]은 다공성 α-알루미나 모세관 지지체 표면에 0.3 μm 크기의 종결정을 코팅한 후 1SiO₂-0.004Al₂O₃-0.013Na₂O-3.3H₂O-0.005K₂O-0.006NH₄F의 조성으로 170°C에서 16시간 동안 수열 처리하여 분리막을 제조하였다. 분리막의 두께는 8 μm이며, 75°C에서 물과 에탄올의 투과증발 실험을 한 결과, 선택도 4,684, 총 투과유속 1.01 kg/m²h의 성능을 나타내었다. 앞선 세 그룹들은 전처리 과정이 없는 종결정을 그대로 사용하거나 수백 나노미터 크기의 종결정을 코팅하였다. 그들은 분리막의 두께를 조절하지 못하여 비교적 두꺼운 분리막을 제조하거나 수열 용액의 조성에 첨가물을 넣어 두께를 조절하였다.

한편, 종결정 크기는 제올라이트 막의 형성에 영향을 미치는 주요 요인 중 하나이다. 종결정의 크기를 달리 하여 제조된 제올라이트 분리막에 대해 몇 가지 보고[36-39]가 있지만, 종결정 크기가 제올라이트 막의 성장 및 미세 구조에 미치는 영향은 아직 체계적으로 논의되지 않았다. 보고된 문헌에 따르면, X. Zhang 등[40]은 종결정 크기는 제올라이트 막의 품질을 결정하는 종결정 층의 형성에 중요한 영향을 미치게 되며, 작은 종결정을 코팅하여 형성된 종결정 층으로부터 성장된 분리막은 가장 균일하고 밀도가 높고 크기가 큰 종결정을 사용하면 종결정 층과 형성된 분리층이 더 거칠어지고 분리막의 성장이 나빠진다고 보고하였다. A. Huang 등[41]은 종결정 층이 두껍게 형성되면 이차 성장 후 비교적 두꺼운 분리막이 형성된다고 보고하였다. 이처럼 종결정의 크기와 종결정 층의 두께는 분리막 형성의 중요한 요소 중 하나이며, 제올라이트 막의 성장에 대한 종자 크기의 효과와 그에 따른 합성된 분리막의 분리

성능을 설명할 필요가 있다. 그러나 아직까지 수십 나노미터 크기의 종결정을 이용한 모데나이트 제올라이트 분리막 제조 사례는 없으며, 모데나이트 제올라이트의 종결정 크기와 분리막의 두께는 다른 제올라이트 분리막에 비해 비교적 크고 두껍기 때문에 종결정의 크기를 작게 조절하여 얇은 분리막 층을 형성하면 투과유속을 향상시킬 수 있다 판단된다.

본 연구에서는 다공성 α -알루미나 지지체 표면 위에 크기가 다른 종결정 용액을 진공여과법을 이용해 코팅하여 이차 성장시킨 모데나이트(MOR) 제올라이트 분리막의 두께를 조절하고자 하였다. 따라서 나노 크기의 종결정 수용액을 지지체 표면 위에 진공여과 코팅 후 분리막을 합성하였고 비교적 얇은 분리층을 얻기 위하여 진공여과 코팅양과 수열합성 용액의 숙성시간에 변화에 대한 분리막의 두께 그리고 에탄올 탈수 투과증발 거동에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험방법

2.1.1. α -알루미나 튜브형 지지체 준비

모데나이트 제올라이트 분리막의 제조에 사용된 지지체는 α -알루미나 분체 AES-11 (Sumitomo Co., Japan), dimethylacetamide (DMAC, BASF, Germany), polysulfone (Psf, BASF, Germany), polyethylene glycol (PEG400, Aldrich, USA)를 이용하여 도프 용액을 제조한 후 비용매 유도 상 분리(non-solvent induced phase separation, NIPS) 공정에 의하여 α -알루미나 모세관 전구체를 제조하였다. α -알루미나 모세관 지지체는 제조된 α -알루미나 모세관 전구체를 산소 분위기 조건에 소결하여 얻었다. 제조된 α -알루미나 모세관 지지체는 기공경과 공극률을 확인하기 위하여 수은기공분석기(Pascal400, Thermo Fisher Scientific) 분석을 수행하였다. 제조된 150 mm 길이의 α -알루미나 모세관 지지체는 외경 2.20 mm, 내경 1.56 mm, 기공경 270 nm, 공극률 43.5%이었다. 제조된 지지체의 내부 불순물을 제거하기 위하여 사용하기 전에 끓는 증류수와 아세톤으로 각 1시간씩 1회 초음파 처리기를 이용하여 세척하고 100°C 오븐에서 24시간 건조하여 사용하였다.

2.1.2. 모데나이트 제올라이트 종결정 합성 및 코팅 용액 제조

모데나이트 제올라이트 입자 합성 조성은 $1\text{SiO}_2\text{-}0.05\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.76\text{NaOH-}40\text{H}_2\text{O}$ 이었다. 합성의 출발원료는 NaOH (97%, Wako, Japan), NaAlO_2 powder (Al_2O_3 , 51.0~55.0%, Na_2O , 38.0~42.0%, Mole ratio 1.1~1.3, Iron max 0.02%, Showa, Japan), colloidal silica (LUDOX AS-30, SiO_2 30%, H_2O 70%, Sigma-Aldrich, USA), 천연 제올라이트(Jisim tech, KOR)를 준비하였고 증류수에 순차적으로 NaOH, NaAlO_2 , colloidal silica를 넣은 후 천연 제올라이트 시드를 3 g 첨가하였다. 그 후 24시간 반응과정을 거친 뒤 테플론 용기가 장착된 반응기에 넣고 밀봉하여 140°C에서 72시간 동안 결정화시켰다[42]. 합성된 모데나이트 제올라이트 분체는 증류수로 세척을 반복하여 pH가 6에서 8 사이가 되었을 때, 50°C 오븐에서 72시간 동안 건조시켜서 얻어졌다. 제조된 모데나이트 제올라이트 입자는 바늘형태의 입자로서 응집되어 있었고 평균 입경이 1.5 μm 이었다. 응집된 모데나이트 제올라이트 입자는 비교적 얇은 분리막을 얻기 위하여 지르코니아 볼을 넣은 수용액에 넣고 밀봉처리한 후 유성 밀 장치(Planetary mill, pulverisette6, Fritsch, Cop.)를 이용하여 400 rpm으로 각 6, 12, 18, 24, 48, 72시간 동안 분쇄하였다. 분쇄된 분체는 모데나이트 결정상을 확인하기 위해 X-선 회절분석(X-ray diffraction, X-pert Pro, Netherlands)과 주사전자현미경 분석을 수행하였다. 또한 입자크기 분포를 확인하기 위해 동적 광 산란(DLS, dynamic light scattering) 장비를 사용하여 종결정 크기를 분석하였다. 지지체 표면에는 제조된 종결정 수용액을 이용하여 진공여과 코팅법으로 모데나이트 종결정을 코팅하였다. 이때 지지체 표면에 코팅되는 종결정은 72시간 분쇄된 모데나이트 제올라이트 종결정을 사용하였고 종결정 수용액에서의 종결정 농도를 0.1, 0.05, 0.001 wt.%로 제조하여 조절하였다. 진공여과 코팅 전 지지체는 하단에 테플론 테이프를 이용하여 밀봉하고 상단에는 진공을 연결한 후 표면의 이물질 제거를 위해 증류수로 세척 후 각 70, 30, 10 mL 양을 진공여과 코팅하였다. 종결정 코팅이 끝난 후 50°C에서 24시간 동안 충분히 건조시켜 지지체 표면의 수분을 제거하였다. 종결정 수용액의 농도와 진공여과 코팅양을 다르게 하여 코팅된 지지체는 주사전자현미경을 통해 표면에 코팅된 종결정의 양을 확인하였다. 또한 주사전자현미경 사진을 통해 이미지분석을 수행하

여 지지체 표면에 코팅된 종결정의 덮음 정도(coverage)를 확인하였다.

2.1.3. 모데나이트 제올라이트 분리막 합성

0.001 wt.%의 종결정 수용액을 코팅한 각각의 지지체는 수열 용액에 담가 수열 처리를 통하여 모데나이트 제올라이트 분리층을 형성하였다. 각각의 원료 물질은 제올라이트 종결정을 제조하기 위한 물질과 같은 물질을 사용하였다. 수열 용액의 조성은 $1\text{SiO}_2\text{-}0.05\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.76\text{NaOH-}40\text{H}_2\text{O}$ 몰비로 증류수에 순차적으로 NaOH, NaAlO_2 , colloidal silica의 원료를 이용해 제조하였고, 6시간 동안 상온에서 반응하였다. 코팅된 지지체는 수열 합성 반응기에 반응된 수열 용액을 넣고 170°C 에서 24시간 동안 수열처리하여, 모데나이트 제올라이트 분리막을 합성하였다. 수열처리가 끝난 분리막은 50°C 증류수로 30분씩 5회 세척한 후 50°C 오븐에서 48시간 동안 건조하였다. 합성된 분리막은 주사전자현미경 분석을 이용하여 분리막의 표면 결정립과 분리막 단면의 두께를 확인하였고, 결정상을 확인하기 위해 X-선 회절 분석을 수행하여 2θ $5\sim 60^\circ$ 범위에서 평가하였다. 나노 종결정 입자를 각각 70, 30, 10 mL 진공여과 코팅 후 수열합성 한 분리막은 MOR M1, M2, M3로 명명하였다. 또한 수열 용액의 숙성시간에 따른 효과를 알아보기 위하여 나노 종결정 입자를 10 mL 진공여과 코팅 후 24시간 숙성시간을 둔 수열합성한 분리막은 M4로 명명하였다.

2.2. 투과증발 실험

본 연구에서 사용한 투과증발 실험 장치는 Fig. 1에 나타내었다. 액체 혼합 공급액으로는 10 wt.%의 물/에탄올 혼합물을 사용하였고, 온도조절장치가 장착된 수조(feed tank)에서 70°C 의 온도를 유지하며 실험을 진행하였다. 기계식 교반기로는 막 표면에서의 농도 분극이 일어나지 않도록 200 rpm으로 교반하며 실험을 진행하였다. 공급액의 유속은 1 L/min으로 공급하였고 총 8시간 동안 투과증발 실험을 진행하였다. 1시간마다 진공 펌프에 의해 막을 통과한 투과액은 액체 질소로 응축, 포집시켜 트랩에서 채취하여 중량을 측정하였고, 공급액은 수조에서 채취하였다. 투과액과 수조에서 채취한 공급액은 가스 크로마토그래피(GC, YL6900, YoungLin, Korea) 장비를 이용해 농도분석을 수행하였고 검출기로는 열전도도 검출기(TCD, thermal conductivity detector)

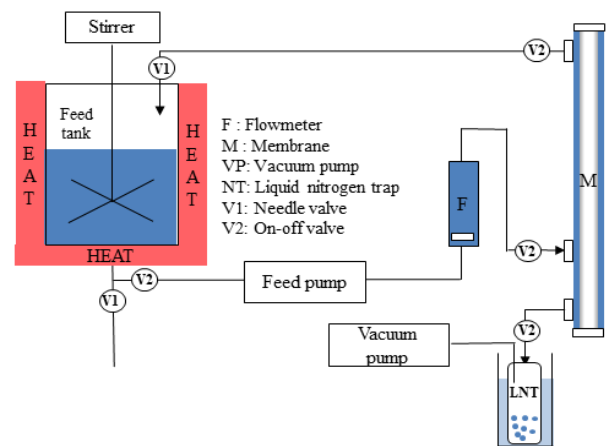


Fig. 1. Schematic diagram of pervaporation system used in the present study.

를 사용하였다. 가스 크로마토그래피를 이용하여 얻은 결과를 통해 분리막의 선택도($\alpha_{\text{water/ethanol}}$)와 투과유속(J)을 계산하였다.

합성한 분리막의 분리성능은 투과증발 선택도($\alpha_{\text{water/ethanol}}$)와 투과유속(J)으로 나타냈으며, 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$\text{투과유속}(J) = \frac{w}{A \cdot t} \quad (1)$$

$$\text{선택도}(\alpha_{\text{water/ethanol}}) = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (2)$$

여기서 A 는 투과 면적(m^2), w 는 투과한 물질의 질량(g), t 는 투과 시간(h), y_i 는 투과액에서의 물의 농도, y_j 는 투과액에서의 에탄올의 농도, x_i 는 공급액에서의 물의 농도, x_j 는 공급액에서의 에탄올의 농도를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 나노크기 모데나이트 제올라이트 종결정 제조

본 연구에서는 천연 제올라이트 분체를 사용하여 바늘 모양의 입자가 서로 다발모양으로 응집된 모데나이트 제올라이트 입자를 합성하였다. 이러한 다발모양의 입자 합성 방법과 이를 이용한 MOR 제올라이트 합성 거동에 대해서는 이미 자세히 보고하였다[42,43]. 합성된 모데나이트 제올라이트 입자는 유성 밀(planetary mill) 장비를 사용하여 분쇄하고 종결정으로 사용되었다.

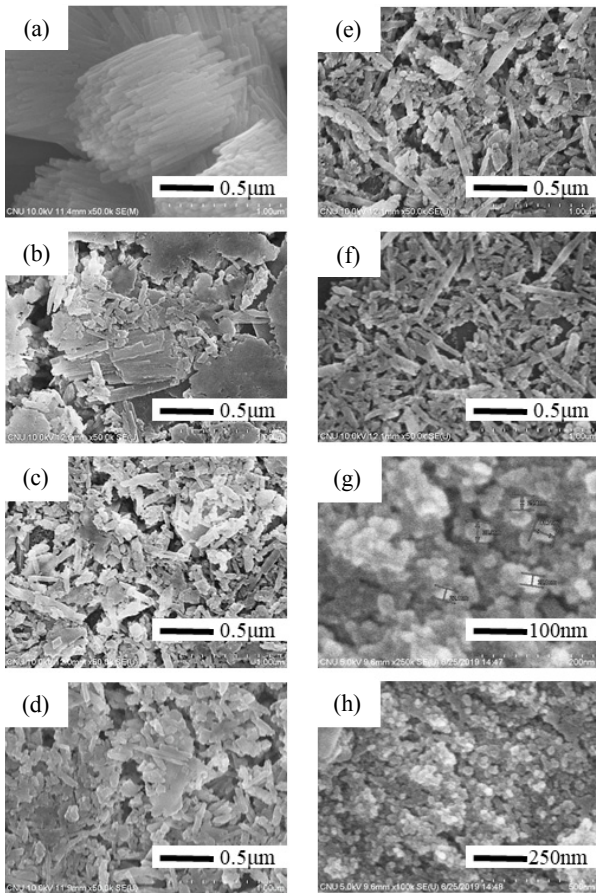


Fig. 2. SEM images of (a) as-synthesized and (b-h) planetary milled MOR zeolite particles. The samples were milled for (b) 6 h, (c) 12 h, (d) 18 h, (e) 24 h, and (g, h) 72 h, respectively.

Fig. 2는 합성 직후 분쇄되지 않은 제올라이트 입자와 여러 분쇄시간에 따라 얻어진 분쇄된 제올라이트 입자의 주사전자현미경 사진이다. Fig. 2(a)는 $1\text{SiO}_2\text{-}0.05\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.76\text{NaOH}\text{-}40\text{H}_2\text{O}$ 조성의 수열 용액을 이용하여 140°C 에서 72시간 합성된 제올라이트 분체의 주사전자현미경 사진이다. 얻어진 제올라이트 입자는 바늘 모양의 일차입자로 구성된 다발모양의 이차입자였고 다발의 밀면 직경은 약 $1.0\ \mu\text{m}$ 이고 높이도 대략 $1.5\ \mu\text{m}$ 이었다. 바늘 모양 일차입자의 대략적인 직경은 $20\text{--}30\ \text{nm}$ 이었고, 길이는 약 $1\text{--}1.5\ \mu\text{m}$ 이었다. 이는 전에 보고된 결과와 잘 일치하였다[42]. 6시간 분쇄하였을 경우[Fig. 2(b)], 다발의 일부가 분쇄되었지만 대부분 입자들이 수백 nm 크기이며, 응집된 입자가 많이 남아있는 것을 확인하였다. 차례대로 12 [Fig. 2(c)], 18 [Fig. 2(d)], 24 [Fig. 2(e)], 48 [Fig. 2(f)], 72시간[Fig. 2(g, h)]

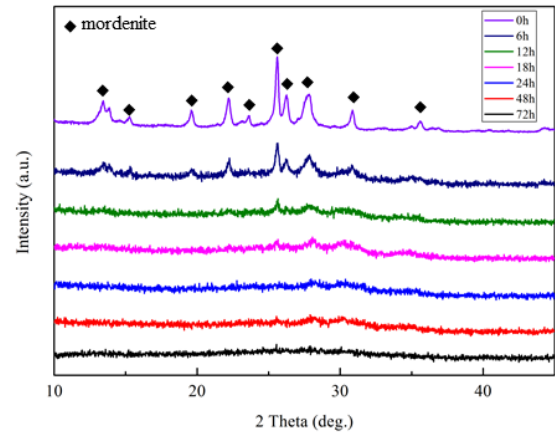


Fig. 3. XRD patterns of as-synthesized and planetary milled MOR zeolite particles.

으로 분쇄시간을 증가함에 따라 응집된 입자들이 점차 감소하게 되고 수십 nm 크기로 모두 분쇄된 것을 확인할 수 있었으며, 작고 균일한 입자를 얻을 수 있었다. 72시간 분쇄를 하였을 때, 응집된 다발형태의 입자가 약 $20\text{--}30\ \text{nm}$ 크기로 완전히 분쇄된 것을 확인하였다.

Fig. 3은 시간에 따라 분쇄된 종결정 입자의 미세구조와 결정성을 확인하기 위한 X-선 회절 무늬이다. 합성된 응집된 니들다발 종결정의 경우는 모데나이트 제올라이트에 상응하는 모데나이트 피크(◆)($2\theta = 9.77, 13.45, 19.61, 22.20, 23.16, 25.63, 26.25, 27.67, 30.89^\circ$) 이외에서의 피크는 관찰되지 않았다. 그러나 유성 밀을 이용하여 분쇄된 입자는 분쇄시간이 증가함에 따라 무작위한 결정성을 갖게 되었고, X-선 회절 무늬에서 확인할 수 있었다. 초기 합성된 모데나이트 제올라이트 입자는 선명한 피크를 보였지만 분쇄시간이 증가함에 따라 피크가 줄어든 것을 확인할 수 있었고 24시간 이상 분쇄하였을 때 피크가 희미해졌다. 이는 24시간 이상 분쇄하였을 경우, 모데나이트 제올라이트 입자들이 결정구조가 파괴되는 것을 의미한다. 특히, 72시간 분쇄한 나노크기 종결정의 경우에는 너무 작고 무작위한 모양으로 분쇄되어 비정질 형태의 피크를 띄는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 합성된 바늘다발 모데나이트 입자와 분쇄된 나노종결정의 입자크기 분포도를 확인하기 위한 동적 광산란 자료이다. 초기 합성된 바늘다발 입자의 평균입경은 $1.5\ \mu\text{m}$ 이며, 분쇄시간이 증가함에 따라 입자 분포도가 작은 크기의 입자 쪽으로 이동하는 것을 확인하였다. 또한 장시간 분쇄할수록 입도분포범위가 좁아진 것

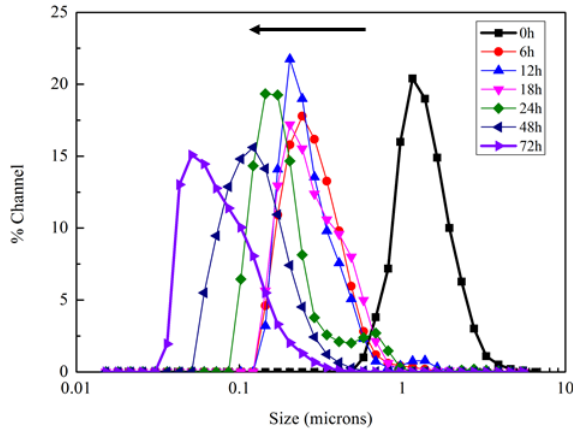


Fig. 4. DLS particle size distributions of as-synthesized and planetary milled MOR zeolite particles.

으로 보아 작은 크기의 입자가 많이 분포하는 것을 알 수 있다. 결합이 없고 얇은 두께의 분리막을 제조하기 위하여 작고 균일한 크기의 종결정이 필요하다. 분쇄된 모데나이트 제올라이트 입자들 중에서 72시간 분쇄된 종결정은 대략 20~30 nm 크기로 작게 분쇄되었고 수십 nm 크기의 입자분포와 좁은 입도분포범위를 나타내는 것을 확인하였다.

3.2. 진공여과법에 의한 종결정 코팅

지지체 표면에 코팅되는 종결정 양은 고 투과유속을 갖는 얇은 분리막 합성을 위하여 종결정 코팅량을 달리 하여 조절하였다. 종결정 수용액은 72시간 분쇄된 종결정을 이용하여 각각 0.001, 0.05, 0.1 wt.% 농도로 제조하였으며, 종결정 수용액의 코팅량은 각각 70, 30, 10 mL의 양으로 지지체 표면에 진공여과 코팅하였다. 이에 대한 진공여과 코팅조건은 Table 1에 간략히 나타내었다. Fig. 5는 5가지의 조건에 따라 진공여과 코팅된 지지체 표면의 주사전자현미경 사진이다. Fig. 5에 코팅된 지지체 표면의 주사전자현미경 사진으로부터 0.001, 0.05, 0.1 wt.%의 모든 종결정 농도에서 전체적으로 종결정이 지지체 표면을 덮고 있는 것을 확인할 수 있다. 순차적으로 0.1 [Fig. 5(a)], 0.05 [Fig. 5(b)], 0.001 wt.% [Fig. 5(c)]로 종결정 수용액 농도가 감소함에 따라 지지체 표면에 코팅되는 종결정의 양이 감소한 것을 확인할 수 있었다. 0.001 wt.%로 한 경우[Fig. 5(c)], 0.05, 0.1 wt.% 농도의 종결정 수용액으로 코팅을 한 지지체 표면에 비해 겹겹이 코팅된 부분이 감소한 것을 확인할 수 있었다. 종결정 층의 두께와 품질은 제올라이트 분리

Table 1. Support Pore Structure and Various Seeding Conditions Used in the Present Study

	Support		Seeding	
	Pore diameter (nm)	Porosity (%)	Seed concentration (wt.%)	Infiltration volume (mL)
S1	270	43.5	0.1	70
S2	270	43.5	0.05	70
S3	270	43.5	0.001	70
S4	270	43.5	0.001	30
S5	270	43.5	0.001	10

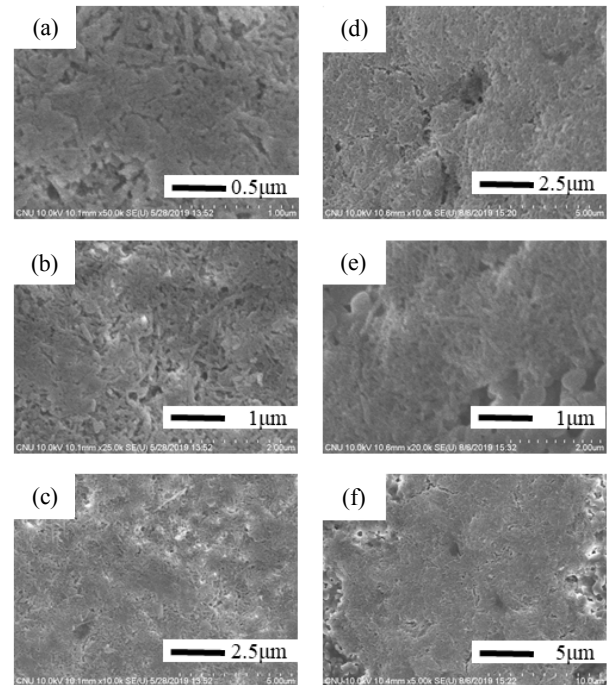


Fig. 5. SEM images of top surfaces of supports seeded at various seeding conditions; (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4, and (e) S5.

막의 2차 성장에서 결정적인 역할을 한다. 성공적인 제올라이트 분리막 합성을 위해서는 우수한 품질의 종결정 층이 필요하다. 얇은 분리막의 제조를 위해서 지지체 표면을 모두 덮으며, 얇고 균일한 종결정 층을 갖는 0.001 wt.% 농도를 선택하였다.

0.001 wt.% 모데나이트 종결정 수용액의 코팅량은 진공여과법에 따른 분리막 두께의 비교를 위해서 각각 70, 30, 10 mL로 조절하였다. 0.001 wt.%의 농도로 70 mL 진공여과 코팅하였을 경우[Fig. 5(c)], 분쇄된 종결정들

Table 2. Aging and Hydrothermal Conditions for Preparation of MOR Zeolite Membranes

	Seeding	Aging condition		Hydrothermal condition	
		Temp. (°C)	Time (hr)	Temp. (°C)	Time (hr)
M1	S3	25	6	170	24
M2	S4	25	6	170	24
M3	S5	25	6	170	24
M4	S5	25	24	170	24

이 대부분 지지체 표면 기공에 도포된 것을 확인할 수 있었다. 0.001 wt.%의 농도로 30 mL 진공여과 코팅하였을 경우[Fig. 5(d)], 70 mL 양으로 진공여과 코팅한 지지체에 비하여 종결정 코팅량이 감소하였고 일부 알루미늄 결정입 부근에는 종결정이 코팅되지 않았지만, 종결정이 전체적으로 지지체 표면을 덮고 있는 것을 확인할 수 있었다. 10 mL의 양으로 진공여과 코팅하였을 경우[Fig. 5(e, f)], 지지체 표면에 조밀하게 코팅되어 있었지만, 30 mL의 경우와 마찬가지로 일부분에서 알루미늄 입자가 관찰되었다. 지지체 표면에 코팅된 종결정 양을 비교하기 위하여 주사전자현미경 사진을 이용한 이미지분석을 수행하였다. S1~S5의 각 코팅조건에 따른 종결정 덮음 정도는 모두 90% 이상이었다. 지지체 표면의 종결정 덮음 정도는 비슷하였으나, S1~S5로 코팅량이 감소함에 따라서 겹겹이 쌓인 종결정 층이 얇아진 것을 확인하였다. 결과적으로 종결정의 농도가 낮고 진공여과량이 적을수록, 종결정이 지지체 표면에 얇고 균일하게 코팅되는 것을 확인하였다.

3.3. 모데나이트 제올라이트 분리막 제조

종결정 수용액의 조건을 달리하여 코팅된 지지체는 $1\text{SiO}_2\text{-}0.05\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.76\text{NaOH-}40\text{H}_2\text{O}$ 의 조성을 갖는 수열용액으로 170°C에서 24시간 동안 이차 성장시켜 모데나이트 제올라이트 분리막을 제조하였고 Table 2에 제조된 분리막의 합성조건을 나타내었다. 합성된 모데나이트 분리막은 M1~M4이며, 표면과 단면의 주사전자현미경 사진을 Fig. 6에 나타내었으며, 각 분리막의 두께 측정은 다섯 군데의 분리층 두께를 측정하여 평균과 표준편차(σ)를 계산하였다. 70 mL의 양으로 코팅하여 합성된 분리막 M1 [Fig. 6(a)]의 경우, 표면 사진에서 수 μm 크기의 다각형의 결정립계가 형성되었으며, 평균 11.55 μm 의 분리막 두께가 형성되었고 두께의 표준편차는 3.53이었다. 30 mL의 양으로 코팅하여 합성된 분

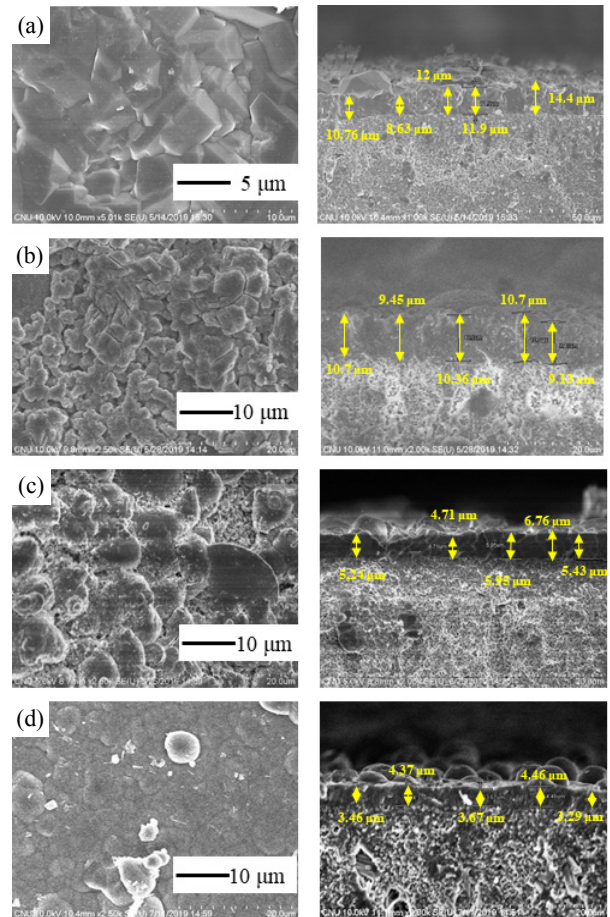


Fig. 6. SEM images for top surfaces and cross sections of MOR zeolite membranes: (a) M1, (b) M2, (c) M3, and (d) M4.

리막 M2 [Fig. 6(b)]의 경우도 마찬가지로, 수 μm 크기의 다각형의 결정립계가 표면을 이루고 있었으며, 평균 10.03 μm 정도의 분리막 두께를 형성하고 있었으며, 두께에 대한 표준편차는 0.388로 균일한 두께를 형성하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 10 mL로 코팅량을 감소시켜 합성된 M3 [Fig. 6(c)]의 경우, M1, M2와 달리

구형 또는 타원형의 결정립계가 형성되었으며, 평균 $5.65 \mu\text{m}$ 정도로 분리막 두께가 확연하게 감소된 것을 확인할 수 있었고 두께의 표준편차는 0.423이었다. 종결정 용액의 코팅양 별 합성된 모데나이트 제올라이트 분리막을 확인하였을 때 10 mL 양을 코팅한 M3 분리막의 두께가 가장 얇은 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 5(c)~(e)의 주사전자현미경 사진에서 보듯이, 종결정 사이의 간격이 좁고 겹겹이 도포되어 있을 경우, 두껍게 코팅된 지지체는 수열 용액에 의한 2차 성장 후에 두꺼운 분리막을 형성하게 된다. 이는 종결정 코팅양의 변화가 제조된 분리막의 두께에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다.

Y. Zhang 등[40]은 수열 용액의 적절한 숙성시간 조절을 통해 연속적이고 균일한 고순도 제올라이트 막 제조를 실험적으로 증명하였다. 보다 얇고 균일한 분리층을 갖는 분리막을 제조하기 위하여 수열 용액의 숙성시간을 조절하였다. Fig. 6(d)는 분리막 합성을 위한 수열 용액의 숙성시간에 따라 형성되는 분리층을 관찰하기 위하여 24시간의 숙성을 끝낸 수열 용액으로 이차 성장시켜 합성된 분리막 M4의 주사전자현미경 사진이다. 결과적으로 24시간 동안 숙성된 수열 용액을 이용하였을 경우, 표면은 M3와 마찬가지로 구형 혹은 타원형의 결정립계를 형성하고 있었으며, 분리막 두께는 평균 $3.882 \mu\text{m}$ 정도를 형성하였으며, 두께에 대한 표준편차는 0.22로 균일한 두께를 형성하는 것을 확인할 수 있었다. 수열 용액의 숙성시간이 늘어남에 따라 분리막 두께가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 수열 용액은 제올라이트상의 결정화 온도 미만에서 반응함으로써 결정화 속도를 증가시키는 종결정 핵을 평형화하고 일부 종결정을 생성하게 된다. 또한 수열 용액이 제공하는 영양소는 동일하므로 같은 양의 종결정의 경우, 수열 용액의 반응공정을 적용하면 평균 결정 크기가 더 작아지게 된다. 결론적으로 지지체 표면에 코팅되는 종결정의 양과 수열 용액 숙성시간을 조절함으로써 모데나이트 제올라이트 분리층의 두께를 제어할 수 있었다.

Fig. 7은 나노 종결정 입자를 코팅양을 달리하여 코팅된 지지체를 수열 용액을 이용하여 이차 성장시켜 제조된 M1~M4 분리막의 표면에 대한 X-선 회절 무늬이다. 코팅양을 달리하여 제조된 모데나이트 제올라이트 분리막의 표면에서 모데나이트 제올라이트 결정성 피크(◆)와 α -알루미나 피크(●)를 볼 수 있었으며, 모데나이트 제올라이트 피크는 각 회절피크[(111), (150),

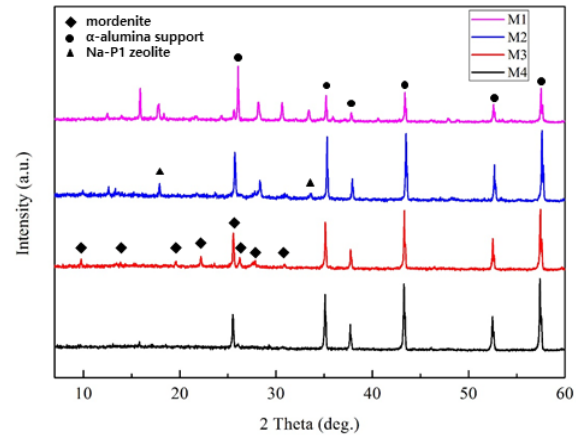


Fig. 7. XRD patterns of synthesized MOR zeolite membranes.

(200), (202), (350), (511), (402)]에서 관찰되었다. 또한 코팅양을 70, 30, 10 mL로 줄인 결과 불순물 Na-P1 제올라이트 상이 줄어들며 M3 분리막에서는 Na-P1 제올라이트 피크가 검출되지 않음을 확인할 수 있었다. M1 분리막에서 비교적 높은 Na-P1 제올라이트 상 피크가 M2에서 조금 줄어들게 되며 M3에서 완전히 사라진 것을 보아 코팅양을 감소시킴으로써 순수한 모데나이트 제올라이트 분리막을 얻기에 유리할 것으로 생각된다. M4에서도 불순물 없는 모데나이트 제올라이트 피크를 확인할 수 있었으나, 피크가 상당히 낮거나 식별하기 어려움이 있었다.

3.4. 모데나이트 제올라이트 분리막의 투과증발 성능평가

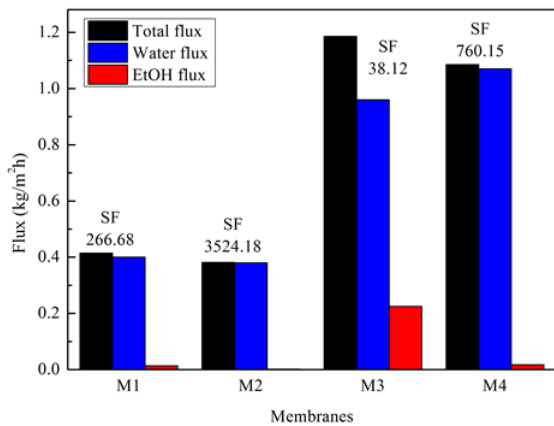
Fig. 8에는 합성한 모데나이트 제올라이트 분리막을 이용하여 90 wt.%의 에탄올-물 혼합액을 70°C 에서 8시간 투과증발 실험한 후 총 투과유속, 물 투과유속, 에탄올 투과유속, 그리고 선택도를 각각 나타내었다.

$11.55 \mu\text{m}$ 의 분리막 두께를 갖는 M1 분리막의 경우, 총 투과유속은 $0.4 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 정도를 갖고 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 266의 선택도를 갖고 있으며, 물 투과유속과 에탄올 투과유속을 확인하였을 때, 소량의 에탄올과 높은 물 투과유속으로부터 비교적 순수한 물만이 투과된 것으로 확인하였다. $10.03 \mu\text{m}$ 의 분리막 두께를 갖는 M2 분리막의 경우 M1과 비슷한 수준의 $0.4 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 정도의 총 투과유속과 물 투과유속을 나타내었으며, 선택도는 3,524로 에탄올이 거의 투과가 되지 않았음을 확인하였다. M1, M2 분리막에 비해 $6 \mu\text{m}$ 미만의 분리막 두께를 갖는 M3, M4의 경우 1.0 이상의 총

Table 3. 70°C Pervaporative Ethanol Dehydration Performance at 8 h for 90 wt.% Ethanol-water Mixture and 25°C Single Gas Permeation Performance of Synthesized MOR Zeolite Membranes

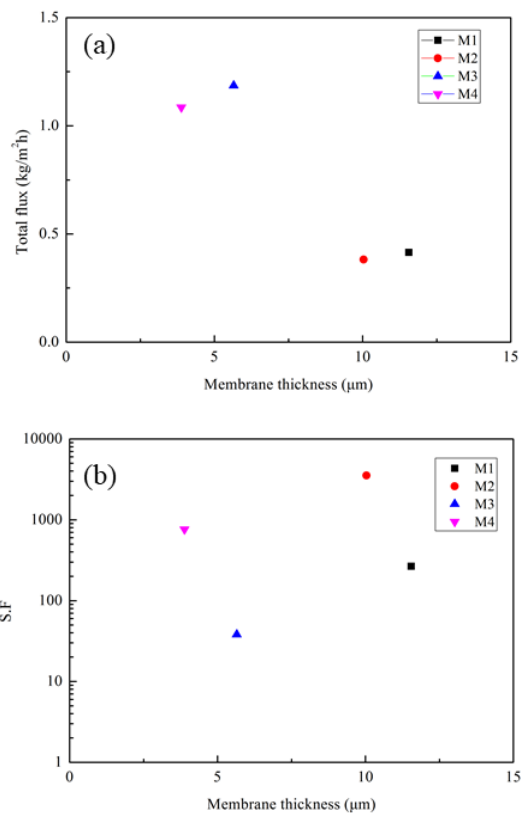
Samples	Pervaporation performance				Single gas permeation performance					
	Flux (kg/m ² h)			Separation factor (α)	Permeance (GPU)					H ₂ /SF ₆ selectivity
	Water	EtOH	Total		He	CO ₂	O ₂	N ₂	SF ₆	
M1	0.40	0.01	0.41	266	672	159	235	250	-	∞
M2	0.38	0.00	0.38	3524	232	62	119	93.3	-	∞
M3	0.96	0.22	1.18	38	619	61	167	137	-	∞
M4	1.07	0.01	1.08	760	1187	201	247	222	-	∞

- Under detection limit, ∞ infinite permselectivity.

**Fig. 8.** 70°C pervaporative ethanol dehydration performance of synthesized MOR zeolite membranes for 90 wt.% ethanol-water mixture.

투과유속을 보였다. M3의 경우 분리막 두께는 5.65 μm 이며, 1.2 kg/m²h 정도의 매우 높은 총 투과유속을 보였지만 낮은 선택도와 함께 상당량의 에탄올 역시 투과된 것을 확인할 수 있었다. 3.88 μm 의 얇은 분리막 M4의 경우 약 1.1 kg/m²h 정도의 높은 총 투과유속과 높은 선택도를 보였다. 높은 물 투과유속과 그에 비해 매우 낮은 에탄올 투과유속으로 보아 훌륭한 분리성능을 갖고 있는 것을 확인하였다. Fig. 9에는 분리막의 두께에 따른 총 투과유속의 차이를 나타내었다.

Table 3에 본 연구에서 제조된 분리막의 투과증발 분리성능과, 실온에서의 단일가스평가 결과를 나타내었다. 결과적으로 물 투과유속은 10 μm 이상의 두께를 갖는 M1, M2는 0.4 kg/m²h 정도의 투과유속을 나타내는 것을 확인하였고, 비교적 얇은 분리막 두께를 갖는 M3, M4는 1.0 kg/m²h 정도의 높은 물 투과유속을 나타낸 것을 확인할 수 있었다. 제올라이트 분리막을 이용한 물-

**Fig. 9.** Relationship between membrane thickness and pervaporative performance.

유기용매 투과증발 공정에서, 물 분자의 투과는 일반적으로 흡착-확산 메커니즘을 사용하여 기술된다. 이 메커니즘에는 흡착-확산-증발 단계가 포함된다. 투과 성능은 막에서의 우선적 흡착 및 막을 통한 공급 혼합물의 각 성분의 확산 모두에 영향을 미친다. 투과유속 및 선택도에 대한 막 두께의 영향은 소수의 연구자에 의해서만 연구되었으며, 투과유속에 대한 막 두께의 영향에 관

Table 4. Pervaporative Ethanol Dehydration Performance Data Obtained in the Present Study and Reported by Others

Support	Synthesis condition			PV test condition				PV results		Ref.
	Seed (size)	Composition SiO ₂ : Al ₂ O ₃ : NaOH : H ₂ O	Time. (h)	Temp (°C)	Mem. thickness (μm)	Feed (wt% H ₂ O)	Temp. (°C)	Permeate flux (kg/m ² h)	SF (α W/E)	
Symmetric α-alumina tubular (1.9 μm)	Commercial seed (0.5 mm) (μm)	1 : 0.025 : 0.38 : 80	24	180	40-70	10	150	0.33	310	[48]
Symmetric alumina tubular supports (1.9 μm) and asymmetric one	Commercial seed (-)	1 : 0.05 : 0.76 : 40	24	170	40-70	75	95	0.08	75	[21]
porous mullite tube (1.0 μm)	Template-free seed (-)	1 : 0.1 : 0.25 : 35 : 0.1 (NH ₄ F)	16	170	4	10	75	1.60	1,300	[34]
α-alumina tubular	Commercial seed (1.0 μm)	1 : 0.025 : 0.38 : 80	8	180	5	10	75	0.17	104	[49]
α-alumina tubular	Commercial seed	1 : 0.004 : 0.27 : 12	72	170	20	10	75	0.11	>10,000	[33]
α-alumina tubular supports (1.9 μm)	Commercial seed (-)	1 : 0.025 : 0.38 : 80	8	180	6	10	150	0.25	420	[50]
Capillary α-alumina	Commercial seed (20~30 nm)	1 : 0.05 : 0.76 : 40	24	170	3	10	70	1.1	760	This study

한 다른 결과가 보고되었다[44-47]. 그들은 더 얇은 막이 더 두꺼운 막보다 더 높은 투과유속 및 더 낮은 선택도를 나타내는 것을 실험적으로 관찰하였다. Table 3에서의 단일가스평가 결과 모든 시편에서 SF₆ 기체가 투과되지 않았다. 전술한 바와 같이 모데나이트 제올라이트 마이크로기공 구조는 c축 방향으로 8 원자 고리(2.6 × 5.7 Å)와 12 원자 고리(6.5 × 7.0 Å)로 이루어진 반면 b축 방향으로는 8 원자 고리만 이루어져 있다. 그리고 두 마이크로기공은 찌그러진 구조이며 특히, 작은 직경을 갖는 8 원자 고리는 심하게 찌그러져 있다. 만약 합성된 모데나이트 제올라이트 분리층이 다결정(polycrystal)인 경우 c축, b축이 서로 연결된 엷힌 구조를 이루기 때문에 3차원적으로 5.5 Å 운동역학적 직경을 갖는 SF₆ 분자는 투과가 어렵다. 즉, 합성된 모데나이트 제올라이트 층이 SF₆를 통과시키지 못한다는 것은 제올라이트 분리층에 비제올라이트 기공 즉, 결합이 거의 없다는 것을 의미한다. 따라서 모데나이트 제올라이트가 친수성을 갖기 때문에 분자직경 2.8 Å를 갖는 물 분자는 쉽게 통과하지만 비극성 분자인 직경 4.4 Å

을 갖는 에탄올은 통과하기 어렵다. 만약에 제올라이트 분리층에 결합이 존재한다고 하더라도 그 나노기공성 결합에 물이 친수성에 의하여 모세관 응축하기 때문에 에탄올은 통과하기 어렵다. 이러한 결합이 거의 없이 제조된 제올라이트 분리막에서, 분리층 두께가 증가할 경우, 물의 투과유속은 감소하는데, 이는 분리층 두께가 증가할수록 물의 이동경로가 길기 때문으로 판단된다. Fig. 9에 두께가 다른 M1~M4 분리막의 총 유속과 물/에탄올 분리계수를 나타내었다. 기대와 같이 얇은 막(M3, M4)과 두꺼운 막(M1, M2)을 비교하면 두꺼운 막에서 분자의 투과 거동이 비교적 느리다는 것을 확인할 수 있다.

Table 4에 기존에 보고되어진 모데나이트 분리막과 본 연구에서 제조된 분리막의 투과증발 분리 성능을 나타내었다. 보고된 문헌의 두꺼운 막들은 낮은 총 투과유속을 나타내는 반면에, 본 연구에서의 얇은 분리막에서는 더 높은 총 투과유속과 물 투과유속을 기록하였다. 따라서 에탄올의 탈수 거동에서 우수한 물 투과유속을 갖는 분리막을 제조하기 위해 이차 성장된 결정성 높은 얇은 분리막이 유리하다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 모데나이트 제올라이트 분리막의 투과증발 투과유속 향상을 위해 종결정의 크기를 조절하고 이차 성장 공정에 적용함으로써 문헌에 보고되는 두께 보다 더 얇은 두께를 갖는 모데나이트 제올라이트 분리막을 제조하였다. 다양한 두께로 제조된 모데나이트 제올라이트 분리막의 에탄올 탈수 투과증발 거동을 고찰하여 다음과 같은 사실을 밝혀내었다.

(1) 종결정 크기, 종결정 코팅양, 수열 용액 숙성시간을 조절함으로써 두께 3 μm 모데나이트 제올라이트 분리막을 제조할 수 있었다. 이는 기존의 10 μm 두께의 모데나이트 제올라이트 분리막 두께보다 매우 얇은 두께를 갖는 분리막이었다. 얇은 두께의 분리막은 직경 20~30 nm 종결정을 사용하였기 때문에 얻어질 수 있었다.

(2) 제조된 두께 3.88 μm 의 모데나이트 제올라이트 분리막은 90 wt.% 에탄올, 70°C 투과증발 조건에서 총 투과유속 1 $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$, 물 투과유속, 에탄올 투과유속, 물/에탄올 분리계수 760을 성능을 보였다. 이는 문헌에서 보고되는 값이 0.2 $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$ 정도인 것에 비하여 매우 빠른 투과유속을 보이는 결과이며, 이 우수한 투과유속은 분리막 두께를 3.88 μm 로 감소시켜 나타났다고 판단된다.

(3) 결론적으로 종결정 크기를 조절하여 모데나이트 제올라이트 분리층 두께를 감소시키는 것이 모데나이트 제올라이트 분리막의 투과유속을 개선시키는 좋은 방법을 확인할 수 있었다.

감 사

이 연구는 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음에 감사드립니다.

Reference

1. A. A. Alomair, M. Sama, A. Jubouri, and M. Holmes, "A novel approach to fabricate zeolite membranes for pervaporation processes", *J. Mater. Chem. A.*, **3**, 9799 (2015).
2. F. Xian, Y. Robert, and M. Huang, "Liquid separation by membrane pervaporation: A review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1048 (1997).
3. J. Caro, M. Noack, P. Kolsch, and R. Schafer, "Zeolite membranes - State of their development and perspective", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **38**, 3 (2000).
4. F. Zhang, Y. Zheng, L. Hu, N. Hu, M. Zhu, R. Zhou, X. Chen, and H. Kita, "Preparation of high-flux zeolite T membranes using reusable macroporous stainless steel supports in fluoride media", *J. Membr. Sci.*, **456**, 107 (2014).
5. S. Basak, D. Kundu, and M. K. Naskar, "Low temperature synthesis of NaA zeolite membranes: The effect of primary and secondary crystallizations", *Ceram. Int.*, **40**, 12923 (2014).
6. D. Kunnakorn, T. Rirksomboon, P. Aungkavattana, N. Kuanchertchoo, D. Atong, K. Hemra, S. Kulprathipanja, and S. Wongkasemjit, "Optimization of synthesis time for high performance of NaA zeolite membranes synthesized via autoclave for water-ethanol separation", *Desalination*, **280**, 259 (2011).
7. W. J. Oh, J. C. Jung, J. G. Yeo, J. H. Lee, H. U. Kim, Y. C. Park, D. H. Lee, J. H. Moon, and C. H. Cho, "Pervaporation of binary water/methanol and water/butanol mixtures through zeolite 4a membranes: Experiments and modeling", *Membr. J.*, **27**, 487 (2017).
8. I. A. Yum, M. H. Yun, and Y. T. Lee, "Pervaporation characteristics of ion-exchanged naa type zeolite membranes", *Membr. J.*, **19**, 189 (2009).
9. Y. Morigami, M. Kondo, J. Abe, H. Kita, and K. Okamoto, "The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane", *Sep. Purif. Technol.*, **25**, 251 (2001).
10. Y. Congli, L. Yanmei, C. Gangling, G. Xuehong, and X. Weihong, "Pretreatment of isopropanol solution from pharmaceutical industry and pervaporation dehydration by NaA zeolite membranes", *Sep. Sci. Eng.*, **19**, 904 (2011).
11. Y. Cao, M. Wang, Z. Xu, X. Ma, and S. Xue, "A novel seeding method of interfacial polymerization-assisted dip coating for the preparation of zeolite NaA membranes on ceramic hollow fiber supports", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 25386

- (2016).
12. M. Kondo, M. Komori, H. Kita, and K. Okamoto, "Tubular-type pervaporation module with zeolite NaA membrane", *J. Membr. Sci.*, **133**, 133 (1997).
 13. Y. Cao, Y. X. Li, M. Wang, Z. L. Xu, Y. M. Wei, B. J. Shen, and K. K. Zhu, "High-flux NaA zeolite pervaporation membranes dynamically synthesized on the alumina hollow fiber inner-surface in a continuous flow system", *J. Membr. Sci.*, **570**, 445 (2019).
 14. H. Li, J. Wang, J. Xu, X. meng, B. Xu, J. Yang, S. Li, J. Lu, Y. Zhang, X. He, and D. Yin, "Synthesis of zeolite NaA membranes with high performance and high reproducibility on coarse macroporous supports", *J. Membr. Sci.*, **444**, 513 (2013).
 15. L. Lai, J. Shao, Q. Ge, Z. Wang, and Y. Yan, "The preparation of zeolite NaA membranes on the inner surface of hollow fiber supports", *J. Membr. Sci.*, **409**, 318 (2012).
 16. Z. Zhan, N. Ma, H. Yan, Y. Peng, Z. Wang, and Y. Yan, "Heat treatment for improving performance of inner-side zeolite NaA membranes on composite hollow fibers", *J. Membr. Sci.*, **485**, 94 (2015).
 17. K. Okamoto, H. Kita, K. Horii, and K. Tanaka, "Zeolite NaA membrane: Preparation, single-gas permeation, and pervaporation and vapor permeation of water/organic liquid mixtures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 163 (2001).
 18. F. Qu, R. Shi, L. Peng, Y. Zhang, X. Gu, X. Wang, and S. Murad, "Understanding the effect of zeolite crystal expansion/contraction on separation performance of NaA zeolite membrane: A combined experimental and molecular simulation study", *J. Membr. Sci.*, **539**, 14 (2017).
 19. S. G. Sorenson, E. A. Payzant, W. T. Gibbons, B. Soydas, H. Kita, R. D. Noble, and J. L. Falconer, "Influence of zeolite crystal expansion/contraction on NaA zeolite membrane separations", *J. Membr. Sci.*, **366**, 413 (2011).
 20. K. Sawamura, T. Furuhashi, Y. Sekine, E. Kikuchi, B. Subramanian, and M. Matsukata, "Zeolite membrane for dehydration of isopropylalcohol-water mixture by vapor permeation", *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 13728 (2015).
 21. L. Casado, R. Mallada, C. Tellez, J. Coronas, M. Menendez, and J. Santamaria, "Preparation, characterization and pervaporation performance of mordenite membranes", *J. Membr. Sci.*, **216**, 135 (2003).
 22. Y. Li, M. Zhu, N. Hu, F. Zhang, T. Wu, X. Chen, and H. Kita, "Scale-up of high performance mordenite membranes for dehydration of water-acetic acid mixtures", *J. Membr. Sci.*, **564**, 174 (2018).
 23. Y. M. Kim, D. H. Lee, M. Z. Kim, and C. H. Cho, "Preparation and pervaporative alcohol dehydration of crystallographically b/c-axis oriented mordenite zeolite membranes", *Membr. J.*, **28**, 340 (2018).
 24. G. Li, E. Kikuchi, and M. Matcukata, "Separation of water-acetic acid mixtures by pervaporation using a thin mordenite membrane", *Sep. Purif. Technol.*, **32**, 199 (2003).
 25. X. Li, H. Kita, H. Zhu, Z. Zhang, and K. Tanaka, "Synthesis of long-term acid-stable zeolite membranes and their potential application to esterification reactions", *J. Membr. Sci.*, **339**, 224 (2009).
 26. L. Li, J. Yang, J. Li, P. Han, J. Wang, Y. Zhao, J. Wang, J. Lu, D. Yin, and Y. Zhang, "Synthesis of high performance mordenite membranes from fluoride-containing dilute solution under microwave-assisted heating", *J. Membr. Sci.*, **512**, 83 (2016).
 27. P. K. Bajpai, "Synthesis of mordenite type zeolite", *Zeolites*, **6**, 86 (1986).
 28. A. S. T. Chiang and K. Chao, "Membranes and films of zeolite and zeolite-like materials", *J. Phys. Chem. Sol.*, **62**, 1899 (2001).
 29. A. Tavoraro and E. Drioli, "Zeolite membranes", *Adv. Mater.*, **11**, 975 (1999).
 30. J. Coronas and J. Santamaria, "Separations using zeolite membranes", *Sep. Purif. Methods*, **28**, 127 (1999).
 31. M. Matsukata and E. Kikuchi, "Zeolitic membranes: Synthesis, properties, and prospects", *Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2341 (1997).
 32. J. D. F. Ramsay and S. Kallus, "Zeolite membranes", *Membr. Sci. Technol.*, **6**, 373 (2000).

33. G. Li, X. Su, and R. Lin, "Preparation of highly water-selective mordenite membranes via post-synthetic treatment with oxalic acid", *Mater. Lett.*, **61**, 4576 (2007).
34. R. Zhou, Z. Hu, N. Hu, L. Duan, X. Chen, and H. Kita, "Preparation and microstructural analysis of high-performance mordenite membranes in fluoride media", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **156**, 166 (2012).
35. C. Chen, Y. Cheng, L. Peng, C. Zhang, Z. Wu, X. Gu, X. Wang, and S. Murad, "Fabrication and stability exploration of hollow fiber mordenite zeolite membranes for isopropanol/water mixture separation", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **274**, 347 (2019).
36. M. C. Lovallo and M. Tsapatsis, "Preparation of an asymmetric zeolite L film", *Chem. Mater.*, **8**, 1579 (1996).
37. L. C. Boudreau, J. A. Kuck, and M. Tsapatsis, "Deposition of oriented zeolite A films: *In situ* and secondary growth", *J. Membr. Sci.*, **152**, 41 (1999).
38. J. Hedlund, S. Mintova, and J. Sterte, "Controlling the preferred orientation in silicalite-1 films synthesized by seeding", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **28**, 185 (1999).
39. R. Lai and G. R. Gavalas, "Surface seeding in ZSM-5 membrane preparation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 4275 (1998).
40. X. Zhang, H. Liu, and K. L. Yeung, "Influence of seed size on the formation and microstructure of zeolite silicalite-1 membranes by seeded growth", *Mater. Chem. Phys.*, **96**, 42 (2006).
41. A. Huang, Y. S. Lin, and W. Yang, "Synthesis and properties of A-type zeolite membranes by secondary growth method with vacuum seeding", *J. Membr. Sci.*, **245**, 41 (2004).
42. D. H. Lee, S. F. Alam, H. R. Lee, P. Sharma, C. H. Cho, and M. H. Han, "Template-free hydrothermal synthesis of high phase purity mordenite zeolite particles using natural zeolite seed for zeolite membrane preparation", *Membr. J.*, **26**, 381 (2016).
43. Y. M. Kim, D. H. Lee, M. Z. Kim, and C. H. Cho, "Preparation and pervaporative alcohol dehydration of crystallographically b/c-axis oriented mordenite zeolite membranes", *Membr. J.*, **28**, 340 (2018).
44. E. K. Solak and O. Sanli, "Separation characteristics of dimethylformamide/water mixtures through alginate membranes by pervaporation, vapor permeation and vapor permeation with temperature difference methods", *Sep. Sci. Technol.*, **41**, 627 (2006).
45. E. K. Solak and O. Sanli, "Separation characteristics of dimethylformamide/water mixtures using sodium alginate-g-N-vinyl-2-pyrrolidone membranes by pervaporation method", *Chem. Eng. Process.*, **47**, 633 (2008).
46. F. Liu, L. Liu, and X. Feng, "Separation of acetone-butanol-ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by pervaporation", *Sep. Purif. Technol.*, **42**, 273 (2005).
47. Q. Zhao, J. Qian, Q. An, Z. Zhu, P. Zhang, and Y. Bai, "Studies on pervaporation characteristics of polyacrylonitrile-b-poly (ethylene glycol)-b-polyacrylonitrile block copolymer membrane for dehydration of aqueous acetone solutions", *J. Membr. Sci.*, **311**, 284 (2008).
48. A. Navajas, R. Mallada, C. Tellez, J. Coronas, M. Menendez, and J. Santamaria, "Preparation of mordenite membranes for pervaporation of water-ethanol mixtures", *Desalination*, **148**, 25 (2002).
49. A. Navajas, R. Mallada, C. Tellez, J. Coronaas, M. Menendez, and J. Santamaria, "Study on reproducibility of mordenite tubular membranes used in the dehydration of ethanol", *J. Membr. Sci.*, **299**, 166 (2007).
50. A. Navajas, R. Mallada, C. Tellez, J. Coronaas, M. Menendez, and J. Santamaria, "The use of post-synthetic treatments to improve the pervaporation performance of mordenite membranes", *J. Membr. Sci.*, **270**, 32 (2006).